



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
ÁREA ACADÉMICA DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y MATERIALES

Tesis

**“Diseño, síntesis y caracterización de materiales
híbridos”**

Para obtener el grado de
Doctor en Ciencias de los Materiales

Presenta

M.S.E. José Elías Guzmán López

Director (a)

Dra. Rosa Angeles Vázquez García (AACTYM-UAEH)

Codirector (a)

Dr. Arián Espinosa Roa (CIQA-MTY)

Comité tutorial

Dra. María Aurora Veloz Rodríguez (AACTYM-UAEH)

Dra. Susana Rojas Lima (FCQ-UAEH)



Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
School of Engineering and Basic Sciences

Mineral de la Reforma, Hgo., a 24 de marzo de 2025

Número de control: ICBI-D/471/2025
Asunto: Autorización de impresión.

MTRA. OJUKY DEL ROCIO ISLAS MALDONADO
DIRECTORA DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UAEH

El Comité Tutorial de la tesis titulada "Diseño, síntesis y caracterización de materiales híbridos." realizado por el sustentante José Elías Guzmán López con número de cuenta 449804 perteneciente al programa de Doctorado en Ciencias de los Materiales (tradicional), una vez que ha revisado, analizado y evaluado el documento recepcional de acuerdo a lo estipulado en el Artículo 110 del Reglamento de Estudios de Posgrado, tiene a bien extender la presente:

AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN

Por lo que el sustentante deberá cumplir los requisitos del Reglamento de Estudios de Posgrado y con lo establecido en el proceso de grado vigente.

Atentamente
"Amor, Orden y Progreso"

El Comité Tutorial


Dra. Rosa Angeles Vázquez García
Directora de tesis


Dr. Arián Espinosa Roa
Codirector


Dra. María Aurora Veloz Rodríguez
Titular


Dra. Susana Rojas Lima
Suplente


Mtro. Gabriel Vergara Rodríguez
Director del ICBI



Ciudad del Conocimiento, Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5 Colonia Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México. C.P. 42184

Teléfono: 771 71 720 00 Ext. 40001
direccion_icbi@uaeh.edu.mx,
acevedo@uaeh.edu.mx

GVRIBO



“La ciencia siempre vale la pena, porque sus descubrimientos, tarde o temprano, siempre se aplican”

(Severo Ochoa)

Agradecimientos

Quiero manifestar mi especial reconocimiento y agradecimiento a mi asesora, la **Dra. Rosa Angeles Vázquez García**, por su orientación, consejos, motivación, amistad, conocimientos compartidos, pero principalmente por el apoyo incondicional que me brindó para llevar a cabo mi estancia en otra institución.

Al **Dr. Arián Espinosa Roa**, por la confianza brindada y la oportunidad de trabajar con él, por la experiencia y amplios conocimientos compartidos, además de su valiosa amistad, la de su familia y amigos, así como por su gran hospitalidad y calidad humana.

A la **Dra. Susana Rojas Lima**, por ser parte de mi comité tutorial, por su atención y principalmente por el tiempo que dedicó a la caracterización por DRX de monocristal de los materiales que se describen en el presente trabajo.

A la **Dra. María Aurora Veloz Rodríguez**, por ser parte de mi comité tutorial, por su atención, comentarios y sugerencias que me brindó durante mi trayectoria como estudiante de esta institución.

A la **Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo (UAEH)** y cada uno de los catedráticos que contribuyeron a mi formación profesional, así como al **Centro de Investigaciones en Química Aplicada (CIQA)**, unidad Monterrey, que me permitió realizar mi estancia académica en sus instalaciones.

A cada uno de mis amigos y compañeros de grupo que llegué a conocer dentro de la institución, por darme la oportunidad de convivir con ellos y, especialmente, por el apoyo que me brindaron durante mi estancia en la institución.

Dedicatorias

Esta tesis está dedicada con todo mi amor a mis amados padres **Sr. Diego Guzmán Hernández** y **Sra. Consuelo López Aguilar** por todo el apoyo incondicional que me han brindado desde el inicio de mi desarrollo académico hasta el día de hoy, por cada consejo, opinión y, principalmente por cada esfuerzo y acompañamiento para la realización de este trabajo.

A mis hermanas **Ana Belén, Amayran Concepción y Sonia Isabel** por sus palabras de aliento y consejos. Así mismo, a mis sobrinos **Inés Abigail y Marcos Damián**, quienes me llenan de alegría y me motivan a seguir adelante y que sean ellos el próximo futuro de una sociedad interesada en la solución de problemas.

Y a la familia **Estrada Rivas** por la hospitalidad, amistad, apoyo y confianza que me han brindado durante mi estancia en su hogar. Desde el primer día, me hicieron sentir como parte de su familia, su generosidad y calidez me han dado un refugio no solo físico, sino también emocional.

El presente trabajo se realizó con el apoyo de la beca de doctorado del Consejo Nacional de Humanidades, Ciencia y Tecnologías (CONAHCYT, registro No. **827395**) en las instalaciones de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, principalmente en el laboratorio de polímeros II del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales (AACTyM) bajo la asesoría de la Dra. Rosa Angeles Vázquez García y en las instalaciones del Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), unidad Monterrey, bajo la asesoría del Dr. Arián Espinosa Roa.

ÍNDICE GENERAL

Resumen	I
Abstract	III
Introducción	V
Objetivo general	VIII
Objetivos específicos	VIII
Hipótesis	IX
Justificación	X
CAPÍTULO I	1
1.1. Antecedentes	1
1.2. Síntesis de perovskitas híbridas	5
1.2.1 Metodología top-down	5
1.2.2 Metodología bottom-up	11
1.3. Aplicación de los nanomateriales híbridos de perovskita	14
1.3.1 Diodos emisores de luz	14
1.3.2 Celdas solares	14
1.3.3 Láser	16
1.3.4 Fotodetector	16
1.3.5 Fotocatálisis	17
1.4. Estructuras de perovskitas	17
1.5. Fases de perovskitas: tridimensional (3D), dimensional (2D), cero dimensional (0D) y doble perovskita	23
1.6. Estructura electrónica	28
1.7. Nanomateriales de perovskita y aplicaciones nanotecnológicas	30

1.8.	Nanomateriales de puntos cuánticos de carbono (CQDs).....	32
1.9.	Estructura y propiedades de los CQDs	34
1.10.	Liposomas.....	35
1.11.	Clasificación de los liposomas.....	36
1.11.1	Composición y funcionalidad.....	37
1.11.2	Tamaño y número de bicapas	37
1.11.3	Metodología de preparación de liposomas	38
CAPÍTULO II.....		46
1.12.	Metodología experimental de compuestos híbridos	46
1.12.1	Materiales	46
1.13.	Síntesis de compuestos.....	47
1.13.1	Síntesis de complejos metálicos de coordinación	47
1.13.2	Síntesis de compuesto 1, $[\text{Ni}(\text{Bpy})_3\text{Pb}_3\text{Br}_8 \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2]_n$	49
1.13.3	Síntesis de compuesto 2, $[\text{Co}(\text{Bpy})_3\text{Pb}_3\text{Br}_8 \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2]_n$	49
1.13.4	Síntesis de compuesto 3, $[\text{Co}(\text{Bpy})_2\text{PbBr}_4 \cdot \text{C}_3\text{H}_7\text{NO}]_n$.	49
1.13.5	Síntesis de compuesto 4, $[\text{Mn}(\text{Bpy})_2\text{PbBr}_4 \cdot \text{C}_3\text{H}_7\text{NO}]_n$.	50
1.14.	Equipos de caracterización	51
1.14.1	Difracción de rayos X de monocristal (DRX- monocristal).....	51
1.14.2	Difracción de rayos X en polvo (DRX)	51
1.14.3	Análisis térmico TGA-DSC.....	51
1.14.4	Espectroscopía de infrarrojo (FT-IR)	52
1.14.5	Voltamperometría cíclica	52

1.15.	Resultados y discusión.....	53
1.15.1	Caracterización estructural	53
1.15.2	Difracción de rayos X en polvo	82
1.15.3	Caracterización espectral	85
1.15.4	Análisis térmico TGA	90
1.15.5	Análisis térmico DSC	96
1.15.6	Caracterización electroquímica.....	102
1.16.	Aplicación de compuestos híbridos sintetizados.....	106
1.16.1	Copolimerización por apertura de anillo a partir de Glicidil metacrilato (GMA) y CO₂.....	107
1.17.	Resultados y discusiones.....	109
1.17.1	Caracterización FT-IR.....	110
1.17.2	Análisis térmico TGA	111
1.17.3	Análisis térmico DSC	113
1.18.	Evolución de hidrógeno y reducción de CO₂.....	114
CAPITULO III.....		118
1.19.	Síntesis electroquímica de un solo paso y encapsulación de puntos cuánticos de carbono en GUVs.....	118
1.19.1	Metodología experimental	118
1.19.2	Métodos de preparación	118
1.19.3	Síntesis de GUVs-CQDs.....	119
1.19.4	Pruebas electroquímicas	120
1.19.5	Estudios de caracterización	120
1.20.	Resultados y discusiones.....	121
1.20.1	Caracterización ATR-FTIR	121

1.20.2	Caracterización UV-VIS	123
1.20.3	Mediciones electroquímicas	125
1.20.4	Análisis de tensión superficial	130
1.20.5	Microscopía.....	131
	Conclusiones	135
	Bibliografía	139

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. a) Imagen del mineral de perovskita, b) estructura cristalina del mineral de perovskita (CaTiO_3). ⁷	1
Figura 2. Representación esquemática de la estructura cristalina de la perovskita ABX_3 . ⁸	3
Figura 3. Imagen TEM de nanopartículas de perovskita (≈ 2 nm) y representación gráfica de octaedros MX_6 que comparten vértices, mostrando un confinamiento en las tres dimensiones cristalográficas. ⁵	7
Figura 4. Estabilidad de perovskitas 3D de haluro de plomo (rojo) y estaño (azul) en función de los radios iónicos del catión del sitio A y del anión haluro. Las líneas continuas y discontinuas, en azul y rojo, delimitan los límites de la tolerancia y los factores octaédricos, respectivamente. ⁶	20
Figura 5. Representaciones estructurales de perovskitas: (a) estructura cúbica 3D; (b) estructura ortorrómbica 3D distorsionada; (c) estructura unidimensional (1D) con red hexagonal; (d) estructura ortorrómbica 1D. El área en azul claro indica la región de los compuestos estables. ⁴	22
Figura 6. Representación de las diferentes estructuras de perovskita en función de la disposición atómica de los octaedros BX_6 . ¹⁴	24
Figura 7. Representación esquemática de estructuras de perovskita híbrida: (a) Compuestos laminados con orientación $\langle 100 \rangle$, con capas apiladas (n), (b) Cortes en $\langle 110 \rangle$ con estructuras 1D (n=1) y 2D (n>1), y (c) estructuras con orientación $\langle 111 \rangle$ con formación de estructuras 0D. En todos los casos las capas están separadas por cationes orgánicos grandes. ³⁵	25
Figura 8. Ejemplos de estructuras cristalinas de compuestos de perovskita: (a) estructura cristalina con una orientación (100), característica de materiales de tipo 2D; (b) estructura con orientación (111), correspondiente a compuestos de tipo 0D; y (c) estructura con orientación (110), donde los octaedros forman cadenas con capas inorgánicas características de	

<p>materiales 1D. En las representaciones se muestran únicamente algunos cationes orgánicos.³⁵</p> <p>Figura 9. Representación esquemática de las estructuras de perovskitas que se han investigado hasta la actualidad, fases y fórmulas características de cada una de ellas. (a) fase cúbica 3D (ABX₃); (b) fase pseudocúbica 3D (ABX₃); (c) fase 0D (A₄BX₆); (d) fase 2D (AB₂X₅); (e) fase 2D (A₂BX₄); (f) fase 0D (A₂BX₆); (g) fase 3D (A₂B⁺B³⁺X₆); (h) y (i) fase 2D (A₃B₂X₉).⁴</p> <p>Figura 10. Estructura típica de un fosfolípido, que integran dos colas de ácidos grasos y una cabeza con un grupo fosfato.</p> <p>Figura 11. Ruta de síntesis y estructura tipo propela de los complejos de coordinación obtenidos. M^A (M^A = Ni, Co y Mn) corresponde a un haluro metálico, mientras que L representa el ligante orgánico 2,2'-bipiridina. La conformación final de los complejos fue determinada por difracción de rayos X de monocristal.</p> <p>Figura 12. Formación de cristales a temperatura ambiente en la síntesis de complejos metálicos de coordinación.</p> <p>Figura 13. Formación de cristales correspondiente a los compuestos híbridos, obtenidos a temperatura ambiente y por la metodología ITC.....</p> <p>Figura 14. a) Estructura molecular del compuesto 1, [Ni(bpy)₃][Pb₃Br₈]·DMF. Se muestra el complejo de coordinación metálico de níquel junto con las unidades aniónicas halogenadas; b) celda unitaria estandarizada del compuesto 1, determinada mediante difracción de rayos X de monocristal (DRX-monocristal).</p> <p>Figura 15. a) Complejo catiónico [Ni(Bpy)₃], con seis átomos de nitrógeno coordinados al átomo metálico de níquel; b) orientación del complejo en dirección hacia los planos (101).....</p> <p>Figura 16. a) Octaedro distorsionado formado por el complejo [Ni(Bpy)₃], mostrando la estructura geométrica general; b) ángulos en la base de la bipirámide del complejo que varían entre 78.89° y 96.84°.....</p>	<p>26</p> <p>28</p> <p>36</p> <p>48</p> <p>48</p> <p>50</p> <p>53</p> <p>55</p> <p>55</p>
--	---

Figura 17. Diagrama ORTPE que representa la unidad aniónica halogenada PbBr, mostrando la coordinación octaédrica distorsionada $[Pb_3X_6]$ y la formación de un trímero con un tipo de enlaces cis. En este diagrama se han omitido los átomos de hidrógeno para una mayor claridad.....	57
Figura 18. Formación de la cadena aniónica a lo largo del plano cristalográfico (002).	58
Figura 19. Detalle de alineación de la cadena aniónica con el eje b en la estructura cristalina.....	58
Figura 20. Distancias y ángulos de conectividad entre los octaedros PbX de la capa inorgánica, incluyendo las longitudes de enlace y los ángulos internos en la unidad aniónica halogenada.	59
Figura 21. Distribución y disposición de las moléculas en la estructura cristalina asimétrica formada por los haloaniones $[Pb_3Br_8]$ y los complejos catiónicos $[Ni(bpy)_3]$. Los átomos de hidrógeno y moléculas de DMF se omiten para mayor claridad.	60
Figura 22. Distancias principales entre el complejo de níquel y la capa inorgánica en una fracción del compuesto 1 , tomando como referencia los átomos de hidrógeno de los ligantes de bipyridina.	61
Figura 23. a) Estructura molecular del compuesto 2 , $[Co(bpy)_3][Pb_3Br_8] \cdot DMF$. Se muestra el complejo de coordinación metálico de níquel junto con las unidades aniónicas halogenadas; b) celda unitaria estandarizada del compuesto 2 , determinada mediante difracción de rayos X de monocristal (DRX-monocristal).	62
Figura 24. a) Complejo catiónico $[Co(Bpy)_3]$ con seis átomos de nitrógeno coordinados al átomo metálico de cobalto; b) orientación del complejo en dirección hacia los planos (101).....	63
Figura 25. a) Octaedro distorsionado formado por el complejo $[CoBpy)_3]$, mostrando la estructura geométrica general; b) ángulos en la base de la bipirámide del complejo que varían entre 77.52° y 96.90°	64

Figura 26. Diagrama ORTPE que representa la unidad aniónica halogenada PbBr, mostrando la coordinación octaédrica distorsionada $[Pb_3X_6]$ y la formación de un trímero con un tipo de enlaces cis. En este diagrama se han omitido los átomos de hidrógeno para una mayor claridad.....	65
Figura 27. Formación de la cadena aniónica a lo largo del plano cristalográfico (002).	66
Figura 28. Detalle de alineación de la cadena aniónica con el eje b en la estructura cristalina.....	66
Figura 29. Distancias y ángulos de conectividad entre los octaedros PbX de la capa inorgánica, incluyendo las longitudes de enlace y los ángulos internos en la unidad aniónica halogenada.	67
Figura 30. Distribución y disposición de las moléculas en la estructura cristalina asimétrica formada por los haloaniones $[Pb_3Br_8]$ y los complejos catiónicos $[Co(bpy)_3]$. Los átomos de hidrógeno y moléculas de DMF se omiten para mayor claridad.	68
Figura 31. Distancias principales entre el complejo de níquel y la capa inorgánica en una fracción del compuesto 2 , tomando como referencia los átomos de hidrógeno de los ligantes de bipyridina.	69
Figura 32. Estructura molecular del compuesto 3 , $[Mn(bpy)_2][Pb_2Br_8] \cdot DMF$. El compuesto híbrido dispone de un catión metálico de manganeso (extremos derecho e izquierdo) interactuando directamente con el anión de haluro de plomo con moléculas DMF en un tipo de isomería trans.	73
Figura 33. Interacción directa entre el haluro de plomo y el centro metálico Mn, mostrando enlaces de tipo isomería cis y sus respectivas longitudes de enlace y ángulos, omitiendo los hidrógenos para una mayor claridad.....	74
Figura 34. Celda unitaria estandarizada y disposición atómica del compuesto 3 , mostrando la interacción entre los componentes estructurales.	74
Figura 35. Crecimiento del compuesto cristalino 3 sobre los planos (001), mostrando la distribución y orientación de los elementos en la estructura. ...	75

Figura 36. Distribución y disposición atómica de las moléculas en la estructura cristalina asimétrica del compuesto 3 . Los átomos de hidrógeno y moléculas de DMF se omiten para mayor claridad.	76
Figura 37. Estructura molecular del compuesto 4 , [Co(bpy) ₂][Pb ₂ Br ₈]-DMF. El compuesto híbrido dispone de un catión metálico de cobalto (extremos derecho e izquierdo) interactuando directamente con el anión de haluro de plomo con moléculas DMF en un tipo de isomería trans.	77
Figura 38. Interacción directa entre el haluro de plomo y el centro metálico Co, mostrando enlaces de tipo isomería cis y sus respectivas longitudes de enlace y ángulos, omitiendo los hidrógenos para una mayor claridad.	77
Figura 39. Celda unitaria estandarizada y disposición atómica del compuesto 4 , mostrando la interacción entre los componentes estructurales.	78
Figura 40. Crecimiento del compuesto cristalino 3 sobre los planos (001), mostrando la distribución y orientación de los elementos en la estructura. ..	80
Figura 41. Distribución y disposición atómica de las moléculas en la estructura cristalina asimétrica del compuesto 4 . Los átomos de hidrógeno y moléculas de DMF se omiten para mayor claridad.	80
Figura 42. Difractograma de los cuatro compuestos sintetizados, destacando las señales características del haluro de plomo y las fases cristalinas predominantes. Se señalan los picos correspondientes a los planos (002) y (101), asociados al crecimiento de la capa inorgánica y la disposición del complejo metálico, respectivamente.	84
Figura 43. Espectros IR del compuesto 1 , resaltando las principales longitudes vibracionales y sus asignaciones a las interacciones electrónicas metal-ligante y deformaciones estructurales.	86
Figura 44. Espectros IR del compuesto 2 , resaltando las principales longitudes vibracionales y sus asignaciones a las interacciones electrónicas metal-ligante y deformaciones estructurales.	87

Figura 45. Espectros IR del compuesto 3 , resaltando las principales longitudes vibracionales y sus asignaciones a las interacciones electrónicas metal-ligante y deformaciones estructurales.....	89
Figura 46. Espectros IR del compuesto 4 , resaltando las principales longitudes vibracionales y sus asignaciones a las interacciones electrónicas metal-ligante y deformaciones estructurales.....	89
Figura 47. Curvas TGA del compuesto 1 a 10°C/min bajo atmósfera de nitrógeno, mostrando las etapas de pérdida de masa, incluyendo la descomposición de ligantes y la volatilización de solventes atrapados.	92
Figura 48. Curvas TGA del compuesto 2 a 10°C/min bajo atmósfera de nitrógeno, mostrando las etapas de pérdida de masa, incluyendo la descomposición de ligantes y la volatilización de solventes atrapados.	92
Figura 49. Curvas TGA del compuesto 3 a 10°C/min bajo atmósfera de nitrógeno, mostrando las etapas de pérdida de masa, incluyendo la descomposición de ligantes y la volatilización de solventes atrapados.	94
Figura 50. Curvas TGA del compuesto 4 a 10°C/min bajo atmósfera de nitrógeno, mostrando las etapas de pérdida de masa, incluyendo la descomposición de ligantes y la volatilización de solventes atrapados.	95
Figura 51. Curva DSC del compuesto 1 . La curva DSC muestra las transiciones térmicas, incluyendo la transición vítrea y cambios de fase asociados a la estabilidad estructural y reactividad del bromuro de plomo. .	98
Figura 52. Curva DSC del compuesto 2 . La curva DSC muestra las transiciones térmicas, incluyendo la transición vítrea y cambios de fase asociados a la estabilidad estructural y reactividad del bromuro de plomo. .	98
Figura 53. Curva DSC del compuesto 3 . La curva DSC muestra irreversibilidad de transiciones de fases y la estabilidad de la capa inorgánica.	100
Figura 54. Curva DSC del compuesto 4 . La curva DSC muestra irreversibilidad de transiciones de fases y la estabilidad de la capa inorgánica.	101

Figura 55. Voltamperograma del compuesto 1 , mostrando los potenciales de oxidación y reducción.	103
Figura 56. Voltamperograma del compuesto 2 , mostrando los potenciales de oxidación y reducción.	104
Figura 57. Voltamperograma del compuesto 3 , mostrando los potenciales de oxidación y reducción.	104
Figura 58. Voltamperograma del compuesto 4 , mostrando los potenciales de oxidación y reducción.	105
Figura 59. Sólido obtenido tras la reacción de GMA con CO ₂ en presencia del compuesto 1 utilizado como catalizador.	108
Figura 60. Mecanismo propuesto para la copolimerización de GMA con CO ₂ utilizando el compuesto 1 como catalizador, formando un copolímero ligeramente reticulado.....	109
Figura 61. Comparación de los espectros FT-IR del copolímero sintetizado GMA-CO ₂ (línea roja y el GMA (línea negra), destacando las bandas características del grupo éster, el grupo carbonilo derivado del CO ₂ y la presencia residual de DMF.	110
Figura 62. Curva termogravimétrica del copolímero GMA-CO ₂ . Se muestra las etapas de descomposición y las correspondientes pérdidas de peso a diferentes temperaturas.	112
Figura 63. Termograma DSC correspondientes al copolímero GMA-CO ₂ . La curva DSC muestra una irreversibilidad de transiciones de fases, lo que indica una estructura homogénea y alta estabilidad térmica del copolímero.	114
Figura 64. Diagrama esquemático del mecanismo del proceso fotocatalítico de reducción de CO ₂ , donde: (1) absorción de luz y separación de carga, (2) migración de carga, (3) recombinación no radiactiva, (4) recombinación radiactiva, (5) reacción superficial. ¹²⁶	116
Figura 65. Diagrama de polarización en el que se compara el compuesto 2 con otros materiales propuestos por distintos grupos de investigación.	117

Figura 66. Distribución de tamaño de los liposomas obtenida por dispersión dinámica de la luz (DLS), confirmando un tamaño de aproximadamente 100 nm.....	119
Figura 67. Procedimiento de síntesis del sistema híbrido GUVs-CQDs a partir de grafito, incluyendo la deposición de LUVs sobre electrodos de grafito y el proceso electroquímico.	119
Figura 68. Espectros FT-IR en estado de película seca de los sistemas lipídico; A) GUVs-CQDs, B) LUVs y CQDs, mostrando los principales estiramientos vibracionales y su comparación para confirmar la formación del sistema híbrido.....	123
Figura 69. Espectros de absorción UV-Vis de GUVs-CQDs (curva lila) y CQDs (curva verde); espectros PL de GUVs-CQDs (curva roja, $\lambda_{em} = 341$ nm); y espectros de excitación (línea discontinua azul, $\lambda_{ex} = 215$ nm).....	125
Figura 70. Voltamperometría cíclica de CQDs-GUVs en 5 mM de KCl, 10 mV/s, bajo nitrógeno.	126
Figura 71. Diagrama de impedancia Nyquist a 100 kHz-0.1 Hz con diferentes voltajes. Las líneas en el diagrama de Nyquist representan los ajustes de los datos. a) Circuito equivalente, b) Gráfico de V vs log Rct.	127
Figura 72. a) Esquema estructural de la tensiometría de gota colgante; b) imagen de una gota peculiar captada por una cámara digital CMOS.	130
Figura 73. Imágenes SEM de GUVs-CQDs; a) aglomeración del sistema GUVs-CQDs, b) CQDs o remanente de grafito, c) encapsulación de CQDs y d) microscopía óptica de vesículas en solución. Las imágenes fueron procesadas para mejorar el sistema GUVs-CQDs.....	132
Figura 74. Imagen EDX del sistema GUVs-CQDs, que indica que el 17.17 % en peso de carbono es presencia de CQDs, mientras que las otras señales corresponden al sustrato de vidrio.	132
Figura 75. Propiedades de fluorescencia del sistema GUVs-CQDs. Imágenes horizontales aplicando diferentes filtros correspondientes: a) CQDs libres, b)	

sistema híbrido GUVs-CQDs y c) sistema inestable GUVs-CQDs; CQDs fuera del lípido. 134

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Tipos y componentes de perovskitas de haluro y óxido. ¹¹	2
Tabla 2. Radios iónicos efectivos de cationes y aniones utilizados en la síntesis de materiales de perovskita.	18
Tabla 3. Reactivos empleados en la síntesis de los compuestos.....	46
Tabla 4. Solventes utilizados en la síntesis de los compuestos.	46
Tabla 5. Datos cristalográficos y parámetros de la celda unitaria del compuesto 1	54
Tabla 6. Longitudes de enlace Ni-N en el complejo [Ni(Bpy) ₃].	56
Tabla 7. Datos cristalográficos y parámetros de la celda unitaria del compuesto 2	62
Tabla 8. Longitudes de enlace Co-N en el complejo [Co(Bpy) ₃].	64
Tabla 9. Comparación de los parámetros de celda unitaria de las estructuras cristalinas de los compuestos 1 y 2	70
Tabla 10. Comparación de las distancias de enlace de los compuestos 1 y 2 , con desviaciones estándar bajas, destacando la influencia de los radios iónicos de los metales en la geometría de coordinación y estabilidad estructural.....	71
Tabla 11. Longitudes de enlace Mn-N y Pb-Br en el compuesto 3	73
Tabla 12. Datos cristalográficos y parámetros de red del compuesto 3	75
Tabla 13. Longitudes de enlace Co-N y Pb-Br en el compuesto 4	78
Tabla 14. Datos cristalográficos y parámetros de la celda unitaria del compuesto 4	79
Tabla 15. Comparación de los parámetros de celda unitaria de las estructuras cristalinas de los compuestos 3 y 4	81
Tabla 16. Comparación de las distancias de enlace de los compuestos 3 y 4 , con desviaciones estándar bajas, destacando la influencia de los radios iónicos de los metales en la geometría de coordinación y estabilidad estructural.....	82

Tabla 17. Resumen de las bandas características de los compuestos 1 y 2 , con asignaciones específicas a sus respectivas interacciones moleculares. 87	
Tabla 18. Resumen de las bandas características de los compuestos 3 y 4 , con asignaciones específicas a sus respectivas interacciones moleculares. 88	
Tabla 19. Comparación de las etapas de pérdida de masa térmica en los compuestos 1 y 2 , destacando la volatilización del DMF, la sublimación del bromuro de plomo y los remanentes metálicos.....	91
Tabla 20. Comparación de las etapas de pérdida de masa térmica en los compuestos 3 y 4 , destacando la volatilización del DMF, la sublimación del bromuro de plomo y los remanentes metálicos.....	94
Tabla 21. Comparación de las transiciones térmicas y valores de entalpía obtenidos mediante DSC para los compuestos 1 y 2	97
Tabla 22. Comparación de las transiciones térmicas y valores de entalpía obtenidos mediante DSC para los compuestos 3 y 4	100
Tabla 23. Resumen de los niveles de energía HOMO, LUMO y ancho de banda obtenidos a partir de los voltamperogramas de los compuestos 1 , 2 , 3 y 4	103
Tabla 24. Condiciones experimentales de las reacciones de GMA, variando disolventes, temperaturas y tiempos de reacción.	109
Tabla 25. Resumen de los datos clave del análisis termogravimétrico del copolímero GMA-CO ₂ , incluyendo temperaturas de inicio y finalización de cada etapa y las pérdidas de peso asociado.	112
Tabla 26. Impedancia del sistema híbrido GUVs-CQDs.....	129
Tabla 27. Comparación de los sistemas medidos que aplican la caída colgante.	131

LISTA DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS Y ACRÓNIMOS

- ACN: Acetonitrilo
- Bandgap: Banda prohibida
- CDs: Puntos de carbono
- CNTs: Nanotubos de carbono
- CQDs: Puntos cuánticos de carbono
- CVD: Deposición química en fase vapor
- DLS: Dispersión dinámica de la luz
- DMF: Dimetilformamida
- DMPC: 1,2-dimiristoil-*sn*-glycero-3-fosfolina
- DMSO: Dimetilsulfóxido
- DRX: Difracción de rayos X
- DSC: Calorimetría diferencial de barrido
- DFT: Teoría del funcional de la densidad
- EIS: Espectroscopía de impedancia electroquímica
- FA: Formamidina
- FFF: Fraccionamiento de flujo de campo
- FT-IR: Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier
- GBL: Butirolactona
- GMA: Metacrilato de glicidilo
- GNS: Nanocompuestos de grafeno

-
-
- QGDs: Puntos cuánticos de grafeno
 - GUVs: Vesículas unilamelares gigantes
 - HOMO: Orbital molecular más alto ocupado
 - IFT: Análisis de tensión interfacial
 - ITC: Cristalización por temperatura inversa
 - LARP: Reprecipitación asistida por ligante
 - LED: Diodo emisor de luz
 - LUMO: Orbital molecular más bajo desocupado
 - LUVs: Vesículas unilamelares grandes
 - MA: Metilamina
 - MHP: Perovskitas de haluro metálico
 - MLVs: Vesículas multilamelares
 - MRI: Imágenes por resonancia magnética
 - MVVs: Vesículas multivesiculares
 - NC: Nanocristales
 - NMP: Metilpirrolidona
 - NMs: Nanomateriales
 - NPL: Nanoplaquetas
 - NPs: Nanopartículas
 - NS: Nanoláminas
 - NTA: Análisis de seguimiento de nanopartículas

-
-
- NW: Nanocables
 - OLS: Vesículas oligolamelares
 - PC: Fosfatidilcolina
 - PDs: Puntos poliméricos
 - PE: Fosfatidiletanolamina
 - PG: Fosfatidilglicerol
 - PL: Fotoluminiscencia
 - PLQY: Rendimiento cuántico de fotoluminiscencia
 - PS: Fosfatidilserina
 - QD: Puntos cuánticos
 - RES: Sistema reticuloendotelial
 - ROCOP: Copolimerización por apertura de anillo
 - ROS: Especies reactivas de oxígeno
 - SEC: Cromatografía de exclusión por tamaño
 - SEM: Microscopía electrónica de barrido
 - SOJT: Distorsión de Jahn-Teller de segundo orden
 - SPR: Resonancia de plasmones de superficie
 - SUVs: Vesículas unilamelares pequeñas
 - TFT: Transistores de película delgada
 - TGA: Análisis termogravimétrico

Resumen

Los diferentes materiales híbridos representan una tendencia emergente en diversas áreas de investigación y aplicación, destacando especialmente las perovskitas híbridas como una nueva generación de materiales innovadores. Estos materiales combinan componentes orgánicos e inorgánicos que forman estructuras cristalinas análogas a las perovskitas tradicionales, dando lugar a una amplia gama de propiedades físicas, químicas y semiconductoras únicas. Entre sus principales ventajas se encuentran la rápida obtención, el bajo costo de producción y la posibilidad de ajustar sus propiedades electrónicas y ópticas mediante modificaciones estructurales. Algunas propiedades más sobresalientes incluyen alta fluorescencia, fotoluminiscencia, conductividad eléctrica y propiedades ópticas no lineales, lo que las posiciona como materiales prometedores para diversas aplicaciones tecnológicas, como diodos emisores de luz, transistores, celdas solares fotovoltaicas, sensores químicos, catalizadores, dispositivos de almacenamiento de energía, entre otros. Dentro de esta amplia categoría de materiales híbridos, los puntos cuánticos de carbono (CQDs) emergen como un derivado relevante, debido a sus excepcionales propiedades químicas y fotoluminiscentes con dimensiones inferiores a los 10 nanómetros. Estos materiales son capaces de emitir luz en un amplio espectro de colores, desde el ultravioleta hasta el infrarrojo cercano, dependiendo principalmente de su tamaño y estructura.

Los CQDs se han utilizado extensamente en aplicaciones biomédicas como marcadores para la detección de células cancerosas y tejido dañado, y como biosensores al ser funcionalizados con moléculas de reconocimiento biológico. Para optimizar la aplicabilidad de los CQDs, especialmente en entornos biológicos, su solubilidad en agua es crucial. En este sentido, la generación de sistemas híbridos que combinan CQDs con liposomas ha demostrado ser una solución eficaz. Los liposomas actúan como modelos de

membranas celulares y sistemas de transporte de fármacos, siendo particularmente prometedores en tratamientos contra el cáncer. Su capacidad para encapsular activos diversos, su biodegradabilidad y ausencia de toxicidad los convierten en herramientas valiosas en biomedicina, incluyendo su uso como agentes de contraste en imágenes médicas.

En este contexto, se presentan dos investigaciones enfocadas en el diseño, síntesis y caracterización de materiales híbridos, distribuidas de la siguiente forma:

En el capítulo I, se presenta el estado del arte relativo al pasado, presente y futuro de los materiales híbridos, abordando su composición estructural, métodos de síntesis y las aplicaciones que actualmente se desarrollan en diversos campos tecnológicos

En el capítulo II, se describe el diseño, síntesis y caracterización de materiales híbridos que incorporan complejos de coordinación, desarrollados como una alternativa sostenible. La síntesis de estos compuestos se realizó en condiciones ambientales normales, con una reducción considerable en el uso de disolventes y tiempos de reacción más cortos en comparación con las metodologías tradicionales reportadas en la literatura.

En el capítulo III, se presenta un método sencillo y eficiente para la síntesis y encapsulamiento en un solo paso de puntos cuánticos de carbono en liposomas bajo condiciones ambientales normales. Este sistema híbrido se propone como una alternativa sostenible, destacándose por la reducción en el uso de disolventes y la simplicidad del proceso. Se plantea como el punto de partida para el desarrollo de marcadores robustos, con mayor estabilidad y emisión en el espectro visible, ampliando así el campo de aplicación de los materiales híbridos en la tecnología moderna y sostenible.

Finalmente, se presentan las conclusiones de la investigación.

Abstract

Hybrid materials represent an emerging trend in various research and application areas, with hybrid perovskites standing out as a new generation of innovative materials. These materials combine organic and inorganic components that form crystalline structures analogous to traditional perovskites, resulting in a wide range of unique physical, chemical and semiconducting properties. Their main advantages include rapid synthesis, low production cost, and the possibility of tuning their electronic and optical properties through structural modifications. Notable properties include high fluorescence, photoluminescence, electrical conductivity and nonlinear optical properties, which position them as promising materials for various technological applications, such as light-emitting diodes, transistors, photovoltaic solar cells, chemical sensors, catalysts, energy storage devices, among others. Within this broad category of hybrid materials, carbon quantum dots (CQDs) emerge as a relevant derivative, due to their exceptional chemical and photoluminescent properties with dimensions below 10 nanometers. These materials are capable of emitting light in a wide spectrum of colors, from ultraviolet to near-infrared, depending mainly on their size and structure.

CQDs have been used extensively in biomedical applications as markers for the detection of cancer cells and damaged tissue, and as biosensors when functionalized with biological recognition molecules. To optimize the applicability of CQDs, especially in biological environments, their solubility in water is crucial. In this regard, the generation of hybrid systems combining CQDs with liposomes has proven to be an effective solution. Liposomes act as models of cell membranes and drug transport systems, being particularly promising in cancer treatments. Their ability to encapsulate diverse actives, their biodegradability and lack of toxicity make them valuable tools in biomedicine, including their use as contrast agents in medical imaging.

In this context, two investigations focused on the design, synthesis and characterization of hybrid materials are presented, distributed as follows:

In Chapter I, the state of the art regarding the past, present and future of hybrid materials is presented, addressing their structural composition, synthesis methods and the applications currently being developed in various technological fields.

Chapter II describes the design, synthesis and characterization of hybrid materials incorporating coordination complexes, developed as a sustainable alternative. The synthesis of these compounds was performed under normal environmental conditions, with a considerable reduction in the use of solvents and shorter reaction times compared to traditional methodologies reported in the literature.

In Chapter III, a simple and efficient method for the one-step synthesis and encapsulation of carbon quantum dots in liposomes under atmospheric conditions is presented. This hybrid system is proposed as a sustainable alternative, standing out for the reduction in the use of solvents and the simplicity of the process. It is proposed as the starting point for the development of robust markers, with greater stability and emission in the visible spectrum, thus expanding the field of application of hybrid materials in modern and sustainable technology.

Finally, the conclusions of the research.

Introducción

A lo largo de la historia, el desarrollo de nuevos materiales ha impulsado la necesidad de estudiar sus diversas propiedades y explorar sus posibles aplicaciones en el ámbito de la ciencia y tecnología. Esta perspectiva ha permitido la creación de sistemas y dispositivos innovadores que mejoren la calidad de vida; además, ha proporcionado soluciones para abordar desafíos contemporáneos, como el calentamiento global y la sostenibilidad ambiental. En la actualidad, numerosas investigaciones se centran en el desarrollo de materiales sintéticos con propiedades altamente prometedoras que puedan ser moduladas a escala nanométrica e incluso diseñadas mediante estudios teóricos, ofreciendo nuevas alternativas de producción. Dentro de esta tendencia, la nanotecnología ha ganado una atención significativa debido a las extraordinarias propiedades que presentan los materiales cuando son diseñadas y manipuladas físicamente, químicamente y biológicamente a escala nanométrica.¹ Entre estos, destacan las nanopartículas (NPs), que han atraído un gran interés por su rentabilidad y beneficios en áreas como la medicina, la ingeniería de tejidos, las imágenes celulares y los biomarcadores.² La síntesis verde y sustentable de estas NPs, que reduce el uso de reactivos químicos tóxicos, ha tenido un impacto crucial en el desarrollo de nuevas tecnologías más amigables con el medio ambiente.³ Recientemente, los puntos cuánticos de carbono (CQDs), como derivados del carbono, han emergido como materiales sofisticados debido a su excepcional biocompatibilidad, excelentes propiedades fisicoquímicas, y su fotoluminiscencia altamente sintonizable, lo que los hace ideales para aplicaciones biomédicas y tecnológicas. No obstante, su propiedad óptica sigue siendo un tema de debate, con diferentes mecanismos propuestos para su explicación. De manera paralela, los materiales híbridos de perovskitas han emergido como una clase de materiales innovadores con estructuras cristalinas que permiten una modulación amplia de sus

propiedades. Estos materiales, con fórmula estructural establecida como ABX_3 , han ganado relevancia en diversos campos tecnológicos gracias a su capacidad de ser diseñados para alcanzar una amplia gama de propiedades físicas, químicas y semiconductoras únicas. Gracias a su versatilidad, las perovskitas híbridas se han convertido en un área de gran interés dentro de la comunidad científica, destacándose por su capacidad para combinar componentes orgánicos e inorgánicos y ofrecer múltiples aplicaciones. En este contexto, se llevaron a cabo investigaciones centradas en el diseño, síntesis y caracterización de materiales híbridos, específicamente compuestos tipo perovskitas híbridas que incorporan complejos metálicos de coordinación en su estructura y puntos cuánticos de carbono (CQDs) encapsulados en liposomas. Teniendo en cuenta que los liposomas juegan un papel importante al actuar como modelos de membranas celulares y sistemas de transporte de fármacos, se empleó la combinación de CQDs con liposomas para garantizar la estabilidad y solubilidad de los CQDs en ambientes biológicos, lo que abre nuevas posibilidades para su aplicación en nanomedicina y terapia dirigida. Además, se implementaron metodologías sostenibles en la síntesis de estos materiales híbridos, lo que permite reducir considerablemente el uso de disolventes tóxicos y optimizar los tiempos de reacción. Este enfoque no solo mejora la eficiencia del proceso, sino que también destaca el potencial de estos materiales híbridos para aplicaciones tecnológicas avanzadas, como sensores, dispositivos fotovoltaicos y almacenamiento de energía, así como para el desarrollo de materiales biocompatibles para aplicaciones médicas. Es relevante señalar que los compuestos híbridos sintetizados en este trabajo de investigación no habían sido reportados previamente en la literatura científica, lo que resalta la innovación de este estudio. Esta aportación abre la puerta a la exploración de nuevas metodologías que posibiliten una síntesis eficiente, económica y sostenible de materiales funcionales, con un amplio potencial para diversas aplicaciones en el ámbito de las tecnologías avanzadas.

Planteamiento del problema

Los materiales híbridos, como las perovskitas y la interacción de puntos cuánticos de carbono con liposomas, han despertado un interés creciente en la comunidad científica debido a sus excepcionales propiedades físicas y químicas. Estas cualidades los posicionan como candidatos altamente atractivos para múltiples aplicaciones tecnológicas. En particular, los QCDs destacan por su fotoluminiscencia altamente sintonizable, biocompatibilidad, alta estabilidad química y capacidad de dispersión en medios acuosos. Estas propiedades los convierten en materiales ideales para aplicaciones en bioimagen, sensores y dispositivos optoelectrónicos. Por otro lado, las perovskitas híbridas presentan una amplia gama de comportamientos funcionales que las hacen altamente atractivas para aplicaciones en fotovoltaica, optoelectrónica, sensores y catálisis. Sin embargo, uno de los principales desafíos asociados con estos materiales es la inestabilidad, lo que restringe su uso en dispositivos de larga duración, especialmente bajo condiciones ambientales adversas. Esta limitación se acentúa por la escasez de investigaciones exhaustivas sobre la síntesis, caracterización y control preciso de numerosos parámetros a nivel atómico y molecular. La falta de este conocimiento limita el entendimiento profundo de las interacciones fundamentales de estos materiales y obstaculiza la optimización de sus propiedades funcionales. Adicionalmente, es fundamental abordar la sostenibilidad en la síntesis de estos materiales, desarrollando enfoques verdes y sostenibles que minimicen o eliminen el uso de reactivos químicos tóxicos, promoviendo procesos más amigables con el medio ambiente y económicamente viables. Teniendo en cuenta estos factores, la generación de nuevos materiales híbridos con propiedades mejoradas podría abrir nuevas oportunidades en el desarrollo de tecnologías innovadoras, superando las limitaciones actuales y contribuyendo significativamente al desarrollo de tecnologías más eficientes y sostenibles.

Objetivo general

Diseñar y sintetizar compuestos híbridos de tipo perovskita y puntos cuánticos de carbono encapsulados en liposomas, y su caracterización exhaustiva, con el fin de evaluar su potencial aplicación en diversas tecnologías.

Objetivos específicos

1. Sintetizar compuestos híbridos de tipo perovskita utilizando métodos reproducibles y controlados, asegurando la formación de estructuras cristalinas estables y adecuadas para su aplicación en tecnologías emergentes.
2. Obtener puntos cuánticos de carbono (CQDs) mediante la técnica de electrosíntesis, optimizando sus propiedades fotoluminiscentes y su compatibilidad para sistemas híbridos.
3. Encapsular los CQDs en liposomas para mejorar su estabilidad, biocompatibilidad y funcionalidad, analizando su interacción y posible sinergia en el sistema compuesto.
4. Caracterizar exhaustivamente los materiales obtenidos mediante técnicas físicas (como difracción de rayos X y microscopía electrónica), químicas (espectroscopía FTIR, XPS, entre otras) y ópticas (UV-Vis y PL), para determinar sus propiedades.
5. Evaluar el potencial tecnológico de los sistemas híbridos diseñados, explorando sus posibles aplicaciones en campos como la optoelectrónica, la bioimagen, la fotocatalisis o la energía renovable.

Hipótesis

El diseño y la optimización de la síntesis de materiales híbridos, empleando metodologías innovadoras y sostenibles, permitirán obtener materiales con propiedades estructurales y funcionales mejoradas, mientras que la caracterización detallada de estos materiales facilitará la comprensión de sus interacciones estructurales y contribuirá a su integración en diversas aplicaciones tecnológicas, potenciando su estabilidad en entornos convencionales.

Justificación

A nivel mundial, la necesidad de desarrollar nuevas fuentes de energía, preferentemente limpias, económicas y procesadas en menos pasos ha ido en incremento. Por ejemplo, en el ámbito de la energía solar, la aplicación de la tecnología fotovoltaica es considerada como una de las alternativas energéticas más factibles y eficientes por diversos grupos de investigación, puesto que utiliza una fuente energética gratuita y prácticamente inagotable. Dentro de este campo, la tecnología híbrida ha ganado relevancia por combinar materiales orgánicos e inorgánicos, permitiendo procesos de fabricación de menor costo, reducción de residuos contaminantes y mayor eficiencia energética, contribuyendo a una mayor sustentabilidad. Sin embargo, uno de los principales desafíos asociados con estos materiales es su limitada durabilidad, rendimiento y estabilidad, lo que restringe su implementación en dispositivos de larga duración.

Frente a esta problemática, se vuelve fundamental realizar investigaciones exhaustivas que permitan una caracterización detallada de estos materiales mediante técnicas avanzadas. Esto facilitará una mayor comprensión más profunda de su comportamiento a nivel molecular, permitiendo establecer parámetros más precisos para la obtención de materiales con propiedades optimizadas. Al mismo tiempo, resulta indispensable innovar las diferentes metodologías de síntesis, orientándolas hacia proceso más sostenibles, de menos impacto ambiental y mayor viabilidad económica, alineándose con los principios de la química verde. Por ello, esta investigación no solo contribuirá al desarrollo de materiales con mejor estabilidad y rendimiento, sino que también abrirá nuevas oportunidades para su aplicación en dispositivos más eficientes y sostenibles, impulsando avances en sectores clave como la energía renovable, la detección de contaminantes y la biomedicina.

