

СИНТЕЗ ТИОМОЧЕВИННО-АЦЕТАТНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ СВИНЦА

В. Н. Семенов¹, В. А. Карнушина¹, Н. М. Овечкина²

¹ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Воронеж

²ГБОУ ВПО «Воронежский государственный медицинский университет», Воронеж

Поступила в редакцию 03.02.2016 г.

Аннотация. Представлены результаты исследования образцов тиомочевинных координационных соединений, полученных из водных растворов $Pb(CH_3COO)_2$ и N_2H_4CS с различным соотношением исходных компонентов. На основании построенных спектров поглощения и данных, полученных при осуществлении элементного микроанализа исследуемых образцов, был определен состав образующихся соединений и выяснено влияние концентрации тиомочевины и условий осаждения на структуру комплексных соединений.

Ключевые слова: тиомочевина, ацетат свинца, координационные соединения, комплексообразование, спектры поглощения, элементный микроанализ.

Abstract: The results of examination of samples thiourea coordination compounds obtained from aqueous solutions of $Pb(CH_3COO)_2$ and N_2H_4CS with different ratios of initial components are presented. The composition of the produced compounds and elucidated the effect of concentration of thiourea and of deposition conditions on the structure of complex compounds was determined on the basis of absorption spectra and data obtained by carrying out elemental microanalysis of the samples.

Keywords: thiourea, lead acetate, coordination compounds, complexation, absorption spectra, elemental microanalysis.

Интерес к комплексам свинца с тиомочевинной связан с возможностью синтеза на их основе в результате их термического распада полупроводниковых пленок сульфида свинца. В настоящее время среди способов получения сульфидов наибольший интерес представляет собой метод химического осаждения из водных растворов [1] с использованием в качестве сульфидизирующего агента тиомочевины. Было выявлено [2], что процесс осаждения сульфида свинца методом пиролиза аэрозолей протекает через стадию образования промежуточного тиомочевинного комплекса, во внутренней сфере которого начинают формироваться фрагменты сульфида свинца. Модифицируя внутреннюю координационную сферу тиомочевинных координационных соединений

(ТКС), можно управлять составом и свойствами полупроводниковых пленок сульфида свинца [3].

Основной особенностью рассматриваемых процессов является то обстоятельство, что взаимодействие металлов с сульфидизирующим агентом начинается уже в растворе и состоит в образовании ТКС. Именно термическая деструкция тиомочевинных комплексов приводит к образованию сульфидов металлов как в случае получения индивидуальных сульфидов, так и в случае получения на их основе твердых растворов. В настоящее время установлено, что такой механизм образования сульфидов имеет место для целого ряда *s*-, *p*- и *d*-металлов, способных к комплексообразованию с тиомочевинной [2].

Целью данной работы являлось изучение процессов комплексообразования и состава координационных соединений, образующихся при вза-

имодействии в водных растворах ацетата свинца с тиомочевинной (ТМ) с различным соотношением концентраций этих компонентов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение ТКС проводили по следующей методике: готовили шесть водных растворов $Pb(CH_3COO)_2$ по 100 мл с концентрацией 0,5 моль/л; в первый раствор добавляли 3,8 г N_2H_4CS , во второй – 7,6 г, в третий – 11,4 г, в четвертый – 15,2 г, в пятый – 19,0 г, в шестой – 1,9 г, что по отношению исходных концентраций $C_{Pb(CH_3COO)_2} : C_{N_2H_4CS}$ составило 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5 и 2:1. Затем каждый из приготовленных растворов с осадком пропускали через фильтр для получения образуемого комплексного соединения. После высушивания образцов проводили ИК-спектроскопические исследования полученных ТКС, а также образцов, выделенных в результате выпаривания растворителя из водных растворов на основе $Pb(CH_3COO)_2$ (0,1 моль/л) и N_2H_4CS со следующими соотношениями концентраций компонентов в них: 1:3 и 1:4.

Спектры поглощения приготовленных образцов снимали на Фурье-спектрометре Vertex 70 в диапазоне частот 400-3900 cm^{-1} . Полученные ИК-спектры были расшифрованы в соответствии с частотами колебаний свободной тиомочевинной и ацетат-иона.

Элементный микроанализ порошкообразных образцов на основе ацетата свинца и тиомочевинной осуществлялся с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6510LV по принципу электронно-зондового микроанализа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для изучения процесса комплексообразования применялся метод ИК-спектроскопии, с помощью которого экспериментально были изучены колебательные спектры молекул, что позволило установить характер атомных группировок и получить данные о содержании функциональных групп.

