

ЧЕРНІВЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМЕНІ ЮРІЯ ФЕДЬКОВИЧА  
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова праця  
на правах рукопису


**ПИЛИПКО ВІКТОРІЯ ГЕННАДІЇВНА**

УДК 546.711'221.1:621.315.59-022.513.2

**ДИСЕРТАЦІЯ**  
**ХІМІЧНІ ВЗАЄМОДІЇ В СИСТЕМІ**  
**—  $Mn^{2+} - S^{2-}$  – СТАБІЛІЗАТОР – РОЗЧИННИК**  
**ЯК ПЕРЕДУМОВИ СИНТЕЗУ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ**  
**НАНОМАТЕРІАЛІВ**

102 Хімія

10 Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії.  
Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,  
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело  
 Пилипко В.Г.

Науковий керівник: **Фочук Петро Михайлович**, доктор хімічних наук,  
професор

Чернівці – 2023

## АНОТАЦІЯ

*Пилипко В.Г.* Хімічні взаємодії в системі  $Mn^{2+} - S^{2-}$  – стабілізатор – розчинник як передумови синтезу напівпровідникових наноматеріалів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 Хімія. – Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, Міністерство освіти і науки України, Чернівці, 2023.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню процесів хімічної взаємодії в системі  $Mn^{2+} - S^{2-}$  – стабілізатор-розчинник та їх впливу на оптичні властивості, розмір та морфологію кінцевого продукту напівпровідникового наноматеріалу  $MnS$ , можливості одержання НЧ сірки в системі L-цистеїн – натрій цитрат –  $Na_2S$  та закономірностей хімічної взаємодії в ній.

У **першому розділі** проводиться аналіз літературних джерел за темою дисертаційної роботи. Описуються особливості напівпровідникового  $MnS$  як перспективного наноматеріалу для застосування в різних галузях науки і техніки. Розглядаються наявні методики його синтезу та перелік речовин, що застосовуються в якості стабілізуючих агентів з метою одержання наночастинок різного розміру, форми і властивостей. Детально проведено огляд методик синтезу з використанням обраних стабілізуючих агентів L-цистеїну (L-цис), натрій цитрату (цитрат-іон) та тіогліколевої кислоти (ТГК). Відмічено вплив умов синтезу НЧ  $MnS$ , таких як концентрація попередників, рН середовища, природа розчинника (вода, етиленгліколь), температура. Значна увага приділяється механізму взаємодії між вихідними речовинами та їх впливу на оптичні характеристики, розмір та морфологію одержаного продукту з подальшим потенційним застосуванням в певній галузі промисловості. Підкреслюється важливість співвідношення та концентрації прекурсорів на швидкість проходження реакції та фотолюмінесцентні властивості одержаного продукту.

Опрацьовано літературні джерела щодо одержання неметалічних наночастинок сірки. Проаналізовано умови та методики синтезу, а також перелік відомих прекурсорів. Відмічено можливість одержання наночастинок сірки різного розміру та властивостей в залежності від способу синтезу та обраних попередників. Відмічено перспективу дослідження обраного об'єкту та можливості для широкого застосування.

У **другому розділі** описуються методики проведених експериментальних досліджень використані у дисертаційній роботі для синтезу НЧ MnS, у водному та етиленгліколевому розчинниках. Наведені методики синтезу для дослідження процесів комплексоутворення між катіоном  $Mn^{2+}$  та обраними лігандами L-цистеїном, ТГК та цитрат-іоном з використанням методу ізомольних серій (метод Остромисленського-Джоба) та за різного рН. Описано методики для дослідження впливу рН середовища, вмісту попередників, природи стабілізатора, температурної обробки, на оптичні властивості, розмір та морфологію НЧ MnS.

Описана розроблена дисертантом методика для синтезу наночастинок сірки у водному розчині. Подано методики використані для дослідження впливу температури синтезу, післясинтезової термообробки, складу системи та концентрації кисню в системі на розміри, форму та фотолюмінесцентні властивості одержаних наночастинок сірки.

**Третій розділ** присвячено опису та обговоренню результатів, одержаних під час дослідження хімічної взаємодії в системі  $MnCl_2 - Na_2S$  – стабілізатор – розчинник. Описано і проаналізовано процеси, які відбуваються в системі та характерні властивості одержаних продуктів.

Детально вивчено вплив вмісту прекурсорів та рН середовища на характер взаємодії в 3-компонентній системі  $MnCl_2 - Na_2S$  – стабілізатор (L-цистеїн, тіогліколева кислота, натрій цитрат). Встановлено умови утворення НЧ MnS, стабілізованих їх молекулами та оцінено межу стабілізуючої дії L-цистеїну при збільшенні вмісту кристал-формуєчих йонів ( $[Mn^{2+}] \geq 7,5 \cdot 10^{-3} M$ ). Оцінена можливість утворення різних за природою продуктів реакції в залежності від

pH середовища, зокрема  $Mn(OH)_2$ . Виявлено що лужне середовище при синтезі НЧ MnS стабілізованих L-цистеїном збільшує інтенсивність фотолюмінесценції їх колоїдних розчинів.

З використанням методу ізомолярних серій проведено дослідження взаємозв'язку склад-властивість для водних розчинів сумішей йонів мангану(II) та потенційних лігандів L-цистеїну, тіогліколевої кислоти та цитрат-іонів при значеннях pH, близьких до біорелевантних (7,6 ÷ 5,5). Сумарний вміст комплексоутворювача (к.у.) та лігандів (L) складав 0,02 та 0,05 М у сумішах з молярним співвідношенням [к.у.] : [L] від 9:1 до 1:9. Контроль за змінами у реакційній системі проводили шляхом вимірювання абсорбційних спектрів і спектрів фотолюмінесценції та pH розчинів.

Вивчення результатів одержаних оптичних досліджень дає можливість припустити, що всі обрані пасивуючі агенти утворюють нестійкі комплекси з йонами Мангану, що дозволяє використовувати їх для кінетичного контролю синтезу НЧ MnS осадженням із сульфідів.

Обробка даних абсорбційних спектрів розчинів йонів мангану (II) з тіолами L-цистеїном і тіогліколевою кислотою за методом ізомолярних серій показала відсутність одного чіткого максимуму на залежностях оптична густина – склад, що може бути наслідком дисоціації та нестабільності можливих комплексів або свідчить про утворення кількох малостабільних комплексів при надвишку к.у., що відповідає літературним даним.

Натомість на спектрах сумішей з цитрат-іонами з'являється нова у порівнянні зі спектром цитрат-іонів смуга, інтенсивність якої з часом зростає. На кривих залежностей інтенсивності поглинання за сталої довжини хвилі виявлено чіткий пік, положення якого у серії більш концентрованих розчинів відповідає складу 2:3. У серії розведених розчинів значення складу змінюється від близького до еквімолярного до складу із співвідношенням [к.у.] : [L] = 2:3. Дрейф положення максимуму на ізомолярній кривій у системі манган-цитрат з часом може вказувати також на зміну частки комплексів різного складу. Зроблено висновок про значно повільніший процес взаємодії йонів мангану (II)

з тіолами, ніж із цитрат-іонами.

Методом ізомолярних серій встановлено, що в досліджуваних умовах (за співвідношень  $Mn^{2+}$ : Ліганд = 1:9 та 9:1) не утворюються стійкі комплексні сполуки.

Встановлено, що зростання координаційного числа досліджуваних стабілізуючих агентів з 2 до 6 не впливає на вигляд спектральних кривих поглинання при співвідношенні  $[Mn^{2+}]$ :  $[S^{2-}] = 1:1$ , але за співвідношення компонентів системи  $[Mn^{2+}]$ :  $[S^{2-}] = 1:2$ , відмічено помітний спектральний зсув у довгохвильову область, що підтверджує домінуючий вплив концентрації аніону  $S^{2-}$  на швидкість зародкоутворення та ріст НЧ MnS. При збільшенні концентрації йонів мангану та сульфід-іонів з 0,005М до 0,05М незважаючи на збереження співвідношення MnS : стабілізатор, відбувається швидка коагуляція частинок і випадання рожевого осаду MnS. Такий ефект пояснюється нестабільністю комплексів мангану зі стабілізуючими агентами.

На стадії утворення комплексу  $[Mn(Ligand)_n]^{n+}$  за  $pH \geq 9$  із SH-вмісними стабілізаторами, на відміну від цитратів, спостерігається поява нових піків у спектрах поглинання за довжин 320 нм (для L-цис ) і 295 нм (для ТГК), що може бути підтвердженням утворення відповідних комплексів. Аналіз спектрів поглинання продуктів взаємодії з сульфід-іонами за різних pH свідчить, що завдяки малій стійкості комплексів, ефективні радіуси одержаних НЧ MnS стабілізованих L-цис і ТГК практично однакові (3-5 нм), а стабілізованих цитрат-іоном менші (2-3 нм).

Встановлено що синтез наночастинок MnS в етиленгліколі за температури понад 353 К сприяє утворенню НЧ MnS з незначним розкидом за розміром та високими ФЛ властивостями. Схожого ефекту можна досягти післясинтезовою термообробкою за температур  $\geq 373$  К для НЧ MnS синтезованих за нижчих температур. Синтез в етиленгліколі підтверджує позитивний вплив термообробки за температур понад 353 К на люмінесцентні властивості НЧ MnS.

**Четвертий розділ** присвячено опису та обговоренню результатів,

одержаних під час синтезу наночастинок сірки. Проведено дослідження закономірностей хімічної взаємодії у системі L-цистеїн – натрій цитрат –  $\text{Na}_2\text{S}$ .

Показано, що в залежності від складу системи хімічна взаємодія між компонентами відбувається по-різному і тільки наявність усіх компонентів забезпечує утворення люмінесцентних НЧ сірки. Синтезовані НЧ сірки стабільні протягом щонайменше семи місяців та володіють хорошими ФЛ властивостями з керованим випромінюванням, що залежить від енергії збудження. Зміна довжини хвилі збудження від 300 до 405 нм призводить до батохромного зсуву піку ФЛ від 388 до 515 нм. Термообробка (ТО) протягом 8 год сприяє суттєвому зростанню інтенсивності ФЛ одержаних НЧ сірки. Форма НЧ є квазісферичною з розміром 10-20 нм після 4 год синтезу, але при збільшенні часу ТО до 8 год відбувається збільшення розміру НЧ до 15-45 нм з помітною тенденцією до об'єднання в довгі ланцюги з гідродинамічним діаметром  $72 \pm 10$  нм.

Склад компонентів системи впливає на оптичні властивості одержаних НЧ сірки. Збільшення концентрації L-цистеїну у потрійній системі сприяє зростанню інтенсивності поглинання за довжини хвилі 300 нм, яку пов'язують з присутністю полісульфід-іонів в розчині з подальшим їх окисненням до НЧ сірки. Натомість, збільшення концентрації натрій сульфід у досліджуваній системі L-цистеїн – натрій цитрат –  $\text{Na}_2\text{S}$ , крім наявності піків в короткохвильовій області, сприяє появі максимумів поглинання в довгохвильовій області спектру в діапазоні 300 – 700 нм.

Забезпечення системи достатньою концентрацією кисню є необхідною умовою для одержання НЧ сірки з хорошими ФЛ властивостями. При цьому є неважливим обраний спосіб синтезу, якщо він дає можливість дотримуватися цієї вимоги.

**Ключові слова:** комплекси мангану, ліганди, тіогліколева кислота, цитрат, спектри поглинання, наночастинок, манган (II) сульфід, синтез, адсорбційні спектри, фотолюмінесценція, вплив рН, наночастинок сірки, натрій сульфід, L-цистеїн, спектри фотолюмінесценції.

## Abstract

Pylypko V.G. Chemical interactions in the system  $\text{Mn}^{2+}$  -  $\text{S}^{2-}$  - stabilizer-solvent as prerequisites for the synthesis of semiconductor nanomaterials.

Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in the specialty 102 Chemistry - Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Chernivtsi, 2023.

The dissertation is devoted to the study of chemical interaction processes in the  $\text{Mn}^{2+}$  -  $\text{S}^{2-}$  - stabilizer-solvent system and their influence on the optical properties, size and morphology of the final product of the semiconductor nanomaterial MnS. To investigate the possibility of obtaining NPs sulfur in the system L-cysteine - citrate ion -  $\text{Na}_2\text{S}$  and the laws of chemical interaction in it.

The first chapter analyzes the literature on the topic of the dissertation. The features of semiconductor MnS as a promising nanomaterial for use in various fields of science and technology are described. The existing methods of its synthesis and the list of substances used as stabilizing agents to obtain nanoparticles of various sizes, shapes, and properties are considered. A detailed review of the synthesis methods using the selected stabilizing agents L-cysteine (L-cys), sodium citrate (citrate -ion), and thioglycolic acid (TGA) is given. The influence of the conditions for the synthesis of NPs MnS, such as the concentration of precursors, pH of the medium, the nature of the solvent (polar/weakly polar), and temperature, is noted. Considerable attention is paid to the mechanism of interaction between the starting substances and their influence on the optical characteristics, size, and morphology of the resulting product with further potential application in a particular industry. The importance of the ratio and concentration of precursors on the reaction rate and photoluminescent properties of the resulting product is emphasized.

Literary sources on the preparation of non-metallic sulfur nanoparticles have been reviewed. The conditions and methods of synthesis, as well as the list of precursors used, are analyzed. The possibility of obtaining sulfur nanoparticles of different sizes and properties depending on the synthesis method and the selected

precursors is noted. The prospects for the study of the selected object and the possibilities for wide application are noted.

The second chapter describes the methods of experimental studies used in this thesis for the synthesis of MnS NPs in aqueous and ethylene glycol solvents. The synthesis methods for studying the processes of complexation between the  $\text{Mn}^{2+}$  cation and the selected ligands L-cysteine, THC and citrate ion using the isomolar series method (Ostromyslensky-Job's method) and at different pH are presented. Methods for studying the effect of pH of the medium, precursor content, nature of the stabilizer, temperature treatment on the optical properties, size and morphology of MnS NPs are described.

The methodology developed by the dissertation for the synthesis of biocompatible sulfur nanoparticles in aqueous solution, with the prospect of using in optoelectronics and medicine, is described. Optimized methods are presented to study the effect of synthesis temperature, post-synthesis heat treatment, system composition, and oxygen concentration in the system on the size, shape, and photoluminescent properties of the obtained sulfur nanoparticles.

The third chapter is devoted to the description and discussion of the results obtained during the study of chemical interaction in the  $\text{MnCl}_2$  -  $\text{Na}_2\text{S}$  - stabilizer - solvent system. The processes occurring in the system and the characteristic properties of the resulting products are described and analyzed.

The influence of the precursor content and pH of the medium on the nature of the interaction in the 3-component system  $\text{MnCl}_2$  -  $\text{Na}_2\text{S}$  - stabilizer (L-cysteine, thioglycolic acid, sodium citrate) was studied. The conditions for the formation of MnS NPs stabilized by their molecules were established and the limit of L-cysteine stabilizing effect was estimated with increasing the content of crystal-forming ions ( $[\text{Mn}^{2+}] \geq 7.5 \cdot 10^{-3}$  M). The possibility of the formation of reaction products of different nature depending on the pH of the medium, in particular  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ , was evaluated. It was found that an alkaline environment in the synthesis of L-cysteine stabilized NPs MnS increases the intensity of photoluminescence.

The composition-property relationship for aqueous solutions of mixtures of



manganese(II) ions and potential ligands of L-cysteine, thioglycolic acid, and citrate ions at pH values close to biorelevant ones ( $7.6 \div 5.5$ ) was studied by the isomolar series method. The total content of complexing agent (c.a.) and ligands (L) was 0.02 and 0.05 M in mixtures with a molar ratio [c.a.] : [L] from 9:1 to 1:9. The changes in the reaction system were monitored by measuring the absorption and photoluminescence spectra and the pH of the solutions.

The analysis of the obtained results of optical studies suggests that all three passivating agents form unstable complexes with manganese ions, which allows them to be used for kinetic control of the synthesis of MnS NPs by sulfide deposition. Processing of the data of the absorption spectra of solutions of manganese(II) ions with L-cysteine and thioglycolic acid thiols by the method of isomolar series showed the absence of one clear maximum in the optical density - composition dependences, which may be due to the dissociation and instability of possible complexes or indicates the formation of several unstable complexes at excessive c.u., which is consistent with the literature data.

Instead, a new band appears in the spectra of mixtures with citrate ions, which increases in intensity with time, compared to the spectrum of citrate ions. The curves of the absorption intensity at a constant wavelength reveal a clear peak, the position of which in a series of more concentrated solutions corresponds to a composition of 2:3. In a series of dilute solutions, the composition value varies from close to equimolar to the composition with the ratio [c.u.] : [L] = 2:3. The drift of the maximum position on the isomolar curve in the manganese-citrate system over time may also indicate a change in the proportion of complexes of different compositions. It is concluded that the interaction of Manganese (II) ions with thiols is much slower than with citrate ions.

It was found by the method of isomolar series that no stable complex compounds were formed under the studied conditions (at the ratios of c.u.: ligand = 1:9 and 9:1).

It was found that the increase in the coordination number of the studied stabilizing agents from 2 to 6 does not affect the appearance of the absorption

spectral curves at the ratio  $[\text{Mn}^{2+}]:[\text{S}^{2-}] = 1:1$ , but at the ratio of the system components  $[\text{Mn}^{2+}]:[\text{S}^{2-}] = 1:2$ , a noticeable spectral shift to the long-wave region was observed, which confirms the dominant effect of the  $\text{S}^{2-}$  anion concentration on the nucleation rate and growth of MnS NPs. With an increase in the concentration of manganese and sulfide ions from 0.005M to 0.05M, despite the preservation of the MnS : stabilizer ratio, rapid coagulation of particles and precipitation of pink MnS precipitate occur. This effect is explained by the instability of manganese complexes with stabilizing agents.

At the stage of formation of the  $[\text{Mn}(\text{Ligand})_n]^{n+}$  complex at  $\text{pH} \geq 9$  with SH-containing stabilizers, unlike citrates, new peaks appear in the absorption spectra at 320 nm (for L-cys) and 295 nm (for TGA), which may be evidence of the formation of the corresponding complexes. The analysis of the absorption spectra of the products of interaction with sulfide ions at different pH indicates that due to the low stability of the complexes, the effective radii of the obtained MnS NPs stabilized with L-cis and THC are almost the same (3-5 nm), and those stabilized with citrate ion are smaller (2-3 nm).

It was found that the synthesis of MnS nanoparticles in ethylene glycol at a temperature above 80 °C promotes the formation of MnS NPs with a small size dispersion and high FL properties. A similar effect can be achieved by post-synthesis heat treatment at temperatures  $\geq 100$  °C for MnS NPs synthesized at lower temperatures. Synthesis in ethylene glycol confirms the positive effect of heat treatment at temperatures above 80 °C on the luminescent properties of MnS NPs.

Chapter 4 is devoted to the description and discussion of the results obtained during the synthesis of sulfur nanoparticles. The regularities of chemical interaction in the system L-cysteine - citrate -  $\text{Na}_2\text{S}$  were studied.

It is shown that, depending on the composition of the system, the chemical interaction between the components occurs in different ways, and only the presence of all components ensures the formation of luminescent sulfur NPs. The synthesized NF sulfur is stable for at least seven months and has good PL properties with controlled emission that depends on the excitation energy. Changing the excitation

wavelength from 300 to 405 nm leads to a bathochromic shift of the PL peak from 388 to 515 nm. The heat treatment for 8 h contributes to a significant increase in the PL intensity of the obtained sulfur NPs. The shape of the NPs is quasi-spherical with a size of 10-20 nm after 4 h of synthesis, but with an increase in the time of the heat treatment to 8 h, the size of the NPs increases to 15-45 nm with a noticeable tendency to combine into long chains with a hydrodynamic diameter of  $72 \pm 10$  nm.

The composition of the system components affects the optical properties of the obtained sulfur NPs. An increase in the concentration of L-cysteine in the ternary system contributes to an increase in the absorption intensity at a wavelength of 300 nm, which is associated with the presence of polysulfide ions in the solution with their subsequent oxidation to sulfur NPs. Instead, an increase in the concentration of sodium sulfide in the studied L-cysteine-citrate- $\text{Na}_2\text{S}$  system, in addition to the presence of peaks in the short-wave region, contributes to the appearance of absorption maxima in the long-wave region of the spectrum in the range of 300-700 nm.

Providing the system with a sufficient oxygen concentration is a prerequisite for obtaining low-frequency sulfur with good PL properties. The chosen synthesis method is not important, as long as it makes it possible to meet this requirement.

**Key words:** manganese complexes, ligands, thioglycolic acid, citrate, absorption spectra, nanoparticles, manganese (II) sulfide, synthesis, adsorption spectra, photoluminescence, pH effect, sulfur nanoparticles, sodium sulfide, L-cysteine, photoluminescence spectra.

### Список опублікованих праць за темою дисертації

*Статті у наукових фахових виданнях України:*

1. Пилипко В.Г., Крупко О.В. та Щербак Л.П. Оптичні властивості водних розчинів комплексів Мангану (II) з L-Цистеїном, тіогліколевою кислотою та цитрат-іоном. *Науковий вісник Чернівецького національного університету. Хімія*. 2019. № 818. С. 42-51.
2. Пилипко В. Г., Фочук П.М. Взаємодія компонентів у системі  $\text{MnCl}_2\text{-Na}_2\text{S-L-}$

цистеїн. *Вісник Львівського університету. Серія хімічна*. 2022. № 63. С. 63-73.

3. Pylypko V.G., Fochuk P.M. Obtaining of Luminescent Sulfur Nanoparticles in the L-Cysteine–Citrate–Sodium Sulfide System. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2023. 59(2), 120-125.

*Статті у наукових фахових виданнях України,*

*які входять до міжнародних наукометричних баз даних:*

4. Pylypko V., Krupko O., Fochuk P. Influence of various capping agents on optical properties and stability of MnS nanoparticles. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2022. 23(4), 678-685. (Scopus).

*Патент на корисну модель:*

Пилипко В. Г., Фочук П. М., Щербак Л. П. Процес синтезу наночастинок сірки у водному середовищі: пат. 150582 Україна: С01В17/05. № u202105918; заявл. 21.10.2021; опубл. 02.03.2022, Бюл. № 9 (кн. 1). 108 с.

*Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:*

1. Pylypko V.G., Krupko O.V., Shcherbak L.P. Synthesis of  $(\text{Zn,Cd})_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  nanoparticles by an ion-exchange reaction. *The International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (Nano-2018): Abstr. Book of partic. of the Intern. res. and. pract. conf., Kiev, 27-30 August 2018 Kiev, 2018. P. 504.*

2. Пилипко В.Г., Крупко О.В., Щербак Л.П. Модифікація квантових точок сульфідів d-елементів L-цистеїном. *XX Українська конференція з неорганічної хімії: Зб. тез. XX Укр. конф. з неорг. хімії, м. Дніпро, 17-20 вересня 2018 р. Дніпро, 2018. С. 149.*

3. Pylypko V.G. and Shcherbak L.P. Surface stabilization of the MnS nanoparticles. *XVII International Freik conference on physics and technology of thin films and nanosystems: ICPTTFN-XVII: Abstr. Book XVII Intern. Freik confer. on phys. and techn. of thin films and nanosyst., Ivano-Frankivsk, 20-25 May 2019 Ivano-Frankivsk, 2019. P. 219.*

4. V.M. Sklyarchuk, V.A. Gnatyuk, V.G. Pylypko, and T. Aoki. Schottky Diode Detectors with Low Leakage Current at High Operating Voltage. *The 18<sup>th</sup> International conference on global research and education in engineering for sustainable future inter – Academia 2019*: Program and book of abstracts, 4-7 September 2019 Budapest and Balatonfured, Hungary, 2019. P. 15
5. Pylypko V.G. and Shcherbak L.P. The influence of carboxyl-containing ligands on the preparation and optical properties of MnS nanoparticles. *International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (Nano-2020)*: Abstr. Book of partic. of the Intern. res. and. pract. conf., Lviv, 26-29 August 2020 Lviv, 2020. P. 313.
6. Strebezhev V.M., Fochuk P.M., Maslyanchuk O.L., Yuriychuk I.M., Pylypko V.G., Strebezhev V.V., Nychyi S.V., Bolotnikov A.E., and James R.B. Characterization of laser epitaxial layers and heterostructures on the base of CdTe and Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te crystal. *SPIE Optical “Engineering + Applications: Conference Proceedings of SPIE Vol. 114941E, Hard X-Ray, Gamma-Ray, and Neutron Detector Physics XXII*, San Diego, California United States, 23 - 27 August 2020.
7. Pylypko V.G., Fochuk P.M. Interactions in MnCl<sub>2</sub>–Na<sub>2</sub>S–L-Cysteine. *XVIII Наукова конференція «Львівські хімічні читання - 2021»*: Збірник наукових праць, м. Львів, 31-02 травень-червень 2021 р., 2021. – С. М1.
8. Pylypko V.G., Krupko O.V. and Fochuk P.M. Effect of various capping agents on optical properties and stability of MnS nanoparticles. *XVIII International Freik conference on physics and technology of thin films and nanosystems: ICPTTFN-XVIII*: Materials of XVIII Intern. Freik confer. on phys. and techn. of thin films and nanosyst., Ivano-Frankivsk, 11-16 October 2021 Ivano-Frankivsk, 2021. P. 136.
9. Pylypko V.G., Fochuk P.M. X-ray investigation of MnS nanocrystals. *Analysis of diffraction data in real space (ADD2022)*, 16-21 October 2022 Grenoble, France.

<b>ЗМІСТ</b> .....	14
<b>ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ</b> .....	17
<b>ВСТУП</b> .....	18
<b>РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ</b> .....	30
1.1. Структурні та фізичні особливості Mn-вмісних наноматеріалів.....	30
1.2. Методи синтезу наночастинок MnS .....	34
1.2.1. Синтез і властивості водних розчинів наночастинок MnS, стабілізованих L-цистеїном.....	36
1.2.2. Синтез і властивості водних розчинів наночастинок MnS, стабілізованих тіогліколевою кислотою.....	48
1.2.3 Синтез і властивості водних розчинів наночастинок MnS, стабілізованих цитрат-іонами .....	49
1.2.4. Синтез наночастинок MnS в системах на основі етиленгліколю..	50
1.3. Синтез наночастинок сірки у водному розчині.....	53
Висновки до розділу 1.....	56
<b>РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ</b>	59
2.1. Синтез Mn-L-цистеїн (тіогліколева кислота, цитрат-іон) у водних розчинах.....	59
2.2. Синтез наночастинок MnS, стабілізованих L-цистеїном (тіогліколевою кислотою, цитрат-іонами) у водному розчині.....	60
2.3. Синтез наночастинок MnS, стабілізованих L-цистеїном (тіогліколевою кислотою, цитрат-іонами) у водному розчині за різного значення рН.....	62
2.3.1. Синтез наночастинок MnS, стабілізованих L-цистеїном у водному розчині за рН $\approx 5$ і 8 зі збільшенням концентрації реагентів.....	63
2.3.2. Синтез наночастинок MnS, стабілізованих L-цистеїном у етиленгліколі.....	64
2.4. Синтез наночастинок сірки стабілізованих L-цистеїном та цитрат-іонами.....	65
2.4.1. Синтез наночастинок сірки в умовах перегріву .....	65

2.4.2.	Синтез наночастинок сірки у термостатованих умовах.....	66
2.4.3.	Дослідження впливу складу компонентів системи L-цистеїн – натрій цитрат – Na <sub>2</sub> S на люмінесцентні властивості одержаних наночастинок сірки.....	67
2.4.4.	Дослідження ролі кисню під час синтезу НЧ сірки.....	69
2.5.	Методи дослідження властивостей одержаних систем.....	69
2.5.1.	Оптичні вимірювання: спектроскопія поглинання світла та фотолюмінесценції.....	69
2.5.2.	Структурні дослідження. Сканувальна та просвічувальна електронні мікроскопії. Атомно-силова мікроскопія.....	70
2.5.3.	Рентгеноструктурний аналіз.....	70
	Висновки до розділу 2.....	71
<b>РОЗДІЛ 3. ВЗАЄМОДІЇ В СИСТЕМІ Mn<sup>2+</sup> - S<sup>2-</sup> - СТАБІЛІЗАТОР – РОЗЧИННИК.....</b>		<b>72</b>
3.1	Дослідження закономірностей взаємодії йонів Mn <sup>2+</sup> із лігандами L-цистеїном, тіогліколевою кислотою і цитрат-іонами.....	72
3.1.1.	Комплекси Mn <sup>2+</sup> з L-цистеїном .....	72
3.1.2.	Комплекси мангану з тіогліколевою кислотою .....	77
3.1.3.	Комплексоутворення між йонами мангану та цитрат-іонами.....	79
3.1.4.	Дослідження закономірностей взаємодії йонів Mn <sup>2+</sup> із лігандами L-цистеїном, тіогліколевою кислотою і цитрат-іонами за pH ≥ 7	81
3.2	Зміни в системі при додаванні сульфід-іонів та дослідження конкуруючих процесів під час осадження MnS .....	85
3.3.	Синтез і оптичні властивості золів MnS стабілізованих L-цистеїном .....	88
3.4.	Синтез наночастинок MnS, стабілізованих тіогліколевою кислотою, у водному розчині .....	90
3.5.	Синтез і оптичні властивості наночастинок MnS, стабілізованих цитрат-іонами.....	94
3.6.	Вплив підвищення концентрації кристалформуєчих йонів на властивості наночастинок MnS, стабілізованих L-цистеїном (тіогліколевою кислотою, цитрат-іонами), у водному	

розчині.....	96
3.7. Вплив концентрації компонентів системи $MnCl_2 - Na_2S - L$ -цис на спектри поглинання наночастинок $MnS$ . Фотолюмінесценція розчинів системи $MnCl_2 - Na_2S - L$ -цис.....	101
3.8. Синтез наночастинок $MnS$ , стабілізованих $L$ -цистеїном у етиленгліколі.....	105
3.8.1. Вплив температури синтезу та післятермічної обробки на фотолюмінесцентні властивості наночастинок $MnS$ .....	107
Висновки до розділу 3.....	114
<b>РОЗДІЛ 4. ЗАКОНОМІРНОСТІ УТВОРЕННЯ НАНОЧАСТИНОК СІРКИ В СИСТЕМІ <math>L</math>-ЦИСТЕЇН – НАТРІЙ ЦИТРАТ – <math>Na_2S</math>.....</b>	<b>116</b>
4.1. Вплив складу компонентів системи $L$ -цистеїн – натрій цитрат – $Na_2S$ на фотолюмінесцентні властивості наночастинок сірки.....	122
4.2. Дослідження впливу концентрації кисню під час синтезу наночастинок сірки.....	128
Висновки до розділу 4.....	131
<b>ВИСНОВКИ.....</b>	<b>133</b>
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....</b>	<b>135</b>
<b>ДОДАТОК.....</b>	<b>156</b>



## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

НЧ	- наночастинка
НК	- нанокристал
КТ	- квантові точки
$E_g$	- ширина забороненої зони
УЗО	- ультразвукова обробка
УЗВ	- ультразвукова ванна
ТО	- температурна обробка
НП	- напівпровідник
ДР	- добуток розчинності
L-цис	- L-цистеїн
ТГК	- тіогліколева кислота
ФЛ	- фотолюмінесценція
$\lambda_{\text{гр}}$	- довжина хвилі краю оптичного поглинання
$\lambda_{\text{мах}}$	- довжина хвилі максимуму оптичного поглинання
ЕГ	- етиленгліколь
ПАР	- поверхнево-активна речовина
ПЕМ	- просвічувальна електронна мікроскопія
EDX	- дисперсійна спектроскопія рентгенівських променів
ТЕМ	- просвічувальна електронна мікроскопія
СЕМ	- сканувальна електронна мікроскопія
XRD	- рентгеноструктурна дифрактометрія
АСМ	- атомно-силова мікроскопія

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Відомо, що напівпровідникові нанокристали володіють вищою фотостабільністю у порівнянні з традиційними органічними флуорофорами, що викликає значний інтерес до їх дослідження на предмет використання у багатьох галузях – від молекулярної біології до медичної діагностики.

Наноструктуровані халькогеніди металів, зокрема манган сульфід як один з найважливіших магнітних напівпровідників р-типу з великою шириною забороненої зони ( $E_g \approx 3,1\text{eV}$ ), є перспективними для використання в багатьох галузях науки і техніки, а саме: сонячних панелях, паливних елементах, світло-випромінюючих діодах, датчиках сонячних батарей, суперконденсаторах, літій-іонних батареях, напівпровідникових каталізаторах та термоелектричних приладах. Крім того, порожнисті наноструктуровані халькогеніди металів мають хороші показники низької густини, помітних внутрішніх пустот та велику площу поверхні і можуть бути застосовані для адсорбції та розділення, каталізу, зберігання енергії та доставки ліків.

Нанорозмірний MnS використовується як оптичний, електричний та магнітний матеріал. Велика ширина ЗЗ MnS робить його перспективним для застосування в УФ-області спектра. MnS є антиферромагнітним при низькій температурі і (супер) парамагнітним при кімнатній температурі. Крім того, шарувата структура нанорозмірного гексагонального  $\gamma$ -MnS сприяє його використанню в якості матеріалу для електроду літій-іонного акумулятора або матеріалу для суперконденсатора.

MnS є привабливим об'єктом, як для фундаментальних, так і для прикладних досліджень. Під час синтезу MnS йони  $\text{Mn}^{2+}$  зв'язуються з молекулами стабілізатора, утворюючи комплексні сполуки, будова і стійкість яких залежать від багатьох факторів та впливають на подальший хід синтезу. І хоча роль йона мангану (II) у багатьох життєво важливих біологічних процесах відома віддавна, але відомостей щодо закономірностей формування його комплексів із біодоступними лігандами L-цистеїном, тіогліколевою кислотою

та цитрат-іоном, а також оптичні властивості таких водних розчинів висвітлені мало, а вони є важливими для розуміння процесів синтезу НЧ манган сульфїду, в яких указані ліганди використовуються як попередники або стабілізатори. Крім того, відомо, що йонні форми обраних лігандів у водному розчині є рН – залежними, але інформації щодо процесів комплексоутворення за таких умов теж недостатньо. Зважаючи, на те, що процеси, які відбуваються на різних етапах синтезу визначають властивості кінцевого продукту, манган сульфїду, надзвичайно актуальним є їх дослідження.

Відомо, що у водних розчинах, що містять тіоли та сульфїди часто спостерігається утворення наночастинок сірки, квантових точок сірки, ядро/оболонка, пористих, гібридних та композитних наноструктур. Наночастинок сірки є новим перспективним матеріалом для використання у різних галузях. Вони належать до нового класу неметалевих елементних НЧ і привертають увагу завдяки своїм унікальним оптичним властивостям, керованій емісії, водорозчинності, низькій токсичності та вартості.

Отже, дослідження хімічної взаємодії в системі  $Mn^{2+} - S^{2-}$  – стабілізатор – розчинник є надзвичайно важливим завданням з метою застосування одержаної інформації для подальшого синтезу нанорозмірного напівпровідникового матеріалу MnS та наночастинок сірки.

**Мета і завдання роботи.** Метою проведеної роботи було:

- дослідження процесів хімічної взаємодії в системі  $Mn^{2+} - S^{2-}$  – стабілізатор – розчинник та їх вплив на оптичні властивості та морфологію кінцевого продукту напівпровідникового наноматеріалу MnS.
- дослідження можливості одержання НЧ сірки в системі L-цистеїн – натрій цитрат –  $Na_2S$  та закономірностей хімічної взаємодії в ній.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні **завдання**:

- дослідити кінетику взаємодії йонів  $Mn^{2+}$  зі лігандами L-цис, ТГК і цитрат-іоном шляхом вимірювання спектрів поглинання їх водних розчинів.

- дослідити взаємодію у трьохкомпонентній системі ( $\text{Mn}^{2+}$  – стабілізатор –  $\text{S}^{2-}$ ), а також проаналізувати її вплив на оптичні властивості, ріст та розміри утворених НЧ  $\text{MnS}$  та порівняти особливості стабілізуючої дії обраних як прекурсори водних розчинів L-цис, тіогліколевої кислоти та цитрат-іонів.
- дослідити вплив рН середовища та вмісту кристал-формуєчих компонентів і стабілізатора L-цис на оптичні властивості продуктів, утворених у водних розчинах за кімнатної температури.
- дослідити можливість одержання НЧ сірки в системі L-цистеїн – цитрат-іон –  $\text{Na}_2\text{S}$  та закономірності хімічної взаємодії в ній.

**Об'єкт дослідження:** взаємодія між компонентами системи  $\text{Mn}^{2+}$  –  $\text{S}^{2-}$  – стабілізатор – розчинник (вода та етиленгліколь).

**Предмет дослідження:** вплив концентрації попередників, рН середовища, природи стабілізатора, температури і часу термообробки на склад, оптичні властивості та розмір наночастинок, що утворюються в досліджуваній системі.

**Методи дослідження:**

- Оптична спектроскопія поглинання та ФЛ
- Кондуктометрія
- Атомно-силова мікроскопія
- Сканувальна електронна мікроскопія
- Просвічувальна електронна мікроскопія
- Рентгеноструктурний аналіз
- Енергодисперсійний аналіз

**Наукова новизна отриманих результатів**

- вперше проведено комплексне дослідження хімічної взаємодії між компонентами системи  $\text{MnCl}_2$  –  $\text{Na}_2\text{S}$  – стабілізатор (L-цистеїн, тіогліколева кислота, цитрат-іон) за кімнатних температур. Методом ізомольарних серій вивчено кінетику взаємодії йонів  $\text{Mn}^{2+}$  зі лігандами L-цис, тіогліколевою кислотою і цитрат-іоном шляхом вимірювання спектрів поглинання їх водних розчинів. Проаналізовано можливість утворення комплексів зі сталим співвідношенням  $\text{Mn}^{2+}$  : ліганд та їх стабільність. Проведено дослідження

- впливу рН на комплексоутворення між йонами  $Mn^{2+}$  та обраними лігандами;
- вперше проаналізовано вплив хімічної взаємодії в потрійній системі  $Mn^{2+} - S^{2-}$  – стабілізатор – розчинник на оптичні властивості, ріст та розміри утворених наночастинок  $MnS$ . Проведено порівняння особливостей стабілізуючої дії обраних як прекурсори водних розчинів L-цис, тіогліколевої кислоти та цитрат-іонів. Вивчено вплив рН середовища та вмісту кристал-формуєчих компонентів і стабілізатора L-цис на оптичні властивості продуктів, утворених у водних розчинах за кімнатної температури;
  - вперше проведено дослідження в системі  $Mn^{2+} - S^{2-} - L$ -цистеїн – етиленгліколь. Вивчено вплив температури синтезу та післясинтезової термообробки на фотолюмінесцентні властивості та морфологію одержаних наночастинок  $MnS$ ;
  - вперше розроблено та запатентовано методику одержання наночастинок сірки внаслідок хімічної взаємодії в системі L-цистеїн – натрій цитрат –  $Na_2S$ . Встановлено, що в залежності від складу системи хімічна взаємодія між компонентами відбувається по-різному і тільки наявність усіх компонентів забезпечує утворення стабільних люмінесцентних НЧ сірки. Досліджено вплив складу компонентів системи на оптичні властивості наночастинок сірки. Описано визначальний вплив концентрації кисню для одержання наночастинок сірки з високою інтенсивністю фотолюмінесценції.

**Особистий внесок здобувача.** Постановка задачі, планування експериментів, підготовка публікацій, основні положення дисертації, наукові результати і висновки, що виносяться на захист, сформульовано і виконано автором спільно з науковим керівником проф. Фочуком П.М. та проф. Щербак Л.П.

В опублікованих у співавторстві публікаціях здобувачу належить:

1. Пилипко В.Г., Крупко О.В. та Щербак Л.П. Оптичні властивості водних розчинів комплексів Мангану (II) з L-Цистеїном, тіогліколевою кислотою та цитрат-іоном. Науковий вісник Чернівецького національного університету. Хімія. 2019. № 818. С. 42-51.

Внесок здобувача: підготовка розчинів прекурсорів, планування і проведення синтезу, вимірювання рН розчинів на кожному етапі синтезу, вимірювання спектрів оптичного поглинання та фотолюмінесценції, обробка одержаних даних та побудова графіків залежностей. Аналіз та обговорення одержаних результатів спільно з науковим керівником Щербак Л.П., підготовка матеріалів до друку статті з опрацюванням відповідних літературних джерел.

2. Пилипко В.Г., Фочук П.М. Взаємодія компонентів у системі  $MnCl_2-Na_2S-L$ -цистеїн. Вісник Львівського університету. Серія хімічна. 2022. № 63. С. 63-73.

Внесок здобувача: підготовка розчинів прекурсорів, планування і проведення синтезу, вимірювання рН розчинів на кожному етапі синтезу, вимірювання спектрів оптичного поглинання та фотолюмінесценції, обробка одержаних даних та побудова графіків залежностей. Аналіз та обговорення одержаних результатів спільно з науковим керівником Фочуком П.М., опрацювання літературних джерел та підготовка матеріалів до друку статті.

3. Pylypko V., Krupko O., Fochuk P. Influence of various capping agents on optical properties and stability of MnS nanoparticles . Physics and Chemistry of Solid State. 2022. 23(4), 678-685.

Внесок здобувача: підготовка розчинів прекурсорів, планування і проведення синтезу, вимірювання рН розчинів на кожному етапі синтезу, вимірювання спектрів оптичного поглинання та фотолюмінесценції, обробка одержаних даних та побудова графіків залежностей. Аналіз та обговорення одержаних результатів спільно з науковим керівником Фочуком П.М., опрацювання літературних джерел та підготовка матеріалів до друку статті.

4. Pylypko V.G., Fochuk P.M. Obtaining of Luminescent Sulfur Nanoparticles in the L-Cysteine–Citrate–Sodium Sulfide System. Theoretical and Experimental Chemistry. 2023. 59(2), 120-125. (Scopus) (Q3).

Внесок здобувача: розробка методики синтезу, підготовка розчинів прекурсорів, планування і проведення синтезу, відбір проб та вимірювання спектрів оптичного поглинання і фотолюмінесценції, підготовка проб для

досліджень морфології і розміру наночастинок з використанням просвічувальної та сканувальної електронної мікроскопії, а також атомно-силової мікроскопії, підготовка проб для проведення досліджень з оцінки розміру синтезованих наночастинок методом динамічного розсіювання світла, обробка одержаних даних та побудова графіків залежностей. Аналіз та обговорення одержаних результатів спільно з науковим керівником Фочуком П.М., опрацювання літературних джерел та підготовка матеріалів до статті.

5. Pylypko V.G., Krupko O.V., Shcherbak L.P. Synthesis of  $(\text{Zn,Cd})_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  nanoparticles by an ion-exchange reaction. The International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (Nano-2018) (м. Київ, 27-30 серпня, 2018 р.);

Внесок здобувача: підготовка розчинів прекурсорів, планування і проведення синтезу, відбір проб та вимірювання спектрів оптичного поглинання і фотолюмінесценції, обробка одержаних даних та побудова графіків залежностей. Аналіз та обговорення одержаних результатів спільно з науковим керівником Щербак Л.П., опрацювання літературних джерел та підготовка матеріалу для подачі тез на конференцію.

6. Пилипко В.Г., Крупко О.В., Щербак Л.П. Модифікація квантових точок сульфідів d-елементів L-цистеїном. XX Українська конференція з неорганічної хімії (м. Дніпро, 17-20 вересня, 2018 р.);

Внесок здобувача: підготовка розчинів прекурсорів, планування і проведення синтезу, відбір проб та вимірювання спектрів оптичного поглинання і фотолюмінесценції, обробка одержаних даних та побудова графіків залежностей. Аналіз та обговорення одержаних результатів спільно з науковим керівником проф. Щербак Л.П., опрацювання літературних джерел та підготовка матеріалу для подачі тез на конференцію.

7. Pylypko V.G. and Shcherbak L.P. Surface stabilization of the  $\text{MnS}$  nanoparticles. XVII International Freik conference on physics and technology of thin films and nanosystems: ICPTTFN-XVII (м. Івано-Франківськ, 20-25 травня, 2019 р.);

Внесок здобувача: підготовка розчинів прекурсорів, планування і проведення синтезу, відбір проб та вимірювання спектрів оптичного поглинання і фотолюмінесценції, обробка одержаних даних та побудова графіків залежностей. Аналіз та обговорення одержаних результатів спільно з науковим керівником Щербак Л.П., опрацювання літературних джерел та підготовка матеріалу для подачі тез на конференцію.

8. V.M. Sklyarchuk, V.A. Gnatyuk, V.G. Pylypko, and T. Aoki. Schottky Diode Detectors with Low Leakage Current at High Operating Voltage. The 18th International conference on global research and education in engineering for sustainable future inter – Academia 2019 (м. Будапешт, Угорщина, 4-7 вересня, 2019 р.);

Внесок здобувача: проведення дослідження шорсткості поверхні зразків кристалів методом атомно-силової мікроскопії. Обробка та аналіз профілограм поверхні досліджуваних зразків та обговорення одержаних результатів спільно з науковим керівником Фочуком П.М., підготовка матеріалів за результатами дослідження для подання тез на конференцію.

9. Pylypko V.G. and Shcherbak L.P. The influence of carboxyl-containing ligands on the preparation and optical properties of MnS nanoparticles. International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (Nano-2020) (м. Львів, 26-29 серпня, 2020 р.);

Внесок здобувача: підготовка розчинів прекурсорів, планування і проведення синтезу, відбір проб та вимірювання спектрів оптичного поглинання і фотолюмінесценції, обробка одержаних даних та побудова графіків залежностей. Аналіз та обговорення одержаних результатів спільно з науковим керівником Щербак Л.П., опрацювання літературних джерел та підготовка матеріалу для подачі тез на конференцію.

