

Under the loupe of solid-state chemistry: a brief introduction to the carbodiimide/cyanamide family

BAJO LA LUPA DE LA QUÍMICA DEL ESTADO SÓLIDO: UNA BREVE INTRODUCCIÓN A LA FAMILIA DE LAS CARBODIIMIDAS/CIANAMIDAS:

Hicham Bourakhouadar^a

Las cianamidas y carbodiimidias de metales son un grupo interesante de compuestos inorgánicos dentro de la química del estado sólido. Se han estudiado ampliamente en los últimos años y se han conseguido preparar compuestos de este tipo con metales de todos los grupos: alcalinos, alcalinotérreos, del bloque p, de transición y con tierras raras. Este trabajo es una introducción a esta familia de compuestos en el que se describe las formas de cristalización, los métodos de síntesis y algunas de las aplicaciones potenciales en baterías de ion litio o de ion sodio, así como posibles diodos emisores de luz y como materiales fotoluminiscentes.

Palabras clave: Carbodiimidias, cianamidas, baterías de iones de litio y de sodio, diodos emisores de luz, fotoluminiscencia

Metal cyanamides and carbodiimides are an exciting group of compounds in solid state chemistry. They have been widely studied in recent years, and a large number of compounds have been reported that now incorporate alkali, alkaline earth, main group, transition, and rare earth metals. This work is an introduction to this family, in which we describe the forms of crystallization, methods of synthesis and some of their reported and potential applications in Li-Ion & Na-Ion batteries, as light-emitting diodes and photoluminescent materials.

Keywords: Carbodiimides, cyanamides, Li-Ion & Na-Ion batteries, Light emitting diodes, photoluminescence

Recibido: 4 de agosto de 2023

Aceptado en forma final: 02 de noviembre de 2023

Cómo citar este artículo:

Bourakhouadar, H. "Bajo la lupa de la química del estado sólido: una breve introducción a la familia de las carbodiimidias/cianamidas", *Revista de Química*, 2023, 37(2), 2-10

DOI: <https://doi.org/10.18800/quimica.202302.001>

^a Institute of Inorganic Chemistry, RWTH Aachen University, 52056 Aachen, Germany

 <https://orcid.org/0009-0004-0811-1132>

hicham.bourakhouadar@ac.rwth-aachen.de



INTRODUCCIÓN

El Premio Nobel de Química de 2019 otorgado a Goodenough, Whittingham y Yoshino por desarrollar baterías de iones de litio puede considerarse un reconocimiento por dominar los aspectos básicos de la química del estado sólido.¹ Las baterías de iones de litio se basan en óxidos razonablemente simples, como LiMnO_2 o LiCoO_2 , que fueron el tema de cientos de artículos básicos sobre química del estado sólido mucho antes de la concesión del premio Nobel.² Los óxidos de metales no solo son críticos para las baterías, muchos materiales ópticos, dieléctricos y magnéticos son también óxidos de metales y son el corazón de muchos aparatos que se utilizan hoy en día (desde los condensadores utilizados en todas las computadoras hasta los materiales que se usan como matrices en los láseres). Los óxidos contienen el ion O^{2-} , que es razonablemente esférico, conectando entre sí otros iones metálicos, también esféricos. Aunque esto puede dar lugar a una gran cantidad de posibles estructuras cristalinas, el número de posibilidades aumenta cuando este anión esférico se reemplaza por un ion poliatómico no esférico como el cianuro (CN^-), la dicianamida $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$, la tricitanometanida $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$ y un largo etcétera de iones no esféricos. Con el aumento de las posibilidades estructurales, también aumenta el potencial para el descubrimiento de nuevos materiales o la mejora de los actuales. Este artículo se centra en las cianamidas y sus parientes, las carbodiimidias.

La historia de las carbodiimidias comenzó hace un siglo con el descubrimiento de la carbodiimida de calcio CaNCN ,⁵ un derivado inorgánico de la cianamida molecular H_2NCN .⁶ Muchos años después, en 1962, N. Vannerberg logró elucidar su estructura cristalina.⁷ La investigación de compuestos que contenían la unidad triatómica NCN^{2-} comenzó mucho después, en 1994 con un artículo de Schnick et al., quien sintetizó y proporcionó datos estructurales y espectroscópicos de los compuestos binarios MgNCN , SrNCN y BaNCN ;⁸ esto estimuló la investigación en el tema y no tardaron en sintetizarse muchos compuestos iónicos con composiciones binarias, ternarias y cuaternarias. En estos compuestos, la unidad NCN puede adoptar dos formas distintas: la forma simétrica de carbodiimida o la asimétrica de cianamida (Figura 1). Es difícil predecir con precisión qué unidad NCN^{2-} puede estar presente en el producto final de una síntesis. El principio de dureza HSAB (*Hard-Soft-Acid-Base*, o “ácidos y bases duros y blandos”) es el único enfoque que ha tenido un éxito relativo hasta ahora.⁹ La idea es que los cationes duros (difíciles de polarizar) prefieren reaccionar con aniones duros (también difíciles de polarizar) y los cationes blandos (fáciles de polarizar) prefieren reaccionar con aniones blandos. En consecuencia, se espera que con cationes duros como el Li^+ se obtendrá la forma carbodiimida. Con cationes blandos como Pb^{2+} , se espera la forma cianamida.

Sin embargo, este tipo de predicción simple no siempre da como resultado el producto esperado. Un ejemplo bien conocido es el catión blando de mercurio, Hg^{2+} . No es sorprendente, por ello, que la cianamida de mercurio se sintetizara por primera vez en condiciones neutras y ligeramente ácidas; sin embargo, la carbodiimida de mercurio también se puede obtener en condiciones fuertemente alcalinas.^{10, 11}

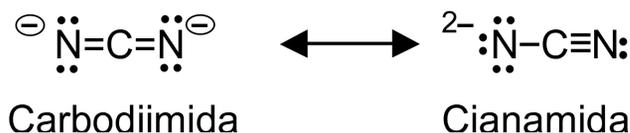


Figura 1. Aniones carbodiimida (izquierda) y cianamida (derecha).