ИК-спектры соединений полученных осадков из водных растворов $Pb(CH_3COO)_2 - N_2H_4CS$ с различным соотношением компонентов, представлены в табл.1. и на рис.1.

ИК-спектроскопия твердых координационных соединений, осажденных из соли уксуснокислого свинца и тиомочевинной, подтверждает, что во всех случаях образуются тиомочевинные комплексы. Смещение полос валентных колебаний связей C-N и N-H в высокочастотную область, а связи C-S – в низкочастотную подтверждает координацию N_2H_4CS через атом серы, поскольку прочность связи C-S уменьшается за счет связывания свинца с серой, а вследствие перераспределения электронной плотности прочность связей C-N и N-H усиливается [3].

Таблица 1

Экспериментальные значения частот максимумов полос поглощения (cm^{-1}) ИК-спектров осадков, полученных из водных растворов ацетата свинца и тиомочевинной с различным соотношением компонентов

Отнесение	Максимум полосы поглощения (cm^{-1})							
	Для иона $[CH_3COO]^-$ по данным [4]	N_2H_4CS	$Pb(CH_3COO)_2 - N_2H_4CS$					
			1:1	1:2	1:3	1:4	1:5	2:1
$\nu(NH)$		3425	3425	3427	3427	3428	3438	3430
		3311	3309	3311	3312	3313	3369	3328
		3219	3218	3220	3221	3223	3239	3222
		3178	3179	3179	3181	3183	3184	–
$\delta(HNH)$		1660	1666	1674	1660	1664	1666	1662
$\delta(HNC)$	1578, B_1	1629	1631	1639	1624	1628	1637	1631
$\nu_a(CO)$		–	1548	1546	1545	1539	1537	1530
$\nu(CN)$		1469	1463	1465	1471	1469	1470	–
$\nu_s(CO)$	1413, A_1	–	1396	1393	1392	1389	1377	1361
$\nu(CN)$		1014	1016	1018	1014	1016	1016	1017
$\nu(CC)$	924, A_1	–	939	941	944	948	951	941
$\nu(CS)$		721	719	718	718	721	719	719
$\delta(OCO)$	646, A_1	–	657	659	661	664	684	656
$\nu(CS)$		613	609	598	589	592	571	563
$\delta(NCN)$		486	486	486	486	486	489	486