10. Strebezhev V.M., Fochuk P.M., Maslyanchuk O.L., Yuriychuk I.M., Pylypko V.G., Strebezhev V.V., Nychyi S.V., Bolotnikov A.E., and James R.B. Characterization of laser epitaxial layers and heterostructures on the base of CdTe and Cd<sub>1-x</sub>MnxTe crystal. SPIE Optical “Engineering + Applications (м. Сан-Дієго,



США, 23-27 серпня, 2020 р.);

Внесок здобувача: проведення дослідження шорсткості поверхні зразків методом атомно-силової мікроскопії. Обробка та аналіз профілограм поверхні зразків кристалів, обговорення одержаних результатів спільно з науковим керівником Фочуком П.М., підготовка матеріалів за результатами дослідження для подання тез на конференцію.

11. Pylypko V.G., Fochuk P.M. Interactions in  $MnCl_2-Na_2S-L-Cysteine$ . XVIII Наукова конференція «Львівські хімічні читання - 2021» (м. Львів, 31-02 травня-червня 2021 р.);

Внесок здобувача: підготовка розчинів прекурсорів, планування і проведення синтезу, вимірювання рН середовища на кожному етапі синтезу, вимірювання спектрів оптичного поглинання і фотолюмінесценції, обробка одержаних даних та побудова графіків залежностей. Аналіз та обговорення одержаних результатів спільно з науковим керівником Фочуком П.М., опрацювання літературних джерел та підготовка матеріалу для подачі тез на конференцію.

12. Pylypko V.G., Krupko O.V. and Fochuk P.M. Effect of various capping agents on optical properties and stability of MnS nanoparticles. XVIII International Freik conference on physics and technology of thin films and nanosystems: ICPTTFN-XVIII (м. Івано-Франківськ, 11-16 жовтня, 2021 р.);

Внесок здобувача: підготовка розчинів прекурсорів, планування і проведення синтезу, вимірювання спектрів оптичного поглинання і фотолюмінесценції, обробка одержаних даних та побудова графіків залежностей. Аналіз та обговорення одержаних результатів спільно з науковим керівником Фочуком П.М., опрацювання літературних джерел та підготовка матеріалу для подачі тез на конференцію.

13. Pylypko V.G., Fochuk P.M. X-ray investigation of MnS nanocrystals. Analysis of diffraction data in real space (ADD2022) (м. Гренобль, Франція, 16-21 жовтня, 2022 р.);

Внесок здобувача: підготовка розчинів прекурсорів, планування і

проведення синтезу, підготовка зразків порошків для проведення рентгеноструктурного аналізу, вимірювання спектрів оптичного поглинання і фотолюмінесценції, обробка одержаних даних та побудова графіків залежностей. Аналіз та обговорення одержаних результатів спільно з науковим керівником Фочуком П.М., опрацювання літературних джерел та підготовка матеріалу для подачі тез на конференцію.

14. Пилипко В. Г., Фочук П. М., Щербак Л. П. Процес синтезу наночастинок сірки у водному середовищі: пат. 150582 Україна: С01В17/05. № u 202105918 ; заявл. 21.10.2021; опубл. 02.03.2022, Бюл. № 9 (кн. 1). 108 с.

Внесок здобувача: розробка способу синтезу наночастинок сірки, підготовка розчинів прекурсорів, планування і проведення синтезу, відбір проб для вимірювання спектрів оптичного поглинання і фотолюмінесценції, підготовка проб для досліджень морфології та розміру наночастинок з використанням просвічувальної та сканувальної електронної мікроскопії, підготовка проб для проведення досліджень з використанням атомно-силової мікроскопії, підготовка проб для проведення досліджень з оцінки розміру синтезованих наночастинок методом динамічного розсіювання світла, обробка одержаних даних та побудова графіків залежностей. Аналіз та обговорення одержаних результатів спільно з науковим керівником Фочуком П.М., опрацювання літературних джерел та підготовка матеріалів до оформлення патенту на корисну модель.

#### **Апробація матеріалів дисертації.**

Результати дисертаційного дослідження було апробовано на наступних заходах:

- The International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (Nano-2018) (м. Київ, 27 – 30 серпня, 2018 р.);
- XX Українська конференція з неорганічної хімії (м. Дніпро, 17-20 вересня, 2018 р.);
- XVII International Freik conference on physics and technology of thin films and nanosystems: ICPTTFN-XVII (м. Івано-Франківськ, 20-25 травня, 2019 р.);

- The 18<sup>th</sup> International conference on global research and education in engineering for sustainable future inter – Academia 2019 (м. Будапешт, Угорщина, 4-7 вересня, 2019 р.);
- International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (Nano-2020) (м. Львів, 26-29 серпня, 2020 р.);
- SPIE Optical “Engineering + Applications (м. Сан-Дієго, США, 23-27 серпня, 2020 р.);
- XVIII Наукова конференція «Львівські хімічні читання - 2021» (м. Львів, 31-02 травня-червень, 2021 р.);
- XVIII International Freik conference on physics and technology of thin films and nanosystems: ICPTTFN-XVIII (м. Івано-Франківськ, 11-16 жовтня, 2021 р.);
- Analysis of diffraction data in real space (ADD2022) (м. Гренобль, Франція, 16-21 жовтня, 2022 р.).

**Публікації.** Основні результати дисертаційного дослідження опубліковані в 14 наукових працях, з них 3 статті у наукових фахових виданнях України, а одна стаття у науковому виданні України, яке включене до наукометричної бази даних Scopus і 9 тез доповідей у матеріалах всеукраїнських та міжнародних конференцій.

**Структура та обсяг роботи.** Дисертаційна робота містить анотацію, зміст, перелік умовних позначень, вступ, чотири розділи, висновки, список використаних джерел та додаток. Повний обсяг – 158 сторінок, обсяг основного тексту дисертації – 135 сторінок. Список використаних джерел подано на 20 сторінках і містить 183 найменування.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконана на кафедрі хімії та експертизи харчової продукції навчально-наукового інституту біології, хімії та біоресурсів Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича під керівництвом спочатку доктора хімічних наук, професора Щербак Л.П. в межах гранту МОН України «Оптично активні матеріали на основі металічних та

напівпровідникових нанокристалів, впроваджених в кристалічні та аморфні матриці» (номер державної реєстрації 0116U001447, 2016-2018pp.), а в подальшому під керівництвом доктора хімічних наук, професора Фочука П.М. в межах науково-дослідної роботи «Створення нових матеріалів для детекторів іонізуючого випромінювання та оптоелектроніки на основі твердих розчинів системи Cd-Mn-Te» (номер державної реєстрації 0118U000143, 2018-2020pp.).

**Практичне значення отриманих результатів.** Результати наукового дослідження мають практичний характер та можуть бути використані для синтезу наночастинок MnS та сірки. Наночастинки манган сульфїду знаходять широке застосування в оптоелектроніці, у фотокаталізі, в медицині як біомаркери для діагностування, як матеріал композитів для виготовлення суперконденсаторів та електродів у Li-іонних батареях. Проведені у дисертаційному дослідженні синтези наночастинок MnS у водному розчині та етиленгліколі з використанням біосумісних лігандів таких як L-цистеїн, натрій цитрат і тіогліколева кислота дають можливість одержати наночастинки з високими фотолюмінесцентними властивостями, що сприяє їх потенційному застосуванню в медичних цілях.

Крім того, MnS завдяки своєму поліморфізму є цікавим для фундаментальних досліджень. В залежності від умов синтезу можна керувати одержанням певної структурної модифікації, а відповідно і властивостями, що дає можливість проводити цілеспрямований синтез з одержанням продукту із наперед прогнозованими властивостями і для конкретного застосування.

Одержані результати лягли в основу патенту на корисну модель: Пилипко В. Г., Фочук П. М., Щербак Л. П. Процес синтезу наночастинок сірки у водному середовищі : пат. 150582 Україна: С01В17/05. № u202105918; заявл. 21.10.2021; опубл. 02.03.2022, Бюл. № 9 (кн. 1). 108 с.

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, визначено об'єкт, предмет і методи досліджень, позначено його мету і завдання, вказано зв'язок із науковими програмами. Крім того, у роботі описано наукову новизну одержаних результатів та зазначено особистий

внесок здобувача.

У **першому** розділі проведено ґрунтовний аналіз літературних джерел, пов'язаних з тематикою дисертаційного дослідження. У ньому подано основні результати, що стосуються проблематики дослідження, а також ким і коли вони були одержані.

У **другому** розділі описуються методики для синтезу НЧ  $\text{MnS}$ , у водному та етиленгліколевому розчинниках, а також методики, які використовувалися під час проведення експериментальних досліджень для виконання поставлених у дисертаційній роботі завдань. Крім того, описана методика для синтезу біосумісних наночастинок сірки у водному розчині.

**Третій** розділ присвячено опису та обговоренню результатів, одержаних під час дослідження хімічної взаємодії в системі  $\text{MnCl}_2 - \text{Na}_2\text{S}$  – стабілізатор – розчинник. Описано і проаналізовано процеси, які відбуваються в системі та характерні властивості одержаних продуктів.

**Четвертий** розділ присвячений опису та обговоренню результатів, одержаних під час синтезу наночастинок сірки і проведених досліджень закономірностей хімічної взаємодії у системі L-цистеїн – натрій цитрат –  $\text{Na}_2\text{S}$ .

У **висновках** подано основні результати роботи.

У **Додатку 1** наведено перелік статей і тез наукових доповідей, де були опубліковані одержані результати та назви наукових конференцій, де ці результати були оприлюднені.

## РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

### 1.1. Структурні та фізичні особливості Mn-вмісних наноматеріалів

Напівпровідникові нанокристали (НК) отримали значний інтерес в багатьох потенційних напрямках застосування завдяки своїм унікальним властивостям, які залежать від розміру, форми і кристалічної структури [1-10]. Зменшення розміру частинок до наномасштабу веде до суттєвих змін у фізичних і хімічних властивостях в порівнянні з їх об'ємними аналогами [11]. Керування розміром і формою НК описане в багатьох дослідженнях [12-14] проте все більшої уваги та зацікавленості приділяється розробці налаштовуваної кристалічної структури напівпровідникових НК, яка може трансформуватися в інші модифікації в залежності від умов синтезу при цьому змінюючи форму і відповідно властивості нанорозмірних кристалів [15-18].

Особливий інтерес для дослідження становлять сульфіди та селеніди магнітних йонів металів завдяки їхнім подвійним властивостям, а саме хорошим оптичним (поглинання: УФ для MnS/Se, і видимого для NiS/Se та ІЧ для CoS/Se та CuS/Se діапазонів та здатність випромінювати світло) та магнітним властивостям [19]. Металеві центри мають магнітні характеристики завдяки наявності неспарених d-електронів. Оксидні аналоги цих металів, хоча й володіють подібною магнітною поведінкою, рідко люмінесцентні і тому мають обмежене застосування порівняно з сульфідами та селенідами.

Наноструктуровані халькогеніди металів набули значного інтересу в багатьох галузях застосування, а саме: сонячних панелях, паливних елементах, світло-випромінюючих діодах, датчиках сонячних батарей, суперконденсаторах, літій-іонних батареях, напівпровідникових каталізаторах та термоелектричних приладах [20-26]. Крім того, порожнисті наноструктуровані халькогеніди металів мають хороші показники низької густини, помітних внутрішніх пустот та велику площу поверхні і можуть бути застосовані для адсорбції та розділення, каталізу, зберігання енергії та доставки ліків [27].

Одним з вирішальних факторів під час синтезу НЧ у колоїдних розчинах є

співвідношення вихідних компонентів та форма існування прекурсорів у розчині. Зокрема, під час синтезу халькогенідів металів їх йони зв'язуються з молекулами стабілізатора, утворюючи комплексні сполуки, будова і стійкість яких залежать від багатьох факторів та впливають на подальший хід синтезу.

Роль йона мангану (II) у багатьох життєво важливих біологічних процесах відома віддавна [28], але відомостей щодо закономірностей формування його комплексів із біодоступними лігандами L-цистеїном (L-цис), тіогліколевою кислотою (ТГК) та цитрат-іоном, а також оптичні властивості таких водних розчинів висвітлені мало [29-34] хоча вони є важливими для розуміння процесів синтезу НЧ манган сульфїду, в яких указані ліганди використовуються як попередники або стабілізатори [35-36].

Крім того, в літературі практично відсутня інформація про оптичні спектри навіть аквакомплексів мангану, як зазначається в [37]. Авторами [37] показана наявність характерної смуги поглинання на оптичних спектрах водних розчинів манган хлориду в області 1100 нм та слабкої смуги у ближній УФ-області. Виявлено також суттєве ослаблення інтенсивності цих смуг при збільшенні концентрації  $MnCl_2$  від  $C = 0,1$  М до 1,0 М.

Амінокислота L-цис ( $HO_2CCH(NH_2)CH_2SH$ ) належить до тіолів, оскільки крім аміно- та карбоксильної містить тіольну функціональну групу, що може зумовлювати хелатну поведінку L-цис в ролі ліганда. Автори [29] потенціометричним методом установили існування комплексу, утвореного при взаємодії одного йона комплексоутворювача (к.у.)  $Mn^{2+}$  та одного ліганда L-цис з константою стійкості  $\lg K_{fl} = 4,78$ , який існує в інтервалі значень  $pH = 5 \div 12$ . У [38] цим же методом визначено константи стійкості двох комплексів іонів  $Mn^{2+}$  з L-цис з координаційним числом к.ч. = 1 ( $\lg K_{fl} = 4,55$ ) та к.ч. = 2 ( $\lg K_{f2} = 8,17$ ). Тут же пропонується 12 моделей можливої будови для першого комплексу, вважаючи найбільш стабільним хелатний комплекс, у якому йон мангану утворює зв'язок із атомом кисню карбонільної групи та атомом нітрогену аміногрупи. Висновок про існування двох малостійких комплексів  $Mn^{2+}$  з L-цис із малими значеннями к.ч. = 1 та 2 із константами стійкості  $\lg K_{fl}$ ,

= 4,90 та  $\lg K_{f2} = 3,75$  зроблено у роботі Богеса із співавторами [39] методом рН-метричного титрування.

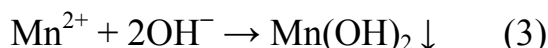
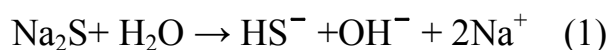
Представником тіолів є також ТГК ( $\text{HS-CH}_2\text{COOH}$ ), основна відмінність якої від L-цис полягає у відсутності аміногрупи у складі ТГК. У праці [40] ще у 1958 році методом рН-метричного титрування запропоновано значення констант стійкості двох манган-тіогліколятів  $\text{Mn}(\text{SCH}_2\text{CO}_2)$  та  $\text{Mn}(\text{SCH}_2\text{CO}_2)_2^{2-}$  ( $\lg K_{f1} = 4,38$  та  $\lg K_{f2} = 7,56$ , відповідно), але про спектри розчинів цих комплексів було вказано лише, що у видимій області поглинання відсутнє. Без коментарів відмічено, що край поглинання монокомплексу та вільних тіогліколят-іонів співпадають.

Складну просторову структуру приписують хелатним комплексам мангану з цитрат-іонами, які можуть бути як моноядерного, так і поліядерного типу [30-32, 41]. У [42] методом калориметрії ізотермічного титрування оцінено значення константи стійкості комплексу  $[\text{MnHCit}]^-$  ( $\lg K_{f1} = 3.54-3.67$ ), що задовільно узгоджується із даними [43] ( $\lg K_{f1} = 3.77$ ), одержаними методом потенціометричного титрування. У [43] наведено також спектр поглинання монокомплексу манган-цитрату, що утворюється в 0,02 М розчині при  $\text{pH} = 4$ , із максимумом спектральної характеристики комплексу при  $\lambda_{\text{макс.}} = 300$  нм. Привертає увагу дослідження Круковського із співавторами [44], в якому пропонується спектро-фотометричний метод визначення вмісту цитратів у водних розчинах як цитратної кислоти, так і її солі тринатрій цитрату із вмістом цитрат-іонів  $0,25 \div 5,0 \cdot 10^{-3}$  М. Край поглинання ( $\lambda_{\text{кр.}}$ ) в серії розчинів з тринатрій цитратом прямує до  $\lambda_{\text{кр.}} = 225$  нм, а значення піку до  $\lambda_{\text{макс.}} = 209$  нм.

У огляді Бертона [33] про комплекси мангану з L-цис наголошується на необхідності враховувати здатність тіолової групи  $-\text{SH}$  до окислення з утворенням дисульфідних містків у присутності каталізаторів, особливо Fe(III) та Cu(II).

В системі  $\text{MnCl}_2 - \text{Na}_2\text{S}$  – стабілізатор [45], крім  $\text{MnS}$  продуктом може бути також  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ , оскільки розчин  $\text{Na}_2\text{S}$  має лужну реакцію через гідроліз сульфід-іона:





Невизначеність природи осадженого при взаємодії розчинів  $\text{MnCl}_2$  та  $\text{Na}_2\text{S}$  продукту [45] зумовлена значною розбіжністю довідникових даних також щодо значення ДР ( $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ), яке в деяких джерелах було суттєво менше, ніж ДР ( $\text{MnS}$ ). Так, за даними [46], ДР ( $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ) =  $2 \cdot 10^{-13}$ , а ДР ( $\text{MnS}$ ) =  $1 \cdot 10^{-11}$ . Тож у такому випадку в присутності гідроксид-іонів першим повинен осаджуватись  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ , а потім  $\text{MnS}$ . Слід вказати також на неузгодженість літературних даних навіть щодо кольору осадженого у водному розчині  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  (коричневий, білий чи рожевий).

Манган дигідроксид погано розчинний у воді [47], а числове значення його константи нестійкості ( $K_n = 1,9 \cdot 10^{-13}$  [48]) значно менше або співмірне із числовим значенням констант нестійкості для метастабільних та стабільних форм  $\text{MnS}$ , відповідно ( $K_n = 3 \cdot 10^{-10}$  і  $K_n = 3 \cdot 10^{-13}$  [49]).

$\text{MnS}$  традиційно відносять до важкорозчинних сульфідів d-елементів, проте літературні дані про добуток розчинності сполуки (ДР) характеризуються досить великим розкидом. У [50] табульовано значення ДР ( $\text{MnS}$ ) =  $3 \cdot 10^{-14}$  для зеленої та  $3 \cdot 10^{-11}$  для рожевої форми, а в [51] наводяться значення навіть ще з меншою розчинністю (ДР =  $7 \cdot 10^{-16}$ ).

Продуктом взаємодії  $\text{MnCl}_2$  та гідроксид-іонів можуть бути також оксиди різного складу. Зокрема, в роботі [52] вказується, що при взаємодії  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (2.276 г) та  $\text{NaOH}$  (0.920 г) у суміші вода-етиленгліколь утворюється коричневий осад НЧ  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Утворення темно-коричневих НЧ  $\text{MnO}_2$  при взаємодії 2 г  $\text{KOH}$  і 3 г  $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , розчинених у толуені, декларується в [53]. Ідентифіковані як  $\text{MnO}_2$  НЧ бурого кольору були отримані в [54] взаємодією 0.2 М водних розчинів  $\text{MnCl}_2$  та  $\text{MnSO}_4$  і  $\text{NaOH}$  в кількості, необхідній для доведення рН до 12, за температури 60 °С при струшуванні протягом 1 год. При цьому пік на адсорбційних спектрах за довжини хвилі  $\lambda_{\text{макс}} = 339.60$  нм наводиться як доказ утворення  $\text{MnO}_2$ .

Манган сульфід як один з найважливіших магнітних напівпровідників р-типу з великою шириною забороненої зони (33) ( $E_g \approx 3,1\text{eV}$ ) є перспективним для використання в багатьох галузях науки і техніки [35, 55-56].

Властивості та застосування MnS зібрані у трьох широких областях. Залежно від розміру нано-MnS використовується як оптичний, електричний та магнітний матеріал [57-59]. Велика ширина 33 MnS робить його перспективним для застосування в УФ-області спектра. MnS є антиферомагнітним при низькій температурі і (супер) парамагнітним при кімнатній температурі. Крім того, шарувата структура нанорозмірного гексагонального  $\gamma$ -MnS сприяє його використанню в якості матеріалу для електроду літій-іонного акумулятора або матеріалу для суперконденсатора.

MnS є привабливим об'єктом, як для фундаментального, так і для прикладного дослідження, оскільки його властивості модулюються при переході від об'ємного до нанорозмірного ( $< 100\text{ nm}$ ) [55]. За рахунок свого поліморфізму він є привабливим матеріалом для створення і дослідження різноманітних методик за контролем поліморфізму [1].

Відомо, що у водних розчинах, що містять тіоли та сульфідни часті часто спостерігається утворення наночастинок сірки [60-70], квантових точок сірки (КТ) [71-79], ядро/оболонка, пористих, гібридних та композитних наноструктур [80]. Наночастинок сірки є новим перспективним матеріалом для використання у різних галузях [81]. Вони належать до нового класу неметалевих елементних НЧ і привертають увагу завдяки своїм унікальним оптичним властивостям, керованій емісії, водорозчинності, низькій токсичності та вартості [60-63].

Отже, дослідження хімічної взаємодії в системі  $\text{Mn}^{2+} - \text{S}^{2-}$  – стабілізатор – розчинник є надзвичайно важливим завданням з метою застосування одержаної інформації для подальшого синтезу нанорозмірного напівпровідникового матеріалу MnS.

## 1.2. Методи синтезу НЧ MnS

Незважаючи на велику кількість відомих і фізичних, і хімічних методів

синтезу нанорозмірних сполук, придатних для синтезу наночастинок MnS з контрольованими розміром, формою та поліморфізмом не так багато.

Наночастинки (НЧ) MnS можна синтезувати різними методами, включаючи хімічне осадження з парової фази, мікрохвильове опромінення, піроліз розпиленням, але в основному, сольвотермальними та гідротермальними [49, 82-87] методами. Відомі три поліморфних модифікації для нанорозмірного MnS: кубічна  $\alpha$ -MnS, структура «кам'яної солі» (стабільна, зеленого кольору), кубічна  $\beta$ -MnS, структура сфалериту або «цинкової обманки» (метастабільна, рожевого кольору) та гексагональна  $\gamma$ -MnS, структура вюрциту (метастабільна, рожевого кольору). На відміну від стабільної модифікації  $\beta$ -MnS і  $\gamma$ -MnS не знайдені в природі [11].

Одним з найбільш використовуваних і ефективних методів для одержання різноманітних структур НЧ MnS, зокрема, нанострижнів, бі-, три- і тетраподів, порожнистих сфер і кубів, пористих сіток, коралоподібних і квіткоподібних [49-83-86] наноструктур вважається високотемпературний сольвотермічний метод. Значно менше інформації знайдено в літературі про такий метод синтезу як хімічне осадження з розчину у водному середовищі за кімнатної температури [88-89].

Для контролю росту та форми синтезованих НЧ, як правило використовують стабілізуючі агенти, які також виконують роль і координуючих агентів.