CAPÍTULO I

1.1. Antecedentes

En la actualidad, el estudio de nanomateriales y estructuras complejas ha captado una gran atención debido a sus únicas y excepcionales propiedades electrónicas, magnéticas y ópticas, presentando un enorme potencial tanto en enfoques tecnológicos como científicos. Un ejemplo sobresaliente lo constituyen los materiales de perovskitas de haluro metálico (MHP), los cuales poseen una estructura cristalina similar a la de la perovskita de mineral (Figura 1b), reportada por primera vez en 1839 por el mineralogista alemán Gustav Rouse,⁴⁻⁶ quién la descubrió en los Montes Urales en Rusia. El mineral (Figura 1a) fue nombrado en honor al mineralogista ruso L. A. Perovski, fundador de la sociedad Geográfica Rusa, quien caracterizó por primera vez la estructura del mineral compuesto por óxido de calcio y titanio (CaTiO_3).⁷

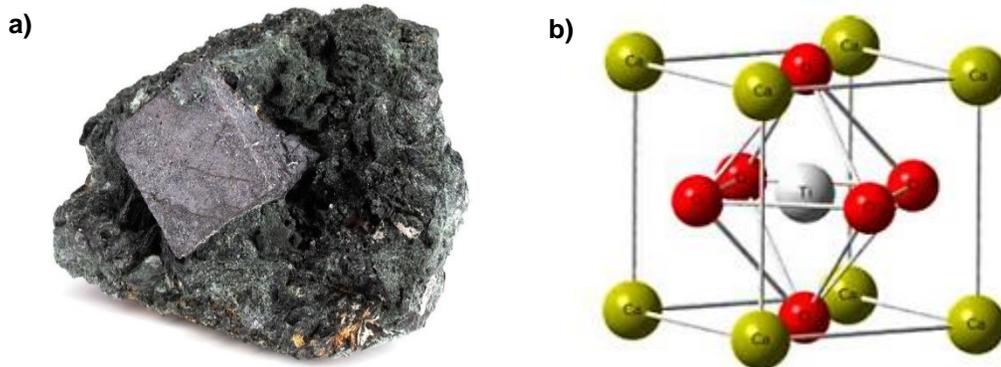


Figura 1. a) Imagen del mineral de perovskita, b) estructura cristalina del mineral de perovskita (CaTiO_3).⁷

Desde entonces, el término perovskita se ha utilizado para referirse a materiales que disponen de átomos en su red cristalina con una fórmula química general de tipo ABX_3 , donde “A” se caracteriza por ser un catión monovalente orgánico o inorgánico con un radio iónico grande en comparación a B; “B” representa un metal de transición divalente coordinado, por ejemplo, Pb^{2+} , Sn^{2+} , Ge^{2+} , Cu^{2+} , Eu^{2+} y Ni^{2+} ,⁶ mientras que “X” representa un anión, típicamente un haluro (Cl, Br, I).^{5,8,9} Desde entonces, se ha encontrado que esta estructura presenta una amplia variedad de materiales sintéticos, incluyendo óxidos metálicos y haluros como se puede ver en la Tabla 1.^{7,10,11}

Tabla 1. Tipos y componentes de perovskitas de haluro y óxido.¹¹

PEROVSKITA		
HALUROS	$A^+B^{2+}X_3^-$	$A^{(+)} = K, Rb, Cs, etc.$
	$A^{+2/3/4}B^{4/3/2+}X_6^-$	$B^{(+)} = K, Cu, Ag, Tl, etc.$
	$A^+{}_3B^{3+}{}_2X_9^-$	$B^{(2+)} = Mg, Fe, Eu, Yb, etc.$
	$A^{+2}B^+B^{3+}X_6^-$	$B^{(3+)} = Bi, In, Fe, La, Y etc.$
	...	$B^{(4+)} = Pb, Sn, Ce, etc.$
		$X^{(-)} = F, Cl, Br, I, etc.$
ÓXIDOS	$A^+B^{5+}X_3^{2-}$	$A^{(+)} = Na, K, Rb, Cs, etc.$
	$A^{2+}B^{4+}X_3^{2-}$	$A^{(2+)} = Ca, Sr, Ba, etc.$
	$A^{+3}B^{3+}X_3^{2-}$	$A^{(3+)} = La, Ce, Nd, etc.$
	$A^{3+}_2B^{2/3+}B^{4/3+}X^{-2}$	$B^{(2+)} = Ca, Ni, Cu, Yb, etc.$
	$A^{2+}_2B^{2/4/6+}X_6^{2-}$	$B^{(3+)} = Sc, Y, Al, Fe, La, etc.$
	$A^+A^{3+}B^{+2}B^{6+}X_6^{2-}$	$B^{(4+)} = Ce, Ti, Hf, Zr, etc.$
...	$B^{(4/6+)} = Nb, Mo, W, etc.$	$X^{(2-)} = O, S, Se, etc.$

Describir la estructura de perovskita está relacionado con la presencia de un cuboctaedro AX_{12} que comparte sus aristas con un octaedro BX_6 como se puede observar en la Figura 2. Comúnmente el catión B se encuentra ubicado en el centro del grupo octaédrico formando un fuerte grupo de coordinación con X, así mismo, X se encuentra localizado en cada vértice de la estructura octaédrica. Cada unidad estructural se repite de manera continua e infinita compartiendo vértices y formando una estructura tridimensional (3D), sin embargo, las disposiciones atómicas de estos materiales pueden variar dependiendo de los factores como la presión y temperatura.^{5,12}

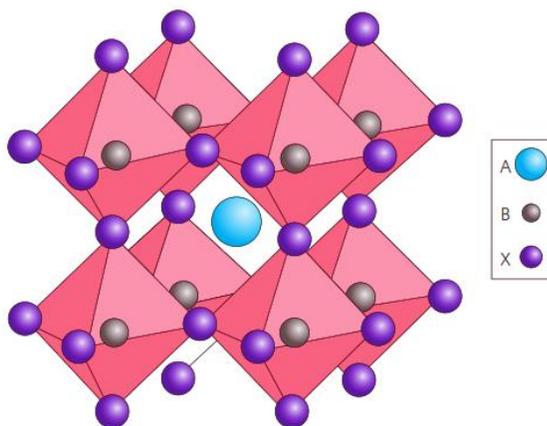


Figura 2. Representación esquemática de la estructura cristalina de la perovskita ABX_3 .⁸

Dentro de la clasificación de las perovskitas, aquellas que contienen haluros metálicos inorgánicos como cationes (Pb, Sn y Ge) son las más estudiadas. Esto se debe a la interacción de los iones haluros doblemente puenteados (fracción M-X-M) y a la flexibilidad estructural que presentan, lo que da lugar a características distintivas en las sucesivas transiciones de fase.¹²

Otras características en torno a estos materiales es la amplia variedad de propiedades, las cuales son dependientes del tipo de átomos que las

conforman, entre las propiedades más interesantes y de mucho estudio es la superconductividad, magnetoresistencia, espintrónica y catalíticas.⁷

En la actualidad, la modulación de estos materiales permite la generación de estructuras innovadoras, integrando fragmentos orgánicos e inorgánicos, comúnmente conocidos como perovskitas híbridas. En esta categoría de materiales híbridos, la estructura mantiene un arreglo tridimensional que incorpora cationes orgánicos en la posición de A,⁷ lo que permite la modulación de una variedad de moléculas orgánicas que influyen directamente en la dimensionalidad de la estructura octaédrica,⁶ y a su vez, producen propiedades novedosas. Sin embargo, es importante tener en cuenta el tamaño de los cationes, ya que, al integrar cationes de un tamaño más grande, la estructura cambia y facilita la conversión de una perovskita tridimensional a una bidimensional.

Diversos grupos de investigación han clasificado las estructuras de perovskita según la disposición del octaedro y del sitio A, dividiéndolas en cuatro tipos: las más comunes son las 3D (tridimensionales) y 2D (bidimensionales), seguidas por las 1D (unidimensionales) y 0D (cero dimensionales),¹¹ (ver Figura 6), las cuales se discutirán más adelante. Estas combinaciones innovadoras, amplían el estudio y las aplicaciones de estos materiales, por ejemplo, en dispositivos optoelectrónicos como las celdas solares, electrodos fotovoltaicos, láseres, fotodetectores, LEDs, así como en dispositivos nanoelectrónicos como los fotoeléctricos, termoeléctricos y de memoria, superconductores, baterías, pilas de combustible, catalizadores, interruptores resistivos y materiales sensores.^{8,13}

Entre los materiales híbridos más estudiados son los que contienen iones orgánicos como la metilamina (MA) y formamida (FA) en el sitio A.⁵ Estos materiales han sido utilizados de manera eficiente como materiales sensibilizadores en celdas solares fotovoltaicas, exhibiendo impresionantes propiedades de transporte de carga, llegando a ser tan estudiados en este

tipo de dispositivos que han superado hasta el 23% de eficiencia de conversión de energía, pero en periodos de vida relativamente cortos.⁴

Esta característica demostró que los materiales híbridos generan una excelente combinación entre las propiedades orgánicas e inorgánicas, debido a la variedad de las especies iónicas que pueden integrarse en los sitios A, B y X, obteniendo excelentes características semiconductoras como la alta movilidad de portadores de carga, amplias longitudes de difusión de portadores, banda prohibida (bandgap) ajustable y alto coeficiente de absorción, entre otros. Además, una ventaja clave es la simplicidad de sus métodos de síntesis, ya que pueden obtenerse y procesarse mediante técnicas de disolución de bajo costo, ^{4,5,14} algunos ejemplos se mencionan a continuación.

1.2. Síntesis de perovskitas híbridas

La síntesis de estos materiales está dividida en dos categorías, método descendente y método ascendente, conocidos generalmente como “top-down” y “bottom-up”, respectivamente.⁴ En la estrategia descendente comprende la fragmentación por medio de métodos físicos como los ultrasonidos o la trituración de los materiales de gran tamaño y su reducción mediante el método de molienda mecánica de bolas, además de los métodos químicos como la exfoliación química,^{4,5} mientras que para la estrategia ascendente se utilizan iones como materiales de partida, que forman partículas relativamente grandes y complejas mediante autoensamblaje.⁴

1.2.1 Metodología top-down

1.2.1.1. Método de plantilla

En esta estrategia, la obtención de materiales se caracteriza por conservar las formas y tamaños originales durante la síntesis del material nanoestructurado.^{5,15} Los pasos generales se describen a continuación:

-
-
- **Preparación de plantilla.** Generalmente, se utilizan cuatro tipos de plantillas: óxidos metálicos mesoporos, nanohilos de silicio mesoporoso, dióxido de silicio mesoporo y estructuras metálicas orgánicas; se prepara de manera que pueda formar un soporte adecuado para la formación de perovskitas.
 - **Depósito de precursores.** Los precursores de la perovskita se depositan sobre o dentro de la plantilla, mediante técnicas de deposición química en fase vapor, sol-gel o métodos de inmersión.
 - **Formación de perovskita.** La plantilla ayuda a guiar la formación de la estructura cristalina y puede influir en el tamaño y forma del material final.
 - **Caracterización.** Los nanocristales obtenidos se separan mediante centrifugación y secado; generalmente tiene tamaños en el rango de 2 a 200 nanómetros de diámetro, con estructuras 1D o 2D. Estos nanocristales exhiben una fotoestabilidad y estabilidad térmica excepcionales. A través de métodos de caracterización, se asegura que los materiales obtenidos cumplan con las propiedades deseadas, como la estructura cristalina, la pureza y las propiedades ópticas o eléctricas.

Este método ofrece varias ventajas como la reducción de defectos en los límites de grano, mejora la calidad de películas para su evaluación mediante fotoluminiscencia, favorece la preparación de plantillas directamente sobre sustratos, además un mayor control en el tamaño de estos mismos.^{5,15,16} Sin embargo, algunos inconvenientes en esta metodología son la limitada compatibilidad de sustratos, procesos complejos y costosos, reproducibilidad deficiente y limitaciones a escala.

1.2.1.2. Método de inyección en caliente

Esta metodología no requiere el uso de plantillas mesoporosas, pero sí implica el uso de altas temperaturas, atmósfera inerte y precursores nuevos como el ácido oleico u octadeceno que son utilizados como disolventes no coordinantes, así como bromuro de alquilamonio de cadena larga. Estos componentes permiten la generación de NC de perovskitas esféricas, cubos y plaquetas de dimensiones nanométricas que puede precipitarse,^{5,17,18} como se muestra en la Figura 3.

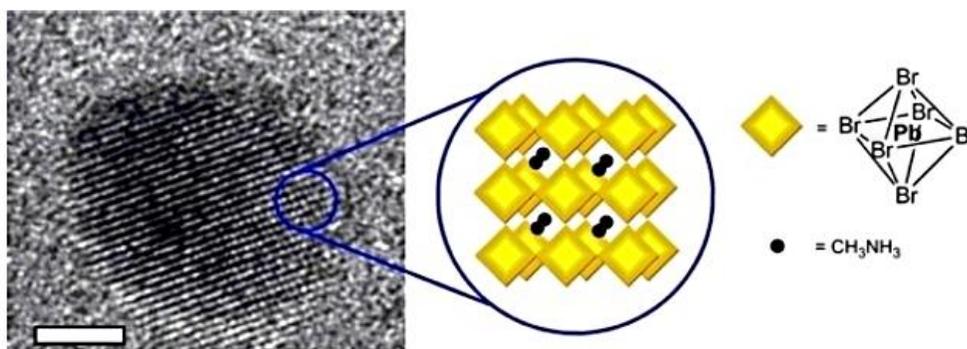


Figura 3. Imagen TEM de nanopartículas de perovskita (≈ 2 nm) y representación gráfica de octaedros MX_6 que comparten vértices, mostrando un confinamiento en las tres dimensiones cristalográficas.⁵

Este es uno de los métodos sintéticos más accesibles y de alto rendimiento,^{4,11} basándose principalmente en la siguiente secuencia:

- **Preparación de precursores.** A partir de solventes orgánicos, se preparan soluciones precursoras que suelen incluir sales metálicas, como haluros de plomo o estaño, y una fuente de haluro de una molécula orgánica o inorgánica.
- **Calentamiento e inyección.** La solución precursora se calienta a altas temperaturas en un reactor, posteriormente, se inyecta una solución que contiene una fuente de haluro adicional o un agente que

facilite la formación de nanoestructuras de perovskita. Dos parámetros fundamentales en la obtención uniforme de nanocristales es una inyección rápida y condiciones de reacción controlada.

- **Crecimiento de nanocristales.** A través de condiciones controladas de temperatura y atmósfera inerte, da como resultado la formación y el crecimiento de nanocristales.
- **Enfriamiento y recuperación de nanomateriales.** Tras la inyección, el sistema se enfría y los nanocristales formados se separan del solvente mediante técnicas de centrifugación.
- **Caracterización.** Los nanocristales se purifican y finalmente se caracterizan para determinar su estructura, tamaño, morfología y propiedades ópticas o electrónicas.

Las desventajas en este tipo de metodología es su alto costo por el uso de disolventes anhidros, además el uso de reactivos precursores debe de ser de alta pureza.¹¹ Por otra parte, se incluyen sustancias que se descomponen a altas temperaturas, o bien el uso de aditivos como el ácido oleico y octadeceno, que son perjudiciales para la obtención de buenas eficiencias, debido a sus cadenas largas de hidrocarburos que pueden interrumpir la cristalización adecuada de la perovskita.^{5,19}

1.2.1.3. Método de reprecipitación asistida por ligante

En comparación con los métodos anteriores, en este caso no requiere una plantilla mesoporosa ni altas temperaturas. En su lugar, basta con la incorporación de materiales de perovskita, lo que conduce a la precipitación de nanocristales. Se trata de un método sencillo y de bajo costo que favorece la cristalización de los materiales. Además, es altamente eficiente para la obtención de materiales a gran escala con propiedades óptimas de luminiscencia, y es muy utilizado para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos, como celdas solares y LEDs.⁵ A continuación, se describe el proceso de esta metodología:^{4,5,20}

- **Preparación de soluciones precursoras.** Se disuelven las sales de haluro deseadas, como el bromuro o yoduro de plomo II (PbBr_2 o PbI_2), en un disolvente polar adecuado, como *N,N*-dimetilformamida (DMF), acetonitrilo (ACN), butirrolactona (GBL), *N*-metilpirrolidona (NMP) o dimetilsulfóxido (DMSO).
- **Mezcla de soluciones.** La solución obtenida se agita vigorosamente para garantizar una distribución homogénea de los componentes. Esta etapa puede realizarse a temperatura ambiente o a temperaturas entre 30 y 60°C para mejorar la solubilidad. Posteriormente, se incorporan ligantes de cadena larga como la *n*-octilamina o ácido oleico, que controlan la cristalización mediante procesos cinéticos.
- **Formación de perovskita.** Finalmente, el material de perovskita cristaliza y precipita mediante centrifugación u otras técnicas de separación.

Esta estrategia es una alternativa más rentable en comparación a la de inyección en caliente, ya que permite la síntesis de compuestos en condiciones ambientales,^{21,22} y no requiere de equipos sofisticados; además, ofrece un mayor control sobre la composición y la estequiometría de la perovskita. Sin embargo, a pesar de su simplicidad, esta técnica presenta ciertas limitaciones. El uso de los disolventes polares como la DMF, dificulta su eliminación completa, lo que impacta negativamente en el rendimiento y estabilidad de los NCs y en la eficiencia de los dispositivos finales. Además, los rendimientos de producción suelen ser inferiores al 30%.^{5,21,22}

1.2.1.4. Método por deposición química de vapor

La deposición química en fase vapor (CVD), es un proceso en el cual uno o más precursores reaccionan para formar una sustancia volátil que se transfiere a la zona de deposición, bajo calentamiento.^{5,23} Este método es ampliamente utilizado para la producción de materiales aplicados en dispositivos láser, películas delgadas y nanomateriales. Durante el proceso,

los precursores químicos se introducen en una cámara en estado gaseoso, utilizando un flujo de gas inerte, como argón o nitrógeno.^{23,24} A continuación, se describe el procedimiento:

- **Precursores y transporte.** Dentro de una cámara, los precursores químicos como las sales de haluro y compuestos orgánicos son vaporizados y transportados al sustrato, teniendo en cuenta el control de la presión y temperatura, para garantizar que los precursores lleguen al sustrato en la fase gaseosa correcta.
- **Reacción en el sustrato.** Cuando los precursores llegan al sustrato, reaccionan químicamente para formar la capa de perovskita. La temperatura y el ambiente de la cámara son fundamentales para controlar la morfología y calidad de la capa formada.
- **Eliminación de subproductos.** Los subproductos de la reacción se eliminan de la cámara para evitar la contaminación del sustrato y la degradación de la capa de perovskita.

Es importante considerar que esta metodología permite un control preciso del espesor de las películas, logrando una alta uniformidad y pureza, lo cual es ideal para la producción en masa de dispositivos basados en perovskita.²⁴ Sin embargo, este método requiere de altas temperaturas, llegando hasta casi los 400°C, por lo que existen algunas restricciones en el uso de los materiales. Además, los equipos y el control de la humedad en el medio incrementan significativamente los costos del proceso.⁵

1.2.1.5. Método del reactor de microfluidos

Este método emplea un reactor de microfluidos, similar a la tecnología de impresión 3D, y se presenta como una técnica innovadora y versátil para reacciones de fase líquida, permitiendo un control preciso sobre la formación de materiales de perovskitas a nivel microescala.⁵ El funcionamiento del reactor se simplifica en los siguientes pasos: a través de microcanales, se integran los precursores de perovskita (microfluidos) y se mezclan de forma

mecánica de una forma rápida y homogénea, lo que favorece el control de la nucleación y el crecimiento de los cristales, así como el control dinámico de las estructuras.^{25,26}

Esta metodología, es particularmente útil para la fabricación de materiales con aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos, además es ampliamente utilizada en las industrias de biotecnología, farmacéutica e ingeniería química.⁵ Sus ventajas incluyen un control exhaustivo sobre el tiempo de experimentación y condiciones de reacción, como la temperatura y el flujo de reactivos, así como control sobre del tamaño y la morfología de los cristales.²⁷ Esto es crucial, ya que estas características influyen directamente en las propiedades ópticas y electrónicas de un material. Una vez establecidos los parámetros necesarios, la metodología permite una alta reproducibilidad establecida y la posibilidad de ajustar las condiciones de reacción para obtener materiales con propiedades específicas, asegurando resultados altamente repetibles.⁵ Aunque este método presenta varias ventajas, también limitan su aplicación en la síntesis, debido a varios factores, como el diseño de los microfluidos, lo cual requiere de un control riguroso, así como la configuración y optimización de sistemas controladores o piezas que pueden ser técnicamente complejos y costosos. Además, el mantenimiento y la reparación del equipo pueden resultar caros debido a la necesidad de materiales especializados y tecnologías de fabricación avanzadas. Asimismo, la formación prematura de nanocristales en los microcanales pueden causar obstrucciones, interrumpiendo el flujo y afectando la calidad del material.

1.2.2 Metodología bottom-up

1.2.2.1. Síntesis por ultrasonidos

Esta metodología es sencilla, eficaz, económica y respetuosa con el medio ambiente, además omite el uso del disolvente DMF, en comparación a las demás metodologías, obteniéndose productos finales que presentan una

mayor estabilidad, y con rendimientos de hasta un 20-30%.⁵ Este método se basa en la aplicación de ondas ultrasónicas a una solución que contiene los precursores de perovskita, facilitando también la nucleación y el crecimiento de los cristales.⁵ El proceso de síntesis se efectúa mediante cuatro pasos principales:

- **Solución precursora.** Se prepara una solución que contiene los precursores de perovskita como el haluro de plomo y un haluro orgánico.
- **Aplicación de ultrasonido.** La solución es sometida a ultrasonido con frecuencias que oscilan entre 20-40 kHz.
- **Nucleación y crecimiento de cristales.** Después de efectuarse el ultrasonido, se generan cavitaciones (formación de microburbujas) que facilita la nucleación rápida y uniforme para la generación de cristales de perovskita, así como su posterior crecimiento.
- **Recuperación y secado.** Los cristales generados se separan de la solución mediante precipitación y son llevados a secado. Posteriormente son caracterizados para determinar sus propiedades y puedan ser utilizados para diferentes aplicaciones.

En torno a las ventajas de esta metodología se encuentra el control y tamaño uniforme de los cristales, siendo excepcionales para aplicaciones optoelectrónicas; además, acelera la nucleación, elimina impurezas y defectos en los cristales y lo más eficiente, es el bajo costo.²⁸ Aunque esta técnica presenta varias ventajas de obtención de materiales, presenta algunas desventajas como el control limitado sobre la morfología y fases cristalinas, afectando las propiedades ópticas y electrónicas del material, por otra parte, a través de las ondas ultrasónicas pueden inducir a la descomposición térmica o química de los precursores sensibles al calor o condiciones extremas como los materiales a base de metilamonio que son inestables en condiciones térmicas. Dentro de esta metodología se requiere

de una precisión en el control de parámetros como la frecuencia, amplitud de ondas, duración ultrasónica y concentración de precursores, lo que conlleva a la formación de impurezas o productos no deseados cuando los parámetros no se ajustan de una forma correcta. Estas desventajas limitan también la escalabilidad debido a los factores control preciso en el proceso.

1.2.2.2. Molienda mecánica por bolas (mecanosíntesis)

La mecanosíntesis, también conocida como molienda mecánica o síntesis mecanoquímica, es una técnica que utiliza bolas que están hechas de materiales como el circonio y corindón, que están contenidas en un recipiente. Estas bolas pueden variar en tamaño, y su función principal es promover las reacciones químicas a través del suministro de energía mecánica mediante la rotación del recipiente que los contiene. Es importante tener en cuenta que los precursores sean de alta pureza para evitar la generación de impurezas, al mismo tiempo, garantizar una proporción estequiométrica precisa y considerar la adición de aditivos o dopantes. Posteriormente a través de fricción mecánica interna entre el cuerpo de la molienda y el material a moler, induce a las reacciones químicas entre los precursores, generando el material de perovskita sin salir de la fase sólida.⁵ En torno a las ventajas de este método se encuentra la ausencia de disolventes, reduciendo considerablemente el riesgo de contaminación, haciendo el proceso sustentable; además, no requiere de altas temperaturas, permite ajustar el tamaño de partículas a través del control de parámetros de molienda y genera materiales en una mayor proporción con propiedades ópticas ligeramente inferiores en comparación a la metodología LARP, sin embargo, algunas de las desventajas en esta metodología son los prolongados tiempos de reacción, posible contaminación a partir de los materiales de bolas o contenedores y la obtención de una morfología limitada.⁵

1.3. Aplicación de los nanomateriales híbridos de perovskita

Cada vez que se hacen más evidentes las propiedades ópticas y electrónicas únicas en los materiales de perovskitas, se han encontrado múltiples aplicaciones, por ejemplo en dispositivos semiconductores, debido a sus excepcionales propiedades únicas por separación de cargas, sin embargo, también son óptimos generadores de electricidad al juntar cargas y crear luz, siendo de mucha aplicación en dispositivos LEDs, celdas solares, láseres, fotodetectores y como canales semiconductores en transistores de capa delgada (TFT).⁴⁻⁶ A continuación, se dará una breve descripción de algunas de las aplicaciones más novedosas que en la actualidad son las más estudiadas.

1.3.1 Diodos emisores de luz

La generación de una fase cristalina de alta calidad libre de defectos, es una de las principales propiedades para lograr una alta eficiencia y óptimo rendimiento cuántico de fotoluminiscencia (PLQY), elevadas energías de enlace de los excitones y pureza en colores son las principales propiedades presentes en los materiales híbridos de perovskitas, dichas características son fundamentales para su aplicación en LEDs y campos de la electroluminiscencia.^{5,8} Generalmente la aplicación de estos materiales híbridos en LEDs son denominados como PeLEDs, cuya estructura se encuentra establecida a partir de un ánodo, una capa transportadora de huecos comúnmente el poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(sulfonato de estireno) (PEDOT:PSS), una capa de material emisor de perovskita, una capa transportador de electrones como los óxidos metálicos TiO₂ y ZnO, además de un cátodo.

1.3.2 Celdas solares

Uno de los éxitos más destacados y estudiados en la actualidad es la aplicación de MHP en dispositivos fotovoltaicos, como absorbentes de luz sintonizable a partir de su bajo costo de obtención. Además, se han logrado

rendimientos de eficiencias de conversión de energía de 22.1%, generando innovadoras aplicaciones en investigaciones optoelectrónicas en áreas como la química, física y materiales.⁶ Estos estudios generalmente están basados en la obtención de materiales coloridos y que pueden ser depositados en módulos flexibles en comparación a los materiales actuales de la industria. Hasta la fecha se han realizado modificaciones en torno a su estructura, dependiendo principalmente del tipo de propiedades que se requiera. Sin embargo, una de las desventajas que se siguen estudiando actualmente es la presencia de plomo en estas estructuras, lo que formula problemas de toxicidad durante la fabricación, implementación y eliminación del dispositivo. Por otra parte, la degradación del material cuando está sometido a condiciones de humedad, temperatura, radiación ultravioleta, costos de obtención y limitaciones tecnológicas, no hacen factibles su reproducción a gran escala.^{5,29} En este tipo de aplicaciones, es importante considerar dos factores, tolerancia t y octaédrico μ . El factor t relaciona las distancias entre los componentes A-X y B-X en un modelo idealizado de esfera sólida, ayudando a predecir la estabilidad cristalográfica. Para las perovskitas de haluro ($X = F, Cl, Br, I$), el factor determinante tiene valores de $0.81 < t < 1.11$ y $0.44 < \mu < 0.90$. Considerando valores puntuales entre 0.89-1.0, la estructura cubica es evidente, pero si los valores t son menores, hay generación de estructuras tetragonales u ortorrómbicas menos simétricas.²⁹

Actualmente, existen materiales con los parámetros mencionados previamente, por ejemplo las perovskitas híbridas con aplicación en dispositivos fotovoltaicos los cuales contienen el catión orgánico en la posición A, como el metilamonio con $R_A = 0.18$ nm, etilamonio con $R_A = 0.23$ nm y formamidinio con un R_A en el rango de 0.19-0.22 nm.²⁹ En el caso del anión X descrito como un halógeno, es muy usual encontrar al yodo ($R_X = 0.220$ nm), Br y Cl ($R_X = 0.196$ y 0.181 , respectivamente). Así mismo, para el catión B es el Pb ($R_B = 0.119$ nm) utilizado universalmente por el

favorecimiento de ideales banggap, eficientes absorbentes de luz, bajas densidades de trampa y eficientes longitudes de difusión, con una óptima procesabilidad en solución, sin embargo, presentan una estabilidad muy baja ante la luz y la humedad.^{29,30}

1.3.3 Láser

La configuración de un dispositivo laser consta de tres elementos: medio de ganancia, fuente de bombeo y cavidad óptica resonante. Los materiales híbridos son aplicados en el medio de ganancias de los láseres para lograr la inversión de población, debido a su larga longitud de difusión del portador, su gran energía de enlace del excitón y la alta eficiencia cuántica. En este proceso, las partículas se excitan desde un estado de baja energía a un estado de alta energía para lograr la inversión de población mediante la fuente de bombeo. La cavidad óptica resonante selecciona un haz de radiación, y es estimulada con la misma frecuencia y dirección para ganar continuamente en la cavidad, logrando así la emisión láser.⁵

1.3.4 Fotodetector

Debido a que los materiales de perovskita presentan elevada movilidad de portadores de carga y una fuerte absorción de luz, 10 veces superior a la de los colorantes orgánicos, los convierte en candidatos prometedores en fotodetectores. Las principales aplicaciones son en fotodetectores de película fina a través de ultravioleta visible. Estos dispositivos deben tener una elevada capacidad a la respuesta de la luz UV, un rechazo de la luz visible y una correlación lineal fotocorriente-potencia óptica. Es importante mencionar que su simplicidad estructural, el bajo costo de fabricación y el funcionamiento a baja temperatura también son esenciales para su uso en aplicaciones comerciales.³¹ Las características principales en este tipo de fotodetectores deben comprender la transparencia a la luz ultravioleta, que sean de fácil fabricación, fuerte absorción de luz, alta movilidad de portadores de carga, estabilidad en el aire, pocos defectos y bipolaridad.³¹

1.3.5 Fotocatálisis

Los materiales cristalinos de perovskita han sido ampliamente estudiados debido a sus propiedades de estabilidad, alto rendimiento cuántico de fotoluminiscencia, por sus amplios espectros de absorción que abarca el rango de luz visible para una óptima aplicación, tomando en cuenta la siguiente analogía “fuente solar + catalizador → ambiente limpio”, se han desarrollado estos materiales para mejorar la eficiencia de conversión solar, pero en particular que pueda captar toda la gama de fotones de luz visible. Las perovskitas se consideran fotocatalizadores prometedores, debido a su eficiente rendimiento foto catalítico, simplicidad estructural y flexibilidad.⁹ Otros aspectos que se deben incluir en este tipo de materiales es la estabilidad del material, un óptimo rendimiento cuántico de fotoluminiscencia, band gap ajustable, bajo costo de producción y procesabilidad química.⁹

1.4. Estructuras de perovskitas

El estudio de la sustitución de cationes en las estructuras de perovskita ha sido ampliamente explorado; sin embargo, la formación de nanocristales sigue presentando un desafío debido a las restricciones impuestas por los radios iónicos de las cationes involucrados.³² Actualmente, se han identificado diversas configuraciones químicas dentro de las estructuras híbridas de perovskita, siendo las más estudiadas y comunes las perovskitas tridimensionales (3D), que se obtienen típicamente a altas temperaturas.⁶ Estos materiales están formadas por iones primarios y conservan una estequiometría ABX_3 y se clasifican en dos grupos principales: perovskitas inorgánicas y perovskitas híbridas.

En las perovskitas inorgánicas, el catión A suele ser monovalente, con elementos como cesio o rubidio, mientras que el catión B es divalente y puede estar representado por plomo, estaño o germanio. Por su parte, el anión X corresponde a haluros como el cloro, bromo, yodo o combinaciones de estos. En el caso de las perovskitas híbridas, el catión A es reemplazado

por compuestos orgánicos como metilamonio o formamidinio.⁴ Para la estabilidad de estos materiales, es crucial considerar los radios atómicos de los cationes y aniones, ya que estos influyen en la capacidad de la molécula para girar alrededor de su centro de masa. La Tabla 2 muestra los radios iónicos efectivos más utilizados en la síntesis de materiales de perovskita.³³

Tabla 2. Radios iónicos efectivos de cationes y aniones utilizados en la síntesis de materiales de perovskita.

CATIÓN	Radio efectivo $r_{A,eff}$ (pm)
Amonio	146
Hidroxilamonio	216
Metilamonio	217
Hidracinio	217
Azetidinio	250
Formamidinio	253
Imidazolio	258
Dimetilamonio	272
3-pirolinio	272
Etilamonio	274
Guanidinio	278
Tetrametilamonio	292
Tiazolio	320
Piperazinio	322
Tropilio	333
Dabconium	339
ANIÓN	Radio efectivo $r_{A,eff}$ (pm)
Fluoruro	129
Cloruro	181
Bromuro	196
Yoduro	220

Al conocer cada uno de estos radios efectivos, se puede considerar la determinación de las diferentes estructuras y estabilidad, a través del factor de tolerancia de Goldschmidt (t). Tomando como referencia a las perovskitas con fórmula química ABX_3 se considera el radio iónico (r_i) de los iones A (r_A), B (r_B) y X (r_X), obteniéndose la siguiente ecuación:^{12,14,29,34}

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2} (r_B + r_X)}$$

Cuando el valor t se encuentra en el intervalo 0.76-1.13 las estructuras 3D son estables, no omitiendo, otras estructuras relacionadas, que pueden ser estables fuera de este rango.^{4,6} Bajo este parámetro, solo un número limitado de cationes como Cs, MA y FA son utilizados para la estabilidad estructural, así mismo, existen otros candidatos estudiados que son pequeños como Na, K y Rb o demasiado grandes como imidazolio, etilamonio y guanidinio.⁴

Típicamente el valor t entre 0.81 a 1.11 es correspondiente a una estructura cúbica de lo contrario la estructura es distorsionada o incluso se destruiría.¹¹ Las estructuras hexagonales se confirman cuando $t > 1$, mientras que las estructuras tetragonales u ortorrómbicas de menor simetría se forman cuando t tiene un rango de 0.89 a 1.0, mientras que la formación de no perovskitas se forman cuando $t < 0.8$.^{6,11} A continuación, la Figura 4 muestra un gráfico acerca de los radios iónicos A y X que relacionan la formalidad de los MHP para la familia más común de los compuestos Pb y Sn, además, se muestran los radios iónicos aproximados de F^- , Cl^- , I^- y Br^- , así como los cationes más comunes del sitio A como Cs, MA y FA los cuales están marcados a lo largo de la ordenada y la abscisa, respectivamente.⁶

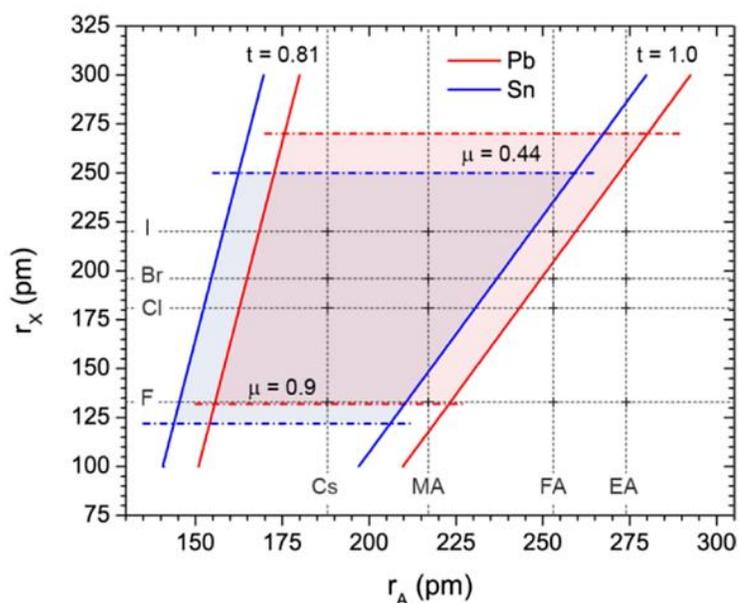


Figura 4. Estabilidad de perovskitas 3D de haluro de plomo (rojo) y estaño (azul) en función de los radios iónicos del catión del sitio A y del anión haluro. Las líneas continuas y discontinuas, en azul y rojo, delimitan los límites de la tolerancia y los factores octaédricos, respectivamente.⁶

Como se ha mencionado anteriormente, es importante señalar que el factor de tolerancia para radios iónicos presentan la condición necesaria para la estructura de la perovskita; sin embargo, existen otras consideraciones como las preferencias de enlace/coordinación de los iones metálicos implicados, que influyen significativamente en la química estructural; así mismo, el equilibrio de cargas entre los átomos que conforma la estructura, es decir, si el catión “A” es de carácter monovalente, el catión “B” debe ser divalente, mientras que para un halógeno “X” todos los sitios están totalmente ocupados.³³

Otro parámetro importante para definir la estabilidad de las perovskitas es a través del factor octaédrico, $\mu = r_B/r_X$, y es dependiente de los radios de los iones de B y X, teniendo en cuenta el rango de estabilidad que se encuentra en 0.442 y 0.895, que junto con el factor de tolerancia, predice la formalidad

de la perovskita con estructura 3D. Estas restricciones determinan si el conjunto de iones “A”, “B” o “X” pueden formar la estructura de perovskita que implica una red de octaedros [BX₆], como se ha discutido previamente.^{4,6,11,14} El gráfico anterior (Figura 4) especifica concretamente las intersecciones que pueden utilizarse para predecir si es probable que se produzca una perovskita con sus respectivas tolerancias y componentes específicos. Si la intersección se encuentra dentro de los límites de formación que están señaladas con las regiones sombreadas, se favorece la estructura perovskita, mientras que, si se encuentra fuera de ella, se producen otros motivos.⁶

Otros factores de tolerancia que se han tomado en cuenta para la formalidad de las estructuras de perovskitas, en torno a las modificaciones de la tolerancia clásica y factores octaédricos son cationes moleculares no esféricos en el sitio A y la electronegatividad reducida de los haluros.⁶

Por otra parte, la Figura 5 muestra los factores de tolerancia que en la actualidad se utilizan para predecir la estabilidad de nuevas combinaciones posibles de perovskitas, las cuales se encuentran unidas principalmente mediante enlaces iónicos, permitiendo la generación de compuestos altamente cristalinos con fases tetragonales u ortorrómbicas a bajas temperaturas, confirmadas mediante difracción de rayos X,^{4,6} además, más allá de los compuestos tridimensionales que se han comentado, las tolerancias superiores que el catión A, es de interés, debido a las propiedades novedosas que se pueden obtener. La Figura 5, también muestra las configuraciones estructurales en los compuestos de perovskita que pueden mantener, por ejemplo, una estructura en capas con octaedros encadenados son clasificados unidimensionales (1D) y octaedros aislados como cero dimensionales (0D), los cuales son análogos importantes de las estructuras 3D que presentan propiedades optoelectrónicas distintivas.

Aunque las modificaciones químicas pueden dar lugar a materiales con una composición y estructura casi idénticas, las propiedades como el bandgap, energías de excitones y conductividades pueden diferir, convirtiéndose en materiales de baja dimensión con aplicación prometedora en dispositivos optoelectrónicos.⁶

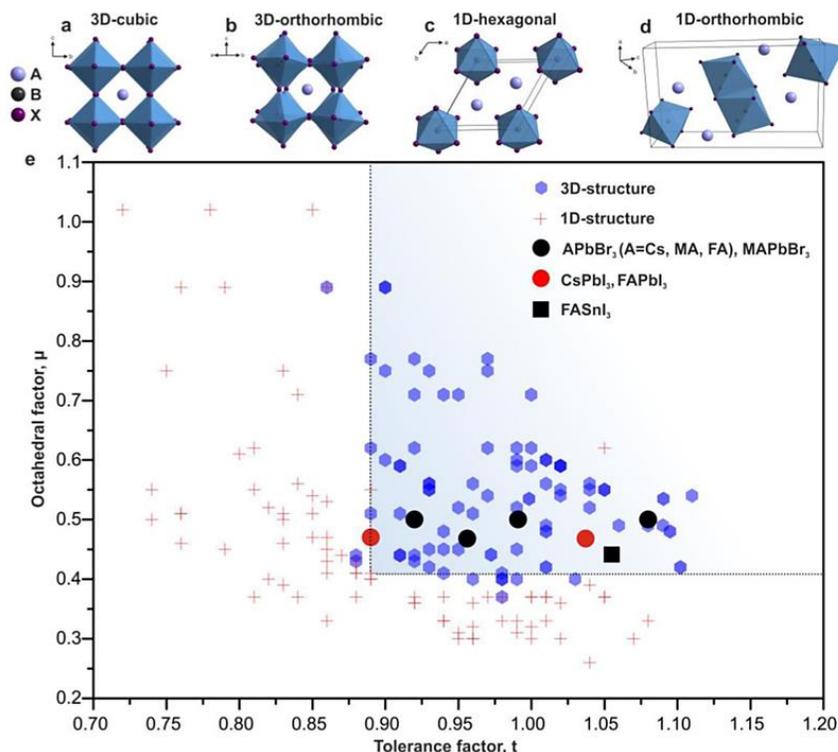


Figura 5. Representaciones estructurales de perovskitas: (a) estructura cúbica 3D; (b) estructura ortorrómbica 3D distorsionada; (c) estructura unidimensional (1D) con red hexagonal; (d) estructura ortorrómbica 1D. El área en azul claro indica la región de los compuestos estables.⁴

Convenientemente, se han explorado múltiples configuraciones de estos materiales y se ha mencionado que una óptima estequiometría y solubilidad pueden estabilizar las perovskitas 2D y 3D. Estas características son importantes a partir del número de capas inorgánicas que van desde una

configuración $n=1$ con láminas semiconductoras únicas altamente confinadas, hasta $n>1$; además se ha demostrado la existencia de híbridos 2D/3D mixtos los cuales son más resistentes a la humedad que las perovskitas 3D puras, aunque aún existe varios factores que determinen la universalidad de esta configuración.⁶

1.5. Fases de perovskitas: tridimensional (3D), dimensional (2D), cero dimensional (0D) y doble perovskita.

En términos generales, las estructuras cristalinas de perovskitas se pueden encontrar de dos maneras, la más estudiada es la tetragonal, mientras que la segunda aparece en estructuras en placas.³⁰

Las diferentes estructuras que se pueden encontrar en este tipo de materiales son correspondientes a la disposición atómica. Se habla de una estructura 3D cuando los octaedros BX_6 comparten iones X con los adyacentes en direcciones tridimensionales, curiosamente estas estructuras son bastante rígidas, poseen una notable capacidad de ajuste estructural y de composición.¹¹ Al modificar los cationes orgánicos en una perovskita 3D, se generan novedosas estructuras 2D en función del tamaño de los iones, éstas pueden considerarse como Ruddlesden-Popper (RP) con un fórmula química general de $L_2A_{n-1}B_nX_{3n+1}$, donde L es un catión grande (principalmente cationes de gran tamaño o de cadena larga), X es un haluro y n es un número entero que indica el número de capas octaédricas de haluro metálico entre las dos capas de catión L .^{8,11,14} Cuando el BX_6 se conecta con los aniones X compartidos sólo en el plano 2D, se forma un cristal de perovskita 2D. Como un caso similar la conexión de los octaedros BX_6 la conexión de los aniones X son compartidos en el plano 1D, representando un cristal de perovskita 1D. Además, existen octaedros BX_6 separados por un exceso de átomos A sin ninguna conexión entre sí,

denominándose como cristales de perovskita 0D; las diferentes conexiones descritas, se puede observar en la Figura 6.^{4,11,14,33}

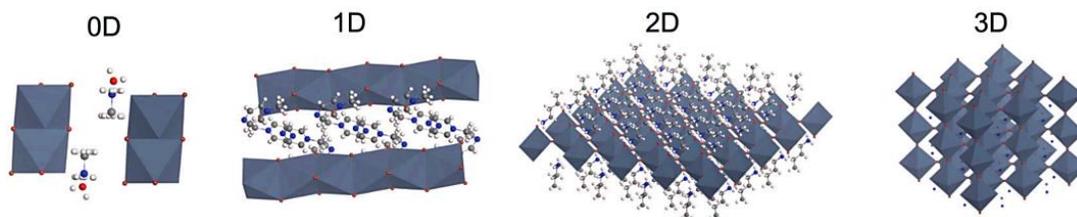


Figura 6. Representación de las diferentes estructuras de perovskita en función de la disposición atómica de los octaedros BX_6 .¹⁴

En la Figura 7, se muestra representaciones esquemáticas acerca de las diferentes estructuras que se pueden obtener, tomando en cuenta el patrón de estructuras estabilizadas (secciones superiores) y las direcciones en las que cortan la estructura tridimensional (secciones inferiores). Como se ha mencionado con anterioridad, es importante tener en cuenta los átomos que integran los materiales híbridos, desde el catión orgánico “A” que incluyan grupos terminales y que puedan interactuar de forma iónica con su subestructura inorgánica aniónica, pero sin que intervenga con los componentes inorgánicos “B” y “X”.³³ Otros factores que son importantes mencionar es la elección del metal, dando características de rigidez a la estructura. Al tomar en cuenta estas características descritas, permiten esclarecer y dar un cierto grado de control sobre las propiedades y estructuras finales que se pretenden diseñar, esto, a partir de los cationes orgánicos e inorgánicos que se integran en el ensamblado de las perovskitas, además de la estequiometría de la reacción, lo que influye en la orientación de las estructuras resultantes.³³

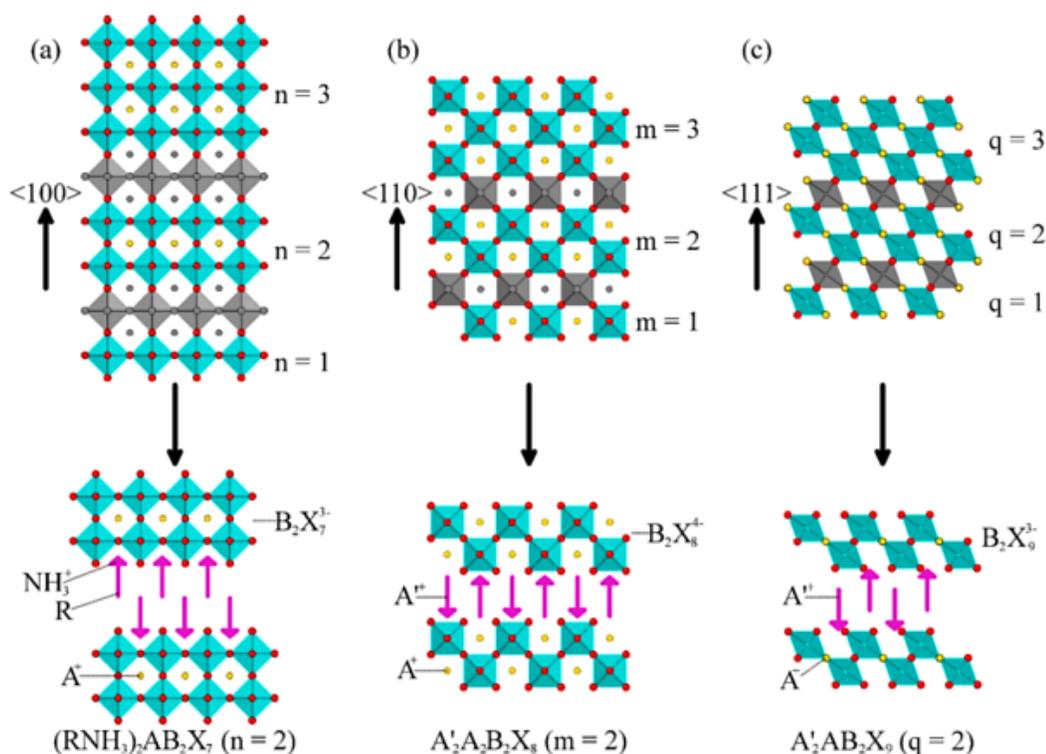


Figura 7. Representación esquemática de estructuras de perovskita híbrida: (a) Compuestos laminados con orientación $\langle 100 \rangle$, con capas apiladas (n), (b) Cortes en $\langle 110 \rangle$ con estructuras 1D ($n=1$) y 2D ($n>1$), y (c) estructuras con orientación $\langle 111 \rangle$ con formación de estructuras 0D. En todos los casos las capas están separadas por cationes orgánicos grandes.³⁵

Las perovskitas que presentan una orientación $\langle 100 \rangle$ son obtenidas mediante una disposición ordenada del componente B dentro de la estructura 3D de la perovskita. A partir de esta orientación, los compuestos son catalogados de un tipo 2D, siendo estos los más estudiados debido a su favorable distribución estructural, que mejora la estabilidad y facilita su procesamiento.³³ En estos materiales, los radicales alquílicos (R-) más utilizados corresponden a cationes orgánicos primarios, ya sean monoamoniados o diamoniados, los cuales pueden anclarse a la red inorgánica de la perovskita. Esta característica ha permitido estudiar las transiciones estructurales y ópticas mediante diversas técnicas

espectroscópicas. Es importante mencionar que las propiedades a obtener, son dependientes de la cadena orgánica y de la naturaleza del catión de metal B, la temperatura de obtención y el orden de transiciones que se pueden generar.³³

Por otra parte, se han identificado perovskitas con una orientación (111), las cuales presentan segmentos de cadena de tipo 0D. Estos compuestos son menos comunes en comparación con aquellas de orientación (100), típicamente clasificadas como estructuras 2D. Así mismo, se han reportado compuestos con grupos estructurales aislados, correspondientes a una configuración 1D, asociados a una orientación (110). La Figura 8 ilustra un ejemplo representativo de cada una de las estructuras mencionadas.

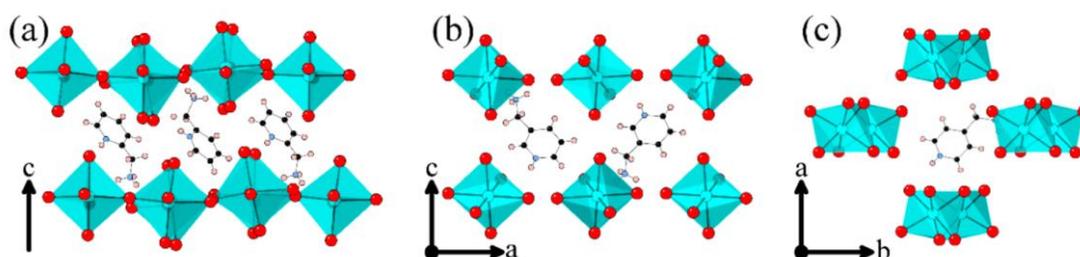


Figura 8. Ejemplos de estructuras cristalinas de compuestos de perovskita: (a) estructura cristalina con una orientación (100), característica de materiales de tipo 2D; (b) estructura con orientación (111), correspondiente a compuestos de tipo 0D; y (c) estructura con orientación (110), donde los octaedros forman cadenas con capas inorgánicas características de materiales 1D. En las representaciones se muestran únicamente algunos cationes orgánicos.³⁵

Actualmente, se han descrito varios tipos de estructuras en materiales cristalinos de perovskitas, como se muestra en la Figura 9, las cuales han sido investigadas ampliamente, lo que ha impulsado el estudio de estos compuestos. A continuación, se mencionará algunas características que se pueden encontrar en cada una de estas estructuras.

