

УДК 66.017:544.-3:544.77

## ВЗАЄМОДІЯ КОМПОНЕНТІВ У СИСТЕМІ $MnCl_2-Na_2S-L$ -цистеїн

В. Пилипко\*, П. Фочук

*Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,  
вул. Коцюбинського, 2, 58012 Чернівці, Україна  
e-mail: v.pylypko@chnu.edu.ua*

Простим “мокрим” методом синтезу з використанням біосумісного попередника L-цистеїн одержано наночастинки MnS. Синтез проводили в двох середовищах: слабкокислому і слабколужному. Дослідження впливу вмісту попередників та рН середовища на характер взаємодії в трикомпонентній системі  $MnCl_2-Na_2S-L$ -цистеїн проведено шляхом вимірювання оптичних властивостей проміжних та кінцевих продуктів взаємодії системи (адсорбційних спектрів та спектрів фотолюмінесценції). Висунуто припущення, що продуктами взаємодії компонентів системи є наночастинки манган сульфїду, стабілізовані L-цистеїном, та манган гідроксиду, здатного до окиснення киснем повітря.

*Ключові слова:* наночастинки, манган (II) сульфїд, синтез, адсорбційні спектри, фотолюмінесценція, вплив рН.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6301.063>

### 1. Вступ

Широкозонний напівпровідник MnS значно застосовують у перетворювачах енергії та інших електронних пристроях завдяки високій оптичній прозорості, керованій концентрації носіїв та регульованій електропровідності. З розвитком нанотехнологій інтенсифікуються також дослідження методів одержання та властивостей нанорозмірного MnS, які вже засвідчили можливість його потенційного використання в різних сферах застосування, зокрема таких як зберігання енергії, фотокаталіз, біомедичні програми та ін. [1–6].

Для об'ємного MnS відомі три поліморфи: зелений  $\alpha$ -MnS (кубічна типу NaCl, ширина забороненої зони  $E_g = 2,8-3,2$  eV, рожеві метастабільні  $\beta$ -MnS (структура сфалериту,  $E_g = 3,8$  eV) і  $\gamma$ -MnS (структура вюрциту,  $E_g = 3,88$  eV), а також аморфний MnS ( $E_g = 2,8-3,0$  eV) [1]. Як стверджено у багатьох працях, нанорозмірний MnS теж кристалізується в одній або кількох [7] із цих форм, утворюючи наночастинки (НЧ) різноманітних геометричних форм (сфери, палички, дроти, пластівці та ін.) як у присутності обмежувачів процесів росту (стабілізаторів), так і за їхньої відсутності.

Серед різноманіття фізичних та хімічних способів одержання НЧ MnS найбільш популярними сьогодні залишаються рідкофазні (“мокрі”) методи синтезу шляхом осадження іонів мангану сульфїд-іонами. Зокрема, у багатьох працях [2–5] для цього використовують розчини  $MnCl_2$  та  $Na_2S$  у воді і/або органічних розчинниках. Як стабілізатори застосовують різні органічні та неорганічні речовини (EDTA [3], полівінілпіролідон (ПВП) і поліетиленгліколь (ПЕГ) [7]). Часто як стабілізатор [8, 9] або навіть джерело сульфїд-іона [10–12] використовують

амінокислоту L-цистеїн (L-цис), що містить три (аміно-, карбокси- та сульфгідрильну) функціональні групи.

MnS традиційно належить до важкорозчинних сульфідів *d*-елементів, проте літературні дані про добуток розчинності сполуки (ДР) характеризуються досить великим розкидом. У [13] табульовано значення ДР (MnS) =  $3 \cdot 10^{-14}$  для зеленої та  $3 \cdot 10^{-11}$  для рожевої форм. Згідно з [14], ДР (MnS) =  $3 \cdot 10^{-10}$  і  $3 \cdot 10^{-13}$  для нестабільної і стабільної форм, відповідно, а в [15] наведено значення навіть ще з меншою розчинністю (ДР =  $7,0 \cdot 10^{-16}$ ).

Під час взаємодії розчинів MnCl<sub>2</sub> та Na<sub>2</sub>S, крім MnS, продуктом міг би бути також Mn(OH)<sub>2</sub>, оскільки розчин Na<sub>2</sub>S має лужну реакцію через гідроліз сульфід-іона



Невизначеність природи осажденного за взаємодії розчинів MnCl<sub>2</sub> та Na<sub>2</sub>S продукту зумовлена значною розбіжністю довідникових даних також щодо значення ДР (Mn(OH)<sub>2</sub>), яке в деяких джерелах було суттєво менше, ніж ДР (MnS). Так, за даними [16], ДР (Mn(OH)<sub>2</sub>) =  $2 \cdot 10^{-13}$ , а ДР (MnS) =  $1 \cdot 10^{-11}$ . Тож у такому випадку в присутності гідроксид-іонів першим повинен осаджуватись Mn(OH)<sub>2</sub>, а тоді MnS. Варто відмітити також неузгодженість літературних даних навіть щодо кольору, осажденного у водному розчині Mn(OH)<sub>2</sub> (коричневий, білий чи рожевий).