Por otra parte, la espectroscopia infrarroja es una buena técnica que permite una diferenciación experimental entre la presencia de una cianamida o una carbodiimida. Para una carbodiimida simétrica, se espera una vibración de deformación (δ) alrededor de 650 cm^{-1} y una vibración asimétrica (ν_{as}) alrededor de 2150 cm^{-1} ; sin embargo, no se espera ninguna señal correspondiente a una vibración simétrica (ν_{s}), ya que dicho modo de vibración está prohibido en espectroscopia infrarroja para una unidad simétrica, mientras que estaría permitido para una cianamida asimétrica (se espera alrededor de 1250 cm^{-1} (Figura 2)).

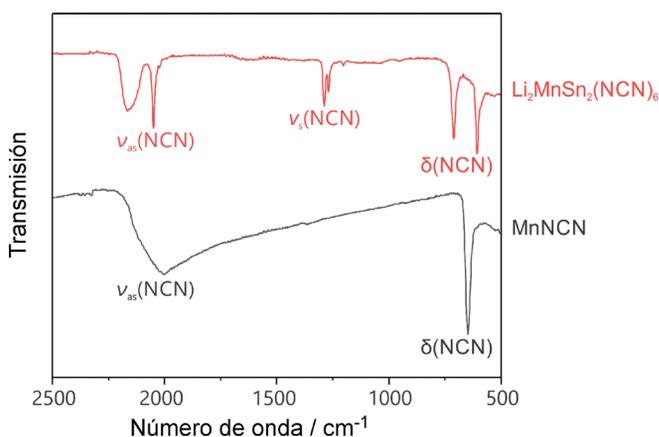


Figura 2. Espectros infrarrojos de una carbodiimida de MnNCN (abajo) y una cianamida de $\text{Li}_2\text{MnSn}_2(\text{NCN})_6$ (arriba). Imagen preparada a partir de los datos originales provistos por los autores de la referencias 12 y 13.

LAS ESTRUCTURAS CRISTALINAS

Desde un punto de vista estructural, la forma NCN presente en un compuesto puede deducirse por su entorno de coordinación. Esto se observa claramente cuando se explora el entorno de coordinación alrededor de los iones de manganeso en la MnNCN (**Figura 3 (a)**) y el de los iones de estaño, manganeso y litio en $\text{Li}_2\text{MnSn}_2(\text{NCN})_6$ (**Figura 3 (b)**). Como muestra la **Figura 3(a)**, ambos átomos de nitrógeno del grupo NCN coordinan a tres átomos de manganeso, lo que explica su forma de carbodiimida (los dos entornos son iguales, pues los dos nitrógenos del anión son equivalentes). La **Figura 3(b)**, por otro lado, muestra que cada átomo de nitrógeno tiene un entorno diferente: uno de los átomos de nitrógeno coordina a dos átomos de estaño mientras que el otro átomo de nitrógeno coordina a dos átomos de litio y a un átomo de manganeso, lo que explica su forma de cianamida. Cabe resaltar que estos dos compuestos son de gran interés no sólo por mostrar los diferentes modos de coordinación de la unidad NCN, sino porque son exponentes de los logros de la síntesis química en estado sólido. Las predicciones mecano-cuánticas de la estructura química habían indicado que el compuesto MnNCN sería inestable, por lo que su síntesis no tuvo éxito hasta que se llevaron a cabo cuidadosas reacciones de metátesis que dieron como resultado la primera carbodiimida de un metal de transición magnético, abriendo nuevas posibilidades de síntesis de nuevas series de compuestos magnéticos.¹⁴ El $\text{Li}_2\text{MnSn}_2(\text{NCN})_6$, por otro lado, es el primer ejemplo de cianamidas de metales de transición no binarios que se descubre, lo cual destaca la flexibilidad del anión NCN^{2-} para formar nuevas estructuras.¹³

Muchos compuestos pseudo-binarios MNCN con M = Mg, Ca, Sr, Cd y Mn cristalizan en una estructura de tipo [NaCl],^{7,8,12,15} pero existen también algunos compuestos MNCN binarios con M = Fe, Co y Ni que adoptan preferentemente una estructura tipo [NiAs].^{16,17} La diferencia entre las estructuras

tipo [NiAs] y [NaCl] radica en el apilamiento de los aniones, que es hexagonal para la [NiAs], con un orden de apilamiento ABAB..., y cúbico para [NaCl], con un orden de apilamiento ABCABC.... En ambos casos los cationes ocupan los huecos octaédricos (**Figura 4**).

La deducción de las estructuras cristalinas de las carbodiimidas binarias han permitido resaltar una fuerte similitud entre ellas y sus correspondientes equivalentes calcogénicos (óxidos, sulfuros) binarios. De hecho, las estructuras distorsionadas observadas en los compuestos MnNCN y FeNCN se pueden derivar, haciendo un simple intercambio iónico, de la estructura original de tipo [NaCl] del MnO y de la estructura de tipo [NiAs] del FeS, respectivamente. La **Figura 5** destaca el efecto de sustituir aniones O^{2-} por el ion NCN^{2-} en la estructura tipo [corindón] del Cr_2O_3 para obtener una estructura extendida de $\text{Cr}^{2+}(\text{NCN})_3$. Esta última estructura se considera como derivada de la estructura [NiAs] en la cual 2/3 de los sitios octaédricos están ocupados en cada capa y el resto son vacantes atómicas ordenadas.¹⁸

SÍNTESIS FÁCILES

Anteriormente, se indicó que las predicciones teóricas indicaban que las carbodiimidas de algunos iones de metales de transición serían inestables, lo cual, en principio, impone limitaciones para su síntesis, pues las rutas convencionales suelen dar lugar a los compuestos estables, no a los inestables. Como regla general, la síntesis de óxidos termodinámicamente estables puede conseguirse usando métodos cerámicos tradicionales a temperaturas suficientemente altas, que requieren escalas de tiempo largas (o el uso de fundentes para tener un estado líquido) para acelerar las velocidades de reacción intrínsecamente lentas que ocurren en estado sólido. El uso de altas temperaturas, sin embargo, genera un problema ya que esta limita el descubrimiento de compuestos metaestables y termolábiles