La Figura 8a y b se refiera a una estructura cúbica o pseudocúbica, mientras que en la figura 9c las estructuras están completamente desacopladas en todas las dimensiones y los iones de haluro ya no se comparten entre ellas generándose una fase 0D. Así mismo, se han estudiado las perovskitas en capas de poliedros $[Pb_2X_5]$ (Figura 9d) o alternadas de manera que los octaedros comparten esquinas $[PbX_6]$ y cationes voluminosos como se observa en la figura 9e. Otras estructuras no tan comunes como la Figura 9f, se caracteriza por su celda unitaria que contiene cuatro octaedros en las esquinas y en los centros de la cara con ocho cationes intersticiales tetragonales. La Figura 9g muestran perovskitas denominadas “dobles” que generan sistemas cuaternarios, al sustituir al átomo de plomo por iones metálicos divalentes del mismo grupo IV como Sn o Ge, además la Figura 9h muestra estructuras con grupos aislados, cada uno formados por dos octaedros que comparten caras, mientras que para la Figura 9i muestra compuestos en capas que comparte esquinas con 3 octaedros.⁴

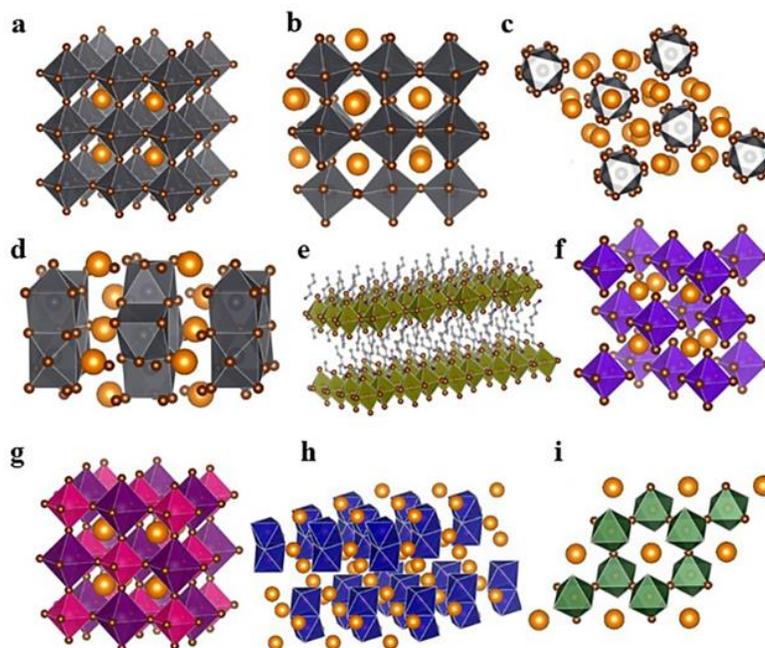


Figura 9. Representación esquemática de las estructuras de perovskitas que se han investigado hasta la actualidad, fases y fórmulas características de cada una de ellas. (a) fase cúbica 3D (ABX_3); (b) fase pseudocúbica 3D (ABX_3); (c) fase 0D (A_4BX_6); (d) fase 2D (AB_2X_5); (e) fase 2D (A_2BX_4); (f) fase 0D (A_2BX_6); (g) fase 3D ($A_2B+B^{3+}X_6$); (h) y (i) fase 2D ($A_3B_2X_9$).⁴

1.6. Estructura electrónica

Una característica fundamental en las perovskitas de haluro es la presencia de iones con configuración electrónica ns^2 , lo que influye directamente en las propiedades electrónicas, dieléctricas y en la formación de defectos estructurales.⁸ La incorporación de moléculas orgánicas en estas estructuras, genera efectos de confinamiento dieléctrico, fenómeno físico que surge a partir de la diferencia de las constantes dieléctricas entre los componentes orgánicos e inorgánicos. Este fenómeno optimiza la energía de enlaces de los excitones, incrementa la fuerza oscilatoria y prolonga el tiempo de vida excitónico.⁶

Estas propiedades son indispensables para determinar las diferentes aplicaciones de estos materiales en múltiples áreas de estudio. Entre las propiedades electrónicas más estudiadas se encuentran la optimización del band gap y la densidad de estados del material.⁶ Por ejemplo, la reducción del band gap ha sido relacionada con una disminución en la dimensionalidad estructural.³³ Esto puede explicarse por la eliminación del catión metálico “B”, lo cual incrementa la interacción iónica entre los sitios “A” y “X”, cuya diferencia de electronegatividad es significativa.³³ En el estudio del band gap, se ha identificado los efectos Jahn Teller de segundo Orden (SOJT) en los cationes presentes en perovskitas híbridas. Estos efectos, junto con las distorsiones de los octaedros BX_6 , permiten predecir las estabilizaciones del HOMO y una desestabilización en el LUMO, lo que conlleva a una reducción del band gap.³³ Esta propiedad hace que las perovskitas de haluro sean materiales altamente prometedores en optoelectrónica, particularmente aquellas con centros metálicos del grupo principal, que exhiben una fuerte absorción óptica y luminiscencia, características esenciales para semiconductores eficientes.⁶

La estructura electrónica de las perovskitas está fuertemente influenciada por la naturaleza del metal B. Por ejemplo, los materiales que contienen Pb(II), con su configuración electrónica $d^{10}s^2p^0$, exhiben el efecto “par inerte”, lo que significa que su estado de oxidación es dos unidades menor que el esperado para su grupo de valencia. Este efecto puede inducir una estereoquímica activa del par solitario de electrones, favoreciendo la formación de estructuras asimétricas. Sin embargo, existen excepciones en compuestos que contienen centros metálicos idénticos con estados de oxidación similares, estos pueden mostrar o no, signos del par solitario como un efecto estereoquímicamente activo. Por ejemplo, el $Pb(II)s^2$ cristaliza en la estructura no distorsionada, mientras que el $Pb(II)p^0$ adopta una estructura distorsionada.⁶

Otras características en estos materiales para obtener eficientes propiedades radican en el catión A, que desempeña un papel crucial en la estabilidad física y estructural del material, funcionando como un contraión que equilibra la carga. Su tamaño influye en la orientación de la red octaédrica y en la estructura electrónica.⁶

Generalmente, los compuestos que contienen un sitio A pequeño, exhiben volúmenes de celdas reducidos y por consiguiente un band gap pequeño.⁶ No obstante, el tamaño del catión A no es el único factor determinante en las propiedades optoelectrónicas, ya que las interacciones B-X también desempeñan un papel clave en la modulación del band gap y en la respuesta óptica del material.⁶

1.7. Nanomateriales de perovskita y aplicaciones nanotecnológicas

En los últimos años, la investigación y síntesis de nanocristales de perovskita han cobrado gran relevancia debido a su capacidad de modificar estructuralmente el material mediante la integración de ligantes orgánicos. Estos ligantes actúan como estabilizadores estructurales, permitiendo un crecimiento controlado de los cristales en el rango nanométrico y reduciendo defectos superficiales.⁴

La síntesis de estos nanocristales ofrece la posibilidad de ajustar con precisión su tamaño y la forma, facilitando la generación de partículas con propiedades estructurales, ópticas, electrónicas, magnéticas o catalíticas innovadoras.³² En este contexto, los nanocristales de perovskita pueden adoptar diferentes morfologías, similares a otras nanoestructuras ampliamente estudiadas, como nanoplaquetas (NPL), nanoláminas (NS), nanocables (NW) y puntos cuánticos (QD)⁴.

Entre estas estructuras, los puntos cuánticos han despertado un interés particular en la comunidad científica, no solo por sus diversas aplicaciones, sino también por el reconocimiento que recibieron en el año 2023, cuando

Moungi Bawendi, Louis Brus y Alexei Ekimov fueron galardonados con el Premio Nobel de Química por su descubrimiento y síntesis de estos materiales.³⁶

Este hito ha impulsado significativamente el desarrollo de la nanotecnología, ya que estos materiales exhiben propiedades extraordinarias cuando son diseñados y manipulados a escala nanométrica mediante procesos físicos, químicos y biológicos.¹ El objetivo principal es aprovechar las ventajas emergentes a nivel atómico y molecular. En este sentido, las nanopartículas, han despertado un gran interés debido a su rentabilidad y su amplia gama de aplicaciones en campos como la medicina, donde han sido utilizadas en la administración de fármacos, la ingeniería de tejidos, la obtención de imágenes celulares y el desarrollo de biomarcadores.² Además, la síntesis verde y sustentable de estas nanopartículas ha cobrado relevancia, ya que permite minimizar o eliminar el uso de reactivos químicos tóxicos, reduciendo así el impacto ambiental asociado a su producción.³ Como resultado, se han publicado numerosos estudios acerca de la síntesis y caracterización de nanopartículas a partir del carbono, un elemento abundante en la tierra y esencial para la generación de nanomateriales (NMs) con propiedades de alotropía.^{2,37} Este fenómeno es especialmente relevante en los puntos de carbono (CDs)^{38,39} e involucra diversas nanoestructuras como nanotubos de carbono (CNT),⁴⁰ nanocompuestos de grafeno (GNS),³ puntos cuánticos de grafeno (GQDs),^{41,42} puntos poliméricos (PDs)^{43,44} y puntos cuánticos de carbono (CQDs).^{2,45,46} Cabe destacar que estos NMs presentan una variación mínima en sus propiedades ópticas; incluso sus estados superficiales son tan similares que las diferencias entre ellos se reflejan principalmente en su estructura interna intrínseca.⁴⁵ Esta particularidad ha motivado investigaciones para comprender y optimizar sus aplicaciones en diversas áreas tecnológicas y científicas.

1.8. Nanomateriales de puntos cuánticos de carbono (CQDs)

Particularmente, los CQDs se han convertido en un material sofisticado, debido a su excepcional biocompatibilidad, excelentes propiedades fisicoquímicas y principalmente, su propiedad única de fotoluminiscencia (PL), altamente sintonizable.^{41,47,48}

Sin embargo, esta propiedad óptica de PL es un tema de debate, sugiriendo múltiples mecanismos para su explicación. Algunos grupos de investigación mencionan que esta propiedad es debido a la distribución de tamaños de los CQDs (efecto de confinamiento cuántico), además a las diferentes trampas emisivas en su superficie y por recombinaciones radiactivas de excitones.^{48,49} Asimismo, mencionan que la alta concentración de hibridación C-sp², pueden considerar las transiciones de banda prohibida referidas a los dominios π conjugados y algunos defectos en las estructuras de los CQDs permitiendo la PL,⁴⁸ por otro lado, han mencionado que el aumento de esta propiedad se logra a través de la reducción química, modificando y elevando el número de defectos de carbono de tipo sp³.⁵⁰ Estas características se observan cuando los CQDs se encuentran bajo la irradiación de luz visible, adquiriendo características antioxidantes y produciendo especies reactivas de oxígeno (ROS) como el oxígeno singlete y radicales hidroxilos.⁵¹ Los CQDs ofrecen potenciales propiedades como la solubilidad en agua, alta fotoestabilidad, baja toxicidad, amplios espectros de absorción, altos rendimiento cuánticos, prolongados tiempos de vida fluorescente, resistencia al fotoblanqueo, y una importante biocompatibilidad química, haciendo que sea un material de interés en diversos grupos de investigación científica.⁵¹⁻⁵⁵ Estas oportunas propiedades han sido de utilidad en múltiples aplicaciones analíticas como las fotocatalíticas, fisicoquímicas, fotoluminiscentes, ópticas, optoelectrónicas, electrónicas, biodetección, bioimágenes, administración de fármacos, diodos emisores de luz y dispositivos de almacenamiento.⁴⁶⁻

48,53,54,56-58

Por lo tanto, los CQDs se han considerado la próxima generación de NMs ecológicos debido a su contribución en las numerosas aplicaciones potenciales mencionadas anteriormente.⁵⁶ Otra ventaja en este tipo de NMs es su obtención a partir de variados materiales de bajo costo, como el grafito en polvo, varillas de carbono, nanotubos de carbono u hollín de vela,⁴⁰ clasificándolos como materiales de carácter sustentable. Sin embargo, la mayoría de estos materiales tradicionales, integran elementos de metales pesados de los grupos periódicos II-VI o III-V, situación alarmante debido a su posible toxicidad.^{53,59} Asimismo, el uso de grandes cantidades de ácidos fuertes, altas temperaturas, largos y tediosos procesos de obtención, crean problemas para su aplicación.^{49,60} Frente a esta situación, se han propuesto variadas rutas de obtención de CQDs, que permitan obtener innovadoras propiedades ópticas, fisicoquímicas y electrónicas. La mayoría de las metodologías, están relacionadas con la oxidación, la cual se ha convertido en lo más utilizado⁴⁶ como una técnica sofisticada, debido a las ventajas de bajo costo, fácil procesamiento, alto rendimiento y eficaz reproducibilidad,^{56,61} en comparación a las diferentes metodologías como ablación por láser sobre materiales a base de carbono,^{49,50} método hidrotérmico,^{44,62} ultrasonidos, método químico húmedo, descarga de arco y microondas, los cuales, requieren de procedimientos complicados y condiciones muy rigurosas.^{37,56,59,60,63}

Por consiguiente, la electrosíntesis ha sido una metodología inédita, la cual emplea múltiples materiales como electrodos (tales como varillas de grafito, nanotubos de carbono, pasta de carbono, fibra de carbono, láminas de carbono) en soluciones electrolíticas. Esta técnica posibilita la obtención de CQDs con diferentes propiedades relacionadas con los estados de su superficie, reducción en la citotoxicidad y mayor rendimiento en PL.⁵⁶ Una ventaja significativa de la electrosíntesis es su capacidad para modular parámetros experimentales, monitorear la corriente inducida en la reacción,

obtener NMs en tiempo real a temperatura ambiente y en menos pasos. Esto permite estudiar de manera más eficiente las propiedades de los CQDs y establecer indicadores clave durante su síntesis.⁶¹ Cabe señalar que las propiedades estructurales y ópticas, así como el tamaño de los CQDs, obtenidos, depende en gran medida del método de síntesis empleado.^{2,41,51,61}

1.9. Estructura y propiedades de los CQDs

Se ha reportado que los CQDs poseen una forma esférica o cuasiesférica^{41,59,61} con tamaños inferiores a 10 nm,^{51,60,64} clasificado como material cero dimensional^{53,59} y con estructura de carbono sp², además, algunos estudios sugieren la existencia de una estructura tipo diamante formada por carbonos sp³ con una red cristalina evidente, distancias típicas entre capas de aproximadamente de 0.34 nm⁵⁹ correspondiente al espaciado (002) del grafito cristalino⁵⁶ y carencia de band gap, permitiendo la fluorescencia.^{41,48} Los CQDs presentan absorción óptica en la región UV-vis entre 230 y 360 nm,^{40,41} incluso se pueden ajustar en la longitud de onda de emisión, pasando de una longitud de onda azul al rojo, a través de la modificación del tamaño de la partícula,^{41,57,60,65} además, poseen carbonización completa y grupos funcionales que contienen oxígeno en la superficie^{59,61,66} como residuos de carboxilo, hidroxilo, epóxidos y carbonilo, dando lugar a una excelente solubilidad en agua y fácil acoplamiento con otros materiales, sin separación de fases.^{40,41,56,67,68} Sin embargo, es necesaria una intensa investigación respecto a la inmunotoxicidad, biodistribución y biointeracciones para su aplicación en el estudio de imágenes ópticas.⁶⁹ Varios grupos de investigación, han dedicado múltiples esfuerzos para el desarrollo de NMs fotoluminiscentes, sustentables y libres de metales pesados, proporcionando información necesaria para el diseño, construcción y combinación de una amplia gama de consistencias, respecto a la composición y funcionalidad a nivel nanoescala. Idealmente para la generación de estos NMs es que sean agentes de formación de imágenes

brillantes, no tóxicos, biocompatibles y estables al fotoblanqueo,⁵⁷ que ofrezcan características extraordinarias para diagnósticos terapéuticos con aplicaciones en imágenes ópticas, imágenes por resonancia magnéticas (MRI) y resonancia de plasmones de superficie (SPR),⁷⁰ haciendo de ellos un modelo de “medicina personalizada”, con características y criterios de la terapia moderna,⁴⁷ como es el caso de los liposomas.

1.10. Liposomas

Los liposomas son estructuras esféricas submicrónicas, fueron descubiertas en Inglaterra a principios de los años 60,⁷¹⁻⁷⁴ son utilizadas como un modelo de membranas para estudiar funciones biomoleculares. Su estructura esta compuestas por bicapas lipídicas que rodea un núcleo acuoso por consecuencia de su naturaleza anfifílica; su composición simple, biocompatibilidad y preparación con agentes orgánicos a partir de colesterol, esfingolípidos, glucolípidos, ácidos grasos de cadena larga e incluso proteínas de membrana,^{75,76} los convierten una excelente estrategia para descartar problemas de toxicidad, incluso mantienen su actividad biológica con características biodegradables, biocompatibles, capacidad de absorción y no inmunogénicas por naturaleza. La configuración estructural de estos sistemas integran una cabeza hidrófila polar con característica zwitteriónica o cargado negativamente, y dos cabezas hidrófobas apolares (ver Figura 10).⁷⁷⁻⁷⁹ Cuando son dispersadas en soluciones acuosas, forman espontáneamente una estructura cerrada, en donde la cabeza polar interactúan con el medio acuoso, estabilizando la estructura (debido a la presencia de los enlaces de hidrógeno),⁷⁴ mientras que las cadenas alifáticas permanecen juntas e interactúan entre sí, fortaleciendo a la estructura debido a las fuerzas Van der Waals.^{71,73,74,79} La importancia de estos sistemas es que permite la encapsulación activa, durante su proceso de formación, los materiales hidrosolubles pueden permanecer en la cavidad acuosa, mientras que los materiales hidrófobos pueden quedar atrapados en la bicapa

lipídica.⁷⁰ La idoneidad de los liposomas como sistemas transportadores, dependerá estrictamente de sus propiedades fisicoquímicas, es decir, de la naturaleza de sus componentes, tamaño, carga superficial, método de preparación, y específicamente, el número de bicapas en las vesículas, como un aspecto importantes para determinar su estabilidad y subsistencia.^{74,76,79}

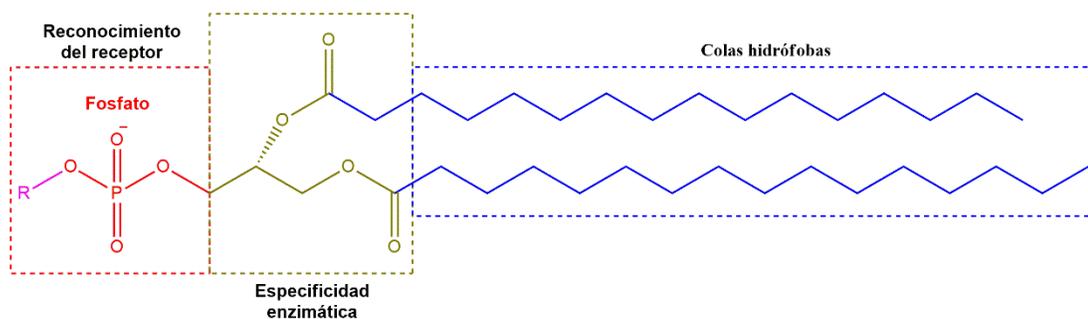


Figura 10. Estructura típica de un fosfolípido, que integran dos colas de ácidos grasos y una cabeza con un grupo fosfato.

Los liposomas se caracterizan por contener dos categorías de fosfolípidos, que incluyen glicerofosfolípidos y esfingofosfolípido.⁷⁸ El glicerofosfolípido es el más comúnmente usado para la producción de liposomas, su estructura está basada a partir de variados grupos principales como la fosfatidilcolina (PC), fosfatidiletanolamina (PE), fosfatidilserina (PS) y fosfatidilglicerol (PG).⁸⁰ Sin embargo, los liposomas tradicionales son vesículas compuestas cargadas neutralmente de PC y colesterol; la incorporación de este último en la bicapa lipídica, integra un grupo hidroxilo orientado hacia la superficie acuosa y una cadena alifática alineada paralelamente a las cadenas acilo, mejorando la estabilidad de las vesículas, reduciendo su permeabilidad y aumentando su rendimiento in vivo e invitro.⁸⁰

1.11. Clasificación de los liposomas

Los liposomas pueden clasificarse de acuerdo con dos criterios principales: según su composición y tamaño.

1.11.1 Composición y funcionalidad

Esta clasificación se basa en la estructura lipídica y en los mecanismos de administración intracelular, y comprende los siguientes tipos:^{73,81}

- **Liposomas convencionales:** Están compuestos por fosfolípidos neutros o aniónicos en combinación con colesterol. Representan las formulaciones más básicas y utilizadas en diversas aplicaciones farmacológicas.
- **Liposomas sensibles al pH:** Incorporan grupos funcionales como el carboxilo del hemisuccinato de colesterilo o del ácido oleico, los cuales permiten la liberación del contenido en medios ácidos, facilitando la liberación controlada en ambientes intracelulares específicos, como los endosomas o lisosomas.
- **Liposomas catiónicos:** Contiene fosfolípidos con carga positiva, capaces de transportar moléculas grandes con cargas negativas como ADN o ARN, por lo que son comúnmente empleados en terapias génicas.
- **Inmunoliposomas:** Se caracterizan por la presencia de anticuerpos, lo que les confiere especificidad, siendo útiles en terapias dirigidas.
- **Liposomas de larga circulación:** Compuestos por fosfolípidos neutros y colesterol, y representa modificaciones que les permite evadir el sistema reticuloendotelial (RES), prolongando su tiempo de permanencia en el torrente sanguíneo.

1.11.2 Tamaño y número de bicapas

Esta segunda clasificación y la más común en la literatura científica, se basa en función del tamaño de las vesículas y en la cantidad de bicapas lipídicas que las conforman:

- **Vesículas unilamelares pequeñas (SUVs):** Poseen un tamaño que oscila entre 20 y 200 nm.⁸² Constan de una sola bicapa lipídica, son

termodinámicamente inestables y no se degradan rápidamente por el sistema RES, teniendo una vida prolongada en el torrente sanguíneo.

- **Vesículas unilamelares grandes (LUVs):** También formadas por una sola bicapa lipídica, tienen un tamaño que varía entre 200 y 1 μm . Son capaces de transportar fármacos y macromoléculas hidrófilas y presentan una vida media en la corriente sanguínea.⁸²
- **Vesículas unilamelares gigantes (GUVs):** De tamaños superiores a 1 μm , están constituidos por una bicapa de fosfolípido que encierra un gran núcleo acuoso, y son ideales para la encapsulación de compuestos hidrófilos.^{83,84}
- **Vesículas multilamelares (MLVs):** Se caracterizan por presentar múltiples bicapas concéntricas separadas por cavidades acuosas, adquiriendo la estructura de una cebolla. Tienen un tamaño superior a 5 μm y ofrecen una alta capacidad de carga.
- **Vesículas multivesiculares (MVVs):** Constituida por múltiples vesículas internas y rodeadas por otras vesículas con tamaños superiores a 1 μm .^{73,80}
- **Vesículas oligolamelares (OLVs):** Están formadas por varias bicapas de fosfolípidos concéntricas (aproximadamente 5 bicapas lipídicas) con tamaños de 100 nm a 1 μm .⁷³

1.11.3 Metodología de preparación de liposomas

Respecto a la metodología de preparación de liposomas, dependerá de diversos factores, como las propiedades fisicoquímicas, componentes estructurales, especificaciones de fármacos a cargar, concentración de la sustancia cargada, el tamaño, la semivida deseada para la aplicación, el tipo de medio en el que se dispersan, los costos y su reproducción,⁷⁴ entre otros. Aunque los métodos comparten los mismos pasos básicos, los que se describen a continuación son los más utilizados:

- **Hidratación lipídica:** Esta técnica se logra mediante la humidificación en películas finas por el método Bangham⁸⁵ e implica la disolución del lípido en un disolvente orgánico, la evaporación del disolvente y la dispersión de la película lipídica obtenida en un medio acuoso.⁷⁴ Otro método convencional es el de agotamiento por detergente, que consiste en la hidratación de una película lipídica con una solución detergente y conduce a la formación de MLV; este método es raramente utilizado, debido a los largos tiempos de preparación y la técnica de deshidratación-rehidratación, que proporciona una elevada eficiencia de encapsulación de fármacos y es utilizada ampliamente en nanomedicina.⁷⁴
- **Regulación de tamaños de liposomas (adaptado en función de los medicamentos que deben transportar):** se logra utilizando técnicas de extrusión a baja presión o media presión, a través de poros con dimensiones bien definidas, aquí, los liposomas se hacen pasar a través de una membrana de policarbonato, con poros de diámetro fijo.^{74,81}
- **Eliminación de fármaco no encapsulado:** Se lleva a cabo la eliminación del principio activo mediante diálisis y ultra fijación.⁷⁴

Adicionalmente, se ha investigado la técnica de electrosíntesis como una metodología de dos pasos, a partir de una deposición sobre electrodos y la formación de vesículas lipídicas de forma instantánea, a través de medios acuosos.⁸⁶

Los liposomas obtenidos deben ser caracterizados íntegramente antes de sus aplicaciones, en términos de tamaño, forma, carga y características de su superficie,⁷⁴ entre las técnicas más confiables se encuentra la dispersión dinámica de la luz (DLS).⁸⁷

Esta técnica ayuda a definir las interacciones intramoleculares de los liposomas, además determina la carga superficial, a través del parámetro

potencial z (ζ), prediciendo la estabilidad coloidal del liposoma suspendido en el medio. A partir de este parámetro, podemos clasificar a los liposomas en catiónicos, aniónicos o neutros,⁸⁵ siguiendo una regla general, si el potencial zeta es superior a 30 mV (positivo o negativo) corresponden a liposomas estables, mientras que para los liposomas neutros se caracterizan por tener valores de $-30 \text{ mV} < \zeta < 30 \text{ mV}$, y son correspondientes a partículas inestables.⁸¹ Otras técnicas como el análisis de seguimiento de nanopartículas (NTA), la cromatografía de exclusión por tamaño (SEC o SEC-HPLC), fraccionamiento de flujo de campo (FFF),^{74,85} microscopía de fluorescencia, SEM, crio-SEM y TEM, son métodos de observación directa para la determinación de la morfología, pero debido a sus elevados costos y el requerimiento de equipos específicos, su uso es limitado.^{74,81,85}

Hasta la fecha, los liposomas han demostrado ser herramientas altamente útiles en diversas aplicaciones tecnológicas como biodetección, separación de iones metálicos, cosméticos, agentes de obtención de imágenes,^{64,80} y principalmente como sistemas de portadores de fármacos.^{71-73,77,79,80}

Debido a su tamaño y a su carácter anfipático (hidrófobo e hidrófilo),^{76,88} los liposomas se emplean como “contenedores químicos” diseñados para actuar como reactores a nivel nanoescala. Estas estructuras permiten realizar reacciones controladas de manera remota y facilitar la difusión de fármacos a través de membranas, además de responder a múltiples agentes biológicos.⁷⁰ La importancia y finalidad del estudio de la encapsulación en estos sistemas lipídicos, está centrada en la protección del fármaco contra fenómenos de degradación que ocurren naturalmente, como los procesos enzimáticos, inactivación química e inmunológica, protección ante el pH y la luz.^{73,74} Sin embargo, a pesar de los múltiples estudios que se han propuesto hasta el día de hoy, los liposomas presentan desafíos significativos como la inestabilidad y liberación prematura de materiales encapsulados. Adicionalmente, la naturaleza permeable de los liposomas obstaculiza su

potencial aplicación en el campo de la nanomedicina y reproducibilidad a escala industrial.^{72,88}

Para eludir esta problemática, se han sugerido varios enfoques experimentales que llevan a cabo modificaciones estructurales y superficiales en las moléculas lipídicas clásicas, permitiendo la innovación de estos sistemas con efectos biológicos específicos,⁷⁴ con la capacidad de incorporar aditivos funcionalizados específicos, como proteínas anfífilas, nanopartículas metálicas, incluso puntos cuánticos, formando NMs híbridos.⁸⁹

El concepto de un híbrido entre liposomas y NMs como los CQDs, se ha descrito como una metodología general, y se ha utilizado como una estrategia para la administración y transporte de nanopartículas. Estas construcciones presentan grandes oportunidades para diseñar sistemas de administración teranósticos a nanoescala,⁷⁴ aplicaciones en biotecnología, por ejemplo, en transistores de un solo electrón, dispositivos plasmónicos y biotransmisores, además la obtención de imágenes en células y administración de fármacos.⁸⁹⁻⁹¹ Estos sistemas híbridos se consideran como modelos de sencilla preparación y mejor estabilidad acorde al tiempo, para su uso como modelos de investigación en agentes de encapsulamiento de NMs y su potencial aplicación como marcadores o portadores de fármacos^{71,89,92} en los ámbitos biológicos, médicos y farmacéuticos. La investigación acerca de estas interacciones híbridas presentan propiedades de fluorescencia y curiosamente, los CQDs son candidatos irrefutables debido a las diversas características discutidas anteriormente, específicamente, por su fluorescencia sintonizable en el rango del espectro visible,^{41,90} ofreciendo claras ventajas espectrofluorométricas frente a las moléculas orgánicas tradicionales, presentando características de fluorescencia 10-20 veces más brillantes que los tintes orgánicos, además de una mayor fotoestabilidad.

Estas características, hacen que los CQDs sean aplicables en posibles agentes de formación de imágenes.⁷⁰ Así mismo, teniendo en cuenta que los liposomas son esferas huecas, hechas de bicapas lipídicas que varían de tamaños, son factibles para estudiar la interacción CQDs-membranas,⁹³ además, siendo los portadores más eficientes para introducir todo tipo de agentes en el organismo, su eficacia aumentaría si fuera posible administrar su contenido de forma selectiva a células o zonas anatómicas completas.⁹³ Las interacciones electrostáticas basadas en la superficie de los liposomas y CQDs, juegan un papel importante en la determinación de la eficacia de la encapsulación de estos NMs en liposomas,⁹² desde que las membranas presentan una ligera carga negativa, generan una interacción con los NMs que contienen cargas positivas.⁹³ Teniendo en cuenta que los CQDs poseen propiedades similares a los óxidos de grafeno, se puede considerar un agente activador versátil en la aplicación de la terapia quimiofototérmica debido a su gran número de grupos funcionales en su superficie.^{47,66} Respecto a las alteraciones o consecuencias de las interacciones entre CQDs-membranas, se cree que las nanopartículas hidrófobas y los CQDs de tamaño adecuado pueden localizarse dentro de la membrana, mientras que las partículas cargadas, especialmente catiónicas e hidrófilas, pueden efectivamente penetrar la membrana.⁹⁰

Generalmente, la investigación de formación de estos materiales híbridos encapsulados, está enfocado en las interacciones electrostáticas, particularmente entre las cargas superficiales de los liposomas y NMs, además, de la composición lipídica y la variación del tamaño del núcleo magnético, respectivamente.⁹² La mayoría de estos NMs híbridos han sido diseñados como prometedores estabilizadores, significativamente en dispersiones coloidales, tanto in vitro como in vivo.⁷⁰ Un ejemplo claro es lo reportado por He Xiao, et. al. que utilizan un proceso de preparación

electroquímico innovador y sencillo,⁶⁶ en un solo paso in-situ, en comparación a otras metodologías mencionadas.

Por fortuna, los sistemas híbridos han emergido como una estrategia clave en la investigación de nuevos materiales funcionales, combinando componentes orgánicos e inorgánicos para aprovechar sus propiedades complementarias. Estos sistemas presentan ventajas significativas en diversas aplicaciones, desde la energía y la optoelectrónica hasta la biomedicina y la catálisis. La sinergia entre los diferentes materiales permite mejorar la estabilidad, la eficiencia y la funcionalidad de los compuestos generados, facilitando el desarrollo de tecnologías innovadoras.

En el contexto de la investigación de materiales avanzados, las perovskitas híbridas y los puntos cuánticos de carbono han demostrado un gran potencial debido a su versatilidad estructural y propiedades únicas. Hasta ahora, se han descrito las perovskitas híbridas más convencionales; sin embargo, en este trabajo se presentan cuatro nuevos compuestos híbridos no reportados previamente en la literatura. De estos, dos cristalizaron a temperatura ambiente, mientras que los otros dos se obtuvieron a 80°C, mostrando diferentes colores, característicos del centro metálico que incorpora cada compuesto.

La síntesis de estos compuestos ocurre mediante procesos de nucleación y autoensamblaje, como lo han informado diversos autores.³¹ Estos compuestos integran complejos de coordinación metálicos que integran ligantes de bipyridina, además, capas de haluro de plomo que interactúan directamente con moléculas de DMF. Se ha observado que este solvente polar promueve un ensamblaje más rápido, permitiendo la formación de perovskitas híbridas con una menor concentración de defectos.^{5,94} Entre las propiedades más sobresalientes de estos compuestos se encuentran las transiciones de fase estables y sencillas, en las que las estructuras ortorrómbicas y hexagonales a temperatura ambiente evolucionan hacia

fases cúbicas a temperaturas más elevadas.^{4,94} No obstante, la variabilidad en las estructuras cristalinas depende de las metodologías de síntesis empleadas, influenciadas por parámetros como temperatura, presión y composición química.^{6,94}

Un hallazgo interesante durante el proceso de autoensamblaje fue que los compuestos permanecen en solución sin descomponerse, mostrando una tendencia a fusionarse con remanentes sin reaccionar.⁹⁴ Aunque la obtención de estos nuevos compuestos híbridos es relativamente sencilla, el estudio de materiales que integran cationes orgánicos de simetría no esférica y complejos, sigue representando un desafío.³³ Además, el uso de plomo en estas estructuras limita su aplicación, pero esta restricción podría superarse mediante dos estrategias principales: la sustitución de cationes Pb^{2+} por otros iones metálicos divalentes menos tóxicos del mismo grupo IV, como en Sn^{+2} o Ge^{+2} , o la omisión completa de este elemento en la estructura.

Por otra parte, en la generación de sistemas híbridos se han explorado metodologías para la obtención de CQDs y sistemas lipídicos, destacando el uso de GUVs como modelos de membranas. Su gran tamaño permite su observación mediante microscopía y técnicas de fluorescencia,⁸⁶ mientras que su producción por electroformación⁹⁵ posibilita la obtención de vesículas con áreas y volúmenes controlados en tiempos reducidos en un ambiente acuoso.⁸⁶ Dado que la mayoría de los QDs se sintetizan originalmente en disolventes orgánicos, es necesario modificar su solubilidad para hacerlos compatibles con medios acuosos y biológicos.⁷⁰ En este contexto, se presenta una metodología inédita para la generación de un sistema híbrido en condiciones normales de presión y temperatura, donde, a través de la electrosíntesis, se logra la integración de CQDs en un sistema lipídico en un medio acuoso (agua-electrolito).⁶⁶ Esta interacción ocurre de manera instantánea y es significativamente más sencilla en comparación con los procesos de síntesis de materiales híbridos descritos en la literatura.²

El sistema híbrido GUVs-CQDs obtenido, muestra dispersabilidad en agua y una luminiscencia azul, atribuida a la fotooxidación irreversible de los CQDs. La caracterización de estos sistemas ha permitido explorar sus propiedades espectroscópicas y su encapsulamiento en liposomas, aportando información novedosa en este campo. Aunque existen estudios teóricos sobre la interacción entre nanomateriales y membranas, las investigaciones experimentales aún presentan limitaciones en la obtención de detalles moleculares precisos.⁹⁰ Se ha observado que la interacción entre GUVs y CQDs depende en gran medida de la organización lipídica y la morfología de las membranas,⁸⁹ lo que abre nuevas oportunidades para estudios más detallados.

Si bien es imposible abordar exhaustivamente todas las propiedades y características de los materiales empleados, sin embargo, el objetivo principal de este trabajo es establecer parámetros definidos para la obtención del sistema híbrido, así como describir y analizar las técnicas de caracterización utilizadas. Esto permitirá abrir un nuevo horizonte multidisciplinario en el desarrollo de materiales avanzados, promoviendo enfoques más sostenibles y eficientes.

Finalmente, el creciente interés en agentes fluorescentes específicos para bioimagen ha impulsado el desarrollo de rutas sintéticas innovadoras y estudios sobre la aplicación de CQDs en la liberación controlada de fármacos. En este sentido, el sistema híbrido desarrollado podría contribuir significativamente a la producción y aplicación de nanomateriales en el diagnóstico y tratamiento del cáncer, imagen óptica, administración dirigida de fármacos y terapia personalizada. Además, la metodología propuesta busca reducir el uso excesivo de reactivos químicos e instrumentos analíticos, alineándose con los principios de la ciencia de materiales sostenible.

CAPÍTULO II

1.12. Metodología experimental de compuestos híbridos

1.12.1 Materiales

Todos los reactivos químicos empleados en esta investigación fueron adquiridos de Sigma-Aldrich y empleados sin procesos adicionales de purificación. A continuación, se presentan los reactivos y solventes utilizados en la síntesis de los compuestos híbridos, detallados en las Tablas 3 y 4.

Tabla 3. Reactivos empleados en la síntesis de los compuestos

Nombre del reactivo	Fórmula	Proveedor	Pureza (%)
2,2-bipiridina	C ₁₀ H ₈ N ₂	Sigma-Aldrich	≥ 99
Bromuro de níquel	NiBr ₂	Sigma-Aldrich	98
Bromuro de cobalto	CoBr ₂	Sigma-Aldrich	99
Bromuro de manganeso	MnBr ₂	Sigma-Aldrich	98
Bromuro de plomo	PbBr ₂	Sigma-Aldrich	98

Tabla 4. Solventes utilizados en la síntesis de los compuestos.

Nombre del solvente	Fórmula	Proveedor	Pureza (%)
Metanol	CH ₃ OH	Sigma-Aldrich	99.8
Dimetilformamida	C ₃ H ₇ NO	Sigma-Aldrich	99

1.13. Síntesis de compuestos

1.13.1 Síntesis de complejos metálicos de coordinación

La síntesis de los compuestos híbridos de tipo perovskita comenzó con la obtención de complejos metálicos de coordinación, siguiendo una metodología previamente reportada.⁹⁶ En este estudio, se emplearon reactivos similares, pero bajo condiciones experimentales modificadas, omitiendo el uso de una cámara con ambiente controlado. Estas condiciones permitieron la formación de cristales a temperatura ambiente como se muestra en la Figura 12.

1.13.1.1. Complejo 1 (C1, Ni)

En un vial de 10 mL, se disolvió un equivalente de sal metálica divalente NiBr₂ (100 mg, 0.45 mmol) y tres equivalentes de 2,2-bipiridina (214.4 mg, 1.37 mmol) en una mezcla de metanol-agua (9:1 en volumen) a temperatura ambiente, obteniéndose 314.43 mg de cristales rosados (**C1**, complejo 1), como se muestra en la Figura 12a.

1.13.1.2. Complejo 2, (C2, Co)

Para la síntesis de un segundo complejo, se disolvió un equivalente de sal metálica divalente CoBr₂ (100 mg, 0.45 mmol) y tres equivalentes de 2,2-bipiridina (214.19 mg, 1.37 mmol) en una mezcla de metanol-agua (9:1 en volumen) a temperatura ambiente, obteniéndose 314.19 mg de cristales anaranjados **C2**. (Figura 12b).

1.13.1.3. Complejo 3, (C3, Mn)

Finalmente, bajo las condiciones descritas, se generó un tercer complejo, se empleó un equivalente de sal metálica divalente MnBr₂ (100 mg, 0.34 mmol) y tres equivalentes de 2,2-bipiridina (163.36 mg, 1.04 mmol) en una mezcla

de metanol-agua (9:1 en volumen) a temperatura ambiente. En este caso se obtuvieron 263.36 mg de cristales amarillos C3. (Figura 12c).

La estructura cada uno de los complejos obtenidos presenta una conformación tipo propela, como se observa en la Figura 11. Esta disposición fue confirmada mediante la caracterización por difracción de rayos X de monocristal. Los detalles de este análisis se discutirán en una sección posterior.

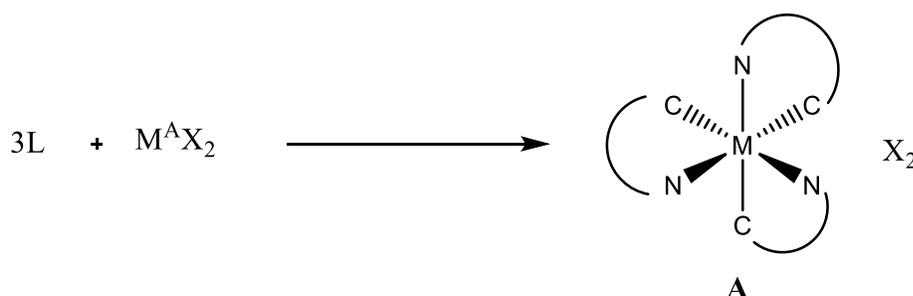


Figura 11. Ruta de síntesis y estructura tipo propela de los complejos de coordinación obtenidos. M^A ($M^A = \text{Ni}, \text{Co}$ y Mn) corresponde a un haluro metálico, mientras que L representa el ligante orgánico 2,2'-bipiridina. La conformación final de los complejos fue determinada por difracción de rayos X de monocristal.



Figura 12. Formación de cristales a temperatura ambiente en la síntesis de complejos metálicos de coordinación.

1.13.2 Síntesis de compuesto 1, $[\text{Ni}(\text{Bpy})_3\text{Pb}_3\text{Br}_8 \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2]_n$

Una vez obtenido los complejos de coordinación, se procedió a realizar la síntesis de compuestos híbridos de tipo perovskitas. Para ello, se mezclaron **C1** (116.72 mg, 0.15 mmol) y PbBr_2 (50 mg, 0.08 mmol) en 5 mL de DMF, en una proporción molar 2:1. La mezcla se sometió a sonicación durante 10 minutos a temperatura ambiente, obteniéndose una solución de color rosada. Esta solución se dejó reposar a temperatura ambiente, y después de aproximadamente tres días, se formaron cristales rosados correspondientes al compuesto híbrido que integra níquel como centro metálico en el complejo de coordinación (compuesto **1**), como se observa en la Figura 13a. Estos cristales fueron adecuados para la caracterización mediante difracción de rayos X de monocristal.

1.13.3 Síntesis de compuesto 2, $[\text{Co}(\text{Bpy})_3\text{Pb}_3\text{Br}_8 \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2]_n$

Posteriormente se realizó la síntesis del compuesto **2** que integra el metal de cobalto, bajo los mismos parámetros descritos previamente, aquí se realizó la mezcla de **C2** (116.81mg, 0.31 mmol) y PbBr_2 (50 mg, 0.15 mmol) en 5 mL de DMF, en una proporción molar 2:1. La mezcla se sometió a sonicación durante 10 minutos a temperatura ambiente, obteniéndose una solución de color amarilla. Esta solución se dejó reposar a temperatura ambiente, y después de aproximadamente una semana, se formaron cristales amarillos correspondientes al compuesto híbrido que integra el centro metálico de cobalto (compuesto **2**), como se observa en la Figura 13b.

1.13.4 Síntesis de compuesto 3, $[\text{Co}(\text{Bpy})_2\text{PbBr}_4 \cdot \text{C}_3\text{H}_7\text{NO}]_n$

Para la obtención de un tercer compuesto, se disolvieron **C2** (116.72 mg, 0.31 mmol) y PbBr_2 (50 mg, 0.15 mmol) en 5 mL de DMF, utilizando una proporción molar 2:1. La mezcla se sometió a sonicación durante 10 minutos, obteniendo una solución de color anaranjado. Inicialmente la solución se dejó durante tres semanas a una temperatura ambiente; sin embargo, no se

obtuvieron cristales. Ante esta necesidad, y con base en reporte previos, se ajustaron parámetros como la temperatura (70-90°C) y la agitación (80 rpm) durante 10 minutos. El objetivo de este ajuste fue evaluar si dichos cambios influían en la formación de cristales. De manera inesperada, los cambios en las condiciones experimentales permitieron la formación de cristales en un tiempo corto (3 h) en comparación con los primeros compuestos sintetizados. Estos cristales fueron correspondientes a la generación de un tercer compuesto híbrido de cobalto (compuesto **3**). La metodología empleada, conocida como cristalización por temperatura inversa⁹⁷ (ITC), resultó óptima para la generación de cristales uniformes y adecuados para la difracción de rayos X de monocristal como se muestra en la Figura 13.

1.13.5 Síntesis de compuesto 4, $[\text{Mn}(\text{Bpy})_2\text{PbBr}_4 \cdot \text{C}_3\text{H}_7\text{NO}]_n$

Tras observar la generación de cristales en un tiempo reducido mediante la metodología TIC, se decidió continuar empleando esta técnica para la síntesis de un cuarto compuesto. En un vial de 10 mL, se disolvió **C3** (139.35 mg, 0.37 mmol) y PbBr_2 (50 mg, 0.18 mmol) en 5 mL de DMF en una proporción molar 2:1. Como resultado se obtuvieron cristales anaranjados como se muestra en la Figura 13c. Estos cristales correspondieron al compuesto híbrido de manganeso (compuesto **4**).

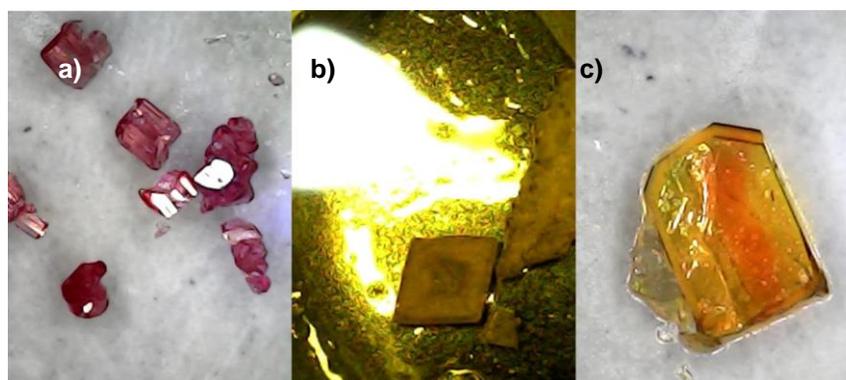


Figura 13. Formación de cristales correspondiente a los compuestos híbridos, obtenidos a temperatura ambiente y por la metodología ITC.

1.14. Equipos de caracterización

1.14.1 Difracción de rayos X de monocristal (DRX-monocristal)

Los datos de difracción de rayos X de los compuestos híbridos obtenidos, fueron colectados a temperatura ambiente en difractómetro Gemini de cuatro círculos con detector Atlas CCD usando radiación de Mo-K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, monocromador de grafito). Las estructuras fueron resueltas mediante métodos directos (SHELXT) y los datos fueron refinados por matrices de mínimos cuadrados contra F^2 . Se aplicó corrección por absorción empírica. Los parámetros de desplazamiento de los átomos de hidrógenoides fueron refinados anisotrópicamente, mientras que la posición de los átomos de hidrógeno fue fijada con un parámetro isotrópico común.

1.14.2 Difracción de rayos X en polvo (DRX)

Los datos de difracción de rayos X en polvo de los compuestos híbridos obtenidos, se midieron a través de un difractómetro D2 Phaser Bruker Corp, usando una radiación de un tubo de rayos X Cu-K α y una longitud de onda de 1.5418 \AA . Los difractogramas se registraron en un intervalo de 2-theta de 5 a 60° con un tamaño de paso de 0.05° y un tiempo de 0.5 s aproximadamente.

1.14.3 Análisis térmico TGA-DSC

Una muestra de 25 mg se sometió a barrido dinámicos de TGA y DSC a una velocidad de calentamiento de $5^\circ \text{ C min}^{-1}$ en una atmósfera de nitrógeno ($70 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$), en el rango de temperatura ambiente a 300° C . Las curvas TGA se analizaron como porcentaje de pérdida de masa en función de la temperatura. El número de etapas de descomposición mediante la curva termogravimétrica derivada. Las curvas DSC se analizaron como calorimétricas diferenciales de barrido ($\Delta T(\mu\text{V})$).

