



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

MATERIALES HÍBRIDOS CON PROPIEDADES ÓPTICAS

**PROYECTO DE INVESTIGACIÓN
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. LAURA ESMERALDA MENDOZA RAMOS

**Dr. ALFONSO RAMÓN GARCÍA MÁRQUEZ
FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM**

CIUDAD DE MÉXICO, ENERO 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

MATERIALES HÍBRIDOS CON PROPIEDADES ÓPTICAS

PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. LAURA ESMERALDA MENDOZA RAMOS

Dr. ALFONSO RAMÓN GARCÍA MÁRQUEZ
FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM



Ciudad de México, Enero 2018

Agradecimientos

Se agradece a la Universidad Nacional Autónoma de México y al posgrado en Ciencias Químicas, al CONACyT (N° de becario 583741), por el apoyo otorgado durante mi maestría.

A mí mamá Concepción por su fortaleza y amor, a mi familia y amigos por estar presentes en mi vida.

A mi novio Shoaib Shaikh por su amor y apoyo incondicional durante mi maestría

También quiero agradecerle al Dr. Alfonso García Márquez por su conocimiento, enseñanzas, apoyo y entrega incondicional cómo tutor.

Este proyecto se desarrolló en el laboratorio 209 del edificio F de la Facultad de Química de la UNAM.

ÍNDICE

1. Antecedentes	5
1.1 Definición y Clasificación	5
1.2 Historia y rutas de síntesis.....	5
1.2.1 Ruta A	5
1.2.2 Ruta B	7
1.2.3 Ruta C	7
1.3 MoS ₂	8
1.4 Azocompuestos	10
1.5 Ligante ácido 3,3',5,5'-azobencentetracarboxílico	11
2. Hipótesis.....	12
3. Objetivo General	12
3.1 Objetivos Específicos.....	12
4. Caracterización	12
5. Resultados	13
5.1 MoS ₂	13
5.2 Ácido 3,3',5,5'-bencentetracarboxílico	15
5.3 Serie A síntesis en condiciones de reflujo: Mezclas de 100 mg	18
MoS ₂ : 0.5, 0.75, 1, 1.5 y 2.0 %mol del H ₄ abtc	18
5.4 Serie B. Síntesis solvotermal: Mezclas de 100 mg MoS ₂ : 1%, 5%, 10% y 20%	21
peso H ₄ abtc	21
6. Conclusiones.....	23
7. Perspectivas al proyecto	24
8. Referencias.....	24

1. Antecedentes

1.1 Definición y Clasificación

Un material híbrido orgánico-inorgánico (MH) es aquel que está constituido por dos fracciones que están mezcladas a escala molecular¹. Los MH se clasifican según el tipo de interacciones entre ellas y se dividen en dos clases:².

- Híbridos clase I. Son aquellos que muestran interacciones débiles entre las dos fracciones, estas son del tipo van der Waals, puente de hidrógeno o interacciones electrostáticas débiles.
- Híbridos de clase II. Muestran interacciones químicas fuertes entre las fracciones del tipo covalentes, iónicas o ionocovalentes³.

Esta nueva clase de materiales sinérgicos muestra en la mayoría de los casos, propiedades superiores a sus contrapartes puras, como el incremento en la resistencia mecánica, estabilidad térmica, resistencia química⁴ e iridiscencia⁵. Esto les ha permitido adquirir importancia en diferentes áreas de ciencia de materiales y la física e ingeniería molecular por su organización a escala nanométrica o micrométrica, sus propiedades electrónicas mejoradas y su posible combinación con materiales compuestos bioactivos⁶, que les permite ser aplicados en biotecnología, bioanálisis y fotocatalisis⁷.

1.2 Historia y rutas de síntesis

Con base al tipo de interacciones (clase I o II), el tipo de fracciones, concentración, síntesis y pH un MH se obtiene de manera exitosa. Un ejemplo de un MH común es el que se caracteriza por la incorporación de un material orgánico a una matriz inorgánica (partículas, moléculas, fibras, láminas o mallas)⁸.

El pigmento azul Maya es un ejemplo de un MH que combina el color de la molécula índigo ($C_{16}H_{10}O_2N_2$), un colorante azul extraído de las hojas del añil; con la resistencia química de la arcilla paligorskita ($Si_8(Mg_2Al_2)O_{20}(OH)_2(H_2O)_4 \cdot H_2O$) obteniéndose un pigmento de color azul. La síntesis de este pigmento se lleva a cabo en condiciones suaves de calentamiento y molienda⁹. Este pigmento es resistente a los cambios de pH, foto y biodegradación debido a la interacción electrostática de las moléculas del índigo entre los canales de la paligorskita¹⁰.

De acuerdo con Sánchez y col., (2010)¹¹ hay diferentes rutas de obtención de materiales híbridos las cuales se describen a continuación:

1.2.1 Ruta A

Aprovechamiento de la química suave basada en la síntesis convencional y en condiciones supercríticas de la química del sol-gel.

Síntesis sol-gel

La síntesis sol-gel se realiza bajo condiciones suaves con precursores metalo-orgánicos, bajas temperaturas de procesamiento y la versatilidad del estado coloidal que permite la mezcla de componentes orgánicos e inorgánicos a escala nanométrica. La química del sol-gel es la vía central para el desarrollo de materiales híbridos. Típicamente utiliza precursores del tipo $M(OR)_n$, MX_n , $R'-M(OR)_{n-1}$, en donde M representa el centro metálico, n es el estado de oxidación, X y RO son grupos salientes presentes en sales metálicas o metal alcóxidos, R' es cualquier grupo funcional orgánico unido a un centro metálico a través de enlaces covalentes (Si-C, Sn-C) o por vía de ligantes complejantes (M=Ti, Zr). El proceso sol-gel implica la conexión de centros metálicos con puentes oxo- o hidrox- para generar metal-oxo o metal-hidroxopolímeros en solución. La hidrólisis de un grupo alcóxido o desprotonación de una molécula de agua unida al centro metálico conduce a una especie hidroxilmetálica: $M-OR + H_2O \rightarrow M-OH + ROH$, las especies metálicas hidroxiladas pueden reaccionar con otros centros metálicos conducen a reacciones de condensación, en donde un oligómero es formado por un enlace de dos centros metálicos. En el caso de oxolación, la condensación produce un enlace oxo y el agua o el alcohol es eliminado: $M-OH + XO-M \rightarrow M-O-M + X-OH$ (X=H o R). En la olación, hay una reacción de adición para formar el enlace hidrox- y se lleva a cabo cuando el centro metálico tiene una coordinación mayor a su estado de valencia, como es el caso de Ti(IV), Zr(IV) o cationes similares.

En la mayoría de los procesos de sol-gel, las estructuras inorgánicas son construidas por reacciones sucesivas de hidrólisis y condensación. La estructura, conectividad y la morfología dependen de la red inorgánica obtenida por las reacciones antes mencionadas. Otro factor son las condiciones de reacción como el solvente, el contenido de agua, pH, catálisis, tiempo de reacción, centros metálicos, acidez y labilidad.

El crecimiento de las estructuras se controla a través de un límite de agregación el cual va desde la formación de los soles hasta que son de tamaño coloidal. Algunas de estas estructuras forman un gel debido que crecen extensivamente y los agregados alcanzan dimensiones macroscópicas, capturando el solvente y pequeños monómeros.

El control químico de las reacciones de activación/polimerización permiten regular el tamaño y la formación de los coloides, así como la miscibilidad con la parte orgánica a través de interacciones electrostáticas. Los grupos funcionales de los precursores $R'-M(OR)_{n-1}$ se utilizan como co-condensadores con los precursores $M(OR)_n$ o MX_n o para modificar la superficie de las entidades inorgánicas. Con esta síntesis se obtienen redes de híbridos amorfos por medio de la hidrólisis y condensación de varias especies metálicas (alcóxidos/ derivados de haluros) con moléculas orgánicas. El sol podría contener el componente orgánico (una molécula orgánica, un biocomponente o polímeros polifuncionales) el cual interacciona con la parte inorgánica permitiendo obtener híbridos de clase I o de clase II.

Síntesis solvotermal

En la síntesis solvotermal se agrupan una serie de técnicas en las que un precursor metálico disuelto en un solvente, en un recipiente cerrado que se calienta por encima de su punto de ebullición del solvente lo que genera una presión superior a la atmosférica. Si el solvente es agua la síntesis lleva por nombre hidrotermal, si se utiliza otro tipo de disolventes orgánicos como amoniaco líquido, hidracina entre otros la síntesis se denomina solvotermal. La síntesis hidrotermal se refiere a reacciones en medio acuoso por encima de 100 °C y 1 bar.

El objetivo de esta síntesis es lograr una mejor disolución de los componentes de un sistema y así logran disolver o hacer reaccionar especies muy poco solubles en condiciones normales. Al incrementarse la temperatura y presión del agua está experimenta una disociación (H_3O^+ , OH^-) y la presión llega a ser de 10^{-14} , lo que quiere decir que en estas condiciones el agua se comporta como un anfótero el cual se comportará como un ácido y una base fuerte, por lo que ocurren ataques ácido-base. Pueden añadirse distintas especies conocidas como mineralizadores que pueden ser básicos (carbonatos, hidróxidos) como ácidos (nitríco, clorhídrico, sales amónicas), oxidantes, reductores o complejantes que potenciaran la capacidad de disolución. El agua en estas condiciones actúa como un agente reductor (liberando oxígeno), por lo que cabe esperar también variaciones en el estado de oxidación de las especies. En esta síntesis se añaden agentes plantilla con el fin de nuclear el producto en su entorno y generar poros¹².

