



Краткие сообщения

Научная статья

УДК 541.49:547.496.3:546.817

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11268>

Масс-спектрометрия координационного соединения дихлородитиокарбамидсвинца (II)

М. Ю. Крысин¹, В. Н. Семенов¹, Т. В. Самофалова^{1✉}, Н. М. Овечкина²

¹ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

²ФГБОУ ВО «Воронежский государственный медицинский университет имени Н.Н. Бурденко»
ул. Студенческая, 10, Воронеж 394036, Российская Федерация

Аннотация

Координационные соединения солей свинца с тиокарбамидом представляют интерес ввиду возможности их практического применения в качестве прекурсоров при осаждении пленок сульфидов металлов. Актуальным является установление взаимосвязи между составом и строением исходных комплексных соединений и структурой формирующихся в результате их термодеструкции сульфидов. В данной работе представлены результаты исследования координационных соединений, образующихся в водном растворе хлорида свинца и тиомочевины.

Строение комплексных соединений было установлено в условиях масс-спектрометрии матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации. По данным масс-спектрометрии подтверждено формирование в растворе комплекса $[Pb((NH_2)_2CS)_2Cl_2]$, являющегося прекурсором при осаждении пленок PbS. Показано, что масс-спектрометрическая фрагментация молекулярного иона соединения $[Pb((NH_2)_2CS)_2Cl_2]$ приводит к образованию иона сульфида свинца.

Полученные данные подтверждают формирование связей «свинец-сера» во внутренней сфере координационного соединения, которые являются фрагментами кристаллической структуры будущего сульфида, образующегося при термолитическом разложении комплекса.

Ключевые слова: тиомочевинные координационные соединения, комплексообразование, сульфид свинца, масс-спектрометрия

Для цитирования: Крысин М. Ю., Семенов В. Н., Самофалова Т. В., Овечкина Н. М. Масс-спектрометрия координационного соединения дихлородитиокарбамидсвинца (II). *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(3): 462–466. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11268>

For citation: Krysin M. Yu., Semenov V. N., Samofalova T. V., Ovechkina N. M. Mass spectrometry of complex compound of dichlorodithiocarbamide lead (II). *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(3): 462–466. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11268>

✉ Самофалова Татьяна Владимировна, e-mail: TSamofalova@bk.ru

© Крысин М. Ю., Семенов В. Н., Самофалова Т. В., Овечкина Н. М., 2023



1. Введение

Актуальной проблемой современного материаловедения является поиск, разработка и усовершенствование экономичных и доступных методов осаждения полупроводниковых пленок сульфидов металлов. Образование твердой фазы сульфида может происходить при разложении тиомочевинных координационных соединений (ТКС) в водных растворах [1, 2], при термической деструкции ТКС в процессе пиролиза аэрозоля их раствора [3–6] или сгорания твердых образцов комплексов, содержащих анион-окислитель NO_3^- [7, 8].

Пиролиз аэрозоля растворов тиомочевинных координационных соединений на нагретой подложке удовлетворяет всем требованиям перечисленных выше факторов для осаждения пленок сульфидов металлов с варьируемыми свойствами [3, 4, 9]. Этот метод основан на термодеструкции тиокарбамидных комплексов, образующихся при взаимодействии катиона металла с атомом серы $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ (ТМ). Таким образом, уже в растворе начинают формироваться фрагменты сульфида ($-\text{металл-S}-$), а получающееся координационное соединение является прекурсором в процессе образования сульфида металла. Поэтому актуальным является установление взаимосвязи между составом и строением тиомочевинных комплексов, образующихся в исходном растворе, и строением формируемых таким способом сульфидов.

Ранее было изучено комплексообразование в водных растворах различных солей свинца и тиомочевины и определены области доминирования ТКС свинца, используемых для осаждения пленок PbS [10–13]. В работах [14, 15] было установлено, что при взаимодействии нитрата свинца, тиосульфата натрия и тиомочевины в водных растворах в зависимости от соотношения компонентов формируются комплексы состава $[\text{Pb}(\text{bi-S}_2\text{O}_3)(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)(\text{H}_2\text{O})]$ и $[\text{Pb}(\text{mono-S}_2\text{O}_3)(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)(\text{H}_2\text{O})]$, при термолитизе которых образуется сульфид свинца. В работе [16] с помощью квантово-химического моделирования установлена геометрия координационного соединения $[\text{Pb}((\text{NH}_2)_2\text{CS})_2(\text{mono-CH}_3\text{COO})_2]$. Целью данной работы является масс-спектрометрическое изучение термолитиза прекурсора дихлородитиокарбамидсвинца (II), образующегося в водном растворе при взаимодействии хлорида свинца и тиомочевины.

