



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**PRECURSORES MOLECULARES TIPO PNC PARA DEPÓSITO DE PELÍCULAS
DELGADAS DE CALCÓGENUROS DE INDIO**

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

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. ANDRÉS DARÍO BETANCOURTH URIBE

Dra. VERÓNICA GARCÍA MONTALVO
INSTITUTO DE QUÍMICA

CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX, 20 DE OCTUBRE DE 2021



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

PRECURSORES MOLECULARES TIPO PNC PARA DEPÓSITO DE PELÍCULAS DELGADAS DE CALCÓGENUROS DE INDIO

PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q ANDRÉS DARÍO BETANCOURTH URIBE

Dra. VERÓNICA GARCÍA MONTALVO
DEPENDENCIA DE ADSCRIPCIÓN DEL TUTOR



Ciudad de México, 20 de octubre de 2021

AGRADECIMIENTOS.

Al Instituto de Química y la Universidad Nacional Autónoma de México, por su calidad docente y estructural en la ampliación y desarrollo de mis conocimientos.

A la Dra Verónica García Montalvo, por brindarme su conocimiento, apoyo y motivación.

Al comité evaluador, por su disposición y entrega en pro de la formación de un profesional integral.

A todo el equipo técnico del Instituto de Química, por su atención y enseñanzas. Particularmente a:

Q.F.B. María del Rocío Patiño Maya (IR)

Dra. María del Carmen García González (masas DART)

Quím. María de la Paz Orta Pérez (análisis elemental e IR)

M. en I. Maricruz López López (Disolventes y Residuos)

Ing. Gladys Edith Cortés Romero, Ing. María Magdalena Aguilar Araiza y Mat.

José David Vázquez Cuevas (computo)

M. en C. Héctor Ríos Olivares (RMN)

Lic. Sandra Gpe. Rosas Poblano, Fernando Díaz Baez, Fernando Esquivel Quiroz y Maritoña Martínez García (Biblioteca del instituto de química)

Al CONACYT por la financiación y beca para la realización de este proyecto (CVU 958050).

Al proyecto PAPIIT No. IN10717 (UNAM- DGAPA)

A mi familia, amigos y compañeros de laboratorio que llenan de contenido y recuerdos nuestro camino en la vida.

Todo lo que puedas imaginar, es real. Picasso

INTRODUCCIÓN

Actualmente, la energía ha ganado mucha importancia en las discusiones científicas, esto debido a las problemáticas ambientales, económicas, sociales y políticas que conllevan el uso de fuentes no renovables. Entre las soluciones que se han planteado, está el aprovechamiento eficiente de la energía a través del diseño de nanodispositivos con conversión y almacenamiento de energía rentables, eficientes y ecológicamente más amigables. La producción de estos materiales para el ensamblaje de tales dispositivos, debe involucrar aspectos como el diseño y síntesis de los precursores, las técnicas para el depósito o producción de la nanoestructura, los análisis de sus propiedades y los desarrollos posteriores en búsqueda de su mejoramiento y aplicación según sus características¹.

Entre tales nanoestructuras, las películas delgadas binarias formadas por los grupos III-VI han tenido destacada atención, gracias al ajustable band-gap, absorción eficiente de la luz, gran movilidad de los portadores (huecos y electrones) y un band-gap óptico entre 1.25 (IR) y 3.05 eV (UV). Este hecho es evidenciado en compuestos como InSe e In₂S₃, los cuales han demostrado procesos de conversión eficientes y mejoramiento de la movilidad de los portadores de carga, comparados con los ya conocidos calcogenuros de los metales de transición^{2,3}. También, dependiendo de la relación de composición atómica, existe gran variedad de alótropos con diferentes estructuras cristalinas M_aE_b (M= In, Ga; E= anfígeno) los cuales pueden aportar diversidad en las propiedades físicas, y así diferentes aplicaciones⁴.

Un aspecto determinante de las propiedades que tendrá la película es su proceso de producción. Las técnicas de depósito químico en fase vapor asistido por aerosol (DQV-AA) que involucran precursores unimoleculares tienen una gran variedad de ventajas, por un lado, la molécula inicial posee los átomos que compondrán la nanoestructura; por otra parte, evitan el uso de organometálicos altamente pirofóricos (Me₃Ga) y fuentes volátiles o altamente tóxicas del calcógeno (H₂S o H₂Se)⁵. Se han desarrollado una gran variedad ligantes bidentados ditiocarbamatos, xantatos, dicalcogenoimidofosfinatos o PNP y N-acilamidofosfinatos o PNC coordinados a centros de galio o indio, los cuales han sido utilizados como precursores unimoleculares para el depósito de películas delgadas del tipo M₂E₃ y ME (M= In, Ga y E= S, Se, Te)³.

En este sentido, en el siguiente informe se mostrarán los alcances logrados en los primeros dos semestres (los demás interrumpidos por la emergencia sanitaria del COVID-19) en la síntesis de precursores unimoleculares tipo N-acilamidofosfinatos coordinados a indio, estudiando inicialmente la importancia del diseño y desarrollo de nuevos precursores unimoleculares y su uso en la obtención de películas delgadas con átomos del grupo III-VI; posteriormente se mostrarán los métodos para su síntesis y las técnicas de análisis; finalmente se expondrán los resultados obtenidos en el proceso de síntesis.

1. ANTECEDENTES

1.1. Películas Semiconductoras

Desde la invención del transistor en 1947, la ciencia de los semiconductores ha tenido un avance acelerado debido a su relevante utilidad en las comunicaciones y los dispositivos electrónicos, incluidos transistores, celdas solares, diodos emisores de luz (LED) y circuitos integrados digitales y analógicos⁶. La teoría de bandas, ha permitido simplificar el entendimiento de las propiedades conductoras de los materiales, estableciendo una clasificación y fundamento según su capacidad para conducir la electricidad. En las estructuras sólidas, existe la unión de un gran número de átomos, la combinación de 1 mol de ellos producirá N_{Avogadro} de niveles energéticos muy cercanos en energía formando bandas, que son distinguidas entre la banda de valencia (orbitales con electrones) y la banda de conducción (orbitales vacíos); la separación entre ellos es conocida como *band-gap* (E_g) y definirá las características del material semiconductor⁶.

Entre estos materiales, el desarrollo de semiconductores con elementos del grupo 13-16 ha sido principalmente dirigido al desarrollo de materiales en capa 2D (películas delgadas), esto debido a características como la dependencia del *band-gap* con el espesor de la película, alta movilidad de los portadores y demás propiedades físicas obtenidas por el efecto de confinamiento cuántico³.

Tales materiales poseen un amplio rango de propiedades gracias a su gran diversidad estructural, ya que estos pueden dividirse en dos subgrupos: los MX (GaSe, GaTe, InSe) y M_aX_b (In_2Se_3 , In_2S_3), y estos pueden a la vez, formar un número distintos de polimorfos los cuales se asocian al tipo de apilamiento entre capas (Figura 1); por ejemplo, el InSe se puede encontrar como ϵ -, β -, γ -; el GaSe es encontrado comúnmente en fase ϵ -, β - (además de γ -, δ -). Toda esta diversidad estructural y estequiométrica conlleva a pensar en el amplio rango de características que podrían permitir este tipo de materiales; por ejemplo, el β -InSe tiene un *band-gap* directo de 1.26 eV, mientras γ -InSe un *band-gap* indirecto de 1.45 eV^{3,7,8}.

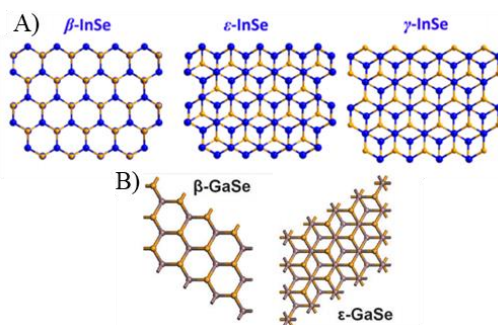


Figura 1. Polimorfos cristalinos del A) InSe⁹ y B) GaSe¹⁰.

1.2. Depósito de películas delgadas.

La tecnología en la elaboración de las películas delgadas no es un tema nuevo, ya que el arte de la fabricación de láminas delgadas por la técnica del batido de oro

para adornar, elaborar santuarios y coronas data en el antiguo Egipto¹¹. Hoy en día, el impacto en la economía de las películas delgadas, lleva a que los avances en la materia sean muy acelerados, y ahora se cuenta con un gran número de técnicas para la producción de películas delgadas. Estas basan sus métodos en procesos físicos (evaporación), químicos (reacciones en fase líquida y gas) y físico-químicos los cuales involucran el traslape de los anteriores procesos¹².

Los depósitos en fase vapor ya sea por procesos químicos o físicos, constituyen los métodos más importantes para la producción del nanomaterial, transfiriendo átomo por átomo de una o más fuentes a la superficie de crecimiento o sustrato¹³, donde el DQV ha ganado mucha relevancia en los actuales procesos de producción industrial de nanomateriales de interés comercial debido a seis factores: 1) versatilidad para depositar una gran variedad de elementos, 2) el uso de un amplio rango de temperaturas (250-500 °C¹⁴), 3) se pueden realizar a presión atmosférica 4) alto grado de pureza 5) bajo costo energético y tecnológico 6) homogeneidad en el espesor del depósito¹⁵. Los procesos DQV se basan en la volatilización de los precursores que contienen los átomos fuente de la película, que posteriormente son acarreados a un horno donde ocurren reacciones en fase gaseosa, generando especies que serán adsorbidas por un sustrato donde se formará la película tras una serie de reacciones heterogéneas catalizadas por la superficie¹⁶.

Una desventaja general que presentan los DQV, es el requerimiento de volatilidad y estabilidad térmica de los precursores, esto porque idóneamente deben alcanzar la fase de vapor con mínimos gastos energéticos y sin descomposición antes de la entrada a la cámara de reacción¹⁷; siendo así el DQV-AA (Figura 2) un método importante que relaja este requerimiento. Los precursores son disueltos en un disolvente cuyas características deben ser baja volatilidad, baja viscosidad, bajo número de átomos de carbono además de solubilizar eficientemente el precursor¹⁸. Posteriormente un humidificador/nebulizador ultrasónico crea un aerosol (niebla precursora), el cual es transportado al reactor CVD por un gas portador y finalmente ocurre el depósito. El control de cada una de las etapas del proceso, serán fundamentales para las características de la nanoestructura, pero el diseño del precursor también juega un papel esencial en el depósito^{2,19}.