Перелік речовин, що використовуються як стабілізатори під час синтезу НЧ MnS є невеликим. Серед них L-цистеїн [35, 11, 87], цитрат-іони [88], ЕДТА [90], пальмітолпіперидинію хлорид і стеарилпіперидинію хлорид [91], а також крохмаль [89]. У [85] сольвотермальним методом використовуючи тіосемикарбазид і як джерело сульфідів, і як стабілізатор, за допомогою яких синтезували мікрокристали мультиподів  $\gamma$ -MnS. У [92] стверджують, що при змішуванні водних розчинів MnCl<sub>2</sub> та Na<sub>2</sub>S за підвищеної температури і без використання будь-яких органічних стабілізуючих агентів одержали НЧ  $\alpha$ - та  $\gamma$ -MnS у вигляді чистих фаз. Розглянемо джерела, у яких досліджено

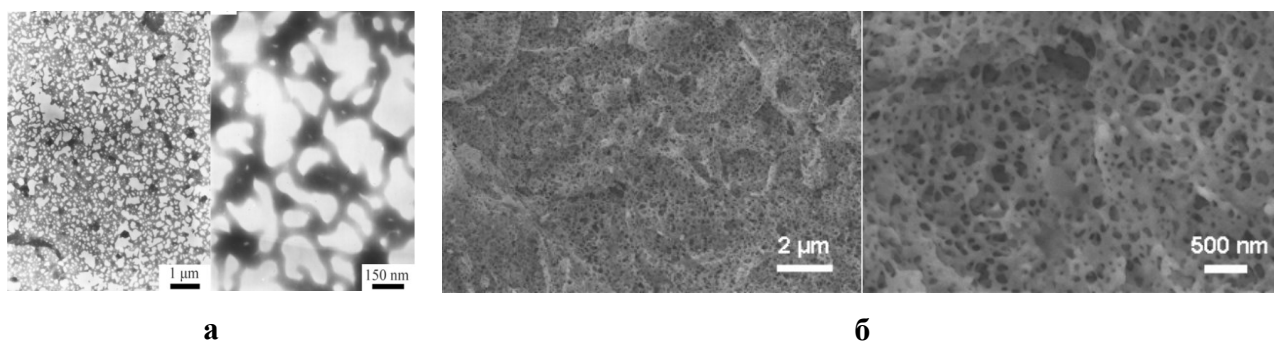
використання L-цистеїну, тіогліколевої кислоти та цитратів під час синтезу манганвмісних наноматеріалів детальніше.

**1.2.1. Синтез і властивості водних розчинів НЧ MnS, стабілізованих L-цистеїном.** Застосування амінокислот в нанотехнології для синтезу різноманітних сполук халькогенідів металів набуває все більшого поширення. Це пов'язано з тим, що амінокислоти нетоксичні, «дружні» до довкілля, біологічно розкладаються, відносно дешеві, добре розчинні у водному середовищі, але найголовніше, те що вони є бідентатними лігандами і здатні утворювати комплекси з металами [38, 93]. L-цистеїн є однією з амінокислот, яка входить до складу білків людського організму (волосся, нігті). Він вже широко використовується для синтезу наноструктурних сульфідів металів [94-97]. Маючи у своїй молекулі аж 3 функціональні групи  $-NH_2$ ,  $-COOH$  і  $-SH$  і сильну схильність до координації з багатьма катіонами металів з подальшим утворенням стійких хелатів L-цистеїн може контролювати зародкоутворення та ріст частинок маніпулюючи при цьому їх морфологією, розміром та властивостями [94, 98-99]. Під час синтезу може використовуватися і як джерело сульфуру, і як пасивуючий та координуючий агенти. Механізм утворення проміжних комплексів з L-цистеїном і досі не є повністю досліджений, проте науковці стверджують, що саме він є вирішальним під час одержання наноматеріалів і може відбуватися по-різному в залежності від умов та взаємодіючих компонентів синтезу, а також розчинника та/або розчинників і їх співвідношення.

Використовуючи L-цистеїн під час синтезу НЧ MnS застосовують різні методики, що дає змогу одержати продукт з різноманітними властивостями і можливістю застосування в різних галузях.

Ідея використання L-цистеїну під час синтезу нанорозмірного MnS виникла в багатьох науковців. Так китайські вчені у [94] за допомогою гідротермального синтезу та вихідних речовин  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  і L-цистеїну синтезували пористі сітки  $\gamma$ -MnS (рис. 1.1).

Проведені дослідження (XRD, EDX і FESEM) підтвердили, що отриманий рожевий порошок це  $\gamma$ -MnS, який містив невелику кількість  $\alpha$ -MnS, продукт був чистим і мав вигляд пористого мережива з нанониток.

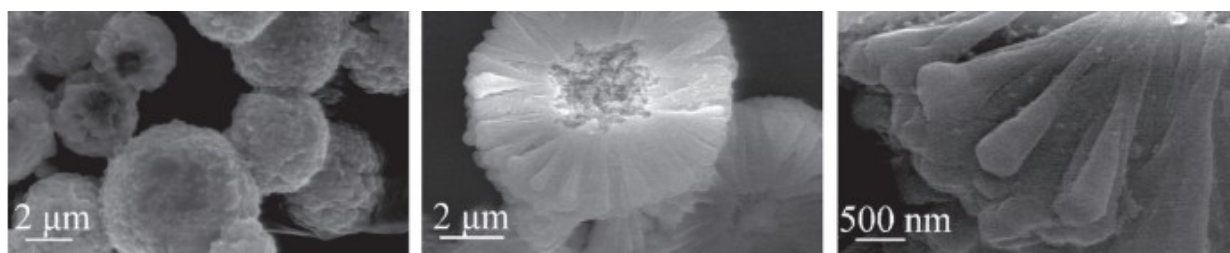


**Рис. 1.1.** Зображення одержаних пористоподібних НЧ  $\gamma$ -MnS: а – TEM і б – FESEM [94]

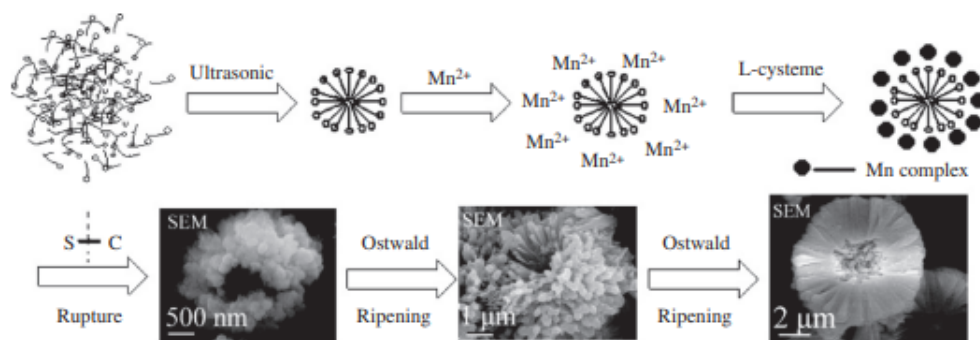
Крім того, науковці довели зв'язок між співвідношенням вихідних прекурсорів та морфологією одержаних продуктів. За співвідношення 1:1, 1:2 та 1:4 ( $\text{MnCl}_2$  до L-цистеїну) отримані частинки мали вигляд октаєдрів, розбитих трубок і ниток, а також неправильних стрижнів, відповідно. Механізм синтезу описують на початковій стадії як утворення комплексу між  $\text{Mn}^{2+}$  та L-цистеїном, який при гідротермальній обробці за  $t = 150^\circ\text{C}$  розривається з утворенням агрегованих НЧ. А далі утворення пористих сіток  $\gamma$ -MnS відбувається за рахунок диполь-дипольної взаємодії суть якої обговорено в [100-102]. Вчені відмітили, що механізм утворення пористих сіток  $\gamma$ -MnS є спонтанно організованим процесом ініційованим магнітною силою, яка індукувала перевпорядкування і найбільш прийнятну кристалізацію одержаних наносфер. У роботі зазначено, що  $\gamma$ -MnS є перспективним для застосування в сонячних комірках і оптоелектричних матеріалах, крім того сам метод синтезу є недорогим і може бути використаний для синтезу інших магнітних сульфідів.

Китайська група науковців на чолі з Жао, як попередні дослідники, теж скористалась для синтезу MnS гідротермальним методом, а  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  та L-цистеїн використали як прекурсор, застосували додекантіол (ДДТ), як стабілізатор [84]. В результаті експерименту було отримано порожнисті сфери з конусами  $\gamma$ -MnS. XRD аналіз підтвердив чисту

гексагональну структуру отриманого  $\gamma$ -MnS, а СЕМ зображення показали порожнисту структуру сфер  $\gamma$ -MnS з конусами на поверхні, довжиною 2  $\mu\text{m}$  і діаметром верхівки 500 нм (рис. 1.2).



а



б

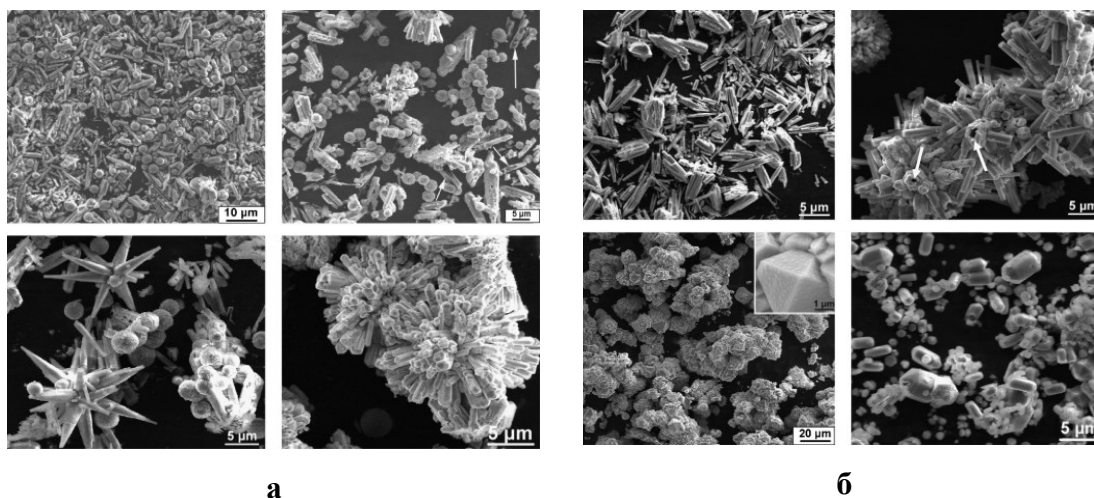
**Рис. 1.2.** СЕМ - зображення одержаних НЧ  $\gamma$ -MnS – а та б – механізм їх утворення [84]

Синтез відбувався за механізмом утворення комплексу між металом і L-цистеїном, з подальшим утворенням  $\gamma$ -MnS під впливом температури і ростом за рахунок освальдівського дозрівання вздовж *c*-напрямку (рис. 1.2, б) [103-104].

Для підтвердження важливої ролі стабілізатора було проведено аналогічний синтез без нього, було одержано агрегати MnS неправильної форми зі стрижнями з діаметром 500 нм, що вказує на важливу роль ДДТ у формуванні порожнистих сфер з конусами  $\gamma$ -MnS. Вплив концентрації теж був досліджений вченими. Збільшення і зменшення кількості ДДТ сприяло утворенню розбитих порожнистих сфер і порожнистих сфер  $\gamma$ -MnS з конусами, відповідно. Крім того, була досліджена роль L-цистеїну, як джерела сульфуру. Було встановлено, що при заміні L-цистеїну на меркаптоетанол одержали продукт більшого розміру з пластинчатою морфологією. Таким чином,

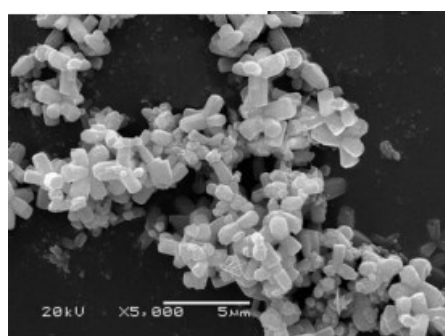
науковцями було підтверджено вплив прекурсора і стабілізатора на морфологію отриманих НЧ  $\gamma$ -MnS.

Цікавим є дослідження у [98]. Використовуючи гідротермальний метод синтезу і  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  та L-цистеїн в якості прекурсорів (а L-цистеїн ще й як стабілізатор) було одержано НЧ  $\gamma$ - і  $\alpha$ -MnS різної форми. Методика синтезу схожа до попередньої і полягала в наступному: у автоклаві  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  розчинили у воді і до нього додали L-цистеїн (за молярного співвідношення 1:1), перемішували протягом 10 хв, а далі нагрівали протягом періоду від 2 - 24 год в діапазоні  $t = 100 - 250$  °C. Одержаний продукт промили дистильованою водою та спиртом і висушили. Аналіз отриманих структур провели за допомогою XRD, SEM, EDS і підтвердили, що синтезовані частинки це –  $\gamma$ - і  $\alpha$ -MnS. Вчені стверджують, що в залежності від часу синтезу, температури і наявності чи відсутності стабілізатора можна отримати наночастинки різної форми і властивостей. За «м'яких» умов ( $t = 140$  °C, час синтезу 24 год) можна отримати НЧ у формі мікро трубок, а підвищуючи температуру до 250 °C та змінюючи час синтезу – отримують НЧ у вигляді «морських їжачків» та октаєдрів  $\gamma$ - і  $\alpha$ -MnS (рис.1.3). Можливий механізм утворення частинок різноманітної форми автори подають спираючись на дослідження у [95]. Запропонована методика є придатною для масштабного синтезу і інших сульфідів металів.

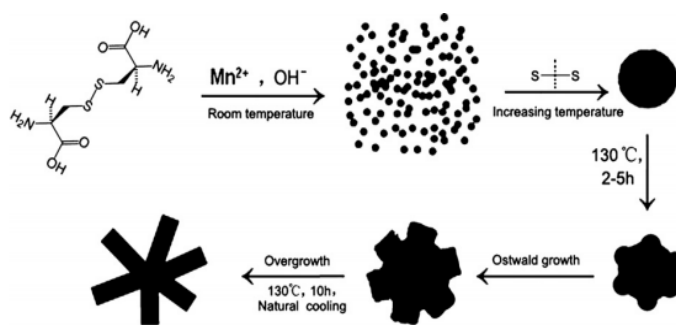


**Рис. 1.3.** SEM - зображення одержаних НЧ  $\gamma$ -MnS: а – за  $t = 180$  °C та різного часу синтезу; б – протягом 24 год синтезу за різної  $t = 140 - 250$  °C [98]

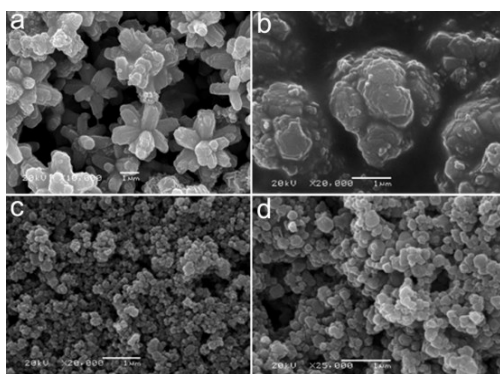
Про вплив L-цистеїну на морфологію та властивості одержаних  $\gamma$ -MnS мультиподів описано і у [105]. У роботі L-цистеїн використовували і як джерело сульфуру, і як стабілізуючий агент. Вчені досліджували вплив співвідношення прекурсорів, температури та часу проведення синтезу на морфологію одержаних мультиподів  $\gamma$ -MnS, а також умови перетворення у іншу кристалічну модифікацію, а саме  $\alpha$ -MnS. Було встановлено, що чисті, монокристалічні з гексагональною ґраткою і розміром 300-800 нм та довжиною 2-4  $\mu\text{m}$  призмоподібні мультиподи  $\gamma$ -MnS можна одержати за  $t = 130\text{ }^\circ\text{C}$  і часу синтезу 10 год (рис. 1.4, а). Змінюючи температуру синтезу зі  $130\text{ }^\circ\text{C}$  до  $180\text{ }^\circ\text{C}$  спостерігали зміну морфології НЧ з  $\gamma$ -MnS мультиподів до наносфер  $\alpha$ -MnS (рис. 1.4, в). Підвищивши температуру синтезу до  $200\text{ }^\circ\text{C}$  відмітили повне перетворення  $\gamma$ -MnS у  $\alpha$ -MnS.



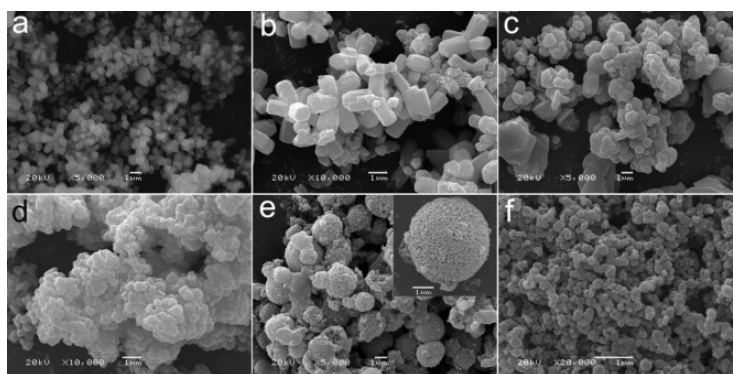
а



б



в



г

**Рис. 1.4.** СЕМ- зображення: а – мультиподів  $\gamma$ -MnS синтезованих за  $t = 130\text{ }^\circ\text{C}$  і часу синтезу 10 год; б – схематична ілюстрація процесу формування мультиподів  $\gamma$ -MnS синтезованих за  $t = 130\text{ }^\circ\text{C}$  і часу синтезу 10 год; в - НЧ  $\gamma$ -MnS за різної  $t = 140 - 200\text{ }^\circ\text{C}$ ; г - НЧ  $\gamma$ -MnS за різного співвідношення прекурсорів [105]



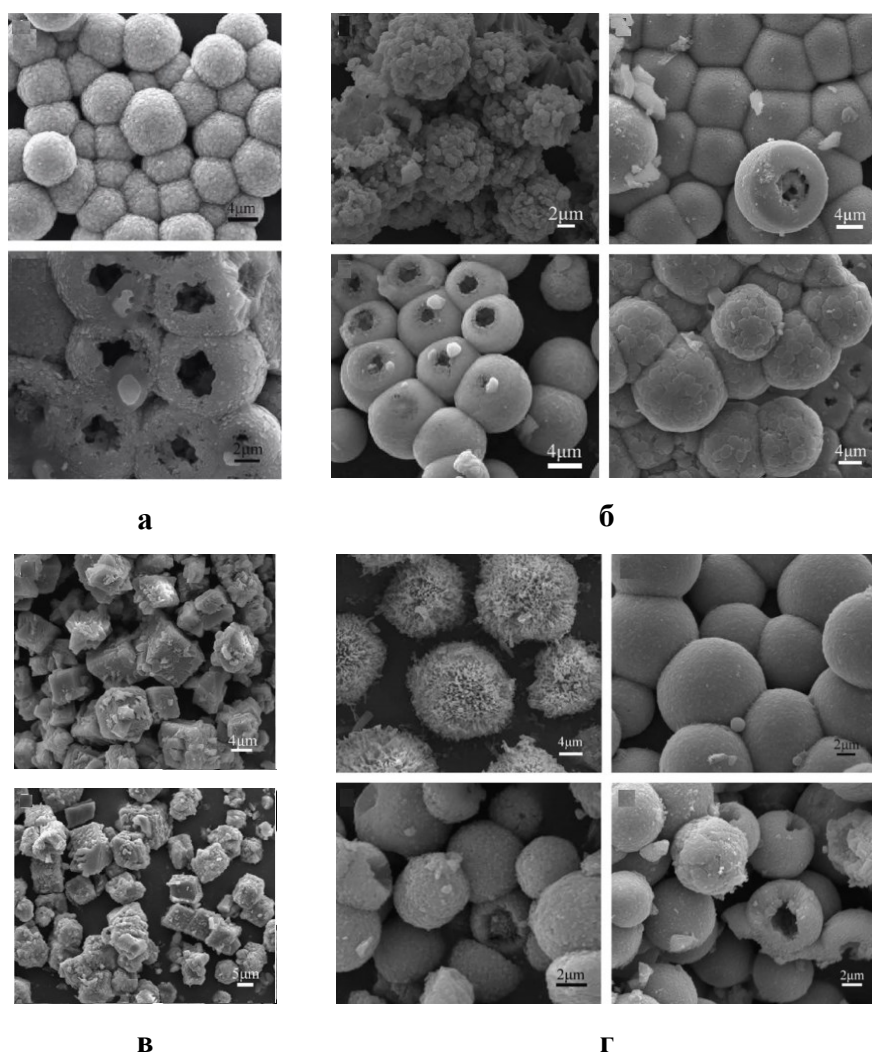
Було зазначено, що за співвідношення прекурсорів  $\text{Mn}^{2+}$  до L-цистеїну 1:4 і 1:5 одержують  $\gamma\text{-MnS}$  мультиподи, а змінюючи співвідношення  $\text{Mn}^{2+}$  до L-цистеїну на 1:2 і 1:1 та 4:1 і 8:1 суміш  $\gamma\text{-MnS}$  і  $\alpha\text{-MnS}$  та  $\alpha\text{-MnS}$ , як домінуючу фракцію, відповідно (рис. 1.4, г).

Механізм утворення частинок (рис. 1.4, б) представлений у роботі описується так: після змішування розчинів прекурсорів в лужному середовищі при постійному перемішуванні відбувається координаційна взаємодія між  $\text{Mn}^{2+}$  та L-цистеїном з утворенням комплексу. Після нагрівання одержаної суміші до  $130\text{ }^\circ\text{C}$  комплекс під дією температури та часу синтезу перетворюється поступово в  $\gamma\text{-MnS}$ .

У [106] використовуючи  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , тіосечовину та L-цистеїн як джерела сірки, синтезували порожнисті мікросфери  $\gamma\text{-MnS}$  з діаметром 3-6  $\mu\text{m}$  (рис. 1.5, а). Синтез проводили в автоклаві за  $t = 180\text{ }^\circ\text{C}$  і часу синтезу 24 год. Крім того, науковцями було проведено дослідження впливу співвідношення L-цистеїну до тіосечовини на розмір та форму одержаних частинок. Було встановлено, що в присутності тільки 2 ммоль L-цистеїну можна одержати сферичні частинки розміром 10  $\mu\text{m}$  з кострубатою поверхнею. Додавши до 2 ммоль L-цистеїну 1 ммоль тіосечовини одержано порожнисті сфери з розміром 15  $\mu\text{m}$  та гладкою поверхнею. Крім того, залишаючи вміст тіосечовини у кількості 1 ммоль, а змінюючи вміст L-цистеїну з 1 до 3 ммоль можна одержати порожнисті сфери з гладкою і кострубатою поверхнею (рис. 1.5, б).

На основі одержаних результатів було висунуто припущення, що L-цистеїн використовується як шаблон, а тіосечовина відіграє важливу роль у визначенні морфології частинок, оскільки вона не тільки індукує розпад L-цистеїну, але і є структурно направляючим агентом [107].