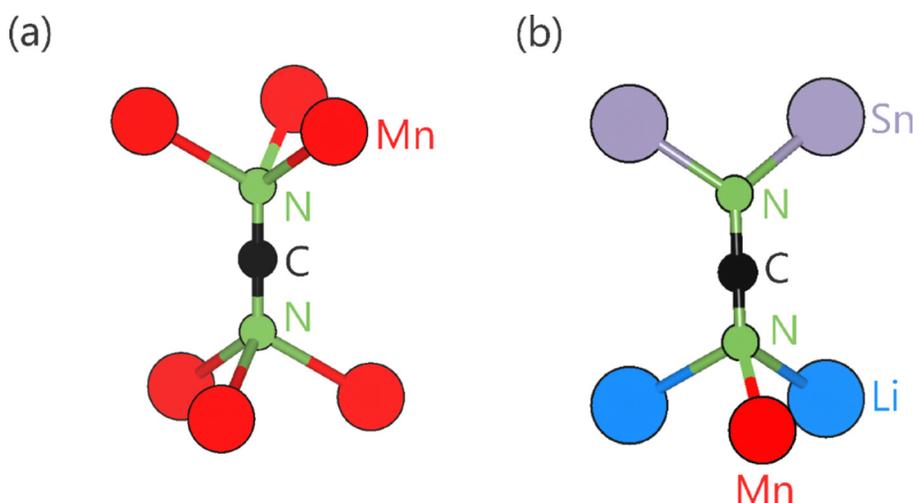


Figura 3. Entorno de coordinación de la unidad NCN con la forma de carbodiimidas en el MnNCN (a) así como la forma cianamida en el compuesto cuaternario $\text{Li}_2\text{MnSn}_2(\text{NCN})_6$. Imágenes creadas con el software VESTA (referencia 35) empleando la información cristalográfica de las referencias 12 y 13.

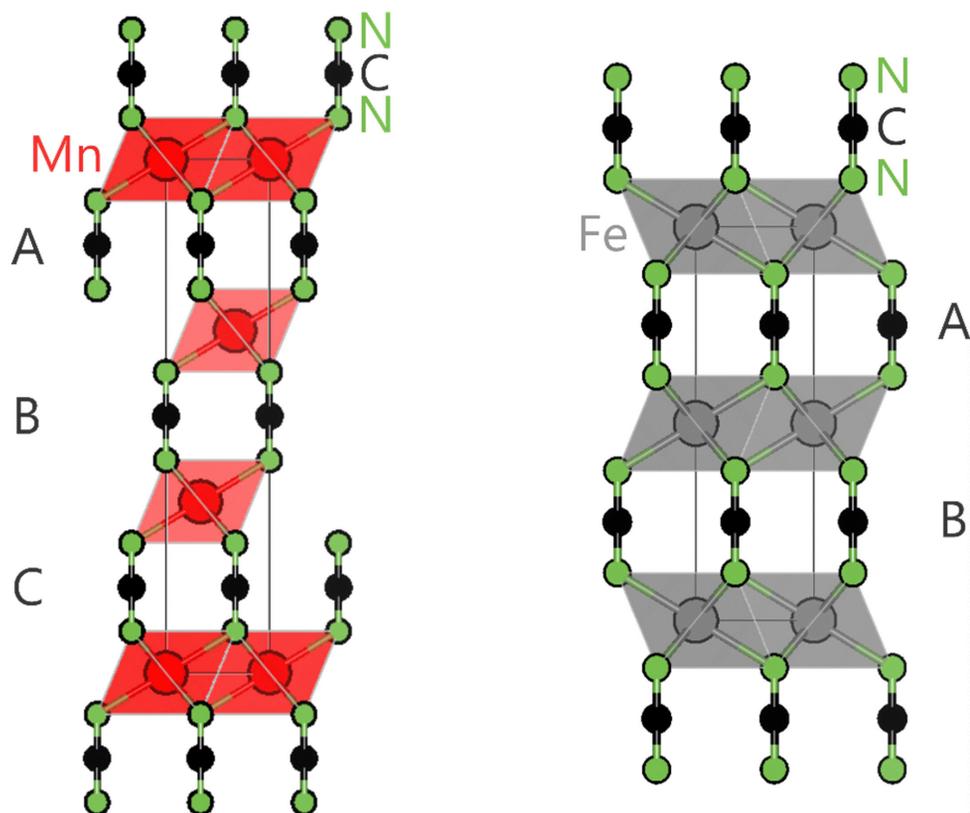
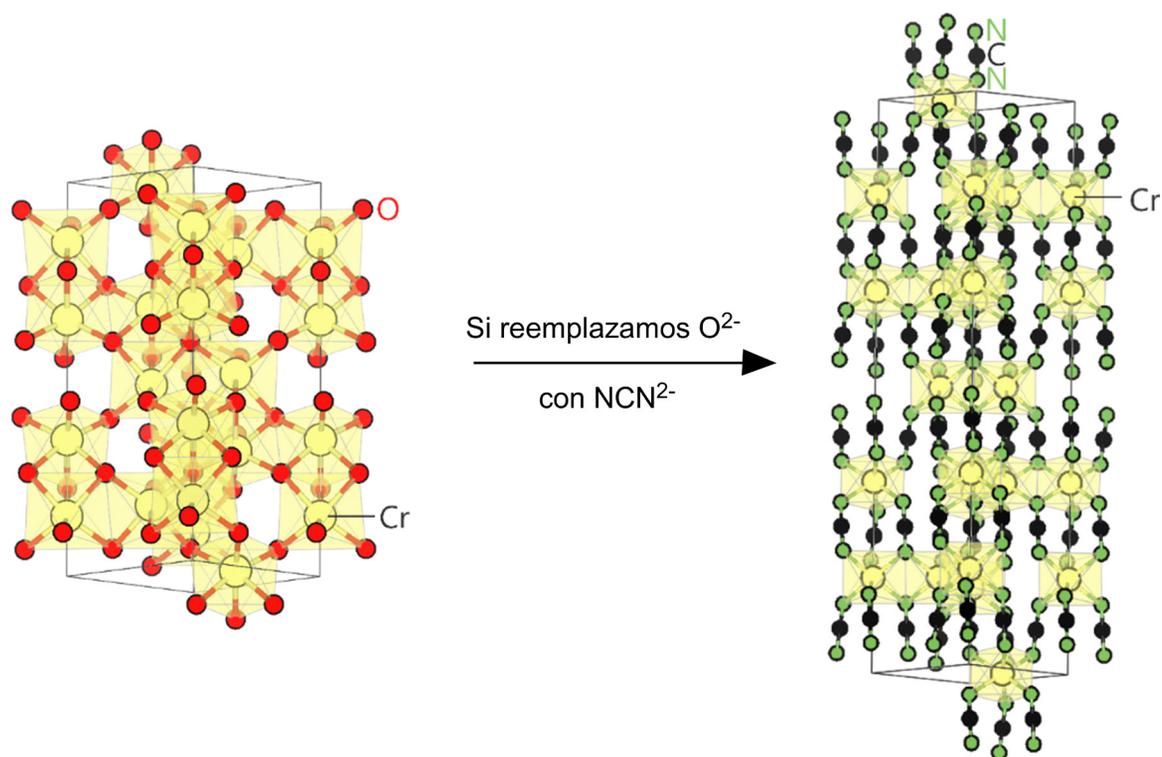