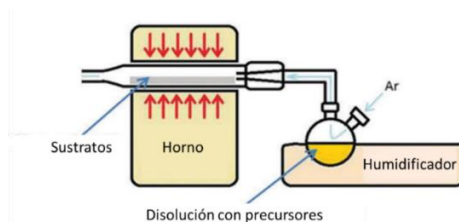


Figura 2. Diagrama de un equipo para DQV-AA²⁰.

1.3. Precursores unimoleculares.

Actualmente, la preparación de nanomateriales a partir de precursores unimoleculares o de una sola fuente (SSP por sus siglas en inglés) es un tema ya conocido y de destacada relevancia. Estos SSP se basan en moléculas bien definidas (masa molar, composición y estructura fija), estables y que contienen los

elementos ya enlazados de los que se compondrá la nanoestructura final²¹. Entre los aspectos más importantes para el depósito de materiales por las técnicas de Depósito Químico en fase Vapor (DQV), está el diseño molecular de la fuente, ya que se ha comprobado la influencia de estas en la naturaleza, geometría y estequiometría de las nanoestructuras depositadas²². De acuerdo con Gleizes, una molécula que contiene un metal M y un átomo de nitrógeno, no necesariamente llevará al depósito de un material M_aN_b , ya que debe tenerse en cuenta otros aspectos como la energética de los enlaces presentes en el precursor, que en el mejor de los casos permitiría predecir cuáles se romperán o mantendrán en el proceso de depósito a altas temperaturas²³.

Este importante fenómeno ha sido dilucidado por autores como McElwee-White, quien destaca la relevancia que tiene la energía del enlace **N-C** en precursores $WCl_4(NR)(CH_3CN)$ para la concentración de nitrógeno de las películas delgadas de WN_xC_y , ya que el compuesto con $R = C_3H_5$ depositó la película con el mayor %N (a 600°C), el cual a su vez tenía la energía de disociación del enlace **N-C** menor entre los sustituyentes R estudiados ($R = Ph > iPr > C_3H_5$)²⁴; este hecho toma mayor importancia al observar otras propiedades que pueden ser modeladas como las brechas energéticas (E_g) y la resistencia de la película, ya que han mostrado dependencia del %N^{25,26}. Asimismo, García-Montalvo y colaboradores observaron el desplazamiento batocrómico (dependiente del %P) observado en películas delgadas de MS (M= Zn, Cd); tal %P estuvo relacionado con el precursor usado $M(iPr_2P(X)NC(Y)NC_5H_{10-k^2}-X, Y)_2$, esto porque aquellos que contenían ligantes híbridos $-P(O)NC(S)-$ produjeron películas con alto %P²⁷. Por otra parte, O'Brien estudió precursores xantato y ditiocarbamatos en la producción de películas delgadas CdS en fase hexagonal, e identificó que los más inestables térmicamente como los xantatos, llevaron a la formación de películas delgadas de mejor cristalinidad y menor tamaño de partícula, dando altos *Band-Gap*; además, concluyó que la cadena R (Tabla 1) fue la responsable en la modulación de la morfología de la nanoestructura final, dando películas más homogéneas, con tamaños de partícula menor y mayor E_g para R= etilo comparado con R= hexilo²⁸. También autores como Jinesh han demostrado las diferencias en la estructura de películas ZnS depositadas por pirolisis spray a partir de precursores tiourea (TU) o tioacetamida (TAA), donde el TAA llevó a la formación de ZnS en fase wurtzita con mejor cristalinidad a 310°C, y se asoció este hecho a las diferencias en simetría e interacción con el Zn^{2+} de los precursores²⁹.

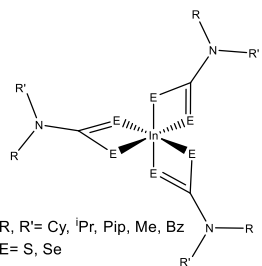
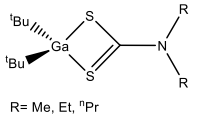
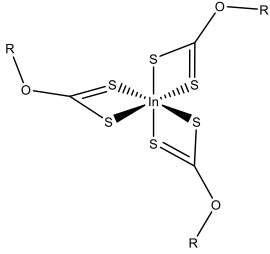
La mayor ventaja de los precursores unimoleculares, es que suprimen la necesidad de uso de compuestos fuente con ciertas complicaciones. En el caso de los Depósitos Epitaxiales en Fase Vapor Metal-Orgánicos (MOVPE por sus siglas en inglés) de materiales 13-16 desarrollada en los años 80, era necesario el uso de compuestos organometálicos altamente pirofóricos (Me_3Ga) y una fuente volátil y altamente tóxica del calcógeno (H_2S o H_2Se); dificultades que son superadas por los precursores unimoleculares, al ofrecer estabilidad a la humedad y el aire, facilidad en la manipulación, baja toxicidad y temperaturas de crecimiento leves. Además de esto, la presencia de una sola molécula precursora en el flujo de suministro reduce la probabilidad y el alcance de reacciones previas que podrían contaminar la película depositada, por lo que una buena parte de la preparación

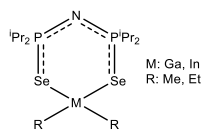
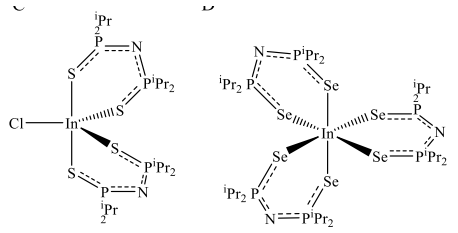
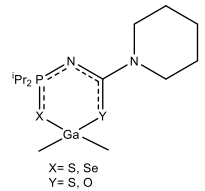
de películas delgadas con elementos de los grupos 13-16 se desarrolló mediante el uso de SSP, en donde los enlaces metal-calcógeno (M-E) que compondrán la película están preformados³⁰.

1.3.1. Precursores Unimoleculares del grupo III-VI

Entre los primeros precursores utilizados para el depósito de calcogenuros metálicos, son destacados los de Nomura, quién estudió la importancia del precursor en el depósito de películas In_aS_b e identificó la dependencia de los coeficientes estequiométricos “a” y “b” con el precursor utilizado, siendo InS obtenido a partir de $(^n\text{Bu})_2\text{In}(\text{Si}^i\text{Pr})$ e In_2S_3 de $(^n\text{Bu})\text{In}(\text{Si}^i\text{Pr})_2$ ^{31,32}. Posteriormente, el diseño de precursores unimoleculares se enfocó hacia la formación de aductos con bases de Lewis, esto debido al proceder de la base en los equilibrios de las reacciones en fase gaseosa, lo que prevenía reacciones indeseadas en tal fase y la polinucleación antes de la llegada al sustrato, llevando a películas de mejor calidad³³. En este sentido, compuestos xantatos, ditiocarbamatos, imidofosfinatos y N-acilamidofosfinatos son encontrados como ligandos en compuestos de coordinación con Ga e In y usados como precursores para el depósito de películas delgadas (Tabla 1)¹⁴.

Tabla 1 Estructuras estudiadas del precursor y película depositada.

Compuesto	Estructura	Película depositada	Referencia
Carbamatos	 <p>R, R' = Cy, ⁱPr, Pip, Me, Bz E = S, Se</p>	$\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ InSe	34 35
	 <p>R = Me, Et, ⁿPr</p>	GaS en fase Wurtzita hexagonal	36
Xantato	 <p>R = Me (1), Et (2), ⁱPr (3), ⁿBu (4)</p>	(1), (2), (3) formaron $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ (4) formó $\alpha\text{-In}_{2.77}\text{S}_4$	37

Dicalcógeno- imidofosfinatos (PNP)	 <p>M: Ga, In R: Me, Et</p>	Ga ₂ Se ₃ en fase cúbica. γ-In ₂ Se ₃	38
		β-In ₂ S ₃ γ-In ₂ Se ₃	39 40
N- Acilamidofosfinatos (PNC)	 <p>X= S, Se Y= S, O</p>	γ-Ga ₂ S ₃ y α-Ga ₂ Se ₃	41

1.3.2. N-acilamidofosfinatos (PNC).

Una tendencia observada para los depósitos involucrando ligantes PNP muy ampliamente utilizados como precursores unimoleculares, ha sido la contaminación-dopaje con fósforo observada en la nanoestructura final; O'Brien reportó el depósito de películas CdSe a partir de Cd[(SePⁱPr₂)₂N]₂ con 10% de P, incluso a ciertas condiciones de flujo y temperatura se evidenciaron porcentajes 26-29% relacionados con la formación de Cd₂P₃⁴². También, películas depositadas con el complejo trimérico de galio y telurio {Ga(μ-Te)[N(ⁱPr₂PⁱTe)₂]}₃ llegaron a presentar entre un 15-20% de P según análisis EDX⁵. Así, modificaciones a este tipo de estructuras han sido propuestos, generando análogos PNP asimétricos sustituyendo uno de los átomos de fósforo por uno de carbono, formando así compuestos N-acilamidofosfinatos (PNC)⁴³, los cuales han llevado al depósito de películas delgadas con menor porcentaje de fósforo (2-9%) en estructuras tipo MS (M=Cd, Zn) usando [M(ⁱPr₂P(X)NC(Y)NC₅H₁₀-K²-X, Y)₂] (X= Y= S, O) como precursor²⁷. Aunado a esto, los estudios de este tipo de compuestos como precursores unimoleculares es aún limitado, destacando la producción de películas delgadas de CdS y ZnS^{27,44}, Ag₂S⁴⁵ y nanopartículas de Ag y Ni⁴⁶.