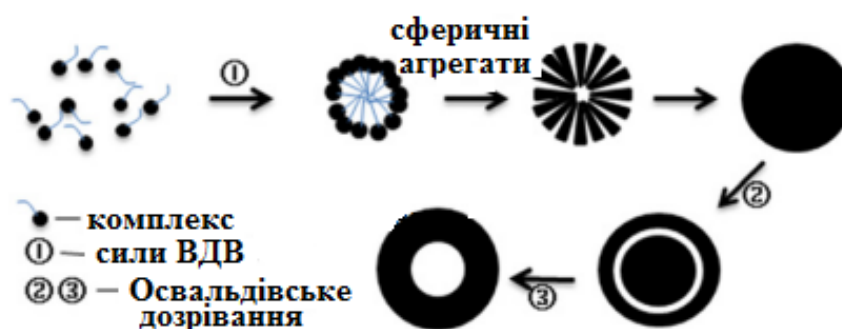
Дослідили науковці і вплив прекурсорів на форму і розмір частинок і зазначили, що застосування полівінілпіролідону (ПВП) і цетилтриметиламонійброміду (ЦТАБ), дає можливість одержати квазі-кубічні частинки  $\gamma\text{-MnS}$  з розміром 3,5 і 6,5  $\mu\text{m}$ , відповідно (рис. 1.5, в).



**Рис. 1.5.** СЕМ- зображення НЧ  $\gamma$ -MnS синтезованих за  $t = 180$  °С: а – часу синтезу 24 год; б – часу синтезу 24 год, але за різного співвідношення прекурсорів L-цис до тіосечовини; в - часу синтезу 24 год, але з іншими прекурсорами (ПВП-вверху і ЦТАБ-внизу); г – різного часу синтезу від 0,5 до 24 годин [106]

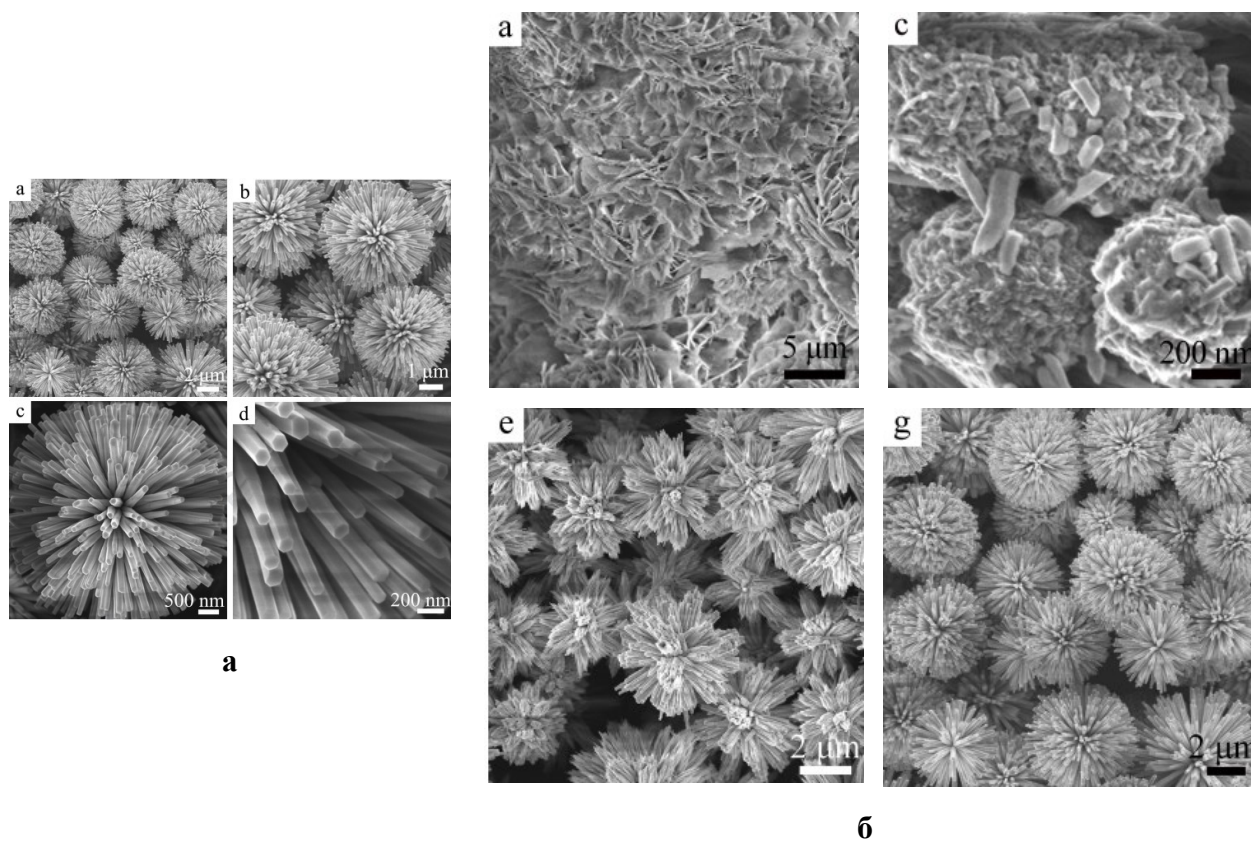
Для пояснення механізму росту частинок провели експеримент щодо визначення залежності розміру та форми утворених частинок від часу синтезу через 0,5, 1, 4 та 24 години від початку взаємодії (рис. 1.5, г). На основі одержаних експериментальних даних був запропонований механізм утворення частинок, який полягав в наступному: спочатку утворюється комплекс між манганом і L-цистеїном, який утворює кластерну структуру, внаслідок міжмолекулярної взаємодії. Далі з підвищенням температури посилюється гідроліз тіосечовини, з підтримуванням лужного значення рН, що сприяє

розриву зв'язку C-S і відриву  $S^{2-}$ , який зв'язується з  $Mn^{2+}$  і утворює  $MnS$  [18, 108] (рис. 1.6).



**Рис. 1.6.** Запропонований механізм утворення порожнистих сфер  $\gamma$ -MnS [106, 109]

Вчені у [108] з прекурсорів  $MnSO_4 \cdot H_2O$  та L- цистеїну у суміші розчинників вода-етиленгліколь (ЕГ) (1:1) з використанням гідротермального підходу синтезували їжакоподібні  $\gamma$ -MnS з діаметром 4 – 5,5  $\mu m$  (рис.1.7). Детальніше дослідження морфології виявило, що НЧ складаються з великої кількості нанострижнів з діаметром 80-100 нм і довжиною 2-2,5  $\mu m$ , які відростають з центру НЧ.



**Рис. 1.7.** СЕМ- зображення синтезованих НЧ  $\gamma$ -MnS – а; б – морфологія

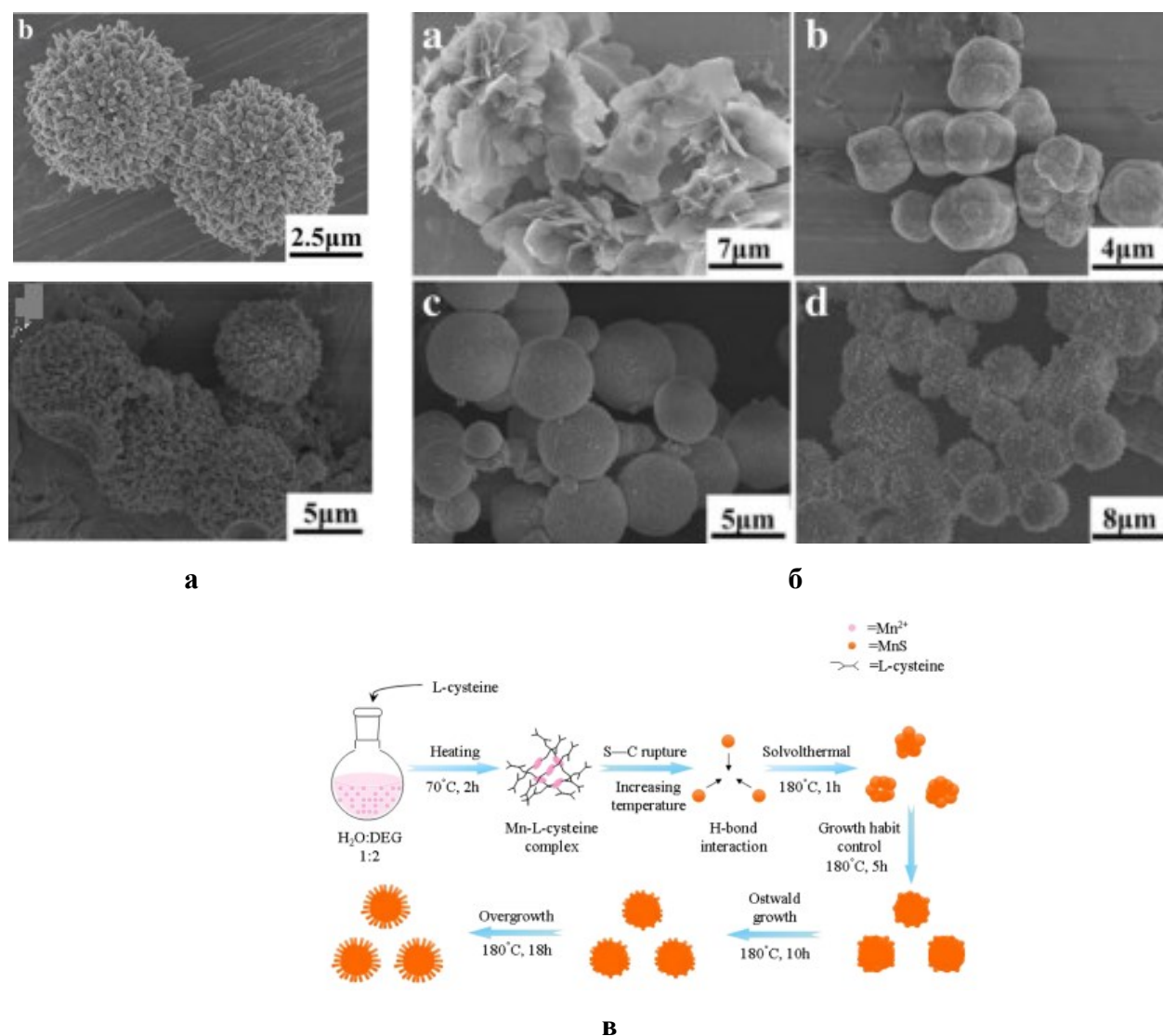
утворених НЧ на різних етапах синтезу через а - 1, с - 3, е – 5 і g - 8 годин [108]

Одержані частинки володіють високою фотокаталітичною активністю і є перспективними для застосування у промисловості для очистки води. А запропонованим способом синтезу можна синтезувати сульфіді інших металів.

В розглянутих вище синтезах використовували гідротермальний метод, але достатньо поширеним є і сольвотермальний метод для синтезу НЧ MnS. Застосувавши його та диметилформальдегід як розчинник було одержано порожнистий  $\alpha$ -MnS та його композити з оксидом графену [110]. Синтезований манган сульфід мав сферичну форму з розміром 3-5  $\mu\text{m}$  та пористу поверхню з товщиною 0,5  $\mu\text{m}$  утвореною з численних об'єднаних НЧ. Механізм утворення вчені пояснюють так: перед початком сольвотермального синтезу при кімнатній температурі, після змішування вихідних прекурсорів  $\text{Mn}^{2+}$  та L-цистеїн координуються між собою і утворюють аморфні тверді НЧ, які об'єднуються в мікросфери. Після початку нагрівання ці мікросфери поступово перетворюються в порожнисті мікроструктури, одночасно виділяючи газ. У подальшому з освальдівським дозріванням порожниста структура мікросфер стає більш очевидною. Далі використовуючи той самий спосіб синтезу одержали композити  $\alpha$ -MnS-ГО (графен оксид). Було зазначено, що кількість графен оксиду впливає на морфологію утворених  $\alpha$ -MnS-ГО. Науковці стверджують, що одержані композити  $\alpha$ -MnS-ГО володіють суттєво покращеною мікрохвильовою адсорбцією і є придатними для застосування в якості матеріалу для аноду в літій-іонних батареях.

Використали сольвотермальний підхід і у [35] для синтезу їжакоподібних  $\gamma$ -MnS. Джерелом іонів  $\text{Mn}^{2+}$  був  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , а L-цистеїн застосували як джерело сульфуру та стабілізатора. Методика синтезу полягала в наступному: в суміші води-диетиленгліколю, за співвідношення 1:2, розчинили  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , далі нагріли до  $t = 70^\circ\text{C}$  при постійному перемішування і додали L-цистеїн, опісля нагрівали протягом 2-х годин за цієї ж температури до появи білої каламуті, опісля перенесли до автоклаву. Одержаний в автоклаві після 18 годин синтезу за  $t = 180^\circ\text{C}$  порошок жовтого кольору ідентифікували за допомогою

XRD та EDS, як чистий  $\gamma$ -MnS (рис. 1.8, а). СЕМ дослідження підтвердили їжакоподібну структуру з діаметром 5  $\mu\text{m}$  з центру яких вирости нанострижні з діаметром 150 нм і довжиною 700 нм. Вченими запропонований механізм утворення наночастинок  $\gamma$ -MnS полягає в утворенні комплексу між  $\text{Mn}^{2+}$  і L-цистеїном, що підтверджує XRD-аналіз зроблений для одержаних нанопластин утворених після нагрівання протягом 2 годин за  $t = 70\text{ }^\circ\text{C}$  (рис. 1.8, в).



**Рис. 1.8.** СЕМ- зображення НЧ  $\gamma$ -MnS синтезованих за  $t = 180\text{ }^\circ\text{C}$  та часу синтезу 18 год – а; б – FESEM – зображення НЧ  $\gamma$ -MnS на різних етапах синтезу (а - початок, б,с,д – через 1,5 і 10 годин); в – запропонований схематичний механізм утворення їжакоподібних НЧ  $\gamma$ -MnS [35]

Після 1 години синтезу в автоклаві за  $t = 180\text{ }^\circ\text{C}$  відмічено поступове перетворення нанопластин в мікрочастинки неправильної форми, які далі

трансформуються в мікросфери  $\gamma$ -MnS. З часом синтезу на їх поверхні формуються нанострижні, які починають рости і вкінці внаслідок цього утворюються їжакоподібні НЧ  $\gamma$ -MnS.

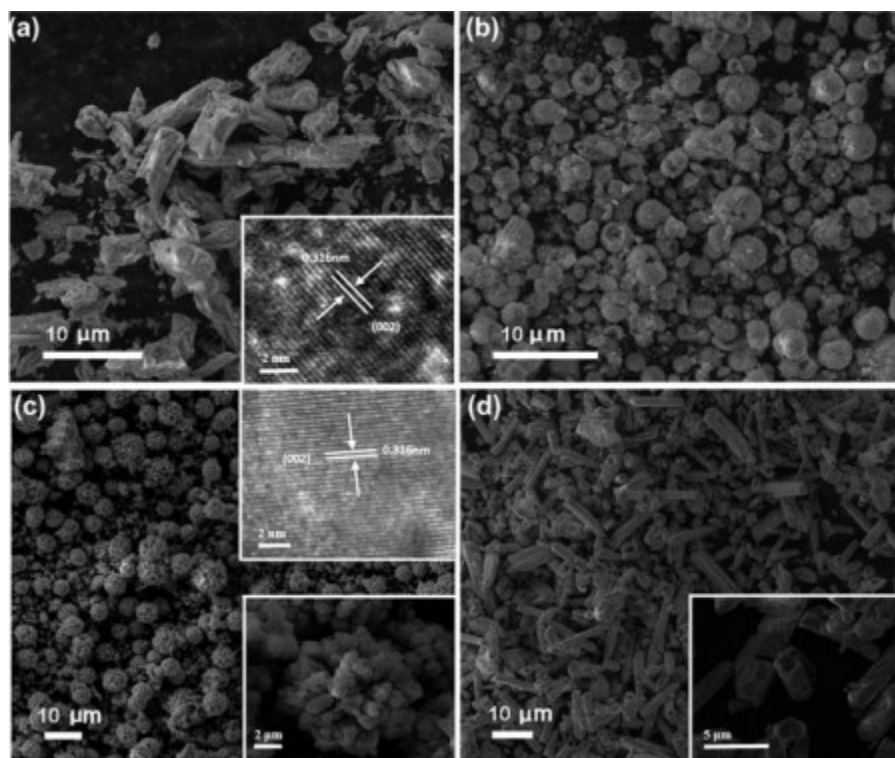
Як стверджують вчені, одержаний їжакоподібний  $\gamma$ -MnS є перспективним для застосування в якості матеріалу для аноду в літій-іонних батареях.

Іншою групою китайських науковців був проведений синтез MnS теж сольвотермальним методом, але в якості прекурсорів було задіяно  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , L-цистеїн та тіоацетамід [11]. Змінюючи джерело сульфуру і розчинник в середовищі якого проводився синтез (деіонізована вода, диетиленгліколь, етиленгліколь і вода, диетиленгліколь і вода, олеїнамін) вдалося синтезувати кристали MnS різного розміру, структури і морфології. В роботі автори висувають гіпотезу, що розчинник є домінуючим фактором під час синтезу і змінюючи його, або варіюючи співвідношення розчинників можна отримати різноманітну морфологію кристалів. Так, вченими було одержано конусоподібні стрижні  $\gamma$ -MnS з розміром 14-25 мкм (розчинник – деіонізована вода), порожнисті сфери  $\gamma$ -MnS з малими поверхневими отворами діаметром 3-4 мкм (розчинник – диетиленгліколь), квіткоподібні сфери  $\gamma$ -MnS з діаметром 4-5 мкм (розчинник – диетиленгліколь-деіонізована вода, але частка диетиленгліколю набагато вища) та порожнисті трубки  $\gamma$ -MnS довжиною 5 мкм, товщиною стінок 400 нм (розчинник – диетиленгліколь-деіонізована вода, у співвідношенні 1:1) (рис. 1.9) . Коли в якості джерела сульфуру застосовувався тіоацетамід в середовищі олеїнаміну дослідниками було одержано монодисперсний  $\alpha$ -MnS розміром 17 нм.

Вчені стверджують, що одержані наночастинки  $\gamma$ -MnS різноманітної форми можуть мати застосування у виробництві сонячних батарей, біомедицині, в короткохвильових електронних приладах, фотокаталізі та інших галузях.

Як і група науковців [35] так і дослідники [11] використовуючи однакові прекурсори для синтезу ( $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , L-цистеїн, суміш вода-диетиленгліколь, як розчинник) отримали НЧ схожої геометрії, одні квіткоподібні, а інші

їжакоподібні.



**Рис. 1.9.** SEM - зображення НЧ  $\gamma$ -MnS синтезованих за  $t = 220$  °C та часу синтезу 2 год у різних розчинниках: а – деіонізована вода; б – диетиленгліколь; с – ЕГ і деіонізована вода; д – диетиленгліколь і деіонізована вода [11]

Отже, вчені [11] експериментально підтвердили результати досліджень [35] і підтвердили свою гіпотезу, що важливим фактором, який визначає геометрію і структуру частинок є в першу чергу розчинник, який використовується для синтезу і прекурсори, що застосовуються в якості стабілізатора, а також ті, що є джерелом сульфуру.

Набуває поширення і ультразвуковий метод синтезу. Відомо, що у [111] використавши його синтезували композит  $\alpha$ -MnS-rGOS (reduced graphene oxide). Вихідними речовинами для синтезу були  $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ , L-цистеїн, порошок графен оксиду та етилендіамін (ЕДА), як розчинник. Одержаний композит  $\alpha$ -MnS-rGOS модифікували SPCE (screen-printed carbon electrode) і дослідили його електрохімічну чутливість як біомаркера допаміну хвороби Паркінсона. Він виявився стабільним і відтворюваним при детектуванні в широкому інтервалі концентрацій і навіть при 10-кратному

перевищенні інших важливих біомолекул. Як зазначають науковці композит використовували для визначення допаміну в людській сировотці, сировотці щурів та у фармацевтичних зразках.

**1.2.2. Синтез і властивості водних розчинів НЧ MnS, стабілізованих ТГК.** Серед речовин, які використовуються як пасивуючі агенти під час синтезу напівпровідникових наночастинок  $A^{II}B^{VI}$  знаходяться і тіоловмісні речовини. Доведено, що частинки стабілізовані тіолами, є достатньо «якісними» у відношенні, що виражається в термінах монодисперсності, контролю поверхні, стабільності і мінливості складу [112]. Наночастинок різних матеріалів (CdS [112-113], CdSe [112], CdTe [114-116], HgSe, HgTe [117] і CdHgTe [118]) були отримані з використанням різних тіолів (1-тіогліцерол, 2-меркаптоетанол, 1-меркапто-2-пропанол, 1,2-димеркапто-3-пропанол, тіогліколева кислота, тіомолочна кислота, цистеамін), що дало можливість варіювати функціональні групи на поверхні і, таким чином, регулювати хімічну поведінку частинок. Загальний процес синтезу проходить подібним шляхом для всіх НК: сіль металу розчиняють у воді в присутності стабілізуючого тіолу. Одержаний розчин продувають інертним газом перед внесенням халькогенід-аніону. Після перших етапів приготування можна застосувати нагрівання реакційного розчину, щоб ініціювати ріст частинок. Таким чином, цей препаративний підхід ґрунтується на розділенні зародкоутворення та росту, дуже подібному до надзвичайно успішного «ТОР/ТОРО (триоктилфосфін/триоктилфосфіноксид) приготування» напівпровідникових наночастинок II-VI та III-V груп [119-120]. Ще одна схожість між цими двома стратегіями полягає в постпрепаративній обробці шляхом застосування розмір-селективного осадження розчинів до «грубого» кластера [121]. Розміри нанокристалів, що ростуть, залежать головним чином від співвідношення концентрацій задіяних хімічних речовин і від тривалості термічної обробки.

Тіогліколева (ТГК, HS-CH<sub>2</sub>-COOH) або меркаптооцтова кислота широко використовується як пасивуючий поверхню ліганд у синтезі НЧ халькогенідів



металів, оскільки вона підвищує їх розчинність у воді [115-116, 122-128] і забезпечує спрямоване збирання [127, 129-134].

Меркаптооцтова кислота подвійно депротонується при  $\text{pH} = 11,5$  ( $\text{pK}_{\text{aCOOH}} = 3,67$ ;  $\text{pK}_{\text{aSH}} = 10,31$ ) [135], внаслідок чого між сусідніми ТГК-пасивованими НЧ відбувається електростатичне відштовхування, котре перешкоджає їх агрегації. Лужні умови використовуються, як для синтезу, так і для зберігання НЧ, пасивованих ТГК [136]. Застосування ТГК як ліганду під час синтезу базується на утворенні проміжного комплексу з іонами перехідних металів. Ще у [40] досліджували взаємодію йонів металів  $\text{Mn(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$  і  $\text{Zn(II)}$ , які реагують з тіогліколат-іоном з утворенням комплексів типу  $\text{Me(SCH}_2\text{CO}_2)$  і  $\text{Me(SCH}_2\text{CO}_2)_2$ . Серед вище перелічених іонів є і  $\text{Mn(II)}$  для якого, як і для інших у цій роботі методом рН-метричного титрування було запропоновано значення констант стійкості двох манган-тіогліколятів  $\text{Mn(SCH}_2\text{CO}_2)$  та  $\text{Mn(SCH}_2\text{CO}_2)_2^{2-}$  ( $\lg K_{\text{f1}} = 4,38$  та  $\lg K_{\text{f2}} = 7,56$ , відповідно), що дає нам підставу про можливість використання ТГК під час синтезу НЧ  $\text{MnS}$ . В літературних джерелах відсутня інформація про синтез  $\text{MnS}$  із ТГК.