Figura 4 (izquierda). Estructuras cristalinas de carbodiimidas metálicas MNCN binarias. (a) Tipo [NaCl] en MnNCN y (b) tipo [NiAs] en FeNCN. Imágenes creadas con el software Vesta (referencia 35) utilizando los datos cristalinos de las referencias 12 y 16.

Figura 5 (abajo). Relación entre las estructuras cristalinas del $\text{Cr}_2(\text{NCN})_3$ (que tiene una estructura tipo corindón con grupo espacial $R3c$) y su óxido análogo Cr_2O_3 . Imágenes creadas con el software Vesta (referencia 35) utilizando los datos cristalinos de la referencia 18.



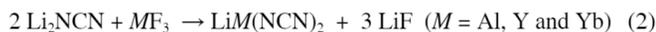
como las carbodiimidas y las cianamidas, que podrían calcinarse.¹⁹ Es por esto que se requieren métodos de síntesis alternativos.

Las reacciones acuosas a temperatura ambiente, así como la reacción de metátesis en estado sólido (SSM, *Solid State Metatesis*) en condiciones más suaves, han demostrado ser alternativas útiles para superar este desafío. La metátesis en estado sólido es una reacción que se desarrolla muy rápido y aprovecha la energía intrínseca de los reactivos para promover el intercambio iónico, lo que conduce al producto objetivo y a una sal como coproducto. Esto se ejemplifica en la **reacción (1)**, en la que la alta estabilidad de la sal de cloruro de zinc desplaza la reacción hacia la derecha.^{12,20}

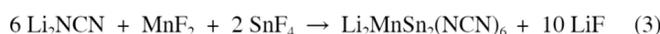


Además de los compuestos binarios MNCN, el método SSM ha permitido ampliar la familia de las cianamidas y carbodiimidas a compuestos ternarios y cuaternarios ((**reacciones 2 y 3**, respectivamente)).^{13,21}

(compuesto ternario)



(compuesto cuaternario)



La familia ternaria está creciendo rápidamente y ya se han conseguido preparar miembros con composiciones $\text{AB}(\text{NCN})_2$ y $\text{A}_2\text{B}(\text{NCN})_3$ que presentan estructuras en capas con una secuencia alterna de cationes y aniones, derivados de la estructura tipo [NiAs]. Entre ellos, muchos, como el $\text{LiM}(\text{NCN})_2$ con $M = \text{Al, In, Y}$ o Yb y $\text{NaSc}(\text{NCN})_2$, cristalizan de manera similar en una estructura ortorrómbica (grupo espacial Pbcn), tal como se muestra en la **Figura 6**.^{21,22,23}

Es importante señalar que la estructura final de la carbodiimida y cianamida preparada depende del tamaño y tipo de los iones presentes. Por ejemplo, para una composición $\text{A}_2\text{B}(\text{NCN})_3$, donde $A = \text{Li}$ y Na , se pueden distinguir dos formas cristalinas diferentes dependiendo de B : una forma ortorrómbica (grupo espacial Pnna) para las sustancias $\text{A}_2\text{B}(\text{NCN})_3$ y una estructura romboédrica (grupo espacial $\text{R}\bar{3}c$) para las fases $\text{Li}_2\text{M}(\text{NCN})_3$ ($M = \text{Zr}$ y Hf).²⁴

LAS POSIBILIDADES ESTRUCTURALES SE MULTIPLICAN CON EL USO DE LA UNIDAD NCN

Un principio básico de la química del estado sólido es la relación estructura-propiedad: las propiedades suelen estar relacionadas con la estructura de la sustancia. Aquí es donde la unidad NCN juega un papel importante. A diferencia de los óxidos, la unidad de cianamida, al no ser esférica, ofrece una flexibilidad adicional: puede colocarse verticalmente, alineada con la dirección de apilamiento (**Figura 7a**), o puede inclinarse considerablemente respecto a la dirección de apilamiento, como se observa en el compuesto cuaternario $\text{A}_2\text{MnSn}_2(\text{NCN})_6$ (**Figura 7b**). En este caso, debido al estado de oxidación del estaño se crean vacantes en su posición,