La estructura general para estos ligantes PNC es R₂P(X)NH(Y)CR' con gran variedad de sustituyentes R ya sintetizados (R= Alq, Ar, CCl₃, aminas secundarias; R'= Ar, OAlq, OAr, SAlq, NAlq₂, NHALq) y combinaciones diferentes de XY del grupo de los calcógenos, lo que a su vez abre la posibilidad de generar ligantes híbridos. En la Figura 3 se elucida la estructura general, destacando el tautomerismo prototrópico que la caracteriza y según estudios de RMN y rayos X el tautómero (tio)amido (B) es el predominante en el estado sólido⁴³.

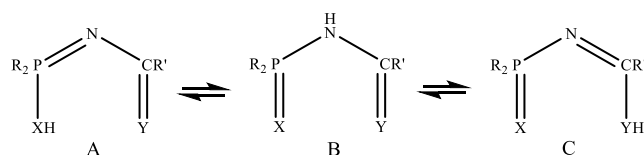
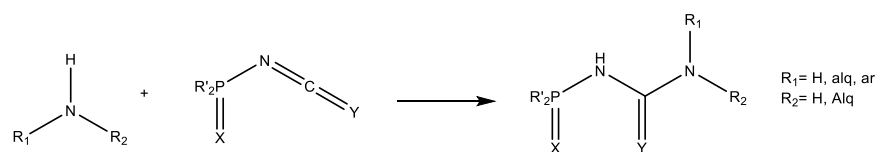


Figura 3. Estructuras tautoméricas del compuesto N-acilamidofosfinatos.

La revisión sobre las metodologías sintéticas para este tipo de compuestos permiten clasificarla en 7 grupos, de cuales se resaltan los siguientes⁴⁷:

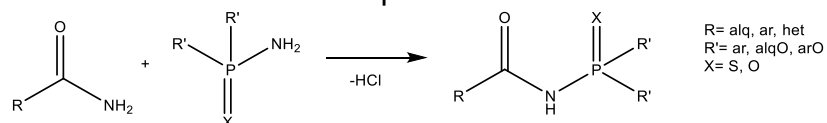
1. Adición de una amina primaria o secundaria y cíclicas a ácidos tiosfóricos, isocianato e isotiocianatofosfóricos, donde el primero hace un ataque nucleofílico al carbono isocalcogencianato (esquema 1).

Esquema 1.



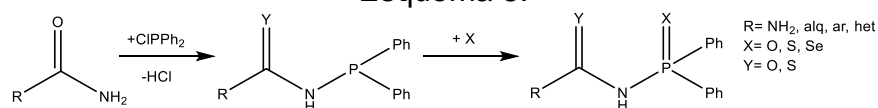
2. Acilación de fosforamidatos y tiosforamidatos (esquema 2)

Esquema 2.



3. Fosforilación de amidas, ureas o sus tianálogos usando difenilclorofosfina, seguida de la oxidación del producto aislado con el correspondiente calcogenuro (esquema 3). Este método permite la obtención de productos fosfinílicos, tiosfosfinílicos y selenofosfinílicos.

Esquema 5.



Cómo en los compuestos PNP, estos también pueden ser desprotonados fácilmente con alguna base, experimentar reacciones de eliminación de alcanos con alquilos metálicos del grupo 13 o reacciones con haluros metálicos (que a diferencia de los PNP no necesitan calentamiento a reflujo) y formar compuestos de coordinación que estarán representados por tres formas mesoméricas elucidadas en la Figura 4. El estudio y la confirmación de la coordinación del PNC al centro metálico puede estudiarse por espectroscopía Infrarroja (IR) y Resonancia Magnética Nuclear (RMN) para los núcleos ³¹P, ¹⁵N y ¹³C. Se ha

reportado el desplazamientos de las bandas de vibración IR del P-N a mayores longitudes de onda y la de C-N a menores, mientras los enlaces de los calcógenos unidos al fósforo se desplazan a longitudes de onda menores, y el desplazamiento del carbono se ve poco afectado tras la coordinación al metal; además de esto, el desplazamiento a campo alto de las señales RMN del ^{31}P y ^{13}C confirman la distribución de densidad electrónica sobre el esqueleto XPNCY y los modos de coordinación presentados^{43,44,47}. De este modo, la configuración predominante en los compuestos de coordinación es la C de la Figura 4, detalle que es importante para los procesos de depósito, ya que hay un enlace MX preformado más favorecido, y según lo reportado, las películas delgadas depositadas a partir de estos precursores tienen composición M_aX_b ⁴⁴.

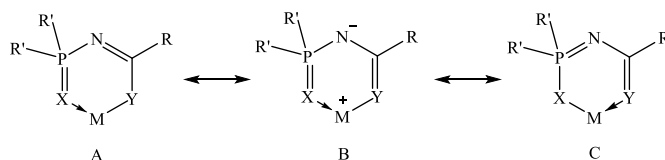


Figura 4. Modos de coordinación del PNC

La química de coordinación con estos ligantes se ha enfocado a la formación de compuestos con metales transicionales, Ni (II) y Pd (II) con estructuras cuadradas planares mientras los de Co (II) tetraédricos involucrando dos ligantes⁴³. García y colaboradores reportaron estructuras coordinadas a Cd y Zn, los cuales estaban en una relación 1:2 metal-ligante formando espirociclos con anillos de 6 miembros, y geometría tetraédrica distorsionada para el centro metálico (estructuras en la Figura 5E); estas fueron utilizadas para el depósito de películas delgadas de CdS y ZnS con estructura hexagonal por medio del método DQV-AA.

En lo que respecta a la formación de complejos con elementos del grupo principal, la coordinación se ha reportado para metales alcalinos (K, Na, Rb, Cs) que forman estructuras complejas con altos números de coordinación, y metales del grupo 14 (Sn, Pb) y 15 (P, Sb) cuyas estructuras son mostradas en la Figura 5⁴⁷. La coordinación a metales del grupo 13 se ha limitado a la formación complejos de galio cuya estructura se da por monosustitución del ligante PNC, y compuestos de talio en forma de dímeros centrosimétricos que se da por la coordinación a los átomos de oxígeno, cuyo resultado es un sistema tricíclico con un anillo de M_2O_2 central planar de cuatro miembros (Figura 5D)⁴⁸.

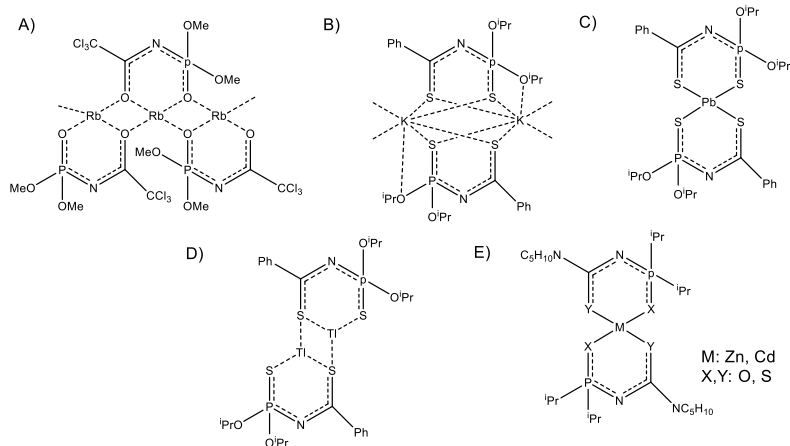


Figura 5. A) $\text{Rb}[(\text{OMe})_2(\text{O})\text{PNC}(\text{O})(\text{CCl}_3)]_3$, B) $\text{K}[(\text{O}^i\text{Pr})_2(\text{S})\text{PNC}(\text{S})(\text{Ph})]^*\text{Me}_2\text{CO}$, C) $\text{Pb}[(\text{O}^i\text{Pr})_2(\text{S})\text{PNC}(\text{S})(\text{Ph})]_2$ D) $\text{Tl}_2[(\text{OMe})_2(\text{O})\text{PNC}(\text{O})(\text{CCl}_3)]_2$ E) $\text{M}[(^i\text{Pr})_2(\text{X})\text{PNC}(\text{Y})(\text{NC}_5\text{H}_{10})]_2$
M: Zn, Cd
X, Y: O, S

2. HIPÓTESIS

Según las características estudiadas de los compuestos N-acilamidofosfinatos, la coordinación de estos con indio, generarán compuestos que cumplirán con las características químicas y físicas de precursor unimolecular, y podrán ser usados en el Depósito Químico en fase Vapor Asistido por Aerosol de películas delgadas de calcogenuros (S, Se, Te) de indio.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo General

Realizar la síntesis de precursores unimoleculares del tipo N-acilamidofosfinatos y sus compuestos de coordinación con indio, los cuales serán útiles para el depósito de películas delgadas de calcogenuros de indio a través de la técnica de Depósito Químico en Fase Vapor Asistida por Aerosol.

3.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar y caracterizar los ligantes N-acilamidofosfinatos (PNC) con donadores de S, Se y Te, siendo de particular interés aquellos que contienen Te como donador. Se usarán las técnicas IR, RMN (^1H , ^{13}C , ^{31}P), análisis químicos C, H, N, espectrometría de masas y rayos X.
- Sintetizar y caracterizar complejos de indio (III) con los ligantes N-acilamidofosfinatos (PNC) y llevar a cabo su caracterización espectroscópica.
- Estudiar la viabilidad de los compuestos como precursores de películas delgadas, por medio de análisis termogravimétricos (TGAs).
- Realizar el depósito de las películas delgadas binarias (InE) través de la técnica de Depósito Químico en fase de Vapor asistido por aerosol (DQV-AA).

- Caracterizar y analizar las propiedades estructurales y ópticas de las películas obtenidas por medio de las técnicas de SEM, AFM, rayos X de ángulo rasante y espectrofotometría.