Продуктом взаємодії MnCl<sub>2</sub> та гідроксид-іонів можуть бути також оксиди різного складу. Зокрема, у праці [17] зазначено, що під час взаємодії MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (2,276 г) та NaOH (0,920 г) у суміші вода-етиленгліколь утворюється коричневий осад НЧ Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Утворення темно-коричневих НЧ MnO<sub>2</sub> за взаємодії 2 г КОН і 3 г MnCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, розчинених у толуені, задекларовано у [18]. Ідентифіковані як MnO<sub>2</sub> НЧ бурого кольору отримано в [19] взаємодією 0,2 М водних розчинів MnCl<sub>2</sub> та MnSO<sub>4</sub> і NaOH у кількості, потрібній для доведення рН до 12, за температури 60 °С при струшуванні протягом 1 год. Причому пік на адсорбційних спектрах за довжини хвилі  $\lambda_{\text{макс}} = 339,60$  нм наведено як доказ утворення MnO<sub>2</sub>.

Мета нашої статті – дослідити вплив рН середовища та вмісту кристал-формуєчих компонентів і стабілізатора L-цис на оптичні властивості продуктів, утворених у водних розчинах за кімнатної температури.

## 2. Матеріали та методика експерименту

Манган хлорид тетрагідрат MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (for synthesis), L-цистеїн HO<sub>2</sub>CCH(NH<sub>2</sub>)CH<sub>2</sub>SH (L-цис) (for biochemistry), натрій сульфід Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O (ACS reagent, ≥98.0 %) і NaOH (puriss. p.a., ≥98 %) від Sigma Aldrich використано для синтезу без додаткової очистки.

Вихідні водні розчини MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O і L-цис об'ємом по 25 мл (концентрації див. у табл. 1) попередньо змішували протягом 1 год в ультразвуковій ванні за температури 55 °С з метою утворення комплексу [Mn(L-Cys)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>. До розчину комплексу додавали 25 мл свіжоприготовленого водного розчину Na<sub>2</sub>S як джерело сульфід-іонів за дотримання стехіометричного співвідношення між іонами мангану та сульфуру, суміш стандартизували у 100-мл колбі дистильованою водою. Тоді змішаний розчин обробляли в ультразвуковій ванні при 55 °С протягом 1 год.

Склад шести експериментальних розчинів (вміст компонентів від першого до шостого розчину збільшено на порядок) та значення їх рН наведено в табл. 1.

Значення рН визначено за допомогою цифрового рН-метра рН-150МИ, каліброваного стандартними розчинами.

Таблиця 1

Концентрація вихідних розчинів та значення рН розчинів на різних стадіях синтезу

Table 1

The concentration and pH values of stock solutions at different synthesis stages

з/п	$[Mn^{2+}]$ , М	pH ( $Mn^{2+}$ )	$[L-Cys]$ , М	pH (L-Cys)	pH ( $[Mn(L-Cys)_2]^{2+}$ )	$[S^{2-}]$ , М	pH ( $Mn^{2+} + L-Cys + S^{2-}$ )
1	0,005	6,21	0,01	6,11	5,64	0,005	8,00
2	0,01	6,01	0,02	5,87	5,20	0,01	7,78
3	0,02	5,82	0,04	5,55	4,80	0,02	7,65
4	0,03	5,78	0,06	5,46	4,74	0,03	7,53
5	0,04	5,70	0,08	5,35	4,52	0,04	7,44
6	0,05	5,61	0,1	5,32	4,44	0,05	7,36

Моніторинг УФ-спектрів поглинання отриманих розчинів проводили за кімнатної температури за допомогою спектрофотометра Cary 60 (190–1100 нм). Фотолюмінесценцію (ФЛ) водних розчинів реєстрували за допомогою спектрофотометра PerkinElmer LS55 з довжиною хвилі збудження 405 нм у кварцовій комірці (оптичний шлях 10 мм) за кімнатної температури. Перші аліквоти для ФЛ- та УФ-аналізу відбирали через 1 год після змішування всіх попередників.

### 3. Результати досліджень та їх обговорення

Дослідження взаємодії компонентів системи  $MnCl_2-Na_2S-L-Cys$  в нижче описаних експериментах проводили у двох серіях: 1) із додаванням розчину  $Na_2S$  у початково слабкокисло середовище з комплексом мангану; 2) із додаванням розчину  $Na_2S$  у лужне середовище за рахунок доведення розчину L-cys до значення рН=8 додаванням розчину NaOH. Значення координаційного числа к.ч. = 2 для вихідного комплексу  $[Mn(L-cys)_2]^{2+}$  обрано з урахуванням даних [20] про досить високу ( $\log K_{f,2} = 8,13$ ) його стабільність, що повинно сприяти сповільненню взаємодії іонів  $Mn^{2+}$  та  $S^{2-}$ , потрібному для керування процесом росту НЧ MnS.

*Синтез НЧ MnS/ L-цис у початково слабкокислому середовищі розчину комплексу  $[Mn(L-cys)_2]^{2+}$*

Для ідентифікації можливих продуктів взаємодії оптичними методами додатково виготовлено контрольні розчини MnS і  $Mn(OH)_2$ , де  $[Mn^{2+}] = [S^{2-}] = 5 \cdot 10^{-3}$  М, без додавання L-цистеїну.