2. Экспериментальная часть

ТКС свинца синтезировали в водных растворах хлорида свинца и тиомочевины $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$. В

виде твердой фазы комплексы получали при медленном выпаривании растворителя из водных растворов 0.02 моль/л соли свинца и тиомочевины при молярных отношениях $C_{\text{Pb}^{2+}}:C_{\text{SC}(\text{NH}_2)_2}$ от 1:1 до 1:4. Для получения ТКС использовали PbCl_2 и $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ марки «ч.».

Строение синтезированных ТКС было установлено масс-спектрометрией. Спектры регистрировались на масс-спектрометре VISION 2000 (MKS Instruments, Inc.) с матричной лазерной десорбционной ионизацией импульсным азотным лазером ($\lambda = 337$ нм). В этом методе скорость десорбции превосходит скорость деструкции [17] и таким образом можно зафиксировать первичные осколочные ионы, образующиеся при фрагментации молекулярного иона комплекса. Предварительно образцы готовили в виде порошка.

3. Результаты и обсуждение

Для исследования направлений фрагментации молекулярного иона ТКС свинца была использована масс-спектрометрия в условиях матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации. Применение данного метода для установления структуры комплексов $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ оказалось более репрезентативным по сравнению с масс-спектрометрией, основанной на электронной ионизации, вследствие достаточно мягких условий ионизации [17]. Тем не менее, интенсивность пиков молекулярного иона комплекса и ряда осколочных ионов являлась невысокой (табл.).

Следует отметить, что содержание аквакомплексов в растворе незначительно, причем эти соединения образуются, в основном, с координационным числом 1 или 2. В условиях электронной ионизации эти ионы не наблюдаются [18].

Наиболее вероятными направлениями фрагментации молекулярного иона комплекса $[\text{Pb}((\text{NH}_2)_2\text{CS})_2\text{Cl}_2]$ являются первоначальное отщепление одного или двух атомов хлора с образованием ионов $\text{Pb}((\text{NH}_2)_2\text{CS})_2\text{Cl}^+$ и $\text{Pb}((\text{NH}_2)_2\text{CS})_2^+$. Дальнейший распад этих ионов происходит с выбросом молекул $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ (рис.).

Еще одним направлением фрагментации осколочного иона $\text{Pb}((\text{NH}_2)_2\text{CS})_2\text{Cl}^+$ является перегруппировка с отщеплением молекулы HCl , приводящая к иону $[\text{Pb}((\text{NH}_2)_2\text{CS})_2-\text{H}]^+$. Стабилизация последнего происходит в результате выброса диметилометана и приводит к иону PbSH^+ и, далее, к PbS^+ . Вероятно их образование обуславливает формирование пленок PbS . Осаждение слоев происходит в результате наслаивания

Таблица. Интенсивность пиков и масса ионов в условиях масс-спектрометрии матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации комплекса $[Pb((NH_2)_2CS)_2Cl_2]$

Ион	Молекулярная формула	Молекулярная масса (m/z), у.е.		Интенсивность пика, %
		Вычислено	Найдено	
$Pb((NH_2)_2CS)_2Cl_2^+$ (молекулярный ион)	$Pb(CH_4N_2S)_2Cl_2$	429.933	*	5
$Pb((NH_2)_2CS)_2Cl^+$	$Pb(CH_4N_2S)_2Cl$	394.946	395.085	20
$[Pb((NH_2)_2CS)_2-H]^+$	$Pb(CH_4N_2S)(CH_3N_2S)$	358.987	358.954	90
$[Pb((NH_2)_2CS)Cl-H]^+$	$Pb(CH_3N_2S)Cl$	317.946	317.841	25
$Pb((NH_2)_2CS)^+$	$Pb(CH_4N_2S)$	283.955	283.900	10
$[Pb((NH_2)_2CS)-H]^+$	$Pb(CH_3N_2S)$	282.977	282.957	100
$Pb(H_2O)_2^+$	$Pb(H_2O)$	243.997	*	*
$PbCl^+$	$PbCl$	242.944	*	*
$PbSH^+$	$PbSH$	240.956	240.594	8
PbS^+	PbS	239.948	*	*
$Pb(H_2O)^+$	$Pb(H_2O)$	225.986	*	*
Pb^+	Pb	207.976	*	*