4. METODOLOGÍA

4.1. Materiales y reactivos

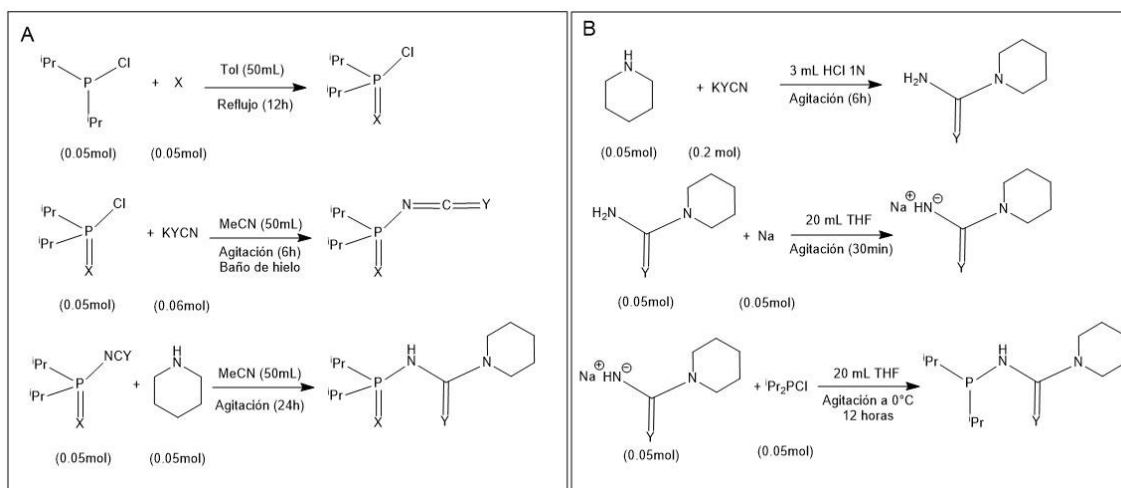
La síntesis de los compuestos se llevó a cabo utilizando técnicas Schlenk y argón como gas inerte con 99,997% de pureza. Los disolventes utilizados (hexano, tolueno, tetrahidrofurano, diclorometano, acetonitrilo y metanol) de Sigma Aldrich, fueron previamente secados con las técnicas adecuadas y almacenados con malla molecular. Los reactivos para la síntesis de los compuestos fueron también de Sigma Aldrich. Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ fueron tomados en un equipo Bruker de 300 MHz usando C_6D_6 y CDCl_3 como disolventes.

4.2. Síntesis

La síntesis de los ligantes N-acilamidofosfinatos $(i\text{Pr})_2(\text{X})\text{PNHC}(\text{Y})(\text{NC}_5\text{H}_{10})$ nombrados según su sustitución como XY (X=S, Se, Te y Y= O, S), se realizó según el esquema 4A. Estos fueron separados del medio de reacción usando CH_2Cl_2 y precipitados con n-hexano obteniendo un sólido blanco. Para el caso de X= Te, se realizó inicialmente la síntesis del esqueleto $i\text{Pr}_2\text{PNC}(\text{O})\text{C}_5\text{H}_8\text{N}$ y por último poder oxidar el P con Te según el esquema 4B. En el paso 1, el producto siendo un sólido blanco se filtró y lavó con 5 mL de HCl 1N acuoso. En el paso 2, se usó una solución de Na en tolueno y se añadió gota a gota a la solución de urea N-sustituida en THF con baño de hielo, se dejó en agitación a temperatura ambiente por 30 minutos. En el paso 3, 7.95 mL (0.05 mol) de fosfina fue disuelta en 20 mL de THF y añadida gota a gota a la solución conteniendo la sal sódica de urea N-sustituida en baño de hielo; por último, se evaporó la mitad del disolvente y se añadió 50 mL de HCl 2M produciendo un precipitado blanco que fue extraído con CH_2Cl_2 obteniendo finalmente un sólido amarillo chicloso que fue lavado con hexano.

Respecto a los compuestos de coordinación, previamente debía prepararse el compuesto InMe_3 , para lo cual se adicionaron 1.6 g de InCl_3 (6 mmol) y 20 mL de THF en un matraz Schlenck, que fue posteriormente enfriado en un baño de hielo seco y acetona; a esto se añadieron 6.03 mL (18 mmol) de una solución 3 M de MeMgBr en dietil éter gota a gota, dejando después en agitación por 30 minutos. Una vez se tuvo el InMe_3 , 6mmol de este se adicionaron a 6mmol (1.75 g) del ligante con clave SS dejando en agitación por 12 horas.

Esquema 4. Secuencia de pasos para la síntesis de los ligantes



5. RESULTADOS

5.1. Ligantes $(iPr)_2(X)PNHC(Y)(NC_5H_{10})$

Como pudo verse en el esquema 4A, la síntesis de los ligantes se da a través de una secuencia de 3 pasos, entre los cuales uno involucra la adición de una amina cíclica a isocianato e isotiocianatofosfóricos según los métodos reportados por Sokolov⁴⁷ (paso 3), por lo tanto, debió formarse primero el tioisocianato e isocianato fosforilado. Cada uno de los compuestos formados durante el proceso, contiene fósforo con valencia y ambiente químico diferente, por tanto, una herramienta muy útil para el seguimiento de la reacción fue la Resonancia Magnética Nuclear de ^{31}P ; en este sentido, la confirmación del consumo de los reactivos y formación del producto deseado fue realizado con esta técnica cuyos resultados eran cotejados con datos ya reportados.

El primer paso, aprovechaba el carácter reductor de las fosfinas, especialmente cuando estas reaccionan con calcógenos (E) para formar compuestos con P(V). Es de esperarse, que la estabilidad del enlace $P=E$ y por tanto la factibilidad de la reacción de oxidación se vea reducida por el aumento del radio covalente del calcógeno (Tabla 1)⁴⁹, fenómeno que ha sido reportado por diferentes autores, los cuales destacan el reducido número de compuestos que involucren el enlace $P=Te$, y los pocos encontrados aprovechan la labilidad de este enlace para usarlos como reactivos de transferencia de telurio⁵⁰.

Tabla 2. Suma de radios covalentes para el enlace $P=E$.

P=E	P=S	P=Se	P=Te
Longitud de enlace (Å)	2.12	2.27	2.45

Este efecto fue comprobado experimentalmente, donde tras 12 horas de reflujo con $iPr_2P(=O)Cl$, el Te fue el único de los calcógenos que no indicó una reacción completa, mostrando una señal muy desplazada a campo alto (57.37 ppm) y la señal asociada al reactivo (133 ppm) muy intensa. Este efecto de desplazamiento

a bajas frecuencias ha sido ya reportado por varios autores en compuestos tipo $\text{Ph}_2\text{P}(\text{E})\text{N}=\text{R}$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$. $\text{R} = 1,3\text{-diterbutil-4-imidazolina}$) análogos a los estudiados^{51,52}, y es un fenómeno asociado a la presencia del átomo pesado de Te , cuya densidad electrónica puede generar efectos anisotrópicos de protección a su átomo vecino P o por interacciones espín orbita⁵³. En la Figura 6 se observan las señales de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para cada fósforo oxidado.

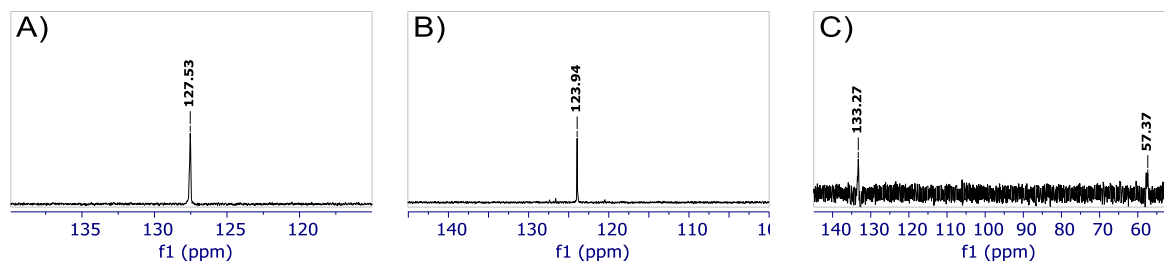
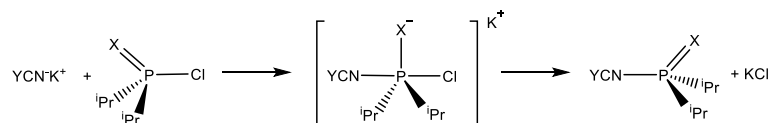


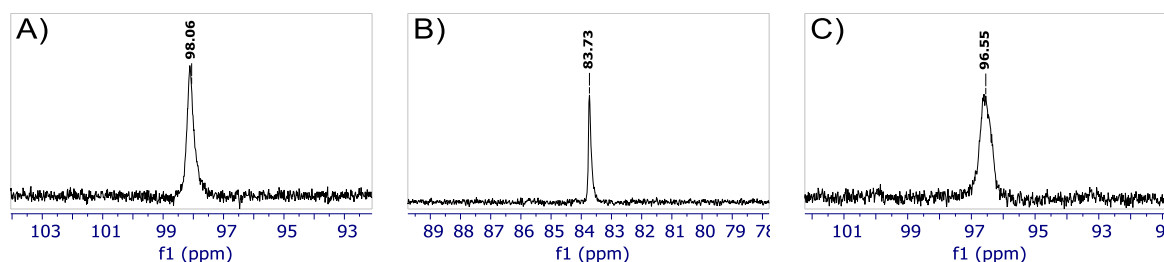
Figura 6. Espectros RMN ^{31}P (298 K, C_6D_6 , 121.65 MHz) de A) $i\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$, B) $i\text{Pr}_2\text{P}(\text{Se})\text{Cl}$ y C) $i\text{Pr}_2\text{P}(\text{Te})\text{Cl}$.

Posteriormente, se realizó la síntesis del isotiocianato de calcogendiisopropilfosforilo, la cual se ha comprobado procede a través de una sustitución nucleofílica bimolecular $\text{S}_{\text{N}}2$ por el ataque nucleofílico de una base dura (YCN^-) al átomo de fósforo que es un centro ácido duro y la consecuente salida del Cl^- que es una base blanda y buen grupo saliente, formando un intermediario fosforano con estructura bipiramidal trigonal (esquema 5)^{54,55}. La formación de este enlace $\text{P}-\text{N}$ (duro-duro) y la sal KCl constituyen el motor de la reacción que desplaza el equilibrio hacia la formación del $i\text{Pr}_2\text{P}(\text{X})\text{N}=\text{C}=\text{Y}$, la cual además es exotérmica y por esto es realizada en baño de hielo.

