

В.Г. Пилипко<sup>1</sup>, О.В. Крупко<sup>2</sup>, П.М. Фочук<sup>1</sup>

## Вплив стабілізаторів на оптичні властивості і стабільність наночастинок MnS

<sup>1</sup>Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,  
вул. Коцюбинського, 2, Чернівці 58012, [v.pylypko@chnu.edu.ua](mailto:v.pylypko@chnu.edu.ua)

<sup>2</sup>Буковинський державний медичний університет, Чернівці, Україна, 58002; [krupko@ukr.net](mailto:krupko@ukr.net)

Дві тіоловмісні кислоти (L-цистеїн і тіогліколева), а також цитрат-аніон були використані в якості координуючих реагентів для контролю зародкоутворення і росту наночастинок MnS при різних значеннях рН у водному середовищі. Характеристику властивостей отриманих колоїдних розчинів проводили за допомогою УФ-видимої спектроскопії та атомно-силової мікроскопії. Масову частку елементів оцінювали за допомогою енергодисперсійного рентгенівського випромінювання. Досліджено вплив молярного співвідношення кристалформуєчих іонів ( $Mn^{2+}$  і  $S^{2-}$ ), а також природу та вміст (координаційне число лігандів *c. n.* = 2; 4 і 6) обраних стабілізаторів на спектри поглинання. Отримано, що кількість іонів  $Mn^{2+}$  та к.ч. стабілізаторів, необхідних для ефективного покриття наночастинок MnS, близькі у трьох досліджуваних випадках. Обговорено високу ймовірність утворення  $Mn(OH)_2$  як додаткового продукту взаємодії сульфиду натрію з хлоридом мангану у водному середовищі.

**Ключові слова:** наночастинок манган (II) сульфід, синтез, L-Цистеїн, тіогліколева кислота, цитрат-іони, спектри поглинання, атомно-силова мікроскопія, енергодисперсійний рентгенівський аналіз.

Подано до редакції 23.08.2022; прийнято до друку 10.10.2022.

### Вступ

Подібно до об'ємного широкозонного (3,1eV) магнітного напівпровідника, нанорозмірний манган (II) сульфід (MnS) привернув великий інтерес для потенційного застосування в області короткохвильової оптоелектроніки, як фотолюмінесцентний компонент, фотокаталізатор, контрастний агент для магнітно-резонансної томографії, як альтернатива для анодного матеріалу в літій-іонних батареях (ЛІБ) [1, 2] та в медицині [3].

Наночастинок (НЧ) MnS можна синтезувати різними методами, включаючи хімічне осадження з парової фази, мікрохвильове опромінення, піроліз розпиленням, але в основному, сольвотермальними та гідротермальними [4-10] методами. Нанорозмірний MnS отримують у трьох поліморфних модифікаціях: кубічній  $\alpha$ -MnS (стабільна, зеленого кольору), кубічній  $\beta$ -MnS (метастабільна, рожевого кольору) та

гексагональній  $\gamma$ -MnS (метастабільна, рожевого кольору) [5].

Високотемпературний сольвотермічний метод є ефективним для одержання різноманітних структур НЧ MnS, зокрема, наностержнів, одно- і розгалужених дротів (бі-, три- і тетраподів), порожнистих сфер і кубів, пористих сіток, коралоподібних і квіткоподібних [5-9] наноструктур. Менше інформації доступно про хімічне осадження з розчину у водному середовищі за кімнатної температури [11, 12].

Відомо небагато речовин, що використовуються в якості стабілізаторів під час синтезу НЧ MnS, а саме L-цистеїн [2, 10 і 13], цитрат-іони [11], ЕДТА [14], пальмітоліпеперидинію хлорид і стеарилліпеперидинію хлорид [15], а також крохмаль [12]. Мікрочастинки мультитипів  $\gamma$ -MnS синтезовано сольвотермічним методом, де тіосемикарбазид використовувався і як джерело сірки, і як стабілізатор [8]. Згідно з [16] НЧ  $\alpha$ - та  $\gamma$ -MnS утворюються у вигляді чистих фаз при змішуванні водних розчинів  $MnCl_2$  та  $Na_2S$  за

підвищеної температури навіть без використання будь-яких органічних стабілізуючих агентів. Таким чином, метод колоїдного синтезу здається простим, але ефективним способом синтезу наночастинок MnS.

Метою даної роботи є дослідження особливостей утворення НЧ MnS, стабілізованих різними стабілізаторами у воді за кімнатної температури. Для порівняння стабілізуючого впливу на НЧ MnS двох тіолів, а саме L-цистеїну (L-cys) і тиогліколевої кислоти (TGA) з дією цитрат-іонів (Citrate), синтез проводили при однакових термодинамічних умовах.

Ми обрали біологічно релевантні агенти L-cys і TGA в якості стабілізаторів з кількох причин: і L-cys, і TGA розчинні у воді; обидві містять SH-групу, яка у випадку L-cys відома як сильний стабілізатор для поверхонь наночастинок MnS [2], CdS та CdSe [17]; і L-cys, і TGA проявляють хелатну дію до іонів  $Mn^{2+}$ . Тиогліколева кислота, зазвичай використовується як пасивуючий ліганд під час синтезу халькогенідних НЧ, оскільки вона координує збір наночастинок. Крім того, обидва ліганди є карбоновими кислотами, що відрізняються наявністю  $NH_2$ -аміногрупи в L-cys. На противагу їм, потенційні стабілізатори цитрат-іони можуть зв'язуватися з поверхнею НЧ MnS лише за допомогою карбоксильних груп.

## I. Експеримент

Тетрагідрат хлориду мангану  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  ( $\geq 99\%$ ), L-цистеїн  $HO_2CCH(NH_2)CH_2SH$  ( $\geq 98.5\%$ ), тиогліколева кислота (TGA)  $HS-CH_2COOH$  ( $\geq 99\%$ ), тринатрій цитрат дигідрат (далі цитрат)  $C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$  ( $\geq 99\%$ ),  $Na_2S \cdot 9H_2O$  і  $NaOH$  ( $\geq 99\%$ ) (всі придбані у Sigma Aldrich) були використані для синтезу без змін.