Під час зливання компонентів в обох системах одразу випадають осаді (ДК $\gg$ ДР). Рожеве забарвлення MnS помітно відрізняється від червоно-коричневого забарвлення Mn(OH)<sub>2</sub>. Проте адсорбційні спектри полідисперсних контрольних розчинів MnCl<sub>2</sub> + Na<sub>2</sub>S і MnCl<sub>2</sub> + NaOH (рис. 1, а) чіткої відмінності не відображають, області поглинання розташовані в одній УФ-ділянці спектра. Для порівняння вказано спектр вихідного 5·10<sup>-3</sup> М розчину MnCl<sub>2</sub>.

Адсорбційні спектри вихідних розчинів MnCl<sub>2</sub> № 1–6 характеризувались практично сталим положенням максимуму при  $\lambda_{\text{макс}} = 195$  нм. Складнішого вигляду набували адсорбційні спектри вихідних розчинів L-Cys, де зі збільшенням вмісту компонента край поглинання помітно зміщується в довгохвильову область, а на спектрах більш концентрованих розчинів № 4–6 з'являється додатковий пік при  $\lambda_{\text{макс}} = 230$  нм (рис. 1, б).

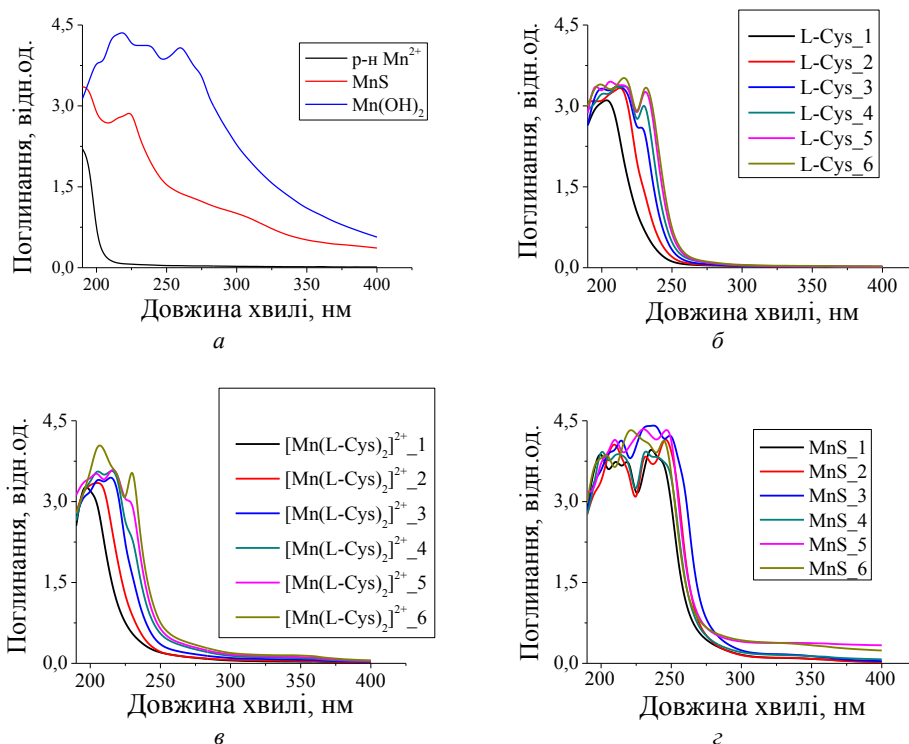


Рис. 1. Адсорбційні спектри: а – свіжоосаджених контрольних розчинів MnCl<sub>2</sub>, MnCl<sub>2</sub> + Na<sub>2</sub>S і MnCl<sub>2</sub> + NaOH при  $[Mn^{2+}] = 5 \cdot 10^{-3}$  М; б – вихідних розчинів № 1–6 L-Cys; в – розчину комплексу  $[Mn(L-Cys)_2]^{2+}$ ; г – сумішей (Mn<sup>2+</sup> + L-Cys + S<sup>2-</sup>) зі співвідношенням  $[Mn^{2+}] : [L-Cys] : [S^{2-}] = 1:2:1$

Fig.1. UV-vis adsorption spectra of: а – freshly precipitated control solutions MnCl<sub>2</sub>, MnCl<sub>2</sub> + Na<sub>2</sub>S and MnCl<sub>2</sub> + NaOH at  $[Mn^{2+}] = 5 \cdot 10^{-3}$  M; б – stock solutions № 1–6 L-Cys; в – a complex of  $[Mn(L-Cys)_2]^{2+}$ ; г – mixtures (Mn<sup>2+</sup> + L-Cys + S<sup>2-</sup>) with the ratio  $[Mn^{2+}] : [L-Cys] : [S^{2-}] = 1:2:1$

Здатність L-Cys дисоціювати визначають значеннями  $pK_a = 1,71$  (для карбоксильної),  $8,33$  (для аміно-) і  $10,78$  (для тіолової групи) [21]. Згідно з розрахованою в [22] діаграмою розподілу різних форм L-цистеїну, у наших вихідних розчинах за  $pH \sim 5$  (див. табл. 1) стабільною є нейтральна цвіттер-іонна форма  $H_3N^+(CH)(CH_2SH)COO^-$ , вміст якої, очевидно, зростає зі збільшенням концентрації амінокислоти і проявляється максимумом при  $\lambda_{max} = 230$  нм.