**1.2.3. Синтез і властивості водних розчинів НЧ  $\text{MnS}$ , стабілізованих цитрат- іонами.** Цитратна кислота і цитрат-іони відіграють важливу роль в біосистемах [30]. Вони можуть брати участь в деяких фундаментальних фізіологічних процесах, таких як кислотний цикл [137] і карбогідратний метаболізм [138-139]. Крім того, цитратна кислота, відома тим, що легко утворює комплекси з великою кількістю іонів металів, зокрема і з  $\text{Mn}^{2+}$  [31]. Полідентатний цитрат показує значну місткість продукувати нові кластерні топології маючи координативну гнучкість [41]. Відомо багато цитратних комплексів металів з різноманітною архітектурою [140-147]

Комплексоутворення між  $\text{Mn}^{2+}$  і цитрат-іоном інтенсивно вивчено з застосуванням спектроскопічних та структурних досліджень у [30, 148-152]. Дослідження у [41] стверджують, що на утворення  $\text{Mn}$ -цитратних комплексів впливає рН середовища, молярне співвідношення та концентрація вихідних

речовин, а також температура синтезу. Контролюючи вищевказані параметри можна синтезувати різноманітні комплекси зі специфічною структурою. Проте, як відмічено у [30] вплив протикатіонів на формування Mn-цитратних комплексів є недостатньо вивченим і зрозумілим. Їх вплив дослідили у [31] синтезувавши полімерні комплекси  $Mn^{2+}$  з цитрат-іонами. Виділені комплекси підтвердили координаційне розмаїття цитрату до  $Mn^{2+}$ , яке проявилось у різних структурних особливостях одержаних сполук.

Про застосування цитрат-іонів під час синтезу наночастинок саме MnS відомо небагато робіт. Серед них дослідження описане у [153]. За допомогою методу фазового трансферу було синтезовано НЧ  $\alpha$ -MnS з розміром 5 нм. Як прекурсори було використано  $MnCl_2$  та тіоацетамід, які розчинили в суміші 1-октанолу, n-октиламіну, ацетону та олеїнової кислоти при постійному струшуванні. Опісля гомогенний розчин перенесли до автоклаву, пробарботували газоподібним азотом і нагрівали протягом 1 години, далі охолодили до кімнатної температури, а одержаний центрифугуванням осад розчинили в циклогексані. Водний розчин натрій цитрату змішали з циклогексановим розчином MnS при інтенсивному струшуванні за  $t = 85\text{ }^\circ\text{C}$  протягом 15 хвилин, здійснивши таким чином фазовий трансфер і одержавши водний розчин НЧ MnS стабілізованих цитрат-іонами. Авторами зазначається, що отримані НЧ є надзвичайно хорошою альтернативою існуючим речовинам для використання в якості контрастного агента, а значення їх релаксації при низькому магнітному полі було вище, ніж наявні на даний момент для манган оксиду. Крім того, наночастинки  $\alpha$ -MnS стабілізовані цитрат-іонами є надзвичайно стабільні у водному розчині.

**1.2.4. Синтез НЧ MnS в системах на основі етиленгліколю.** Відомо про застосування під час синтезу нанорозмірного MnS етиленгліколю, диетиленгліколю, олеїнаміну, етаноламіну, етилендіаміну в якості розчинника [11, 154-157]. Про вплив розчинника на розмір, морфологію та кристалічну структуру в літературі описано не багато, але вже чітко відомо, що він є одним

із визначальних. Досліджень про вплив етиленгліколевого (ЕГ) розчинника на властивості НЧ MnS ще менше. Під час використання ЕГ в якості розчинника, як правило застосовують сольвотермальний метод синтезу. Синтез НЧ MnS у системі ЕГ-вода з контрольованою формою і розміром та дослідження їх властивостей був проведений науковцями у [153]. Синтезовано НЧ MnS різного розміру, структури і морфології, а саме квіткоподібні  $\gamma$  – MnS – у системі ЕГ-вода з розміром 550 нм з відмінними ФЛ властивостями та порожнисті сфери  $\gamma$ –MnS – у розчині ЕГ з розміром 250 нм. Було відмічено, що кількість води в системі ЕГ-вода сприяє збільшенню розміру НЧ та покращує їх кристалічну структуру. Зростання розміру квіткоподібних  $\gamma$  – MnS до 600 нм відбувається внаслідок збільшення вмісту води з 2 до 4 мл, а вміст води в об'ємі 10 мл сприяє одержанню НЧ з двома кристалічними модифікаціями  $\gamma$ – і  $\alpha$ –MnS зі змішаною морфологією, і квіткоподібною, і сферичною та розміром частинок 1-2,5  $\mu\text{m}$ . Досліджено вплив часу ТО на морфологію одержаних НЧ. Відмічено, що зменшення часу ТО з 12 до 4 годин у системі розчинників ЕГ-вода сприяє утворенню квіткоподібних НЧ з недосконалою морфологією, проте не впливає на їх розмір. За таких умов, для випадку розчинника ЕГ утворюються НЧ різної форми – порожнисті сфери і сфери ядро-оболонка, але на розмір утворених частинок тривалість ТО теж не впливає. Підтверджено що НЧ  $\gamma$ –MnS з квіткоподібною морфологією володіють кращими ФЛ властивостями, ніж сферичні НЧ з порожнистою структурою. Цікавою є робота [155] у якій синтез гексагональних НЧ MnS здійснили із застосуванням мікрохвильового сольвотермального синтезу. Попередниками для даного синтезу були  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{Na}_2\text{S} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  розчинені в ЕГ. Одержаний сірий порошок виділили і дослідили. Детально вивчали вплив температури синтезу на морфологічні, структурні, оптичні та електричні властивості одержаних НЧ  $\gamma$ –MnS. В одержаному підсумку стверджувалося, що вплив температури синтезу є надзвичайно важливим, зростання з 180 до 220  $^\circ\text{C}$  сприяє утворенню НЧ меншого розміру і згідно FESEM-зображень рівне 44 і 28 нм, відповідно. Форма синтезованих НЧ є квазісферичною, а висока температура синтезу

перешкоджає їх агрегації. Встановлено, що зі збільшенням температури синтезу оптична енергія забороненої зони зростає, у той час як інтенсивність поглинання спадає. Доведено, що оптимальна температура синтезу для одержання висококристалічних НЧ  $\gamma$ -MnS з високою пропускнуою здатністю і хорошою електропровідністю має бути 220 °С. Синтезовані за таких умов НЧ можуть бути застосовані у фотовольтаїчних тонкоплівкових сонячних елементах та оптоелектричних приладах. Тематиці дослідженню впливу природи розчинника та джерела сірки на морфологію та кристалічну структуру НЧ MnS синтезованих з використанням сольвотермального методу присвячена робота [11]. Змінюючи розчинник та сірковмісний прекурсор було синтезовано НЧ різної форми та розміру. Порожністі сфери з зовнішнім радіусом  $\sim 2$   $\mu\text{m}$  було синтезовано з використанням прекурсорів L-цистеїну та  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в ЕГ розчиннику. Використовуючи, як і у попередньому випадку L-цистеїн, як джерело сірки, але у суміші розчинників ЕГ-вода у співвідношенні 1:1 одержали квічкоподібні  $\gamma$ -MnS з розміром 4 – 5  $\mu\text{m}$ . Синтезовані НЧ MnS можуть мати застосування в сонячних елементах, біомедицині, короткохвильових електронних пристроях та фотокаталізі. НЧ  $\alpha$ -MnS з квічкоподібною морфологією та розміром 10  $\mu\text{m}$  було синтезовано у [156]. Попередниками під час синтезу були  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  та тіосечовина, як розчинник використали ЕГ. Синтез провели в автоклаві за  $t = 180$  °С протягом 24 год. Досліджено вплив температури, тривалості ТО та співвідношення прекурсорів на морфологію та розмір одержаних НЧ. Встановлено, що температура є надзвичайно важливим фактором під час синтезу квічкоподібних  $\alpha$ -MnS і, якщо вона нижча за 180 °С, то одержати НЧ з такою морфологією неможливо. Крім того зазначається, що вплив розчинника є теж значним. Синтез з використанням води дає можливість отримати НЧ неправильної форми з великою полідисперсністю. За співвідношення розчинників ЕГ-вода 1:1 синтезовано паличкоподібні НЧ. Зі зменшенням співвідношення прекурсорів  $(\text{NH}_2)_2\text{CS} : \text{Mn}$  з 4 до 1 розмір НЧ зростає з 1 до 2-5  $\mu\text{m}$ .

Цікавим є робота описана в [157], де автори провели ґрунтовне

дослідження впливу розчинника, температури синтезу, вихідних прекурсорів та концентрації і відновлюваності відновника на морфологію та кристалічну структуру одержаних НЧ. Методом сольвотермального синтезу в ЕГ розчиннику за температури 150-180 °С одержали порожнисті сфери  $\gamma$ -MnS, де в якості прекурсорів використали безводний MnCl<sub>2</sub>, порошок сірки та калій борогідрид. Синтезовані порожнисті сфери  $\gamma$ -MnS мали діаметр 300 – 500 нм. Змінивши розчинник на етаноламін отримали тверді сфери  $\alpha$ -MnS за цієї ж температури. Піднявши температуру синтезу до 260 °С в ЕГ розчиннику одержали крім порожнистих сфер  $\gamma$ -MnS і кубічні  $\alpha$ -MnS. Крім того, зазначили, що використовуючи як прекурсор MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O можна отримати порожнисті і тверді сфери  $\gamma$ -MnS, причому тверді сфери переважають. Етилендіамін в якості розчинника дав змогу отримати агрегати  $\alpha$ -MnS, які склалися з великої кількості мікронрозмірних стрижнів.

### **1.3. Синтез НЧ сірки у водному розчині**

Неметалеві НЧ відносяться до покоління «зелених» наноматеріалів, завдяки своїй біосумісності та хімічній інертності, відмінній розчинності та стабільній фотолюмінесценції. До таких належать НЧ карбону, графену, силікону, а також сірки.

Завдяки своїм індивідуальним властивостям НЧ сірки знаходять широке застосування у промисловості і агросекторі [158], медицині [159], для літій іонних батарей [160], у виробництві протиракових і антибактеріальних компонентів [161-163], а також синтезі антимікробних агентів [164].

Серед поширених методів синтезу НЧ сірки виділяють наступні: фізико-хімічні, хімічні (мікроемульсійний, електрохімічний, темплатний) та біологічні.

Одним з перших успішних синтезів НЧ сірки вважається дослідження [63] з використанням мікроемульсійного методу. Зворотня мікроемульсійна система містила теолін, бутанол, суміш Span 80 і Tween 80 в якості олійної фази і розчин натрій полісульфіду та розчин хлоридної кислоти в якості водної фази. В основі синтезу лежала хімічна взаємодія між розчинами натрій полісульфіду і

хлоридної кислоти. Одержані НЧ моноклінної сірки мали середній розмір близько 20 нм, вузький розкид за розміром, уніфіковану сферичну форму і високу чистоту. Згодом, у [64] теж застосовуючи мікроемульсійну методику з газоподібного  $\text{H}_2\text{S}$  каталітичним окисненням одержали висококристалічні НЧ сірки з розміром  $10 \pm 5$  нм. Олійна фаза складалася з суміші циклогексану, 22% Triton X-100 і n-гексанолу, а водна фаза з розчину хелатного комплексу  $\text{Fe}^{3+}$ -яблучна кислота.

У [61], НЧ сірки одержували покрупинним додаванням водного розчину цистину до насиченого спиртового розчину сублімованої сірки при постійній ультразвуковій обробці. Одержаний розчин із НЧ сірки відфільтровували і досліджували і порошок, і розчин фільтрату. ПЕМ дослідження показали, що одержані НЧ мають форму «личинок», які зшиваються у ланцюги різної довжини. Розмір частинок знаходився у межах 50-100 нм.

У [62] була спроба проаналізувати вплив стехіометрії, концентрації і природи вихідних реагентів на розмір НЧ сірки у водному середовищі та з різними ПАР, а також механізм їх утворення. НЧ  $\alpha$ -сірки сферичної форми отримували каталітичним окисненням водного розчину тіосульфату розчинами різних неорганічних і органічних кислот у присутності ПАР і без них. Результати досліджень засвідчили, що НЧ з меншим розміром одержують при використанні органічних кислот. При синтезі у присутності ПАР і в залежності від їх типу (аніонні, неіоногенні) одержано НЧ значно менші за розміром з невеликим розкидом у порівнянні з частинками отриманими без ПАР. НЧ сірки з найменшим розміром 30 нм одержано з використанням ПАР цетилтриметиламонійброміду (ЦТАБ).

Електрохімічним методом синтезу у [65] отримали НЧ сірки різного розміру з суміші розчинів тіосульфату і калій гідроксиду. Змінюючи концентрацію тіосульфату змінювали розмір одержаних частинок з 35 до 65 нм. Результати засвідчують обернену залежність між концентрацією тіосульфату і розміром НЧ сірки. Крім того, для порівняння ефективності використання електрохімічної методики для синтезу НЧ сірки був використаний метод

осадження розчинник/антирозчинник. Було досліджено, що використання пари гарячий спирт/холодна вода в якості системи розчинник/антирозчинник при швидкості змішування холодної води (в якості нерозчинника) з насиченим гарячим спиртовим розчином сірки у  $100 \text{ мл/хв}^{-1}$  дає змогу одержати НЧ сірки найменшого розміру 250 нм, гомогенні за формою і з вузьким розкидом за розміром. Вчені зробили висновок, що електрохімічний метод набагато простіший і чистіший для синтезу НЧ сірки з заданим розміром і уніфікованою формою.

Темплатний метод синтезу використали у [66]. Вихідними реагентами були сублімована сірка, етанол, водний розчин амоніаку, розчини оцтової кислоти та ПАР Tween-80. Було одержано НЧ сірки з розміром частинок у діапазоні 5-35 нм.

Серед різноманітних методик синтезу найбільший інтерес викликають біологічні методи, які є безпечними, економічно доступними і «дружніми» до навколишнього середовища. В основі синтезу закладено використання в якості стабілізуючих агентів різноманітні біологічні мікроорганізми, ензими та екстракти рослин. Науковці у [67] і [165], використовуючи екстракти фруктів *Albizia julibrissin* і стручків *Sophora japonica* в якості прекурсору, одержали з розчину тіосульфату за реакцією диспропорціонування НЧ сірки сферичної форми з середнім розміром 20 нм і розкидом в межах 10 – 100 нм, а також НЧ в діапазоні розмірів 5 – 100 нм, відповідно. У [70] використали методику вищенаведену, але в якості стабілізуючого агента застосували водний екстракт листя *Melia azedarachi* до розчину якого додавали цитратну кислоту. Таким методом було одержано висококристалічні НЧ сірки сферичної форми з розміром 20 нм та розкидом за розміром в діапазоні 5-80 нм. Було відмічено, що збільшення кількості екстракту сприяє утворенню НЧ з меншим розміром. Науковці у [68] використали в якості біологічної ПАР сапонін, який екстрагували з *Acanthe Phylum Bracteatum*. Одержані НЧ сірки мали розмір 40 нм. У [69] НЧ сірки синтезували з розчину полісульфіду, а в якості стабілізатора використали екстракти листків 4-х рослин. Одержані частинки

були полідисперсними, сферичної форми з розміром 70-80 нм. Крім того, науковці стверджують, що одержані у такий спосіб НЧ сірки володіють кращими антибактеріальними властивостями до патогенних бактерій *Escherichia coli* і *Staphylococcus aureus*, ніж НЧ одержані з використанням інших біологічних ПАР. Цікавою і важливою в плані застосування НЧ сірки в медицині є робота [163], де синтез проводять з використанням хітозану в якості поверхневого стабілізатора. Як зазначають науковці, одержані НЧ уніфіковані за формою із розміром близько 22 нм та розкидом за розміром в інтервалі 10-30 нм і проявляють високу антибактеріальну дію до *E.coli* і *S. aureus*.

## Висновки до розділу 1

L-цистеїн є широко використовуваним під час синтезу НЧ MnS різної кристалічної модифікації. Він, як амінокислота є біосумісним, що є важливим аргументом для застосування його під час синтезу MnS та різноманітних нанорозмірних матеріалів та композитів на його основі для потенційного застосування в медицині. L-цистеїн застосовується, і як джерело сірки, і як пасивуючий та координуючий агенти при синтезі. Проте, механізм утворення наночастинок до кінця не вивчений і потребує подальших досліджень. В літературі стверджується, що він разом з розчинником є тим визначальним фактором, який відповідає за геометрію та розмір синтезованих частинок, а це в свою чергу, обумовлює наявність характерних хімічних властивостей одержаного продукту. Вважається, що механізм ймовірно відбувається через проміжну стадію з утворенням на першому етапі комплексу  $[\text{Mn}(\text{L-цис})_n]^{2+}$  з подальшим перетворенням його у MnS під дією температури, тиску, взаємодіючих речовин і середовища в якому відбувається синтез. Зважаючи на рН-залежність існування йонних форм L-цистеїну в розчині, очевидно, що дослідження в цьому напрямку є дуже необхідними. Проте досліджень про вплив рН на процеси комплексоутворення та склад і стабільність Mn-цистеїнових комплексів в літературі не знайдено. Крім того, дослідженню взаємозв'язку оптичних властивостей в залежності від стабілізуючого агента



теж приділено мало уваги. Підсумовуючи вищезгадане зрозуміло, що надзвичайно актуальним є дослідження процесів комплексоутворення між Манганом та L-цистеїном з метою розробки нових методик синтезу для одержання НЧ MnS з заданими параметрами і властивостями, а також з використанням нешкідливих прекурсорів.

Відомі Mn-цитратні комплекси з різноманітною структурною архітектурою. В літературі стверджується, що на формування комплексів впливають рН середовища, концентрація та молярне співвідношення вихідних компонентів, а також температура. Під час синтезу наноматеріалів цитрат-іон використовується як стабілізуючий агент і як стверджують науковці є відповідальним за морфологію утворених частинок. Як і у випадку з L-цистеїном, інформації щодо механізму утворення Mn-цитратних комплексів в залежності від рН середовища не багато. Відомостей про застосування цитрат-іонів для синтезу саме MnS ще менше, але більше робіт є із описаним синтезом інших сульфідів металів за участі цитрат-іона. Тому для кращого розуміння процесів, які відбуваються під час синтезу наноматеріалів з використанням цитрат-іону як стабілізуючого агента варто провести відповідні дослідження. Одержана інформація дасть можливість використовувати біосумісний цитрат-іон для розробки нових методик синтезу НЧ MnS. Таке завдання є важливим і багатообіцяючим і має перспективу застосування таких сполук в медицині.

Інформації про синтез НЧ із використанням ТГК як ліганда при різних значеннях рН в літературі не знайдено. Як і інформації про застосування ТГК під час синтезу MnS теж не знайдено. Зрозуміло, що розробка методів синтезу НЧ MnS з використанням тіогліколевої кислоти є цікавим і необхідним завданням. Базуючись на літературних даних про хороші властивості тіогліколевої кислоти як пасивуючого агента під час синтезу сульфідвмісних наноматеріалів є вкрай важливо дослідити її поведінку під час синтезу НЧ MnS.

Наночастинки сірки як неметалеві одноелементні матеріали мають широке поле для застосування і викликають значний інтерес у науковців. Проте, незважаючи на це, досліджень у цьому напрямку проведено не так багато, а

чимало методів синтезу і досі є складними і дороговартісними та вимагають подальшого наукового пошуку у спрощенні методики і зниженні вартості виробництва. Отже, створення простого, швидкого синтезу з використанням біосумісних речовин для одержання наночастинок сірки є однією з найважливіших вимог сьогодення.

## РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

### 2.1. Синтез Mn-L-цистеїн (ТГК, цитрат-іон) у водних розчинах

Для виготовлення вихідних 0,05 М розчинів використовували 4-х водний кристалогідрат манган хлориду ( $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\geq 99\%$ ), кристалічні речовини L-цистеїну ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2\text{S}$ ,  $\geq 98,5\%$ ) та тринатрій цитрату ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\geq 99\%$ ), розчин 98 % ТГК, а як розчинник – деіонізовану воду. Всі реактиви придбані у Sigma Aldrich були використані для синтезу без змін.

Для визначення складу комплексних сполук застосовували метод Остромисленського-Джоба, відомий як метод ізомолярних серій (ІС) [166].

Суть методу ІС базується на уявленнях, що при різноманітних співвідношеннях реагуючих речовин за умови постійної суми їхніх концентрацій концентрація сполуки, яка утворюється, досягає максимуму в тому розчині, де реагенти змішані у відношеннях, в яких вони реагують один з одним. Крива склад — властивість для серії ізомолярних розчинів іонів к.у. та лігандів (L) (к.у.-L) може мати різну форму, залежно від ступеню дисоціації комплексу, що утвориться. Якщо комплекс є стійкою сполукою, то залежність між відношенням об'ємів розчинів і, наприклад, оптичною густиною виражається двома прямими лініями, які перетинаються. Якщо ж комплекс (к. у.-L) помітно дисоціює, тоді залежність між відношенням об'ємів розчинів і оптичною густиною матиме вигляд опуклої кривої з розмитим максимумом (Пилипко і ін., 2019).

По дві ІС розчинів (по 9 сумішей) зі змінним співвідношенням  $\text{Mn}^{2+}$  і ліганда (від 9:1 до 1:9) були виготовлені для кожної системи к.у. – ліганд (табл.2.1.).

Перша серія готувалась загальним об'ємом 10 мл. У другій серії після зливання 10 мл розчину ліганду з розчином йонів мангану (II) у заданому співвідношенні об'єм суміші доводили до мітки у 25 мл, при цьому сумарна кількість моль речовини теж залишалася сталою, але загальна молярна

концентрація складала 0,02 М. Після змішування розчини гомогенізували за допомогою ультразвукової обробки (УЗО) протягом 8 хв за температури 323 К. Кожен розчин готували та досліджували не менше трьох разів. Розчини однієї ізомолярної серії готувались і досліджувались одночасно.

**Таблиця 2.1.**

Співвідношення йонів мангану і ліганда

<b>Розчин солі металу (к.у.), мл</b>	1	2	3	4	5	6	7	8	9
<b>Розчин ліганду, мл</b>	9	8	7	6	5	4	3	2	1

Для дослідження системи манган-тіогліколят рН кожного розчину доводили до біорелевантної величини рН = 6 покраплинним введенням розчину 0,1 М NaOH. Далі проводили вимірювання спектрів оптичного поглинання та фотолюмінесценції досліджуваних розчинів.