Вихідні водні розчини 0,005 М (Серія А) і 0,05 М (Серія Б)  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  використовували як попередники для комплексоутворення Mn/ліганд. Тоді як розчини Серії А характеризувалися молярним співвідношенням  $[Mn^{2+}]:[S^{2-}] = 1:1$  і 1:2 з координаційним числом (к.ч.) лігандів рівним 2, 4 і 6, розчини Серії Б містили подвійний надлишок аніона  $S^{2-}$  при к.ч. рівному тільки 2. У кожній Серії експериментів колоїдні розчини НЧ MnS синтезували і досліджували їхні характеристики одночасно.

Молярне співвідношення вмісту катіонів, аніонів та стабілізаторів в експериментах Серії А наведено в таблиці 1 на прикладі L-цистеїну (аналогічне співвідношення для стабілізуючих агентів TGA та цитрат-іонів).

Таблиця 1

Початкова концентрація попередників та їх молярне співвідношення в змішаних розчинах (Серія А).

N	$[Mn^{2+}]$ , М	$[L-cys]$ , М	$[S^{2-}]$ , М	$[Mn^{2+}]$ : $[L-cys]: [S^{2-}]$
1	0,005	0,01	0,005	1:2:1
2	0,005	0,01	0,01	1:2:2
3	0,005	0,02	0,005	1:4:1
4	0,005	0,02	0,01	1:4:2
5	0,005	0,03	0,005	1:6:1
6	0,005	0,03	0,01	1:6:2

Розчини комплексів Mn/L-cys (TGA, Citrate) попередньо готували шляхом змішування попередників піддаючи ультразвуковій обробці протягом 0,5 год за температури 328 К. До комплексів додавали відповідний об'єм свіжоприготовленого 0,005 М або 0,05 М водного розчину натрій сульфіді ( $Na_2S$ ), в якості джерела сульфід-іонів. Оскільки кінцевий об'єм сумішей стандартизовано деіонізованою водою до 100 мл, молярна концентрація іонів  $Mn^{2+}$  дорівнювала  $1,25 \cdot 10^{-3}$  і  $1,25 \cdot 10^{-2}$  М у Серіях А і Б, відповідно. Потім розчин енергійно перемішували в ультразвуковій ванні за температури 328 К і витримували протягом 0,5 год. Перші аліквоти для УФ-спектроскопії відбирали через 0,5 год після змішування всіх попередників.

Моніторинг спектрів УФ-поглинання отриманих розчинів проводили за кімнатної температури спектрофотометром Cary 60 (190 - 1100 нм).

Значення рН досліджуваних розчинів перевіряли цифровим рН-метром рН-150МИ, який калібрували за допомогою стандартних буферних розчинів.

Масову частку елементів визначали використовуючи енергодисперсійний рентгенівський (EDX) флуоресцентний аналізатор EXPERT 3L з абсолютною похибкою 0,05 - 0,2%. Отримані в серії Б осаді фільтрували, ретельно промивали та висушували етанолом від води з наступним нагріванням до 353 К. Кожну систему аналізували три-п'ять разів, результати усереднювали.

Розмір і форму наночастинок досліджували за допомогою атомно-силового мікроскопа (АСМ) NT-206. Отримані водні суспензії (0,03 мл) наносили на очищену підкладку зі слюди та сушили без доступу повітря на нагрівальній плиті ( $t \approx 313$  К).

## II. Результати та обговорення

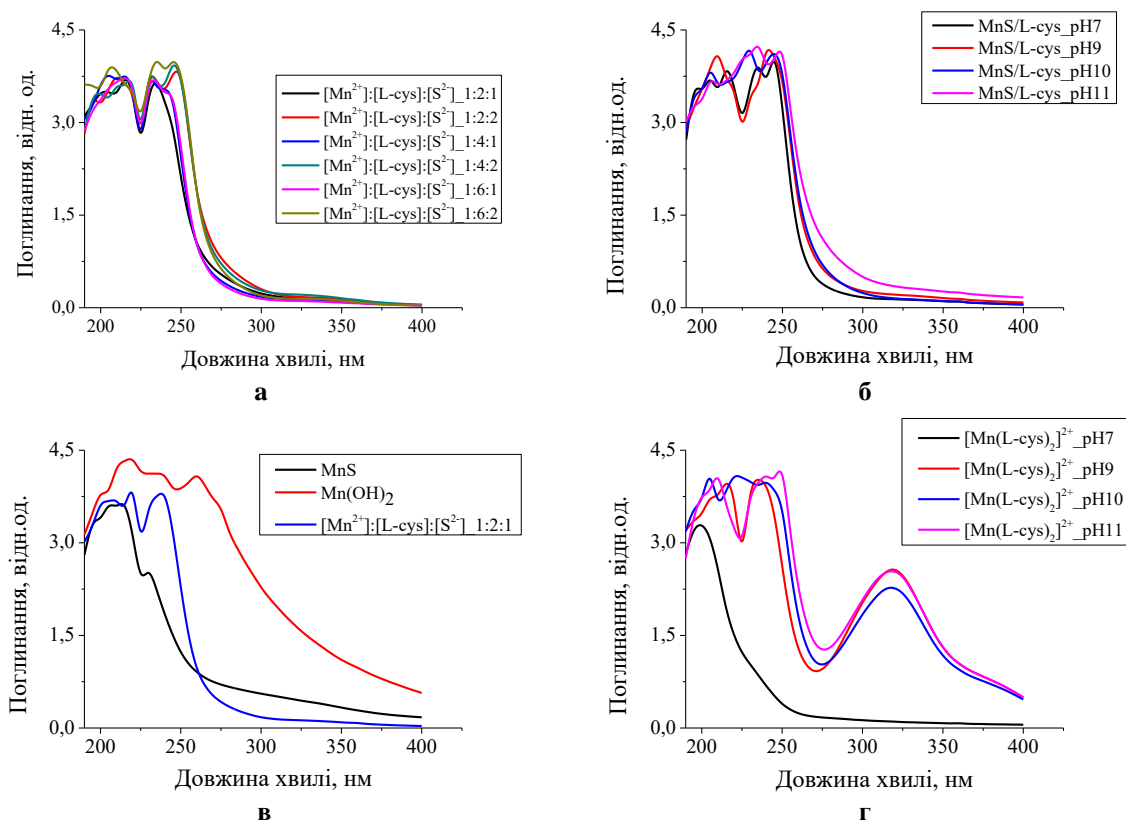
### 2.1. Синтез НЧ MnS/L-cys

#### 2.1.1. Серія А.

Змішування всіх компонентів для розчинів NN1-6 призвело спочатку до появи смарагдового відтінку, який швидко зникав. Після ультразвукової обробки протягом 0,5 год усі розчини залишалися прозорими та безбарвними протягом тижня, за винятком розчину N2, де через добу з'являлося легке рожеве помутніння. Протягом 13 днів спостереження за розчином N2 на поверхні над рожевим осадом з'являлася коричнева плівка.