Після зливання прозорих розчинів солі мангану та потенційного ліганду L-Cys сумарний прозорий розчин (L-Cys +  $Mn^{2+}$ ) мав слабокислу реакцію; зі збільшенням вмісту компонентів pH спадає від 5,64 до 4,44 (див. табл. 1). Про утворення комплексної сполуки можна зробити висновок з розташування її адсорбційного спектра між спектрами вихідних компонентів (рис. 1, в).

Під час додавання до розчину комплексу розчину сульфід-іонів у молярному співвідношенні  $[Mn^{2+}]:[S^{2-}] = 1:1$  спочатку в усіх сумішах короткочасно з'являється смарагдове забарвлення, що може свідчити про утворення  $\alpha$ -модифікації MnS. Розчини № 1–3 залишалися прозорими, однак з часом у пересичених розчинах № 4–6 випадав осад рожевого кольору, відчувався легкий запах сірководню. Кінцеве значення pH потрібної суміші (L-Cys +  $Mn^{2+}$  +  $S^{2-}$ ) зростало до 8,0–7,4. Візуальна відмінність кольористики контрольних розчинів  $MnCl_2 + Na_2S$  та  $MnCl_2 + NaOH$  і кінцевих потрібних сумішей  $[Mn(L-Cys)_2]^{2+}$  та  $Na_2S$  свідчить про користь стабільності комплексу, а також про стабілізуючу поведінку L-Cys стосовно утворених НЧ. Підтвердженням цього висновку є також велика крутизна краю поглинання колоїдних розчинів MnS/L-Cys (рис. 1, г). Водночас випадання осаду при  $[Mn^{2+}] \geq 7,5 \cdot 10^{-3}$  М свідчить про обмеження можливості L-Cys запобігати росту НЧ під час досягнення їхніх певних критичних розмірів.

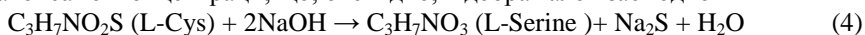
На адсорбційних спектрах трикомпонентних сумішей (рис. 1, г) простежується помітний зсув положення краю в довгохвильову область стосовно спектрів вихідних розчинів  $Mn^{2+}$ ,  $[Mn(L-Cys)_2]^{2+}$  та L-Cys, які загалом усі залишаються в УФ-області (рис. 1, б, в). УФ-спектри потрібної суміші мають полімодальний вигляд, подібний до вигляду спектрів L-Cys. Варто відмітити перекриття спектральних характеристик контрольних розчинів MnS і L-Cys та MnS/L-Cys, що ускладнює ідентифікацію отриманих продуктів оптичними методами.

Полімодальний вигляд адсорбційних спектрів трикомпонентної суміші (рис. 1, г) може свідчити про утворення як кількох поліморфних модифікацій НЧ MnS, так й інших продуктів за участю іонів мангану, зокрема вищезгаданих кисневмісних гідроксидів чи оксидів. Оскільки за тиждень зберігання розчинів № 4–6 за кімнатної температури на поверхні з'являлась коричнева плівка, варто припустити присутність  $Mn(OH)_2$ , який з часом окиснюється до оксидів.

#### *Синтез НЧ MnS/L-цис у лужному середовищі розчину комплексу [Mn(L-cys)]*

Для визначення участі гідроксид-іонів в утворенні продуктів взаємодії попередників проведено серію синтезів з їх надлишком у складі вихідних розчинів L-Cys, підлужнених 0,1 М розчином NaOH до значення  $pH = 8$ . Вміст Mn, S і L-Cys залишався ідентичним їх вмісту, наведеному в табл. 1.

Адсорбційні спектри вихідних прозорих безбарвних підлужнених розчинів L-Cys набували складнішого вигляду (рис. 2, а) порівняно зі спектрами непідлужнених розчинів такої самої концентрації, що, очевидно, відображало взаємодію



з утворенням іншого потенційного ліганду для іонів мангану. Дійсно, бімодальні спектри сумішей підлужненого розчину L-Cys та  $\text{MnCl}_2$  (рис. 2, б) різко відмінні від наведених на рис.1, в. Колір таких сумішей був смарагдовий, а очікуване для лужного середовища забарвлення осаду  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  коричневого, білого чи рожевого кольорів не простежувалось. Утворення в цих умовах натрій тетрагідроксоманганату (II)  $\text{Na}_2[\text{Mn}(\text{OH})_4]$  є малоімовірним за відсутності характерного для цього комплексу жовтого забарвлення.