1.14.4 Espectroscopía de infrarrojo (FT-IR)

Los espectros infrarrojos por transformada de Fourier (FT-IR) se registraron a través de un equipo espectrómetro interspec 200-X, en una región de 400 a 4000 cm^{-1} .

1.14.5 Voltamperometría cíclica

A través de la técnica de voltamperometría cíclica se obtuvieron los niveles de energía HOMO-LUMO, así como el band gap que poseen los compuestos híbridos. Para la determinación de estos valores se trabajó con películas de cada uno de los materiales, depositado sobre el ITO aplicando la técnica de deposición por goteo. Se preparó una celda electroquímica de tres electrodos con los parámetros que se muestran a continuación:

- Electrodo de trabajo: ITO
- Electrodo de referencia: Ag/AgCl
- Contra electrodo: filamento de platino
- Electrolito soporte: Hexafluorofosfato de tetrabutilamonio
- Velocidad de barrido: 50 mV/s

1.15. Resultados y discusión

1.15.1 Caracterización estructural

1.15.1.1. Difracción de rayos X de monocristal

La caracterización estructural de los compuestos **1**, **2**, **3** y **4** se realizó mediante la técnica de difracción de monocristal (XRD-monocristal), con la finalidad de determinar la disposición atómica en la estructura cristalina de cada compuesto sintetizado. La Figura 14a muestra la estructura molecular completa del compuesto **1**, el cual consta de un complejo de coordinación metálico catiónico de níquel $[\text{Ni}(\text{bpy})_3]$, acompañado de unidades aniónicas halogenadas repetitivas $[\text{Pb}_3\text{Br}_8]$ y moléculas de DMF en una disposición similar a la isomería cis. Por otro lado, la Figura 14b ilustra la celda unitaria estandarizada, que corresponde a la disposición cristalográfica del compuesto. En la Tabla 5 se presentan los datos cristalográficos y parámetros más relevantes de la celda unitaria de este compuesto.

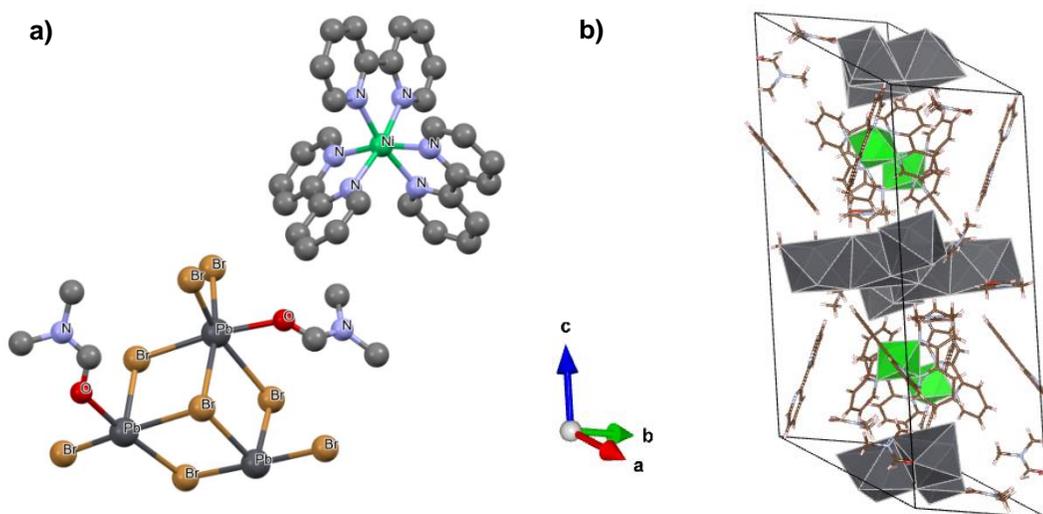


Figura 14. a) Estructura molecular del compuesto **1**, $[\text{Ni}(\text{bpy})_3][\text{Pb}_3\text{Br}_8]\cdot\text{DMF}$. Se muestra el complejo de coordinación metálico de níquel junto con las unidades aniónicas halogenadas; b) celda unitaria estandarizada del compuesto **1**, determinada mediante difracción de rayos X de monocristal (DRX-monocristal).

Tabla 5. Datos cristalográficos y parámetros de la celda unitaria del compuesto **1**.

Formula empírica	$C_6 H_{14} Br_8 N_2 O_2 Pb_3, C_{30} H_{24} N_6 Ni$
Grupo espacial	$P 2_1/n (14)$
Longitudes de la celda	a 14.9076 (18) Å b 12.6825 (13) Å c 26.395 (3) Å
Ángulos de la celda	$\beta = 92.340 (10)^\circ$
Volumen de la celda	4986.23 Å ³ (9)
Factor R (%)	3.64

En la Figura 15a se muestra el complejo catiónico $[Ni(Bpy)_3]$, el cual integra seis átomos de nitrógeno correspondientes a los ligantes de bipyridina. Estos átomos se encuentran fuertemente coordinados con el átomo metálico de níquel y se orienta en dirección hacia los planos (101), como se muestra en la Figura 15b. Este complejo forma un octaedro distorsionado (Figura 16a) con ángulos en la base de la bipyramide que varían entre 78.89° y 96.84° , como se observa en la Figura 16b. Las longitudes de enlace correspondientes a Ni-N se presentan en la Tabla 6. Así mismo, los átomos de nitrógeno junto con el átomo de níquel, forman un anillo quelato con ángulos de enlace $N(1)-Ni-N(2) = 78.9(2)^\circ$, $N(3)-Ni-N(4) = 78.6(2)^\circ$ y $N(5)-Ni-N(6) = 78.9(2)^\circ$.

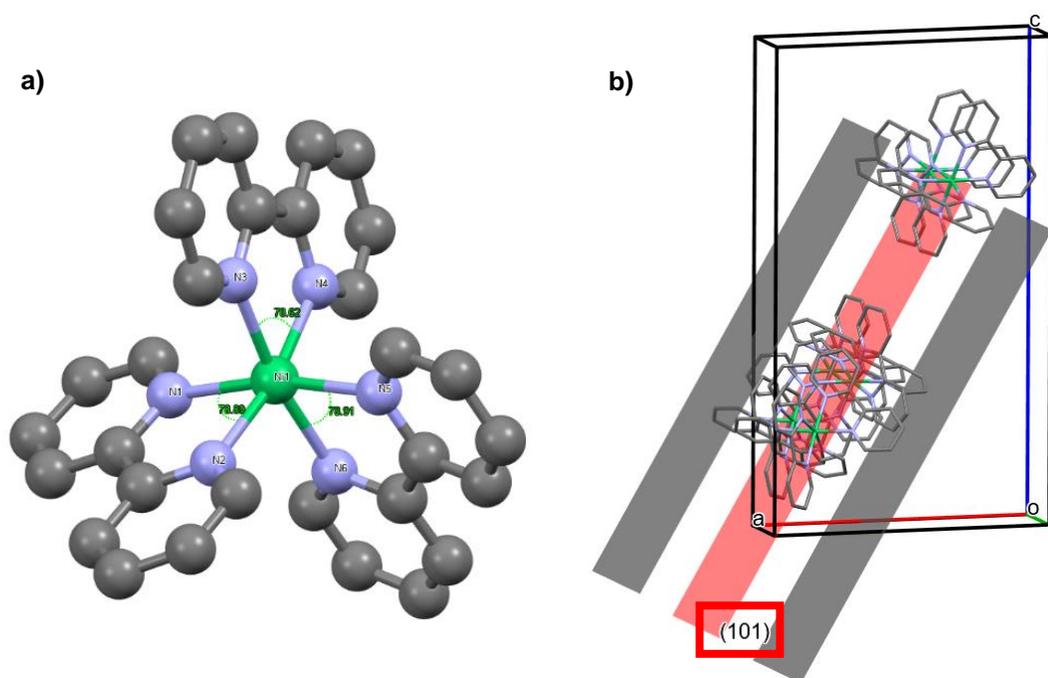


Figura 15. a) Complejo catiónico $[\text{Ni}(\text{Bpy})_3]^+$, con seis átomos de nitrógeno coordinados al átomo metálico de níquel; b) orientación del complejo en dirección hacia los planos (101).

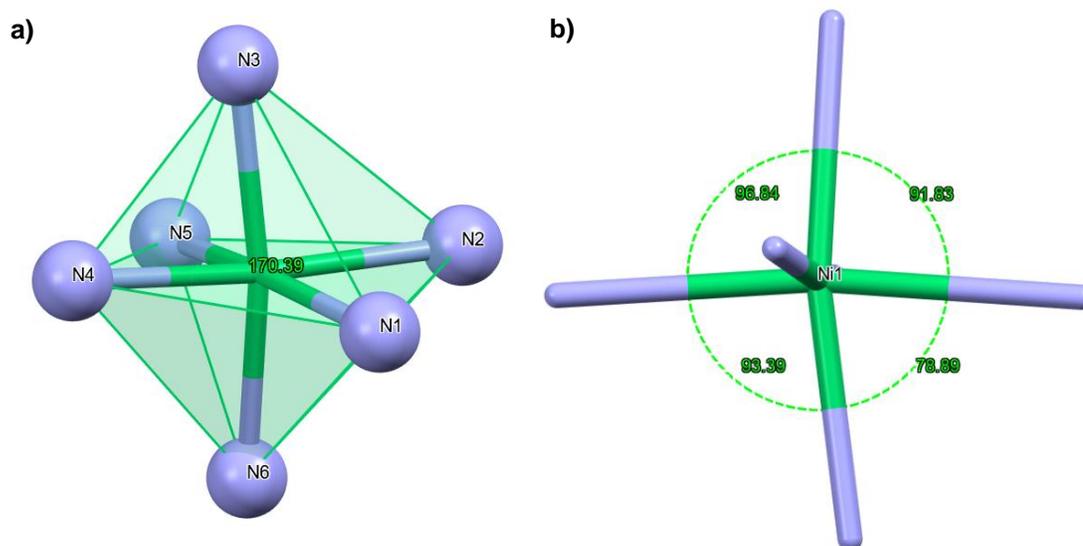


Figura 16. a) Octaedro distorsionado formado por el complejo $[\text{Ni}(\text{Bpy})_3]^+$, mostrando la estructura geométrica general; b) ángulos en la base de la bipirámide del complejo que varían entre 78.89° y 96.84° .

Tabla 6. Longitudes de enlace Ni-N en el complejo [Ni(Bpy)₃].

COMPUESTO 1			
ENLACES	LONGITUDES DE ENLACE (Å)	ENLACES	LONGITUDES DE ENLACE (Å)
N(1)-Ni	2.074 (5)	Pb(2)-Br(4)	3.1447(8)
N(2)-Ni	2.100 (5)	Pb(2)-Br(5)	2.893(1)
N(3)-Ni	2.076 (5)	Pb(2)-Br(5)	3.0449(8)
N(4)-Ni	2.080 (5)	Pb(3)-Br(4)	3.2978(9)
N(5)-Ni	2.076 (5)	Pb(3)-Br(5)	3.185(1)
N(6)-Ni	2.096 (5)	Pb(3)-Br(5)	3.085(1)
Pb(1)-Br(1)	3.260(1)	Pb(3)-Br(7)	2.8561(9)
Pb(1)-Br(1)	2.8897(8)	Pb(3)-Br(8)	2.843(1)
Pb(2)-Br(2)	3.2215(9)	Pb(1)-O(1)	2.564(5)
Pb(2)-Br(3)	3.0692(9)	Pb(1)-O(2)	2.497(6)

Estas descripciones se comparan con el compuesto [Ni(bipy)₃Pb₂l_{4.84}Cl_{1.16}·DMF]_n descrito por Fan *et al.*,⁹⁸ que presentan longitudes de enlaces Ni-N similares, en el rango de 2.097(7)-2.094(7) Å, y ángulos N-Ni-N de 78.5(3)° a 79.7(3)°. Además, mencionan que las interacciones entre los cationes, aniones y moléculas de DMF contribuyen a la estructura del empaquetamiento del cristal.

En cuanto a la unidad aniónica halogenadas PbBr, la Figura 17 muestra tres átomos principales de Pb, representados en verde, que son cristalográficamente independientes con dominios de coordinación octaédrica [Pb₃X₆] que están ligeramente distorsionados. El átomo [Pb(2)X₆] se encuentra en el centro, conectado a un octaedro [Pb(1)X₅] mediante caras comunes de tipo cis [Br(1)- Br(2)], y a un segundo octaedro [Pb(3)X₅] a través de caras comunes también de tipo cis [Br(4)- Br(5)], dando lugar a la formación de un trímero. En los extremos de los octaedros Pb(1) y Pb(2), se unen moléculas de DMF con un tipo de posición isomérica cis, mediante un enlaces [O(1)-Pb(1)] y [O(2)-Pb(3)], dando lugar a la formación de una

cadena aniónica lineal que se extiende a lo largo del plano cristalográfico (002), alineándose con el eje b, como se muestra en las Figuras 18 y 19, respectivamente.

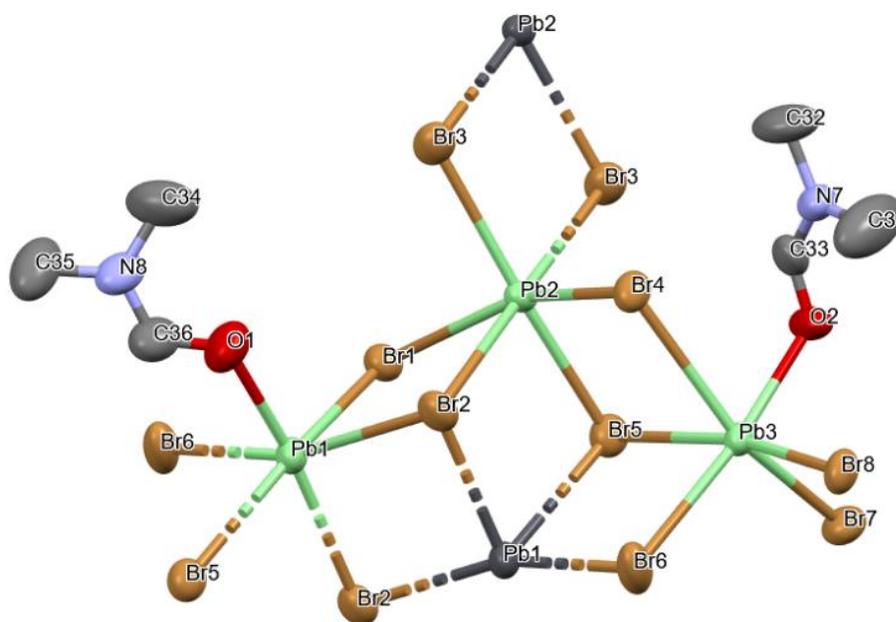


Figura 17. Diagrama ORTEP que representa la unidad aniónica halogenada $PbBr$, mostrando la coordinación octaédrica distorsionada $[Pb_3X_6]$ y la formación de un trímero con un tipo de enlaces cis. En este diagrama se han omitido los átomos de hidrógeno para una mayor claridad.

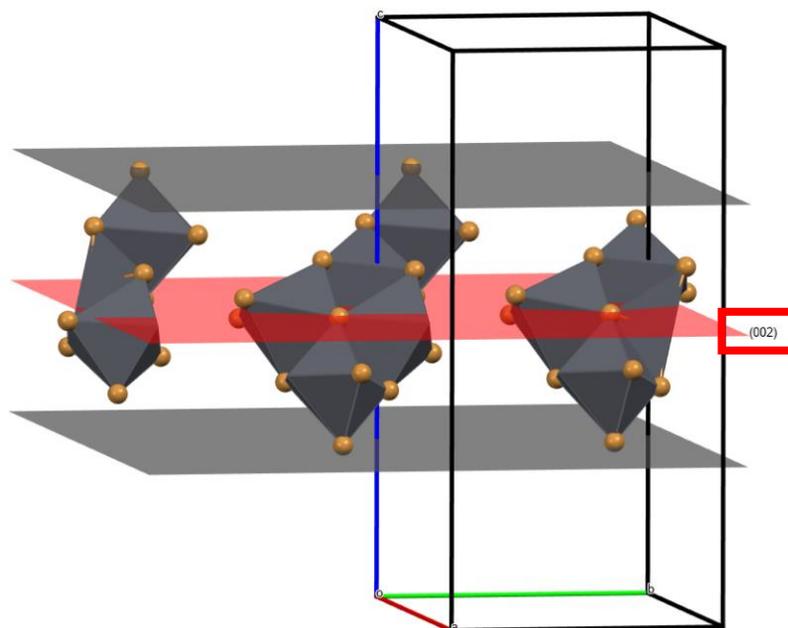


Figura 18. Formación de la cadena aniónica a lo largo del plano cristalográfico (002).

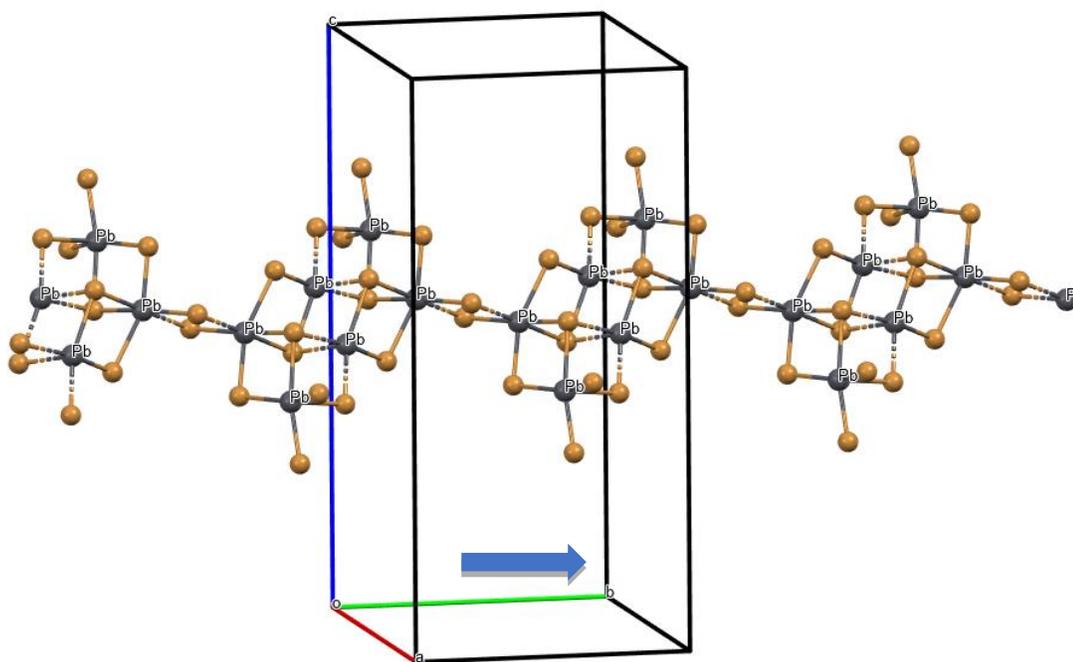


Figura 19. Detalle de alineación de la cadena aniónica con el eje b en la estructura cristalina.

En la Figura 20 se muestran las distancias y ángulos de conectividad entre los octaedros PbX de la capa inorgánica. Considerando al átomo Pb(2) como el centro de unión en el compuesto de haluro aniónico, presentan una longitud de 3.222 Å en los enlaces Pb(2)-Br(1), mientras que los enlaces Pb(2)-Br(2) presentan una longitud de enlace de 3.069 Å, formando un ángulo interno de 77.50° entre estos enlaces. Las longitudes de los enlaces Pb(2)-Br(3) y Pb(2)-Br(3) son de 3.145 Å y 3.033 Å, respectivamente, con un ángulo interno de 81.38°. Por otro lado, los enlaces Pb(2)-Br(4) y Pb(2)-Br(5) tienen longitudes 2.893 Å y 3.045 Å, formando un ángulo interno de 87.90° entre estos enlaces. Además, se muestran las distancias entre los átomos de Pb correspondientes a los octaedros con caras compartidas, donde la distancia Pb(1)-Pb(2) es de 4.805 Å y la de Pb(2)-Pb(3) es de 4.640 Å, respectivamente.

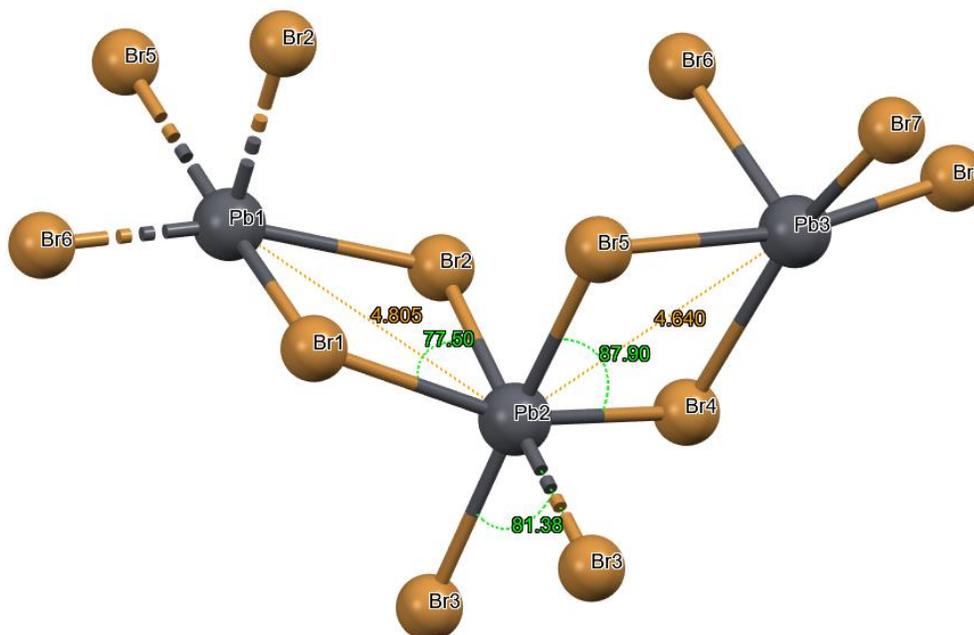


Figura 20. Distancias y ángulos de conectividad entre los octaedros PbX de la capa inorgánica, incluyendo las longitudes de enlace y los ángulos internos en la unidad aniónica halogenada.

En cuanto a la distribución y disposición de las moléculas, los haloaniones $[\text{Pb}_3\text{Br}_8]_n$ se encuentran rodeados por complejos catiónicos $[\text{Ni}(\text{Bpy})_3]$, formando una estructura cristalina asimétrica como se muestra en la Figura 21. Las interacciones principales entre estos compuestos se producen entre los hidrógenos de los ligantes de bipyridina y los haluros de la capa inorgánica, con distancias que varían entre 2.803-3.042 Å, estas variaciones dependerán de los ángulos de torción y el átomo de hidrógeno o el haluro que se toma como referencia. Además, las distancias entre las placas inorgánicas son de aproximadamente 7.40 Å como se puede observar en la Figura 22.

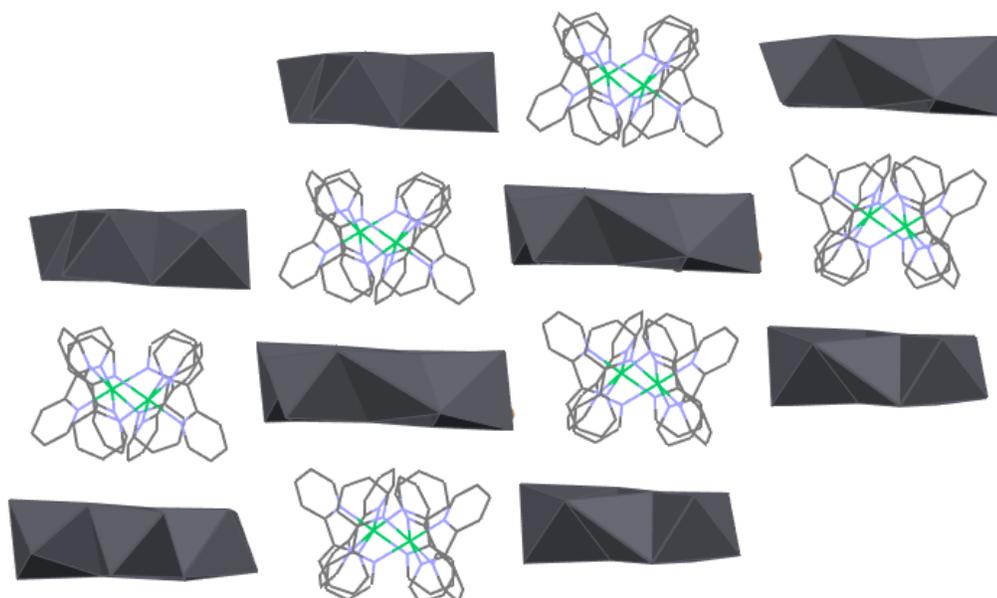


Figura 21. Distribución y disposición de las moléculas en la estructura cristalina asimétrica formada por los haloaniones $[\text{Pb}_3\text{Br}_8]$ y los complejos catiónicos $[\text{Ni}(\text{bpy})_3]$. Los átomos de hidrógeno y moléculas de DMF se omiten para mayor claridad.

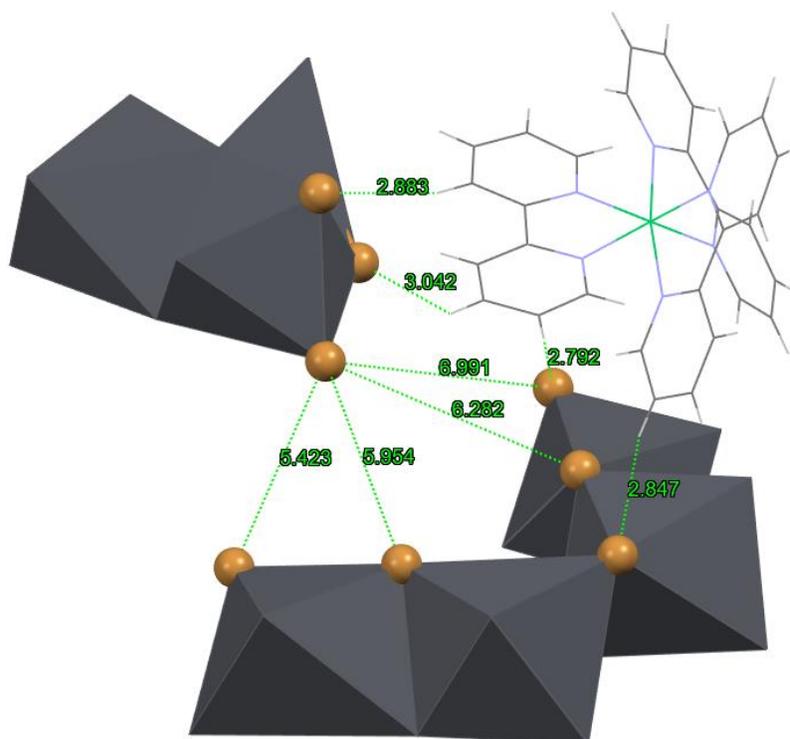


Figura 22. Distancias principales entre el complejo de níquel y la capa inorgánica en una fracción del compuesto **1**, tomando como referencia los átomos de hidrógeno de los ligantes de bipiridina.

Como se mencionó anteriormente, se obtuvo el compuesto asimétrico **2**, cuya estructura presenta similitud con la del compuesto **1**. La principal diferencia radica en el complejo de coordinación metálico, que en este caso está formado por cobalto [Co(bpy)₃], acompañado de una unidad aniónica halogenada repetitiva [Pb₃Br₃] y dos moléculas de DMF, en una disposición de tipo isomería cis, como se muestra en la Figura 23a. Por otro lado, la Figura 23b presenta la celda unitaria estandarizada, que corresponde a la disposición cristalográfica del compuesto **2**. En la Tabla 7 se muestran los principales datos cristalográficos y parámetros más relevantes de la celda unitaria de este compuesto.

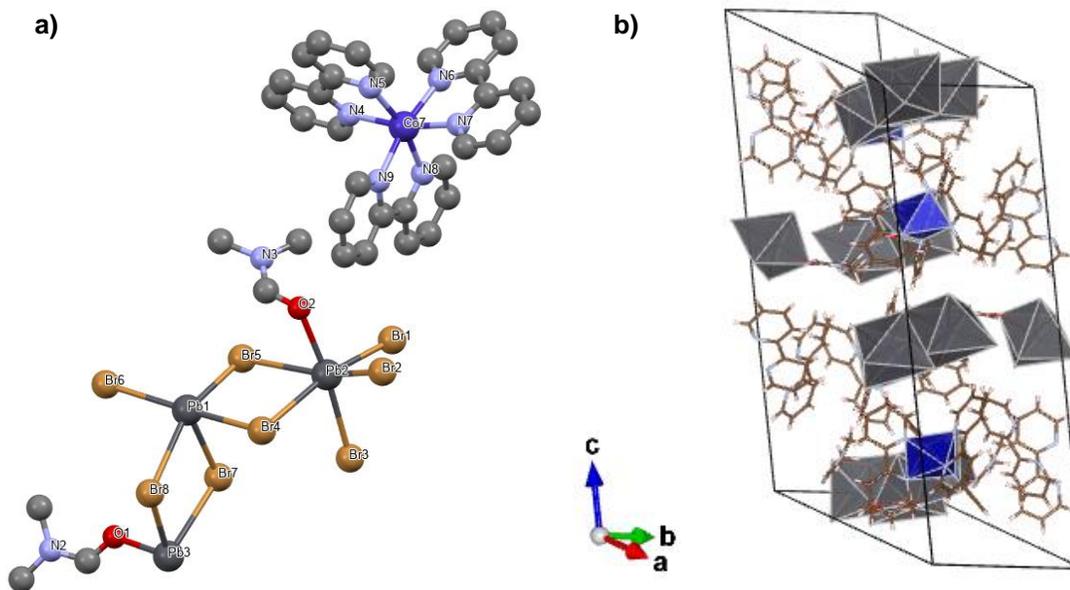


Figura 23. a) Estructura molecular del compuesto **2**, $[\text{Co}(\text{bpy})_3][\text{Pb}_3\text{Br}_8]\cdot\text{DMF}$. Se muestra el complejo de coordinación metálico de níquel junto con las unidades aniónicas halogenadas; b) celda unitaria estandarizada del compuesto **2**, determinada mediante difracción de rayos X de monocristal (DRX-monocristal).

Tabla 7. Datos cristalográficos y parámetros de la celda unitaria del compuesto **2**.

Formula empírica	$\text{C}_6 \text{H}_{14} \text{Br}_8 \text{N}_2 \text{O}_2 \text{Pb}_3, \text{C}_{30} \text{H}_{24} \text{Co N}_6$
Grupo espacial	$P 2_1/n (14)$
Longitudes de la celda	a 14.9668(4) Å
	b 12.6472(4) Å
	c 26.5421(7) Å
Ángulos de la celda	$\beta = 92.684(2)^\circ$
Volumen de la celda	5018.59 Å ³ (2)
Factor R (%)	5.72

Respecto al complejo de coordinación metálico $[\text{Co}(\text{Bpy})_3]$, se extiende a lo largo del plano cristalográfico (101), como se observa en la Figura 24b. Este complejo está compuesto por seis átomos de nitrógeno provenientes de los ligantes de bipyridina, los cuales están fuertemente coordinados al metal de cobalto, como se ilustra en la Figura 24a. Los átomos de nitrógeno forman ángulos en la base de la bipirámide que varían entre 78.89° y 96.84° , según se muestra en la Figura 25a. Las longitudes de enlace correspondientes a Co-N correspondientes al complejo de coordinación se describen en la Tabla 8.

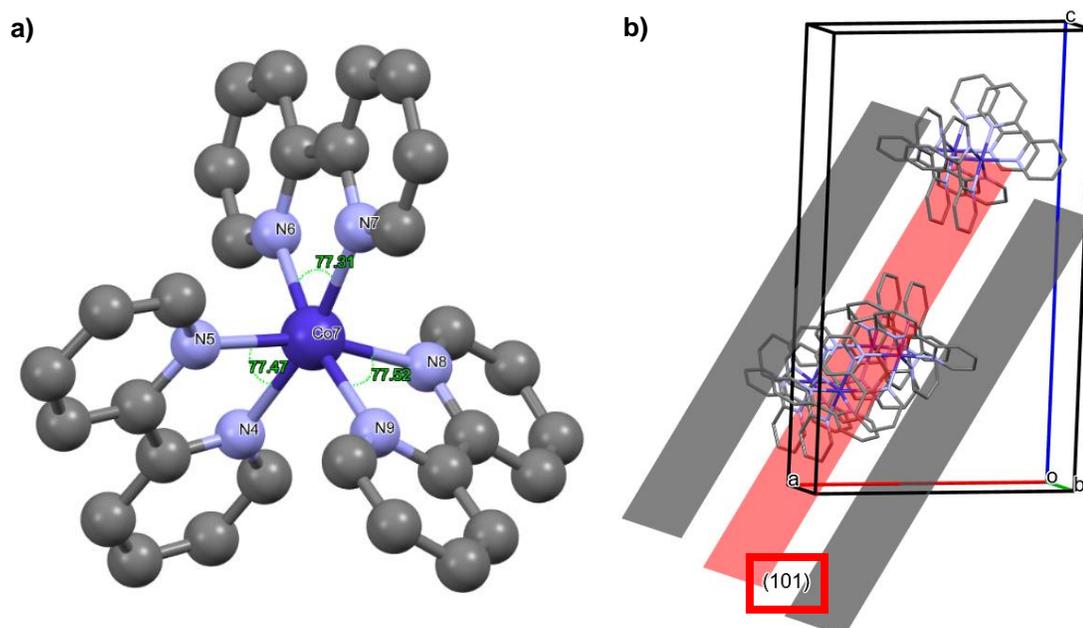


Figura 24. a) Complejo catiónico $[\text{Co}(\text{Bpy})_3]$ con seis átomos de nitrógeno coordinados al átomo metálico de cobalto; b) orientación del complejo en dirección hacia los planos (101).

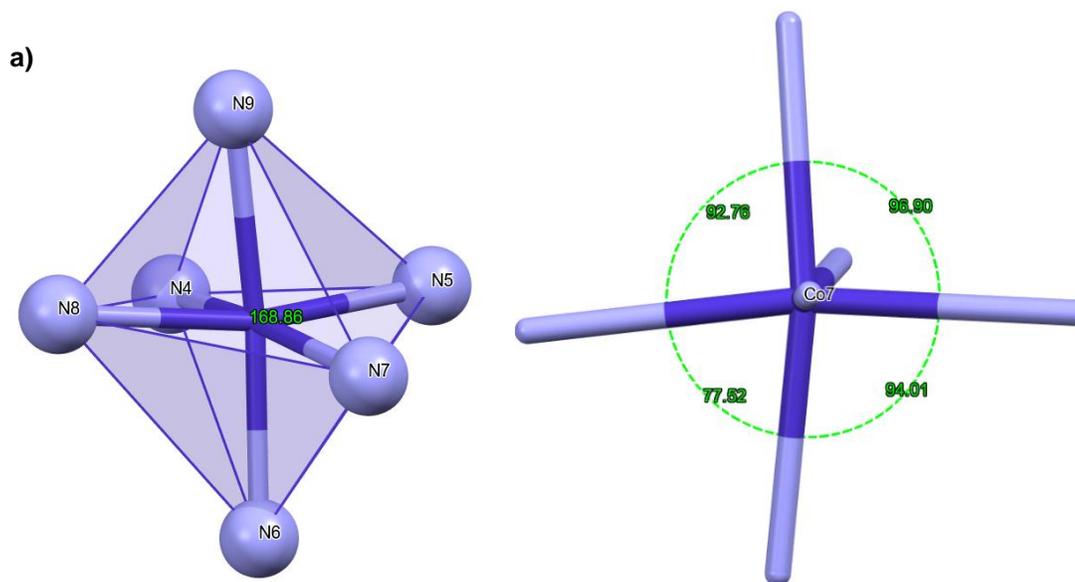


Figura 25. a) Octaedro distorsionado formado por el complejo $[\text{CoBpy}]_3$, mostrando la estructura geométrica general; b) ángulos en la base de la bipirámide del complejo que varían entre 77.52° y 96.90° .

Tabla 8. Longitudes de enlace Co-N en el complejo $[\text{Co}(\text{Bpy})_3]$.

COMPUESTO 2			
ENLACES	LONGITUDES DE ENLACE (Å)	ENLACES	LONGITUDES DE ENLACE (Å)
N(1)-Co	2.139 (9)	Pb(1)-Br(6)	3.149(2)
N(2)- Co	2.109 (9)	Pb(1)-Br(7)	3.068(1)
N(3)- Co	2.12 (1)	Pb(1)-Br(8)	3.220(1)
N(4)- Co	2.113 (9)	Pb(2)-Br(1)	2.850(1)
N(5)- Co	2.11 (1)	Pb(2)-Br(2)	2.859(2)
N(6)- Co	2.13 (1)	Pb(2)-Br(3)	3.086(2)
Pb(3)-Br(7)	3.263(1)	Pb(2)-Br(4)	3.190(1)
Pb(3)-Br(8)	2.887(1)	Pb(2)-Br(5)	3.290(1)
Pb(1)-Br(4)	3.040(1)	Pb(2)-O(1)	2.56(1)
Pb(1)-Br(5)	2.900(1)	Pb(3)-O(2)	2.50(1)

En la Figura 26 se muestra la unidad aniónica halogenada PbBr, que incluye tres átomos principales de Pb, representados en verde, que son cristalográficamente independientes. Los dominios de coordinación octaédrica [PbX] presentan ligeras distorsiones. El átomo [Pb(1)X₆] se encuentra en el centro, conectado a un octaedro [Pb(3)X₅] mediante caras comunes cis [Br(8)- Br(7)], y a un segundo octaedro [Pb(2)X₅] a través de caras comunes cis-[Br(4)- Br(5)], formando un trímero. En los extremos de los octaedros Pb(3) y Pb(2), se enlazan moléculas de DMF con un tipo de isomería cis mediante un enlaces [O(1)-Pb(3)] y [O(2)-Pb(2)], respectivamente. Esta disposición da lugar a una cadena aniónica lineal que crece a lo largo de los planos (002), como se muestra en la Figura 27, y se extiende sobre el eje b, visible en la Figura 28. Sorprendentemente, las disposiciones atómicas y la estructura son similares a las observadas en el caso anterior.

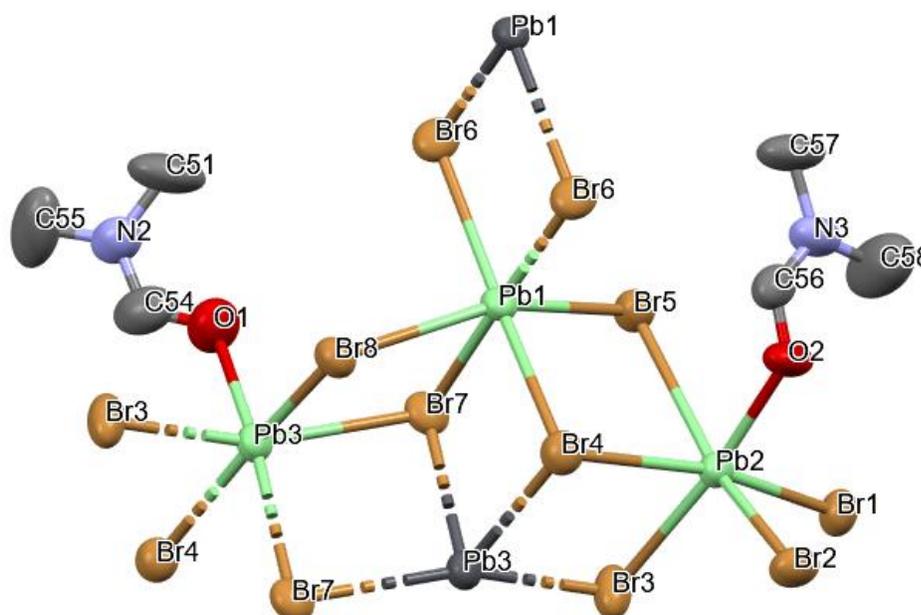


Figura 26. Diagrama ORTPE que representa la unidad aniónica halogenada PbBr, mostrando la coordinación octaédrica distorsionada [Pb₃X₆] y la formación de un trímero con un tipo de enlaces cis. En este diagrama se han omitido los átomos de hidrógeno para una mayor claridad.

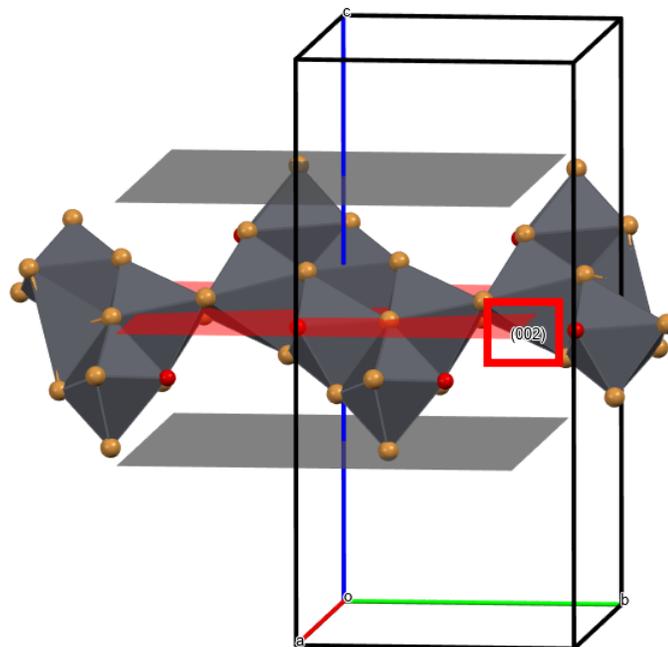


Figura 27. Formación de la cadena aniónica a lo largo del plano cristalográfico (002).

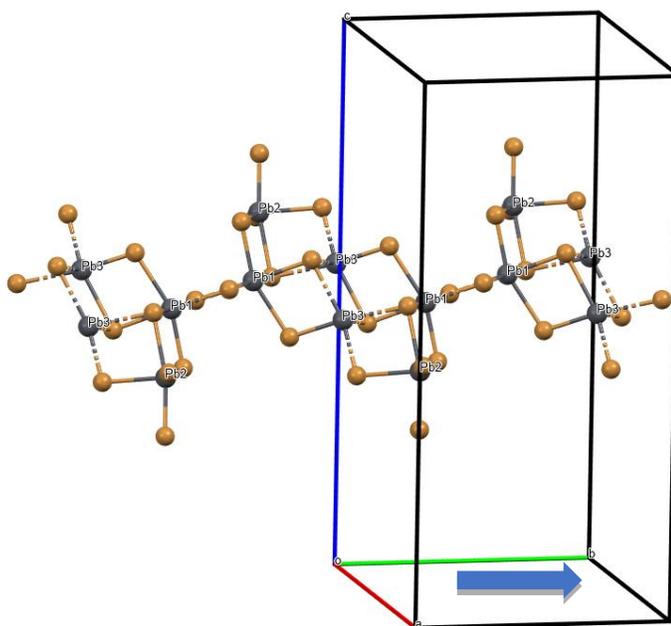


Figura 28. Detalle de alineación de la cadena aniónica con el eje b en la estructura cristalina.

La Figura 29 muestra las distancias y ángulos de conectividad entre los octaedros PbX de la capa inorgánica. Similar al caso anterior, el átomo Pb(1) se considera como el centro de enlace en el compuesto de haluro aniónico. El enlace Pb(1)-Br(7) tienen una longitud de 3.068 Å, mientras que en el enlace Pb(1)-Br(8) presentan una longitud de enlace de 3.220 Å, formando un ángulo interno de 77.40°. Por otra parte las longitudes de los enlaces Pb(3)-Br(7) y Pb(3)-Br(8) son de 3.263 Å y 2.887 Å, respectivamente, con un ángulo interno de 79.26°. Así mismo, los enlaces en Pb(1)-Br(4) y Pb(1)-Br(5) muestran longitudes de 3.040 Å y 2.900 Å, formando un ángulo interno de 87.79°. En el caso de los enlaces Pb(2)-Br(4) y Pb(2)-Br(5), sus longitudes son de 3.190 Å y 3.290 Å, respectivamente, con un ángulo interno de 78.94°. Por último, la distancia atómica entre los átomos de Pb(1)-Pb(3) y Pb(1)-Pb(2) son de 4.807 Å y 4.642 Å, respectivamente.

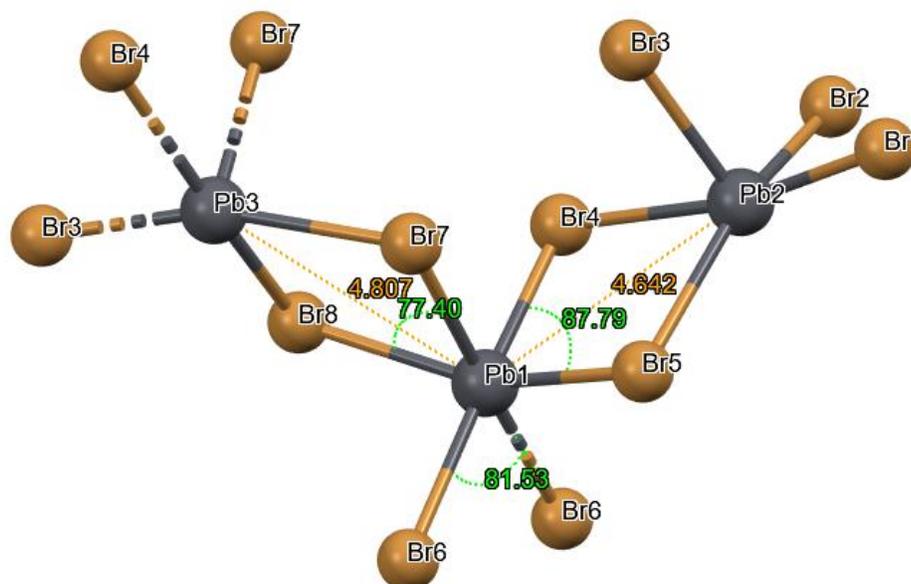


Figura 29. Distancias y ángulos de conectividad entre los octaedros PbX de la capa inorgánica, incluyendo las longitudes de enlace y los ángulos internos en la unidad aniónica halogenada.

En cuanto a la distribución y disposición de las moléculas en este compuesto, los haloaniones $[\text{Pb}_3\text{Br}_8]_n$ están rodeados por complejos catiónicos $[\text{Co}(\text{Bpy})_3]$, formando una estructura cristalina asimétrica como se muestra en la Figura 30. Las interacciones principales entre estos compuestos se producen entre hidrógenos de los ligandos de bipyridina y haluros de la capa inorgánica, con distancias que varían entre 2.93 Å y 2.98 Å, dependiendo el haluro considerado. Además, las distancias entre las capas inorgánicas varían aproximadamente entre 5.46 a 6.96 Å. Estas variaciones también dependen del haluro tomado de referencia, tal como se observa en la Figura 31.

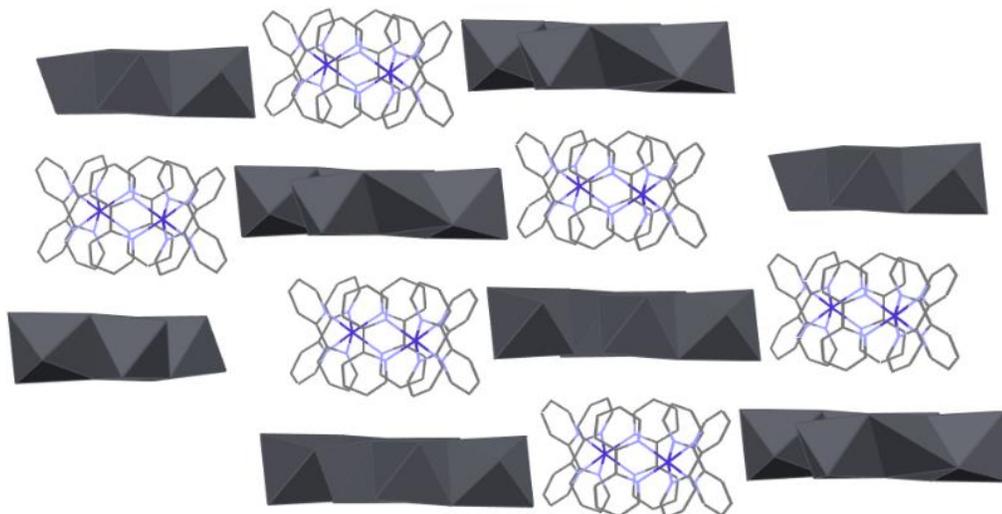


Figura 30. Distribución y disposición de las moléculas en la estructura cristalina asimétrica formada por los haloaniones $[\text{Pb}_3\text{Br}_8]$ y los complejos catiónicos $[\text{Co}(\text{bpy})_3]$. Los átomos de hidrógeno y moléculas de DMF se omiten para mayor claridad.