Esquema 5. Mecanismo de reacción del tiocianato de calcogendiisopropilfosforilo



La formación de este enlace $\text{P}-\text{N}$ provoca cambios en la estructura electrónica del compuesto, ya que el orbital σ^* $\text{P}-\text{N}$ y la disponibilidad de electrones n_{π} de los calcógenos unidos al P favorecen el proceso de hiperconjugación negativa, la cual es una retrodonación de densidad electrónica del calcógeno al fósforo ($\text{E}n_{\pi} \rightarrow \text{P}-\text{N}\sigma^*$). Esto provocará que el P tenga alta densidad electrónica, desplazando a campo alto la señal de ^{31}P , y es comprobado según los resultados mostrados en la Figura 7⁵⁶.



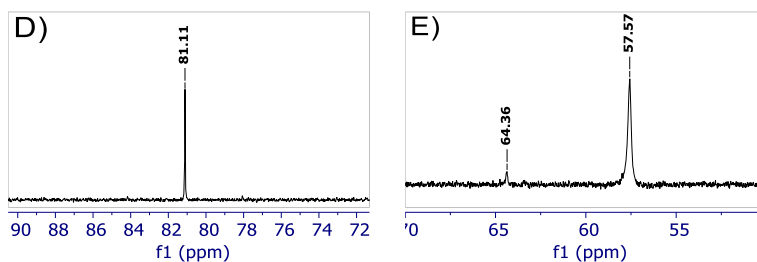


Figura 7. Espectros RMN ^{31}P (298 K, C_6D_6 , 121.65 MHz) de A) ${}^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NCS}$, B) ${}^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NCO}$, C) ${}^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NCS}$, D) ${}^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NCO}$ y E) ${}^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{Te})\text{NCS}$.

Por último, se realizó la reacción de adición planteada en el Esquema 1 usando piperidina como nucleófilo y formar finalmente el producto N-acilamidofosfinato. Los espectros RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ muestran señales de singulete en el rango 93.65-102.86 ppm, los cuales ya han sido reportados para este tipo de compuestos (Tabla 3, Figura 9)^{27,44}. Es de resaltar, la diferencia en la densidad electrónica sobre el átomo de fósforo que lleva a cambios en su desplazamiento químico, siendo los compuestos con fragmento $\text{P}=\text{Se}$ los más desprotegidos, aunque su electronegatividad sea menor a la del S. Este fenómeno se asocia a la hiperconjugación negativa anteriormente planteada, donde la retrodonación de densidad electrónica es favorecida por la menor distancia de enlace y mayor diferencia de electronegatividad $\text{P}=\text{X}$ y por esto hay mayor densidad electrónica sobre el P unido a S (Figura 8)⁵⁷.

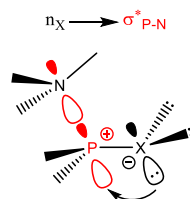


Figura 8. Hiperconjugación negativa.

En lo que respecta a los compuestos carbonílicos con clave SO y SeO, se observa en el espectro de RMN ^{31}P la señal asociada al compuesto por encima de los 90 ppm. El fenómeno de la hiperconjugación no demuestra lo planteado para los compuestos SS y SeS, esto debido a la poca diferencia en el desplazamiento químico del fósforo, y por esto en los compuestos que poseen el enlace carbonilo $({}^i\text{Pr})_2(\text{X})\text{PNHC}(\text{O})(\text{NC}_5\text{H}_{10})$ no es destacado el fenómeno, lo cual es semejante para compuestos $(\text{Ph})_2(\text{X})\text{PNHC}(\text{O})(2\text{-Py})$ en los cuales el Se aparece a campo más alto que el S⁵⁸. Adicionalmente, la señal de los compuestos SeS y SeO presenta dos satélites asociados al acoplamiento heteronuclear con Se (${}^1J_{\text{P-Se}}=748.15$ Hz) y (${}^1J_{\text{P-Se}}=732.33$ Hz) respectivamente, la cual concuerda con valores ya reportados para compuestos $({}^i\text{Pr})_2\text{P}(\text{Se})\text{NHP}(\text{Y})({}^i\text{Pr})_2$ ($\text{Y}=\text{Se}$ ${}^1J_{\text{P-Se}}=757$ Hz, $\text{Y}=\text{S}$ ${}^1J_{\text{P-Se}}=744$ Hz)⁵⁹ y $(\text{Ph})_2(\text{Se})\text{PNHC}(\text{O})(2\text{-Py})$ ${}^1J_{\text{P-Se}}=788$ Hz⁵⁸. En el compuesto SeO también pudo evidenciarse dos satélites con una constante de acoplamiento de 49.88 Hz, la cual concuerda con las constantes de acoplamiento heteronuclear fósforo-carbono, que también se ha reportado para el compuesto $({}^i\text{Pr})_2(\text{Se})\text{PNHC}(\text{O})(\text{NC}_5\text{H}_{10})$ con un valor similar ${}^1J_{\text{P-C}}=50.40$ Hz⁴¹.

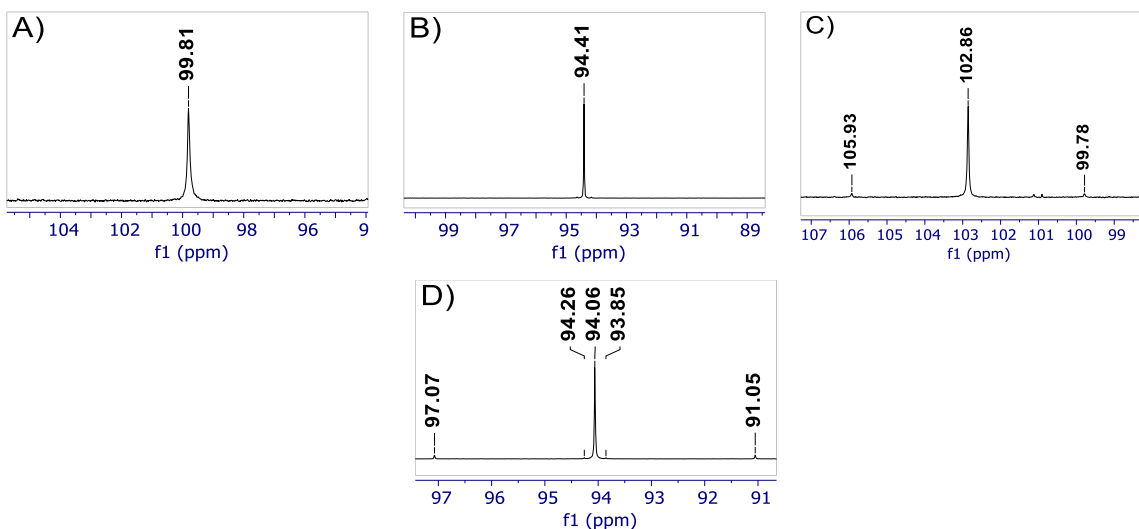


Figura 9. Espectros RMN ^{31}P (298 K, C_6D_6 , 121.65 MHz) de A) $(\text{iPr})_2(\text{S})\text{PNHC}(\text{S})(\text{NC}_5\text{H}_{10})$, B) $(\text{iPr})_2(\text{S})\text{PNHC}(\text{O})(\text{NC}_5\text{H}_{10})$, C) $(\text{iPr})_2(\text{Se})\text{PNHC}(\text{S})(\text{NC}_5\text{H}_{10})$ y D) $(\text{iPr})_2(\text{Se})\text{PNHC}(\text{O})(\text{NC}_5\text{H}_{10})$

Además de las resonancias de ^{31}P , también se obtuvo el espectro RMN ^1H para los compuestos, los cuales tuvieron características similares. Por esto, se analizará el espectro del compuesto SS mostrado en la Figura 10, y los datos de los demás estarán en la Tabla 3. En la región de campo bajo se encuentran las señales para protones cercanos a átomos desprotectores como N o P. En 5.34 ppm se encuentra un singulete que fue asignado para el protón ácido del NH, seguido de un multiplete a 3.69 ppm asociado a los H magnéticamente equivalentes del metino en el grupo isopropilo. En teoría, se esperaría para este núcleo una multiplicidad de doble de septuplete por un acoplamiento heteronuclear geminal con P ($^2J_{\text{H-P}} = 9.63$ Hz) y otro homonuclear vecinal con los protones metílicos ($^3J_{\text{H-H}} = 6.91$ Hz), sin embargo, la $^2J_{\text{H-P}}$ no es lo suficientemente grande para distinguir la multiplicidad, y así estas aparecen traslapadas. A 3.18 ppm se observa un singulete asignado a los N-(CH_2) $_2$ de la piperidina. Por otra parte, en la región de campo alto se observa a 1.36-1.17 ppm un doble de dobles, el cuál es asignado para los metilos de los ^iPr . La diferenciación observada se debe a efectos diasterotópicos, ya que los voluminosos isopropilos tendrán restringida su rotación por repulsiones estéricas entre ellos; las constantes de acoplamiento obtenidas se debían a $^3J_{\text{H-H}}$ (6.9 Hz) y $^3J_{\text{H-P}}$ (18.48-19.94 Hz) que concordaban con datos ya reportados para este tipo de estructura²⁷. Por último, el multiplete en 1.01-0.91 ppm correspondían a los demás protones de la piperidina.

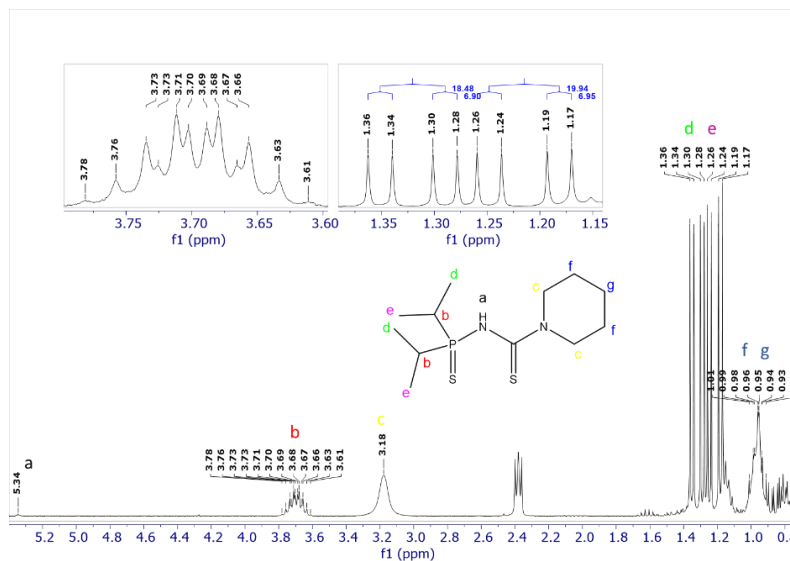


Figura 10. Espectro RMN ^1H (C_6D_6 , 298 K, 300.52 MHz) del compuesto SS.