1.2.2 Ruta B

Corresponde al ensamblaje por dispersión de nanobloques de construcción los cuales pueden ser cúmulos, nanopartículas orgánicamente pre o post-funcionalizadas (Ej. óxidos metálicos, metales, calcogenuros), nano conchas, compuestos laminares (arcillas, hidróxidos de doble capa, fosfatos lamelares, óxidos o calcogenuros) disponibles para ser intercambiados por componentes orgánicos¹³.

1.2.3 Ruta C

Esta ruta es un proceso de autoensamblaje asistido con surfactantes orgánicos, que permite la organización además del crecimiento de redes inorgánicas y de híbridos. Esta estrategia posee un alto control entre las interfases que conducen a un arreglo continuo de nanocompositos. Las dispersiones ordenadas de los nanobloques inorgánicos se encuentran en una matriz híbrida debido a la nanosegregación controlada de polímeros orgánicos dentro de las matrices inorgánicas¹⁴. Las estructuras de los materiales híbridos dependen del tipo de síntesis, la naturaleza y dimensionalidad de las nanopartículas inorgánicas, el tipo de agentes enlazantes y grupos funcionales¹⁵.

La composición, la dimensionalidad y el arreglo de los átomos generan las propiedades del material. Los materiales híbridos tienden a formar materiales bi y

tri-dimensionales. Los materiales 2D a base de óxidos metálicos y calcogenuros con estructura bilaminar se utilizan como una matriz inorgánica estable ya que se puede realizar una intercalación o una exfoliación de moléculas o partículas ya que poseen densidad electrónica elevada y permiten interacciones con el material intercalado¹⁶. Un ejemplo de un material híbrido bidimensional es aquél que está compuesto por grafeno y MoS₂, estos forman una estructura bilaminar y debido a la presencia de grafito tienen un comportamiento de semiconductores con brecha energética medible, adquieren su importancia como catalizadores y por sus propiedades electrónicas se utilizan en sensores electrónicos, transistores y en baterías de litio^{17,18}.

1.3 MoS₂

El disulfuro de molibdeno en bulto es un compuesto bidimensional formado por el apilamiento de capas de unidades de S-Mo-S, cristaliza en un sistema hexagonal cuya celda contiene dos átomos de Mo⁴⁺ y cuatro átomos de S²⁻. Las capas se encuentran libremente enlazadas por medio de fuerzas de van der Waals¹⁹. La libertad de acomodo de capas en la estructura del MoS₂ generan diferentes secuencias de apilamientos²⁰, presentando cuatro politipos, (figura 1):

- 1T-MoS₂ (los átomos de molibdeno se encuentran en coordinación octaédrica con los átomos de azufre) es idealmente una capa sencilla.
- 1H-MoS₂ (son unidades de MoS₂ que forman monocapas y el molibdeno se encuentra en coordinación O_h con los azufres de manera que se forman sándwiches de S-Mo-S por celda unitaria)
- 2H-MoS₂ corresponde a la celda de Bravais del tipo hexagonal con el grupo espacial P6₃/mmc (no es un grupo simórfico del D_{6h}). En este caso la inversión de la simetría se rompe y el grupo espacial (grupo espacial de la capa) es P6̄m2 (D_{3h}¹ un grupo simórfico). La doble capa es construida añadiendo otra capa de S-Mo-S, y se tiene el grupo puntual P3̄m1 (D_{3d}³ un grupo simórfico). En consecuencia, al añadir más capas tienen la misma simetría que si se tuviera una monocapa (hay ausencia de la inversión de simetría), la celda hexagonal se caracteriza por los parámetros *a* (constante de red en el plano) y *c* (fuera del plano y es constante). Las bases de los vectores son:

$$a_1 = \left(\frac{1}{2}a, -\frac{\sqrt{3}}{2}a, 0 \right), a_2 = \left(\frac{1}{2}a, \frac{\sqrt{3}}{2}a, 0 \right), a_3 = (0, 0, c)$$

Con el parámetro *z*, las posiciones se encuentran expresadas en coordenadas fraccionarias que son: ± (1/3, 2/3, 1/4) para los átomos de Mo y ± (2/3, 1/3, 1/2-z) para los átomos de S. El enlace covalente predomina en las unidades de S-Mo-S, el enlace que existe entre las capas son del tipo de van der Waals, en donde el plano del Mo se encuentra entre dos planos de átomos de azufre para formar una geometría de prisma trigonal unidas a través fuerzas de van der Waals²¹. La

debilidad inherente de las fuerzas de van der Waals pueden inducir fallas en el apilamiento (ej. desplazamiento mutuo de las capas adyacentes) que resulta en diferentes secuencias de apilamiento y por lo tanto en diferentes tipos de apilamiento²². El MoS₂ exhibe propiedades electrónicas como semiconductor de banda indirecta existe un equilibrio entre la distancia entre dos láminas, las fuerzas de van der Waals o de enlace entre las dos capas²³.

- 3R-MoS₂ difiere del politipo 2H por tener 3 unidades de S-Mo-S por celda unidad en lugar de dos.

Cabe señalar que de los politipos anteriores, el 1T-MoS₂ y el 3R-MoS₂ son metaestables.

Comparando con las formas cristalinas 2H, 3R y 1T-MoS₂ existen tres tipos de MoS₂ mal cristalizado y estas son: amorfo, monocapa y pobremente cristalizado en donde pueden aparecer o no los planos (002) y (110)²⁴.

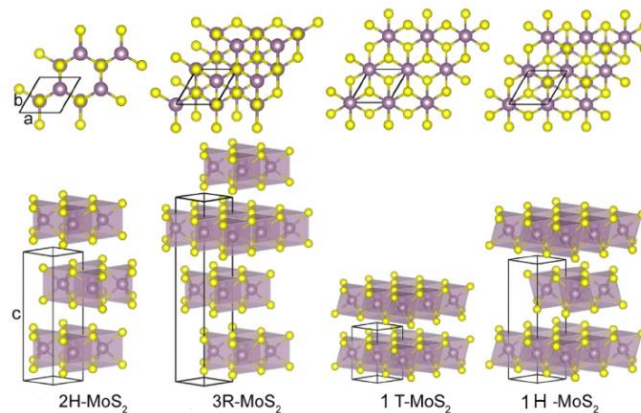


Figura 1. Diferentes politipos de MoS₂²⁵

El MoS₂ nanocristalino se ha sintetizado por una gran variedad de técnicas^{26, 27,28,29}, y la síntesis hidrotérmal es una opción viable para la obtención de este; en esta técnica la temperatura es el factor clave para el control y crecimiento de los cristales. La energía externa (calentamiento) es necesaria para atravesar las barreras de activación para promover la nucleación y el crecimiento de los cristales³⁰. Mientras tanto la energía de activación es diferente en cada cara del cristal ya que son afectadas por la temperatura, es decir, ocurre un cambio en la energía interfacial. Si se varía la temperatura de cristalización habrá un cambio en la solubilidad del material, por ejemplo, se puede llegar a un estado de supersaturación. Una elevada supersaturación puede mejorar el crecimiento preferencial en la superficie del cristal³¹. La temperatura tiene más influencia sobre la cristalinidad, el tamaño del cristal y la morfología. Cuando el MoS₂ es sintetizado a bajas temperaturas de 120-150 °C, se obtienen nanoesferas y microesferas amorfas con baja laminaridad dependiendo de los precursores^{32,33}.

El MoS₂ es un semiconductor de brecha energética indirecta con una energía de banda de 1.2 eV en el bulto, se utiliza como un material fotocatalítico y fotovoltaico. La brecha energética del MoS₂ se incrementa al disminuir el tamaño de partícula hacia los 100 nm debido al confinamiento cuántico. Al incrementarse el tamaño de la partícula la naturaleza de la brecha de banda también cambia de indirecta a directa cuando se modifica el grosor de la capa³⁴.

El MoS₂ tiene una capacidad específica de 670 mAhg⁻¹ la cual depende del tamaño y la morfología de las partículas y para mejorar las propiedades electrónicas del MoS₂ se sintetizan compuestos híbridos. Se han agregado diferentes tipos de impurificantes a la estructura de MoS₂ con el fin de mejorar sus propiedades eléctricas y optoelectrónicas³⁵.

Debido a la morfología y dimensionalidad del MoS₂ se pueden incorporar moléculas o partículas en su estructura convirtiéndolo así en una matriz anfitriona. Teniendo en cuenta que las características del MoS₂, se pretende encontrar una molécula que sea capaz de interactuar con su estructura de manera interna entre las capas o a nivel superficial. Los azocompuestos son buenos candidatos para promover cambios en el tamaño y polaridad al ser integrados a otros sistemas, por lo que al ser incorporados a la estructura del MoS₂ podría incrementar el momento dipolar, las propiedades electrónicas y las distancias entre los planos de la estructura cristalina.

1.4 Azocompuestos

La historia de los colorantes se divide en dos periodos, preanilina que se caracterizó por tener una limitada gama de colores obtenidos de plantas y animales como ejemplos se tienen las hojas de la planta de indigo (India y México) que producen un color azul, de la cochinilla grana, cuyas coloraciones abarcan desde el morado hasta el rojo³⁶. El segundo periodo comenzó en 1856 y es llamado postanilina en el cual se han sintetizado los colorantes a partir de compuestos que tienen el grupo R₁-N=N-R₂, en donde los grupos R corresponden a anillos aromáticos y son compuestos muy coloridos debido a la aromaticidad de las moléculas y el enlace N=N, son llamados azocompuestos³⁷ (figura 2).