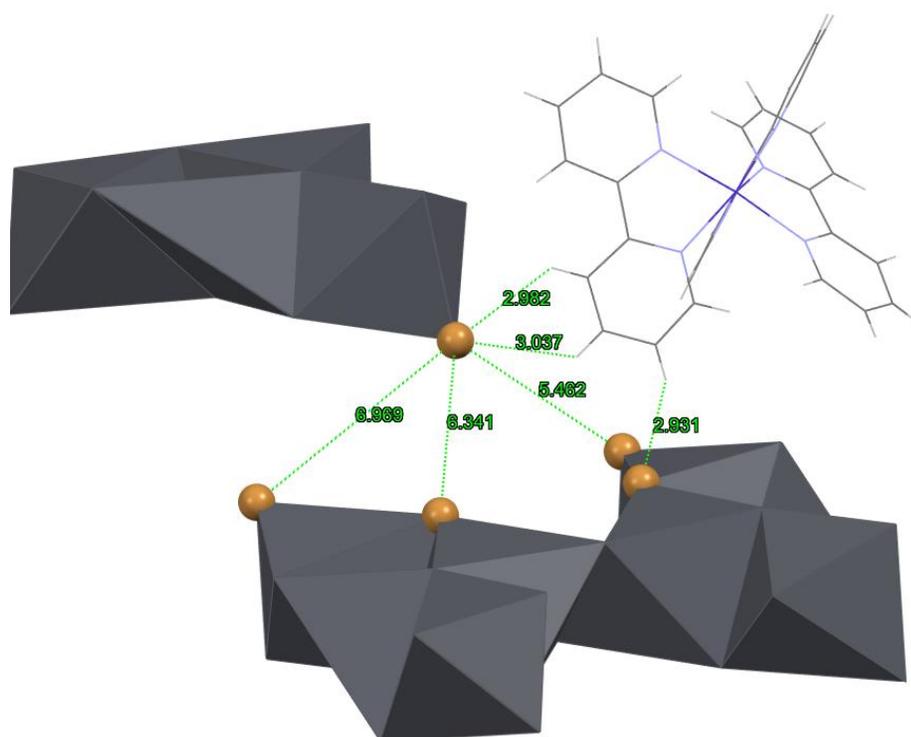


Figura 31. Distancias principales entre el complejo de níquel y la capa inorgánica en una fracción del compuesto **2**, tomando como referencia los átomos de hidrógeno de los ligantes de bipiridina.

En los compuestos **1** y **2**, el autoensamblaje presenta como una de las propiedades más interesantes en la síntesis de materiales híbridos. Este proceso permite que los materiales se organicen espontáneamente en estructuras altamente ordenadas a nivel molecular. Esta capacidad de autoensamblaje se ve facilitada por las interacciones supramoleculares entre los iones de plomo, los haluros y compuestos orgánicos, lo que contribuye significativamente a la formación de estructuras cristalinas óptimas.^{99,100} En este contexto, la Tabla 9 compara los parámetros de red de las estructuras previamente descritas. Es importante remarcar que, aunque los metales níquel y cobalto pertenecen al mismo grupo de la tabla periódica y comparten algunas propiedades, los datos obtenidos de la caracterización cristalográfica revelan diferencias significativas en sus parámetros, que varían entre 0.360 –

0.578 con respecto a los datos de incertidumbre o error estimado (números que se encuentran entre paréntesis en los diferentes parámetros). Estas diferencias se atribuyen a las propiedades atómicas de cada metal, como el tamaño atómico y configuración electrónica. Además, dichas diferencias influyen directamente en todos los compuestos obtenidos, los cuales se describen a continuación.

Tabla 9. Comparación de los parámetros de celda unitaria de las estructuras cristalinas de los compuestos **1** y **2**.

Compuesto	1	2
Formula empírica	C ₃₆ H ₃₈ N ₈ O ₂ Ni Br ₈ Pb ₃	C ₃₆ H ₃₈ N ₈ O ₂ Co Br ₈ Pb ₃
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ /n (14)	<i>P</i> 2 ₁ /n (14)
Longitudes de la celda	a 14.9076(18) Å b 12.6825(13) Å c 26.395(3) Å	a 14.9668(4) Å b 12.6472(4) Å c 26.5421(7) Å
Ángulos de la celda	b = 92.340 (10)°	b = 92.684(2)°
Volumen de la celda	4986.23 Å ³ (9)	5018.59 Å ³ (2)
Factor R (%)	3.64	5.72

Así mismo, la Tabla 10 muestra la comparación de los datos respecto a las distancias de enlaces que se encuentran en cada compuesto, con desviaciones estándar relativamente bajo. Esto es atribuido a los radios iónicos de los metales involucrados que influyen directamente en la geometría de coordinación y en la disposición espacial de los átomos o iones que los rodea. Estas características juegan un papel crucial en la estabilidad estructural y las propiedades finales del material.¹⁰¹

Tabla 10. Comparación de las distancias de enlace de los compuestos **1** y **2**, con desviaciones estándar bajas, destacando la influencia de los radios iónicos de los metales en la geometría de coordinación y estabilidad estructural.

COMPUESTO 1		COMPUESTO 2	
ENLACES	LONGITUDES DE ENLACE (Å)	ENLACES	LONGITUDES DE ENLACE (Å)
N(1)-Ni	2.074 (5)	N(1)-Co	2.139 (9)
N(2)-Ni	2.100 (5)	N(2)-Co	2.109 (9)
N(3)-Ni	2.076 (5)	N(3)-Co	2.12 (1)
N(4)-Ni	2.080 (5)	N(4)-Co	2.113 (9)
N(5)-Ni	2.076 (5)	N(5)-Co	2.11 (1)
N(6)-Ni	2.096 (5)	N(6)-Co	2.13 (1)
Pb(1)-Br(1)	3.260(1)	Pb(3)-Br(7)	3.263(1)
Pb(1)-Br(2)	2.8897(8)	Pb(3)-Br(8)	2.887(1)
Pb(2)-Br(3)	3.2215(9)	Pb(1)-Br(4)	3.040(1)
Pb(2)-Br(4)	3.0692(9)	Pb(1)-Br(5)	2.900(1)
Pb(2)-Br(5)	3.1447(8)	Pb(1)-Br(6)	3.149(2)
Pb(2)-Br(5)	2.893(1)	Pb(1)-Br(7)	3.068(1)
Pb(2)-Br(5)	3.0449(8)	Pb(1)-Br(8)	3.220(1)
Pb(3)-Br(5)	3.2978(9)	Pb(2)-Br(1)	2.850(1)
Pb(3)-Br(5)	3.185(1)	Pb(2)-Br(2)	2.859(2)
Pb(3)-Br(5)	3.085(1)	Pb(2)-Br(3)	3.086(2)
Pb(3)-Br(5)	2.8561(9)	Pb(2)-Br(4)	3.190(1)
Pb(3)-Br(5)	2.843(1)	Pb(2)-Br(5)	3.290(1)
Pb(3)-O(1)	2.564(5)	Pb(2)-O(1)	2.56(1)
Pb(3)-O(2)	2.497 (6)	Pb(3)-O(2)	2.50(1)

Como se describió previamente, para acelerar la obtención de cristales, se ajustaron parámetros como la temperatura, la agitación y el tiempo de reacción, además de implementar la técnica TIC.⁹⁷ Aunque se ha informado que un calentamiento excesivo puede causar deficiencias estructurales o afectar las propiedades del compuesto,⁹⁹ el control de la temperatura sigue siendo un factor clave para generar nuevos materiales híbridos de tipo perovskitas.

Tras ajustar estos parámetros, se obtuvieron dos compuestos nuevos. Uno de ellos, se muestra en la Figura 32 (compuesto **3**), curiosamente, este nuevo compuesto, presenta una estructura asimétrica.

A diferencia de los compuestos previamente descritos, este carece de uno de los ligantes de bipyridina, impidiendo la formación del complejo de coordinación completo. Este compuesto contiene un centro metálico de manganeso coordinado a dos ligantes de bipyridina [Mn(Bpy)₂], además de estar enlazado a dos moléculas de inorgánicas de PbBr y dos moléculas de DMF, facilitando la cristalización. Estas interacciones estructurales pueden atribuirse, en gran medida, a las variaciones de temperatura, ya que el bromuro de plomo muestra una reactividad diferenciada: a bajas temperaturas, reacciona cuando se encuentra disuelto en solventes adecuados o en presencia de ligandos, mientras que, a temperaturas altas, su reactividad aumenta significativamente favoreciendo la formación de enlaces. Así mismo, estudios han demostrado que el bromuro de plomo experimenta importantes transiciones de fases bajo diferentes condiciones de presión, incluyendo cambios en su estructura cristalina, como la transición de la fase ortorrómbica a la tetragonal.^{102,103}

Como se ha mencionado, la falta de ligando permite una interacción directa entre el haluro de plomo y el centro metálico Mn (ver Figura 33), mediante enlaces de un tipo de isomería cis Mn(1)-Br(1) y Mn(1)-Br(2) con longitudes de 2.669 Å y 2.636 Å, respectivamente, formando un ángulo de 97.37°. Así mismo, esta interacción forma enlaces Pb(1)- Br(1) y Pb(1)-Br(2), con longitudes de 3.096 Å y 3.080 Å formando un ángulo de 80.36°. Por otra parte, los ligantes de bipyridina anclados al metal forman ángulos de 72.00° y 72.67° en los enlaces N(1)-Mn-N(2) y N(3)-Mn-N(4), respectivamente. Las longitudes de enlace seleccionadas se detallan en la Tabla 11. La Figura 34 muestra la celda unitaria estandarizada y la disposición atómica de este

compuesto, mientras que en la Tabla 12 se presentan los datos cristalográficos y parámetros de red correspondientes.

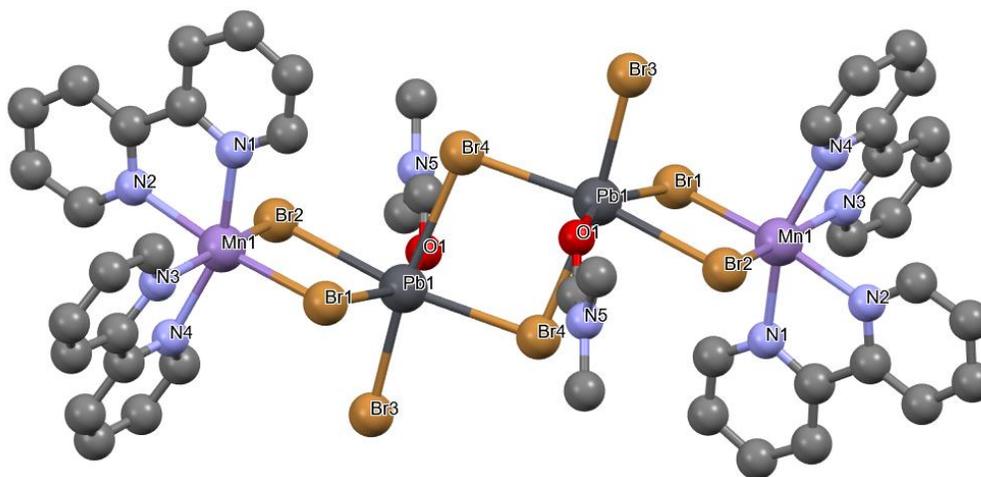


Figura 32. Estructura molecular del compuesto **3**, $[\text{Mn}(\text{bpy})_2][\text{Pb}_2\text{Br}_8]\cdot\text{DMF}$. El compuesto híbrido dispone de un catión metálico de manganeso (extremos derecho e izquierdo) interactuando directamente con el anión de haluro de plomo con moléculas DMF en un tipo de isomería trans.

Tabla 11. Longitudes de enlace Mn-N y Pb-Br en el compuesto **3**.

ENLACES	LONGITUDES DE ENLACE (Å)	ENLACES	LONGITUDES DE ENLACE (Å)
Mn(1)-N(1)	2.233 (9)	Pb(1)- Br(1)	3.096 (1)
Mn(1)-N(2)	2.273 (6)	Pb(1)- Br(2)	3.079 (8)
Mn(1)-N(3)	2.26 (1)	Pb(1)- Br(3)	2.844 (1)
Mn(1)-N(4)	2.237 (1)	Pb(1)- Br(4)	2.987 (9)
Mn(1)-Br(1)	2.669 (1)	Pb(1)- Br(4)	3.148 (1)
Mn(1)-Br(2)	2.636 (2)	Pb(1)- O(1)	2.54 (1)

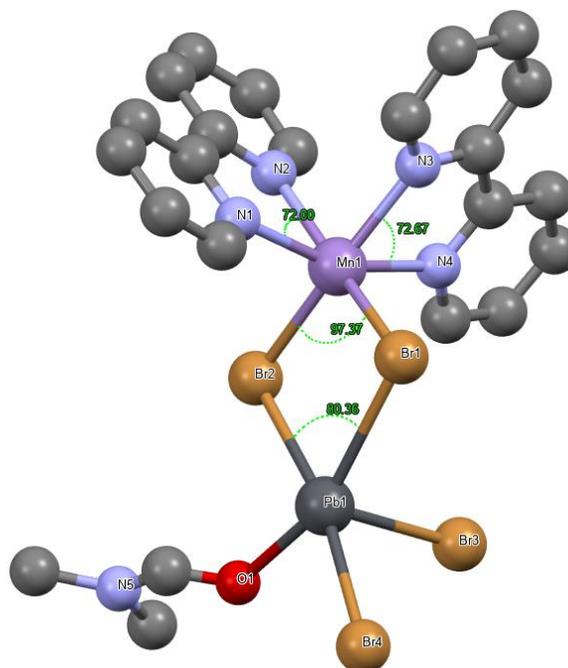


Figura 33. Interacción directa entre el haluro de plomo y el centro metálico Mn, mostrando enlaces de tipo isomería cis y sus respectivas longitudes de enlace y ángulos, omitiendo los hidrógenos para una mayor claridad.

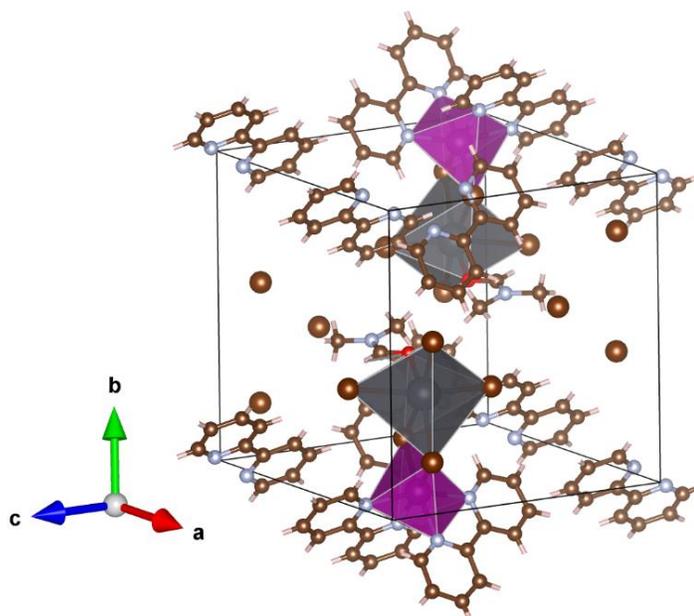


Figura 34. Celda unitaria estandarizada y disposición atómica del compuesto 3, mostrando la interacción entre los componentes estructurales.

Tabla 12. Datos cristalográficos y parámetros de red del compuesto **3**.

Formula empírica	$C_{46} H_{46} Br_8 Mn_2 N_{10} O_2 Pb_2$
Grupo espacial	$P 1 (2)$
Longitudes de la celda	a 10.2140 (4) Å b 12.6855 (4) Å c 12.8373 (7) Å
Ángulos de la celda	$\alpha = 100.440 (3)^\circ$ $\beta = 101.132 (2)^\circ$ $\gamma = 109.850 (3)^\circ$
Volumen de la celda	1479.17 Å ³ (9)
Factor R (%)	4.75

El crecimiento de este compuesto cristalino se desarrolla sobre los planos (001), como se observa en la Figura 35. Respecto a la disposición atómica, los octaedros de haluro de plomo se encuentran en cada vértice de la celda unitaria e intercalados, mientras que los ligantes de bipyridina se disponen de forma lineal y traslapada (ver Figura 36).

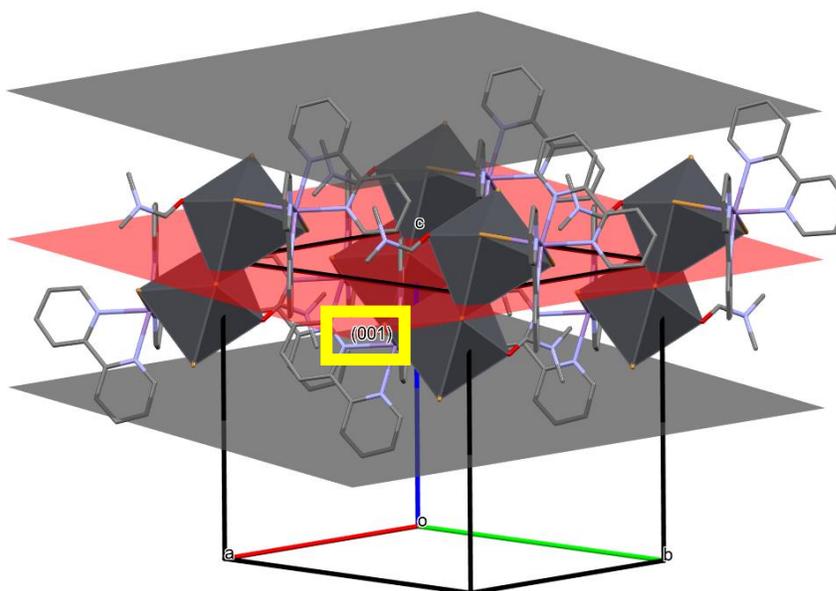


Figura 35. Crecimiento del compuesto cristalino **3** sobre los planos (001), mostrando la distribución y orientación de los elementos en la estructura.

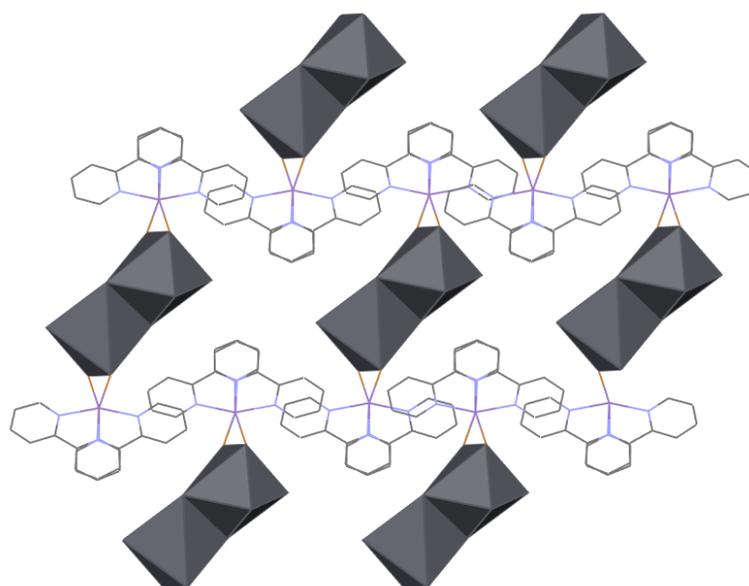


Figura 36. Distribución y disposición atómica de las moléculas en la estructura cristalina asimétrica del compuesto **3**. Los átomos de hidrógeno y moléculas de DMF se omiten para mayor claridad.

Bajo los parámetros encontrados respecto a la metodología TIC, se obtuvo un cuarto compuesto. Sorprendentemente, la estructura exhibe un comportamiento similar que el caso anterior. La Figura 37 muestra la composición estructural del compuesto **4**, que incluye un centro metálico de cobalto enlazado a dos ligandos de bipyridina [Co(Bpy)₂]. Además, este centro se enlaza directamente con el haluro de plomo [PbBr₅] y dos moléculas de DMF en forma de isomería trans que facilita la cristalización. La Figura 38 muestra la estructura asimétrica de este compuesto, se observan enlaces Co(1)-Br(3) y Co(1)-Br(4) con longitudes de 2.594 Å y 2.644 Å, respectivamente, formando un ángulo de 95.22°. Así mismo, esta interacción forma enlaces Pb(1)-Br(4) y Pb(1)-Br(3), con longitudes de 3.047 Å y 3.056 Å que forman un ángulo de 78.68°. Por otra parte, los ligandos de bipyridina anclados al metal forman ángulos de 77.15° y 76.69° en los enlaces N(1)-Co-N(2) y N(3)-Co-N(4), respectivamente. Las longitudes de enlace seleccionadas se detallan en la Tabla 13.

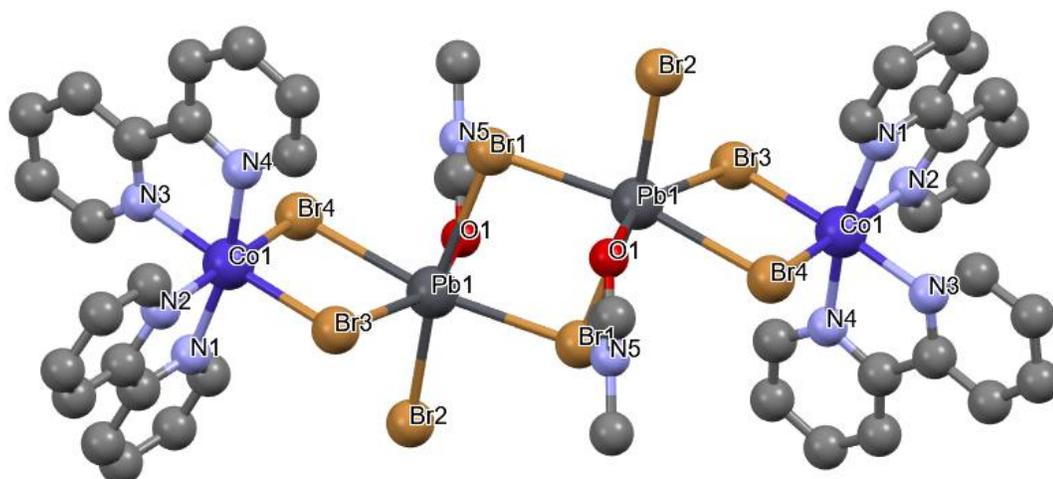


Figura 37. Estructura molecular del compuesto 4, $[\text{Co}(\text{bpy})_2][\text{Pb}_2\text{Br}_8]\cdot\text{DMF}$. El compuesto híbrido dispone de un catión metálico de cobalto (extremos derecho e izquierdo) interactuando directamente con el anión de haluro de plomo con moléculas DMF en un tipo de isomería trans.

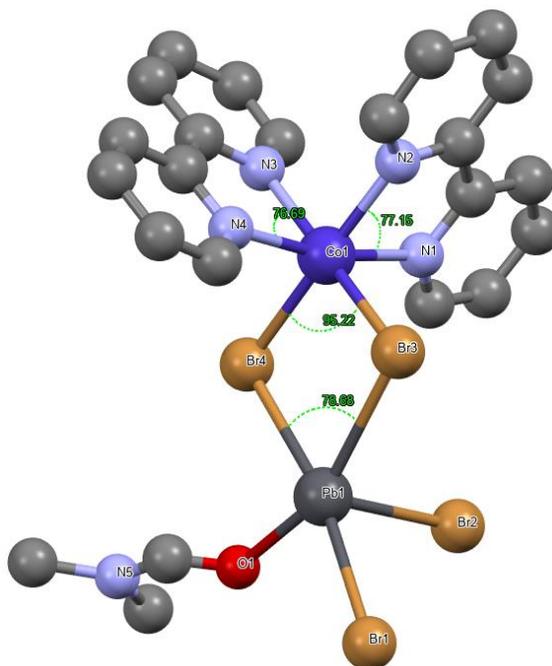


Figura 38. Interacción directa entre el haluro de plomo y el centro metálico Co, mostrando enlaces de tipo isomería cis y sus respectivas longitudes de enlace y ángulos, omitiendo los hidrógenos para una mayor claridad.

Tabla 13. Longitudes de enlace Co-N y Pb-Br en el compuesto 4.

ENLACES	LONGITUDES DE ENLACE (Å)	ENLACES	LONGITUDES DE ENLACE (Å)
Co(1)-N(1)	2.122 (4)	Pb(1)- Br(3)	3.055 (6)
Co(1)-N(2)	2.123 (5)	Pb(1)- Br(4)	3.046 (5)
Co(1)-N(3)	2.142 (3)	Pb(1)- Br(1)	3.028 (5)
Co(1)-N(4)	2.115 (4)	Pb(1)- Br(2)	2.851 (6)
Co(1)-Br(3)	2.643 (4)	Pb(1)- Br(1)	3.138 (6)
Co(1)-Br(4)	2.594 (6)	Pb(1)- O(1)	2.565 (5)

La Figura 39 muestra la celda unitaria estandarizada y la disposición atómica de este compuesto, mientras que en la Tabla 14 se presentan los datos cristalográficos y parámetros de red correspondientes.

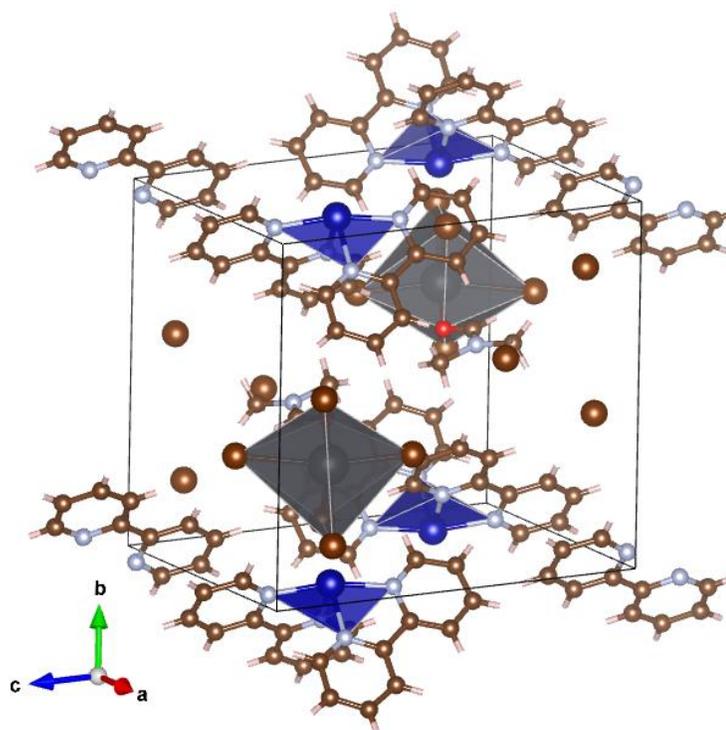


Figura 39. Celda unitaria estandarizada y disposición atómica del compuesto 4, mostrando la interacción entre los componentes estructurales.

Tabla 14. Datos cristalográficos y parámetros de la celda unitaria del compuesto 4.

Formula empírica	C₄₆ H₄₆ Br₈ Co₂ N₁₀ O₂ Pb₂
Grupo espacial	<i>P</i> 1 (<u>2</u>)
Longitudes de la celda	a 10.2793 (5) Å b 12.5262 (4) Å c 12.6776 (6) Å
Ángulos de la celda	$\alpha = 100.126$ (3)° $\beta = 101.238$ (4) ° $\gamma = 110.246$ (4)°
Volumen de la celda	1448.72 Å ³ (12)
Factor R (%)	3.51

Respecto al crecimiento de este compuesto cristalino se desarrolla sobre los planos (001), como se observa en la Figura 40, mientras que la disposición atómica, los octaedros de haluro de plomo también se encuentran en cada vértice de la celda unitaria e intercalados como fue en el caso anterior, teniendo en cuenta que los ligantes de bipyridina se disponen de forma lineal y traslapada como se muestra la Figura 41.

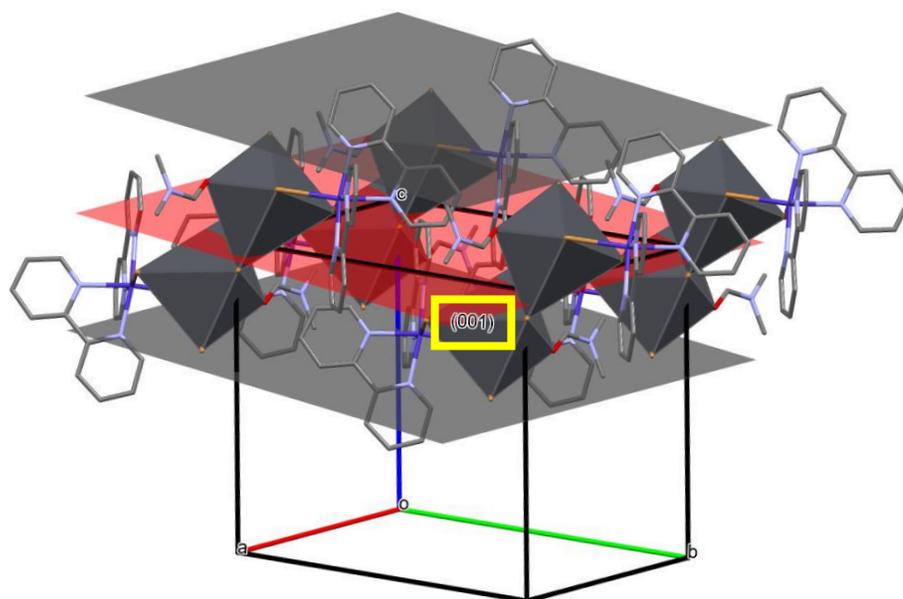


Figura 40. Crecimiento del compuesto cristalino **3** sobre los planos (001), mostrando la distribución y orientación de los elementos en la estructura.

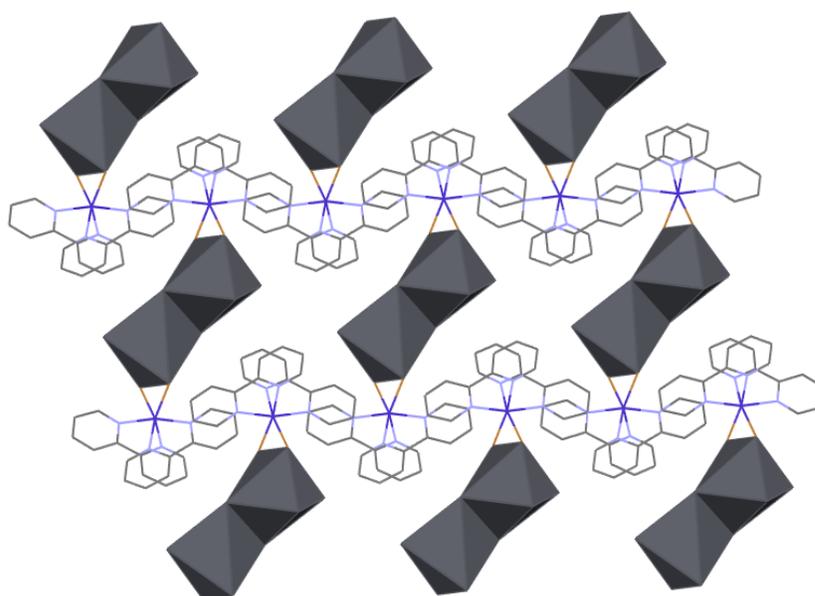


Figura 41. Distribución y disposición atómica de las moléculas en la estructura cristalina asimétrica del compuesto **4**. Los átomos de hidrógeno y moléculas de DMF se omiten para mayor claridad.

Respecto a los resultados obtenidos, podemos mencionar que la influencia de parámetros como la temperatura es fundamental para obtener materiales con distintas estructuras, lo cual podemos evidenciarlo en la obtención de estos novedosos compuestos. Al igual que en los materiales discutidos previamente, los parámetros de red correspondientes a los compuestos **3** y **4**, son relativamente insignificantes, como se muestra en la Tabla 15. No obstante, aunque los centros metálicos sean diferentes (Co y Mn), es importante tener en cuenta que ambos metales presentan similitudes debido a su proximidad en la tabla periódica. Estos materiales entorno a los ángulos y distancias de enlace, direcciones de crecimiento de los cristales, son relativamente despreciables como se observa y se compara en la Tabla 16. Esta similitud es atribuida al tamaño de los radios iónicos de los metales involucrados.

Tabla 15. Comparación de los parámetros de celda unitaria de las estructuras cristalinas de los compuestos **3** y **4**.

COMPUESTO	3	4
Formula empírica	C ₄₆ H ₄₆ Br ₈ Mn ₂ N ₁₀ O ₂ Pb ₂	C ₄₆ H ₄₆ Br ₈ CO ₂ N ₁₀ O ₂ Pb ₂
Grupo espacial	<i>P</i> 1 (2)	<i>P</i> 1 (2)
Longitudes de la celda	a 10.2140 (4) Å b 12.6855 (4) Å c 12.8373 (7) Å	a 10.2793 (5) Å b 12.5262 (4) Å c 12.6776 (6) Å
Ángulos de la celda	a = 100.440 (3)° b = 101.132 (2) ° g = 109.850 (3)°	a = 100.126 (3)° b = 101.238 (4) ° g = 110.246 (4)°
Volumen de la celda	1479.17 Å ³ (9)	1448.72 Å ³ (12)
Factor R (%)	4.75	3.51

Tabla 16. Comparación de las distancias de enlace de los compuestos **3** y **4**, con desviaciones estándar bajas, destacando la influencia de los radios iónicos de los metales en la geometría de coordinación y estabilidad estructural.

COMPUESTO 3		COMPUESTO 4	
ENLACES	LONGITUDES DE ENLACE (Å)	ENLACES	LONGITUDES DE ENLACE (Å)
N(1)-Ni	2.233 (9)	N(1)-Ni	2.122 (4)
N(2)-Ni	2.273 (6)	N(2)-Ni	2.123 (5)
N(3)-Ni	2.26 (1)	N(3)-Ni	2.142 (3)
N(4)-Ni	2.237 (1)	N(4)-Ni	2.115 (4)
Mn-Br(1)	2.669 (1)	Co-Br(1)	2.594 (9)
Mn-Br(2)	2.636 (2)	Co-Br(2)	2.643 (6)
Pb(1)-Br(1)	3.096 (1)	Pb(1)-Br(1)	3.138 (6)
Pb(1)-Br(1)	3.079 (8)	Pb(1)-Br(2)	3.028 (5)
Pb(1)-Br(1)	2.844 (1)	Pb(1)-Br(3)	2.055 (6)
Pb(1)-Br(1)	2.987 (9)	Pb(1)-Br(4)	2.851 (6)
Pb(1)-Br(1)	3.148 (1)	Pb(1)-Br(5)	3.046 (5)
Pb(1)-O(1)	2.54 (1)	Pb(1)-O(1)	2.565 (5)

1.15.2 Difracción de rayos X en polvo

Los compuestos sintetizados también fueron caracterizados mediante la técnica de difracción de rayos X en polvo (DRX polvo), usando una radiación $Cu-K\alpha$ (1.5418 Å), con la finalidad de corroborar la cristalinidad y fases de los estos compuestos. Los resultados obtenidos a partir de los datos teóricos (DRX-monocristal) y experimentales (DRX-polvo) son muy próximos, lo que demuestran la validez de la obtención de eficientes estructuras cristalinas. Es importante tener en cuenta que ambas técnicas son similares en cuanto a principios, pero difieren en la información que proporcionan, debido a las características físicas de las muestras, por ejemplo en la técnica de monocristal se utiliza un cristal único de tamaño adecuado, con una estructura ordenada y sin policristalinidad, obteniéndose datos detallados en torno a la información tridimensional, parámetros estructurales completos, posiciones exactas de los átomos del cristal, longitudes de enlace, ángulos y

simetría cristalina, mientras que en la difracción de polvos, se utiliza una muestra que contiene multitud de cristales orientados al azar.^{104,105}

En relación a esta información, la Figura 42 muestra el difractograma correspondiente a los cuatro compuestos sintetizados, además de las señales características del haluro de plomo, destacando principalmente las fases cristalinas predominantes en cada caso. Los picos observados en los difractogramas son relativamente similares entre los cuatro compuestos, lo cual es atribuido principalmente a la disposición de los planos cristalográficos en sus estructuras. En particular, los compuestos **1** y **2** (representados en el gráfico en rojo y azul, respectivamente), exhiben dos picos a un ángulo 2θ entre 10 y 12° , correspondiente a los planos (002). Este pico está relacionado con el crecimiento de la capa inorgánica, como se analizó previamente (ver Figura 18) y se encuentra etiquetado con el número (1). Adicionalmente, se observa un segundo pico a un ángulo 2θ a 11.55° , atribuido a los planos (101), que están relacionados con los planos del complejo metálico. Este pico está identificado con el número (2) y se discutió a detalle en la Figura 15b.

Por otro lado, los picos etiquetados como (3) y (4) son característicos de la disposición atómica de la capa inorgánica y los complejos de coordinación. Estos picos están asociados con los planos (012) y (103), respectivamente, y refleja el comportamiento del crecimiento de ambos compuestos en la celda unitaria. Adicionalmente, para los compuestos **3** y **4** (representados en color verde y morado de la Figura 42), se identificaron dos picos adicionales en un ángulo 2θ a 10.60° y 11.27° , etiquetados como (5) y (6). Estos picos están relacionados con la disposición de la capa inorgánica del haluro de plomo y el complejo de coordinación con dos ligandos de bipyridina. La comparación en intensidad entre los picos (1) y (5) confirman la formación y disposición de la capa de haluro en los compuestos, mientras que las similitudes entre los picos (2) y (6) reflejan la presencia de los complejos metálicos. Sin embargo,

las diferencias en intensidad evidencian que, mientras compuestos **1** y **2** muestran la formación completa del complejo de coordinación metálico, en los compuestos **3** y **4**, esta formación no se completó.

Finalmente, los picos señalados en la franja verde, son referentes de la disposición atómica de los átomos en la celda unitaria. Las diferencias en la intensidad de estas señales se relacionan con las distintas interacciones entre los átomos de cada compuesto.

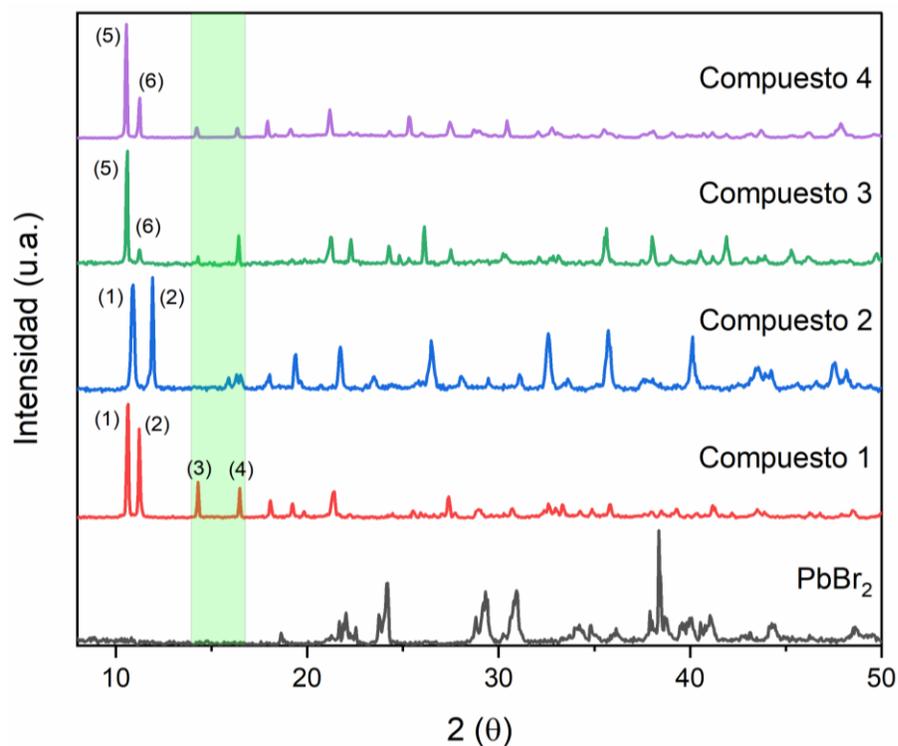


Figura 42. Difractograma de los cuatro compuestos sintetizados, destacando las señales características del haluro de plomo y las fases cristalinas predominantes. Se señalan los picos correspondientes a los planos (002) y (101), asociados al crecimiento de la capa inorgánica y la disposición del complejo metálico, respectivamente.

1.15.3 Caracterización espectral

El espectro FT-IR se realizó con un espectrómetro PerkinElmer FT-IF con una resolución de 1.0 cm^{-1} . Cabe recordar que esta caracterización es basada en la interacción de la radiación infrarroja con los enlaces moleculares, provocando vibraciones específicas, aquí, los resultados muestran comportamientos similares a los que se han descrito anteriormente. En este caso, esto se atribuye a la estructura de cada compuesto sintetizado, la cual está conformada por un centro metálico, ligandos de bipyridina, haluros de plomo y moléculas de DMF que ayuda a la cristalización de cada compuesto. Los cambios más significativos en los espectros IR del compuesto **1** se señala con diversas etiquetas en azules y se discuten a continuación.

La Figura 43 muestra los espectros de IR correspondiente a este compuesto. En las regiones de menos vibraciones ($<1500 \text{ cm}^{-1}$) generalmente predominan las vibraciones de deformación como flexiones características de cada molécula. De acuerdo a esta información se muestran dos bandas intensas en 554 y 762 cm^{-1} asociados principalmente a la transferencia de densidad electrónica del metal a los ligantes, esta característica esta principalmente relacionada con el estado de espín del metal.^{106,107} También se observan estiramientos de bandas en el rango de 815 a 915 cm^{-1} atribuidas a deformaciones de los enlaces C-H, además en el rango de 1020 - 1100 cm^{-1} son bandas características de estiramientos C-N referente al grupo funcional de la DMF. Otras longitudes vibracionales en 1155 y 1250 cm^{-1} son correspondiente a enlaces simétricos C-C¹⁰⁷ haciendo referencia a los ligandos de bipyridina y a su vez involucran bandas en el rango de 1470 a 1440 cm^{-1} haciendo referencia a estiramientos C-H de los ligantes aromático de bipyridina, así mismos estiramientos vibracionales alrededor de 1600 y 1440 cm^{-1} correspondiente a longitudes vibracionales C=N^{106,108} de estos ligantes. Respecto a la señal intensa, es atribuido al doble enlace polarizado

del carbonilo (C=O) en 1635 cm^{-1} , perteneciente al grupo funcional de la molécula DMF, además en la señal ancha en 3414 cm^{-1} , se corrobora la presencia de esta molécula por los estiramientos longitudinales de C-H, correspondientes a los metilos de dicha molécula. Para el compuesto **2**, se utiliza la información descrita previamente, ya que las bandas más características se encuentran en el mismo rango, y es atribuido principalmente a la misma composición estructural, pero difiriendo en la pureza y estabilidad del compuesto (ver Figura 44). Los diferentes estiramientos longitudinales de los compuestos **1** y **2** se resumen en la Tabla 17.

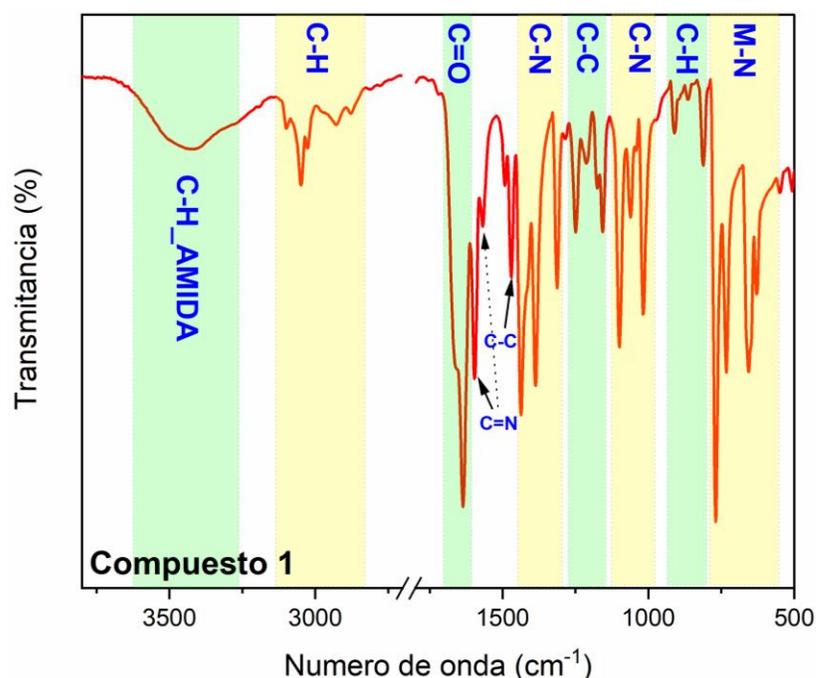


Figura 43. Espectros IR del compuesto **1**, resaltando las principales longitudes vibracionales y sus asignaciones a las interacciones electrónicas metal-ligante y deformaciones estructurales.

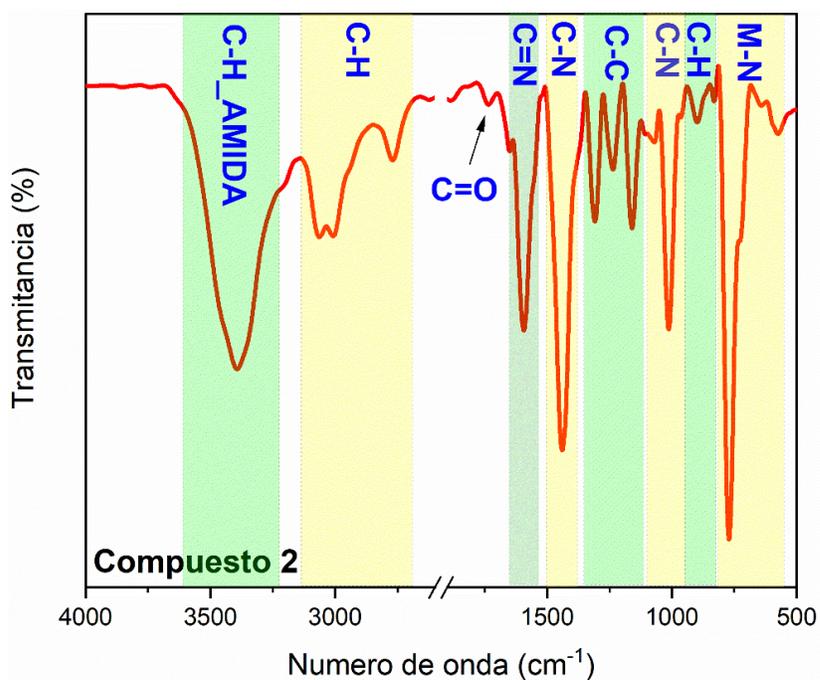


Figura 44. Espectros IR del compuesto **2**, resaltando las principales longitudes vibracionales y sus asignaciones a las interacciones electrónicas metal-ligante y deformaciones estructurales

Tabla 17. Resumen de las bandas características de los compuestos **1** y **2**, con asignaciones específicas a sus respectivas interacciones moleculares.

COMPUESTO 1		COMPUESTO 2	
ASIGNACIONES	IR (ν , cm^{-1})	ASIGNACIONES	IR (ν , cm^{-1})
M-N	650-770	M-N	570-771
C-H	905-809	C-H	822-892
C-N	1016-1098	C-N	1006-1073
C-C	1466	C-C	1160-1312
C=N	1598	C=N	1590
C=O	1635	C=O	1625
C-H	2875-3092	C-H	2760-3057
C-H ₃ _AMIDA	3430	C-H ₃ _AMIDA	3388

Como se mencionó anteriormente, los compuestos **3** y **4** también exhiben estiramientos longitudinales similares. Esto se debe a que las estructuras atómicas de los compuestos sintetizados difieren únicamente en los centros metálicos y las disposiciones atómicas. La Tabla 18 presentan los estiramientos vibracionales más relevantes de ambos compuestos, mientras que en las Figuras 45 y 46 se muestran las comparaciones y asignaciones de bandas que se han discutido previamente.

Tabla 18. Resumen de las bandas características de los compuestos **3** y **4**, con asignaciones específicas a sus respectivas interacciones moleculares.