Координаційні числа 1 і 2 для лігандів було обрано на основі даних [18], де константа нестійкості (Кн) комплексу  $[Mn(L-cys)_n]^{2+}$  була запропонована як  $\log K_{f1}$  в діапазоні 2÷4,9 для к.ч. рівного 1 і  $\log K_{f2} = 8,62$  для к.ч. рівного 2. Подібні значення  $\log K_{f1} = 4,57$  і  $\log K_{f2} = 8,23$  (при 298 К) наведено в [19]. Проте було цікаво вивчити вплив вмісту стабілізуючих лігандів на формування та стабільність НЧ MnS/L-cys, тому також використовували координаційні числа 4 та 6.

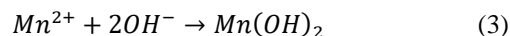
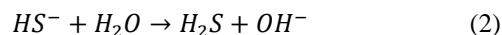
Рис.1а демонструє складність спектрів видимого УФ-поглинання НЧ MnS/L-cys шляхом сильного перекриття між двома спектрами з максимумами при 205 і 235 нм для молярного співвідношення



**Рис. 1.** а – порівняння УФ-спектрів поглинання НЧ MnS/L-cys при  $[Mn^{2+}]:[S^{2-}] = 1:1$  і  $1:2$  і к.ч. = 2; 4 і 6 (див. легенду); б – спектри поглинання колоїдних розчинів MnS/L-cys, отриманих при к.ч.=2 при рН = 7 ÷ 11; в – спектри поглинання колоїдних розчинів MnS/L-cys у порівнянні зі спектрами свіжих контрольних розчинів  $Mn(OH)_2$  та MnS; г – спектри поглинання комплексу  $[Mn(L-cys)_2]^{2+}$  при різних рН.

$[Mn^{2+}]:[S^{2-}] = 1:1$  (або 205 і 250 нм при молярному співвідношенні  $[Mn^{2+}]:[S^{2-}] = 1:2$ ). Видно, що УФ-спектри поглинання розчинів зі співвідношенням  $[Mn^{2+}]:[S^{2-}] = 1:1$  (при к.ч.= 2; 4 і 6) майже ідентичні. Спектри розчинів з подвійним надлишком іонів  $S^{2-}$  ( $[Mn^{2+}]:[S^{2-}] = 1:2$  при к.ч. = 2; 4 і 6) також майже ідентичні, однак їх край поглинання зміщений в довгохвильову область, що свідчить про утворення НЧ більшого розміру. Очевидно, що при подвійному надлишку молярної концентрації іонів  $S^{2-}$  швидкість росту НЧ вища у всіх досліджуваних розчинах із різним координаційним числом лігандів. Подібна тенденція була відзначена і в [1]: подвійний надлишок  $[S^{2-}]$  позитивно впливав на утворення НЧ MnS сольвотермічним методом. Це означає, що збільшення вмісту аніонів у 2 рази відіграє домінуючу роль у швидкості росту НЧ, тоді як потрійне збільшення вмісту L-cys дало такий самий результат, як і при к.ч.= 2, і не вплинуло на розміри НЧ. Зміна числового значення рН від 7 до 11 у розчинах з комплексами (при к.ч.=2) рис.1б практично не впливала на положення краю поглинання.

Поява коричневої плівки на поверхні розчину N2 може бути пов'язана з окисненням  $Mn(OH)_2$ , який може утворюватися як додатковий продукт в лужному середовищі. Дійсно, водні розчини  $Na_2S$  є лужними через гідроліз сульфід-іонів



Манган дигідроксид погано розчинний у воді, а числове значення його константи нестійкості ( $K_n = 1,9 \cdot 10^{-13}$  [20]) значно менше або співмірне із числовим значенням констант нестійкості для метастабільних та стабільних форм MnS, відповідно ( $K_n = 3 \cdot 10^{-10}$  і  $K_n = 3 \cdot 10^{-13}$  [7]). На жаль, у літературі немає однозначної думки щодо кольору  $Mn(OH)_2$  (за різними даними рожевий, сірий або білий). Відомо, що  $Mn(OH)_2$  може окиснюватися на повітрі, про що свідчить потемніння його розчину. Таким чином, варто допускати також утворення колоїдних розчинів дигідроксиду мангану. Для перевірки такої можливості готували контрольні розчини MnS та  $Mn(OH)_2$  без L-cys з молярною концентрацією іонів  $Mn^{2+}$ , що й у розчинах NN1-6. Отриманий червоно-коричневий осад  $Mn(OH)_2$  чітко відрізняється від рожевого MnS, що з'являється одразу після змішування компонентів.

Спектри поглинання контрольних розчинів  $Mn(OH)_2$  та MnS показані на рис. 1в. Спектри чистого полідисперсного розчину  $Mn(OH)_2$  характеризуються деякими піками ( $\lambda_{max} = 200 \div 260$  нм) у ширшому спектральному діапазоні порівняно з «чистим» колоїдом MnS. Широка смуга поглинання розчину  $Mn(OH)_2$ , очевидно, означає широкий розподіл частинок за розмірами. Варто відмітити, що часткове

накладання спектрів контрольних розчинів MnS і Mn(OH)<sub>2</sub> ускладнює інтерпретацію оптичних даних.

Додаткові експерименти показують, що смарагдовий колір, який з'являється під час синтезу розчинів MnS/L-cys, пов'язаний з утворенням комплексу Mn/L-cys в лужному середовищі. Дійсно, після доведення 0,1 М розчину NaOH розчину L-cys (к.ч.= 2) до pH ≥ 9 та додавання до нього необхідного об'єму розчину з іонами Mn<sup>2+</sup> отримана суміш стала такою ж смарагдовою, як і випадку приготування потрібного розчину. На рис.1г показано появу піку при 320 нм у смарагдовому розчині комплексів Mn/L-cys лише в лужних середовищах, якого немає на спектрах потрібних сумішей (рис. 1а та 1б).