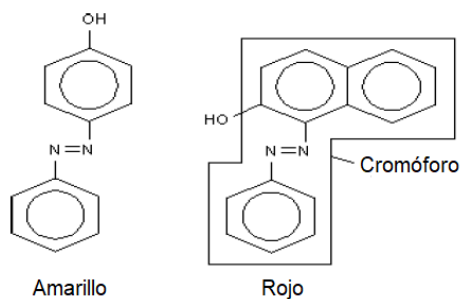


Figura 2. Ejemplos de azocompuestos

Los azocompuestos tienen isómeros geométricos los cuales pueden cambiar su conformación debido a factores como la luz o el calor y tienden a oxidarse por lo

que suelen descomponerse fácilmente. Los grupos aromáticos azo son altamente coloridos y se obtienen a través de una síntesis de acoplamiento entre una sal de diazonio con otro areno (agente de acoplamiento). Las sales de diazonio se comportan como un electrófilo el cual reacciona con el anillo del benceno del agente de acoplamiento. El color del compuesto formado depende del agente de acoplamiento³⁸.

1.5 Ligante ácido 3,3',5,5'-azobentetracarboxílico

El ácido 3,3',5,5'-azobentetracarboxílico (H₄abtc), es un azocompuesto que funciona como ligante del tipo enlazante (figura 3). Las moléculas del H₄abtc se utilizan como bloques de construcción para la formación de estructuras metal-orgánicas o MOFs (metal-organic frameworks)³⁹. Este es un ligante rígido cuya base consiste en dos anillos fenilos que se encuentran en el mismo plano, esto genera un nodo rígido con una geometría fija que forma diferentes enlaces de coordinación metal-oxígeno lo cual induce a la estabilidad del punto nodal y en consecuencia a una estabilidad térmica y a la rigidez de la estructura⁴⁰ (figura 3). La importancia de esta estructura se encuentra en los 4 grupos carboxílicos y la variedad de formas de coordinación y estructuras disponibles para los ligantes basados en carboxilatos (monodentados, quelantes o enlazantes).

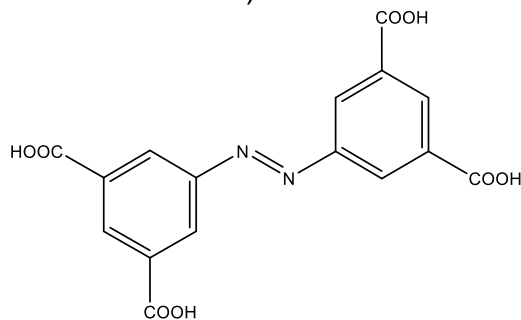


Figura 3. Estructura del ácido 3,3',5,5'-azobentetracarboxílico

El autoensamblaje del ligante mezclado con otra fase da origen a policarboxilatos, o redes de metalopolicarboxilatos, por lo que ha sido elegido para la construcción de polímeros de coordinación debido a sus diversos modos de coordinación. El H₄abtc es utilizado como un ligante aniónico este cuenta con cuatro grupos carboxilatos los cuales tienden a unirse a iones metálicos en diversas coordinaciones, es un ligante rígido que mejora la estabilidad térmica cuando se coordina a los iones metálicos⁴¹.

2. Hipótesis

De acuerdo con investigaciones previas y con base a lo reportado en la literatura, nuestro grupo de investigación se interesó en los materiales híbridos del tipo orgánico-inorgánico: con una matriz inorgánica basada en MoS_2 y el ligante H_4abtc , ya que no son comunes los materiales híbridos de este tipo ⁴².

En esta investigación se utilizaron dos fracciones para obtener materiales híbridos: el MoS_2 como matriz inorgánica y como material orgánico el ligante ácido 3,3',5,5'-azobencentetracarboxílico. Se tiene la hipótesis de que las moléculas del ligante tendrán algún tipo de interacción electrostática ya sea en la superficie o entre la estructura del MoS_2 .

3. Objetivo General

- Preparar una nueva familia de materiales híbridos orgánico-inorgánico constituidos por capas sencillas de MoS_2 como matriz inorgánica y el ligante H_4abtc .

3.1 Objetivos Específicos

- Sintetizar y caracterizar los bloques de construcción orgánico (ligante) e inorgánico (MoS_2).
- Sintetizar los MH a través de dos tipos de síntesis a reflujo y solvotermal.
- Estudiar la compatibilidad entre el MoS_2 y el H_4abtc para la preparación del material híbrido final.
- Caracterizar los materiales híbridos obtenidos a través de métodos de análisis tradicionales.

4. Caracterización

El MoS_2 , H_4abtc y los compuestos de las series de **A** $\text{MoS}_2:\text{H}_4\text{abtc}$ reflujo y **B** $\text{MoS}_2:\text{H}_4\text{abtc}$ hidrotermal, fueron caracterizados a través de la espectroscopía de infrarrojo (FT-IR) realizada con un espectrofotómetro de FT-IR/F-IR modelo Spectrum 400 de Perkin-Elmer de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$; difracción de rayos X de polvos (DRX) con un difractómetro de rayos X modelo D8 ADVANCE DAVINVI en condiciones de paso de 0.02° y a un tiempo de $0.01^\circ/\text{min}$ con una fuente de cobre $\lambda_{\text{CuK}\alpha}=1.54\text{ \AA}$; con la técnica de dispersión de rayos X en un difractómetro Bruker AXS 21, microscopía electrónica de barrido (MEB) con un equipo JEOL JSM-5900-LV con un voltaje de 20kV, mapeo de elementos, el análisis químico elemental por dispersión de energía de rayos X (EDS) y microscopía electrónica de transmisión (MET) con un equipo JEOL JEM-2010; la resonancia magnética nuclear de protón ($\text{RMN-}^1\text{H}$) se realizó con un espectrómetro de 9.4 T Marca Varian Modelo VNMRS a 300 MHz con DMSO como disolvente; la espectroscopía de masas se realizó con un equipo LECO, modelo Pegasus 4D con analizador másico TOF (Tiempo de Vuelo) y Ionización Electrónica, acoplado a Cromatógrafo de Gases marca Agilent, modelo 6890N (columna capilar DB5).

5. Resultados

5.1 MoS₂

El MoS₂ se obtuvo por medio de la síntesis hidrotermal a 180°/24 h, se utilizó ácido oleico como agente plantilla con la finalidad de promover la nucleación y crecimiento de partículas bidimensionales en forma de láminas y así tener un primer bloque de construcción 2D. El producto obtenido es de color negro (figura 4).



Figura 4. Fotografía del compuesto MoS₂

El espectro de infrarrojo (figura 5), muestra las bandas del oleato presente en el MoS₂, una en 3171 cm⁻¹ del enlace -COOH, dos señales en 1655 cm⁻¹ y 1440 cm⁻¹ de los enlaces ν_{as} y ν_s del COO⁻⁴³. En 701 cm⁻¹ se encuentra la banda de confirmación cadena larga de metilenos -(CH₂)_n-.

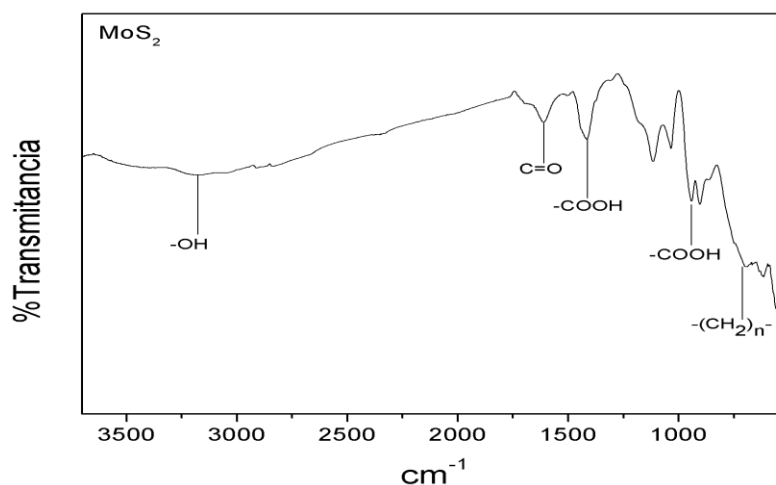


Figura 5. Espectro de infrarrojo correspondiente al MoS₂

El patrón de difracción de rayos-X de polvos, del MoS₂ (figura 6) se indexo a la fase 2H-MoS₂ (ICDD 037-1492) la cual cristaliza en un sistema hexagonal y posee el grupo espacial P6₃/mmc. En el difractograma (figura 6a), se observa una señal intensa y ancha en 2θ= 9.39°, este valor indica que hay un mayor espaciamiento entre los planos debido a que al valor de referencia es de 2θ= 14.9° por lo que este corrimiento se asocia al oleato entre las capas de MoS₂. El patrón de difracción presenta señales anchas debido a que se trata de un compuesto amorfo.

El tamaño de cristalito es de 4.2 nm fue determinado a partir de la reflexión correspondiente al plano (002) y calculado con la ecuación de Scherrer.

$$\beta = \frac{\lambda * \kappa}{FWHM(s) * \cos\theta}$$

En donde κ es el factor de forma del cristal y su valor es 1.0, β es el tamaño promedio del cristal, λ es la longitud de onda de la radiación utilizada en este caso es $\lambda_{CuK\alpha}=1.54 \text{ \AA}$, θ es la posición del pico de difracción, $FWHM(S)$ es el ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra).

La reflexión asociada al plano (002) es una medida indirecta de la laminaridad en el compuesto de MoS_2 . El ancho e intensidad de la señal indica si el compuesto presenta tendencia al apilamiento ordenado entre las capas, una señal más intensa y delgada indica el apilamiento de un compuesto 2D, una señal poco intensa y ancha sugiere un apilamiento poco ordenado similar al observado para carbonos turbostáticos⁴⁴. El patrón de difracción MoS_2 obtenido por dispersión de RX (figura 6b) se obtuvo para mejorar la calidad de las señales y así asignar los planos correspondientes, encontrando señales más intensas en 2θ 9.39, 33.14 y 57.4° correspondientes a distancias de 9.42, 2.55 y 2.12 \AA , respectivamente. Dichas señales coinciden con los planos (002), (101) y (110) de la estructura 2H- MoS_2 . Se observa también que la señal está traslapada con el decaimiento de la respuesta del haz por lo que en este caso, estimar el tamaño de cristalito se dificulta.