COMPUESTO 3		COMPUESTO 4	
ASIGNACIONES	IR (ν , cm^{-1})	ASIGNACIONES	IR (ν , cm^{-1})
M-N	575- 787	M-N	543-787
C-H	799-899	C-H	802-924
C-N	944-1163	C-N	952-1120
C-C	1464	C-C	1438
C=N	1582	C=N	1594
C=O	1630	C=O	1628
C-H	2683-3143	C-H	2697-3171
C-H₃_AMIDA	3400	C-H₃_AMIDA	3407

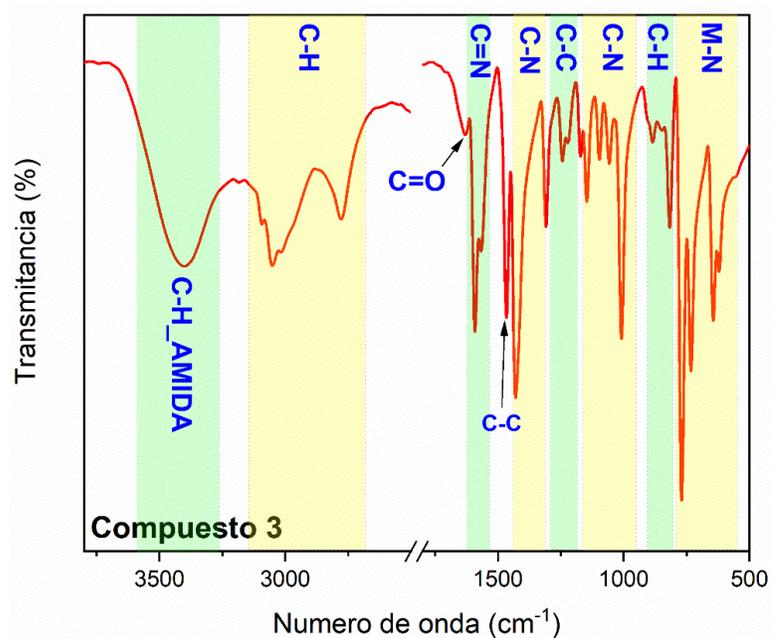


Figura 45. Espectros IR del compuesto **3**, resaltando las principales longitudes vibracionales y sus asignaciones a las interacciones electrónicas metal-ligante y deformaciones estructurales.

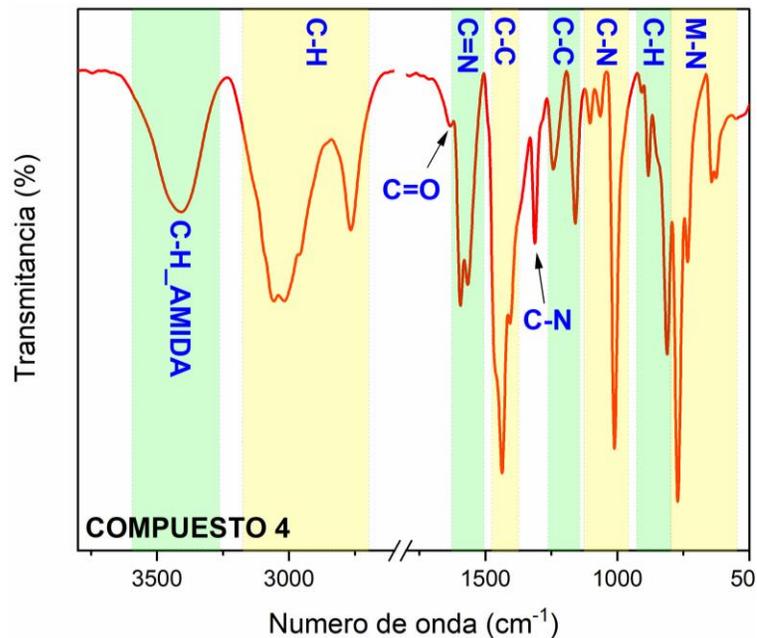


Figura 46. Espectros IR del compuesto **4**, resaltando las principales longitudes vibracionales y sus asignaciones a las interacciones electrónicas metal-ligante y deformaciones estructurales.

1.15.4 Análisis térmico TGA

A través de la caracterización de análisis termogravimétrico (TGA), se realizó el estudio detallado de los cambios que experimentan los compuestos en función de la temperatura. Las figuras 47 y 48 muestran las curvas TGA para los compuestos **1** y **2**, bajo una atmósfera de nitrógeno. La variación de temperatura se llevó a cabo desde la temperatura ambiente hasta 600°C. Se observó un proceso de descomposición en múltiples etapas, diferenciándose en seis fases principales tanto para el compuesto **1** como para el compuesto **2**. En este contexto, las curvas TGA muestran en la etapa I una pérdida de peso del 7.48% en el rango de temperatura ambiente y $\approx 180^{\circ}\text{C}$, para el compuesto **1**, mientras que para el compuesto **2** hay una pérdida del 18.75 %, estas son atribuidas a posibles remanentes volátiles o solventes atrapados en la estructura de los compuestos híbridos, excluyendo la posibilidad de la descomposición térmica de los ligantes de bipyridina por debajo de 231.8°C .¹⁰⁹ En la etapa II y III para ambos compuestos se observan tres hombros similares pero con distintas intensidades. Para el compuesto **1** presenta tres señales en las temperaturas de 273.62, 335.82 y 355.42°C correspondiente a la descoordinación y degradación de cada ligante de bipyridina que se han coordinado al centro metálico.^{108,110,111} Así mismo, el compuesto **2** muestra tres hombros en las temperaturas de 229.04, 245.24 y 382.44°C , atribuido la misma descoordinación y degradación de los ligandos; es importante mencionar que estas diferencias son atribuidas a la estabilidad de los compuestos, principalmente por el centro metálico, recordemos que el compuesto **1** dispone de Ni, mientras que el compuesto **2** contiene Co, lo que le confiera una mayor estabilidad atribuidas a las propiedades del Co. Por otra parte, la intensificación de estas señales en el compuesto **2** puede ser atribuidas a un incremento en la formación progresiva de posibles óxidos.^{108,110}

Respecto al compuesto **1** en la etapa IV se observa una pérdida del 18.12% a una temperatura de 417.47°C atribuidas a volatilización o descomposición térmica de las moléculas de la DMF. Aunque se ha mencionado que las señales de esta molécula pueden aparecer a temperaturas más bajas (150 y 250°C), la pureza de los solventes y las condiciones de calentamiento, son factores importantes para que estas señales puedan aparecer a temperaturas más altas.¹¹² Por otra parte, el compuesto **2** presenta una pérdida de masa del 10.53% a una temperatura de 407.83°C, atribuidas a la misma degradación de la DMF. Respecto a la etapa V para para el compuesto **1** hay una pérdida de peso del 45.89 %, mientras que para el compuesto **2** es del 45.11% pero con una señal intensa, debido a la mayor cantidad de haluros de plomo que se presentan en ambos compuestos, además, esta señal es correspondiente a la sublimación del bromuro de plomo en el rango de temperatura aproximadamente de 380°C - 640 °C¹¹³ (ver Tabla comparativa 19). En la etapa final VI, se observa remanentes estables que son correspondiente a las señales de los metales,¹¹⁴ 11.92% correspondiente al compuesto **1** y 14.02% correspondiente al compuesto **2**. Para ambos compuestos, el cristal residual sorprendentemente no generó un cambio significativo, entorno a la pérdida de masa después de la V y VI etapa, atribuido principalmente a la estequiometría de la reacción.

Tabla 19. Comparación de las etapas de pérdida de masa térmica en los compuestos **1** y **2**, destacando la volatilización del DMF, la sublimación del bromuro de plomo y los remanentes metálicos.

COMPUESTO 1			COMPUESTO 2		
Etapas	Temperatura (°C)	Descomposición (%)	Etapas	Temperatura (°C)	Descomposición (%)
I	20-195	7.48	I	20-200	18.75
II	195-300	7.35	II	200-275	7.58
III	300-380	7.89	III	275-400	3.50
IV	380-455	18.12	IV	400-420	10.53
V	460-580	45.89	V	420-560	45.11
VI	> 600	11.92	VI	> 600	14.02
Total		98.65	Total		99.49

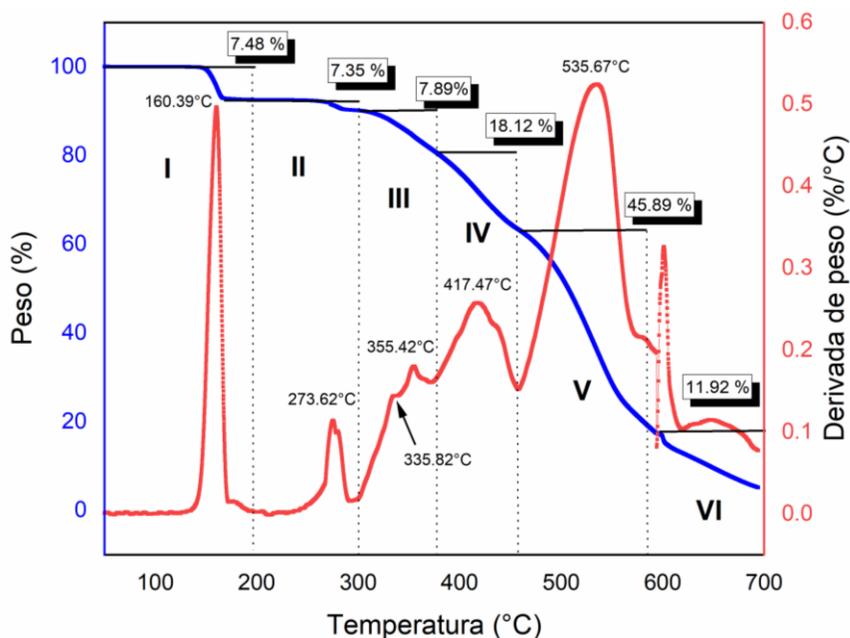


Figura 47. Curvas TGA del compuesto **1** a 10°C/min bajo atmósfera de nitrógeno, mostrando las etapas de pérdida de masa, incluyendo la descomposición de ligantes y la volatilización de solventes atrapados.

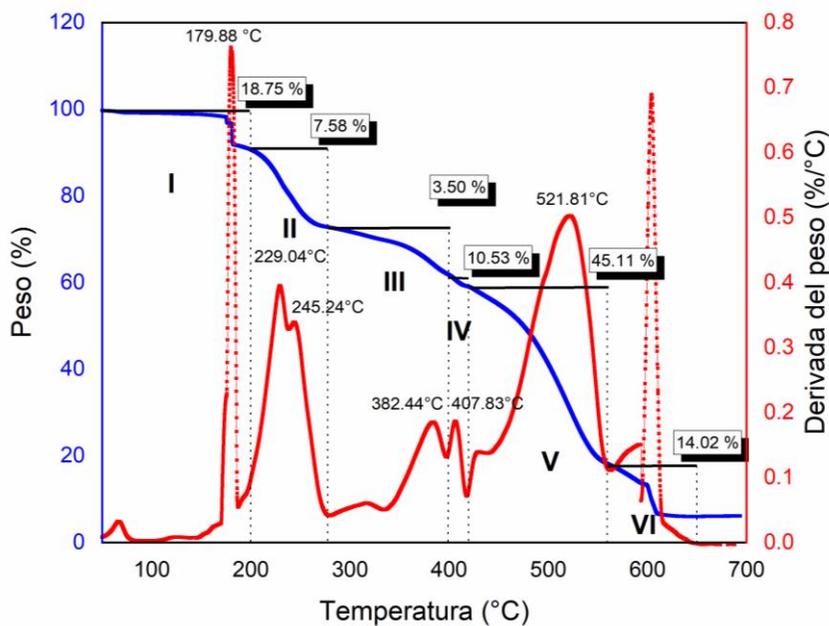


Figura 48. Curvas TGA del compuesto **2** a 10°C/min bajo atmósfera de nitrógeno, mostrando las etapas de pérdida de masa, incluyendo la descomposición de ligantes y la volatilización de solventes atrapados.

Respecto a las gráficas TGA para los compuestos **3** y **4** muestran resultados similares a los termogramas discutidos anteriormente, recordando que la composición estructural de los compuestos es igual, omitiendo el centro metálico, los termogramas en las Figuras 49 y 50 muestran cinco cambios significativos. Estos resultados se resumen en la Tabla 20. En este contexto, las curvas TGA muestran una primera pérdida de peso del 5.83% en el rango de temperatura ambiente hasta 200°C para el compuesto **3**, mientras que para el compuesto **4** corresponde al 7.91% alrededor de los 240°C, estas señales también son atribuidas a posibles remanentes volátiles o solventes atrapados en la estructura de los compuestos como se ha discutido previamente. Curiosamente para las etapas II y III ambos compuestos tienen dos hombros similares, pero con diferente intensidad. Para el compuesto **3** estas dos señales aparecen en el rango de temperatura de 200-280°C con una pérdida del 2.13% en la II etapa y 3.81% en la etapa III, mientras que para el compuesto **4**, tiene una pérdida de masa del 14.80% en la etapa II y 17.88% en la etapa III en un rango de temperatura de 240 a 410°C. Los dos hombros que se observa en el termograma en las etapas II y III, es correspondiente a la descoordinación y degradación de los dos ligandos de bipyridina que se han coordinado al centro metálico.^{108,110} Respecto a la etapa IV el compuesto **3**, muestra una pérdida de masa del 24.73% en el rango de temperatura de 280 a 430 °C, mientras que, para el compuesto **4** es del 12.72% en un rango de temperatura de 410 a 515°C atribuidas a volatilización o descomposición térmica de las moléculas de DMF. De forma similar que en los compuestos **1** y **2**, en los compuestos **3** y **4**, la etapa V muestra un porcentaje de pérdida de masa 59.87 y 46.69% a una temperatura de 540.17°C y 600°C, atribuidas a la sublimación del bromuro de plomo. Así mismo se muestran residuos, correspondiente a los metales de los compuestos **3** y **4**. Estos resultados confirman la degradación de cada uno de los componentes en los compuestos sintetizados.

Tabla 20. Comparación de las etapas de pérdida de masa térmica en los compuestos **3** y **4**, destacando la volatilización del DMF, la sublimación del bromuro de plomo y los remanentes metálicos.

COMPUESTO 1			COMPUESTO 2		
Etapas	Temperatura (°C)	Descomposición (%)	Etapas	Temperatura (°C)	Descomposición (%)
I	20-200	5.83	I	20-240	7.91
II	200-230	2.13	II	240-320	14.80
III	230-280	3.81	III	320-410	17.88
IV	280-425	24.73	IV	410-520	12.72
V	425-600	59.87	V	520-600	46.69
Residuo	> 600	3.63	Residuo	---	---
Total		100	Total		100

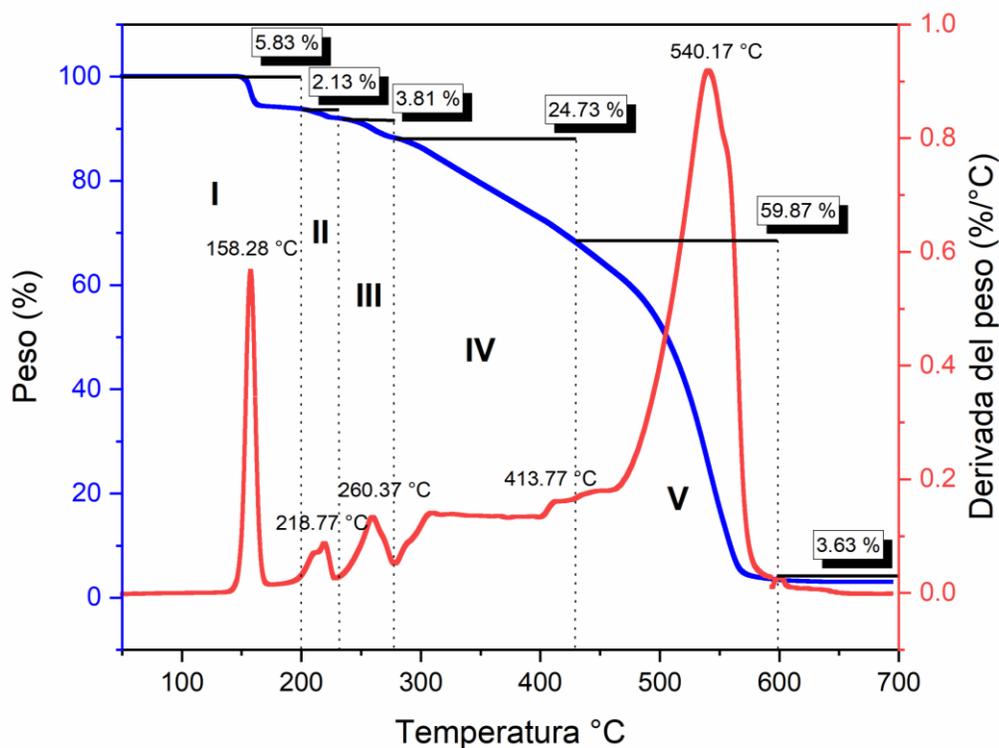


Figura 49. Curvas TGA del compuesto **3** a 10°C/min bajo atmósfera de nitrógeno, mostrando las etapas de pérdida de masa, incluyendo la descomposición de ligantes y la volatilización de solventes atrapados.

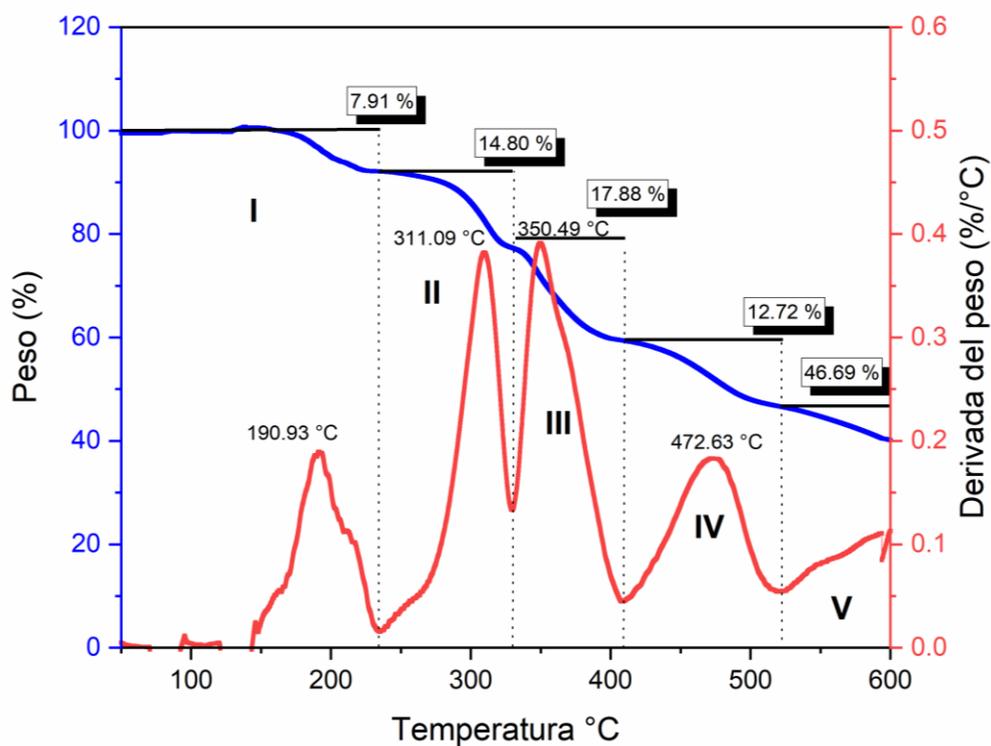


Figura 50. Curvas TGA del compuesto **4** a 10°C/min bajo atmósfera de nitrógeno, mostrando las etapas de pérdida de masa, incluyendo la descomposición de ligantes y la volatilización de solventes atrapados.

1.15.5 Análisis térmico DSC

Mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC), se realizó el estudio detallado de los cambios térmicos experimentados por los compuestos en función de la temperatura. El análisis se realizó desde la temperatura ambiente hasta 300°C, con ciclos de calentamiento y enfriamiento controlados con atmósfera de nitrógeno. La Figura 51 muestra las transiciones estructurales del compuesto **1**. Durante el primer ciclo de calentamiento, se observa una transición vítrea (T_g) fuerte, con un valor de 70.77 J/g a una temperatura de 149.89°C, lo que sugiere el inicio de una mayor rigidez y una estructura más ordenada. Así mismo, en este primer cambio, en las curvas DSC, presenta dos picos endotérmicos; el primero a 163.4°C, corresponde a una banda intensa que va decreciendo hasta una temperatura de 193°C. Esta información es atribuida a la degradación de complejo $Ni(bpy)_3$, como se ha discutido previamente en la caracterización TGA. Posteriormente a una temperatura de 282.27°C se experimenta un segundo cambio de transición con un valor de 34.42 J/g donde van apareciendo tres bandas endotérmicas en el rango de temperatura 270-315 °C con una señal intensa en 284 °C, las cuales se encuentran señaladas por el recuadro amarillo. Posteriormente, estas bandas vuelven a aparecer en el segundo calentamiento como un fenómeno reversible con dos bandas intensas en el rango de 276 a 280°C. Estas interacciones pueden atribuirse a la pureza del material, menor rigidez o estructura menos ordenada debido a la reactividad del bromuro de plomo cuando es sometido a incrementos de temperatura, experimentando importantes transiciones de fases,^{102,103,115,116} esta información concuerda también con lo que se ha discutido previamente en la caracterización TGA. Curiosamente en la curva de enfriamiento DSC aparece una señal exotérmica a una temperatura de 243°C y se reduce en el segundo calentamiento a 244°C, esto puede ser atribuido a el punto de mayor cristalinidad y estabilización de la capa inorgánica del compuesto.

Con respecto al compuesto **2**, la Figura 52 ilustra los cambios más característicos de este compuesto. De forma similar al compuesto anterior, durante el primer ciclo de calentamiento se observa el inicio de una transición a una temperatura de 153.46°C, con un valor Tg de 56.67 J/g, lo que sugiere un aumento en la rigidez y una estructura más ordenada. Sin embargo, se observa una señal intensa a 164.4°C, atribuido a la descomposición del complejo $\text{Co}(\text{bpy})_3$. Posteriormente, se identifican dos transiciones significativas a 225.31°C y 269.20°C, con valores Tg de 3.22 J/g y 19.50 J/g, respectivamente, las cuales se asocian con cambios de fase del bromuro de plomo al someterse a variaciones de temperatura. De manera similar al compuesto anterior, en el rango de temperatura de 257°C a 290°C aparece una señal intensa a 271.3°C. Además, en el segundo ciclo de calentamiento, las transiciones comienzan a verse a 261.17°C, con un valor Tg de 6.17 J/g, seguido por dos picos endotérmicos a 265.5 y 273.6°C. Por otra parte, durante la curva de enfriamiento, se observa una señal a 238.3°C, atribuida a un aumento de cristalinidad del compuesto. Estas transiciones son fundamentales para comparar y sustentar los resultados discutidos previamente. La Tabla 21, resume los puntos más importantes y la comparación de los datos obtenidos para cada compuesto.

Tabla 21. Comparación de las transiciones térmicas y valores de entalpía obtenidos mediante DSC para los compuestos 1 y 2.

COMPUESTO	ETAPAS	RANGO DE TEMPERATURA	POSICIÓN DE PICO, °C	Tg, J/g	TIPO DE SEÑAL
1	1er calentamiento	10-200	163.51	70.96	Endotérmico
		280-315	284.94	34.42	Endotérmico
	Enfriamiento	200-260	248.41	19.22	Exotérmico
	2do calentamiento	210-260	244.32	5.98	Exotérmico
		265-278	275.79	10.64	Endotérmico
		280-300	283.88	27.08	Endotérmico
2	1er calentamiento	10-180	164.6	56.67	Endotérmico
		220-250	225.3	3.22	Endotérmico
		260-275	271.3	19.50	Endotérmico
	Enfriamiento	240-250	238.8	17.62	Exotérmico
	2do calentamiento	260-270	265.5	6.17	Endotérmico
		270-275	273.6	---	Endotérmico

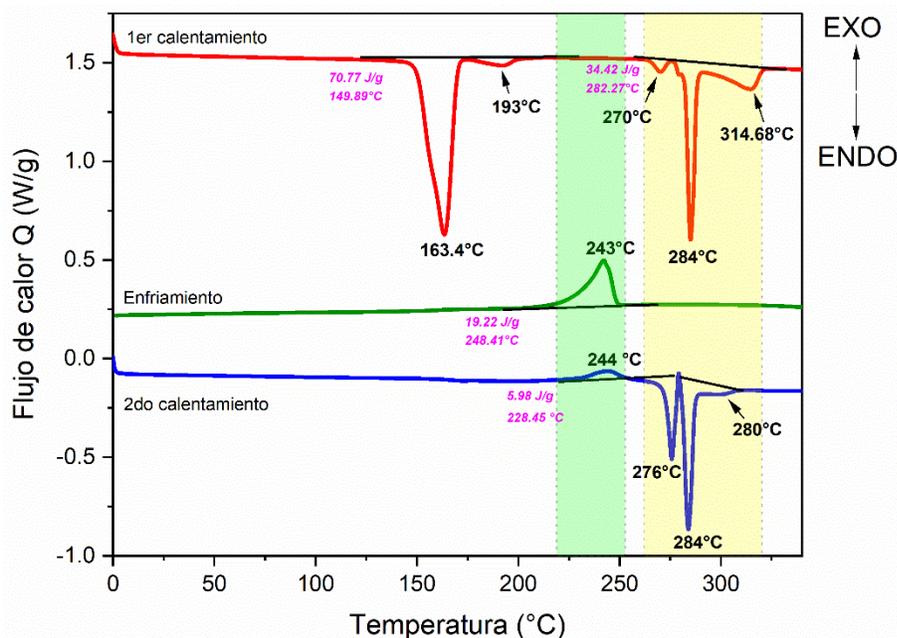


Figura 51. Curva DSC del compuesto 1. La curva DSC muestra las transiciones térmicas, incluyendo la transición vítrea y cambios de fase asociados a la estabilidad estructural y reactividad del bromuro de plomo.

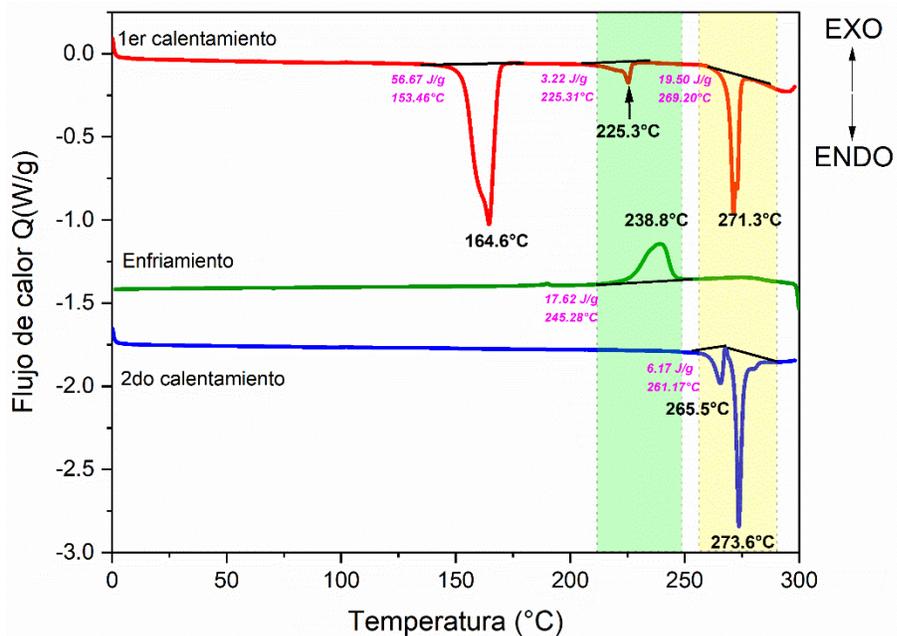


Figura 52. Curva DSC del compuesto 2. La curva DSC muestra las transiciones térmicas, incluyendo la transición vítrea y cambios de fase asociados a la estabilidad estructural y reactividad del bromuro de plomo.

De forma similar, se obtuvieron los termogramas correspondientes a los compuestos **3** y **4**. La Figura 53 muestra los resultados correspondientes a las curvas DSC del compuesto **3**, donde se observa el inicio de una señal reducida a una temperatura de 166.18°C, con un valor Tg de 7.03 J/g, atribuido a la degradación del complejo. Este comportamiento se explica por la presencia de solo dos ligandos de bipyridina enlazados al centro metálico de Ni, lo que da como resultado una señal menos intensa. Posteriormente a 218.70°C, se observa un segundo cambio con un Tg de 35.43 J/g, relacionado con las transiciones de fase que la capa inorgánica con dos señales a 223.92 y 233.42°C. Sin embargo, las curvas DSC de enfriamiento y segundo calentamiento no muestran señales, posiblemente debido a que el material inorgánico ha alcanzado una estructura cristalina rígida sin más transiciones de fase.¹¹⁷ Por otro lado, la Figura 54 muestra el termograma del compuesto **4**, donde solo se registra una señal a 165.69°C, con un Tg significativo de 64.34 J/g, correspondiente a una mayor rigidez, una estructura más ordenada y un punto de máxima cristalinidad. Este compuesto con un centro metálico de cobalto, garantiza una mayor estabilidad, lo cual se confirma por la ausencia de señales en las curvas de enfriamiento y segundo calentamiento DSC. Finalmente, la Tabla 22 resume los datos más importantes de los compuestos **3** y **4**, destacando las transiciones térmicas y sus respectivos Tg.

Tabla 22. Comparación de las transiciones térmicas y valores de entalpía obtenidos mediante DSC para los compuestos **3** y **4**.

COMPUESTO	ETAPAS	RANGO DE TEMPERATURA	POSICIÓN DE PICO, °C	T _g , J/g	TIPO DE SEÑAL
3	1er calentamiento	10-200	185.07	7.03	Endotérmico
		210-225	223.92	35.43	Endotérmico
		226-240	233.42	35.43	Endotérmico
	Enfriamiento	---	---	---	---
	2do calentamiento	---	---	---	---
4	1er calentamiento	10-190	189.36	64.35	Endotérmico
	Enfriamiento	---	---	---	---
	2do calentamiento	---	---	---	---

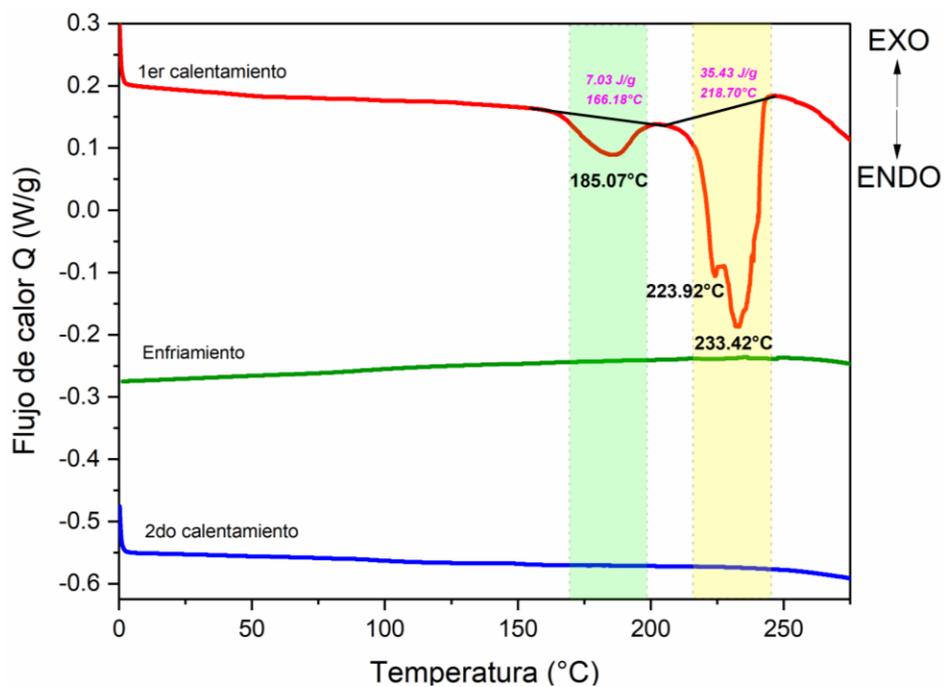


Figura 53. Curva DSC del compuesto **3**. La curva DSC muestra irreversibilidad de transiciones de fases y la estabilidad de la capa inorgánica.

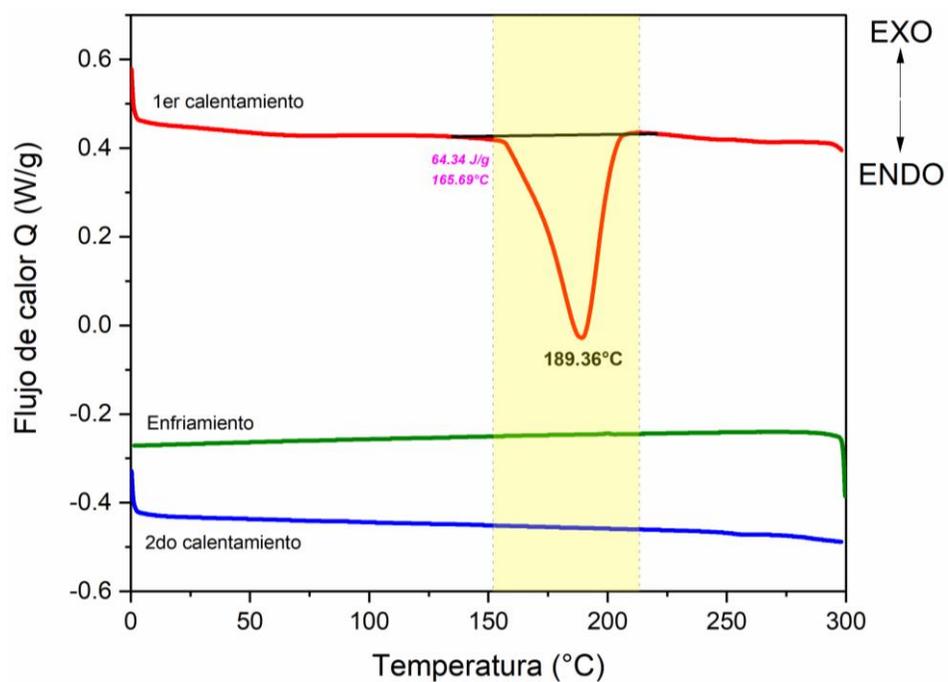


Figura 54. Curva DSC del compuesto 4. La curva DSC muestra irreversibilidad de transiciones de fases y la estabilidad de la capa inorgánica.

1.15.6 Caracterización electroquímica

1.15.6.1. Voltamperometría cíclica

Los niveles de energía HOMO-LUMO, así como el band gap de los compuestos sintetizados, fueron determinados mediante la técnica de voltamperometría cíclica. Los voltamperogramas obtenidos se muestran en las Figuras 62 a 65. A partir de estos datos experimentales y utilizando las ecuaciones (a), (b) y (c), se calcularon los valores correspondientes a los niveles de energía HOMO, LUMO y el band gap.

$$E_{HOMO} = - (E_{onset\ oxi} + 4.4) = eV \quad \text{(a)}$$

$$E_{LUMO} = - (E_{onset\ red} + 4.4) = eV \quad \text{(b)}$$

$$E_{bandgap} = LUMO - HOMO = eV \quad \text{(c)}$$

Para el compuesto **1**, el voltamperograma mostrado en la Figura 55 revela un potencial de oxidación de 0.73 V y un potencial de reducción de -0.81 V. Aplicando las ecuaciones mencionadas previamente, se calcularon los niveles de energía HOMO y LUMO, con valores de -5.13 eV y -3.59 eV, respectivamente, así como un band gap de 1.59 eV. La Figura 56 presenta el voltamperograma del compuesto **2**, donde se identificaron los respectivos potenciales de oxidación y reducción. A partir de estos valores, se obtuvieron los niveles de energía HOMO, LUMO y el ancho de banda, con valores de -6.17 eV, -3.43 eV y 2.74 eV, respectivamente. Asimismo, las Figuras 57 y 58 corresponden a los voltamperogramas de los compuestos **3** y **4**. Los valores más importantes de cada uno de los compuestos se resumen en la Tabla 23.

Tabla 23. Resumen de los niveles de energía HOMO, LUMO y ancho de banda obtenidos a partir de los voltamperogramas de los compuestos **1**, **2**, **3** y **4**.

COMPUESTO	ONSET OXIDACIÓN	ONSET REDUCCIÓN	HOMO (eV)	LUMO (eV)	BAND GAP
1	0.73	-0.81	-5.13	-3.59	1.59
2	1.73	-0.91	-6.17	-3.43	2.74
3	1.52	-1.19	-5.92	-3.21	2.71
4	1.46	-1.09	-5.86	-3.31	2.55

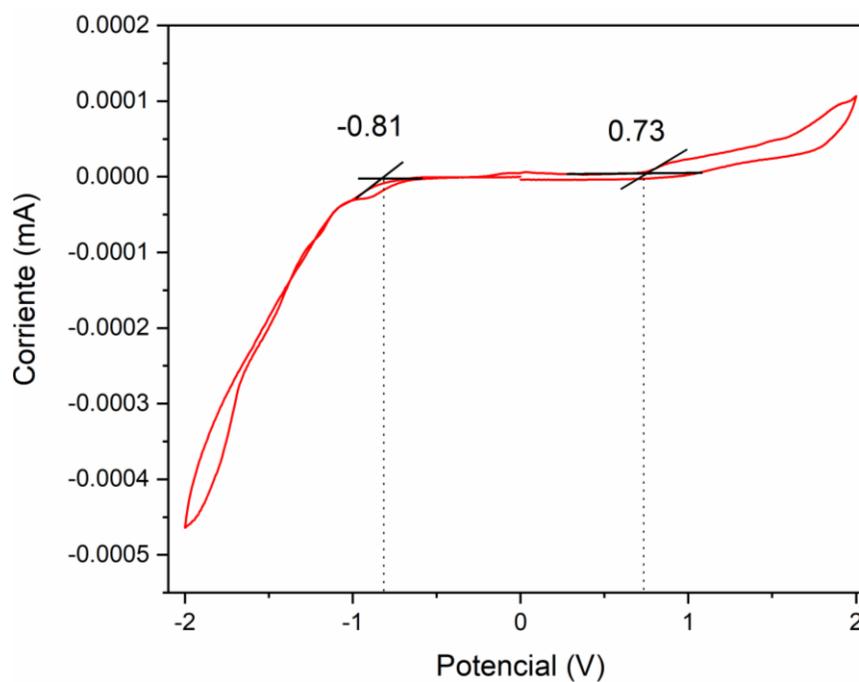


Figura 55. Voltamperograma del compuesto **1**, mostrando los potenciales de oxidación y reducción.

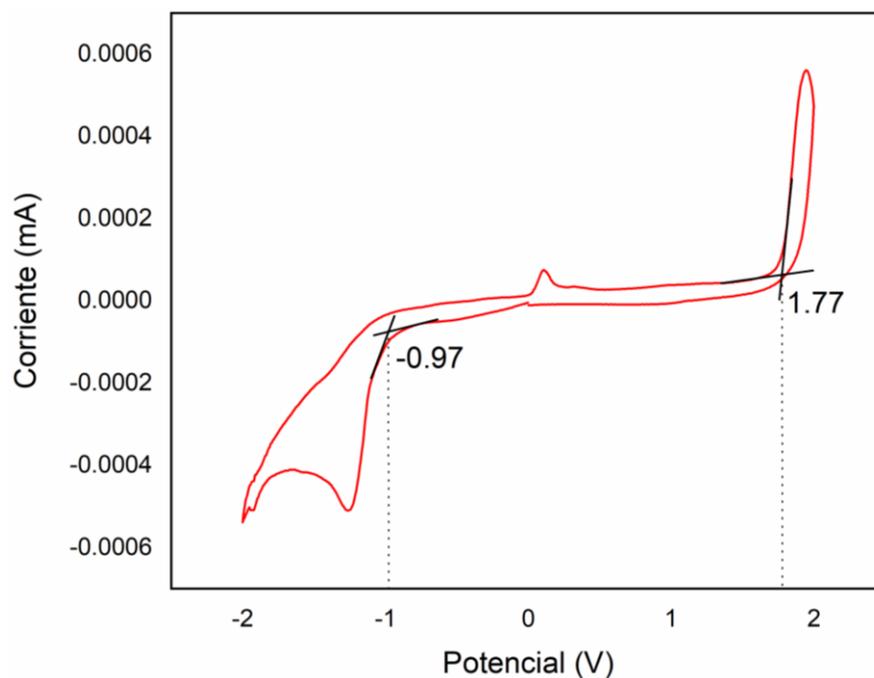


Figura 56. Voltamperograma del compuesto **2**, mostrando los potenciales de oxidación y reducción.

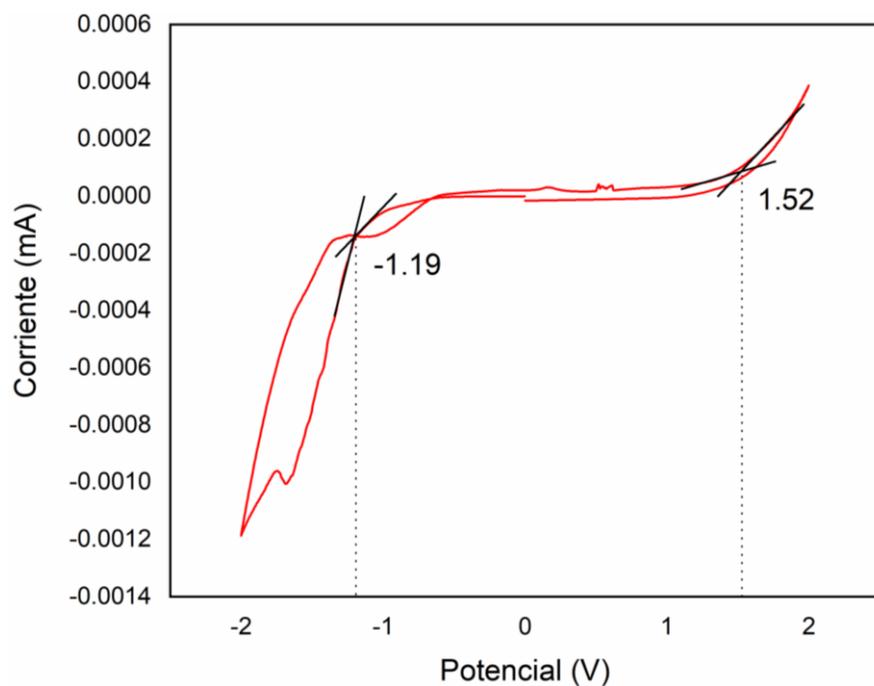


Figura 57. Voltamperograma del compuesto **3**, mostrando los potenciales de oxidación y reducción.

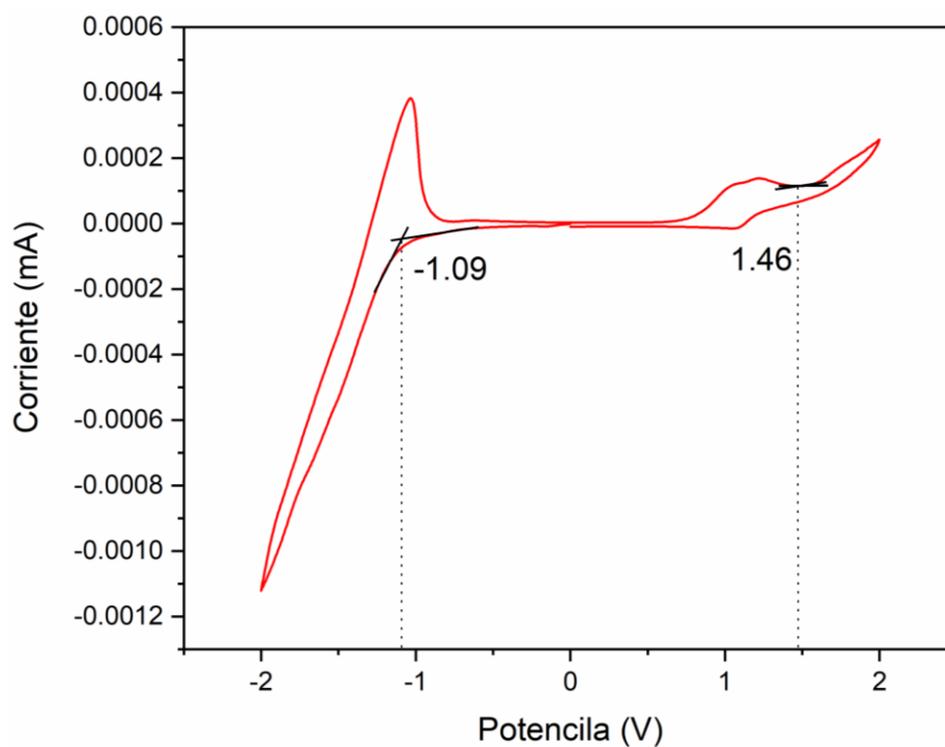


Figura 58. Voltamperograma del compuesto **4**, mostrando los potenciales de oxidación y reducción.

1.16. Aplicación de compuestos híbridos sintetizados

Como se mencionó previamente, la búsqueda de innovadoras aplicaciones para los compuestos híbridos ha emergido como una clase de materiales versátiles, con propiedades estructurales ajustables y una amplia gama de usos modernos. En este contexto, los materiales sintetizados confirman la combinación de componentes orgánicos e inorgánicos como una innovadora alternativa para obtener propiedades funcionales y abordar desafíos tecnológicos actuales. Entre las aplicaciones más sobresalientes se encuentra su uso como catalizadores en la copolimerización de monómeros, una técnica crucial para la producción de polímeros avanzados con propiedades personalizadas para la industria plástica y textil. Por otro lado, los compuestos híbridos han mostrado un gran potencial en la fotocatalisis para la conversión de dióxido de carbono (CO_2) en productos de valor agregado, como el ácido fórmico, un portador de energía limpia y sostenible.

Estas innovaciones representan avances significativos hacia el desarrollo de procesos industriales más sostenibles y eficientes, alineados con las necesidades emergentes de mitigación del cambio climático y transición hacia fuentes de energía renovables. Un factor importante en torno a esta información, es el CO_2 , un gas incoloro y ligeramente ácido que se encuentra de forma natural en el medio ambiente,¹¹⁸ desempeña un papel fundamental en el ciclo del carbono, siendo un subproducto de la respiración y de la combustión de combustibles fósiles. Sin embargo, las emisiones excesivas de este gas debido al uso intensivo de dichos combustibles son una de las principales causas del calentamiento global.¹¹⁹ En torno a esta situación la copolimerización de CO_2 con epóxidos para la formación de policarbonatos ha recibido una atención considerable, ya que permite la obtención de materiales de valor agregado mediante catalizadores basados en metales.¹²⁰ Los materiales híbridos ofrecen una estrategia prometedora para producir

catalizadores capaces de formar enlaces C-C, N-heterociclación y facilitar acoplamientos cruzados C-O.^{121,122}

Su aplicación en la copolimerización de apertura de anillo (ROCOP) mediante epóxidos y CO₂ es un método innovador para la síntesis de policarbonatos alifáticos. Aunque este tipo de reacciones se conoce desde hace tiempo, sigue siendo fundamental explorar métodos más eficientes para la fabricación de polímeros y la obtención de productos de mayor valor agregado. De esta manera se llevó a cabo la síntesis de un polímero, empleando el compuesto **1** como catalizador, obteniendo los siguientes resultados previos.

1.16.1 Copolimerización por apertura de anillo a partir de Glicidil metacrilato (GMA) y CO₂.

1.16.1.1. Metodología experimental

En un tubo de ensayo equipado con agitador magnético, se mezclaron 2 mL de GMA (2.14 mg, 0.015 mmol), 15 mg del compuesto **1** previamente sintetizado y 1 mL de DMF. Posteriormente se agregó CO₂, lo que provocó una reacción inmediata con la generación de gases y enfriamiento perceptible de la mezcla. El tubo se selló herméticamente y se colocó dentro de un reactor a 100°C, con agitación de 1000 rpm, durante 14 horas. Al finalizar el tiempo de reacción, se recuperó un sólido color marrón (Figura 59), que fue purificado mediante lavado con una mezcla metanol-agua. Finalmente, las muestras obtenidas se enviaron para su caracterización mediante DSC-TGA y FT-IR.



Figura 59. Sólido obtenido tras la reacción de GMA con CO₂ en presencia del compuesto **1** utilizado como catalizador.