Величину рН розчинів контролювали рН-метром рН-150МИ. Кондуктометричні дослідження проводили за допомогою електронного кондуктометра LIDA 520, виробництва Vante instruments (Китай) із використанням двохелектродної комірки CON-1 (Параметр комірки - 1) та термокомпенсатора. Кондуктометричне титрування проводили, додаючи об'єм солі з кроком у 20 мкл, за допомогою мікропіпетки. Одержані результати обробляли в програмі Origin.

## **2.2. Синтез НЧ MnS, стабілізованих L-цистеїном (ТГК, цитрат-іонами) у водному розчині**

**Серія А.** Під час синтезу були використані такі кристалічні речовини  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ ,  $C_3H_7NO_2S$ ,  $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$ ,  $Na_2S \cdot 9H_2O$  та розчин 98 % ТГК.

Розроблена методика синтезу полягала в наступному:

- приготували водні розчини з концентрацією для:

$$[Mn^{2+}] = 0,005 \text{ моль/л};$$

$$[L\text{-цис}], [ТГК], [цитрат\text{-}іон] = 0,01; 0,02; 0,03 \text{ моль/л};$$

$$[S^{2-}] = 0,005; 0,01 \text{ моль/л}.$$

Під час синтезу ці розчини змішували з дотриманням молярного співвідношення компонентів згідно таблиці 2.2.

**Таблиця 2.2.**

Молярне співвідношення компонентів під час синтезу НЧ MnS

№ п/п	[Mn <sup>2+</sup> ], М	[L-цис], М	[S <sup>2-</sup> ], М	[Mn <sup>2+</sup> ]:[L-цис]: [S <sup>2-</sup> ]
		[ТГК],		[Mn <sup>2+</sup> ]:[ТГК]: [S <sup>2-</sup> ]
		[цитрат-іон], М		[Mn <sup>2+</sup> ]:[цитрат-іон]: [S <sup>2-</sup> ]
1	0,005	0,01	0,005	<b>1:2:1</b>
2	0,005	0,01	0,01	<b>1:2:2</b>
3	0,00	0,02	0,005	<b>1:4:1</b>
4	0,005	0,02	0,01	<b>1:4:2</b>
5	0,005	0,03	0,005	<b>1:6:1</b>
6	0,005	0,03	0,0	<b>1:6:2</b>

До 25 мл водного розчину L-цистеїну (ТГК, цитрат-іонів,) відповідної концентрації приливали 25 мл розчину з катіонами Mn<sup>2+</sup>. Далі до розчину з комплексом приливали 25 мл розчину з аніонами S<sup>2-</sup> і доводили дистильованою водою до об'єму у 100 мл. Після кожного зливання розчини піддавали ультразвуковій обробці (УЗО) протягом 480 с. Одержаний розчин з НЧ MnS залишали на 1 годину для дозрівання і далі проводили оптичні вимірювання, а саме спектри поглинання і фотолюмінесценції (ФЛ).

**Серія Б.** Під час синтезу були використані кристалічні речовини MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>S, Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O та розчин 98 % ТГК.

З реактивів приготували водні розчини з концентрацією:

$$[Mn^{2+}] = 0,05 \text{ моль/л};$$

$$[L\text{-цис}], [ТГК], [цитрат\text{-}іон] = 0,1 \text{ моль/л};$$

$$[S^{2-}] = 0,1 \text{ моль/л}.$$

Під час синтезу їх змішували з дотриманням молярного співвідношення компонентів згідно таблиці 2.3.

До 25 мл водного розчину L-цистеїну (ТГК, цитрат-іонів,) відповідної концентрації приливали 25 мл розчину з катіонами  $Mn^{2+}$ .

**Таблиця 2.3.**

Молярне співвідношення компонентів під час синтезу НЧ MnS

№ п/п	[ $Mn^{2+}$ ], М	[L-цис], М	[ $S^{2-}$ ], М	[ $Mn^{2+}$ ]:[L-цис]: [ $S^{2-}$ ]
		[ТГК], М		[ $Mn^{2+}$ ]:[ТГК]: [ $S^{2-}$ ]
		[цитрат-іон], М		[ $Mn^{2+}$ ]:[цитрат-іон]: [ $S^{2-}$ ]
1	0,05	0,1	0,1	<b>1:2:2</b>

Далі до розчину з комплексом приливали 25 мл розчину з аніонами  $S^{2-}$ , доводили дистильованою водою до об'єму у 100 мл. Після кожного зливання розчини піддавали УЗО протягом 480 с. Одержаний розчин з НЧ MnS залишали на 1 годину для дозрівання, а далі відфільтровували одержаний осад, промивали його розчином етанолу, сушили і передавали на рентгеноструктурний аналіз, а розчини фільтратів використовували для оптичних досліджень, а саме вимірювання спектрів поглинання і фотолюмінесценції (ФЛ).

### **2.3. Синтез НЧ MnS, стабілізованих L-цистеїном (ТГК, цитрат-іонами) у водному розчині за різного значення рН**

Попередниками під час синтезу були кристалічні речовини  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ ,  $C_3H_7NO_2S$ ,  $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$ ,  $Na_2S \cdot 9H_2O$ , NaOH та розчин 98 % ТГК. З вихідних речовин було приготовлено водні розчини відповідної молярної концентрації. Розчини із попередниками зливали з врахуванням того, що молярне співвідношення взаємодіючих компонентів  $Mn^{2+}$ : **Ligand**:  $S^{2-}$  має бути 1:2:1. Концентрація вихідних розчинів та значення рН подані у таблиці 2.4.

Синтез проводився у наступній послідовності: до приготовлених водних розчинів лігандів із заданою концентрацією і наявним числовим значенням рН, а саме: ТГК 0,01М (рН  $\approx$  3), натрій цитрат 0,01М (рН  $\approx$  8), L-цис 0,01М (рН  $\approx$  6) приливали 0,1 М розчин NaOH для досягнення рН при якому планували

проводити синтез (згідно даних табл. 2.4).

**Таблиця 2.4.**

Концентрації розчинів з попередниками за співвідношення 1:2:1 та відповідне значення рН під час синтезу НЧ MnS

№п/п	[Mn <sup>2+</sup> ], М	[ТГК], М	[цитрат-іон], М	[L-цис], М	[S <sup>2-</sup> ], М	рН	
1.	0,005	0,01	-	0,01	0,005	7	
2.	0,005		0,01		0,01	0,005	9
3.	0,005					0,005	10
4.	0,005					0,005	11

Підлужнені розчини ТГК, цитрат-іонів, L-цистеїну є безбарвні і прозорі. Далі до розчинів із L-цис та ТГК з рН 7, 9,10 і 11 та розчинів із цитрат-іонами з рН 9,10 і 11 приливали розчини із катіонами Mn<sup>2+</sup>.

В залежності від стабілізатора і числового значення рН його середовища спостерігали зміни у забарвленні розчинів з утвореними комплексами. Опісля до цих розчинів з комплексами приливали розчини із аніоном S<sup>2-</sup>. Після приливання сульфід-іона, одержані розчини доводили дистильованою водою до об'єму у 100 мл. УЗО протягом 480 с піддавали всі розчини після кожного етапу приливання. Опісля залишали для взаємодії, а через 1 годину відбирали проби для проведення оптичних досліджень (вимірювання спектрів поглинання та фотолюмінесценції). На наступний день проводили термообробку (ТО) одержаних розчинів протягом 15 хвилин за t = 373 К.

**2.3.1. Синтез НЧ MnS, стабілізованих L-цистеїном у водному розчині за рН ≈ 5 і 8 зі збільшенням концентрації реагентів.** Синтез НЧ MnS проводився згідно розробленої дисертантом методики, шляхом зливання рівних об'ємів (25 мл) розчинів з вихідною концентрацією речовин поданою у таблиці 2.5. Було підготовлено серію із 6-ти водних розчинів зі збільшенням молярної

концентрації на порядок від 1 до 6 розчину за молярного співвідношення речовин 1:2:1 (таблиця 2.5).

**Таблиця 2.5.**

Молярні концентрації компонентів під час синтезу НЧ MnS

№п/п	[Mn <sup>2+</sup> ], М	[L-цис], М	[S <sup>2-</sup> ], М
1.	0,005	0,01	0,005
2.	0,01	0,02	0,01
3.	0,02	0,04	0,02
4.	0,03	0,06	0,03
5.	0,04	0,08	0,04
6.	0,05	0,1	0,05

Синтез проводився у наступній послідовності: до приготовлених водних розчинів L-цистеїну приливали для підлучення необхідну кількість 0,1 М розчину NaOH для досягнення рН  $\approx$  8. Далі до них приливали розчини з йонами Mn<sup>2+</sup> при цьому спостерігалася поява смарагдового забарвлення, що свідчило про утворення комплексу. До розчинів з комплексами приливали розчин Na<sub>2</sub>S. Далі об'єм колб доводили до 100 мл дистильованою водою. Після кожного приливання розчини піддавали УЗО протягом 480 с. Одержані розчини залишали для взаємодії на 1 годину і далі проводили оптичні дослідження.

Серію розчинів за рН  $\approx$  5 готували аналогічно без попереднього додавання натрій гідроксиду до розчину стабілізатора.

### **2.3.2. Синтез НЧ MnS, стабілізованих L-цистеїном у етиленгліколі**

Готувалися етиленгліколеві розчини для кристалформуєчих йонів та ліганду за молярного співвідношення попередників 1:2:2 (таблиця 2.6).

Кристалічні речовини MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, L-цистеїну, Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O розчинили у етиленгліколі з утворенням розчинів відповідної концентрації об'ємом 25 мл.

Далі до 25 мл розчину стабілізатора L-цис приливали 25 мл розчину з йонами Mn<sup>2+</sup>, а потім доливали 25 мл розчину з сульфід-аніонами S<sup>2-</sup>, опісля доводили етиленгліколем до об'єму у 100 мл і піддавали УЗО протягом 480 с



(УЗО проводили після кожного приливання з підігрівом за  $T = 313 \text{ K}$ ).

**Таблиця 2.6.**

Співвідношення молярних концентрацій попередників під час синтезу НЧ MnS

№п/п	[Mn <sup>2+</sup> ], М	[L-Cys], М	[S <sup>2-</sup> ], М
1.	0,005	0,01	0,01
2.	0,05	0,1	0,1
	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>2</b>

Далі до 25 мл розчину стабілізатора L-цис приливали 25 мл розчину з йонами Mn<sup>2+</sup>, а потім доливали 25 мл розчину з сульфід-аніонами S<sup>2-</sup>, опісля доводили етиленгліколем до об'єму у 100 мл і піддавали УЗО протягом 480 с (УЗО проводили після кожного приливання з підігрівом за  $T = 313 \text{ K}$ ). Далі синтез відбувався двома способами. Синтез за першим способом проводився із витриманням свіжоприготовленого розчину з НЧ MnS протягом доби з подальшою ТО від 2 до 6 годин з використанням електричного нагрівника за різної температури ( $T = 333 - 413 \text{ K}$ ), а другий – полягав у ТО свіжоприготовленого розчину за різного часу та температури. Охолоджені до кімнатної температури розчини піддавалися подальшим дослідженням.

## **2.4. Синтез НЧ сірки стабілізованих L-цистеїном та цитрат-іонами**

**2.4.1. Синтез НЧ сірки в умовах перегріву.** Синтез НЧ сірки проводився згідно розробленої дисертантом запатентованої методики [178].

Для синтезу використовували кристалічні речовини L-цистеїну  $\text{HO}_2\text{CCH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{SH}$ , тринатрійцитрату дигідрату  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  і натрій сульфід  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  та дистильовану воду, як розчинник. З реактивів готували розчини відповідної концентрації, а саме:

$[\text{S}^{2-}] = 0,1 \text{ M}$ ;  $[\text{L-цис}] = 0,05 \text{ M}$ ;  $[\text{цитрат-іон}] = 0,05 \text{ M}$ .

Вихідні розчини змішували у співвідношенні  $V(\text{L-цис}): V(\text{цитрат}): V(\text{S}^{2-}): V(\text{H}_2\text{O}) = 2:1:1:16$ . Загальний об'єм становив 20 мл.

Одержаний безбарвний і прозорий розчин переносили в 3-горлу колбу і нагрівали в колбонагрівальному гнізді (ЛНГ-250) з під'єднаним зворотнім холодильником протягом 4-8 год за температури 376 К. Через кожні 2 години відбирали проби для оптичних досліджень. Після 8 год нагрівання одержаний розчин набував жовтого кольору та  $pH = 9$ . Розчин охолоджували до кімнатної температури і використовували для досліджень.

Для розуміння процесів хімічної взаємодії між L-цистеїном, цитрат-іоном та  $Na_2S$  було проведено дослідження у подвійних системах L-цистеїн – натрій цитрат і  $Na_2S$  – натрій цитрат (контрольних системах), синтез проводили аналогічно до синтезу у потрійній системі. Для цього змішували розчини L-цистеїну (2 мл 0,05 М), натрій цитрату (1 мл 0,05 М) і води (17 мл); або розчини натрій сульфїду (1 мл 0,1 М), натрій цитрату (1 мл 0,05 М) і води (18 мл). Опісля дослідили оптичні властивості розчинів 2-хкомпонентних систем.

**2.4.2. Синтез НЧ сірки у термостатованих умовах.** Синтез НЧ сірки проводився згідно модифікованої розробленої дисертантом методики. З кристалічних речовин, які були попередниками у даному синтезі готували водні розчини відповідної концентрації:

$$[S^{2-}] = 0,1M; [L-цис] = 0,05 M; [цитрат-іон] = 0,05M.$$

Далі змішували розчини згідно табличних співвідношень (таблиця 2.7.). Всі одержані розчини безбарвні і прозорі. Пробірки з приготовленими розчинами переносили до водяної бані і нагрівали протягом 8 год за  $t = 373 K$ . Опісля ТО розчини охолоджували до кімнатної температури, а далі проводили їх дослідження.

Таблиця 2.7.

Об'ємне співвідношення компонентів під час синтезу НЧ сірки

№ п/п	V(L-цис), мл	V(цитрат), мл	V(S <sup>2-</sup> ), мл	V(H <sub>2</sub> O), мл
1.	1	1	1	17
2.	2	1	1	16
3.	3	1	1	15
4.	4	1	1	14
5.	5	1	1	13
6.	6	1	1	12
7.	7	1	1	11
8.	8	1	1	10
9.	9	1	1	9
10.	10	1	1	8

**2.4.3. Дослідження впливу складу компонентів системи L-цистеїн – натрій цитрат – Na<sub>2</sub>S на люмінесцентні властивості одержаних НЧ сірки.** З метою дослідження впливу зміни складу компонентів системи L-цистеїн – натрій цитрат – Na<sub>2</sub>S на люмінесцентні властивості одержаних НЧ сірки провели серію 1 і 2 синтезів. Для цього використали модифіковану методику синтезу в термостатованих умовах. Синтез проводили у пробірках без додаткового перемішування.

Під час досліджень розчинів серії 1 і 2 було підготовлено 20 розчинів з різним об'ємним вмістом компонентів досліджуваної потрійної системи (таблиці 2.8. і 2.9). У серії 1 збільшували об'ємну частку розчину L-цис, а у серії 2 – розчину натрій сульфіді від 1 до 10 мл, вміст натрій цитрату залишався однаковим для обох серій розчинів, а об'єм води змінювався в залежності від зміни об'єму розчинів L-цис і Na<sub>2</sub>S.

Синтези проводилися у такій послідовності: у 20 пробірках змішали водні розчини L-цистеїну, натрій цитрату та Na<sub>2</sub>S з водою у об'ємному співвідношенні згідно табл.2.8 (серія 1) і 2.9 (серія 2) з умовою, що кінцевий

об'єм розчину буде рівний 20 мл.

**Таблиця 2.8.**

Об'ємне співвідношення компонентів під час синтезу НЧ сірки (серія 1)

№ п/п	V(L-цис), мл	V(цитрат), мл	V(Na <sub>2</sub> S), мл	V(H <sub>2</sub> O), мл
1.	1	1	1	17
2.	2	1	1	16
3.	3	1	1	15
4.	4	1	1	14
5.	5	1	1	13
6.	6	1	1	12
7.	7	1	1	11
8.	8	1	1	10
9.	9	1	1	9
10.	10	1	1	8

Пробірки зі змішаними водними розчинами L-цис, натрій цитрату, натрій сульфіді і води поміщали до водяної бані і нагрівали протягом 8 годин за температури 373 К. Опісля одержані розчини з наночастинками сірки охолоджували до кімнатної температури і проводили вимірювання спектрів оптичного поглинання та фотолюмінесценції. Крім того, були проведені дослідження рН середовища одержаних розчинів з метою розуміння процесів, які відбуваються в системі.

**Таблиця 2.9.**

Об'ємне співвідношення компонентів під час синтезу НЧ сірки (серія 2)

№ п/п	V(L-цис), мл	V(цитрат), мл	V(Na <sub>2</sub> S), мл	V(H <sub>2</sub> O), мл
1.	1	1	1	17
2.	1	1	2	16
3.	1	1	3	15
4.	1	1	4	14

5.	1	1	5	13
6.	1	1	6	12
7.	1	1	7	11
8.	1	1	8	10
9.	1	1	9	9
10.	1	1	10	8

**2.4.4. Дослідження ролі кисню під час синтезу НЧ сірки.** Для дослідження впливу кисню під час синтезу НЧ сірки в термостатованих умовах було проведено серію 3 синтезів. Для цього приготували розчини 3-х різних складів із серії 1 (таблиця 2.8), а саме ті, які мали високу інтенсивність ФЛ після 30 діб зберігання. Відповідне об'ємне співвідношення компонентів розчинів 3-х складів подано у (таблиці 2.10).

**Таблиця 2.10.**

Об'ємне співвідношення компонентів під час синтезу НЧ сірки (серія 3)

№ п/п	V(L-цис), мл	V(цитрат), мл	V(Na <sub>2</sub> S), мл	V(H <sub>2</sub> O), мл
1.	6	1	1	12
2.	8	1	1	10
3.	9	1	1	9

Розчини з L-цис, натрій цитратом, натрій сульфідом та водою змішали відповідно до співвідношень поданих у таблиці 2.10. Опісля перенесли їх у конічні колби об'ємом 100 мл та провели синтез на водяній бані. Синтез НЧ сірки у серії 3, а також подальші дослідження проводили аналогічно до серій 1 і 2.

## **2.5. Методи дослідження властивостей одержаних систем**

**2.5.1. Оптичні вимірювання: спектроскопія поглинання світла та фотолюмінесценції.** Вимірювання спектрів оптичного поглинання отриманих розчинів проводилося за кімнатної температури за допомогою спектрофотометра Cary 60 (190-1100 нм). Спектри фотолюмінесценції (ФЛ)

водного розчину (1 мл) записували на спектрофотометрі Ocean Optics USB 650 у кварцовій кюветі (оптичний шлях 10 мм) за кімнатної температури з довжиною хвилі збудження 405 нм. Спектри збудження ФЛ фіксовано на Hitachi F2000 Spectrofluorometer за довжин хвиль збудження у діапазоні з 250 до 374 нм.

Квантовий вихід розраховували за формулою:

$$Q = Q_{st} \cdot \frac{I \cdot A_{st} \cdot n^2}{I_{st} \cdot A \cdot n_{st}^2},$$

де  $Q_{st}$  – квантовий вихід стандартної речовини,  $I$  та  $I_{st}$  – інтенсивність флуоресценції для досліджуваної та стандартної (флуоресцеїн, 0,79) речовин відповідно,  $A$  та  $A_{st}$  – оптична густина розчинів досліджуваної та стандартної речовин,  $n$  і  $n_{st}$  – показники заломлення розчинників, що використовувалися вода (1,33) і етиленгліколь (1,43) для приготування розчинів досліджуваної і стандартної речовин.

**2.5.2. Структурні дослідження. Сканувальна та просвічувальна електронні мікроскопії. Атомно-силова мікроскопія.** Для оцінки морфології і розміру НЧ сірки використовували сканувальну та просвічувальну електронні мікроскопії (СЕМ і ПЕМ). Зображення СЕМ одержані за допомогою Hitachi SU-70 Analytical Field Emission SEM. Водний розчин НЧ сірки наносили на мідну сітку з вуглецевим покриттям попередньо опромінену ультрафіолетовим світлом протягом 15 хв для підвищення гідрофільності і висушували. Для отримання зображень ПЕМ використовувався ПЕМ-SELM1-100.

Крім того, розмір НЧ сірки досліджували за допомогою атомно-силового мікроскопа (АСМ) NT-206. Отримані водні суспензії (0,03 мл) наносили на очищену слюдяну підкладку і сушили під кришкою на теплій нагрівальній плиті ( $\approx 313$  K).

Дзета-потенціал та розподіл за розміром одержаних розчинів з НЧ сірки досліджувалися за допомогою електрофорезу та динамічного розсіювання

світла (ДРС) в Харківському національному університеті імені В.М. Каразіна.

**2.5.3. Рентгеноструктурний аналіз.** Рентгеноструктурні дослідження висушених порошків MnS проводились методом порошкової рентгенівської дифракції в Інституті фізичної хімії імені Л. В. Писаржевського НАН України на дифрактометрі ДРОН-4, оснащеному залізним джерелом випромінювання (Fe K- $\alpha$ , 0,19374 нм).

## **Висновки до розділу 2**

Для проведення синтезів з метою дослідження хімічної взаємодії в системі  $Mn^{2+} - S^{2-}$  – стабілізатор – розчинник використовувалися хімічні реагенти високої чистоти. Всі синтези проводилися щонайменше тричі з метою перевірки точності та відтворюваності одержаних результатів.

Для подальших досліджень властивостей одержаних розчинів з НЧ MnS і сірки використовували сучасні методи досліджень серед яких: оптична спектроскопія поглинання та ФЛ, метод кондуктометричного титрування, атомно-силова мікроскопія, сканувальна та просвічувальна електронні мікроскопії, рентгеноструктурний і енергодисперсійний аналізи.