Referido al espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$, se observan señales similares entre los espectros; así, analizando el espectro del compuesto SS se destacan las señales a campo más bajo para el carbono tiocarbonílico (177,95 ppm), a 49.86 ppm se ubican los carbonos enlazados directamente a N de la piperidina, los C de los metinos isopropílicos aparecen como un doblete a 29,67-28.91 ppm debido al acoplamiento con fósforo ($^1\text{J}_{\text{C-P}} = 57.24$ Hz). A 25.79-24.05 ppm se encuentran las dos señales para los C no enlazados a N de la piperidina. Por último, a campo más alto se encuentran dos dobletes correspondientes a los metilos del isopropilo, que respalda lo observado en protón para dos núcleos químicamente equivalentes, pero por efectos estéricos permite su diferenciación. Las constantes de acoplamiento $^2\text{J}_{\text{C-P}} = 4.37, 1.32$ Hz concuerdan con datos reportados para este mismo tipo de compuestos^{27,41}.

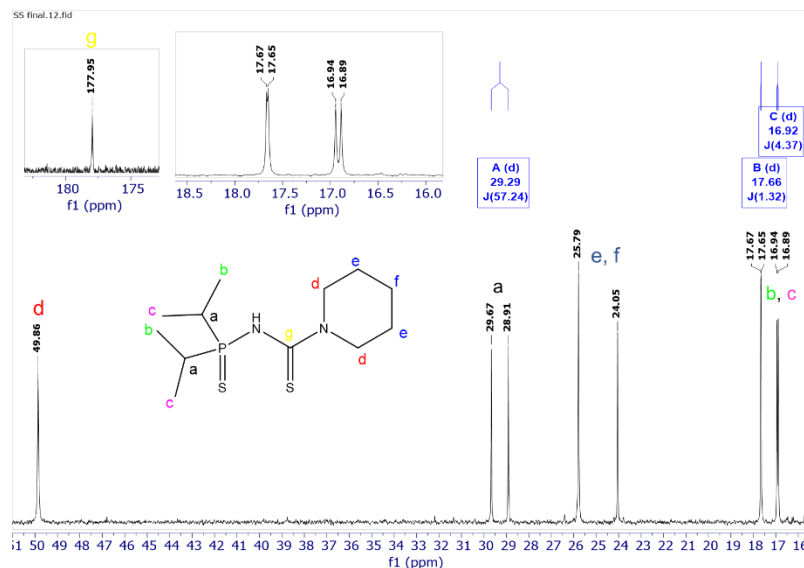
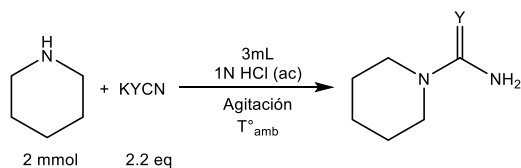


Figura 11. RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ para el compuesto SS (C_6D_6 , 298 K, 75.56 MHz).

Cabe destacar que el compuesto $i\text{Pr}_2\text{P}(\text{Te})\text{NCS}$ presentó la misma señal a 57.57 y a 64.36 ppm en el paso de la adición del tiocianato y otras señales que presumían una posible descomposición de este. Para la síntesis de compuestos dicalcogenoimidofosfinatos (PNP análogos a los PNC) con telurio, Chivers y colaboradores han destacado la complejidad de su síntesis, principalmente enfocado a la dificultad de la oxidación del fósforo con Te, y la labilidad del enlace $\text{P}=\text{Te}$ que no soportaría los pasos posteriores. Es así como Chivers y colaboradores proponen un método de síntesis en el cual forman primero el esqueleto PNP y posteriormente hacen la oxidación con telurio obteniendo el compuesto de interés⁶⁰. En este sentido, se sintetizó primero el fragmento $(i\text{Pr})_2\text{PNHC}(\text{Y})(\text{NC}_5\text{H}_{10})$ a partir de la condensación de la fosfina con la urea y tiourea. La síntesis de las últimas, se realizó según el método propuesto por Mahajan (esquema 6), en el cual se realiza una adición nucleofílica de la piperidina al cianato, y aunque en este artículo no se reportaba tal reacción con el tiocianato, la tiourea se intentó por este método sin obtener resultados positivos⁶¹.

Esquema 6. Síntesis de la urea (tio) N-sustituída.



El punto de fusión para la urea *N*-sustituída (97.8 °C) concordó con el reportado. De igual manera, el espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ evidenció las señales ya reportadas, asignando la de 158 ppm al $\text{C}=\text{O}$, 44.9 ppm carbonos “a”, 25.43 ppm y 24.13 ppm a los carbonos “b” y “c” respectivamente (Figura 12). El espectro RMN ^1H (Figura 13) también fue equivalente al reportado, asignando la señal a 5.81 ppm (s, 2H, $-\text{NH}_2$), 3.22 ppm (t, $^3\text{J}_{\text{H-H}}=6$ Hz, 4H, $^a\text{CH}_2$), 1.6-1.42 ppm (m, 6H, $^{b,c}\text{CH}_2$). Las otras señales corresponderían a agua y disolvente residual usado en la purificación (acetato de etilo).

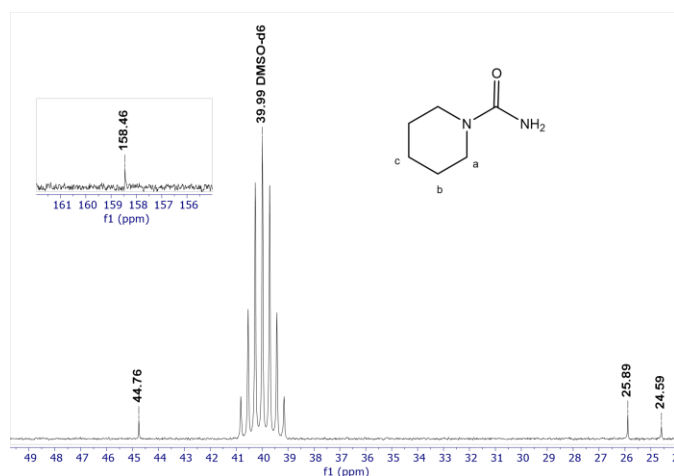


Figura 12. Espectro RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 298 K, 75.56 MHz) de $(\text{NC}_5\text{H}_{10})\text{C}(\text{O})(\text{NH}_2)$.

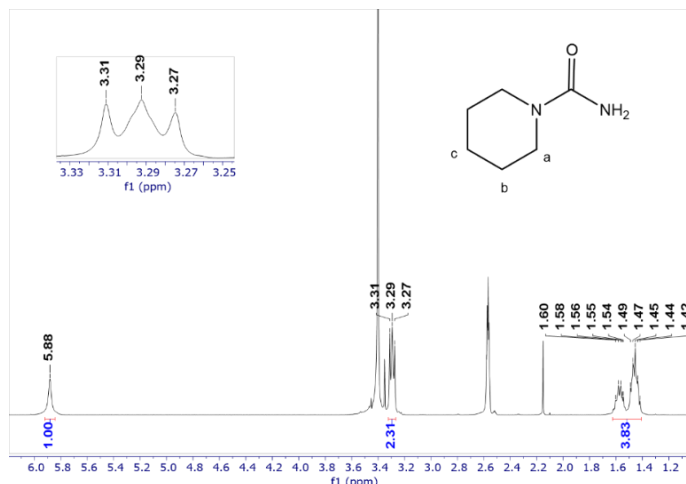


Figura 13. Espectro RMN ^1H (C_6D_6 , 298 K, 300.52 MHz) de $(\text{NC}_5\text{H}_{10})\text{C}(\text{O})(\text{NH}_2)$.

La condensación de la fosfina a la urea N-sustituída se realizó según el método propuesto por Woollins, pero con una modificación en el método de desprotonación del $-\text{NH}_2$, para el cual se utilizará una solución de sodio elemental en tolueno, con posterior adición de una solución de la fosfina en THF^{62} , obteniendo un sólido chicloso ligeramente amarillo. El espectro de RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (Figura 14) corroboró la formación del compuesto, al presentar una señal a 56.52 ppm que es característica para compuestos de ese tipo según lo reportado para el análogo $(^t\text{Bu})_2\text{PNHC}(\text{O})(\text{NMe}_2)$ ($\delta = 57.13$ ppm) 63 .

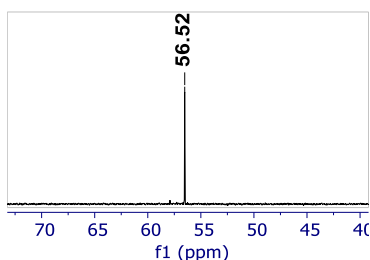


Figura 14. Espectro RMN ^{31}P (298 K, C_6D_6 , 121.65 MHz) de $(^i\text{Pr})_2\text{PNHC}(\text{O})(\text{NC}_5\text{H}_{10})$.

5.2. Compuesto de coordinación $[(\text{Me})_2\text{In}\{(^i\text{Pr})_2\text{P}(\text{S})\text{NC}(\text{S})(\text{NC}_5\text{H}_{10})\}]$

En la reacción de coordinación del compuesto In-SS se observó la formación de burbujas que dieron el primer indicio positivo de la reacción, ya que este se asociaba a la liberación de metano. Una vez se obtuvo el compuesto, se realizó una RMN ^{31}P que mostró la señal del ligante libre y otra señal intensa a campo alto. Se ha reportado que la desprotonación del nitrógeno deja la carga localizada sobre el fragmento PNC, y a su vez el desplazamiento a campo bajo de la señal de P debido a la protección causada por esta deslocalización de densidad electrónica. Compuestos $[\text{M}\{(^i\text{Pr})_2\text{P}(\text{S})\text{NC}(\text{S})(\text{NC}_5\text{H}_{10})\}]$ ($\text{M}=\text{Cd}, \text{Zn}$) muestran señales ^{31}P alrededor de 65 ppm, concordando así con el resultado mostrado en la

Figura 15, donde se observa la señal de ligante libre y otra a 65.91 ppm que respalda la presunta formación del compuesto de coordinación.