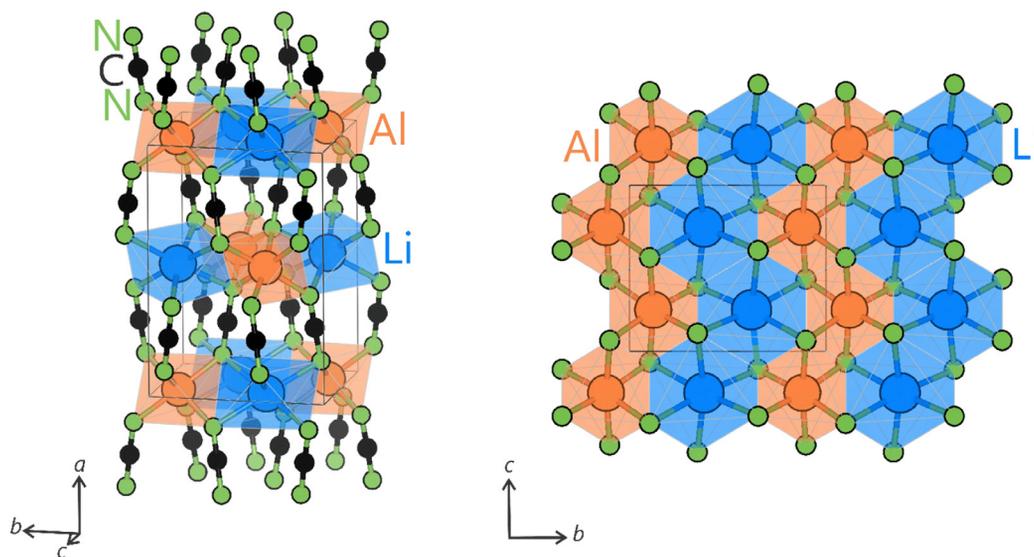


Figura 6. Estructura cristalina del $\text{LiAl}(\text{NCN})_2$. (a) Vista general y (b) esquema de ordenamiento de cationes Al^{3+} y Li^+ en el plano (en azul los octaedros de LiN_6 y en naranja los de AlN_6). Imágenes creadas con el software Vesta utilizando los datos cristalinos de la referencia 21.

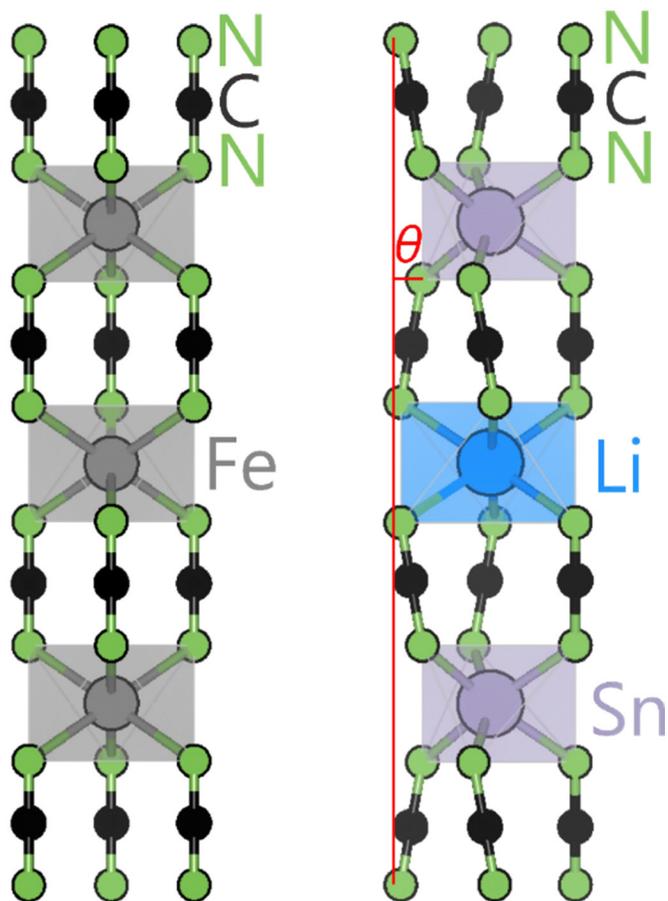
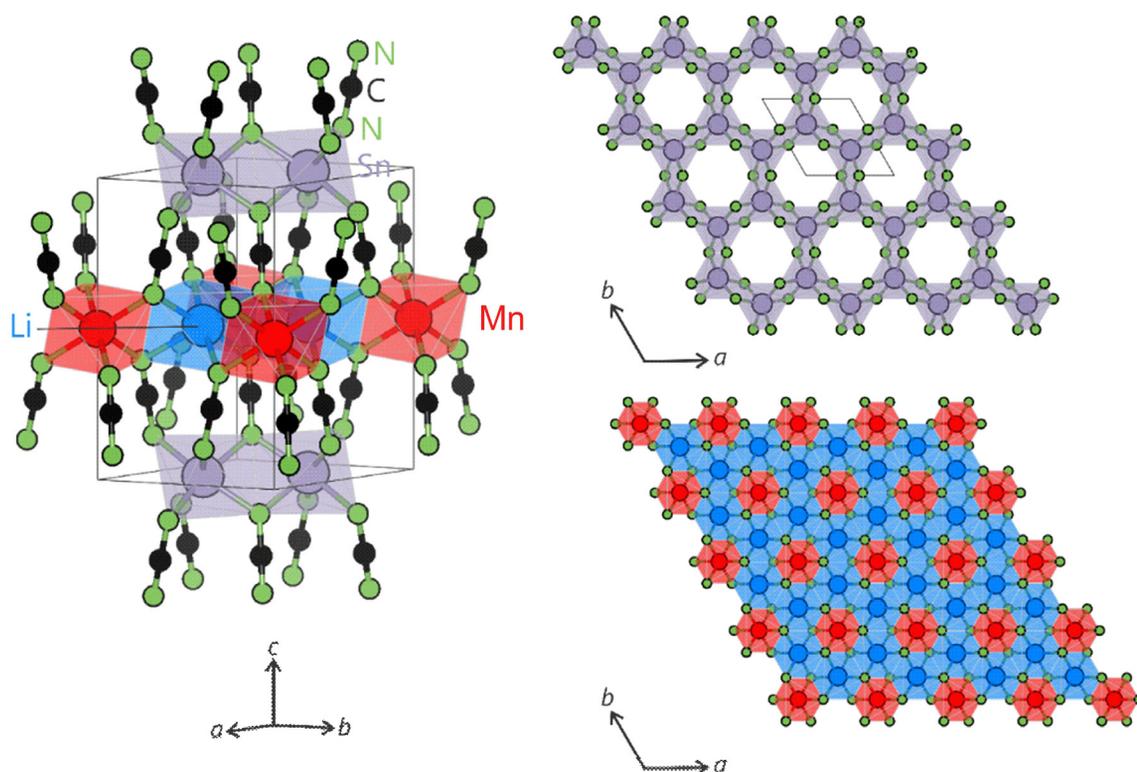