Para esta experimentación, se llevó a cabo múltiples reacciones utilizando GMA, donde se exploraron variaciones de disolventes, temperaturas, tiempos de reacción, y la presencia del compuesto **1** como catalizador. Las condiciones específicas de cada experimento se detallan en la Tabla 24. El objetivo principal fue evaluar la formación de sólidos, tanto en presencia como en ausencia de CO₂, para determinar la influencia de cada variable en el proceso.

Los resultados obtenidos hasta el momento, aunque son preliminares, revelan avances prometedores en el desarrollo de nuevos materiales poliméricos mediante estas condiciones de síntesis. Los detalles sobre su comportamiento y propiedades se discuten a continuación, proporcionando una base sólida para investigaciones futuras y posibles optimizaciones.

Tabla 24. Condiciones experimentales de las reacciones de GMA, variando disolventes, temperaturas y tiempos de reacción.

EXPERIMENTACIÓN	TEMPERATURA (°C)	DISOLVENTE	CO ₂	TIEMPO (h)
1	25	Cloroformo	---	24
2	25	tolueno	---	72
3	50	Cloroformo	si	24
4	50	Tolueno	si	72
5	100	DMF	si	14
6	100	Metacrilato	---	14
7	100	Metacrilato	si	14
8	100	Metacrilato/DMF	---	14

1.17. Resultados y discusiones

La copolimerización GMA con CO₂ se llevó a cabo utilizando el compuesto **1** como catalizador. Durante esta reacción, se propone un mecanismo en el que el metal presente en el compuesto **1** facilita la apertura de anillo del grupo epóxido en la estructura del metacrilato. Este proceso conduce a la formación de un copolímero ligeramente reticulado, como se ilustra en la Figura 60.

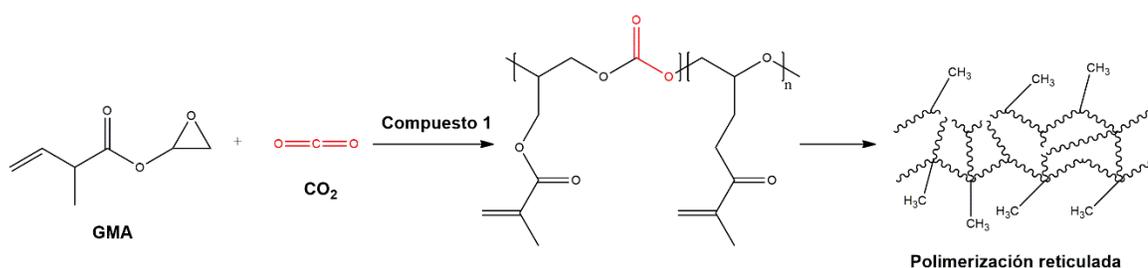


Figura 60. Mecanismo propuesto para la copolimerización de GMA con CO₂ utilizando el compuesto **1** como catalizador, formando un copolímero ligeramente reticulado.

1.17.1 Caracterización FT-IR

La Figura 61 muestra la comparación de los espectros FT-IR del copolímero sintetizado GMA-CO₂ previamente purificado (línea roja) y el GMA sin modificar (línea negra). En el espectro del copolímero, se observan tres bandas características a 1794, 1724 y 1659 cm⁻¹ que pueden ser atribuidos al estiramiento vibracional del grupo éster presente en la estructura del metacrilato, además, a la incorporación del grupo carbonilo derivado del CO₂ en el polímero, y a la señal atribuida a la presencia residual de la DMF, el cual probablemente actúa como terminador de la cadena polimérica. La comparación de ambos espectros confirma la presencia del GMA en el producto final, con modificaciones estructurales consistentes con la reacción de copolimerización. Estos resultados preliminares, sin precedentes en este tipo de síntesis, abren nuevas oportunidades para ampliar la investigación en el desarrollo de compuestos híbridos y sus aplicaciones potenciales en la producción de materiales funcionales y sostenibles.

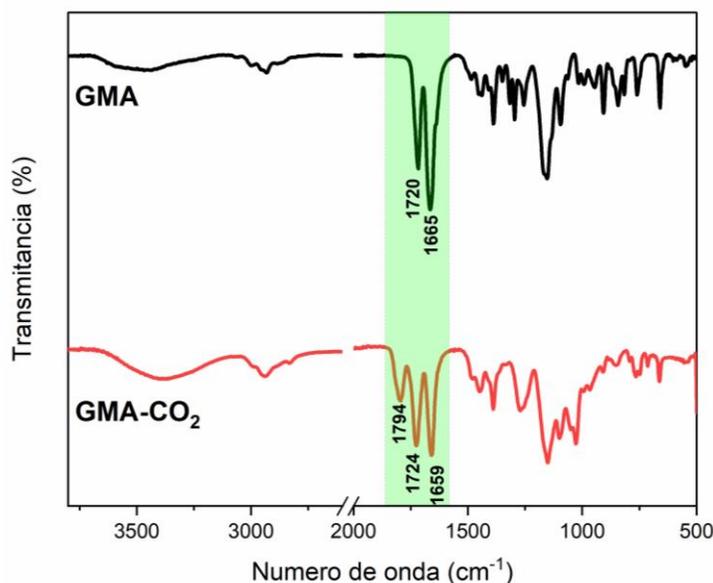


Figura 61. Comparación de los espectros FT-IR del copolímero sintetizado GMA-CO₂ (línea roja) y el GMA (línea negra), destacando las bandas características del grupo éster, el grupo carbonilo derivado del CO₂ y la presencia residual de DMF.

1.17.2 Análisis térmico TGA

La Figura 62 presenta la curva termogravimétrica del copolímero GMA-CO₂, detallando los cambios de masa en función de la temperatura y revelando un proceso de descomposición por seis etapas definidas. En la primera etapa se muestra una pérdida en peso del 7.02%, atribuida a la eliminación de compuestos volátiles o disolventes residuales atrapados en la estructura del copolímero. En las etapas II y III muestran dos hombros similares a una temperatura de 245.27°C y 293.28°C, con pérdidas de peso del 14.52% y 14.48%, respectivamente. Estas etapas corresponden a la descomposición de los grupos éster del metacrilato y glicidilo. El mecanismo de degradación en estas etapas involucra la ruptura de enlaces carbono-oxígeno de la estructura glicidílica, seguida de la fragmentación de la cadena poli(metacrilato).¹²³ La etapa IV representa la pérdida en masa más significativa, alcanzando un valor de 57.23%, atribuida a la conversión de los residuos carbonizados formados durante las descomposiciones previas.¹²⁴ En la etapa V, los remanentes detectados corresponden al material carbonoso residual del copolímero, indicando la estabilidad térmica final de los productos de descomposición.

Los datos clave de este análisis, que incluye temperaturas de inicio y finalización de cada etapa justo con las correspondientes pérdidas de peso, se resumen en la Tabla 25. Esta información proporciona una visión integral del comportamiento térmico del copolímero GMA-CO₂, destacando su potencial para aplicaciones avanzadas que requieren estabilidad térmica específica y propiedades ajustables según las necesidades tecnológicas.

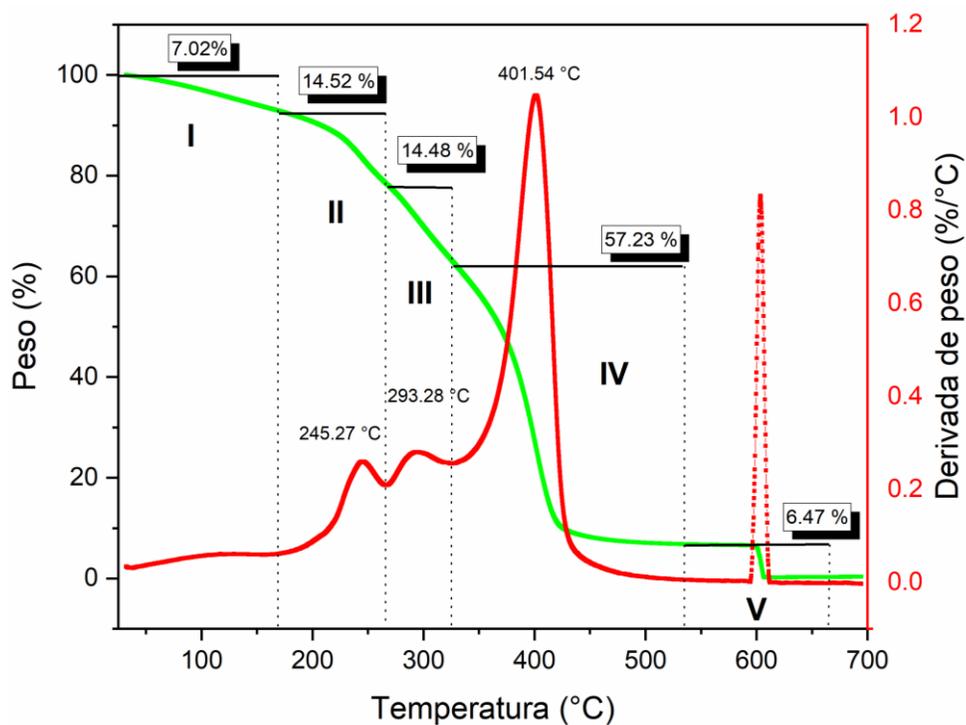


Figura 62. Curva termogravimétrica del copolímero GMA-CO₂. Se muestra las etapas de descomposición y las correspondientes pérdidas de peso a diferentes temperaturas.

Tabla 25. Resumen de los datos clave del análisis termogravimétrico del copolímero GMA-CO₂, incluyendo temperaturas de inicio y finalización de cada etapa y las pérdidas de peso asociado.

COPOLIMERO GMA-CO ₂		
Etapas	Temperatura (°C)	Descomposición (%)
I	25-170	7.02
II	171-265	14.52
III	266-325	14.48
IV	326-536	57.23
V	537-665	6.47
Total		99.72

1.17.3 Análisis térmico DSC

El análisis de calorimetría diferencial de barrido se llevó a cabo desde a temperatura ambiente hasta 200°C, seguido de un enfriamiento controlado bajo una atmósfera de nitrógeno. La Figura 63 muestra las transiciones térmicas correspondientes copolímero sintetizado GMA-CO₂, en donde se observa una única transición vítrea (T_g) con un valor de 43.86 J/g, en el rango de temperatura de 26.44 a 74.33°, caracterizada por un proceso endotérmico.

La presencia de una solo transición vítrea sugiere que el copolímero presenta una estructura homogénea y con un alto grado de rigidez reticulada. Además, la ausencia de señales adicionales durante el enfriamiento y el segundo calentamiento podría indicar una notable estabilidad térmica, lo que sugiere que el copolímero no experimenta procesos de fusiones reversibles en el rango de temperatura evaluado. Esta propiedad es indicativa de un material con potencial para aplicaciones que requieren estabilidad estructural bajo condiciones térmica variables.

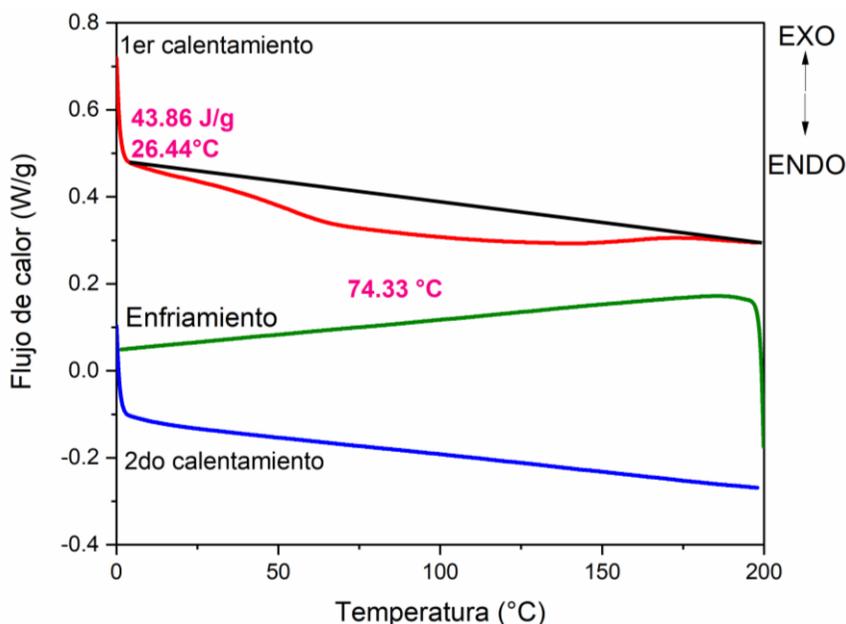


Figura 63. Termograma DSC correspondientes al copolímero GMA-CO₂. La curva DSC muestra una irreversibilidad de transiciones de fases, lo que indica una estructura homogénea y alta estabilidad térmica del copolímero.

1.18. Evolución de hidrógeno y reducción de CO₂

Otros estudios relacionados con la conversión de CO₂ para la obtención de productos de valor agregado incluyen la evolución de hidrógeno y la reducción de CO₂ mediante la fotocatalisis, utilizando compuestos híbridos como las perovskitas.¹²⁵ En este proceso, la transformación de CO₂ en compuestos como monóxido de carbono, metano, metanol, ácido fórmico y formaldehído, entre otros se considera de gran interés debido a su potencial energético.^{126,127} Esta nueva línea de investigación se centra en la conversión fotocatalítica como un proceso ecológico, ya que utiliza la energía solar bajo condiciones normales de presión y temperatura. Este enfoque destaca por ser amigable con el medio ambiente, económico y sostenible. El principio de esta técnica se basa en la fotogeneración de electrones, los cuales son promovidos a la banda de conducción (CB), mediante la absorción de luz efectuado por el fotocatalizador, dejando huecos en la

banda de valencia (VB). Posteriormente, los electrones y huecos generados participan en la reacción de reducción del CO₂, dando lugar a los productos mencionados.¹²⁷ Este esquema se representa en la Figura 64. Es importante mencionar que, para el desarrollo de fotocatalizadores eficientes, es esencial que posean un amplio rango de absorción de luz, una larga vida útil de los portadores de carga, una separación de carga eficaz, excelente estabilidad, abundantes sitios activos y alta capacidad de absorción de CO₂.¹²⁷

Un ejemplo prometedor es el compuesto **2**, previamente sintetizado y descrito en secciones anteriores. Este material ha demostrado resultados preliminares alentadores como catalizador. En la Figura 65 se presenta un diagrama de polarización que compara la eficiencia del compuesto **2** frente a otros materiales. Durante la evaluación, se cuantificó la producción de formaldehído tras aproximadamente 1 hora de reacción. El compuesto **2** mostró una alta selectividad hacia la producción de hidrógeno, favorecida por la disociación del agua en medio acuoso.¹²⁶

En este contexto es indispensable señalar que el uso del compuesto híbrido de tipo perovskita da una amplia eficiencia de reducción, atribuido principalmente a la introducción de materiales magnéticos como los complejos metálicos,⁹⁸ mejorando considerablemente la eficiencia de reducción fotocatalítica de CO₂, debido principalmente a la polarización del espín en torno a distintos materiales híbridos.¹²⁵ Por otro lado, es importante mencionar que estos resultados previos nos ayudan a establecer una referencia al análisis de innovadores fotocatalizadores. En nuestro caso, el compuesto híbrido presenta una óptima conversión y rendimiento para la generación de productos de valor agregado, demostrando que el compuesto sintetizado tiene una alta capacidad de absorción de luz, facilita una separación eficaz de cargas y ofrece sitios activos altamente reactivos.

Además, el desarrollo continuo de fotocatalizadores con alta selectividad hacia productos específicos, como el ácido fórmico, constituye un paso clave

para su implementación a escala industrial, dado su valor como portador de energía y precursor químico. En este contexto, los resultados preliminares obtenidos con catalizadores híbridos como el compuesto **2**, abren nuevas perspectivas para la investigación en sistemas fotocatalíticos avanzados.

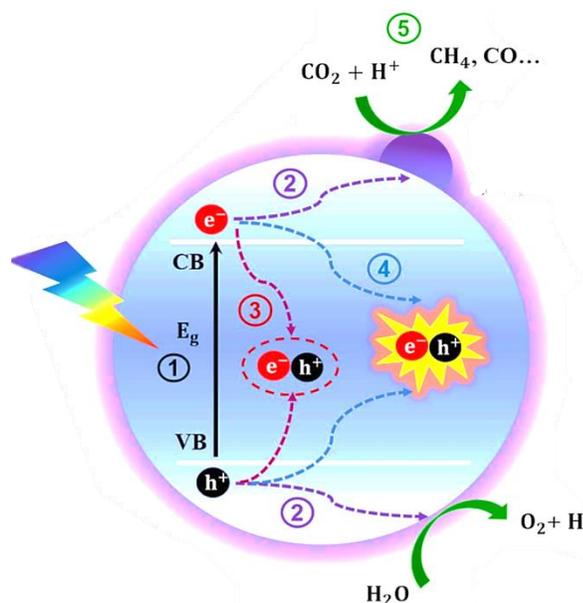


Figura 64. Diagrama esquemático del mecanismo del proceso fotocatalítico de reducción de CO₂, donde: (1) absorción de luz y separación de carga, (2) migración de carga, (3) recombinación no radiativa, (4) recombinación radiativa, (5) reacción superficial.¹²⁶

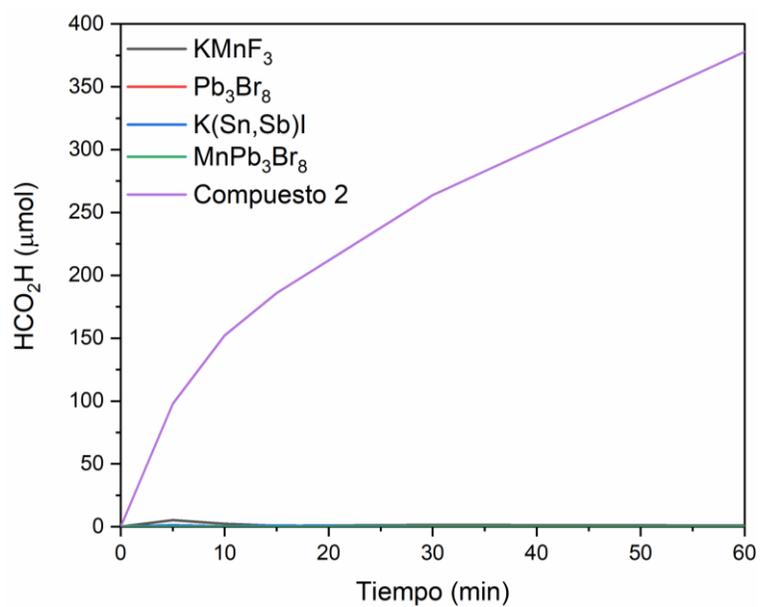


Figura 65. Diagrama de polarización en el que se compara el compuesto 2 con otros materiales propuestos por distintos grupos de investigación.

CAPITULO III

1.19. Síntesis electroquímica de un solo paso y encapsulación de puntos cuánticos de carbono en GUVs.

1.19.1 Metodología experimental

1.19.1.1. Reactivos

El 1,2-dimiristoil-*sn*-glicero-3-fosfocolina (DMPC) y el KCl (98%) procedían de Sigma-Aldrich y se utilizaron sin purificación previa. Mediante un sistema Merck Millipore se obtuvo agua desionizada con una resistividad de 18,2 MΩcm. Los electrodos de grafito (BF2-3) se utilizaron tal como se recibieron.

1.19.2 Métodos de preparación

1.19.2.1. Preparación LUVs

Utilizando una miniextrusora (Avanti Polar Lipids), se realizó la extrusión y preparación de vesículas unilamelares grandes (LUVs) de DMPC a partir de vesículas multilamelares (MLVs) dispersas en agua desionizada. En primer lugar, se preparó una suspensión de MLVs a partir de la hidratación de 4 mg de DMPC en 2 mL de agua desionizada a 37°C y se homogeneizó a 1000 rpm durante 2 h. Posteriormente, la suspensión de MLVs se sometió a extrusión en una membrana de policarbonato (Nucleopore Track-Etched Membrane, Whatman) con un tamaño de poro de 100 nm para obtener liposomas de tamaño uniforme y LUVs monodispersas; las MLVs se extruyeron 21 veces a 37°C. El diámetro hidrodinámico de los liposomas se comprobó mediante dispersión dinámica de luz (DLS) en un Zetasizer (Malvern, Reino Unido) equipado con un láser de fotodiodo (830 nm) y una disposición óptica de 90°, confirmando el tamaño del liposoma en 100 nm, tal como se observó en la distribución de tamaños DLS (Figura 66). Por último, la suspensión de LUVs se diluyó a 20 µl para recubrir los electrodos.

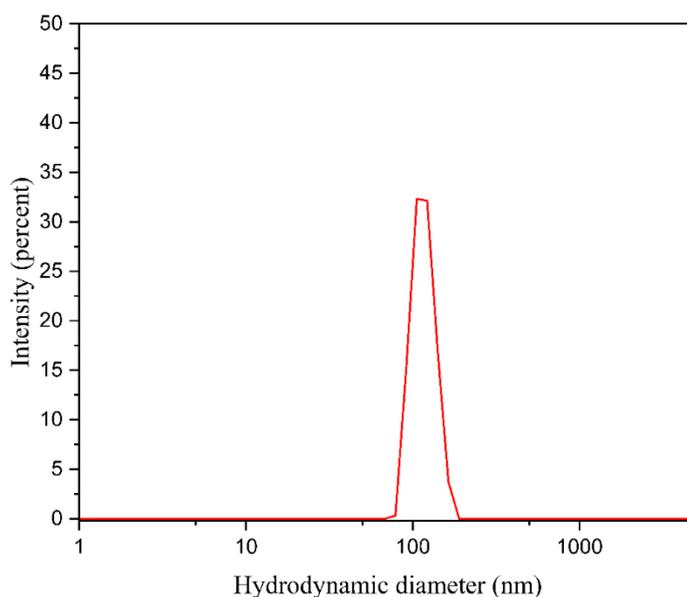


Figura 66. Distribución de tamaño de los liposomas obtenida por dispersión dinámica de la luz (DLS), confirmando un tamaño de aproximadamente 100 nm.

1.19.3 Síntesis de GUVs-CQDs

El procedimiento de síntesis del sistema GUVs-CQDs a partir de grafito se ilustra en la Figura 67. Sólo se describen dos sencillos pasos consecutivos; una vez generadas las LUVs, se depositan microgotas (105 μ L) de LUVs sobre la superficie de electrodos de grafito (≈ 1 cm²) a 40°C, obteniéndose una película fina sobre la superficie. Los electrodos se sumergieron en 5mL de electrolito KCl (5 mM) con un voltaje de 2.5 voltios, 2 min de ciclos por electrodo y un tiempo de reacción de 8 min a temperatura ambiente.

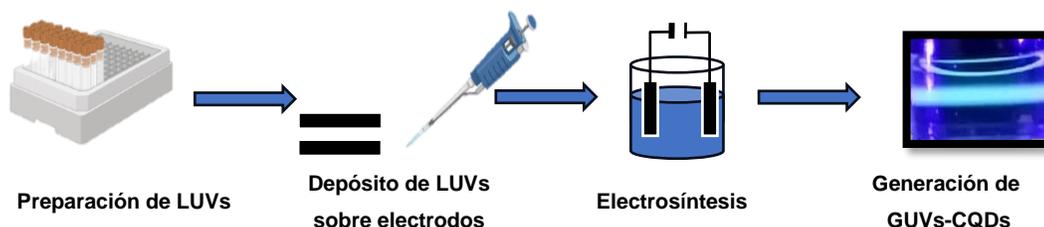


Figura 67. Procedimiento de síntesis del sistema híbrido GUVs-CQDs a partir de grafito, incluyendo la deposición de LUVs sobre electrodos de grafito y el proceso electroquímico.

1.19.4 Pruebas electroquímicas

Se realizó voltamperometría cíclica en un potenciostato/galvanostato IKA Electrochemistry ElectraSyn 2.0 pro en soluciones desoxigenadas de 5 mM de KCl en agua Milli-Q a temperatura ambiente (25 °C) con celda de 3 electrodos en dirección catódica con un intervalo de potencial de -2 V a 0 V a una velocidad de barrido de 10 mVs⁻¹. El electrodo de trabajo fue un electrodo de carbono. Los compuestos se depositaron sobre el electrodo de trabajo y las GUVs se obtuvieron in situ; se utilizó un electrodo de Ag/AgCl (KCl) como referencia, y el contraelectrodo consistió en un sustrato de cobre recubierto de platino.

1.19.5 Estudios de caracterización

Los GUVs-CQDs sintetizados se caracterizaron mediante diversas técnicas espectroscópicas y microscópicas. El espectro de absorción UV-vis de los GUVs-CQDs se registraron con un espectrofotómetro SHIMADZU UV-1900i utilizando celdas de cuarzo estandarizadas de 1.0 cm. La muestra sintetizada se llevó a cabo en la longitud de onda de absorción de 200 nm a 600 nm a temperatura ambiente. Las imágenes de microscopía de fluorescencia de GUVs-CQDs se observaron utilizando un microscopio de fluorescencia Leica microsystems DM3000 con filtro DAPI ET, tamaño "k", con excitación: BP 350/50, espejo dicróico: LP 400 y emisión BP 460/50. Los grupos funcionales de la superficie se analizaron mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR). El espectro FT-IR se midió utilizando un FTIR Nicolet modelo Nexus (Thermo Nicolet, USA), utilizando un accesorio de cristal de diamante para reflectancia total atenuada (ATR), de 4000 a 500 cm⁻¹; con una resolución de 4 cm⁻¹. Para ello, las muestras de liposomas-CQDs se prepararon sobre una superficie de aluminio depositando 50 µL de muestra y se secaron a temperatura ambiente. La imagen morfológica de los liposomas-CQDs se obtuvo mediante microscopio electrónico de barrido por emisión de campo (SEM-EC) JEOL modelo JSM-7401F, que tiene acoplado

un equipo Noran-200 modelo EDX, la muestra de liposomas-CQDs se preparó sobre superficie de vidrio mediante la deposición de 50 μL de muestra y se secó a temperatura ambiente. Las mediciones de voltamperometría se registraron en un dispositivo ElectraSyn 2.0 utilizando dos electrodos, carbono y platino. Las mediciones de la tensión superficial de la metodología de gota colgante se registraron utilizando el software Python.

1.20. Resultados y discusiones

1.20.1 Caracterización ATR-FTIR

Se realizaron pruebas espectroscópicas para investigar los grupos funcionales de la superficie del nanocompuesto GUVs-CQDs, posteriormente la comparación entre el sistema lipídico y CQDs, para analizar la formación del sistema híbrido. La Figura 68 muestra los espectros FT-IR en estado de película seca con sus respectivos estiramientos vibracionales. El sistema GUVs-CQDs (espectro azul) presenta seis estiramientos vibracionales principales, que se traslapan con los espectros de sistema lipídico y CQDs. Al momento de comparar los estiramientos vibraciones de cada sistema, las diferencias son casi insignificantes confirmando la generación del sistema híbrido GUVs-CQD, a partir de la metodología de electrosíntesis. Principalmente el sistema de estudio GUVs-CQDs, muestra una vibración longitudinal amplia e intensa señal en el rango de $3600 - 3080 \text{ cm}^{-1}$ correspondientes a la presencia de un gran número de grupos hidroxilos (OH)^{2,3,49,51-56} lo cual ayuda a mejorar la hidrofiliidad y estabilidad de los CQDs en sistemas acuosos,^{38,46,52,62} además presenta actividad reductora en la superficie de los CQDs con la propiedad de donar electrones durante la reacción de formación del nanocompuesto.² También se observaron tres estiramientos vibracionales en 2917 cm^{-1} , 2850 cm^{-1} y 803 cm^{-1} correspondientes a grupos C-H.^{47,51,52,128} Adicionalmente a 1736 cm^{-1} , es característico y correspondiente a la vibración de estiramiento simétrico del grupo carbonilo (C=O)^{2,3,46,51,60} que confirma la presencia de CQDs en el

sistema de investigación; curiosamente, esta señal en el sistema LUVs, es atribuida a los CQDs, como agentes reductores y estabilizadores en la formación de nanocompuestos.² Así mismo, se observa un estiramiento vibracional y desplazado en 1260 cm^{-1} (en comparación al sistema lipídico con un estiramiento vibracional en 1231 cm^{-1}) correspondiente al grupo fosfato (PO^{2-}) cargado negativamente,^{72,80,128-130} esta señal se puntualizó y es atribuida a la fuerte interacción de los CQDs- PO^{2-} , teniendo en cuenta que los CQDs tienen una carga positiva y se pueden unir en áreas cargadas negativamente⁹³ además, la posible formación de enlaces H o interacciones coulombicas.¹²⁸ Continuando con el sistema GUVs-CQDs, se observa una longitud vibracional intensa pero que se desplaza a frecuencias más bajas (1010 cm^{-1}) y correspondiente al estiramiento vibracional simétrico C-O-C.^{2,46,56,130} Sin embargo, en el sistema lipídico, existen tres señales vibracionales a 1166 cm^{-1} , 1047 cm^{-1} y 970 cm^{-1} atribuidas al grupo de la amina $\text{N}(\text{CH}_3)^{3+}$,^{72,129,130} pero al interaccionar con los CQDs, refleja un menor grado de libertad obteniendo una superficie más rígida y estable en los liposomas.¹²⁸ Es importante mencionar que las diferentes fuerzas de interacción reportadas por diversos grupos de investigación constituyen un compartimento interior lipófilo que actúa como barrera de permeabilidad, tanto hacia dentro y hacia afuera.⁷⁴

Por lo tanto, los resultados de FT-IR indican que las superficies de los CQDs eran completamente hidrófilas, probablemente la razón de la buena dispersabilidad en agua¹³¹ ya que presentan grupos hidroxilo y carbonilos puntuales.

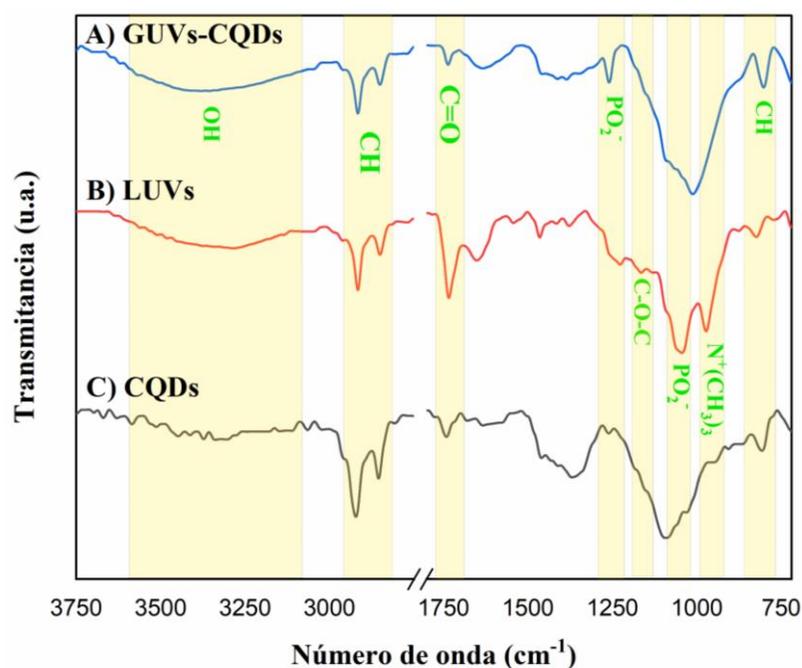


Figura 68. Espectros FT-IR en estado de película seca de los sistemas lipídico; A) GUVs-CQDs, B) LUVs y CQDs, mostrando los principales estiramientos vibracionales y su comparación para confirmar la formación del sistema híbrido.

1.20.2 Caracterización UV-VIS

Para investigar las propiedades ópticas de los sistemas LUVs, CQDs y GUVs-CQDs, se realizó mediciones de espectrofotometría de absorción UV-Vis con un rango de medición de 200 a 500 nm y espectros de fluorescencia dependiente de la excitación y emisión. Los sistemas CQDs y GUVs-CQDs, mostraron una banda de absorción a 230 – 325 nm (Figura 69), característica típica de los CQDs fluorescentes^{52,132} confirmando la presencia de CQDs en el sistema híbrido y omitiendo al sistema LUVs cuyas bandas de absorción son nulas para este rango. El sistema GUVs-CQDs presenta tres bandas de absorción principales: una banda máxima a 246 nm relacionados con la interacción de los CQDs con los liposomas con un claro desplazamiento hipsocrómico e hiperocrómico, además dos bandas de absorción, una a 295 nm correspondientes a las transiciones $\pi - \pi^*$ del enlaces C=C y a los

dominios sp^2 que integran los CQDs y la segunda banda de absorción relativamente fuerte a 305 nm correspondiente a la transición $n - \pi^*$ del enlace C=O, lo que indicaría un mayor grado de oxidación de los CQDs.^{2,40,46,51,52,59,60} La suspensión acuosa obtenida era acromática y transparente a la luz del día, pero al ser irradiada con un láser de 405 nm, emitía una luminiscencia azul (Figura 69, recuadro superior). Se utilizó un láser a $\lambda_{ex} = 306$ nm (línea discontinua azul) para estudiar la fotoluminiscencia en el sistema GUVs-CQDs, obteniéndose una señal de emisión PL con un desplazamiento batocrómico de $\lambda_{em} = 341$ nm (línea roja), característico de CQDs.^{133,134} La longitud de onda de emisión del sistema GUVs-CQDs mostró un corrimiento al rojo mínimo y puntual, atribuido al efecto de la homogeneidad del tamaño de partícula y a la química superficial.^{67,93} Estos resultados convergen hacia la oxidación superficial en los CQD y afectan directamente a la PL.⁶⁶ Teóricamente, el comportamiento PL, está relacionado con los grupos funcionales concretos (principalmente C=O),⁴⁸ la disminución de defectos superficiales y un tamaño uniforme en la molécula,^{51,132} generando transiciones de energía en los dominios π -conjugados y en el núcleo del carbono sp^2 y sp^3 .^{40,41,53,67}

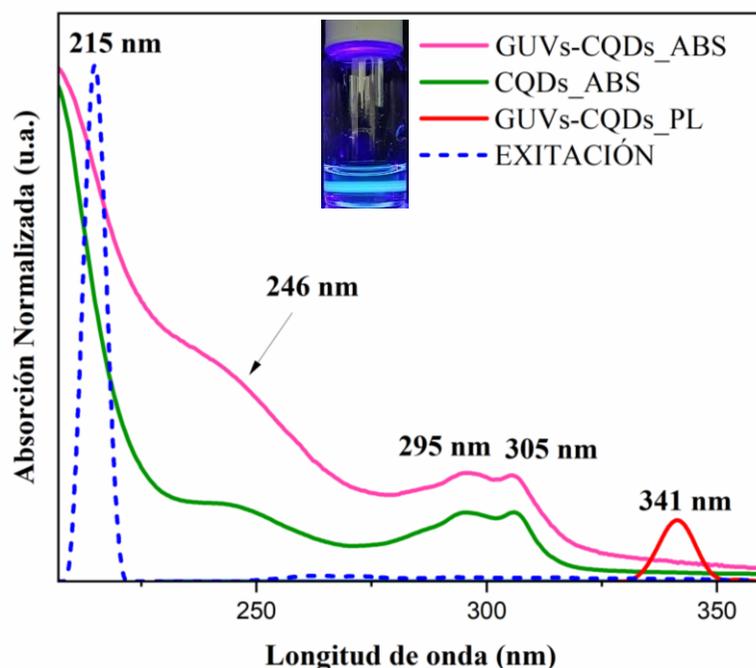


Figura 69. Espectros de absorción UV-Vis de GUVs-CQDs (curva lila) y CQDs (curva verde); espectros PL de GUVs-CQDs (curva roja, $\lambda_{em} = 341$ nm); y espectros de excitación (línea discontinua azul, $\lambda_{ex} = 215$ nm).

1.20.3 Mediciones electroquímicas

1.20.3.1. Voltamperometría cíclica (VC)

Para obtener información sobre los procesos de reducción que sufren las membranas lipídicas cuando se someten al proceso de electrosíntesis, se realizaron estudios de VC. Los CQDs y GUVs-CQDs se estudiaron mediante voltamperometría cíclica (véase la Figura 70) y se registró el voltamperograma. En el recuadro de la figura (puntos negros), se observa que el electrodo de carbono presenta una reacción faradaica más significativa de -1.17 mA/cm² en comparación con los GUVs-CDQs que presentan -0.7 mA/cm²; lo que sugiere una menor interacción de las vesículas dopadas con los puntos cuánticos de carbono respecto al medio.

Después de añadir la solución con liposomas, se observa una disminución de la corriente provocada por la adición de liposomas. Por lo tanto, las partículas GUVs contribuyeron a una reducción del estado metálico y a una notable deposición en la superficie del electrodo de carbono. La contribución de los liposomas depositados sobre los electrodos, demuestra una mayor estabilidad debido a la desaceleración de la corriente eléctrica en la sonda de reducción, lo que facilita la transferencia de electrones inducida por la modificación de la superficie. Probablemente, la deposición de lípidos en la superficie del electrodo de carbono vítreo se estabiliza mediante interacciones hidrofóbicas entre las cadenas de hidrocarburos de DMPC y la de las moléculas de la solución acuosa (KCl).

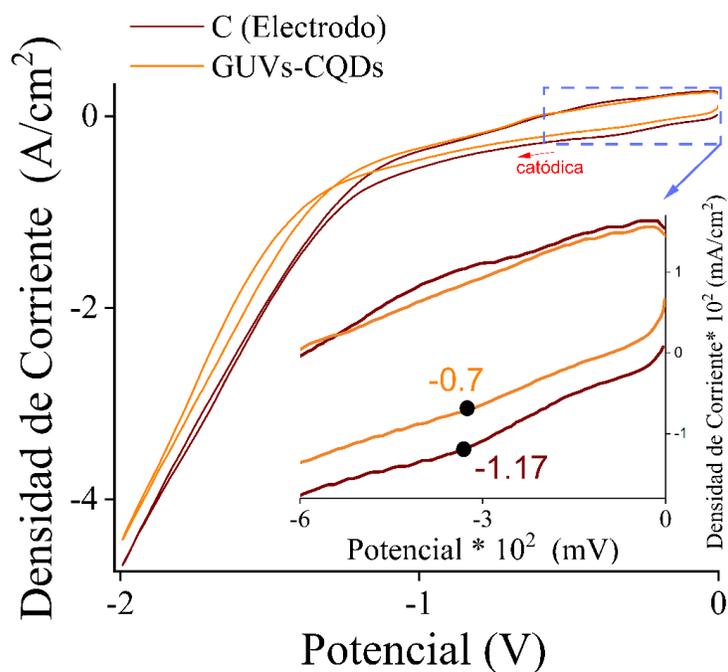


Figura 70. Voltamperometría cíclica de CQDs-GUVs en 5 mM de KCl, 10 mV/s, bajo nitrógeno.

1.20.3.2. Impedancia

Se utilizó la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) para analizar el comportamiento del sistema, como se muestra en el diagrama Nyquist ilustrado en la Figura 71. La línea negra muestra el comportamiento resistivo del electrodo de carbono, mientras que las demás curvas corresponden a mediciones realizadas con una capa de liposomas recubriendo el electrodo. Los mayores cambios en la impedancia indican la presencia de un material aislante en la superficie del electrodo, afectando la transferencia de iones. La adición de la capa lipídica sobre el electrodo de carbono produjo un cambio significativo, evidenciado por un incremento en la impedancia, lo que sugiere una reducción en el flujo de iones hacia el electrodo y, en consecuencia, un aumento en el voltaje. En el gráfico podemos observar los valores negativos de la impedancia imaginaria y la impedancia real en un rango de frecuencias de 100 kHz a 0.1 Hz, lo que permite obtener las propiedades eléctricas de la capa mediante un modelo de circuito equivalente (Figura 71a).

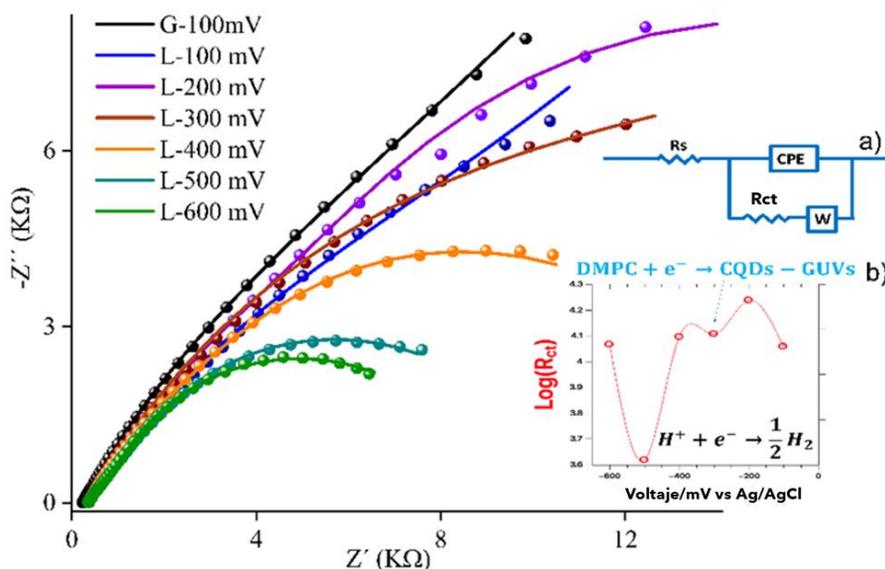


Figura 71. Diagrama de impedancia Nyquist a 100 kHz-0.1 Hz con diferentes voltajes. Las líneas en el diagrama de Nyquist representan los ajustes de los datos. a) Circuito equivalente, b) Gráfico de V vs log Rct.

Este modelo incluye los siguientes parámetros: R_s (Resistencia de la solución), R_{ct} (Resistencia de transferencia de carga), W (Constante de Warburg) y CPE (Elemento de fase constante). Su configuración es la siguiente; en serie con $CPE//((R_{ct}-W(\text{serie}))$, sugiere el comportamiento capacitivo de la película de liposomas depositada sobre el electrodo de carbono. Como referencia, el diagrama de Nyquist del electrodo de carbono sin recubrimiento se presenta a -100 mV (G-100 mV) y se compara con mediciones realizadas a diferentes voltajes aplicados en incrementos de 100 mV, hasta -600 mV, en un sistema de KCl acuoso al 10%. Esto demuestra la sensibilidad del método para detectar interacciones. Durante estos experimentos, se observó que la resistencia de transferencia de carga (R_{ct}) inicialmente presenta valores superiores a 11 k Ω (Tabla 26). Sin embargo, a -300 mV, la capacitancia (Q) disminuye significativamente hasta 0.24 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$, lo que sugiere que la electrosíntesis del sistema híbrido GUVs-CQDs inicia en este punto, en concordancia con la voltamperometría cíclica previa. Sin embargo, a medida que continúa el aumento gradual del voltaje negativo, la resistencia de transferencia de carga muestra una reducción significativa de 4.1 K Ω , correspondiente a -500 mV, como se muestra en la Figura 71b, que corresponde a la generación de hidrógeno.¹³⁵

En este contexto, el elemento Warburg representa una impedancia asociada a la difusión de especies electroactivas, lo que revela dos procesos de difusión distintos en el sistema; donde W_{sr} (Warburg semi-infinito radial) representa la difusión radial de los iones difundidos dentro de la porosidad del electrodo de carbono, mientras que W_{sc} (Warburg semi-infinito convencional o lineal), representa la difusión clásica en una dirección (normal a la superficie del electrodo), que aparece en el sistema donde se lleva a cabo la difusión de los liposomas desde el electrolito hacia el electrodo de carbono.

La presencia del elemento Warburg indica que existe transporte de masa involucrado en la reacción electroquímica, donde el sistema exhibe un comportamiento faradaico y la transferencia de carga esta influenciada por la difusión y presenta efectos capacitivos no ideales. En particular, se observa que la difusión de especies electroactivas hacia el electrodo de carbono es eficiente hasta -300 mV; sin embargo, a partir de -500 mV, la difusión se ve restringida debido a la generación de hidrógeno. Por otro lado, el elemento de fase constante (CPE), que modela desviaciones del comportamiento de un capacitor ideal, presenta valores de n en el rango de 0.58-0.64, lo que sugiere un comportamiento intermedio entre un capacitor ideal y una resistencia. Esta tendencia indica la presencia de heterogeneidades en la superficie del electrodo de carbono, reflejando efectos de rugosidad. Por lo tanto, la gran importancia de este estudio radica en la correlación entre la variación de la impedancia del CPE y los resultados de voltamperometría cíclica de la película de vesículas depositada sobre el electrodo de carbono. La capacitancia de la película depende de la permitividad dieléctrica y del espesor de la bicapa lipídica, por lo que la disminución de la capacitancia sugiere una reducción del espesor de la película de vesículas y una menor permitividad dieléctrica. Esto implica que la formación de la película liposomal podría estar influenciada por la fluidez de la membrana o la acumulación de liposomas en la superficie del electrodo de carbono.

Tabla 26. Impedancia del sistema híbrido GUVs-CQDs.

-(mV)	R_s (Ω)	R_{ct} (Ω)	C ($\mu F/cm^2$)	n	W_{sr}	W_{sc}
100	353.89	11,396	0.30	0.599	6,486.9	1.4478
200	350.17	17,277	0.28	0.605	7,445.8	1.2837
300	353.05	12,759	0.24	0.637	5,661	1.1773
400	353.34	12,434	0.32	0.606	3,640.1	0.75231
500	350.39	4,141	0.42	0.586	11,299	0.41907
600	353.88	11,612	0.23	0.643	6,165.6	1.1665

1.20.4 Análisis de tensión superficial

El estudio de la tensión interfacial (IFT) permite evaluar las propiedades interfaciales en el sistema híbrido y esclarecer sus posibles aplicaciones. El sistema fue ensamblado siguiendo la metodología descrita por Berry et al., incorporando algunas modificaciones,¹³⁶ como sensor de humedad y temperatura dentro de un sistema cerrado. Estas modificaciones tuvieron como objetivo optimizar los valores de tensión interfacial en tiempo real. El esquema de este análisis se muestra en la Figura 72. Los valores obtenidos para cada sistema se muestran en la Tabla 27 y se comparan con los reportados en la literatura, tomando como referencia los valores del agua, el solvente principal utilizado para sintetizar nuestro compuesto.^{136,137} Los valores registrados son muy similares a los previamente reportados, y las diferencias observadas son mínimas, por lo que pueden considerarse despreciables, como en el caso de la caracterización espectroscópica y óptica. Esta simple pero significativa variación nos permite aclarar que la composición química de cada muestra no se ve afectada por la presencia de los CQDs, particularmente en la generación del material híbrido GUVs-CQDs. Estos resultados abren la puerta al posible uso de este sistema híbrido en aplicaciones biológicas.

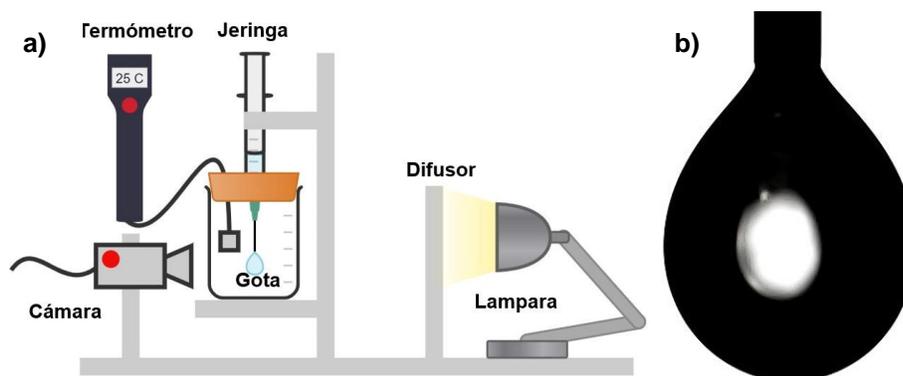


Figura 72. a) Esquema estructural de la tensiometría de gota colgante; b) imagen de una gota peculiar captada por una cámara digital CMOS.

Tabla 27. Comparación de los sistemas medidos que aplican la caída colgante.