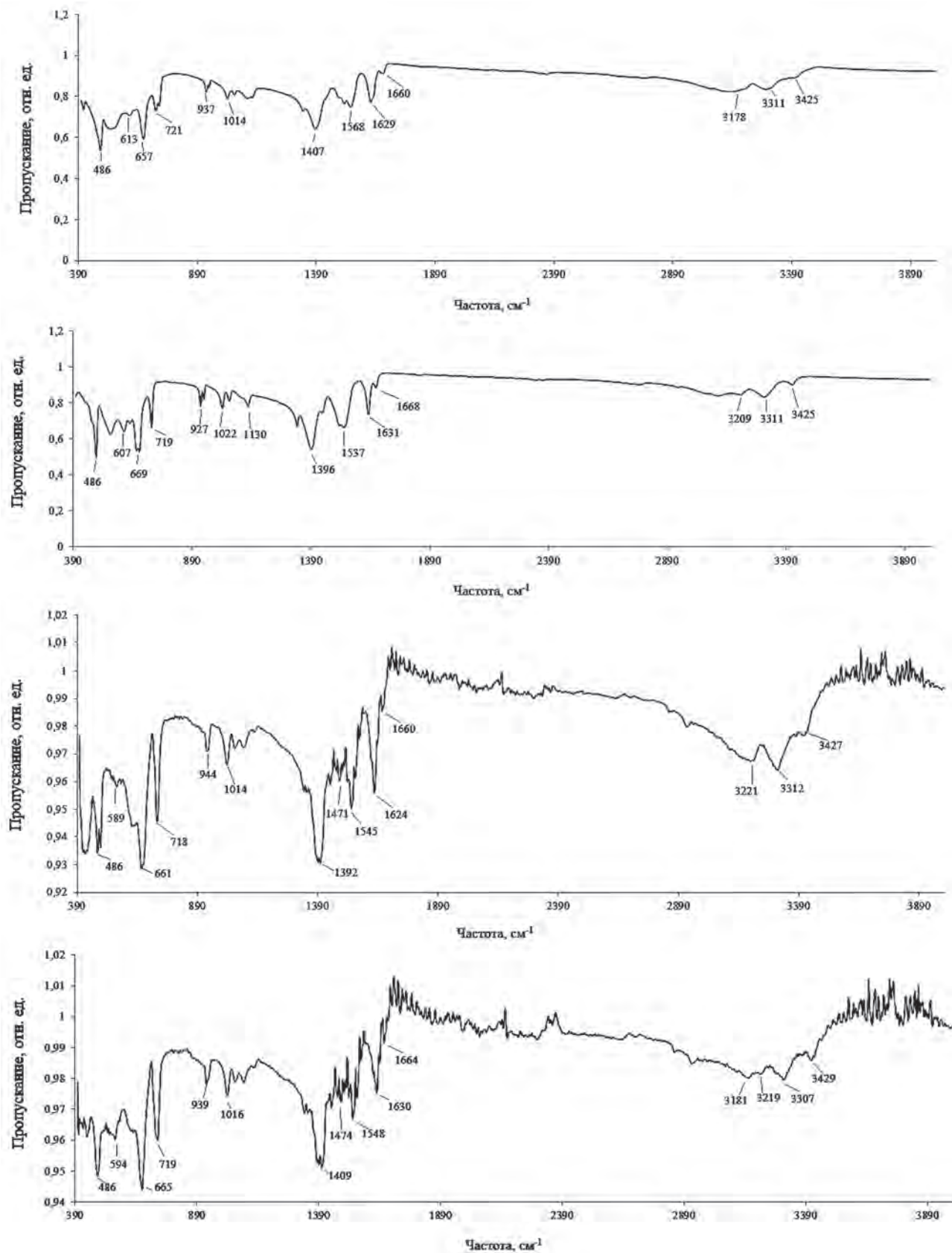


Рис. 1. ИК-спектры исследуемых образцов: N_2H_4CS (а), $Pb(CH_3COO)_2$ (б), $Pb(CH_3COO)_2:N_2H_4CS = 1:3$ (осадок (в)); образец, выделенный в результате выпаривания растворителя (г).

Таблица 2

Экспериментальные значения частот максимумов полос поглощения (см^{-1}) ИК-спектров образцов, полученных при медленном испарении растворителя из водных растворов ацетата свинца и тиомочевинны с различным соотношением компонентов

Отнесе- ние	Максимум полосы поглощения (см^{-1})			
	Для иона [CH ₃ COO] по данным [4]	N ₂ H ₄ CS	Pb(CH ₃ COO) ₂ – N ₂ H ₄ CS	
			1:3	1:4
$\nu(\text{NH})$		3425	3429	3433
		3311	3307	3309
		3219	3219	–
		3178	3181	3183
$\delta(\text{HNH})$		1660	1664	1670
$\delta(\text{HNC})$		1629	1630	1643
$\nu_a(\text{CO})$	1578, B ₁	–	1548	1552
$\nu(\text{CN})$		1469	1474	1481
$\nu_s(\text{CO})$	1413, A ₁	–	1409	1411
$\nu(\text{CN})$		1014	1016	1018
$\nu(\text{CC})$	924, A ₁	–	939	939
$\nu(\text{CS})$		721	719	719
$\delta(\text{OCO})$	646, A ₁	–	665	667
$\nu(\text{CS})$		609	594	590
$\delta(\text{NCN})$		486	486	489

Таблица 3

Элементный состав исследуемых ТКС (осадков) при различных соотношениях компонентов Pb(CH₃COO)₂ и N₂H₄CS

Соотношение концентраций Pb(CH ₃ COO) ₂ и N ₂ H ₄ CS в образце	Элементный состав ТКС, ат. %			
	Pb	C	S	N
1:1	7.1	41.6	13.4	25.4
1:2	7.3	41.7	13.7	25.9
1:3	7.0	41.8	13.7	26.2
1:4	7.2	42.1	14.4	26.4

при медленном испарении растворителя процесс напоминает осаждение сульфида свинца из координационного соединения через стадию образования промежуточного комплекса.

При расшифровке спектров поглощения исследуемых осадков, полученных путем осаждения из растворов, и образцов, выделенных в результате выпаривания растворителя, был определен состав образующегося ТКС: при соотношении

Из сопоставления частот $\nu_a(\text{CO}), \nu_s(\text{CO}), \nu(\text{CC})$ в спектрах образующихся соединений (табл. 1) с соответствующими значениями для свободного иона [CH₃COO]⁻ следует, что происходит понижение $\nu(\text{CO})$ и повышение $\nu(\text{CC})$, а это в свою очередь свидетельствует как о включение ацетат-иона во внутреннюю сферу образующегося комплекса, так и о координации этого иона через атом кислорода [4]. Если ацетат-ионы входят во внутреннюю сферу ТКС, то должны появляться колебания связей CH₃COO⁻, характерные для иона (табл. 1).