АСМ мікрофотографії отриманих у контрольних дослідах осадів MnS та Mn(OH)<sub>2</sub> у різних проекціях та збільшенні наведені на рис. 2а та 2б. Усі фігури мають близьку до паралелепіпеда морфологію і демонструють тенденцію до агрегації. Більш чітко таку тенденцію можна побачити на 2D АСМ-зображенні квазісферичних за формою НЧ MnS/L-cys (рис. 2в) з розмірами близько 5-20 нм.

### 2.1.2. Серія Б.

Оскільки вихід НЧ MnS/L-cys у попередній серії експериментів був невеликим, концентрацію попередників збільшили на порядок при подвійному надлишку іонів S<sup>2-</sup> ([Mn<sup>2+</sup>]:[L-cys]:[S<sup>2-</sup>] = 1:2:2). Ця зміна помітно посилила взаємодію [Mn(L-cys)<sub>n</sub>]<sup>2+</sup> і S<sup>2-</sup> та показала дещо інші результати. Подібно, як і в

попередній Серії А, спочатку спостерігалась поява смарагдового кольору при змішуванні розчинів, однак далі відбулася не тільки швидка зміна на рожевий колір, а й швидке випадання рожевого пухкого осаду. Очевидно, що випадання осаду означає, що в даному випадку добуток концентрації катіонів та аніонів значно перевищив добуток розчинності (ДК ([Mn<sup>2+</sup>][S<sup>2-</sup>]) = 3,125·10<sup>-4</sup> М<sup>2</sup>, а ДР (MnS) = 3·10<sup>-10</sup>), а стабілізуючий ефект L-cys нівельований.

Осад кілька разів промивали деіонізованою водою та сушили. За даними EDX осад складається в середньому з 31,1 мас. % Mn, 20,3 мас. % S та 48,6 мас. % O, що підтвердило утворення MnS в цьому експерименті. Між тим, високий відсоток Оксигену відображає присутність в продукті Mn(OH)<sub>2</sub> і/або різних оксидів мангану, таких як Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

### 2.2. Синтез НЧ MnS/TGA

Вважається, що тіогліколева кислота легко окиснюється до дитіодиглікової кислоти в присутності іонів Mn<sup>2+</sup> у водних лужних середовищах:



Проте в [22] стверджується про утворення в лужних середовищах двох імовірно хелатних моно- і біс-тіогліколатокомплексів (MnSCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>, log K<sub>f1</sub> = 4,4 і [Mn(SCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>, log K<sub>f2</sub> = 7,6). В той же час в [22] зазначалося, що оптичні властивості їхніх водних розчинів не підтверджують цього

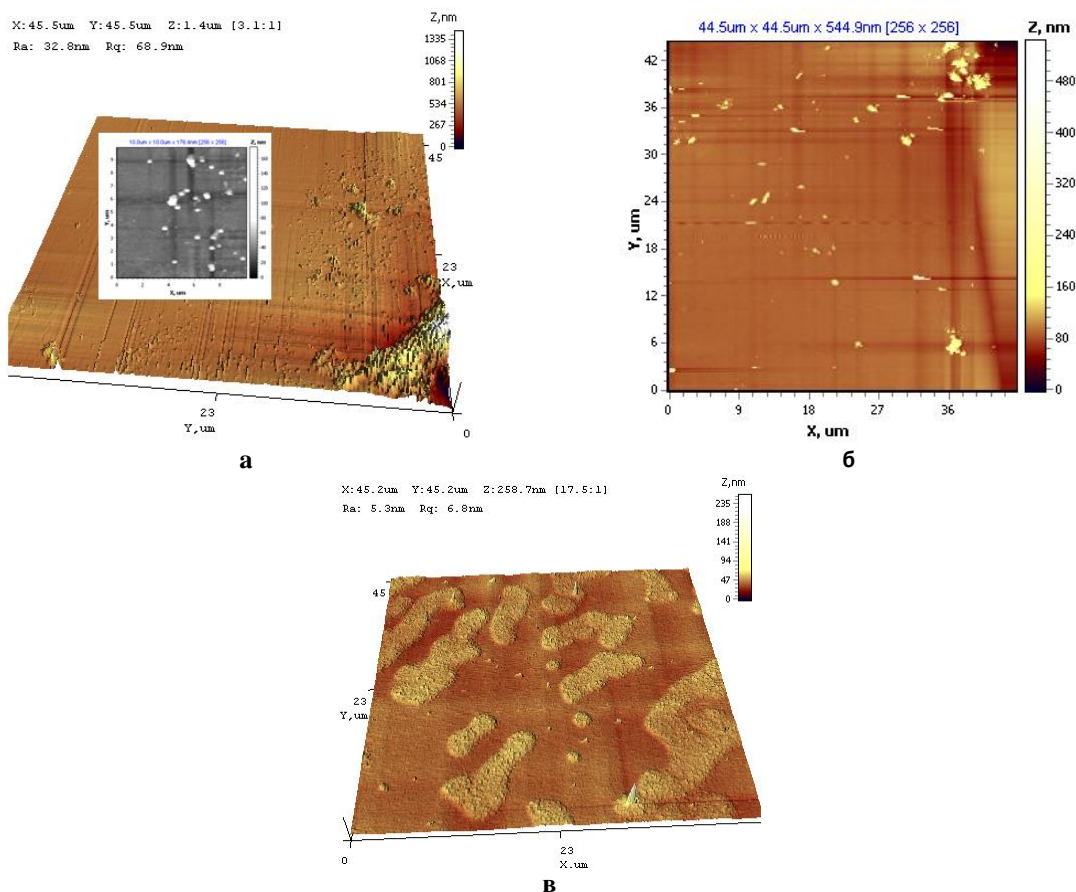


Рис. 2. а – тривимірне (і двовимірне у вставці) АСМ-зображення осаду MnS; б – двовимірне АСМ-зображення Mn(OH)<sub>2</sub>; в – НЧ MnS/L-cys ([Mn<sup>2+</sup>] : [L-cys] : [S<sup>2-</sup>] = 1:2:1).

висновку, оскільки початок смуги в спектрі поглинання спостерігається в тій же області, в якій поглинається вільний двовалентний іон тіогліколату. Таким чином, утворення комплексів  $[\text{Mn}(\text{SCH}_2\text{CO}_2)_2]^{2-}$  залишалось сумнівним.