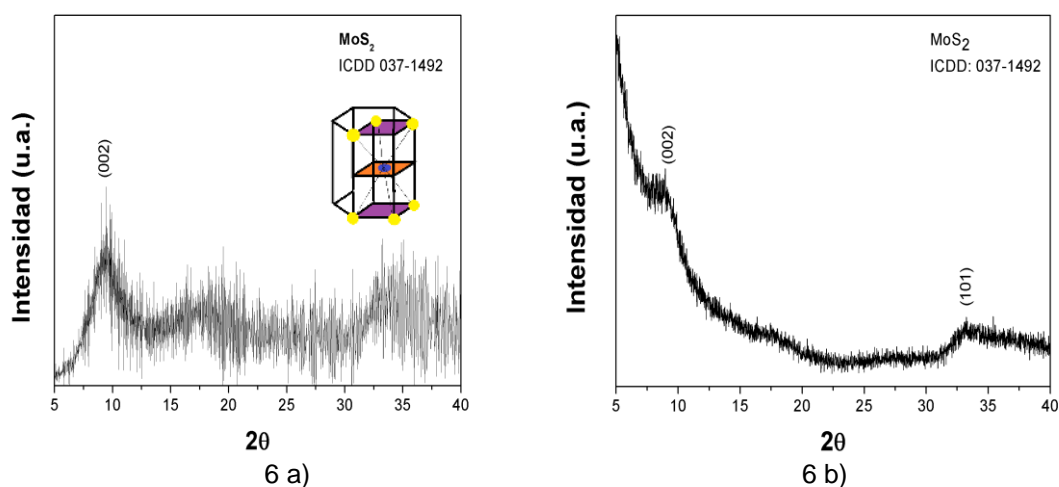


Figura 6. Difractogramas del MoS_2

Los estudios de microscopía electrónica de barrido del MoS_2 (figura 7a) se observan cúmulos amorfos constituidos por láminas apiladas de manera irregular (figura 7b) lo que confirma que los bloques de construcción se generaron durante la síntesis. La micrografía obtenida mediante microscopía electrónica de transmisión, (Figura 7c) reveló que dichas capas son nanohojas con tamaño variable y una distancia interatómica calculada de 9.4 \AA .

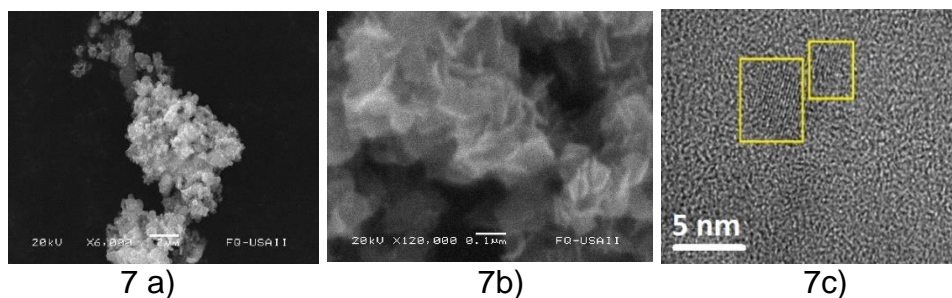


Figura 7. Micrografías del MoS₂

Paralelo al estudio de microscopía electrónica de barrido, se realizó el mapeo de elementos de las partículas del MoS₂ (figura 8a). Se observa que el azufre y el molibdeno están de forma uniforme en la superficie del material. El análisis químico elemental realizado por dispersión de energía de rayos X (EDS), permitió calcular la composición del material y es de Mo₁:S_{1.63} (figura 8b).

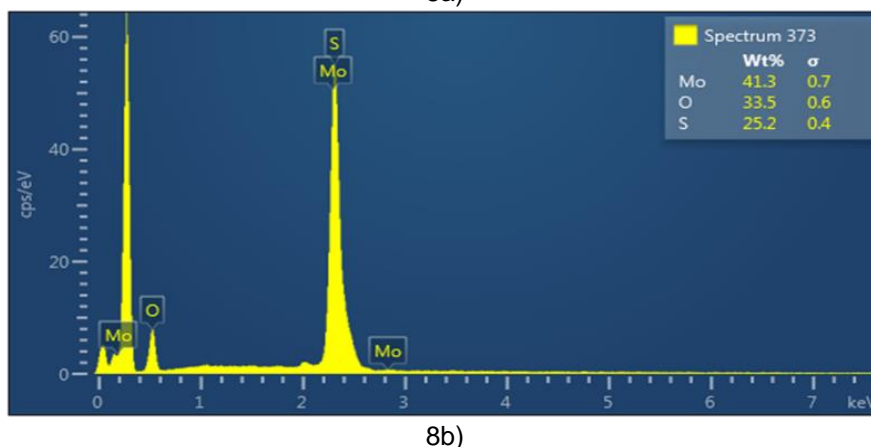
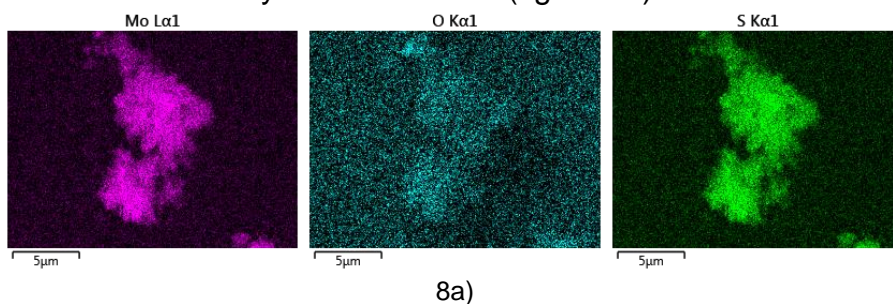
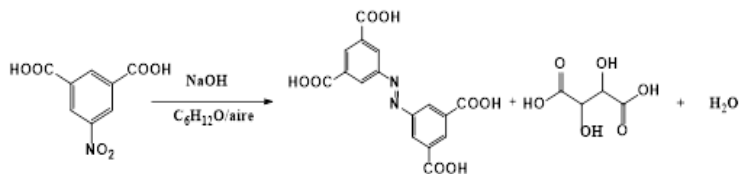


Figura 8. a) Mapeo de elementos del MoS₂ y b) EDS

5.2 Ácido 3,3',5,5'-bencentetracarboxílico

El ácido 3,3',5,5'-bencentetracarboxílico fue sintetizado a partir de una reacción de acoplamiento de sales de diazonio a en un medio acuoso bajo condiciones de reflujo basándose en los trabajos de Lan y colaboradores⁴⁵. A partir de la reacción 1:

Reacción 1



El producto obtenido es un sólido de color amarillo, (figura 9).



Figura 9. Fotografía del colorante ácido 3,3',5,5'-bipentetracarboxílico

La resonancia magnética de protón del H₄abtc presentan dos tipos de señales un triplete que se asocia al protón 1 en $\delta_1=8.62$ ppm y un doblete para el protón 2 que se encuentra en posición orto al grupo N=N, esta señal presenta un desplazamiento en $\delta_2=8.55$ y $\delta_2=8.54$ ppm, (figura 10).

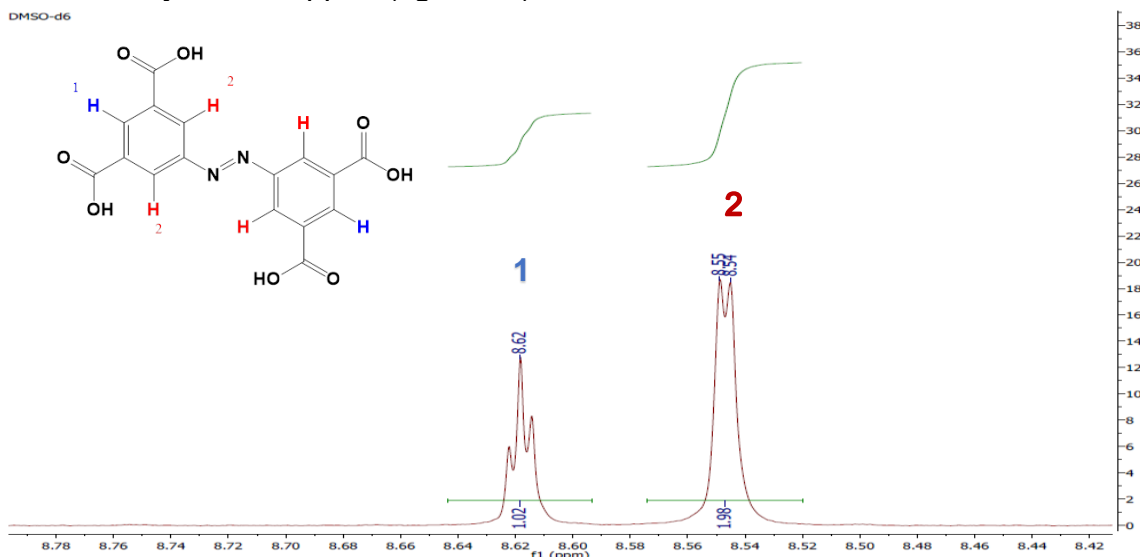


Figura 10. Resonancia magnética nuclear del H₄abtc

El espectro de infrarrojo del ligante (figura 11), la señal en 3419 cm⁻¹ está asociada a las vibraciones de enlace del -OH del grupo carboxílico, es una señal ancha y pequeña debido a que la molécula tiene 4 grupos carboxílicos y estos podrían encontrarse parcialmente o completamente desprotonados debido al pH del ligante, adoptando diferentes geometrías. La banda que se encuentra en 1736 cm⁻¹ corresponde al enlace C=O. Las señales que se observan en la zona que va de 2280-2240 cm⁻¹ fueron asignadas al grupo N=N de la sal de diazonio, aunque esta

asignación no es inequívoca. Hay dos señales importantes en 768 y 692 cm^{-1} estas se encuentran asociadas al benceno trisustituido en las posiciones 1,3,5.