При сравнении характеристических частот в спектрах осадков (табл. 1), полученных из водных растворов Pb(CH₃COO)₂ – N₂H₄CS, было выяснено, что при повышении концентрации N₂H₄CS помимо координационного соединения осаждается и некоординированная тиомочевина, о чем свидетельствует появление в ИК-спектрах полос поглощения свободной N₂H₄CS (полосы поглощения вблизи 721 см^{-1} и 1014 см^{-1}). Наличие полос поглощения несвязанной ТМ при трех-, четырех-, пятикратном избытке N₂H₄CS указывает на то, что при таких концентрационных соотношениях образуется нейтральный комплекс [Pb(N₂H₄CS)₂(CH₃COO)₂], а избыток тиомочевинны находится в несвязанном состоянии.

Из сравнения значений частот колебаний атомов в спектре свободной тиомочевинны и образцах, полученных при медленном испарении растворителя из растворов на основе ацетата свинца и тиомочевинны (табл. 2), было выявлено, что в данном случае также образуется координационное соединение состава [Pb(N₂H₄CS)₂(CH₃COO)₂].

Результаты элементного микроанализа исследуемых образцов, представленные в табл. 3, позволяют определить количественное соотношение атомов каждого из химических элементов, входящих в состав ТКС.

Таким образом, был определен элементный состав исследуемых тиомочевинных комплексов. Из приведенных экспериментальных данных следует, что при взаимодействии в водных растворах соли ацетата свинца с тиомочевинной с различным соотношением концентраций этих компонентов образуется нейтральный комплекс состава [Pb(N₂H₄CS)₂(CH₃COO)₂].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены исследования порошкообразных образцов ТКС, полученных из водных растворов Pb(CH₃COO)₂ – N₂H₄CS с различным соотношением исходных компонентов. Было выявлено, что

компонентов 1:1 и 1:2 образуется нейтральный комплекс состава $[Pb(CH_3COO)_2(N_2H_4CS)_2]$. При дальнейшем увеличении концентрации N_2H_4CS в спектрах наблюдаются полосы свободной тиомочевины, что также свидетельствует об образовании нейтрального комплекса.

Результаты элементного микроанализа подтвердили образование нейтрального комплекса при взаимодействии ацетата свинца с тиомочевой в водных растворах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Марков В.Д. Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент / В.Д.Марков, Л.Н. Маскаева, П.Н. Иванов. – Екатеринбург: УрО РАН, 2006. – 217 с.

2. Наумов А.В. Тиомочевинные координационные соединения в процессах синтеза сульфидов металлов / А.В. Наумов, В.Н. Семенов, Е.М. Авербах // Химическая промышленность. – 2003. – Т.80, №2. – С. 17-26.

3. Семенов В.Н. Формирование пленок SnS, SnS₂ и PbS из тиомочевинных координационных соединений / В.Н. Семенов, Н.М. Овечкина // Журнал прикладной химии. – 2011. – Т. 84, Вып. 12. – С. 1950-1956.

4. Семенов В.Н. О взаимодействии солей свинца с тиомочевой при получении пленок PbS методом пульверизации / В.Н. Семенов, Е.М. Авербах, Я.А. Угай // Журнал прикладной химии. – 1980. – Т. 52, №1. – С. 30-34

*Воронежский государственный университет
Семенов В. Н., д.х.н., заведующий кафедрой
общей и неорганической химии
Тел. 8(473) 2208610
E-mail: office@chem.vsu.ru*

*Voronezh State University
Semenov V. N., doctor of chemical sciences, Head
of general and inorganic chemistry Department
Tel. 8(473) 2208610
E-mail: office@chem.vsu.ru*

*Карнушина В. А., студент кафедры общей и
неорганической химии
Тел. 8(473) 2208610
E-mail: 79803416041@yandex.ru*

*Karnushina V. A., student of general and
inorganic chemistry Department
Tel. 8(473) 2208610
E-mail: 79803416041@yandex.ru*

*Воронежский государственный медицинский
университет имени Н. Н. Бурденко
Овечкина Н. М., ассистент кафедры химии,
фармацевтический факультет
E-mail: nadezhda.ovechkina@rambler.ru*

*Voronezh State Medical University named after
N.N. Burdenko
Ovechkina N. M., assistant professor of the chair
of chemistry, Pharmaceutical Faculty
E-mail: nadezhda.ovechkina@rambler.ru*