Щоб порівняти вплив рН на утворення НЧ MnS з TGA як стабілізуючого агенту, наші дослідження спочатку проводили при співвідношенні  $[\text{Mn}^{2+}] : [\text{S}^{2-}] = 1:1$ , к.ч. = 2 в лужному, нейтральному та кислому середовищах. Комплексоутворення між іонами  $\text{Mn}^{2+}$  і TGA досліджували за рН = 7; 9; 10 і 11, регулюючи значення рН розчину TGA за допомогою 0,1 М розчину NaOH. Розчини з комплексами Mn/TGA з безбарвного (рН = 7) ставали рожевими (рН = 9), жовто-рожевими (рН = 10) і оранжево-рожевими (рН = 11), однак протягом 7-10 хвилин знебарвлювалися (за винятком, світло-жовто-рожевого кольору за рН = 11). Різниця між спектрами поглинання розчинів іонів  $\text{Mn}^{2+}$ , вільної TGA та розчинів ймовірних комплексів дає підставу зробити висновок про утворення комплексів за числового значення рН = 9, 10 та 11.

Внесення в колби з розчинами Mn/TGA належного об'єму розчину  $\text{Na}_2\text{S}$  одразу викликає появу рожевого відтінку лише при рН=11. Однак через добу на дні колб зі значеннями рН= 9 і 10 також спостерігається випадання «пухкого» рожевого осаду.

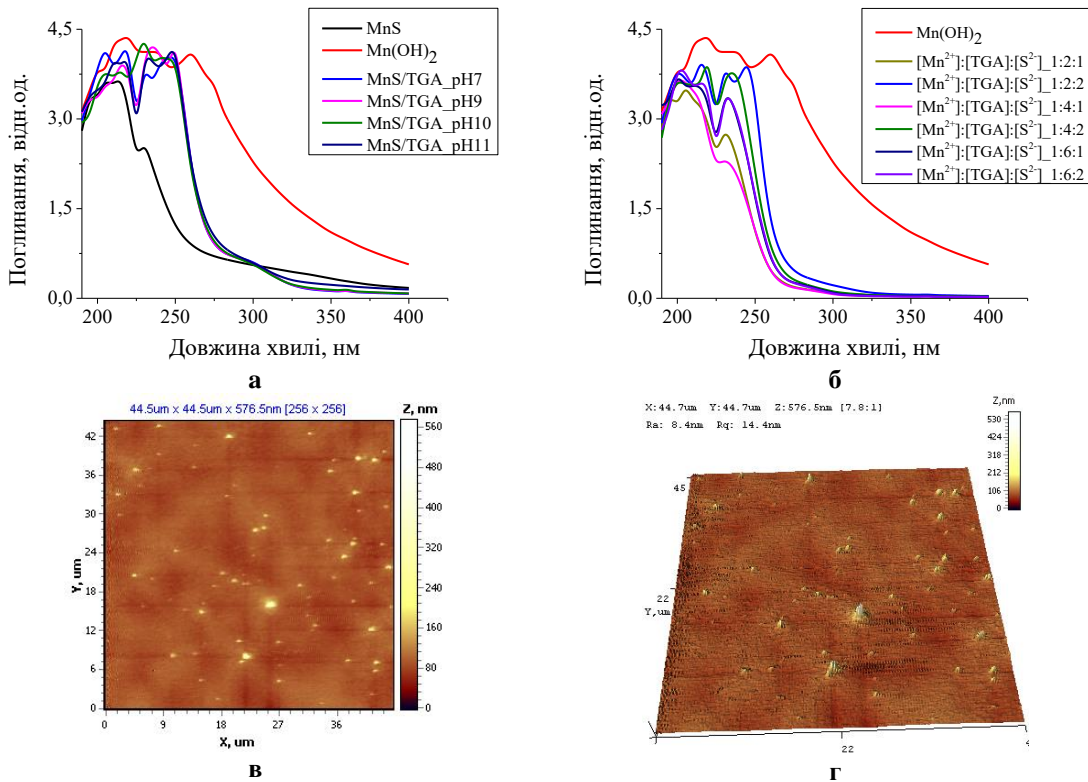
Отримані спектри поглинання НЧ MnS/TGA (рис. 3а) характеризуються перекриттям двох спектрів з максимумами при  $210 \pm 5$  та  $235 \pm 5$  нм за співвідношення  $[\text{Mn}^{2+}]:[\text{S}^{2-}] = 1:1$ , к.ч. = 2 і значення рН вихідних розчинів Mn/TGA в діапазоні 7÷11. Довгі

хвості поглинання в батохромній області, які спостерігаються з часом, ймовірно, пов'язані з широким розкидом НЧ за розміром. Як видно, спектри поглинання на рис. 3а практично збігаються, що продемонструвало незалежність результатів одержаних колоїдних розчинів від рН у межах 7 ÷ 11.

### 2.2.1. Серія А.

Серію експериментів проводили без використання додаткового підключення розчином NaOH, враховуючи, що вихідний розчин  $\text{Na}_2\text{S}$  є лужним (рН = 11). Вплив вмісту прекурсорів на положення спектрів поглинання показано на рис. 3б. Порівняння рис. 3а і 3б демонструє відтворення піків при  $210 \pm 5$  і  $235 \pm 5$  нм. Подібний максимум при 205 нм на спектрах контрольного розчину MnS (рис. 3а) підтвердив висновок про наявність НЧ MnS/TGA у всіх випадках. Проте можна помітити, що вигляд спектру в діапазоні довжин хвиль  $210 \pm 5$  нм практично не змінюється при зміні складу суміші на відміну від спектру в діапазоні  $235 \pm 5$  нм, який помітно реагує на неї. Збільшення поглинання при інтенсивності  $\lambda_{\text{max}} \sim 250$  нм із вмістом TGA (при зміні к. ч. ліганду від 2 до 4 і до 6) можна пов'язати зі зберіганням подвійно депротонуваних форм в лужних розчинах. Чиста TGA подвійно депротонується при рН = 11,5 ( $\text{pK}_{\text{aSO}_3\text{H}} = 3,67$ ;  $\text{pK}_{\text{aSH}} = 10,31$ ), що відповідно до [22] демонструє піки в УФ – області спектрів поглинання при 185 і 250 нм. Максимум поблизу  $\lambda_{\text{max}} \sim 250$  нм може показувати наявність вільних подвійно депротонуваних форм ( $-\text{S}-\text{CH}_2-\text{COO}-$ ) у трьохкомпонентних розчинах.