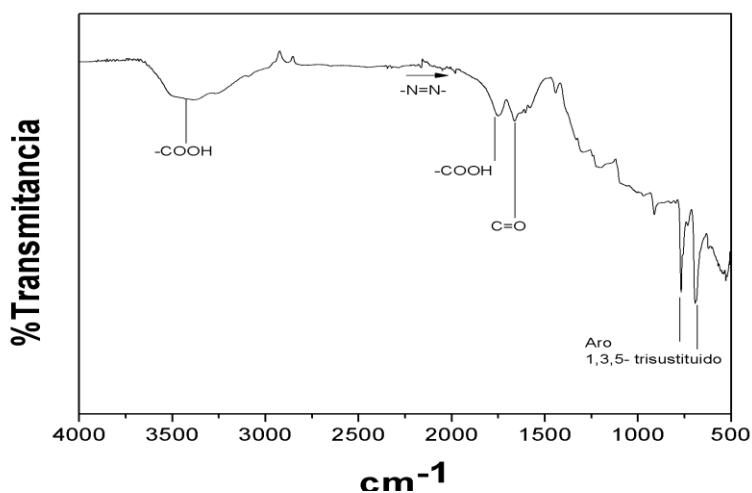


Figura 11. Espectro de infrarrojo del H₄abtc

En la espectroscopía de masas se observa una señal en 378.98833 m/z que corresponde a una isotopía del compuesto debido a que este estaba húmedo cuando se realizó la medición y perdió agua. La señal en 359.05143 m/z corresponde al ion molecular del H₄abtc y confirma la obtención del ligante.

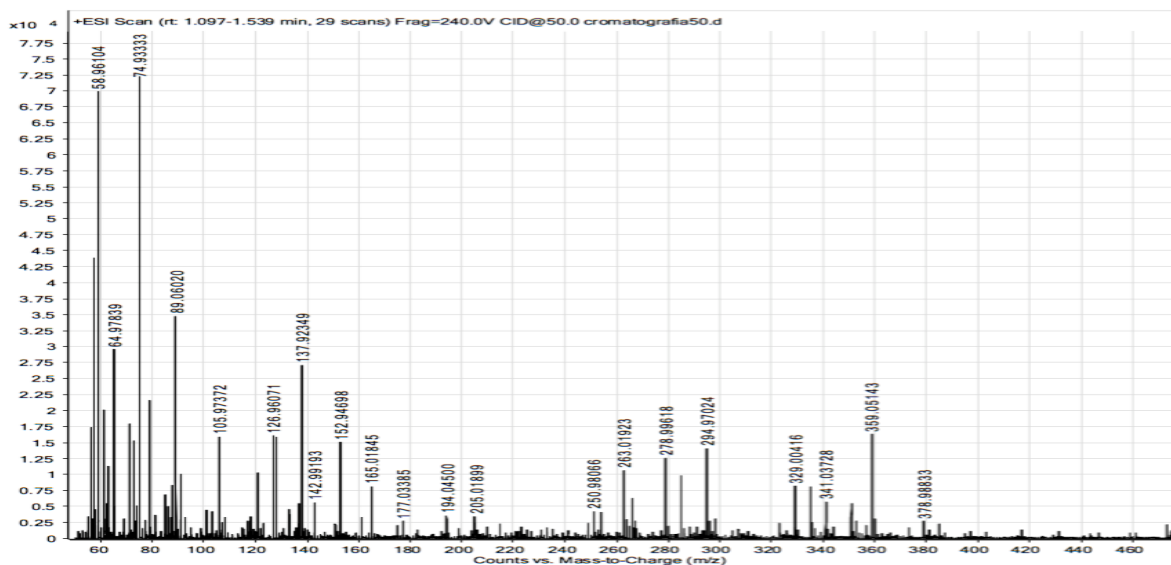


Figura 12. Espectro de masas del ácido 3,3', 5,5'-azobencenotetracarboxílico

El difractograma del compuesto H₄abtc (figura 13), tiene como objetivo obtener un patrón de difracción de referencia y para ver la influencia del ligante en la estructura del MoS₂ al sintetizarse la serie de compuestos híbridos A y B. Se requiere hacer un análisis más profundo de la estructura de este compuesto ya que tiene varios inconvenientes el primero de ellos es que aún no existe en la base de datos del International Centre for Diffraction Data (ICDD) o en Join Committee on Power Diffraction Standards (JCPDS) de la molécula del H₄abtc. Cabe señalar que este

difractograma ya se reportó en referencias correspondientes a metal-organic frameworks (MOFs) ya que el H₄abtc tiende a formar diferentes estructuras cristalinas y redes de coordinación en presencia de metales⁴⁶.

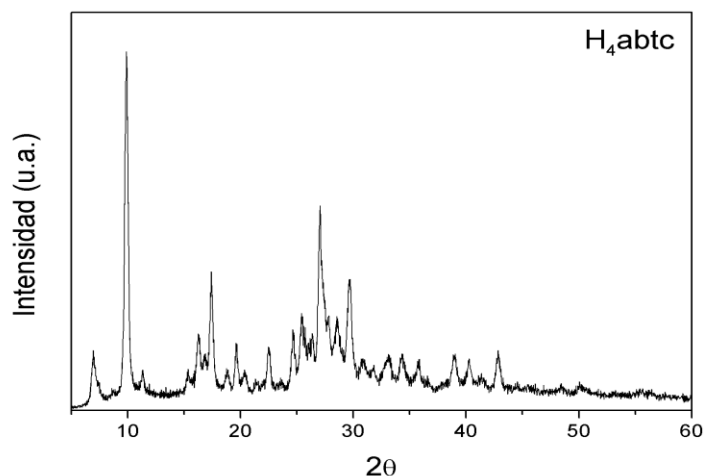


Figura 13. Patrón de difracción de rayos X del H₄abtc

Una vez caracterizados tanto el bloque de construcción 2D y el ligante, se realizaron las primeras síntesis exploratorias de los materiales híbridos buscados.

5.3 Serie A síntesis en condiciones de reflujo: Mezclas de 100 mg MoS₂: 0.5, 0.75, 1, 1.5 y 2.0 %mol del H₄abtc

A continuación, se presentan los resultados de la FT-IR, DRX y MEB de las mezclas relación molar entre el ligante y el disulfuro de molibdeno. Cada una de estas mezclas se obtuvo dispersando para cada compuesto 100mg de MoS₂ en diferentes concentraciones del H₄abtc en 100 mL de THF y poniéndolos a reflujo durante 24 h. Los productos obtenidos se lavaron con diferentes proporciones de DMSO/ etanol para eliminar el exceso de ligante que no reaccionó, caracterizándolos posteriormente mediante los métodos de caracterización tradicionales de la ciencia de materiales.

La espectroscopía de infrarrojo de la serie de materiales obtenidos (figura 14), muestra los diferentes espectros asociados a las diferentes composiciones del MoS₂: 0.5, 0.75, 1.0, 1.5 y 2.0 H₄abtc. Se observa que desde la composición de 0.5 se presentan las señales características del abtc⁴⁻ como el grupo C=O que presenta desplazamientos de 1736 hacia 1592 cm⁻¹ debido a una posible influencia electrostática del MoS₂ con los carboxilatos la vibración asociada al benceno trisustituido va cambiando su intensidad y forma al incrementarse la concentración del ligante. La señal asociada al -OH del grupo carboxílico es imperceptible, eso puede atribuirse a los efectos electrostáticos asociados al MoS₂ en presencia del ligante.

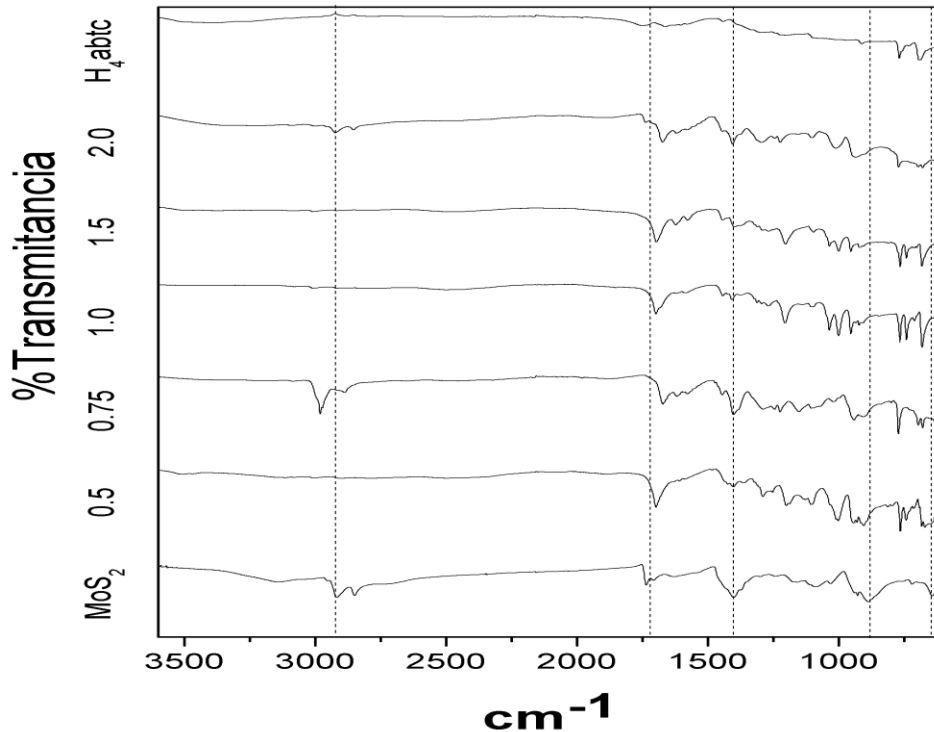


Figura 14. Serie de espectros de infrarrojo de la serie de composiciones MoS₂: 0.5, 0.75, 1.0, 1.5 y 2.0 H₄abtc