Figura 7. Diferentes formas de orientación de la unidad NCN. (a) Alineación de NCN en la dirección de apilamiento en el compuesto FeNCN; (b) orientación inclinada de NCN respecto de la dirección de apilamiento en el compuesto $\text{Li}_2\text{MnSn}_2(\text{NCN})_6$. Imágenes creadas con el software Vesta utilizando los datos cristalinicos de las referencias 13 y 16.

Figura 8. (a) Estructura cristalina del compuesto cuaternario $\text{Li}_2\text{MnSn}_2(\text{NCN})_6$ con simetría $P\bar{3}1m$. Capas alternadas (b) con patrón hexagonal de octaedros de SnN_6 y (c) capas completamente ocupadas de octaedros de MnN_6 y LiN_6 . Imágenes creadas con el software VESTA empleando la información cristalográfica de la referencia 13.



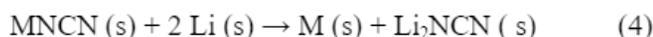
por lo que la estructura se interpreta como formada por capas de $[A_2Mn(NCN)_3]^{2-}$ alternadas a las capas de estaño que contienen las vacantes.

El ordenamiento de capas observado en los compuestos $A_2MnSn_2(NCN)_6$ (la estructura completa para cuando $A=Li$ se muestra en la **Figura 8**) no se ha encontrado en otros compuestos similares. La posibilidad de inclinación de la unidad NCN, que no es posible en los óxidos debido a que es un ion esférico, da lugar a un tipo de estructura novedoso que no se observa en la química de los óxidos, lo cual amplía las posibilidades de encontrar nuevas propiedades y abre la puerta a nuevas aplicaciones en el futuro.¹³ Pero esta no es la única diferencia: en comparación con sus análogos óxidos, las carbodiimidias tienen un mayor grado de covalencia, lo que también les confiere propiedades únicas y las hace muy prometedoras para una variedad de aplicaciones prácticas.

LAS APLICACIONES POTENCIALES MÁS PROMETEDORAS DE LAS CARBODIIMIDAS Y CIANAMIDAS

Materiales para ánodos de baterías de iones litio y sodio

La energía es la fuerza impulsora constante detrás de una sociedad sostenible y las baterías son uno de los dispositivos más convenientes para utilizar la energía de manera efectiva. Las baterías recargables de iones de litio utilizadas hoy en día en dispositivos electrónicos portátiles y en vehículos eléctricos han cambiado significativamente nuestra forma de vida moderna. Sin embargo, siempre hay margen de mejora para estas baterías, especialmente para sus ánodos: es necesario desarrollar nuevos materiales para usarlos como electrodo negativo fabricados a partir de elementos asequibles y abundantes, con un rendimiento electroquímico mejorado en comparación con los ánodos de grafito tradicionales.²⁵ Recientemente, se ha reportado evidencia de actividad electroquímica en carbodiimidias de metales de transición con MNCN con $M = Cr, Mn, Zn$ y Fe .^{12,16,18} Estos nuevos materiales de electrodos dan lugar a la **reacción de intercambio (4)** y superan en rendimiento a los electrodos de referencia como el grafito o carbono endurecido, dos electrodos ampliamente usados.



Es de especial interés el compuesto con $M= Fe$, como el $FeNCN$, que ha demostrado ser un posible electrodo negativo muy eficiente para baterías de ion litio o ion sodio.^{26,27}

Propiedades Luminiscentes

Los materiales inorgánicos como los óxidos, los nitruros y los calcogenuros se utilizan como estructuras anfitrionas de iones luminiscentes para la fabricación de fósforos (materiales luminiscentes).^{28,29} Entre los iones luminiscentes comunes (también llamados centros activadores) se encuentran el Ce^{3+} , Tb^{3+} , $Eu^{2+/3+}$ y $Mn^{2+/4+}$. La emisión de luz por parte de esos centros de activación depende de la intensidad del campo cristalino de las matrices anfitrionas.^{30,31}

Dentro de la búsqueda de nuevas matrices anfitrionas para iones luminiscentes que puedan dar lugar a nuevas fuentes de luz se han investigado también las propiedades fotoluminiscentes de numerosas carbodiimidias de tierras raras (RE, de "rare earth") que han sido dopadas con iones luminiscentes. Estos estudios han permitido observar que los compuestos $RE_2(NCN)_3:Ln$ donde $RE = Y, Gd, Lu$ y $Ln = Ce, Eu, Tb$ exhiben interesantes propiedades de luminiscencia.³² Por ejemplo, la banda máxima de emisión del $Gd_2(NCN)_3:Ce$, muestra un color de luminiscencia ámbar y está ligeramente desplazado hacia el rojo en comparación con el material de diodo emisor de luz más utilizado, el $Y_3Al_5O_{12}:Ce$.³² También se ha encontrado luminiscencia naranja en la cianamida de estroncio $SrNCN$ dopada con europio (II), Eu^{2+} (**Figura 9**) y emisión roja en la carbodiimida de calcio dopada con manganeso $CaNCN: Mn^{2+}$ a temperatura ambiente.^{33,34} Estos resultados se resumen en la **tabla 1**.