Як видно на рис. 3б, положення смуг спектра



**Рис. 3.** а – спектри УФ-поглинання колоїдних розчинів MnS/TGA ( $[\text{Mn}^{2+}]:[\text{S}^{2-}]=1:1$ , к.ч.=2) при рН= 7÷11 (див. легенду) у порівнянні зі спектрами розчинів MnS та  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  без стабілізатора); б – спектри поглинання колоїдів MnS/TGA (Серія А) та контрольного розчину  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ; в, г – двовимірне та тривимірне АСМ зображення НЧ MnS/TGA ( 1:2:1) (Серія А).

змінюється також залежно від концентрації кристалформуєчих компонентів. УФ-спектри колоїдних розчинів із співвідношенням  $[Mn^{2+}]:[TGA]:[S^{2-}]$  1:2:1 і 1:4:1 майже повністю наклалися, демонструючи утворення НЧ найменшого розміру. Найбільші за розміром НЧ синтезуються у співвідношенні 1:2:2. Подвійне збільшення молярної концентрації іонів  $S^{2-}$  збільшує поглинання, і зміщує положення смуг в довгохвильову область, очевидно, через більші розміри манганвмісних НЧ.

### 2.2.2. Серія Б.

Додавання розчину  $Na_2S$  в колбу з комплексом Mn/TGA відразу призводило до появи рожевого забарвлення суміші з наступним випаданням осаду рожево-персикового відтінку. Пізніше (через чотири години) на дні колби утворився зелено-сірий осад. Ймовірно, відбулося перетворення нанокристалів MnS в іншу модифікацію.

У той час результати EDX показали, що зелено-сірий осад у розчині за співвідношення  $[Mn^{2+}]:[TGA]:[S^{2-}] = 1:2:2$  складається з 36,6 мас. % Mn; 17,2 мас. % S та 46,2 мас. % O. Наявність елементів S та Mn можна віднести до утворення MnS. Високий відсоток Оксигену свідчить про наявність інших оксигеновмісних сполук мангану.

## 2.3. Синтез НЧ MnS/Citrate

### 2.3.1. Серія А.

Згідно з [23] для комплексів манган (II) цитрату виявлено багато різних моно- та полімерних скоординованих форм. У цій роботі синтез НЧ MnS/Citrate проводили за кімнатної температури з тими ж к.ч. для лігандів і співвідношенні кристалоутворюючих прекурсорів, що й у попередніх синтезах (див. таблицю 1). Оскільки тринатрій цитрат дигідрат і вихідні розчини  $Na_2S$  є лужними, відповідний об'єм усіх безбарвних розчинів попередників змішували без їхньої кореляції рН. Отримані прозорі безбарвні суміші ставали рожевими та каламутними на другий день для молярного співвідношення  $[Mn^{2+}]:[S^{2-}] = 1:2$  (к.ч. = 2, 4, 6) і залишалися без змін для молярного співвідношення  $[Mn^{2+}]:[S^{2-}] = 1:1$ .

Незначний ріст нанокристалів та фокусування розподілу за розмірами спостерігали незабаром після змішування попередників, а подальше зберігання розчинів призвело до процесу дозрівання та розширення розкиду за розмірами при  $[Mn^{2+}]:[S^{2-}] = 1:1$  (к.ч. = 2 і 4) (рис. 4а). «Магічне» співвідношення  $[Mn^{2+}]:[S^{2-}] = 1:2$  проявилось також у випадку присутності цитрат-іонів прискоренням утворення рожевих продуктів при всіх к.ч. і зміщенням краю поглинання в довгохвильову область. Варто відмітити, що різка крутизна краю спектру поглинання НЧ MnS/Citrate підтверджує стабілізуючу дію цитрат-іонів.

Оскільки УФ-спектри поглинання комплексів Mn/Citrate мають лише один чіткий максимум при 200 нм, спектри трьохкомпонентних розчинів бімодальні з  $\lambda_{max} = 215$  і 230 нм при стехіо-метричному співвідношенні  $[Mn^{2+}]:[S^{2-}]$  і 245 нм і 235 нм за наявності подвійного надлишку іонів  $S^{2-}$  (рис. 4а).

Складний вигляд УФ-спектрів поглинання, подібний до представлено на рис. 4а розглядався в [11] як утворення НЧ  $\beta$ - і  $\gamma$ -MnS/Citrate, де два піки поглинання приблизно 206÷232 нм і 263÷265 нм, а також спостерігалось широке поглинання до 800 нм. Однак ми враховуємо, що положення піків близькі до  $\lambda_{max} = 220$  і 240 нм у спектрах контрольного розчину Mn(OH)<sub>2</sub>, котрі майже збігалися з представленими спектрами MnS/Citrate на рис. 4а.

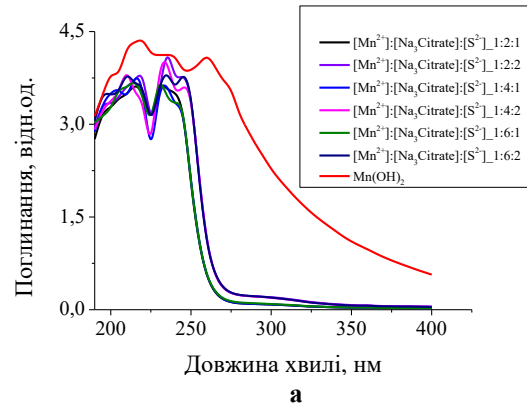


Рис. 4. а – спектри поглинання розчинів MnS/Citrate (Серія А) (див. легенду) у порівнянні зі спектром контрольного розчину Mn(OH)<sub>2</sub>.

### 2.3.2. Серія Б.

Змішування попередників супроводжується швидкою появою персикового осаду. Хімічний склад приготовлених зразків із співвідношенням  $[Mn^{2+}]:[Citrate]:[S^{2-}] = 1:2:2$  досліджували за допомогою EDX, що виявив 18,0 мас. % S, 34,9 мас. % Mn та 47,1 мас. % O. Наявність Сульфуру у зразку може бути важливим аргументом щодо утворення НЧ MnS, оскільки стабілізуючий агент не містить Сульфуру на відміну від тіолів L-cys і TGA. У той же час не можна виключати утворення гідроксиду та/або оксидів мангану.