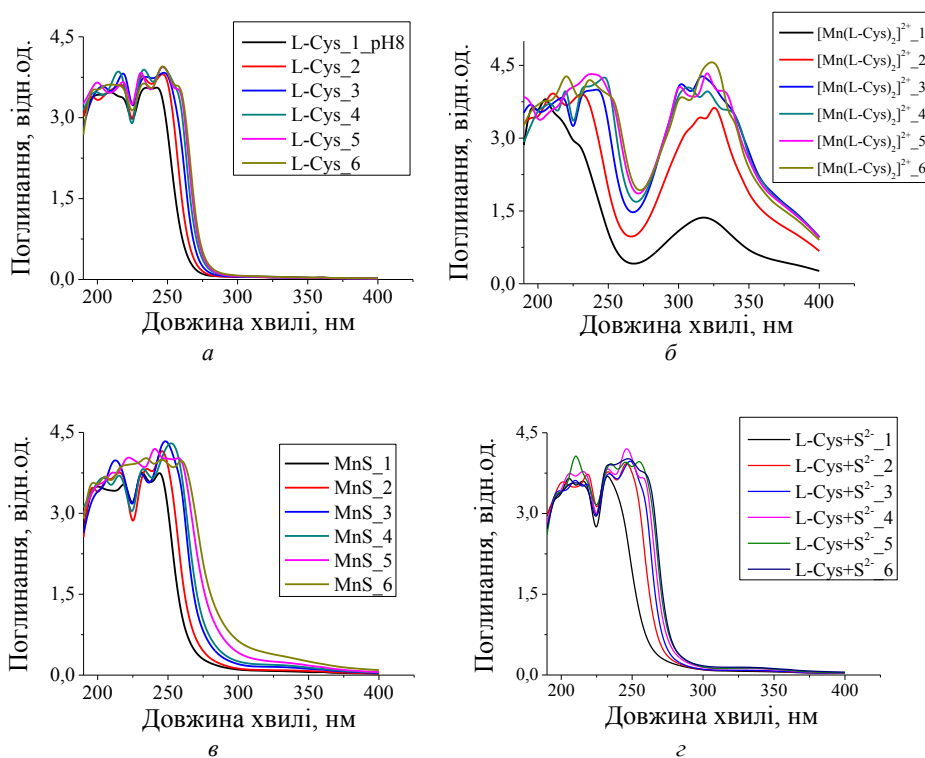


Рис. 2. Адсорбційні спектри розчинів: а – L-Cys + NaOH, pH=8; б – L-Cys + NaOH +  $\text{Mn}^{2+}$ ; в – L-Cys + NaOH +  $\text{Mn}^{2+}$  +  $\text{Na}_2\text{S}$ ; г – L-Cys +  $\text{Na}_2\text{S}$  (склади розчинів № 1–6 див. у табл. 1)

Fig. 2. UV-vis adsorption spectra of mixtures: а – L-Cys + NaOH, pH = 8; б – L-Cys + NaOH +  $\text{Mn}^{2+}$ ; в – L-Cys + NaOH +  $\text{Mn}^{2+}$  +  $\text{Na}_2\text{S}$ ; г – L-Cys +  $\text{Na}_2\text{S}$  (composition of solutions № 1–6 see in Table 1)

Адсорбційні спектри підлужнених розчинів L-Cys (рис. 2, в) помітно відрізнялись від зображених на рис. 1, б не лише чітко вираженою бімодальністю, а й зміщенням краю поглинання в довгохвильову область. Уведення в такий розчин іонів мангану викликає появу нових піків за довжин хвиль у діапазоні від 205 до 340 нм (рис. 2, б), що свідчить про існування двох різних за складом комплексів, спектр яких різко відмінний від спектра комплексів, утворених у слабкокислому середовищі (рис. 1, в).

Після введення в отримані розчини  $\text{Na}_2\text{S}$  смарагдове забарвлення зникає. Менш концентровані суміші № 1–3 залишаються прозорими і безбарвними, в № 4 з'являється легка рожева каламуть, яка стає інтенсивнішою в більш концентрованих сумішах № 5 і 6. Починаючи з № 4, відчувався запах сірководню, який ставав інтенсивнішим до № 6. З часом ця тенденція посилювалась. Проте додавання ще більш лужного розчину  $\text{Na}_2\text{S}$  усуває присутність компонента з піком в області  $\lambda = 325\text{--}340$  нм, і спектр сумарного розчину (рис. 2, в) стає подібним до спектра аналогічного за складом розчину, отриманого без додаткового підлучення (рис. 1, з). Отже, головна відмінність між обома серіями синтезів полягає лише у зміщенні вправо краю адсорбційної кривої розчинів із більш лужним середовищем, а відтак, більшим розміром утворених НЧ зі значеннями  $E_g = 4,4 \div 4,6$  еВ.

Для визначення ймовірної взаємодії між іншою парою речовин 3-компонентної системи до вихідних розчинів L-цис № 1–6 додано відповідну кількість розчинів  $\text{Na}_2\text{S}$ , адсорбційні спектри цих сумішей зведено на рис. 2, з. Подібний вид спектрів L-цис +  $\text{NaOH}$  (рис. 2, а) та L-цис +  $\text{Na}_2\text{S}$  (рис. 2, з) свідчить про домінуючу роль гідроксид-іонів у трансформації потенційного стабілізатора L-цистеїну.