Se muestran los patrones de DRX de polvos pertenecientes a la serie A (figura 15), obtenidos con una fuente cobre $\lambda_{Cu} = 1.5406 \text{ \AA}$. Para cada uno de los patrones de difracción se observa un comportamiento irregular entre cada composición, la señal que se asocia a la familia de planos en (002) se vuelve ancha y amorfa conforme aumenta la concentración del ligante y se va desplazando hacia la derecha a valores mayores de 2θ disminuyendo así la distancia entre la familia de planos del (002) como se muestra en la tabla 1, por lo que no es factible asegurar si el compuesto sigue manteniendo la laminaridad. Cabe señalar que en toda la serie, se observó un exceso de ligante, el cual no pudo removerse a través de lavados exhaustivos. Los difractogramas presentan muchas señales por lo que es difícil precisar a que tipo de estructura corresponde cada una de las señales por lo que se sugiere una mezcla de fases del MoS₂ y el H₄abtc.

Tabla 1. Distancias asociadas con la señal del plano (002)

Compuesto	MoS ₂	0.5	0.75	1.0	1.5	2.0
Distancia (Å)	9.42	9.03	8.89	9.26	8.85	8.96
2θ	9.39	9.79	9.95	9.55	9.99	9.87

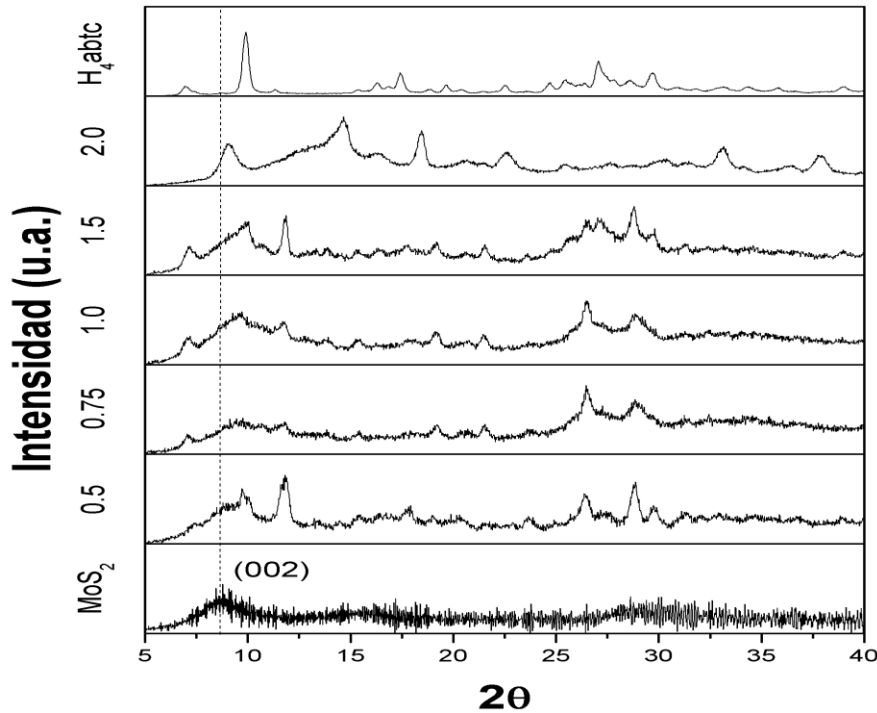


Figura 15. Patrones de difracción de la serie de composiciones MoS_2 : 0.5, 0.75, 1.0, 1.5 y 2.0 H_4abtc

La figura 16a) ilustra la morfología de las partículas del material obtenido MoS_2 : 0.5 H_4abtc en ésta se observa pequeñas agujas que crecieron de manera aleatoria entre los cúmulos. En la micrografía 16b) se observa la presencia de agujas, la aparición de éstas puede deberse al método de purificación del compuesto que se realizó en DMSO y etanol. El DMSO formó un gel con las moléculas del H_4abtc promoviendo el crecimiento de las agujas⁴⁷. Por lo tanto se determinó que este gel afecta la estructura del material, esto afectó la laminaridad del compuesto dando origen diferentes morfologías.

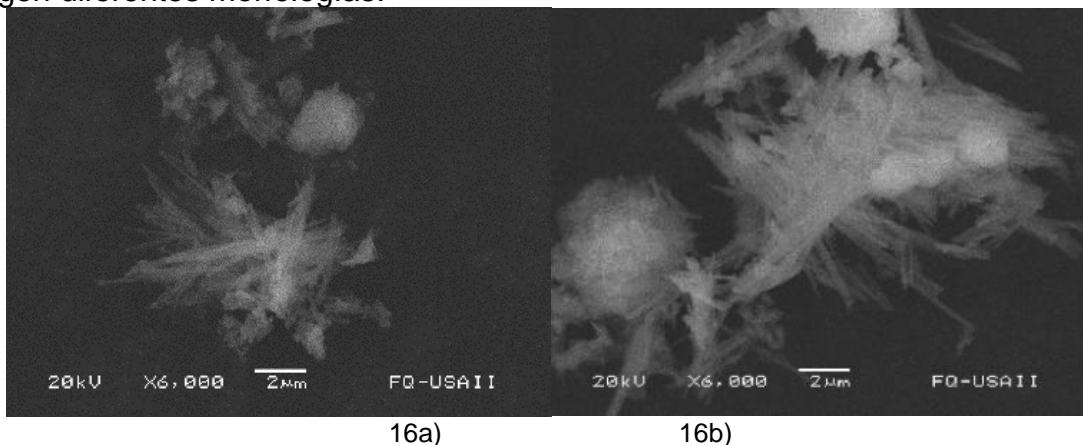


Figura 16. Micrografías correspondientes a la composición MoS_2 : 0.5 H_4abtc

En las micrografías obtenidas por MET, de la muestra con composición de $\text{MoS}_2:0.5 \text{H}_4\text{abtc}$ se observan dichas morfologías (figura 17a) y se confirma la presencia del gel lo que impidió la interacción del H_4abtc entre las láminas ya que hubo una competencia de formación durante el proceso de nucleación y crecimiento de las partículas del $\text{MoS}_2:0.5 \text{H}_4\text{abtc}$ mediante la síntesis de reflujo realizada en THF, la cual no promovió las interacciones entre las partículas de MoS_2 se obtuvo una mezcla con el gel, producto de las interacciones del H_4abtc con el DMSO, el cual permite la gelificación. Por otro lado (figura 17b) se muestran los dominios de partículas del compuesto, de este no se realizó una indexación de fase debido a la complejidad de la estructura, ya que como en el caso de DRX no se logró indexar ninguna fase además de que es complejo determinar en dónde se encuentran las moléculas de H_4abtc , si se encuentran interaccionando a nivel superficie o dentro de la estructura.

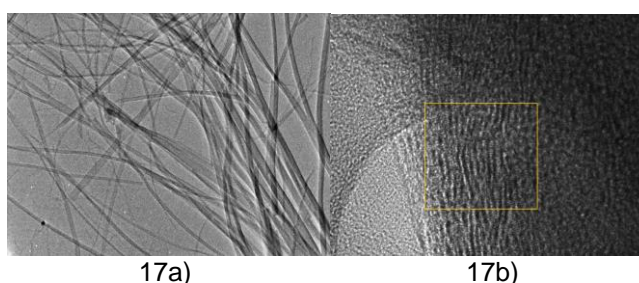


Figura 17. Micrografías del compuesto $\text{MoS}_2:0.5 \text{H}_4\text{abtc}$ (MET)

Debido a los resultados obtenidos se descartó la síntesis por reflujo ya que promueve la formación de compuestos no homogéneos, requiere de diversos lavados con DMSO para quitar el exceso de ligante lo que conduce a la formación de un gel. Se propuso la síntesis solvotermal, para integrar al H_4abtc de manera *in situ* a la estructura del MoS_2 .

5.4 Serie B. Síntesis solvotermal: Mezclas de 100 mg MoS_2 : 1%, 5%, 10% y 20% peso H_4abtc

A través de las condiciones de síntesis hidrotérmal en presencia de ácido oléico como agente plantilla y el H_4abtc ligante puente, se pretendió construir un híbrido cuya base fuera la estructura 2H- MoS_2 y entre las láminas del compuesto se logrará la interacción entre la fase orgánica con la fase inorgánica a través de la variación de la concentración del H_4abtc .

De la serie en el espectro de infrarrojo (figura 18), se ven las señales características del H_4abtc son más intensas en comparación con los compuestos de partida como el grupo $\text{C}=\text{O}$ que presenta desplazamientos de 1736 hacia 1700 cm^{-1} , la vibración asociada al benceno trisustituido va cambiando su intensidad y forma al incrementarse la concentración del ligante y que aparecen las señales más intensas en $2989\text{-}2800 \text{ cm}^{-1}$ asociadas a los metilenos. La señal asociada al $-\text{OH}$ del grupo carboxílico es imperceptible, eso se atribuyó a los efectos electrostáticos asociados al MoS_2 en presencia del ligante y a la interacción de los grupos $-\text{COOH}$ con este.