## Висновки

Завданням проведеного дослідження було дослідити взаємодію у трьохкомпонентній системі (Mn<sup>2+</sup>–стабілізатор–S<sup>2-</sup>), а також проаналізувати її вплив на оптичні властивості, ріст та розміри утворених НЧ MnS та порівняти особливості стабілізуючої дії обраних як прекурсори водних розчинів L-cys, TGA та Citrate.

Всі три обрані стабілізатори відносяться до одного класу сполук - карбонових кислот, L-cys і TGA містять SH-функціональну групу, крім того L-cys також має NH<sub>2</sub>-групу, у той час, як цитрат-іон має тільки карбоксильні групи. Всі експерименти проводились за однакових умов (температура, підготовка вихідних розчинів, порядок проведення синтезу) та співвідношення компонентів  $[Mn^{2+}]:[S^{2-}] = 1:1$  і  $[Mn^{2+}]:[S^{2-}] = 1:2$  з к.ч. 2, 4, 6 для всіх потенційних пасивуючих агентів.

Аналіз отриманих результатів оптичних досліджень дає можливість припустити, що всі три

пасивуючі агенти є придатними для використання в якості стабілізаторів під час синтезу НЧ MnS. Було встановлено, що зростання координаційного числа стабілізуючих агентів з 2 до 6 не впливає на вигляд спектральних кривих поглинання при співвідношенні  $[Mn^{2+}]:[S^{2-}] = 1:1$ , але відмічено помітний зсув у довгохвильову область за співвідношення компонентів системи  $[Mn^{2+}]:[S^{2-}] = 1:2$ , що добре узгоджується з літературними даними [1], в яких підтверджується домінуючий вплив концентрації аніону  $S^{2-}$  на швидкість зародкоутворення та ріст НЧ MnS.

Крім того, встановлено суттєвий вплив вмісту попередників. При збільшенні концентрації на порядок (з 0,005М до 0,05М (для серії А і серії Б, відповідно)) стабілізуючий ефект пасивуючих агентів руйнується і спостерігається випадання рожевого осаду MnS, який з часом буріє, ймовірно окиснюється до різних оксидів мангану. Провівши EDX аналіз зразків було доведено наявність мангану, сульфуру і кисню в досліджуваних порошках, що підтверджує попередню гіпотезу.

Крім того, аналізуючи спектри поглинання НЧ MnS одержаних за різного значення рН можна припустити, що його вплив є незначним на утворення кінцевого продукту, але на стадії утворення

комплексу  $[Mn(Ligand)_n]^{n+}$  за  $pH \geq 9$  і використанні SH-вмісних стабілізаторів спостерігається поява нових піків при 320 нм (для L-cys) і 335 нм (для TGA), що може бути підтвердженням утворення відповідних комплексів. Під час використання цитрат-іона не спостерігається поява цих піків незалежно від рН. Аналіз спектрів свідчить, що розміри одержаних НЧ MnS стабілізованих L-cys і TGA практично рівні (3-5 нм), а стабілізованих цитрат-іоном менші (2-3 нм).

Одним із висновків зроблених нами під час дослідження є висновок про паралельне утворення НЧ  $Mn(OH)_2$ , оскільки ДР MnS і  $Mn(OH)_2$  є достатньо близькими, а у  $Mn(OH)_2$  (в залежності від літературних джерел) може бути і нижчим, а область спектрів поглинання для  $Mn(OH)_2$  перекривається з областю спектрів для MnS.

**Пилипко В.Г.** – здобувач кафедри загальної хімії та хімічного матеріалознавства Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича;  
**Крупко О.В.** – к.х.н., асистент кафедри медичної та фармацевтичної хімії Буковинського державного медичного університету;  
**Фочук П.М.** – д.х.н., професор кафедри загальної хімії та хімічного матеріалознавства Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича.

- [1] A. M. Ferretti, S. Mondini, and A. Ponti, *Manganese Sulfide (MnS) Nanocrystals: Synthesis, Properties, and Applications*, *Advances in Colloid Science* (2016); <https://doi.org/10.5772/65092>.
- [2] Dan Xu, Ranran Jiao, Yuanwei Sun, Dezhi Zhang, Suyuan Zeng, *L-Cysteine-Assisted Synthesis of Urchin-Like  $\gamma$ -MnS and Its Lithium Storage Properties*, *Nanoscale Research Letters*, 11, 444 (2016); <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1664-6>.
- [3] T. He, X. Qin, C. Jiang, D. Jiang, S. Lei, J. Lin, ... P. Huang, *Tumor pH-responsive metastable-phase manganese sulfide nanotheranostics for traceable hydrogen sulfide gas therapy primed chemodynamic therapy*, *Theranostics*, 10(6), 2453 (2020); <https://doi.org/10.7150/thno.42981>.
- [4] Jianping Ge and Yadong Li, *Controllable CVD route to CoS and MnS single-crystal nanowires*, *Chem. Comm.*, 19, 2498 (2003); <https://doi.org/10.1039/B307452H>.
- [5] J. Mu, Z. Gu, L. Wang, Z. Zhang, H. Sun, & S.-Z. Kang, *Phase and shape controlling of MnS nanocrystals in the solvothermal process*, *J. Nanopart. Res.*, 10, 197 (2007); <https://doi.org/10.1007/s11051-007-9216-8>.
- [6] P. Zhao, Q. Zeng, X. He, H. Tang, & K. Huang, *Preparation of  $\gamma$ -MnS hollow spheres consisting of cones by a hydrothermal method*, *J. Cryst. Growth*, 310(18), 4268 (2008); <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2008.06.076>.
- [7] J. Lu, P. Qi, Y. Peng, Z. Meng, Z. Yang, W. Yu, & Y. Qian, *Metastable MnS Crystallites through Solvothermal Synthesis*, *Chem. Mat.*, 13(6), 2169 (2001); <https://doi.org/10.1021/cm010049j>.
- [8] K. Qi, R. Selvaraj, U. Jeong, Salma M. Z. Al-Kindy, M. Sillanpää, Y. Kim, & C. Tai, *Hierarchical-like multipod  $\gamma$ -MnS microcrystals: solvothermal synthesis, characterization and growth mechanism*, *RSC Advances*, 5, 9618 (2015); <https://doi.org/10.1039/c4ra16038j>.
- [9] S. H. Chaki, M. P. Deshpande, J. P. Tailor, K. S. Mahato, & M. D. Chaudhary, *Wet Chemical Synthesis and Characterization of MnS Nanoparticles*, *Adv. Mater. Res.*, 584, 243 (2012); <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.584.243>.
- [10] K. Qi, Y.-Q. Wang, S. Rengaraj, B. Al Wahaibi, & A. R. M. Jahangir, *MnS spheres: Shape-controlled synthesis and its magnetic properties*, *Mater. Chem. Phys.*, 193, 177 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.02.023>.
- [11] T. Veeramanikandasamy, K. Rajendran, & K. Sambath, *Influence of Mn/S molar ratio on the microstructure and optical properties of MnS nanocrystals synthesized by wet chemical technique*, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 25(8), 3383 (2014); <https://doi.org/10.1007/s10854-014-2029-5>.
- [12] M.Pnjr, K.V.Anandb, Dr. V.J.K.Kishor Sonti, V.Kannana, Chennai, *A facile room temperature synthesis of MnS nanostructured materials using starch as capping agent with improved optical properties*, Conference: International Conference on Advanced Materials and its Applications (ICAMA-2011), 2011.
- [13] J. Zhang, R. Shi, C. Zhang, L. Li, J. Mei, & S. Liu, *Solvothermal synthesis of manganese sulfides and control of their phase and morphology*, *J. Mater. Res.*, 1 (2018); <https://doi.org/10.1557/jmr.2018.365>.
- [14] S. Shabna, *Intern. J. Sci. Res.*, *Confirmation and Characterization of MnS Nanocomposites*, *Synthesis*, 6(12), 910 (2017); <https://doi.org/10.21275/ART20178701>.