#### *Фотолюмінесценція розчинів системи $\text{MnCl} - \text{Na}_2\text{S} - \text{L-цис}$*

Для ідентифікації продукту з напівпровідниковими властивостями проведено дослідження фотолюмінесценції отриманих розчинів за кімнатної температури, результати якого наведено на рис. 3. Значна відмінність інтенсивності ФЛ контрольних розчинів гідроксиду  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  та напівпровідника  $\text{MnS}$  (без стабілізатора) (рис. 3, а) свідчить про користь висновку про утворення колоїдів  $\text{MnS/L-Cys}$  (рис. 3, б, в). Значно слабший сигнал фіксується від вільного L-Cys та бінарної суміші L-Cys +  $\text{Na}_2\text{S}$  (рис. 3, а), вкладом якої в ФЛ потрійної суміші можна знехтувати.

Порівняння емісійних спектрів продуктів взаємодії у слабкокислому (рис. 3, б) та слабколужному (рис. 3, в) середовищі приводить до висновку про утворення в обох серіях НЧ напівпровідникової природи, стабілізованих L-цистеїном або L-серіном. Крім того, зсув  $\lambda_{\text{тр}}$  на спектрах продуктів взаємодії у слабкокислому (рис. 3, б) та слабколужному (рис. 3, в) середовищі в більш довгохвильову область за оцінкою відповідає розмірам одержаних НЧ 3–5 нм. Зі збільшенням концентрації попередників інтенсивність випромінювання наростає в обох серіях розчинів, однак більш помітно ця тенденція проявляється у розчинах із надлишком гідроксид-іонів.

Асиметричність та значна ширина спектрів дають уявлення про дефектність структури синтезованих НЧ, яка дещо меншою мірою властива продукту, осадженому в підлученому розчині.

Отриманих даних недостатньо для остаточного виявлення природи утворених НЧ  $\text{MnS}$ , що потребує подальших прецизійних рентгеноструктурних досліджень.

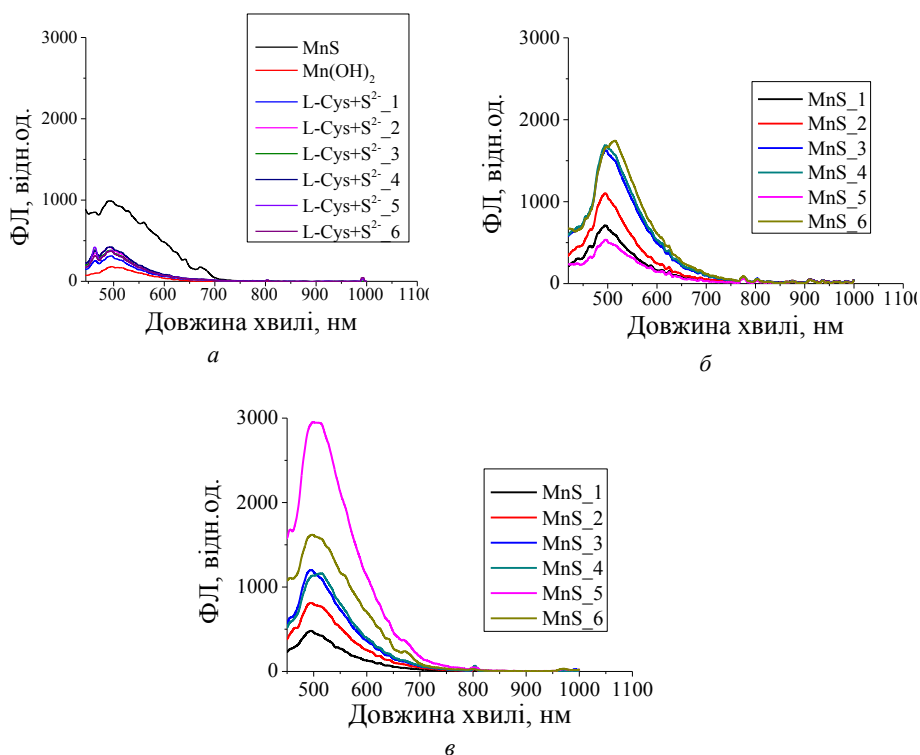


Рис. 3. Спектри фотолумінесценції: *a* – контрольних розчинів  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  та  $\text{MnS}$  при  $[\text{Mn}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-3}$  М та суміші  $\text{L-Cys} + \text{Na}_2\text{S}$  зі складами, тотожними складам розчинів № 1–6; *б, в* – розчинів НЧ, синтезованих у слабкокислому та слабколужному середовищі, відповідно

Fig. 3. Photoluminescence spectra of: *a* – control solutions of  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  and  $\text{MnS}$  at  $[\text{Mn}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-3}$  M and mixtures of  $\text{L-Cys} + \text{Na}_2\text{S}$  with compositions identical to the compositions of solutions № 1–6; *b, c* – NPs solutions synthesized in a weakly acidic and slightly alkaline medium, respectively

#### 4. Висновки

З використанням оптичних методів (вимірювання адсорбційних спектрів та фотолумінесценції) досліджено вплив вмісту попередників та рН середовища на характер взаємодії у трикомпонентній системі  $\text{MnCl}_2\text{-Na}_2\text{S-L-цистеїн}$ . Визначено умови утворення наночастинок  $\text{MnS}$ , стабілізованих молекулами  $\text{L-цистеїну}$  або  $\text{L-серіну}$ , та оцінено розмір одержаних НЧ  $\text{MnS}$ , який розташований у межах 3–5 нм (за теорією наближення ефективних мас), та межу їх стабілізуючої дії за збільшення вмісту кристал-формуєчих іонів ( $[\text{Mn}^{2+}] \geq 7,5 \cdot 10^{-3}$  М). Показано необхідність урахування утворення різних за природою продуктів реакції залежно від рН середовища, оскільки, крім НЧ  $\text{MnS}$ , у розчині можуть переважати НЧ  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  чи навіть оксиди мангану різного складу. Виявлено інтенсифікуючий фотолумінесценцію вплив лужного середовища під час синтезу НЧ  $\text{MnS/ L-Cys}$ .