Tabla 1. Algunas matrices basadas en cianamidas y carbodiimidias para su uso como materiales anfitriones. Se incluyen su dopantes y colores emitidos

Matriz anfitriona	Dopante	Color de luz	Referencia
$Gd_2(NCN)_3$	Ce^{3+}	Ámbar	29
$SrNCN$	Eu^{2+}	Naranja	33
$CaNCN$	Mn^{2+}	Rojo	34

CONCLUSIÓN

El desarrollo de la química del estado sólido con el fin de encontrar nuevas aplicaciones requiere conseguir nuevos compuestos con estructuras nuevas que conduzcan a propiedades novedosas. En este breve artículo, se ha demostrado que, aunque la familia de compuestos de carbodiimidias y cianamidas muestran muchas similitudes con la conocida familia de óxidos, también muestran características distintivas que resultan del uso de la unidad

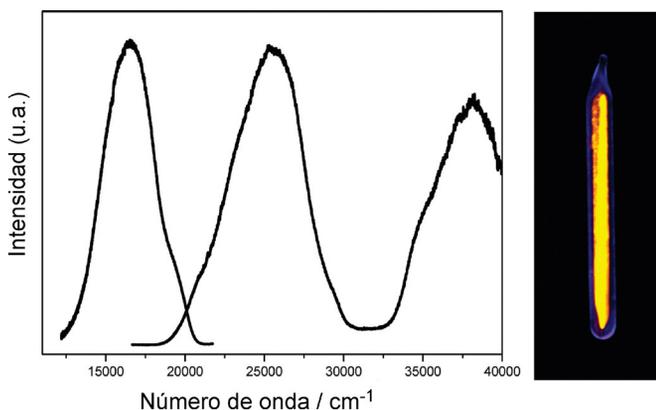


Figura 9. Espectros de emisión y excitación de SrNCN:Eu²⁺. (a) (izquierda) Espectro de emisión, $\lambda_{em} = 700$ nm (14285 cm⁻¹) y (a) (derecha) de excitación a $\lambda_{ex} = 427$ nm (23405 cm⁻¹). (b) Luminiscencia naranja bajo fotoexcitación. Adaptado con permiso de Krings, M. Montana, G. Dronskowski, R. y Wickleder, C. α -SrNCN:Eu²⁺ – A Novel Efficient Orange-Emitting Phosphor. *Chemistry of Materials* 2011 23 (7), 1694-1699. Copyright © 2011, American Chemical Society.

triatómica NCN. Las nuevas posibilidades de inclinación de esta unidad conducen a estructuras y propiedades únicas. Las aplicaciones potenciales y los beneficios prometedores de los compuestos con esta estructura discutidos en este texto resaltan la importancia de su estudio.

AGRADECIMIENTOS

A Juan Pablo Medina por el apoyo en la traducción del texto original.