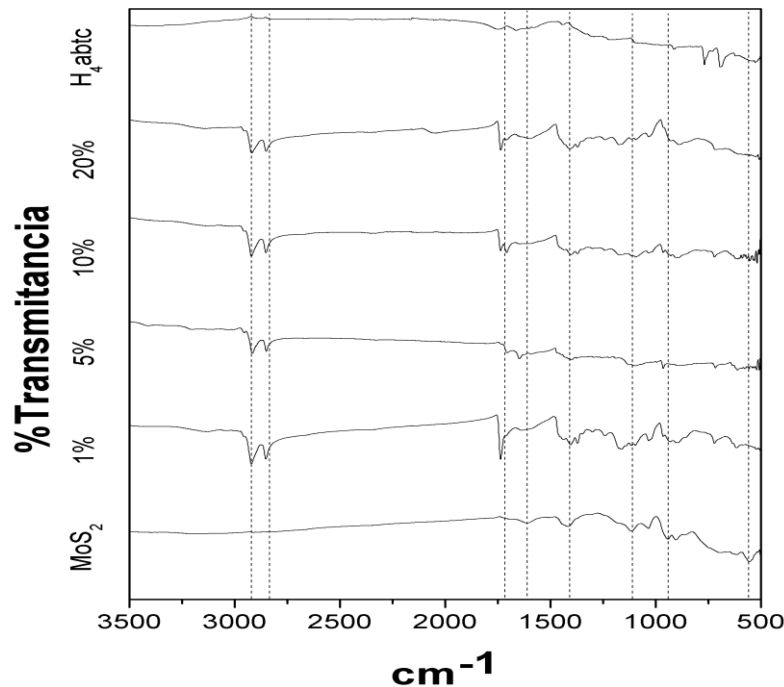


Figura 18. Espectros de infrarrojo de la serie de composiciones MoS₂:1%, 5%, 10%, 20% del H₄abtc

En los difractogramas para la serie B (figura 19 a y 19 b), se observa para cada una de las composiciones que la señal del (002) aparece para todas en el mismo valor de $2\theta = 9.39^\circ$, solo cambia la anchura de la señal por lo que el compuesto conserva la laminaridad aunque relativamente baja de la estructura del 2H-MoS₂ a través de la DRX de polvos no se logran distinguir claramente otras señales es por ello que se realizó el análisis por dispersión de rayos X con la finalidad de mejorar la calidad de las señales, la cual muestra la misma tendencia para la señal en (002) que aparece en el mismo valor de 9.39° , por lo que el compuesto presenta baja laminaridad al mismo tiempo que empieza a obtenerse una mezcla de fases. La primera, a la cual se le asignan las señales anchas a $2\theta = 9.42^\circ$ de los bloques bidimensionales de MoS₂ y la otra con señales finas e intensas a $2\theta = 27.54, 32.03, 45.23, 56.56^\circ$, se sugiere que se obtuvieron materiales híbridos debido a que no hay señales relacionadas al H₄abtc, por lo que hay otro tipo de interacciones entre el ligante y el MoS₂ por lo que sigue conservando la laminaridad.

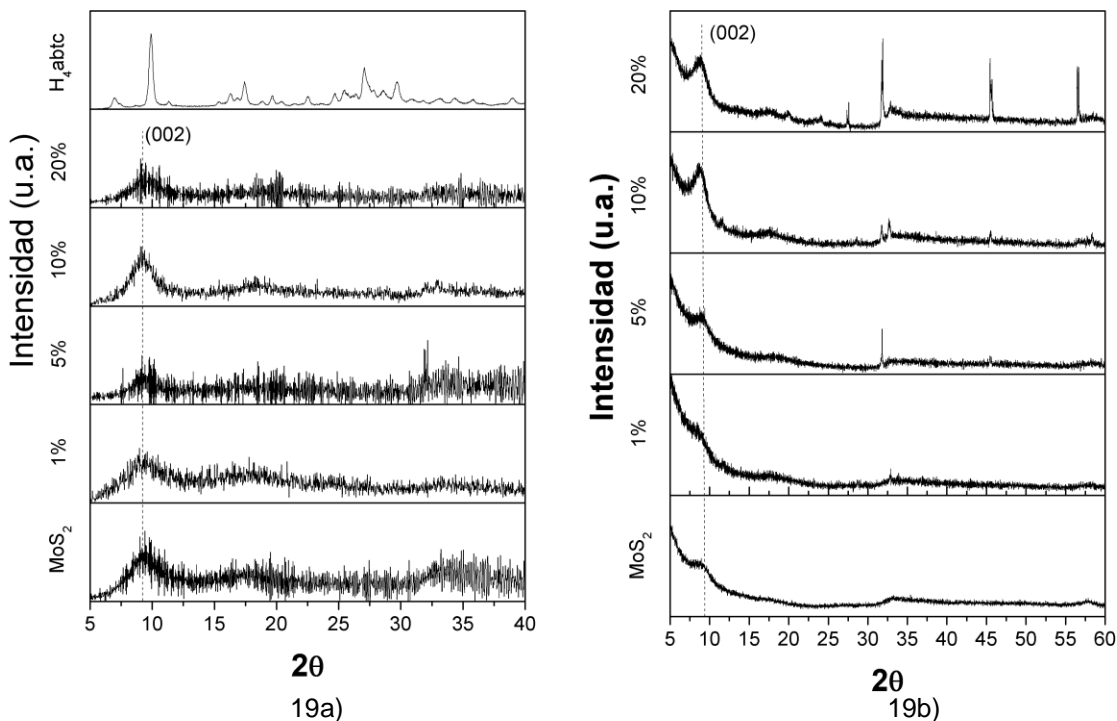


Figura 19. Patrones de difracción de la serie de composiciones MoS₂:1%, 5%, 10%, 20% del H₄abtc. a) Difracción de rayos X de polvos y b) Dispersión de rayos X

6. Conclusiones

En este proyecto se sintetizaron dos series de compuestos híbridos a través de la síntesis por reflujo y la solvotermal. La serie A que se realizó en condiciones de reflujo, presentó poca solubilidad del H₄abtc en la matriz inorgánica MoS₂ de acuerdo con los patrones de difracción de rayos X (figura 14) se sugiere una mezcla de fases las cuales no se han identificado aun ya que uno de los retos dentro de este proyecto fue trabajar con el H₄abtc el cual llega a formar MOF's dependiendo de las condiciones de reacción, en este caso el THF no fue el mejor medio dispersante y los lavados con DMSO contribuyeron a la mezcla de fases por lo que se propuso la síntesis solvotermal.

A través de la síntesis solvotermal se obtuvieron la serie B, se obtuvieron compuestos híbridos de los cuales no se logró determinar el tipo de interacciones electrostáticas entre sus componentes. Al utilizar esta síntesis permitió la completa solubilidad del H₄abtc en el MoS₂ dado que los patrones de difracción (figuras 18a y 18b) presenta una tendencia en la señal asociada al plano (002) la cual indica que si hay laminaridad en este compuesto. Las señales adicionales a partir de las concentraciones de 10% y 20% marcan el límite de solubilidad y es en dónde se sugiere modificaciones en la estructura del MoS₂. Por lo que la síntesis hidrotermal es una buena ruta para obtener híbridos y se sugiere cambiar el agua como disolvente para aumentar la solubilidad del H₄abtc.

7. Perspectivas al proyecto

Se esperan actualmente resultados de microscopías electrónicas de la última serie de materiales que permitan obtener más información acerca de su estructura y composición.

A partir de los resultados obtenidos para las series A y B de los híbridos se pretende realizar otro tipo de experimentos en donde se variará el pH en la síntesis con la finalidad de mejorar las interacciones electrostáticas además de probar con otras concentraciones.

Adicionalmente, se realizarán estudios de espectroscopía de rayos-X de fotoelectrón para determinar la interacción de los componentes orgánicos e inorgánicos de los materiales y determinar el tipo de interacciones electrostáticas y determinar si son a nivel superficial o dentro de la estructura entre el MoS₂ y el H₄abtc.