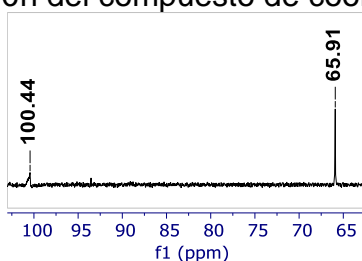


Figura 15. Espectro RMN ^{31}P (298 K, C_6D_6 , 121.65 MHz) de $[\text{In}\{(\text{iPr})_2(\text{S})\text{PNHC}(\text{S})(\text{NC}_5\text{H}_{10})\}]$.

Tabla 3. Datos desplazamiento RMN para los compuestos estudiados.

RMN Comp	^{31}P (ppm)	^1H (ppm)					^{13}C (ppm)				
	P	NH	CH $^{\text{iPr}}$	CH_3 $^{\text{iPr}}$	N- CH_2	Pip- CH_2	CH_3 $^{\text{iPr}}$	CH $^{\text{iPr}}$	N- CH_2	C-Pip	C=Y
SS	99.81	5.34 (s)	3.69 (m)	1.32, 1.21 (dd)	3.18 (s)	0.95 (m)	17.66, 16.91 (d)	29.29 (d)	49.86 (s)	25.79, 24.05 (s)	177.95 (s)
SO	94.06	4.90 (s)	2.8 (m)	1.18, 1.12 (dd)	3.29 (m)	1.51 (m)	16.97, 16.77 (d)	29.18 (d)	45.67 (s)	25.81, 24.18 (s)	153.59 (s)
SeS	102.86	5.08 (s)	3.68 (m)	1.30, 1.19 (dd)	3.26 (m)	0.99 (m)	18.33, 17.27 (d)	29.28 (d)	46.3 (s)	25.23, 23.57 (s)	178.69 (s)
SeO	92.65	5.11 (s)	3.06	1.24, 1.16 (dd)	2.81 (m)	1.00 (m)	17.84, 17.28 (d)	29.14 (d)	45.7 (s)	25.81, 24.15 (s)	153.73
Urea	-----	5.81 (s)	-----	-----	3.22 ¹ (t)	1.51 (m)	44.9	25.43	24.13	-----	158
In-SS	65.91	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

¹ ($^3\text{J}_{\text{H-H}} = 6 \text{ Hz}$).

Tabla 4. Constantes de acoplamiento para los compuestos estudiados

Compuesto	P=Se (RMN ^{31}P)	CH_3 $^{\text{iPr}}$ (RMN ^1H)		CH $^{\text{iPr}}$ (RMN ^1H)		CH $^{\text{iPr}}$ (RMN ^{13}C)	CH_3 $^{\text{iPr}}$ (RMN ^{13}C)
	$^1\text{J}_{\text{P-Se}}$ (Hz)	$^3\text{J}_{\text{H-H}}$ (Hz)	$^3\text{J}_{\text{H-P}}$ (Hz)	$^3\text{J}_{\text{H-H}}$ (Hz)	$^2\text{J}_{\text{H-P}}$ (Hz)	$^1\text{J}_{\text{C-P}}$ (Hz)	$^2\text{J}_{\text{C-P}}$ (Hz)

SS	----	6.9	6.95	18.48	19.94	6.91	9.63	57.24	1.32, 4.37
SO	----	6.94	6.94	16.38	18.36	6.89	8.73	58.27	4.00
SeS	748.15	6.90	6.91	20.56	18.83	6.91	10.33	50.1	2.30, 3.59
SeO	732.33	5.65	5.69	19.06	17.36	6.91	9.48	49.51	1.36, 3.60

6. CONCLUSIONES

Se sintetizaron los compuestos $(iPr)_2(X)PNHC(Y)(NC_5H_{10})$ ($X= S, Se; Y= S, O$) los cuales fueron confirmados por medio de la técnica de RMN ^{31}P , 1H y ^{13}C . La obtención del compuesto que incorpora Te no fue eficiente a través del proceso establecido, por lo tanto, se realizó una síntesis alternativa en la cual la condensación de la fosfina con la urea *N*-sustituída fue el paso inicial, y posteriormente se oxidó con el telurio. Aunque no se llegó a este último paso, la estructura de la fosfinamina fue confirmada por las técnicas de RMN ^{13}C y 1H . Además de esto, se llevó a cabo de coordinación del ligante SS al centro metálico de In, logrando obtener el compuesto $[(Me)_2In\{(iPr)_2P(S)NC(S)(NC_5H_{10})\}]$ según los espectros de RMN ^{31}P contrastados con datos ya reportados. El logro de los demás objetivos estuvo detenido por la situación sanitaria presentada, y hasta el punto logrado, el reto era sintetizar inicialmente los ligantes, especialmente el que involucraba Te debido al bajo carácter oxidante del Te, y no había sido estudiado hasta el momento por el grupo de investigación. Una vez esto, se proyecta coordinar los ligantes al centro metálico de In, que posteriormente serán usados como precursores unimoleculares para el depósito de películas delgadas.

REFERENCIAS.

1. Gao MR, Xu YF, Jiang J, Yu SH. Nanostructured metal chalcogenides: Synthesis, modification, and applications in energy conversion and storage devices. *Chemical Society Reviews*. 2013;42(7):2986-3017.
2. Knapp CE, Carmalt CJ. Solution based CVD of main group materials. *Chemical Society Reviews*. 2016;45(4):1036-1064.
3. Yang Z, Hao J. Recent Progress in 2D Layered III – VI Semiconductors and their Heterostructures for Optoelectronic Device Applications. *Adv Mater Technol*. 2019;4(8):1-24.
4. Kou L, Du A, Ma Y, Liao T, Chen C. Charging assisted structural phase transitions in monolayer InSe. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2017;19:22502-22508.
5. Garje SS, Copsy MC, Afzaal M, O'Brien P, Chivers T. Aerosol-assisted chemical vapour deposition of indium telluride thin films from $\{In(\mu-Te)[N(iPr)_2P(S)Te_2]\}_3$. *Journal of Materials Chemistry*. 2006;16(46):4542-4547.
6. Pfenning B. *Principles of Inorganic Chemistry*. Primera Ed. (Wiley, ed.); 2015.

7. Yang MD, Hu CH, Tong SC, et al. Structural and optical characteristics of γ - In_2Se_3 nanorods grown on Si substrates. *Journal of Nanomaterials*. 2011;2011:1-5.
8. Huang W, Gan L, Li H, Ma Y, Zhai T. 2D Layered Group-III A Metal Chalcogenides: Synthesis, Properties and Applications in Electronics and Optoelectronics. *Cryst Eng Comm*. 2016;18:3968-3984.
9. Hao Q, Yi H, Su H, et al. Phase Identification and Strong Second Harmonic Generation in Pure ϵ - InSe and Its Alloys. *Nano Letters*. 2019;19:2634-2640.
10. Jie W, Chen X, Li D, et al. Layer-Dependent Nonlinear Optical Properties and Stability of Non-Centrosymmetric Modification in Few-Layer GaSe Sheets. *Angewandte Chemie (International ed in English)*. 2015;54:1185-1189.
11. Nicholson ED. The Ancient Craft of Gold Beating. *Gold Bulletin*. 1979;12(4):161-166.
12. Seshan K. *Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques: Principles, Methods, Equipment and Applications*. 2a ed. (Noyes Publications, ed.). Noyes Publications; 2002.
13. Freund B, Suresh S. *Thin Film Materials: Stress, Defect Formation and Surface Evolution*. 1a ed. (Cambridge University Press, ed.). Cambridge University Press; 2004.
14. Afzaal M, O'Brien P. Precursor Chemistry - Main Group Metal Chalcogenides. In: *Comprehensive Inorganic Chemistry II: From Elements to Applications*. Vol 1. 2nd ed. Elsevier Ltd.; 2013:1001-1020.
15. Frey H, Khan HR. *Handbook of Thin-Film Technology*. 1a ed. (Springer, ed.). Springer; 2015.
16. Ohring M. *Materials Science of Thin Films: Deposition and Structure*. 2a ed. (Academic Press, ed.). Academic Press; 2002.
17. Park J-H, Surdashaan T. *Chemical Vapor Deposition*. (International A, ed.); 2001.
18. Hou X, Choy KL. Processing and applications of aerosol-assisted chemical vapor deposition. *Chemical Vapor Deposition*. 2006;12(10):583-596.
19. Tahir AA, Upul Wijayantha KG, Saremi-Yarahmadi S, Mazhar M, McKee V. Nanostructured α - Fe_2O_3 thin films for photoelectrochemical hydrogen generation. *Chemistry of Materials*. 2009;21(16):3763-3772.
20. Nirmal Peiris TA, Ghanizadeh S, Jayathilake DSY, et al. Aerosol-assisted fabrication of tin-doped indium oxide ceramic thin films from nanoparticle suspensions. *Journal of Materials Chemistry C*. 2016;4(24):5739-5746.
21. Cumberland SL, Hanif KM, Javier A, et al. Inorganic Clusters as Single-Source Precursors for Preparation of CdSe , ZnSe , and CdSe/ZnS Nanomaterials. *Chemistry of Materials*. 2002;(14):1576-1584.
22. Malik MA, Afzaal M, O'Brien P. Precursor chemistry for main group elements in semiconducting materials. *Chemical Reviews*. 2010;110(7):4417-4446.
23. Gleizes A. MOCVD of chalcogenides, pnictides, and heterometallic compounds from single-source molecule precursors. *Chemical Vapor Deposition*. 2000;6(4):155-173.
24. Mcelwee-white L. Design of precursors for the CVD of inorganic thin films. *Dalton Transactions*. Published online 2006:5327-5333.