- [15] M. Edrissi and M. Soleymani, *Stearoyl Piperidinium Chloride and Palmitoyl Piperidinium Chloride Surfactants: Synthesis, Characterization and Application as Capping Agent in the Mikroemulsion Synthesis of MnS*, *Tenside Surfactants Detergents*, 49(4), 335 (2012); <https://doi.org/10.3139/113.110200>.
- [16] F. M. Michel, M. A. A. Schoonen, X. V. Zhang, S. T. Martin, and J. B. Parise, *Hydrothermal Synthesis of Pure  $\alpha$ -Phase Manganese (II) Sulfide without the Use of Organic Reagents*, *Chem. Mater.*, 18(7), 1726 (2006); <https://doi.org/10.1021/cm048320v>.
- [17] N. B. Brahima, N.B.H. Mohameda, M. Poggi, R.B. Chaâbanea, M. Haouari, H.B.Ouada, M. Negrieric, *Interaction of L-cysteine functionalized CdSe quantum dots with metallic cations and selective binding of cobalt in water probed by fluorescence*, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 243, 489 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.12.003>.
- [18] G. Berthon, *The stability constant of metal complexes of amino acids with polar side chains*, *Pure and Appl. Chem.*, 67(7), 1117 (1995); <http://dx.doi.org/10.1351/pac199567071117>.
- [19] Ebrahim Ghiamati, Faezeh Sheikhan and Alireza Farrokhi, *Potentiometric and Thermodynamic Studies of Some Metal–Cysteine Complexes*, *J. Chinese Chem. Soc.*, 65(2), 1 (2017); <https://doi.org/10.1002/jccs.201700022>.
- [20] Handbook of chemistry and physics, ed. D.R. Lide. 87<sup>th</sup> edition, Taylor & Francis. 2006-2007, P. 8-121.
- [21] D. L. Leussing, *The Stabilities and Absorption Spectra of Complexes of Some Divalent Metal Ions of the First Transition Series with the Thioglycolate Ion*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80(16), 4180 (1958); <https://doi.org/10.1021/ja01549a016>.
- [22] A. R. Attar, D. E. Blumling, & K. L. Knappenberger, *Photodissociation of thioglycolic acid studied by femtosecond time-resolved transient absorption spectroscopy*, *J. Chem. Phys.*, 134(2), 024514-1 (2011); <https://doi.org/10.1063/1.3526746>.
- [23] Yuan-Fu Deng & Zhao-Hui Zhou, *Manganese citrate complexes: syntheses, crystal structures and thermal properties*, *J. Coordin. Chem.*, 62(5), 778 (2009); <https://doi.org/10.1080/00958970802376257>.
- [24] O. V. Krupko, A. G. Voloshchuk, L. P. Shcherbak, *Thermodynamic analysis of state diagrams of the MnS-H<sub>2</sub>O system*, *Physics and chemistry of solid state*, 10(4), 867 (2009).

V.G. Pylypko<sup>1</sup>, O.V.Krupko<sup>2</sup> and P.M. Fochuk<sup>1</sup>

## Influence of various capping agents on optical properties and stability of MnS nanoparticles

<sup>1</sup>Yuriy Fed'kovych Chernivtsi National University, Chernivtsi, Ukraine, 58012; [v.pylypko@chnu.edu.ua](mailto:v.pylypko@chnu.edu.ua)

<sup>2</sup>Bukovinian State Medical University, Chernivtsi, Ukraine, 58002; [krupkoo@ukr.net](mailto:krupkoo@ukr.net)

Two thiols (L-cysteine and thioglycolic acid) as well as citrate-anion were employed as coordinating reagents to control the MnS nanoparticles nucleation and growth at various pH in aqueous media. The obtained colloids were characterized by means of UV–visible spectroscopy and atomic force microscopy. Mass fraction of elements was estimated by Energy Dispersive X–ray. Effect of the nanoparticles forming ions (Mn<sup>2+</sup> and S<sup>2-</sup>) molar ratio as well as the capping agents nature and content (the ligands coordination number *c. n.* = 2; 4 and 6) on UV–vis absorbance spectra was studied. It was determined that Mn<sup>2+</sup> ions amount and the coordination number of the stabilizers needed for effective capping of the MnS nanoparticles are close in the three studied cases. Possibility of Mn(OH)<sub>2</sub> formation as an additional product of S<sup>2-</sup>- and Mn<sup>2+</sup>- ions interaction in aqueous medium is discussed.

**Keywords:** manganese (II) sulphide, nanoparticles, synthesis, L–cysteine, thioglycolic acid, citrate-ions, absorbance spectra, Atomic Force Microscopy, Energy Dispersive X–ray analysis.