8. Referencias

- ¹Kickelbick, G. (2014). Hybrid materials-past, present and future. *Hybrid Materials*. 1, 39-51.
- ²Kickelbick, G. *Hybrid Materials synthesis, characterization, and applications*. Wiley-VCH. 2007, 507 p.
- ³Gómez, P., Sánchez, C. *Functional hybrid materials*. Wiley-VCH. 2004, 434 p.
- ⁴Vaqueiro, P. (2010). Hybrid materials through linkage of chalcogenide tetrahedral clusters. *Dalton Transactions*. 39, 5965-5972.
- ⁵Pursiainen, O., Baumner, J., Winkler, H., Viel, B., Spahn, P., Ruhl, T. (2007). Nanoparticle-tuned structural color from polymer opals. *Optic Express*. 15, 9553-9561.
- ⁶Choy, J., Paek, S., Oh, J., Jang, E. (2002). Intercalative route to heterostructured nanohybrids. *Current Applied Physics*. 2, 489-495.
- ⁷Felbeck, T., Lezhnina, M., Resch, U., Kynast, U. (2016). Red emissive nanoclay hybrids in transparent aqueous dispersion-towards optical applications in biophotonics. *Journal of Luminescence*. 169, 728-732.
- ⁸Li, G., Salim, C., Hinode, H. (2008). Hydrothermal syntheses and crystal structures of two hybrid materials constructed from polyoxometalate clusters and metal-dipyridine complexes. *Solid State Sciences*. 10, 121-128.
- ⁹Doménech, A., Doménech, M., Osete, L., Valle, F., Buti, D. (2014). Isomerization and redox tuning in "Maya yellow hybrids from flavonoid dyes plus palygorskite and kaolinite clays. *Microporous Materials*. 194, 135-145.
- ¹⁰Polette, L., Mancini, F., Torres, B., Alvarado, M., Chianelli, R. (2007). Organic/inorganic complex pigments: Ancient colors Maya blue. *Journal of Inorganic Biochemistry*. 101, 1958-1973.
- ¹¹Sanchez, C., Rozes, L., Ribot, F., Laberty, C., Grosso, D., Sasso, C., Boissiere, C., Nicole, L. (2010). "Chimiedouce": A land of opportunities for designed construction of functional inorganic and hybrid organic-inorganic nanomaterials. *C.R. chimie*. 13, 3-39.
- ¹²Zanella, R. (2012). Metodologías para la síntesis de nanopartículas controlando forma y tamaño. *Mundo Nano*. 5, 1, 1-13.
- ¹³Yan, Y., Wang, W., Dong, Z., Zhou, L., Zhang, J. (2018). A bottom-up strategy to surface assembly: Second growth from metal-rich embryos. *Nanoscale*. 10, 228-235.
- ¹⁴Uklev, V., Khassanov, A., Snigireva, I., Konovalov, O., Dudnik, M., Dubitskiy, I., Vorobiev, A. (2017). Self-assembly of binary mixture of iron oxide nanoparticles in Langmuir film: X-ray scattering study. *Materials Chemistry and Physics*. 202, 31-39.
- ¹⁵Nicole, L., Laberty, C., Rozes, L., Sánchez, C. (2014). Hybrid materials science: a promised land for the integrative design of multifunctional materials. *Nanoscale*. 6, 6267-6292.
- ¹⁶Srivastava, S., Kartick, B., Choudhury, S., Stamm, M. (2016). Thermally Fabricated MoS₂-graphene hybrids as high performance anode in lithium ion battery. *Materials Chemistry and Physics*. 183, 383-391.
- ¹⁷Chhowalla, M., Shin, H., Eda, G., Li, L., Loh, K., Zhang, H. (2013). Applications of advanced hybrid organic-inorganic nanomaterials: from laboratory to market. *Chemical Society Review*. 40, 696-753.
- ¹⁸Kumar, K., Li, W., Choi, M., Kim, S., Kim, J. (2016). Synthesis and lithium storage properties of MoS₂ nanoparticles prepared using supercritical ethanol. *Chemical Engineering Journal*. 285, 517-527.
- ¹⁹Ye, M., Winslow, D., Zhang, D., Pandey, R., Yap, Y. (2015). Recent advancement on the optical properties of two-dimensional molybdenum disulfide (MoS₂) thin films. *Photonics*, 2, 288-307.
- ²⁰Nomenclature of Polytype Structures. Report of the International Union of Crystallography Ad-Hoc Committee on the Nomenclature of Disordered, Modulated and Polytype Structures. *Acta Crystallography*. (1984). A40,399-404.
- ²¹Molina, A., Hummer, K., Wirtz, L. (2015). Vibrational and optical properties of MoS₂: From monolayer to bulk. *Surface Science Reports*. 70, 554-586
- ²²Saab, M., Raybaud, P. (2016). Tuning the magnetic properties of MoS₂ single nanolayers by 3d metals edge doping. *The Journal of Physical Chemistry C*. 120, 10691-10697.
- ²³Mak, K., McGill, K., Park, J., Meeuws, P. (2014). The valley Hall effect in MoS₂ transistors. *Valleytronics*, 344, 6291, 14489-1493

- ²⁴ Peng, Y., Meng, Z., Zhong, C., Lu, J., Yu, W., Yang, Z., Qian, Y. (2001). Hydrothermal synthesis of MoS₂ and its pressure-related crystallization. *Journal of Solid State Chemistry*. 159, 170-173.
- ²⁵ Majid, M., Chao, W., Junkai, D., Shenoy, B., Vivek, S., Nikhil, M. (2014). Ab initio characterization of layered MoS₂ as anode for sodium-ion batteries. *Journal of Power Sources*. 268, 279-286.
- ²⁶ Baubet, B., Devers, E., Hugon, A., Leclerc, E., Afanasiev, P. (2015). The influence of MoS₂ slab 2D morphology and edge on the properties of alumina-supported molybdenum sulfide catalysis. *Applied Catalysis A: General*. 490, 71-79.
- ²⁷ Lopez, O., Lembke, D., Kayci, M., Radenovic, A., Kis, A. (2013). Ultrasensitive photodetectors based on monolayer MoS₂. *Nature nanotechnology*. 8, 497-501.
- ²⁸ Jiang, H., Ren, D., Wang, H., Hu, Y., Guo, S., Yuan, H., Hu, P., Zhang, L., Li, C. (2015). 2D monolayer MoS₂-carbon interoverlapped superstructure: engineering ideal atomic interface for lithium ion storage. *Advanced Materials*. 27, 3687-3695.
- ²⁹ Ma, L., Xu, L., Zhou, X., Xu, X. (2014). Biopolymer-assisted hydrothermal synthesis of flower-like MoS₂ microspheres and their supercapacitive properties. *Materials Letters*. 132, 291-294.
- ³⁰ Zhang, H., Lin, H., Zheng, Y., Hu, Y., Maclennan, A. (2011). Understanding of effect of synthesis temperature on the crystallization and activity of nano-MoS₂ catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*. 165, 537-546.
- ³¹ Yang, J., McCoy, J., Madras, G. (2005). Temperature effects for isothermal polymer crystallization kinetics. *The Journal of Chemical Physics*. 122, 244905.
- ³² Devers, E., Afanasiev, P., Jouguet, B., Vrinat, M. (2002). Hydrothermal syntheses and catalytic properties of dispersed molybdenum sulfides. *Catalysis Letters*. 82, 13-17.
- ³³ Cui, Y., He, J., Yuan, F., Xue, J., Li, X., Wang, J. (2016). Preparation of MoS₂ microspheres through surfactant-assisted hydrothermal synthesis using thioacetamide as reducing agent. *Hydrometallurgy*, 164, 184-188.
- ³⁴ Splendiani, A., Sun, L., Zhang, Y., Li, T., Kim, J., Chim, C., Galli, G., Wang, F. (2010). Emerging photoluminescence in monolayer MoS₂. *Nano Letters*. 10, 1271-1275.
- ³⁵ He, J., Hummer, K., Franchini, C. (2014). Stacking effects on the electronic and optical properties of bilayer transition metal dichalcogenides MoS₂, MoSe₂, WS₂ y WSe₂. *Physical Review B*, 89, 075409.
- ³⁶ Aljamali, N. (2015). Review in Azo compounds and its biological activity. *Biochemistry & Analytical Biochemistry*. 4, 1-4.
- ³⁷ Ding, L., Russell, T. (2007). A photoactive polymer with azobenzene chromophore in the side chains. *Macromolecules*. 40, 2267-2270.
- ³⁸ Wade, L. *Organic Chemistry*. 8 ed. United States of America. Pearson. 2015, 1326 p.
- ³⁹ Meng, M., Zhong, D., Lu, T. (2011). Three porous metal-organic frameworks based on an azobenzene tetracarboxylate ligand: synthesis, structures, and magnetic properties. *CrystEngComm*. 13, 6794-6800.
- ⁴⁰ Liu, W., Ye, L., Liu, X., Yuan, L., Jiang, J., Yan, C. (2008). Hydrothermal syntheses, structures and luminescent properties of d¹⁰ metal-organic frameworks based on rigid 3,3',5,5'-azobenzene tetracarboxylic acid. *The Royal Society of Chemistry*. 10, 1395-1403.
- ⁴¹ Arici, M., Yeşilel, O., Taş, M. (2015). Coordination polymers assembled from 3,3',5,5'-Azobenzene tetracarboxylic Acid and different bis(imidazole) ligands with varying flexibility. *Crystal Growth & Design*. 15, 3024-3031.
- ⁴² Djamil, J., Segler, S., Bensch, W., Schümann, U., Deng, M., Kienle, L., Hansen, S., Beweries, T., Wüllen, L., Rosenfeldt, S., Förster, S., Reinsch, H. (2015). In Situ formation of MoS₂-Based inorganic-organic nanocomposite by directed thermal decomposition. *Chemistry a European Journal*. 21, 8918-8925.
- ⁴³ Rozenfeld, I., Loskutov, A., Alekseev, V. (1982). Adsorption of sodium oleate and water on an oxidized aluminum surface. Plenum Publishing Corporation. 2, 254-259.
- ⁴⁴ Binder, C., Bendo, T., Hammes, G., Neves, G., Binder, R., Mello, J., Klein, A. (2017). Structure and properties of in situ-generated two-dimensional turbostratic graphite nodules. *Carbon*. 124, 685-692.
- ⁴⁵ Lan, A., Padmanabhan, M., Li, K., Wu, K., Emge, T., Hong, M., Li, J. (2011). Two-dimensional coordination polymers of Zn(II) and Cd(II) derived from 3,3',5,5'-azobenzene tetracarboxylic acid exhibiting solvent facilitated structure reversibility. *Inorganica Chimica Acta*. 366, 68-75.
- ⁴⁶ Jie, D., Guanglog, Z. (2016). A novel microporous zinc (II) metal-organic framework with highly selectivity adsorption of CO₂ over CH₄. *Inorganic Chemistry Communications*. 69, 4-15.
- ⁴⁷ Abdallah, d., Weiss, R. (2000). Organogels and low molecular mass organic gelators. *Advanced Materials*. 12, 1237-1247.