* Низкая интенсивность

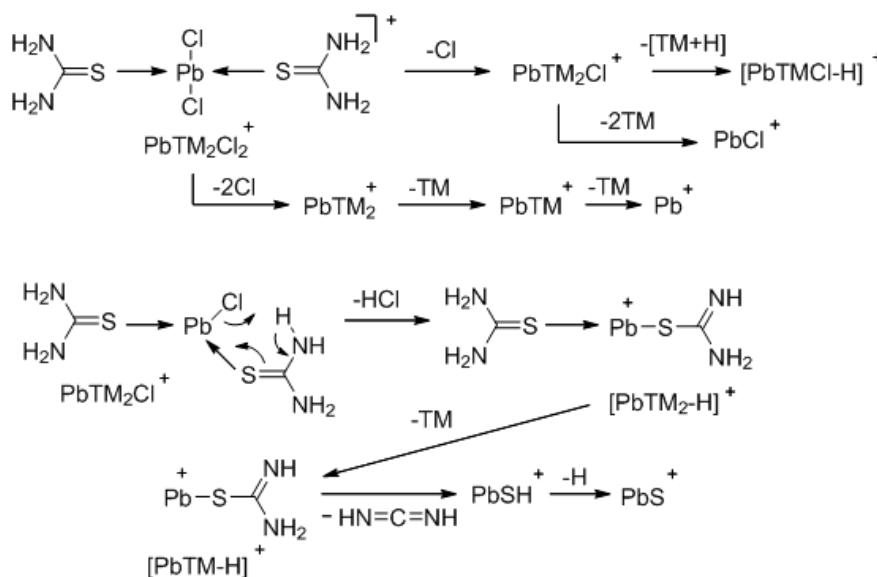


Рис. Схема масс-спектрометрической фрагментации в условиях матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации молекулярного иона комплекса $[Pb((NH_2)_2CS)_2Cl_2]$

вания этих фрагментов на поверхности подложки за счет освободившихся валентных возможностей в этих ионах.

Таким образом, в водном растворе $PbCl_2$ и $(NH_2)_2CS$ по данным масс-спектрометрии происходит образование координационного соединения, в котором $(NH_2)_2CS$ входит во внутреннюю сферу. Фрагментация этого соединения происходит с сохранением, по крайней мере, частично, ковалентной связи $Pb-S$, поэтому можно

предполагать, что при осаждении сульфидных пленок методом пиролиза аэрозоля тиомочевина выступает в роли донора серы, координируясь к иону металла уже в исходном растворе. Формирование фрагментов структуры сульфида происходит во внутренней сфере координационного соединения, при термическом разложении которого на нагретой подложке формируется слой PbS .