SISTEMA	IFT (mN m^{-1})	VOLUMEN (mm^3)
Agua	72.60 ± 0.76	12.12 ± 1.47
KCl	72.24 ± 1.49	10.60 ± 0.71
LUVs	69.72 ± 1.41	11.98 ± 1.03
CQDs	71.22 ± 1.05	11.65 ± 0.88
GUVs-CQDs	71.18 ± 0.99	11.65 ± 0.87

1.20.5 Microscopía

1.20.5.1. Microscopía óptica

La Figura 73 muestra imágenes típicas de microscopio electrónico de barrido (SEM). En a) se observa un aglomerado del material GUVs-CQDs obtenido, mientras que el recuadro superior derecho, b) representan estructuras de los aglomerados de CQDs o grafito que no pudieron ser encapsulados debido a su tamaño; estas aglomeraciones aisladas pueden atribuirse a la inestabilidad de los liposomas, al secar la muestra. Por otro lado, c) representan la encapsulación y generación de sistemas GUVs-CQDs; tal y como se observa en solución, a través de microscopía óptica (Figura 81D). La formación de estos sistemas híbridos se indica con flechas amarillas. Para confirmar la generación del sistema híbrido, el análisis de espectroscopia de rayos X (EDX) de la muestra GUVs-CQDs indica que el 17.17% en peso de carbono está presente en la muestra como material CQDs (ver Figura 74).¹³⁸

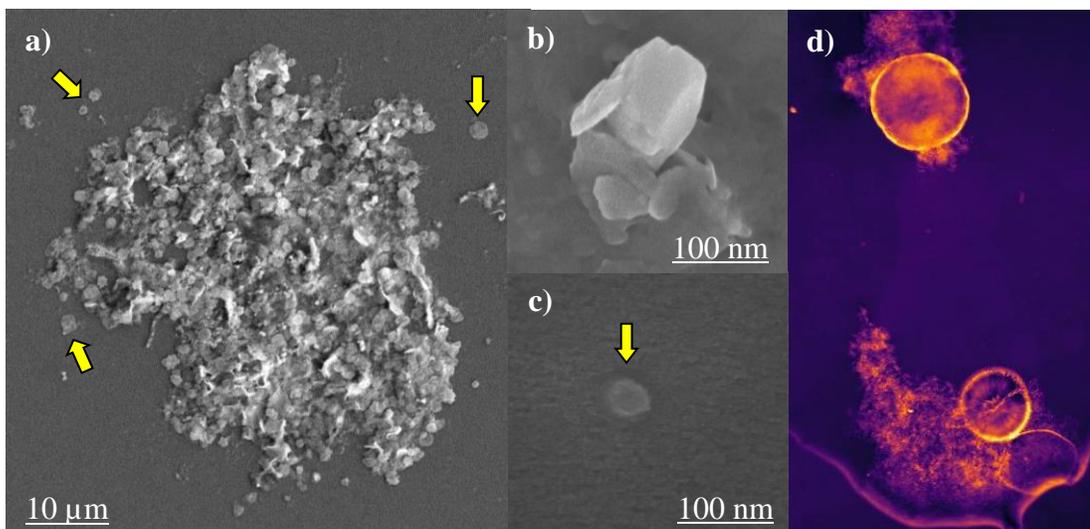
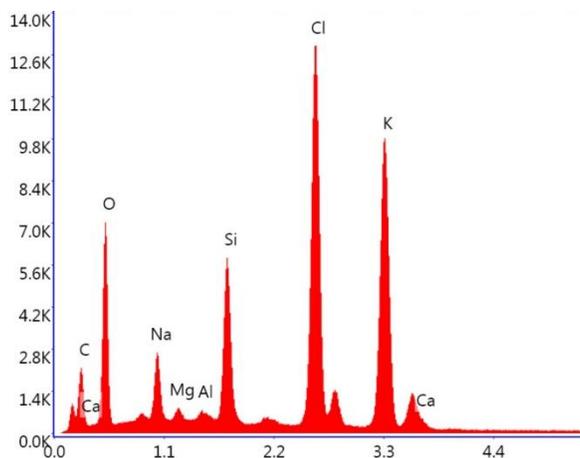


Figura 73. Imágenes SEM de GUVs-CQDs; a) aglomeración del sistema GUVs-CQDs, b) CQDs o remanente de grafito, c) encapsulación de CQDs y d) microscopía óptica de vesículas en solución. Las imágenes fueron procesadas para mejorar el sistema GUVs-CQDs.



Elemento	Peso %	Atómico %
C K	17.17	27.42
O K	35.91	43.06
NaK	7.92	6.61
MgK	1.48	1.17
AlK	0.66	0.47
SiK	14.22	9.71
ClK	9.52	5.15
K K	10.95	5.37
CaK	2.16	1.04

Figura 74. Imagen EDX del sistema GUVs-CQDs, que indica que el 17.17 % en peso de carbono es presencia de CQDs, mientras que las otras señales corresponden al sustrato de vidrio.

1.20.5.2. Microscopia de fluorescencia

El sistema GUVs-CQDs sintetizado se investigó bajo un microscopio de fluorescencia para describir los posibles procesos que conforman su encapsulación. Se tomaron alícuotas de 5 μL de GUVs-CQDs y se depositaron a temperatura ambiente en un portaobjetos, se cubrieron con un cubreobjetos y se observaron al microscopio de fluorescencia con un filtro DAPI ET. La Figura 75 muestra tres posibles procesos que comprenden la encapsulación de los CQDs, que pueden observarse en su fotoluminiscencia azul. Sin embargo, las imágenes presentadas, ejemplifican cómo estos sistemas pueden encontrarse desde su formación intrínseca, siendo explorados sin ser sometidos a condiciones específicas, estimulación o manipulación. A continuación, describimos cada sección de la imagen a partir de su fotoluminiscencia: La sección a) muestra el material libre de CQDs con azul brillante y coloreada fotoluminiscencia.³⁸ Posteriormente, la sección b), por el contorno circular, puede atribuirse al alojamiento de los CQDs en el interior de la vesícula ya que el lípido no genera fotoluminiscencia como se describe en los espectros UV-Vis. Por el contrario, en la sección c), se observa la deformación de la vesícula, liberando el material de los CQDs ya que las atracciones electrostáticas sólidas provocarían la deformación de la membrana y su alteración morfológica.^{63,89,90,93,136,137} Aunque se sabe que las nanopartículas de carbono afectan la estabilidad de una bicapa lipídica debido a su naturaleza hidrofóbica,⁸¹ el sistema que encontramos representa un sistema significativamente novedoso en la estabilización y formación de un sistema híbrido, reportado por primera vez.

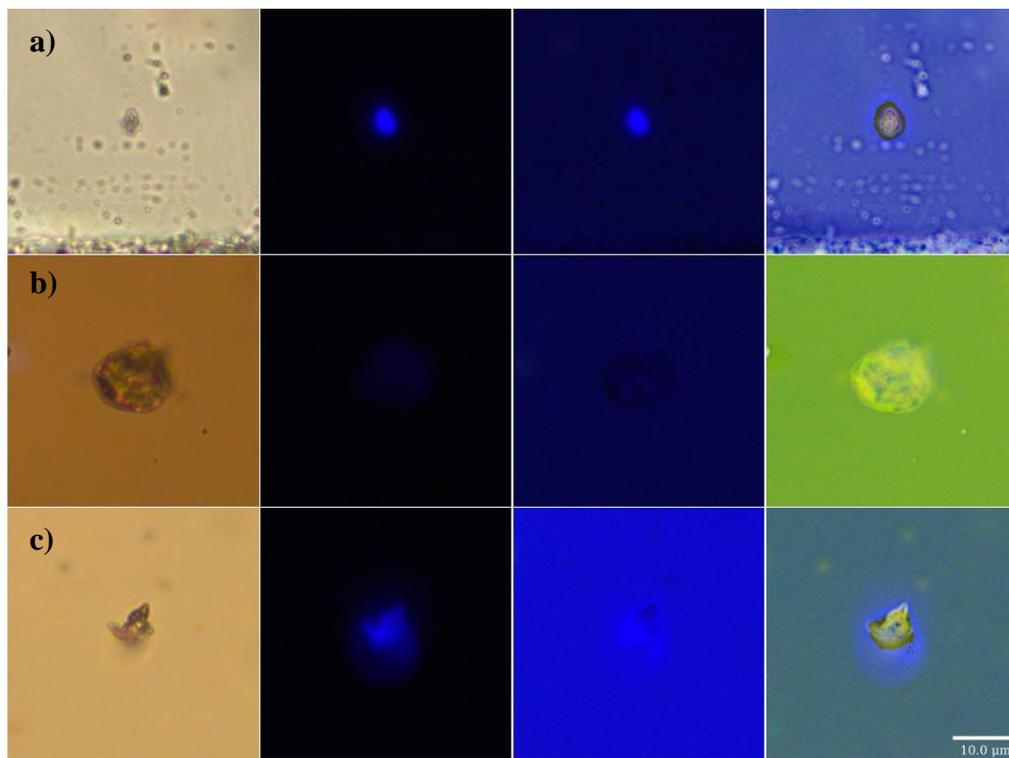


Figura 75. Propiedades de fluorescencia del sistema GUVs-CQDs. Imágenes horizontales aplicando diferentes filtros correspondientes: a) CQDs libres, b) sistema híbrido GUVs-CQDs y c) sistema inestable GUVs-CQDs; CQDs fuera del lípido.

Conclusiones

En este estudio se diseñaron y sintetizaron exitosamente cuatro compuestos híbridos de tipo perovskita que incorporan complejos de coordinación con tres centros metálicos diferentes: níquel, cobalto y manganeso, los cuales interactúan con capas inorgánicas de haluro de plomo. La caracterización de estos materiales mediante técnicas analíticas avanzadas permitió validar sus configuraciones estructurales y propiedades. El análisis por difracción de rayos X de monocristal reveló la disposición atómica precisa de cada compuesto, mientras que la técnica de DRX en polvo permitió identificar transiciones de fases específicas a temperatura ambiente y a 80°C, destacando la importancia de la temperatura como un parámetro clave en la estabilización de estas estructuras. La espectroscopía infrarroja (FT-IR) confirmó la presencia de ligandos de bipyridina y centros metálicos, con señales vibracionales coherentes con la literatura previa. Además, el análisis térmico TGA-DSC, evidenció la estabilidad de los compuestos y las transiciones de fase al variar la temperatura. En particular los compuestos **1** y **2** mostraron transiciones reversibles y mayor cristalinidad en el rango de 180 a 240°C, atribuidas principalmente a las transiciones del haluro de plomo.

Desde un punto de vista electroquímico, la voltamperometría cíclica reveló distintos puntos de oxidación y reducción asociados a los centros metálicos. Aunque no se realizó un análisis detallado de estas transiciones, representan un área de interés para futuras investigaciones en la exploración de nuevas propiedades que se encuentran en estos materiales híbridos. En términos sintéticos, se desarrolló una metodología innovadora y sustentable para la obtención de estos compuestos, utilizando temperatura ambiente y un mínimo de disolventes, lo que permitió la nucleación exitosa de cristales sin recurrir a temperaturas extremas ni tiempos prolongados de reacción. Además, la capacidad de disolución y regeneración de los cristales

sintetizados resalta su potencial como materiales sostenibles de nueva generación.¹²

Para nuestra fortuna, cabe destacar que la síntesis de estos compuestos representa un avance significativo, ya que hasta la fecha no se había logrado la cristalización exitosa de estos materiales.⁹⁸ Otro aspecto a considerar y no dejar pasar desapercibido es la posible toxicidad derivada de la presencia de plomo en estas estructuras, sin embargo, esto abre una nueva perspectiva de investigación enfocada en la sustitución del haluro por otros elementos menos nocivos, promoviendo el desarrollo de materiales más amigables con el medio ambiente.

A pesar de los avances en el campo de las perovskitas híbridas, sigue siendo un desafío obtener materiales con propiedades óptimas para aplicaciones optoelectrónicas. Factores como la estequiometría, el tipo de disolvente, los tiempos de reacción y la temperatura influyen significativamente en las características finales del material, incluso cuando se utilizan rutas sintéticas alternativas.³⁵ Por ello, es fundamental seguir explorando parámetros más específicos y desarrollar metodologías innovadoras que permitan optimizar la síntesis de estos compuestos híbridos. En este sentido, la optimización del método de preparación es un factor determinante para la obtención de materiales más eficientes, lo que podría abrir nuevas oportunidades en el estudio de propiedades aún no reportadas, contribuyendo así a los avances en química verde.

Adicionalmente, en este trabajo se obtuvo y confirmó la formación del sistema híbrido GUVs-CQDs mediante diversas técnicas de caracterización espectral y óptica. Se estableció que los liposomas, además de su función como sistemas de administración, pueden actuar como portadores de nanopartículas,⁶⁴ teniendo en cuenta propiedades como el tamaño y laminaridad, además, los procesos de postformación como la sonificación o la extrusión,⁷⁴ son determinantes para una óptima encapsulación y una

mayor versatilidad en la obtención de este tipo de materiales híbridos. Asimismo, se diseñó un método sencillo y eficiente para la generación de sistemas híbridos GUVs-CQDs a través de electrosíntesis, con tres características clave:

- 1) **Sostenibilidad y química verde:** El uso de agua como medio de reacción hace que el proceso sea ambientalmente amigable, además, establecimos un tiempo de reacción “récord” (8 min) frente a otras técnicas que requieren múltiples pasos, grandes volúmenes de ácidos y altas temperaturas.
- 2) **Eficiencia y accesibilidad:** Se emplearon fuentes de grafito comerciales, reduciendo costos y evitando el uso de equipamiento sofisticado, lo que permite la síntesis en condiciones normales de presión y temperatura.
- 3) **Propiedades ópticas y estabilidad:** Los nanomateriales obtenidos mantienen una excelente fluorescencia y estabilidad en agua; estos resultados sin precedentes proporcionan información estructural valiosa e innovadora sobre la naturaleza de las interacciones nanopartícula-lípido.

Estos factores son de suma importancia y podrían tener implicaciones para futuras aplicaciones en biodetección óptica, administración de fármacos y citotoxicidad. Será útil e interesante seguir examinando a detalle la evolución química estructural para la optimización de estos nanomateriales, desde el control del tamaño hasta su modulación en los distintos rangos de fluorescencia.

A pesar del creciente número de estudios sobre estos sistemas híbridos, aún existen múltiples aspectos desconocidos sobre la interacción nanopartícula-membrana; sin embargo, este trabajo contribuye a delimitar parámetros clave

como el tamaño de las nanopartículas, el grado de hidrofiliicidad, la carga superficial y la funcionalidad, facilitando su control y optimización.

Este estudio multidisciplinario amplía las oportunidades en la investigación de materiales híbridos, proporcionando estrategias innovadoras para su síntesis, caracterización y aplicación. La exploración de nuevas metodologías permitirá el desarrollo de materiales más eficientes y sostenibles, con aplicaciones potenciales en diversas áreas científicas y tecnológicas.

Bibliografía

1. McNeil SE. Nanotechnology for the biologist. *J Leukoc Biol.* 2005;78(3):585-594. doi:10.1189/jlb.0205074
2. Alarfaj NA, El-Tohamy MF, Oraby HF. CA 19-9 pancreatic tumor marker fluorescence immunosensing detection via immobilized carbon quantum dots conjugated gold nanocomposite. *Int J Mol Sci.* 2018;19(4). doi:10.3390/ijms19041162
3. Yuan W, Gu Y, Li L. Green synthesis of graphene/Ag nanocomposites. *Appl Surf Sci.* 2012;261:753-758. doi:10.1016/j.apsusc.2012.08.094
4. Shamsi J, Urban AS, Imran M, De Trizio L, Manna L. Metal Halide Perovskite Nanocrystals: Synthesis, Post-Synthesis Modifications, and Their Optical Properties. *Chem Rev.* 2019;119(5):3296-3348. doi:10.1021/acs.chemrev.8b00644
5. Zhang A, Lv Q. Organic-inorganic hybrid perovskite nanomaterials: Synthesis and application. *ChemistrySelect.* 2020;5(41):12641-12659. doi:10.1002/slct.202003659
6. Manser JS, Christians JA, Kamat P V. Intriguing Optoelectronic Properties of Metal Halide Perovskites. *Chem Rev.* 2016;116(21):12956-13008. doi:10.1021/acs.chemrev.6b00136
7. López Del Valle E, Clarisaila M, Reyes C, Rebollo Paz J. Ejemplar 27. doi:10.1002/adma.2015
8. Seok S II, Guo TF. Halide perovskite materials and devices. *MRS Bull.* 2020;45(6):427-430. doi:10.1557/mrs.2020.140
9. Gao G, Xi Q, Zhou H, et al. Novel inorganic perovskite quantum dots for photocatalysis. *Nanoscale.* 2017;9(33):12032-12038. doi:10.1039/c7nr04421f

10. Attfield JP, Lightfoot P, Morris RE. Perovskites. *Dalton Transactions*. 2015;44(23):10541-10542. doi:10.1039/c5dt90083b
11. Zeng Z, Xu Y, Zhang Z, et al. Rare-earth-containing perovskite nanomaterials: Design, synthesis, properties and applications. *Chem Soc Rev*. 2020;49(4):1109-1143. doi:10.1039/c9cs00330d
12. Stoumpos CC, Kanatzidis MG. The Renaissance of Halide Perovskites and Their Evolution as Emerging Semiconductors. *Acc Chem Res*. 2015;48(10):2791-2802. doi:10.1021/acs.accounts.5b00229
13. Chakhmouradian AR, Woodward PM. Celebrating 175 years of perovskite research: A tribute to Roger H. Mitchell. *Phys Chem Miner*. 2014;41(6):387-391. doi:10.1007/s00269-014-0678-9
14. Shi E, Gao Y, Finkenauer BP, Akriti A, Coffey AH, Dou L. Two-dimensional halide perovskite nanomaterials and heterostructures. *Chem Soc Rev*. 2018;47(16):6046-6072. doi:10.1039/c7cs00886d
15. Ashley MJ, O'Brien MN, Hedderick KR, Mason JA, Ross MB, Mirkin CA. Templated Synthesis of Uniform Perovskite Nanowire Arrays. *J Am Chem Soc*. 2016;138(32):10096-10099. doi:10.1021/jacs.6b05901
16. Shi P, Ding Y, Ren Y, et al. Template-Assisted Formation of High-Quality α -Phase HC(NH₂)₂PbI₃ Perovskite Solar Cells. *Advanced Science*. 2019;6(21). doi:10.1002/advs.201901591
17. Vighnesh K, Wang S, Liu H, Rogach AL. Hot-Injection Synthesis Protocol for Green-Emitting Cesium Lead Bromide Perovskite Nanocrystals. *ACS Nano*. 2022;16(12):19618-19625. doi:10.1021/acsnano.2c11689
18. Clasen Hames B, Sánchez Sánchez R, Fakhruddin A, Mora-Seró I. A Comparative Study of Light-Emitting Diodes Based on All-Inorganic Perovskite Nanoparticles (CsPbBr₃) Synthesized at Room Temperature

-
- and by a Hot-Injection Method. *Chempluschem*. 2018;83(4):294-299. doi:10.1002/cplu.201800014
19. Zhang H, Nazeeruddin MK, Choy WCH. Perovskite Photovoltaics: The Significant Role of Ligands in Film Formation, Passivation, and Stability. *Advanced Materials*. 2019;31(8). doi:10.1002/adma.201805702
 20. Yandri VR, Wulandari P, Hidayat R. Photoluminescence Properties of CsPbCl₃ and CsPbBr₃ Nanocrystals synthesized by LARP Method with Various Ligands and Anti-solvents. In: *Journal of Physics: Conference Series*. Vol 2243. Institute of Physics; 2022. doi:10.1088/1742-6596/2243/1/012120
 21. Huang H, Li Y, Tong Y, et al. Spontane Kristallisation von Perowskit-Nanokristallen in unpolaren organischen Lösungsmitteln: Ein vielseitiges Konzept für deren morphologiekontrollierende Synthese. *Angewandte Chemie*. 2019;131(46):16710-16715. doi:10.1002/ange.201906862
 22. Ng CK, Yin W, Li H, Jasieniak JJ. Scalable synthesis of colloidal CsPbBr₃ perovskite nanocrystals with high reaction yields through solvent and ligand engineering. *Nanoscale*. 2020;12(8):4859-4867. doi:10.1039/c9nr10726f
 23. Raiford JA, Oyakhire ST, Bent SF. Applications of atomic layer deposition and chemical vapor deposition for perovskite solar cells. *Energy Environ Sci*. 2020;13(7):1997-2023. doi:10.1039/d0ee00385a
 24. Luo P, Zhou S, Xia W, Cheng J, Xu C, Lu Y. Chemical Vapor Deposition of Perovskites for Photovoltaic Application. *Adv Mater Interfaces*. 2017;4(8). doi:10.1002/admi.201600970
 25. Lin P, Chen H, Wei Z, et al. Continuous-flow synthesis of doped all-inorganic perovskite nanocrystals enabled by a microfluidic reactor for

- light-emitting diode application. *Sci China Mater.* 2020;63(8):1526-1536. doi:10.1007/s40843-020-1374-7
26. MacEiczyk RM, Dümbgen K, Lignos I, Protesescu L, Kovalenko M V., Demello AJ. Microfluidic reactors provide preparative and mechanistic insights into the synthesis of formamidinium lead halide perovskite nanocrystals. *Chemistry of Materials.* 2017;29(19):8433-8439. doi:10.1021/acs.chemmater.7b02998
 27. Geng Y, Guo J, Ling S Da, et al. A nano-liter droplet-based microfluidic reactor serves as continuous large-scale production of inorganic perovskite nanocrystals. *Sci China Mater.* 2022;65(10):2746-2754. doi:10.1007/s40843-022-2052-4
 28. Jamkhande PG, Ghule NW, Bamer AH, Kalaskar MG. Metal nanoparticles synthesis: An overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications. *J Drug Deliv Sci Technol.* 2019;53. doi:10.1016/j.jddst.2019.101174
 29. Green MA, Ho-Baillie A, Snaith HJ. The emergence of perovskite solar cells. *Nat Photonics.* 2014;8(7):506-514. doi:10.1038/nphoton.2014.134
 30. Koh TM, Shanmugam V, Schlipf J, et al. Nanostructuring Mixed-Dimensional Perovskites: A Route Toward Tunable, Efficient Photovoltaics. *Advanced Materials.* 2016;28(19):3653-3661. doi:10.1002/adma.201506141
 31. Zhang J, Wang Q, Zhang X, et al. High-performance transparent ultraviolet photodetectors based on inorganic perovskite CsPbCl₃ nanocrystals. *RSC Adv.* 2017;7(58):36722-36727. doi:10.1039/c7ra06597c
 32. Nedelcu G, Protesescu L, Yakunin S, Bodnarchuk MI, Grotevent MJ, Kovalenko M V. Fast Anion-Exchange in Highly Luminescent

-
-
- Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites (CsPbX₃, X = Cl, Br, I). *Nano Lett.* 2015;15(8):5635-5640. doi:10.1021/acs.nanolett.5b02404
33. Saparov B, Mitzi DB. Organic-Inorganic Perovskites: Structural Versatility for Functional Materials Design. *Chem Rev.* 2016;116(7):4558-4596. doi:10.1021/acs.chemrev.5b00715
 34. Bartel CJ, Sutton C, Goldsmith BR, et al. *New Tolerance Factor to Predict the Stability of Perovskite Oxides and Halides.*; 2019. <https://www.science.org>
 35. Shellaiah M, Sun KW. Review on Sensing Applications of Perovskite Nanomaterials. *Chemosensors.* 2020;8(3). doi:10.3390/chemosensors8030055
 36. *Nobel Prize ® and the Nobel Prize ® Medal Design Mark Are Registered Trademarks of the Nobel Foundation.*; 2023.
 37. S. T, D. RS. Green synthesis of highly fluorescent carbon quantum dots from sugarcane bagasse pulp. *Appl Surf Sci.* 2016;390:435-443. doi:10.1016/j.apsusc.2016.08.106
 38. Wang X, Qu K, Xu B, Ren J, Qu X. Microwave assisted one-step green synthesis of cell-permeable multicolor photoluminescent carbon dots without surface passivation reagents. *J Mater Chem.* 2011;21(8):2445-2450. doi:10.1039/c0jm02963g
 39. Osaki F, Kanamori T, Sando S, Sera T, Aoyama Y. A quantum dot conjugated sugar ball and its cellular uptake. On the size effects of endocytosis in the subviral region. *J Am Chem Soc.* 2004;126(21):6520-6521. doi:10.1021/ja048792a
 40. Zhu S, Song Y, Zhao X, Shao J, Zhang J, Yang B. The photoluminescence mechanism in carbon dots (graphene quantum dots, carbon nanodots, and polymer dots): current state and future

- perspective. *Nano Res.* 2015;8(2):355-381. doi:10.1007/s12274-014-0644-3
41. Zheng XT, Ananthanarayanan A, Luo KQ, Chen P. Glowing graphene quantum dots and carbon dots: Properties, syntheses, and biological applications. *Small.* 2015;11(14):1620-1636. doi:10.1002/smll.201402648
 42. Zhang BX, Gao H, Li XL. Synthesis and optical properties of nitrogen and sulfur co-doped graphene quantum dots. *New Journal of Chemistry.* 2014;38(9):4615-4621. doi:10.1039/c4nj00965g
 43. Zhu S, Zhang J, Wang L, et al. A general route to make non-conjugated linear polymers luminescent. *Chemical Communications.* 2012;48(88):10889-10891. doi:10.1039/c2cc36080b
 44. Liu S, Tian J, Wang L, et al. Hydrothermal treatment of grass: A low-cost, green route to nitrogen-doped, carbon-rich, photoluminescent polymer nanodots as an effective fluorescent sensing platform for label-free detection of Cu(II) ions. *Advanced Materials.* 2012;24(15):2037-2041. doi:10.1002/adma.201200164
 45. Zhu S, Song Y, Zhao X, Shao J, Zhang J, Yang B. The photoluminescence mechanism in carbon dots (graphene quantum dots, carbon nanodots, and polymer dots): current state and future perspective. *Nano Res.* 2015;8(2):355-381. doi:10.1007/s12274-014-0644-3
 46. Liu X, Hao J, Liu J, Tao H. Green synthesis of carbon quantum dots from lignite coal and the application in Fe³⁺ detection. In: *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science.* Vol 113. Institute of Physics Publishing; 2018. doi:10.1088/1755-1315/113/1/012063

-
-
47. Hashemi M, Mohammadi J, Omid M, et al. Self-assembling of graphene oxide on carbon quantum dot loaded liposomes. *Materials Science and Engineering C*. 2019;103. doi:10.1016/j.msec.2019.109860
 48. Wang Y, Kalytchuk S, Zhang Y, Shi H, Kershaw S V., Rogach AL. Thickness-dependent full-color emission tunability in a flexible carbon dot ionogel. *Journal of Physical Chemistry Letters*. 2014;5(8):1412-1420. doi:10.1021/jz5005335
 49. Hsu PC, Chang HT. Synthesis of high-quality carbon nanodots from hydrophilic compounds: Role of functional groups. *Chemical Communications*. 2012;48(33):3984-3986. doi:10.1039/c2cc30188a
 50. Liu H, Shen R, Song K, Liu H, Li Y. Dramatic fluorescence enhancement of bare carbon dots through facile reduction chemistry. *ChemPhysChem*. 2012;13(15):3549-3555. doi:10.1002/cphc.201200018
 51. Marković ZM, Labudová M, Danko M, et al. Highly efficient antioxidant F- And Cl-doped carbon quantum dots for bioimaging. *ACS Sustain Chem Eng*. 2020;8(43):16327-16338. doi:10.1021/acssuschemeng.0c06260
 52. Gong X, Zhang Q, Gao Y, Shuang S, Choi MMF, Dong C. Phosphorus and Nitrogen Dual-Doped Hollow Carbon Dot as a Nanocarrier for Doxorubicin Delivery and Biological Imaging. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2016;8(18):11288-11297. doi:10.1021/acsami.6b01577
 53. Tao H, Yang K, Ma Z, et al. In vivo NIR fluorescence imaging, biodistribution, and toxicology of photoluminescent carbon dots produced from carbon nanotubes and graphite. *Small*. 2012;8(2):281-290. doi:10.1002/smll.201101706

-
-
54. Yang Z, Xu M, Liu Y, et al. Nitrogen-doped, carbon-rich, highly photoluminescent carbon dots from ammonium citrate. *Nanoscale*. 2014;6(3):1890-1895. doi:10.1039/c3nr05380f
 55. De B, Voit B, Karak N. Carbon dot reduced Cu₂O nanohybrid/hyperbranched epoxy nanocomposite: Mechanical, thermal and photocatalytic activity. *RSC Adv*. 2014;4(102):58453-58459. doi:10.1039/c4ra11120f
 56. Liu M, Xu Y, Niu F, Gooding JJ, Liu J. Carbon quantum dots directly generated from electrochemical oxidation of graphite electrodes in alkaline alcohols and the applications for specific ferric ion detection and cell imaging. *Analyst*. 2016;141(9):2657-2664. doi:10.1039/c5an02231b
 57. Yang ST, Cao L, Luo PG, et al. Carbon dots for optical imaging in vivo. *J Am Chem Soc*. 2009;131(32):11308-11309. doi:10.1021/ja904843x
 58. Gu B, Xu C, Yang C, Liu S, Wang M. ZnO quantum dot labeled immunosensor for carbohydrate antigen 19-9. *Biosens Bioelectron*. 2011;26(5):2720-2723. doi:10.1016/j.bios.2010.09.031
 59. Tajik S, Dourandish Z, Zhang K, et al. Carbon and graphene quantum dots: A review on syntheses, characterization, biological and sensing applications for neurotransmitter determination. *RSC Adv*. 2020;10(26):15406-15429. doi:10.1039/d0ra00799d
 60. Amjadi M, Hallaj T, Asadollahi H, Song Z, de Frutos M, Hildebrandt N. Facile synthesis of carbon quantum dot/silver nanocomposite and its application for colorimetric detection of methimazole. *Sens Actuators B Chem*. 2017;244:425-432. doi:10.1016/j.snb.2017.01.003

-
-
61. Rocco D, Moldoveanu VG, Feroci M, Bortolami M, Vetica F. Electrochemical Synthesis of Carbon Quantum Dots. *ChemElectroChem*. 2023;10(3). doi:10.1002/celec.202201104
 62. Zhu Z, Li Q, Li P, et al. Surface charge controlled nucleoli selective staining with nanoscale carbon dots. *PLoS One*. 2019;14(5). doi:10.1371/journal.pone.0216230
 63. Sun YP, Zhou B, Lin Y, et al. Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence. *J Am Chem Soc*. 2006;128(24):7756-7757. doi:10.1021/ja062677d
 64. Al-Jamal WT, Kostarelos K. Liposome-nanoparticle hybrids for multimodal diagnostic and therapeutic applications. *Nanomedicine*. 2007;2(1):85-98. doi:10.2217/17435889.2.1.85
 65. Banin U, Peng Supported X, W Chan WC, Nie S. *Quantum Dot Bioconjugates for Ultrasensitive Nonisotopic Detection Downloaded From.*; 1998. <http://science.sciencemag.org/>
 66. Xiao H, Zhang J, Zhao M, et al. Electric field-assisted synthesis of Pt, carbon quantum dots-co-loaded graphene hybrid for hydrogen evolution reaction. *J Power Sources*. 2020;451. doi:10.1016/j.jpowsour.2020.227770
 67. Ding H, Li XH, Chen XB, Wei JS, Li XB, Xiong HM. Surface states of carbon dots and their influences on luminescence. *J Appl Phys*. 2020;127(23). doi:10.1063/1.5143819
 68. Xia C, Zhu S, Feng T, Yang M, Yang B. Evolution and Synthesis of Carbon Dots: From Carbon Dots to Carbonized Polymer Dots. *Advanced Science*. 2019;6(23). doi:10.1002/adv.201901316

-
-
69. Tian X, Zeng A, Liu Z, et al. Carbon quantum dots: In vitro and in vivo studies on biocompatibility and biointeractions for optical imaging. *Int J Nanomedicine*. 2020;15:6519-6529. doi:10.2147/IJN.S257645
70. Al-Jamal WT, Kostarelos K. Liposomes: From a clinically established drug delivery system to a nanoparticle platform for theranostic nanomedicine. *Acc Chem Res*. 2011;44(10):1094-1104. doi:10.1021/ar200105p
71. Vishvakrama P, Sharma S. LIPOSOMES: AN OVERVIEW. Published online 2011. <http://jddtonline.info>
72. Stanish I, Singh A. *Highly Stable Vesicles Composed of a New Chain-Terminus Acetylenic Photopolymeric Phospholipid*. Vol 112.; 2001. www.elsevier.com/locate/chemphyslip
73. Laouini A, Jaafar-Maalej C, Limayem-Blouza I, Sfar S, Charcosset C, Fessi H. Preparation, Characterization and Applications of Liposomes: State of the Art. *Journal of Colloid Science and Biotechnology*. 2012;1(2):147-168. doi:10.1166/jcsb.2012.1020
74. Bozzuto G, Molinari A. Liposomes as nanomedical devices. *Int J Nanomedicine*. 2015;10:975-999. doi:10.2147/IJN.S68861
75. Wrobel D, Kłys A, Ionov M, et al. Cationic carbosilane dendrimers-lipid membrane interactions. In: *Chemistry and Physics of Lipids*. Vol 165. ; 2012:401-407. doi:10.1016/j.chemphyslip.2012.01.008
76. Akbarzadeh A, Rezaei-Sadabady R, Davaran S, et al. *Liposome: Classification, Preparation, and Applications*.; 2013. <http://www.nanoscalereslett.com/content/8/1/102>
77. Li M, Du C, Guo N, et al. Composition design and medical application of liposomes. *Eur J Med Chem*. 2019;164:640-653. doi:10.1016/j.ejmech.2019.01.007

-
-
78. Ahmed KS, Hussein SA, Ali AH, Korma SA, Lipeng Q, Jinghua C. Liposome: composition, characterisation, preparation, and recent innovation in clinical applications. *J Drug Target.* 2019;27(7):742-761. doi:10.1080/1061186X.2018.1527337
 79. Ricci M, Sassi P, Nastruzzi C, Rossi C. Liposome-based formulations for the antibiotic nonapeptide Leucinostatin A: Fourier transform infrared spectroscopy characterization and in vivo toxicologic study. *AAPS PharmSciTech.* 2000;1(1). doi:10.1208/pt010102
 80. Barba AA, Bochicchio S, Dalmoro A, Lamberti G. Lipid delivery systems for nucleic-acid-based-drugs: From production to clinical applications. *Pharmaceutics.* 2019;11(8). doi:10.3390/pharmaceutics11080360
 81. Bochicchio' S, Dalmoro' A, Barba' AA, Grassi' G, Lamberti G. *Liposomes as SiRNA Delivery Vectors.* Vol 15.; 2014.
 82. Bochicchio' S, Dalmoro' A, Barba' AA, Grassi' G, Lamberti G. *Liposomes as SiRNA Delivery Vectors.* Vol 15.; 2014.
 83. Ricci M, Sassi P, Nastruzzi C, Rossi C. Liposome-based formulations for the antibiotic nonapeptide Leucinostatin A: Fourier transform infrared spectroscopy characterization and in vivo toxicologic study. *AAPS PharmSciTech.* 2000;1(1). doi:10.1208/pt010102
 84. Bozzuto G, Molinari A. Liposomes as nanomedical devices. *Int J Nanomedicine.* 2015;10:975-999. doi:10.2147/IJN.S68861
 85. Trucillo P, Campardelli R, Reverchon E. Liposomes: From bangham to supercritical fluids. *Processes.* 2020;8(9). doi:10.3390/pr8091022
 86. Méléard P, Bagatolli LA, Pott T. Giant Unilamellar Vesicle Electroformation. From Lipid Mixtures to Native Membranes Under Physiological Conditions. *Methods Enzymol.* 2009;465(C):161-176. doi:10.1016/S0076-6879(09)65009-6

-
-
87. Gibis M, Zeeb B, Weiss J. Formation, characterization, and stability of encapsulated hibiscus extract in multilayered liposomes. *Food Hydrocoll.* 2014;38:28-39. doi:10.1016/j.foodhyd.2013.11.014
 88. Kumar Pramanik S, Losada-Pérez P, Reekmans G, et al. Physicochemical characterizations of functional hybrid liposomal nanocarriers formed using photo-sensitive lipids. *Sci Rep.* 2017;7. doi:10.1038/srep46257
 89. Wlodek M, Slastanova A, Fox LJ, et al. Structural evolution of supported lipid bilayers intercalated with quantum dots. *J Colloid Interface Sci.* 2020;562:409-417. doi:10.1016/j.jcis.2019.11.102
 90. Biswas N, Bhattacharya R, Saha A, Jana NR, Basu JK. Interplay of electrostatics and lipid packing determines the binding of charged polymer coated nanoparticles to model membranes. *Physical Chemistry Chemical Physics.* 2015;17(37):24238-24247. doi:10.1039/c5cp04002g
 91. Chen TH, Chang HT. Stable and Photoswitchable Carbon-Dot Liposome. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2017;9(51):44259-44263. doi:10.1021/acsami.7b14969
 92. Santhosh PB, Velikonja A, Perutkova Š, et al. Influence of nanoparticle-membrane electrostatic interactions on membrane fluidity and bending elasticity. *Chem Phys Lipids.* 2014;178:52-62. doi:10.1016/j.chemphyslip.2013.11.009
 93. Beddoes CM, Case CP, Briscoe WH. Understanding nanoparticle cellular entry: A physicochemical perspective. *Adv Colloid Interface Sci.* 2015;218:48-68. doi:10.1016/j.jcis.2015.01.007
 94. Udayabhaskararao T, Kazes M, Houben L, Lin H, Oron D. Nucleation, Growth, and Structural Transformations of Perovskite Nanocrystals.

-
- Chemistry of Materials.* 2017;29(3):1302-1308.
doi:10.1021/acs.chemmater.6b04841
95. Angelova MI, Dimitrov DS. Liposome electroformation. *Faraday Discuss Chem Soc.* 1986;81:303-311. doi:10.1039/DC9868100303
 96. Xu S, Smith JET, Weber JM. UV spectra of tris(2,2'-bipyridine)-M(II) complex ions in vacuo (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn). *Inorg Chem.* 2016;55(22):11937-11943. doi:10.1021/acs.inorgchem.6b02054
 97. Arya S, Mahajan P, Gupta R, et al. A comprehensive review on synthesis and applications of single crystal perovskite halides. *Progress in Solid State Chemistry.* 2020;60. doi:10.1016/j.progsolidstchem.2020.100286
 98. Fan LQ, Wu JH, Huang YF. Preparation and characterization of a novel hybrid magnetic semiconductor containing rare, one-dimensional mixed-iodide/chloride anion of lead(II). *J Solid State Chem.* 2007;180(12):3479-3484. doi:10.1016/j.jssc.2007.10.010
 99. Zhang W, Saliba M, Moore DT, et al. Ultrasoft organic-inorganic perovskite thin-film formation and crystallization for efficient planar heterojunction solar cells. *Nat Commun.* 2015;6. doi:10.1038/ncomms7142
 100. Guerra VLP, Kovaříček P, Valeš V, et al. Selective self-assembly and light emission tuning of layered hybrid perovskites on patterned graphene. *Nanoscale.* 2018;10(7):3198-3211. doi:10.1039/c7nr07860a
 101. Chemistry LibreTexts. Ionic Radii and Radius Ratios.
 102. Belarbi E, Vallés-Pelarda M, Clasen Hames B, et al. Transformation of PbI₂, PbBr₂ and PbCl₂ salts into MAPbBr₃ perovskite by halide exchange as an effective method for recombination reduction. *Physical*

-
- Chemistry Chemical Physics.* 2017;19(17):10913-10921.
doi:10.1039/c7cp01192j
103. Yang L, Zhang Y, Chen Y, et al. Phase Transitions and Electric Properties of PbBr₂ under High Pressure: A First-Principles Study. *Materials.* 2022;15(22). doi:10.3390/ma15228222
104. Kabova EA, Blundell CD, Muryn CA, et al. SDPD-SX: combining a single crystal X-ray diffraction setup with advanced powder data structure determination for use in early stage drug discovery. *CrystEngComm.* 2022;24(24):4337-4340. doi:10.1039/d2ce00387b
105. JP Zhang PLHZRLXC, Sprowls M, Jackemeyer D, et al. Single-crystal X-ray diffraction studies on structural transformations of porous coordination polymers. In: *Chemical Society Reviews.* Vol 2019-November. American Institute of Chemical Engineers; 2014:5789-5814. doi:10.1039/x0xx00000x
106. Gerasimova TP, Katsyuba SA. Bipyridine and phenanthroline IR-spectral bands as indicators of metal spin state in hexacoordinated complexes of Fe(ii), Ni(ii) and Co(ii). *Dalton Transactions.* 2013;42(5):1787-1797. doi:10.1039/c2dt31922e
107. Kumar D, Kapoor IPS, Singh G, Fröhlich R. Preparation, characterization, and kinetics of thermolysis of nickel and copper nitrate complexes with 2,2'-bipyridine ligand. *Thermochim Acta.* 2012;545:67-74. doi:10.1016/j.tca.2012.06.032
108. Osowole AA, Ekennia AC, Osukwe AE. Research and Reviews: Journal of Chemistry Synthesis, Spectroscopic and Antibacterial Properties of Some Metal (II) Mixed Ligand Complexes of Riboflavin and 2,2'-Bipyridine.

-
109. Ruiz-Pérez Catalina, Lorenzo Luis Pablo A, Lloret Francesc, Julve Miguel. Dimensionally controlled hydrogen-bonded nanostructures: synthesis, structure, thermal and magnetic behaviour of the tris(chelated)nickel(II) complex $[\text{Ni}(\text{bipy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ (bipy=2,2'-bipyridyl). *Inorganica Chim Acta*. Published online 2002:131-136.
110. Lozhkomoev AS, Pervikov A V., Kazantsev SO, et al. Controlled Oxidation of Cobalt Nanoparticles to Obtain Co/CoO/Co₃O₄ Composites with Different Co Content. *Nanomaterials*. 2022;12(15). doi:10.3390/nano12152523
111. Fidalgo-Marijuan A, Barandika G, Bazán B, Urtiaga MK, Arriortua MI. Thermal stability and crystallochemical analysis for Coll-based coordination polymers with TPP and TPPS porphyrins. *CrystEngComm*. 2013;15(20):4181-4188. doi:10.1039/c3ce40161h
112. Wei J, Saharudin MS, Vo T, Inam F. N,N-Dimethylformamide (DMF) usage in epoxy/graphene nanocomposites: Problems associated with reaggregation. *Polymers (Basel)*. 2017;9(6). doi:10.3390/polym9060193
113. Wang H, Zhang Z, Milić J V., et al. Water Stable Haloplumbate Modulation for Efficient and Stable Hybrid Perovskite Photovoltaics. *Adv Energy Mater*. 2021;11(25). doi:10.1002/aenm.202101082
114. Festus C, Okafor SN, Ekennia AC. Heteroleptic Metal Complexes of a Pyrimidinyl Based Schiff Base Ligand Incorporating 2,2'-Bipyridine Moiety: Synthesis, Characterization, and Biological Studies. *Front Chem*. 2019;7. doi:10.3389/fchem.2019.00862
115. Mercier N, Poiroux S, Riou A, Batail P. Unique hydrogen bonding correlating with a reduced band gap and phase transition in the hybrid perovskites $(\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{NH})_3\text{PbX}_4$ (X = I, Br). *Inorg Chem*. 2004;43(26):8361-8366. doi:10.1021/ic048814u

-
-
116. Akrouf F, Hajlaoui F, Karoui K, Audebrand N, Roisnel T, Zouari N. Two-dimensional copper (II) halide-based hybrid perovskite templated by 2-chloroethylammonium: Crystal structures, phase transitions, optical and electrical properties. *J Solid State Chem.* 2020;287. doi:10.1016/j.jssc.2020.121338
117. *Interpreting Unexpected Events and Transitions in DSC Results.*
118. Luo M, Li Y, Zhang YY, Zhang XH. Using carbon dioxide and its sulfur analogues as monomers in polymer synthesis. *Polymer (Guildf).* 2016;82:406-431. doi:10.1016/j.polymer.2015.11.011
119. Cao H, Liu S, Wang X. Environmentally benign metal catalyst for the ring-opening copolymerization of epoxide and CO₂: state-of-the-art, opportunities, and challenges. *Green Chemical Engineering.* 2022;3(2):111-124. doi:10.1016/j.gce.2021.11.005
120. Liang X, Tan F, Zhu Y. Recent Developments in Ring-Opening Copolymerization of Epoxides With CO₂ and Cyclic Anhydrides for Biomedical Applications. *Front Chem.* 2021;9. doi:10.3389/fchem.2021.647245
121. Misono M. Recent progress in the practical applications of heteropolyacid and perovskite catalysts: Catalytic technology for the sustainable society. *Catal Today.* 2009;144(3-4):285-291. doi:10.1016/j.cattod.2008.10.054
122. Corti M, Bonomi S, Chiara R, Romani L, Quadrelli P, Malavasi L. Application of metal halide perovskites as photocatalysts in organic reactions. *Inorganics (Basel).* 2021;9(7). doi:10.3390/inorganics9070056

-
-
123. Contreras J, Valle A Del, Torres C. *Aspectos de La Polimerización de Glicidil Metacrilato y Sulfuro de Propileno, Usando Difenilcinc Como Iniciador*. Vol 5.; 2010. www.saber.ula.ve/avancesenquimica
124. Gómez Cerdón J, Campos García PJ, Académico C. *Preparación de Nuevos Nanocomposites Multifuncionales de Matriz Epoxi Basados En El Empleo de Materiales Grafénicos*.
125. Bai Q, Wang K, Yang Y, Zhang Y. Magnetic doping engineering in perovskite microcrystals for boosted photocatalytic CO₂ reduction. *J Mol Struct*. 2025;1320:139691. doi:10.1016/J.MOLSTRUC.2024.139691
126. Rojas-Sánchez CE, Incer-Valverde J, Pineda LW, Esteban Durán-Herrera J. Carbon dioxide photoreduction using TiO₂ sensitized with Co and Cu trimers in aqueous media. *Uniciencia*. 2021;35(1):335-351. doi:10.15359/RU.35-1.21
127. Wang Z, Mak CH, Feng J, et al. Nanoscale halide perovskites for photocatalytic CO₂ reduction: product selectivity, strategies implemented, and charge-carrier separation. *J Mater Chem A Mater*. 2024;12(32):20542-20577. doi:10.1039/d4ta02446j
128. Julieta FRM, Macarena S, Daniela I, Jimena PM, Valle AS Del, Silvia CN. Lipid-Polymer Membranes as Carriers for L-Tryptophan: Molecular and Metabolic Properties. *Open J Med Chem*. 2013;03(01):31-39. doi:10.4236/ojmc.2013.31005
129. Hübner W, Mantsch HH. Orientation of specifically ¹³C=O labeled phosphatidylcholine multilayers from polarized attenuated total reflection FT-IR spectroscopy. *Biophys J*. 1991;59(6):1261-1272. doi:10.1016/S0006-3495(91)82341-4

-
-
130. Ter L, -Saraga M, Ko Okamura E/, Urnemura J, Takenaka T. *Fourier Transform Hifred-A~enuated Total Reflection Spectroscopy of Hydration ~f DimyristoylphosphafidylchoHne M~fibilayers*. Vol 946.; 1988.
131. Andrade PF, Nakazato G, Durán N. Additive interaction of carbon dots extracted from soluble coffee and biogenic silver nanoparticles against bacteria. In: *Journal of Physics: Conference Series*. Vol 838. Institute of Physics Publishing; 2017. doi:10.1088/1742-6596/838/1/012028
132. Li H, He X, Kang Z, et al. Water-soluble fluorescent carbon quantum dots and photocatalyst design. *Angewandte Chemie - International Edition*. 2010;49(26):4430-4434. doi:10.1002/anie.200906154
133. Chowdhury D, Gogoi N, Majumdar G. Fluorescent carbon dots obtained from chitosan gel. *RSC Adv*. 2012;2(32):12156-12159. doi:10.1039/c2ra21705h
134. Dai X, Wang H, Qian Z, et al. Emission switching in carbon dots coated CdTe quantum dots driving by pH dependent hetero-interactions. *Appl Phys Lett*. 2015;107(20). doi:10.1063/1.4936174
135. G. Van Loon SD. Environmental Chemistry – A Global Perspective. In: 3rd ed. Oxford University Press; 2011:235-248.
136. Berry JD, Neeson MJ, Dagastine RR, Chan DYC, Tabor RF. Measurement of surface and interfacial tension using pendant drop tensiometry. *J Colloid Interface Sci*. 2015;454:226-237. doi:10.1016/j.jcis.2015.05.012
137. Vargaftik NB, Volkov BN, Voljak LD. *International Tables of the Surface Tension of Water*. http://jpcrd.aip.org/about/rights_and_permissions

-
-
138. S. T, D. RS. Green synthesis of highly fluorescent carbon quantum dots from sugarcane bagasse pulp. *Appl Surf Sci.* 2016;390:435-443. doi:10.1016/j.apsusc.2016.08.106