Визначене експериментально вивільнення продукту гідролізу сульфід-іона  $H_2S$  з реакційного середовища зумовлює надлишок іонів мангану, які в умовах лужного середовища взаємодіють з гідроксид-іонами. Отже, продуктами взаємодії компонентів системи є наночастинки манган сульфід, стабілізовані аніоном L-цистеїну, та манган гідроксиду, здатного до окиснення киснем повітря.

1. *Ferretti A. M., Mondini S., Ponti A.* Manganese Sulfide (MnS) Nanocrystals: Synthesis, Properties, and Applications // *Advances in Colloid Science*. 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.5772/65092>
2. *Michel F. M., Schoonen M. A. A., Zhang X. V., Martin S. T., Parise J. B.* Hydrothermal Synthesis of Pure  $\alpha$ -Phase Manganese (II) Sulfide without the Use of Organic Reagents // *Chem. Mater.* 2006. Vol. 18. P. 1726–1736. DOI: <https://doi.org/10.1021/cm048320v>
3. *Shabna S.* Synthesis, Confirmation and Characterization of MnS Nanocomposites // *International Journal of Science and Research (IJSR)*. 2017. Vol. 6. Iss. 12. P. 910–912. DOI: <http://dx.doi.org/10.21275/ART20178701>
4. *Ghanbari B., Jamali-Sheini F., Yousefi R.* Microwave-assisted solvothermal synthesis and optoelectronic properties of  $\gamma$ -MnS nanoparticles // *J. Mater Sci: Mater. Electron.* 2018. Vol. 29. P. 10976–10985. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9179-9>
5. *Ur Rehman K., Airam S., Song L., Gao J., Guo Q., Xiao Y., Zhang Z.* MnS-Nanoparticles-Decorated Three-Dimensional Graphene Hybrid as Highly Efficient Bifunctional Electrocatalyst for Hydrogen Evolution Reaction and Oxygen Reduction Reaction // *Catalysts*. 2020. Vol. 10. No. 10. Art. No. 1141. DOI: <https://doi.org/10.3390/catal10101141>
6. *Rajagopal R., Ryu K.-S.* Synthesis of  $MnO_2$  Nanostructures with MnS-Deposits for High Performance Supercapacitor Electrodes // *New J. Chem.* 2019. Vol. 43. P. 12987–13000. DOI: <https://doi.org/10.1039/C9NJ02513H>
7. *Xaba T., Al-Shakban M.* Formation of the green stable  $\alpha$ -MnS with metastable  $\gamma$ -MnS nanoparticles and thin films by homogeneous precipitation route // *Chalcogenide Letters*. 2020. Vol. 17. No. 8. P. 417–422. DOI: [https://chalcogen.ro/417\\_XabaT.pdf](https://chalcogen.ro/417_XabaT.pdf)
8. *Xu D., Jiao R., Sun Y., Sun D., Zhang X., Zeng S., Di Y.* L-Cysteine-Assisted Synthesis of Urchin-Like  $\gamma$ -MnS and Its Lithium Storage Properties // *Nanoscale Res. Lett.* 2016. Vol. 11. Art. No. 444. DOI: <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1664-6>
9. *Zhao P., Zeng Q., He X., Tang H., Huang K.* Preparation of  $\gamma$ -MnS hollow spheres consisting of cones by a hydrothermal method // *J. Cryst. Growth*. 2008. Vol. 310. No. 18. P. 4268–4272. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2008.06.076>
10. *Zhang N., Li X., Hou T., Guo J., Fan A., Jin Sh., Sun X., Cai Sh., Zheng C.* MnS hollow microspheres combined with carbon nanotubes for enhanced performance sodium-ion battery anode // *Chin. Chem. Lett.* 2020. Vol. 31. No. 5. P. 1221–1225. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2019.09.050>
11. *Qi K., Wang Y.-Q., Rengaraj S., Al Wahaibi B., Jahangir Mohamed A. R.* MnS spheres: Shape-controlled synthesis and its magnetic properties // *Mater. Chem. Phys.* 2017. Vol. 193. P. 177–181. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.02.023>