REFERENCIAS

- Kamat, P.V. Lithium-Ion Batteries and Beyond: Celebrating the 2019 Nobel Prize in Chemistry—A Virtual Issue. *ACS Energy Letters*. **2019**, 4, 2757–2759.
- Lyu, Y.; Wu, X.; Wang, K.; Feng, Z.; Cheng, T.; Liu, Y.; Wang, M.; Chen, R.; Xu, L.; Zhou, J.; Lu, Y. and Guo B. An Overview on the Advances of LiCoO₂ Cathodes for Lithium-Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.* **2021**, 11, 2000982.
- Armstrong, A.R. & Bruce, P.G. Synthesis of layered LiMnO₂ as an electrode for rechargeable lithium batteries. *Nature*. **1996**, 381.
- Vitins, G. and West, K. Lithium Intercalation into Layered LiMnO₂. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144, 2587.
- Franck, H.; Heimann H. Zur Chemie des Kalkstickstoffs II. Das Gleichgewicht der Reaktion CaC₃ + N₂ \rightleftharpoons CaNCN + C. *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* **1927**, 33, 469 – 475.
- Christ, C. L. X-ray crystallography of cyanamide, H₂NCN, *Acta Crystallogr.* **1951**, 4, 77.
- Vannerberg, N. G. The Crystal Structure of Calcium Cyanamide. *Acta Chem. Scand.* **1962**, 2263–2266.
- Berger, U.; Schnick, W. Syntheses, crystal structures, and vibrational spectroscopic properties of MgNCN, SrNCN, and BaNCN. *J. Alloys Compd.* **1994**, 179–184.
- Pearson, R. G. Chemical Hardness; Wiley-VCH: Weinheim, New York, 1997.
- Becker, M.; Jansen, M. Synthese und Charakterisierung von Quecksilbercyanamid. *Z. Anorg Allg. Chem.* **2000**, 626 (7), 1639–1641.
- Liu, X.; Müller, P.; Kroll, P.; Dronskowski, R. Synthesis, structure determination, and quantum-chemical characterization of an alternate HgNCN polymorph. *Inorg. Chem.* **2002**, 41 (16), 4259–4265.
- Liu, X.; Krott, M.; M., P.; Hu, C.; L., H.; Dronskowski, R. Synthesis, crystal structure, and properties of MnNCN, the first carbodiimide of a magnetic transition metal. *Inorg. Chem.* **2005**, 44 (9), 3001–3003.
- Corkett, A. J.; Dronskowski, R. A new tilt and an old twist on the nickel arsenide structure-type: synthesis and characterization of the quaternary transition-metal cyanamides A₂MnSn₃(NCN)₆ (A = Li and Na). *Dalton transactions*. **2019**, 48 (40), 15029-15035.
- Launay, M. and Dronskowski, R. "A Theoretical Study on the Existence and Structures of Some Hypothetical First-Row Transition-Metal M(NCN) Compounds" *Z. Naturforschung B.* **2005**, 60, 4, 437-448.
- Baldinozzi, G.; Malinowska, B.; Rakib, M.; Durand, G. Crystal structure and characterization of cadmium cyanamide. *J. Mater. Chem.* **2002**, 12(2), 268–272.
- Liu, X.; Stork, L.; Speldrich, M.; Lueken, H.; Dronskowski, R. FeNCN and Fe(NCNH)₂: synthesis, structure, and magnetic properties of a nitrogen-based pseudo-oxide and -hydroxide of divalent iron. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 15 (7), 1558–1561.
- Krott, M.; Liu, X.; Fokwa, B. P. T.; Speldrich, M.; Lueken, H.; Dronskowski, R. Synthesis, crystal-structure determination and magnetic properties of two new transition-metal carbodiimides: CoNCN and NiNCN. *Inorg. Chem.* **2007**, 46 (6), 2204–2207.
- Sterri, K.; Besson, C.; Houben, A.; Jacobs, P. Hoelzel, M.; Dronskowski, R. Cr₂(NCN)₃, a ferromagnetic carbodiimide with an unusual two-step magnetic transition. *New J. Chem.* **2016**, 40 (12), 10512–10519.
- Gibson, K.; Ströbele, M.; Blaschkowski, B.; Glaser J.; Weisser, M.; Srinivasan, R.; Kolb, H.-J.; Meyer, H.-J. Solid State Metathesis Reactions in Various Applications. *Z. Anorg Allg. Chem.* **2003**, 629, 1863–1870.
- Meyer, H.-J. Solid state metathesis reactions as a conceptual tool in the synthesis of new materials. *Dalton Transactions*. **2010**, 39, 5973–5982.
- Kubus, M.; Heinicke, R.; Ströbele, M.; Enseling, D.; Jüstel, T.; Meyer, H.-J. Synthesis of new structurally related cyanamide compounds LiM(NCN)₂ where M is Al³⁺, In³⁺ or Yb³⁺. *Mater. Res. Bull.* **2015**, 62, 37–41.
- Unverfehrt, L.; Ströbele, M.; Meyer, H.-J. Synthesis and Crystal Structure of LiY(NCN)₂, Having a Structure Related to That of NiAs. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.* **2013**, 639 (1), 22–24.
- Corkett, A. J.; Chen, K.; Dronskowski R. It's All in the (Cyanamide) Tilt: Synthesis and Structure of NaSc(NCN)₂. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 2596–2602.
- Dolabdjian, K.; Castro, C.; Meyer, H.-J. Layered Carbodiimides A₂M(NCN)₃ with Tetravalent Cations M = Sn, Zr, and Hf. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 14, 1624–1630.
- Fukuda, K.; Kikuya, K.; Isono, K.; Yoshio M. Foliated natural graphite as the anode material for rechargeable lithium-ion cells. *J. Power Sources*. **1997**, (69), 165–168.
- Sougrati, M. T.; Darwiche, A.; Liu, X.; Mahmoud, A.; Hermann, R. P.; Jouen, S.; Monconduit, L.; Dronskowski, R. and Stievano, L. Transition-Metal Carbodiimides as Molecular Negative Electrode Materials for Lithium- and Sodium-Ion Batteries with Excellent Cycling Properties. *Angewandte Chemie International Edition.* **2016**,

- 55, 5090–5095.
27. Sougrati, M. T.; Arayamparambil, J.J.; Liu, X.; Mann, M.; Slabon, A.; Stievano, L. and Dronskowski, R. Carbodiimides as energy materials: which directions for a reasonable future? *Dalton Transaction*. **2018**, 47, 10827.
 28. Lin, C.C. and Liu R.-S. Advances in Phosphors for Light-emitting Diodes. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, 2, 1268–1277.
 29. Duan C.J.; Delsing A.C.A.; Hintzen H.T.; Lumin J. Red emission from Mn²⁺ on a tetrahedral site in MgSiN₂, *Journal of Luminescence*. **2009**, 129, 645–649.
 30. Shinde, K.N.; Dhoble, S.J.; Swart, H.C.; Park, K. Phosphate Phosphors for Solid-State Lighting, *Springer*. **1995**.
 31. Blasse, G.; Grabmaier, B.C.; Luminescent Materials, Springer, Berlin, Heidelberg, **1941**.
 32. Glaser, J.; Unverfehrt, L.; Bettentrup, H.; Heymann, G.; Huppertz, H.; Jüstel, T.; Meyer, H.-J. Crystal Structures, Phase-Transition, and Photoluminescence of Rare Earth Carbodiimides. *Inorganic Chemistry*. **2008**, 47 (22), 10455-10460.
 33. Krings, M.; Giuseppe, M.; Dronskowski R.; and Wickleder, C. α -SrNCN:Eu²⁺ – A Novel Efficient Orange-Emitting Phosphor. *Chemistry of Materials*. **2011**, 23(7), 1694–1699.
 34. Kubus, M.; Castro, C.; Enseling, D.; Jüstel, T. Room temperature red emitting carbodiimide compound Ca(NCN):Mn²⁺. *Optical Materials*. **2016** (59) 0925-3467.
 35. Momma, K. y Izumi, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, *J. Appl. Crystallogr.*, **2011**, 44, 1272-1276.

BIBLIOGRAFÍA ESENCIAL

Meyer, H.-J. Solid state metathesis reactions as a conceptual tool in the synthesis of new materials. *Dalton Transactions*. **2010**, 39, 5973–5982. --> To understand the solid-state metathesis and its importance for carbodiimides.

Corkett, A.J.; Dronskowski, R. A new tilt and an old twist on the nickel arsenide structure-type: synthesis and characterization of the quaternary transition-metal cyanamides A₂MnSn₂(NCN)₆ (A = Li and Na). *Dalton transactions*. **2019**, 48 (40), 15029-15035. --> To understand the versatility of the NCN compound.

Pöttgen, R.; Corkett, Alex J.; and Dronskowski, R. NiAs-derived cyanamide (carbodiimide) structures – a group-theoretical view. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*. **2023**. 238, 95-103. --> To understand how it is all related, structurally.