25. Bchir OJ, Green KM, Ajmera HM, et al. Tungsten allylimido complexes $\text{Cl}_4(\text{RCN})\text{W}(\text{NC}_3\text{H}_5)$ as single-source CVD precursors for WN_xC_y thin films. Correlation of precursor fragmentation to film properties. *Journal of the American Chemical Society*. 2005;127(21):7825-7833.
26. Majumdar A, Bogdanowicz R, Mukherjee S, Hippler R. Role of nitrogen in optical and electrical band gaps of hydrogenated/hydrogen free carbon nitride film. *Thin Solid Films*. 2013;527:151-157.
27. García-Montalvo V, Rojas-Montoya ID, Flores-Romero V, et al. Zinc(II) and cadmium(II) complexes, $[\text{M}(\text{iPr}_2\text{P}(\text{X})\text{NC}(\text{Y})\text{NC}_5\text{H}_{10-\text{K}^2-\text{X},\text{Y}})_2]$ (X and y = O, S), as single source precursors for metal sulfide thin films. *New Journal of Chemistry*. 2020;44(25):10367-10379.
28. Ketchemen KIY, Mlowe S, Nyamen LD, Ndifon PT, Revaprasadu N, Brien PO. CdS thin films deposition by AACVD: effect of precursor type, decomposition temperature and solvent. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2018;29(17):14462-14470.
29. Zeng X, Pramana SS, Batabyal SK, Mhaisalkar SG, Chen X, Jinesh KB. Low temperature synthesis of wurtzite zinc sulfide (ZnS) thin films by chemical spray pyrolysis. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2013;15(18):6763-6768.
30. Jones AC, Hitchman ML. *Chemical Vapour Deposition: Precursors, Processes and Applications*. 1a ed. (Royal Society of Chemistry, ed.); 2009.
31. Nomura R, Inazawa S, Kanaya K, Matsuda H. Thermal decomposition of butylindium thiolates and preparation of indium sulfide powders. *Applied Organometallic Chemistry*. 1989;3:195-197.
32. Konishi K, Matsuda H, Nomura R. Single-source organometallic chemical vapour deposition process for sulphide thin films: introduction of a new organometallic precursor ${}^n\text{BuIn}(\text{SiPr})_2$ and preparation of In_2S_3 thin films. *Thin Solid Films*. 1991;198:339-345.
33. Bochmann M. Metal Chalcogenide Materials: Chalcogenolato Complexes as "Single-Source" Precursors. *Chemical Vapor Deposition*. 1996;2(3):85-96.
34. Ehsan MA, Peiris TAN, Wijayantha KGU, et al. Development of molecular precursors for deposition of indium sulphide thin film electrodes for photoelectrochemical applications. *Dalton Transactions*. 2013;42(30):10919-10928.
35. Khan MD, Malik MA, Revaprasadu N. Progress in selenium based metal-organic precursors for main group and transition metal selenide thin films and nanomaterials. *Coordination Chemistry Reviews*. 2019;388:24-47.
36. Keys A, Bott SG, Barron AR. MOCVD growth of gallium sulfide using di-tert-butyl gallium dithiocarbamate precursors: Formation of a metastable phase of GaS. *Chemistry of Materials*. 1999;11(12):3578-3587.
37. Masikane S, Mcnaughten P, Lewis D, et al. Important phase control of indium sulfide nanomaterials by choice of indium (III) xanthate precursor and thermolysis temperature. *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2019;(10):1421-1432.
38. Park J, Afzaal M, Helliwell M, Malik MA, O'Brien P, Raftery J. Chemical Vapor Deposition of Indium Selenide and Gallium Selenide Thin Films from

- Mixed Alkyl/Dialkylselenophosphorylamides. *Chemistry of Materials*. 2003;15(14):4205-4210.
39. Afzaal M, Crouch D, O'Brien P, Park J. Metal-organic chemical vapor deposition of β - In_2S_3 thin Films using a single-source approach. *Journal of Materials science: Materials in Electronics*. 2003;14:555-557.
 40. Mahboob S, Malik SN, Haider N, Nguyen CQ, Malik MA, O'Brien P. Deposition of binary, ternary and quaternary metal selenide thin films from diisopropylselenophosphinato-metal precursors. *Journal of Crystal Growth*. 2014;394:39-48.
 41. Flores Romero V. Síntesis de compuestos de coordinación de Ga(III) con ligantes tipo pnc, como precursores de una sola fuente de materiales. Published online 2018.
 42. Oyetunde T, Afzaal M, Vincent MA, O'Brien P. Aerosol-assisted CVD of cadmium diselenoimidodiphosphate and formation of a new $\text{iPr}_2\text{N}_2\text{P}^{3+}$ ion supported by combined DFT and mass spectrometric studies. *Dalton Transactions*. 2016;45(46):18603-18609.
 43. Ly TQ, Woollins JD. Bidentate organophosphorus ligands formed via P-N bond formation: Synthesis and coordination chemistry. *Coordination Chemistry Reviews*. 1998;176(1):451-481.
 44. Rojas-Montoya ID, Santana-Silva A, García-Montalvo V, Muñoz-Hernández MÁ, Rivera M. N-(Chalcogen)phosphorylated (chalcogen)ureas of zinc and cadmium(II): SSPs for group 12-16 thin films. *New Journal of Chemistry*. 2014;38(10):4702-4710.
 45. Safin DA, Mdluli PS, Revaprasadu N, et al. Nanoparticles and thin films of silver from complexes of derivatives of N-(diisopropylthiophosphoryl) thioureas. *Chemistry of Materials*. 2009;21(18):4233-4240.
 46. Babashkina MG, Safin DA, Robeyns K, Garcia Y. A neutral 1D coordination polymer constructed from the Nill complex of the n-phosphorylated thiourea $\text{PhNHC(S)NHP(O)(OPh)}_2$ and pyrazine: A single-source precursor for nickel nanoparticles. *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2015;2015(7):1160-1166.
 47. Sokolov F, Brusko V, Zabirotov N, Cherkasov R. Acylamidophosphinates: Structure, Properties and Complexation Towards Main Group Metal Cations. *Current Organic Chemistry*. 2005;10(1):27-42.
 48. Trush VA, Gubina KE, Amirkhanov VM, Swiatek-kozlowska J, Domasevitch K V. Spectroscopic and crystal structure data of the alkali-, thallium (I) and onic-salts of dimethyl-N-trichloroacetylamidophosphate. *Polyhedron*. 2005;24:1007-1014.
 49. Cordero B, Gómez V, Platero-Prats AE, et al. Covalent radii revisited. *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions*. 2008;(21):2832-2838.
 50. Marquardt C, Hegen O, Kahoun T, Scheer M. Oxidation of Substituted Phosphanylboranes with Chalcogens. *Chemistry - A European Journal*. 2017;23(18):4397-4404.
 51. Naktode K, Gupta AS Das, Kundu AA, et al. Functionalisation of Imidazolin-2-imine to Corresponding Phosphinamine, Chalcogenide (O, S, Se, Te), and Borane Compounds. *Australian Journal of Chemistry*. 2015;(68):127-136.

52. Münchenberg J, Thönnessen H, Jones PG, Schmutzler R. Synthese von Organylphosphonigsäure-N-(NN', N'', N''-tetramethyl) guanidinid- fluoriden und ihre Reaktion mit Chalkogenen und Triphenylmethylazid; Darstellung und Charakterisierung von Organylchalkogeno- und Phenyltriphenylmethylimino-phosphons. *Verlag der Zeitschrift für Naturforschung*. 1996;(51 b):1150-1160.
53. Jan V, Novotny J, Komorovsky S, Straka M, Kaupp M, Marek R. Relativistic Heavy-Neighbor-Atom Effects on NMR Shifts: Concepts and Trends Across the Periodic Table. *Chemical Reviews*. 2020;120:7065-7103.
54. Kamalov RM, Zimin MG, Pudovik AN. Isothiocyanates of Phosphorus Acids, N-Phosphorylated Thiocarbamates and Thioureas. *Russian Chemical Reviews*. 1985;54(12):1210-1226.
55. Goryunov EI, Molchanova GN, Goryunova IB, et al. Catalytic synthesis of phosphoryl isocyanates. *Russian Chemical Bulletin*. 2005;54(11):2626-2628.
56. Reed AE, Ragué Schleyer P Von. Chemical Bonding in Hypervalent Molecules. The Dominance of Ionic Bonding and Negative Hyperconjugation over d-Orbital Participation. *Journal of the American Chemical Society*. 1990;112(4):1434-1445.
57. Alabugin I V., dos Passos Gomes G, Abdo MA. Hyperconjugation. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*. 2019;9(2):1-66.
58. Milton HL, Wheatley M V., Slawin AMZ, Woollins JD. Synthesis and coordination of 2-diphenylphosphinopicolinamide. *Polyhedron*. 2004;23(18):3211-3220.
59. Cupertino D, Birdsall D, Slawin A, Woollins D. The preparation and coordination chemistry of $iPr_2P(E)NHP(E')Pr_2$ (E, E'=Se; E=Se, E'=S; E=S, E'=O; E,E'=O). *Inorganica Chimica Acta*. 1999;3:1-7.
60. Chivers T, Briand G, Parvez M. A New Approach to Metalated Imido and Amido Tellurophosphoranes. *Angewandte Chemie - International Edition*. 2002;41(18):3468-3470.
61. Tiwari L, Kumar V, Kumar B, Mahajan D. A practically simple, catalyst free and scalable synthesis of: N-substituted ureas in water. *RSC Advances*. 2018;8(38):21585-21595.
62. Ly TQ, Slawin AMZ, Woollins JD. Synthesis and coordination chemistry of $RC(E)NHPh_2$ (E=O or S; R=H₂N, Ph, or Py) X-ray structure of $[Pt\{H_2NC(S)NHPh_2\}_2]_2Cl \cdot 0.5 MeOH$. *Polyhedron*. 1999;18:1761-1766.
63. Chaykovskaya AA, Pinchuk AM, Tolmachev AA, Shishkin O V. Intramolecular Cyclization of N-Arylphosphinimidic Isocyanates – Novel Approach to a 4a, 8a-Dihydro-1, 3, 2λ5-benzodiazaphosphinin-4 (3H)-one System. *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2008;4:3348-3352.