12. *Zuo F., Zhang B., Tang X., Xie Yi.* Porous metastable  $\gamma$ -MnS networks: biomolecule-assisted synthesis and optical properties // *Nanotechnology.* 2007. Vol. 18. No. 21. P. 215608. DOI: <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/18/21/215608>
13. Електронний ресурс, доступ за посиланням: [https://www.princetonschools.net/site/handlers/filedownload.ashx?moduleinstanceid=714&dataid=1472&FileName=Solubility\\_Product\\_Constants.pdf](https://www.princetonschools.net/site/handlers/filedownload.ashx?moduleinstanceid=714&dataid=1472&FileName=Solubility_Product_Constants.pdf)
14. *Lu J., Qi P., Peng Y., Meng Z., Yang Z., Yu W., Qian Y.* Metastable MnS Crystallites through Solvothermal Synthesis // *Chem. Mater.* 2001. Vol. 13. No. 6. P. 2169–2172. DOI: <https://doi.org/10.1021/cm010049j>
15. *Sen Gupta A. K.* Ion Exchange in Environmental Processes: Fundamentals, Applications and Sustainable Technology. John Wiley & Sons, Inc. 2017. 467 p. DOI: <https://doi.org/10.1002/9781119421252.app3>
16. *Sillen L. G. Martell A. E.* Lange's Handbook, pps. 8–6 to 8–11, Stability Constants of Metal-Ion Complexes. The Chemical Society. London, 1964 (Special Publ. No. 17). <http://www.wiredchemist.com/chemistry/data/solubility-product-constants>
17. *Sankar K. V., Senthikumar S. T., Berchmans L. J., Sanjeevirajac C., Selvan Kalai R.* Effect of reaction time on the synthesis and electrochemical properties of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles by microwave assisted reflux method // *Appl. Surf. Sci.* 2012. Vol. 259. P. 624–630. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.07.087>
18. *Shaker Kh. S., AbdAlsalm A. H.* Synthesis and Characterization Nano Structure of MnO<sub>2</sub> via Chemical Method // *J. Eng. Technol.* 2018. Vol. 36. Part A. No. 9. P. 946–950. DOI: <http://dx.doi.org/10.30684/etj.36.9A.1>
19. *Pinto G. M., Agnihotri A.* Synthesis, Characterization and Study of Antimicrobial Activity of Amino Functionalized Manganese Oxide Nanoparticles // *J. Appl. Chem.* 2019. Vol. 8. No. 2. P. 598–605.
20. *Ghiamati E., Sheikhan F., Farrokhi A.* Potentiometric and Thermodynamic Studies of Some Metal–Cysteine Complexes // *J. Chin. Chem. Soc.* 2018. Vol. 65. P. 217–224. DOI: <https://doi.org/10.1002/jccs.201700022>
21. The Merck Index: An Encyclopedia of Chemicals, Drugs and Biologicals, 15<sup>th</sup> ed. / Ed. M. J. O'Neil. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2013. 2708 p. DOI: <https://doi.org/10.1002/ddr.21085>
22. *Mocanu A., Cernica I., Tomoaia G., Bobos L.-D., Horovitz O., Tomoaia-Cotisel M.* Self-assembly characteristics of gold nanoparticles in the presence of cysteine // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2009. Vol. 338. Iss. 1–3. P. 93–101. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.12.041>

**INTERACTIONS IN  $\text{MnCl}_2$ – $\text{Na}_2\text{S}$ –L-CYSTEINE AQUA SYSTEM****V. Pylypko\*, P. Fochuk**

*Yuriy Fed'kovych Chernivtsi National University,  
Kotsyubinsky Str., 2, 58012 Chernivtsi, Ukraine  
e-mail: v.pylypko@chnu.edu.ua*

MnS nanoparticles find potential applications in advanced materials like energy storage, photocatalysis, biomedicine, etc. With the development of nanotechnology, research on the synthesis and properties of nanoscale MnS is intensifying. In this work MnS nanoparticles stabilized by L-cysteine were synthesized at ambient temperatures by co-precipitation technique under a control of pH in acidic and basic aqueous media. The synthesis of the MnS/L-cysteine nanoparticles using typical precursors  $\text{MnCl}_2$  and  $\text{Na}_2\text{S}$  has been performed in two series by increasing the crystal-forming ions concentration by the order of magnitude. Control samples of  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  and MnS were prepared using the same concentration of  $\text{Mn}^{2+}$  as in the MnS/L-cysteine nanoparticles case. The possibility of  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  nanoparticles formation as a result of the  $\text{S}^{2-}$  and  $\text{Mn}^{2+}$ -ions interaction is discussed. Optical properties of the MnS/L-cysteine nanoparticles colloid solutions and various binary combinations of the three-component system were analyzed using UV-visible absorbance and photoluminescence (with an excitation wavelength of 405 nm) spectrophotometry. The critical concentration of L-cysteine in the system that demonstrates stabilizing action was determined. The conditions for the formation of MnS nanoparticles stabilized by L-cysteine or L-serine molecules and the dependence of the size of the obtained MnS nanoparticles on the increase in the concentration of crystal-forming ions are discussed. The effect of intensification of photoluminescence in the synthesis of nanoparticles MnS/L-Cys in the alkaline conditions was revealed. It is assumed that the products of the system components interaction are manganese sulfide nanoparticles stabilized by the L-cysteine and manganese hydroxide capable of being oxidized by atmospheric oxygen.

*Keywords:* nanoparticles, manganese (II) sulphide, synthesis, absorption spectra, photoluminescence.

Стаття надійшла до редколегії 29.10.2021

Прийнята до друку 10.06.2022