4. Заключение

По данным масс-спектрометрии подтверждено формирование в водном растворе хлорида свинца и тиомочевинны нейтрального координационного соединения дихлородитиокарбамидсвинца (II) $[Pb((NH_2)_2CS)_2Cl_2]$, при термодеструкции которого получают пленки PbS. Показано, что схема фрагментации молекулярного иона этого координационного соединения включает два альтернативных направления, приводящие к образованию ионов $PbHS^+$ и PbS^+ . Также не исключается фрагментация с последовательным выбросом двух молекул $(NH_2)_2CS$ с формированием $PbCl^+$, однако интенсивность образующихся осколочных ионов достаточно низкая.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Марков В. Ф., Маскаева Л. Н., Иванов П. Н. *Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент*. Екатеринбург: УрО РАН; 2006, 217 с.
2. Soonmin H. Deposition of metal sulphide thin films by chemical bath deposition technique: review. *International Journal of Thin Film Science and Technology*. 2021;10(1): 45–47. <https://doi.org/10.18576/ijtfst/100108>
3. Семенов В. Н., Наумов А. В. Процессы направленного синтеза пленок сульфидов металлов из тиокарбамидных координационных соединений. *Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация*. 2000;2: 50–55. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=21847224>
4. Семенов В. Н., Наумов А. В. Термическое разложение тиомочевинных координационных соединений кадмия. *Журнал общей химии*. 2001; 71(4): 533–537. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=23712454&ysclid=ljnhkm8lqa154151168>
5. Mohammad G. F., Pakhuruddin M. Z. Deposited lead sulfide thin films on different substrates with chemical spray pyrolysis technique. *International Journal of Thin Film Science and Technology*. 2015;4(3): 215–217. Режим доступа: <https://digitalcommons.aaru.edu.jo/ijtfst/vol4/iss3/10>
6. Abdulnabi R. K. Using spray pyrolysis technique to prepare PbS lead sulfide thin films and study their structural and electrical properties as function of thickness. *International Journal of Soft Computing and Engineering*. 2016;6(4): 60–63. Режим доступа: <https://www.ijscce.org/wp-content/uploads/papers/v6i4/D2902096416.pdf>
7. Тухтаев Р. К., Болдырев В. В., Гаврилов А. И., Ларионов С. В., Мячина Л. И., Савельева З. А. Синтез сульфидов металлов из серосодержащих комплексных соединений методом самораспространяющегося горения. *Неорганические материалы*. 2002;38(10): 1173–1180.
8. Тухтаев Р. К., Гаврилов А. И., Болдырев В. В., Ларионов С. В. Получение порошковых электролюминофоров на основе сульфида цинка в режиме горения. *Доклады Академии наук*. 2004; 395(6): 783–785. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?edn=oqsof>
9. Krunk M., Mellikov E. Metal sulfide thin films by chemical spray pyrolysis. *Proceedings of SPIE*. 2001;4415: 60–65. <https://doi.org/10.1117/12.425472>
10. Семенов В. Н., Авербах Е. М., Угай Я. А. О взаимодействии солей свинца с тиомочевинной при получении пленок PbS методом пульверизации. *Журнал прикладной химии*. 1980;53(1): 30–34. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=28890880>
11. Семенов В. Н., Овечкина Н. М., Волков В. В. Формирование координационных соединений в водных растворах $PbCl_2-N_2H_4CS$. *Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация*. 2010;2: 36–40. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=15608640>
12. Семенов В. Н., Карнушина В. А., Овечкина Н. М. Синтез тиомочевинно-ацетатных координационных соединений свинца. *Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация*. 2016;(1): 25–29. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=25910296&ysclid=ljnjk6bnjw6427245614>
13. Семенов В. Н., Волков В. В., Переслыцких Н. В. Процессы комплексообразования в водных растворах “ $PbCl_2-N_2H_4CS$ ” при осаждении пленок сульфида свинца. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(4): 543–547. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3673>
14. Егоров Н. Б., Еремин Л. П., Усов В. Ф., Ларионов А. М., Фитерер И. П. Исследование тиосульфатно-тиомочевинных комплексов свинца. *Журнал неорганической химии*. 2008;53(1): 123–128. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=9603928>
15. Егоров Н. Б., Еремин Л. П., Ларионов А. М., Усов В. Ф. Превращения тиосульфатно-тиомочевинных комплексов свинца при нагревании. *Известия Томского политехнического университета*.

2010;317(3): 99–102. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=15282243>

16. Семенов В. Н., Наумов А. В., Нечаева Л. С., Малыгина Е. Н. Диацетатодитиокарбамидосвинца как прекурсор для осаждения пленок сульфида свинца. *Физика и химия стекла*. 2020;46(1): 82–89. <https://doi.org/10.31857/s0132665120010151>

17. Лебедев А. Т. *Масс-спектрометрия в органической химии*. М.: ТЕХНОСФЕРА; 2015. 704 с.

18. Заикин В. Г. Варламов А. В., Микая А. И., Простаков Н. С. *Основы масс-спектрометрии органических соединений*. М.: МАИК «Наука/Интерперидика»; 2001. 286 с.

Информация об авторах

Крысин Михаил Юрьевич, д. х. н., доцент, профессор кафедры органической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-4336-8935>
kaf261@rambler.ru

Семенов Виктор Николаевич, д. х. н., профессор, заведующий кафедрой общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-4247-5667>
office@chem.vsu.ru

Самофалова Татьяна Владимировна, к. х. н., доцент кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-4277-4536>
TSamofalova@bk.ru

Овечкина Надежда Митрофановна, ассистент кафедры химии, Воронежский государственный медицинский университет им. Н. Н. Бурденко (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-5841-0403>
nadezhda.ovechkina@rambler.ru

Поступила в редакцию 05.07.2023; одобрена после рецензирования 15.07.2023; принята к публикации 15.08.2023; опубликована онлайн 25.09.2023.