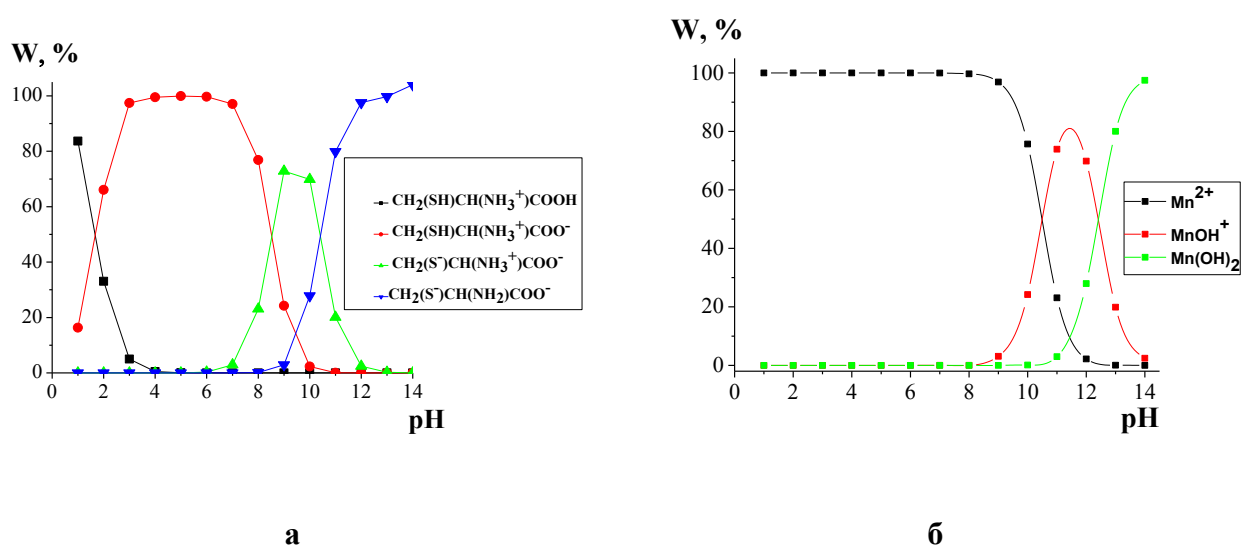
Аналіз та обробка одержаних результатів досліджень проводилися дисертантом спільно з науковим керівником та фахівцями використовуваного методу, що давало можливість краще зрозуміти та застосувати отриману інформацію.

Використання сучасних методів дослідження посприяли кращому розумінню процесів, які відбуваються в системі  $Mn^{2+} - S^{2-}$  – стабілізатор – розчинник та доповнили результати один одного.

## РОЗДІЛ 3. ВЗАЄМОДІЇ В СИСТЕМІ $Mn^{2+}$ - $S^{2-}$ - СТАБІЛІЗАТОР - РОЗЧИННИК

### 3.1. Дослідження закономірностей взаємодії йонів $Mn^{2+}$ із лігандами L-цистеїном, тіогліколевою кислотою і цитрат-іоном

**3.1.1. Комплекси  $Mn^{2+}$  з L-цистеїном.** Відомо, що залежно від рН середовища L-цистеїн у водному розчині може існувати з утворенням різних форм депротонованих йонів, відносний вміст яких практично не залежить від йонної сили розчину [167]. Щоб передбачити, за участю якої групи може відбуватися комплексоутворення з йонами мангану, нами розрахована та побудована діаграма розподілу йонних форм L-цис в залежності від значення рН розчину (рис. 3.1, а). Для розрахунку діаграми розподілу використано значення констант дисоціації йонних форм L-цистеїну за даними [33]:



**Рис.3.1.** Діаграма розподілу йонних форм L-цистеїну (а) та мангану (б) як функція рН водного розчину

Згідно з рис. 3.1, а, в діапазоні рН = 3÷7 перевагу має дііонізована форма по карбоксильній (переважно) та амонійній групах. У сильно кислих розчинах можливе існування тільки протонованої форми L-цис по аміногрупі. Отже, в інтервалі рН від 3 до 11 можливі наступні конкуруючі форми:



$\text{CH}_2(\text{SH})\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_2(\text{SH})\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{COO}^-$ ,  $\text{CH}_2(\text{S}^-)\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{COO}^-$  і  $\text{CH}_2(\text{S}^-)\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COO}^-$ . У нейтральному розчині домінує  $\text{CH}_2(\text{SH})\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{COO}^-$ , а за умови  $\text{pH} = 9$  йонізована форма  $\text{CH}_2(\text{S}^-)\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{COO}^-$ . У більш лужному середовищі за  $\text{pH} > 11$  перевагу має тільки дііонізована форма по карбоксильній та сульфід-вмісній групах.

Приймаючи до уваги можливість гідролізу йонів  $\text{Mn}^{2+}$ , також розраховано і побудовано діаграму розподілу йонних форм мангану як функція  $\text{pH}$  у діапазоні  $\text{pH} = 1 \div 14$  (рис. 3.1, б). У широкому діапазоні значень  $\text{pH}$  ( $0 < \text{pH} < 8$ ) манган знаходиться виключно у формі катіонів  $\text{Mn}^{2+}$ , в інтервалі  $\text{pH} = 8 \div 10$  у розчині існують йони  $\text{Mn}^{2+}$  та  $\text{Mn}(\text{OH})^+$ , а при  $\text{pH} > 12$  домінуючою формою є нейтральний гідросокомплекс  $\text{Mn}(\text{OH})_2^0$ . Отже, у лужному середовищі манган може знаходитися залежно від  $\text{pH}$  розчину в різних йонних формах, а в кислому та нейтральному середовищі лише у вигляді йонів  $\text{Mn}^{2+}$ .

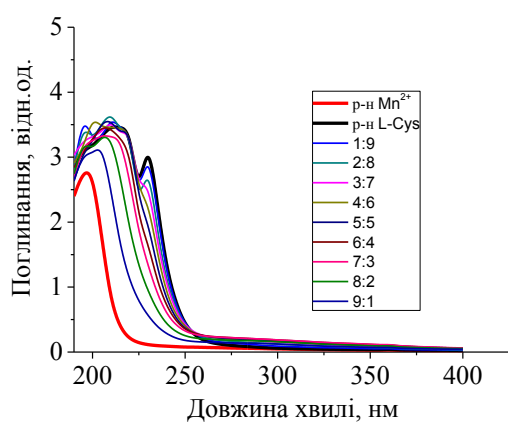
На підставі цих результатів розрахунку експерименти по отриманню комплексів Mn із L-цис проведено за близьких до біорелевантних значень  $\text{pH} = 5,5 \div 7,6$ , за яких можуть існувати йони як  $\text{Mn}^{2+}$ , так і  $\text{CH}_2(\text{SH})\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{COO}^-$ . Вихідні розчини з катіонами  $\text{Mn}^{2+}$  та L-цистеїном цієї серії експериментів за вказаних вище концентрацій були і залишались безбарвними та прозорими впродовж щонайменше місяця спостережень, а спектри поглинання відображали стабільність, а отже, відсутність ознак утворення манган дигідроксиду чи окислення L-цис. Їхні спектри не перетинаються (рис. 3.2, а, в). На спектрі вихідного розчину L-цис (виділено жирною лінією) спостерігається основний пік за довжини хвилі  $\lambda_{\text{макс.}} = 215$  нм і два сусідні (за довжини  $\lambda_{\text{макс.}} = 200$  та  $230$  нм) менш чітко виражені. Значення довжини хвилі краю пропускання ( $\lambda_{\text{кр.}} = 215$  нм) та піку на спектрі вихідного розчину манган хлориду ( $\lambda_{\text{макс.}} = 195$  нм) відрізняються від характеристик, вказаних у [37], відсутністю смуги поглинання у довгохвильовій області спектру. Причиною такої розбіжності може бути менша, ніж у [37], концентрація розчину.

Рис. 3.2, а ілюструє зміну спектральної характеристики свіжовиготовлених 0,05 М розчинів IC, а рис. 3.2, б – після 5 діб їх зберігання за кімнатної

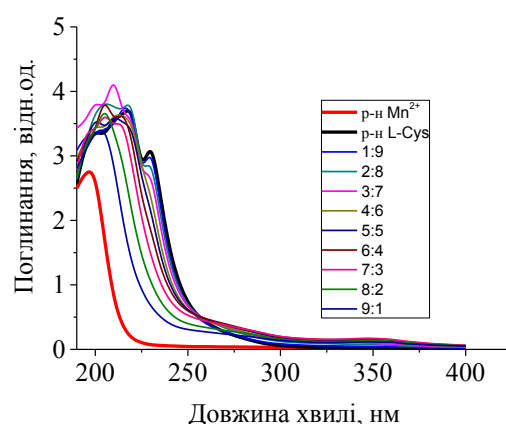
температури. Розташування спектрів сумішей між спектрами вихідних к.у. та ліганда свідчить про незначну тенденцію до комплексоутворення за цих умов. Лише на 5 добу зберігання за кімнатної температури інтенсивність поглинання розчину із мольним співвідношенням Mn: L-цис = 3:7 перевищує інтенсивність поглинання розчину ліганда, що може свідчити про утворення комплексів. Пізніше незначне з часом підвищення поглинання при  $\lambda \geq 250$  нм характеризує тенденцію до комплексоутворення та появу світло-жовтого забарвлення усіх розчинів цієї ІС.

Спектри серії 0,02 М розчинів зображено на рис. 3.2, в. Розведення розчинів підвищує стабільність їх оптичних характеристик (майже ідентичність спектрів поглинання) протягом, принаймні, 10 діб моніторингу, за винятком розчину із найбільшим (9:1) надвишком вмісту йонів мангану по відношенню до L-цис. Тенденцію до появи на цьому спектрі ще одного розмитого максимуму в околі 250 нм можна пов'язати із комплексоутворенням. Слід вказати, що лише в цьому розчині через 5 діб значення рН різко зменшилось з 5,5 до рН = 3, що може бути наслідком процесу депротонізації сульфгідрильної групи у процесі комплексоутворення.

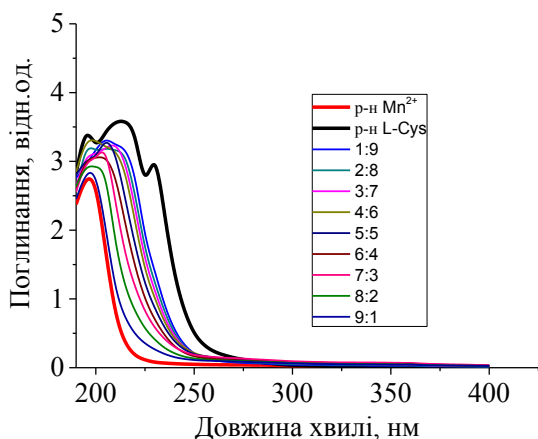
Результати аналізу зміни інтенсивності абсорбції розчинів ІС зі складом за сталої довжини хвилі  $\lambda = 225$  нм для обох (0,05 і 0,02 М) серій ілюструє рис. 3.2, г. Однією з причин відсутності



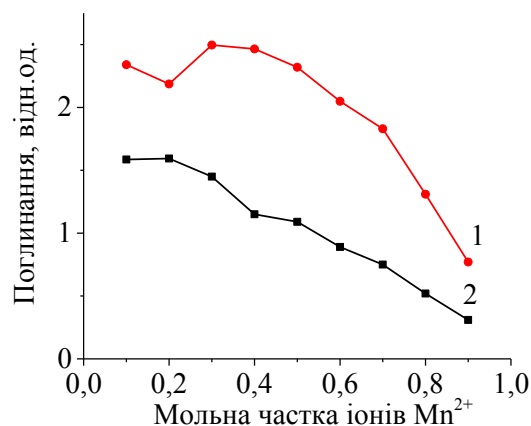
а



б



в



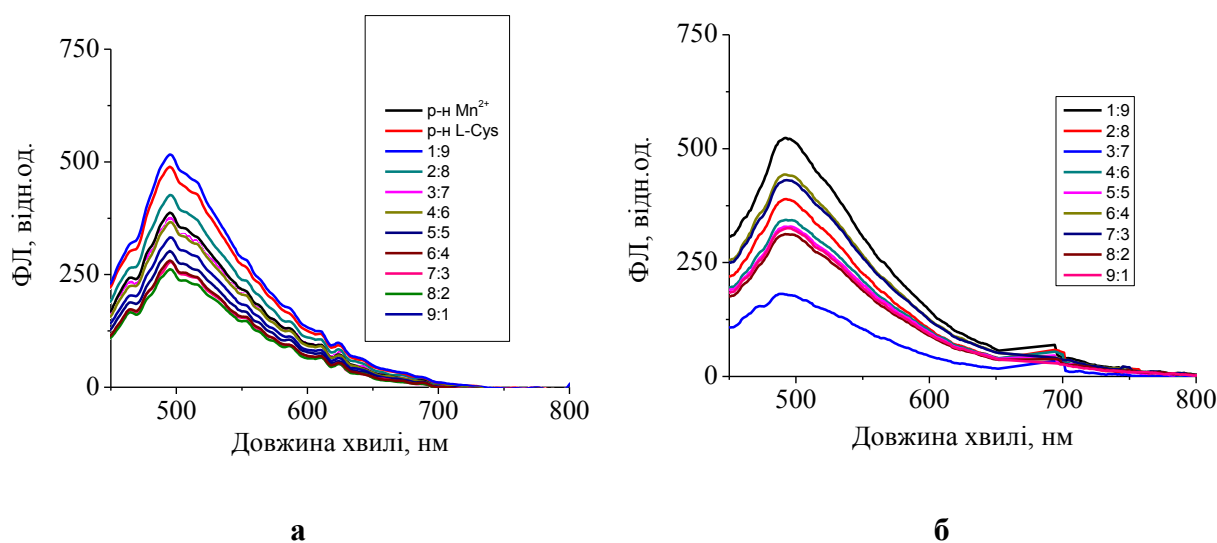
г

**Рис. 3.2.** Абсорбційні спектри 0,05 М (а, б) та 0,02 М (в) розчинів ізомолярної серії системи Mn–L–цис свіжовиготовлених (а, в) та через 5 діб (б) після змішування; залежність оптичної густини 0,05 М (крива 1) та 0,02 М (крива 2) від складу розчинів ізомолярної серії при  $\lambda = 225$  нм за даними спектрів пропускання через 5 діб після змішування (г)

чіткого піку на обох кривих може бути нестабільність можливих комплексів. Крім того, відомо, що метод ІС придатний для визначення складу комплексу за умови, що в системі він лише один.

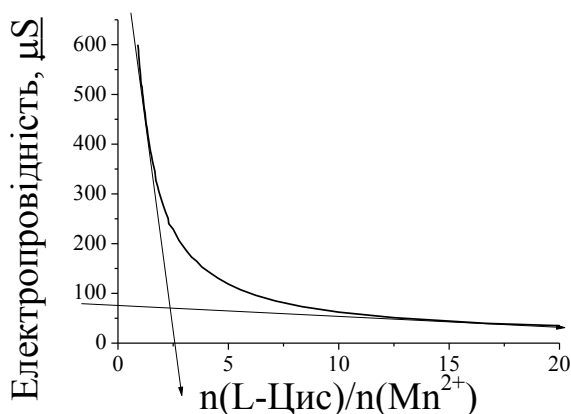
Дослідження фотолюмінесценції 0,05 М та 0,02 М розчинів ІС (рис. 3.3, а та б, відповідно) виявило практично спільне для всіх розчинів значення максимуму цієї спектральної характеристики  $\lambda_{\text{макс.}} = 500$  нм. Згідно з результатами квантово-хімічних теоретичних розрахунків [168], збудження молекули L–цис в основному локалізовано на COOH групі, але експериментальних доказів адекватності цих результатів не наведено. Натомість, цим же методом авторами [168] теоретично обґрунтовано і експериментально підтверджено максимальне значення фотолюмінесценції цистину за довжини хвилі 700 нм. Покладаючись на ці дані, появу додаткового піка при 700 нм у деяких більш розведених розчинах (рис. 3.3, б) можна трактувати як доказ незначного вмісту амінокислоти цистин, утвореної з часом у процесі окиснення вільних молекул L–цис та їх димеризації через

дисульфідний місток.



**Рис. 3.3.** Спектри фотолюмінесценції 0,05 М (а) і 0,02 М (б) розчинів ІС системи Mn–L–цис

Крім оптичної спектроскопії для дослідження складу утворених комплексних сполук мангану з L-цистеїном використали метод кондуктометричного титрування. Склад ймовірних сполук мангану у розчині оцінювали шляхом кондуктометричного титрування вихідного (рН = 5,5) розчину L-цистеїну розчином манган хлориду (рис. 3.4).

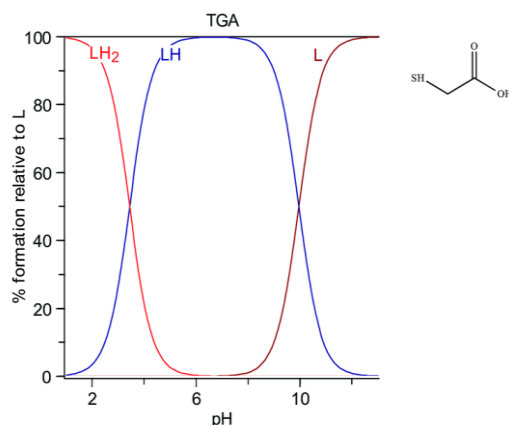


**Рис. 3.4.** Залежність електропровідності розчину L-цистеїну від співвідношення  $n(L\text{-цис})/n(Mn^{2+})$ .

За результатами дослідження побудовано криву кондуктометричного титрування (рис. 3.4). Як видно з рис. 3.4 при титруванні розчину L-цистеїну

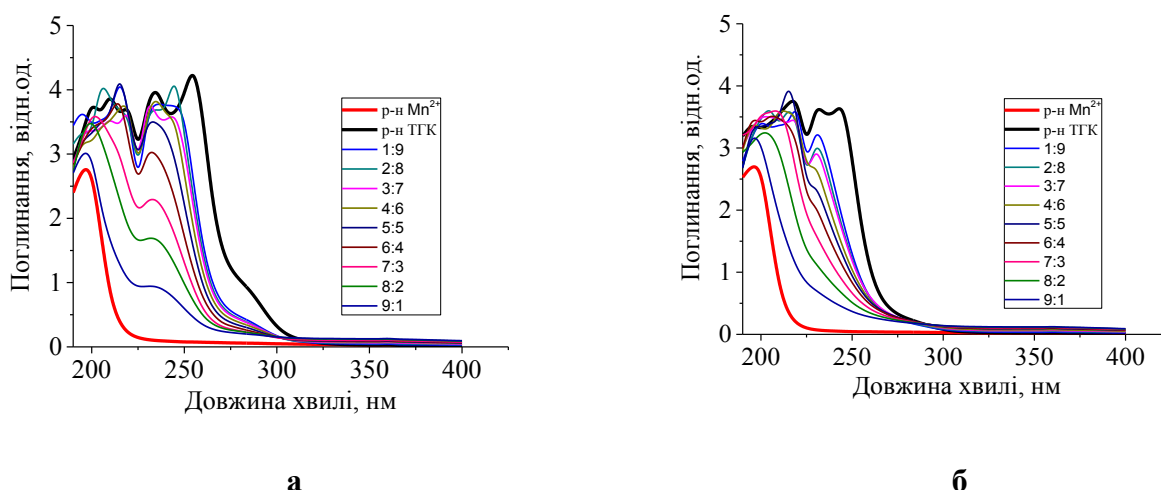
йонами  $Mn^{2+}$  спостерігається різке зростання електропровідності після досягнення точки еквівалентності, яка згідно кривих кондуктометричного титрування відповідає співвідношенню к.у. : ліганд - 1:2,5. Точка еквівалентності виражена не чітко, що, ймовірно пов'язано із нестабільністю утвореного комплексу чи комплексів Mn - L-цис.

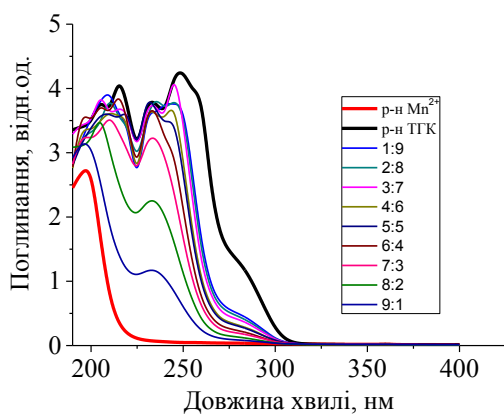
### 3.1.2. Комплекси мангану з тiogліколевою кислотою



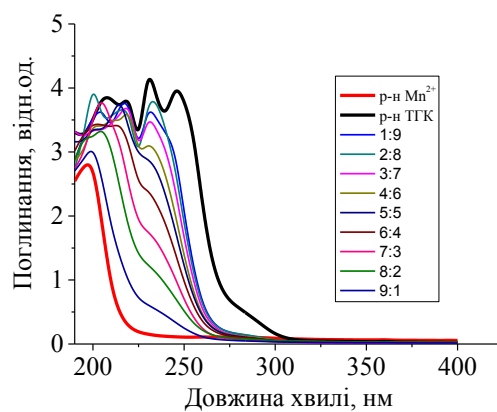
**Рис. 3.5.** Діаграма розподілу йонних форм ТГК як функція рН водного розчину

Дослідження процесів комплексоутворення в системі Mn–ТГК проводилося за двох значень рН 6 і 3. На рис. 3.6, а, б





В



Г

**Рис. 3.6.** Абсорбційні спектри 0,02 М вихідних розчинів к.у. і ТГК та 0,02 М розчинів ізомольної серії свіжовиготовлених (а, в) та через 9 діб після змішування (б, г). Результати експериментів при рН = 6 (а, б) і рН = 3 (в, г)

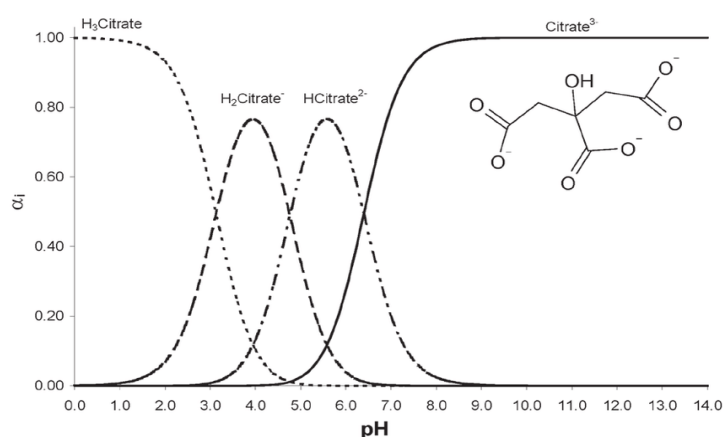
наведено спектри поглинання 0,02 М розчинів ІС зі значенням рН = 6, якого було досягнуто шляхом покраплинного введення розчину натрій гідроксиду. Спектр поглинання 0,02 М вихідного розчину ТГК (на рис. 3.6 виділений чорною жирною лінією) знаходиться в УФ-області і має несиметричну форму з гострими піками при 255, 235 і 210 нм. Це частково узгоджується з даними Атара і ін. [136], де на спектрах нерозведеної ТГК спостерігаються піки при 250 і 185 нм. Очевидно, спектр відображає присутність як подвійно депротонованої  $-S-CH_2-COO^-$ , так і нейтральної  $HS-CH_2-COOH$  форми ТГК.

Спектри сумішей ІС зміщені в короткохвильову область по відношенню до спектра ліганда і частково перекриваються з ним у своїй піковій області. На усіх спектрах сумішей ІС спостерігається основний пік при  $\lambda = 230$  нм, інтенсивність якого зменшується із зменшенням вмісту ТГК. За три доби зберігання чіткість цього піка в розчинах, збагачених іонами мангану (5:5; 6:4; 7:3; 8:2 та 9:1), зменшується і зникає, що може бути свідченням утворення комплексів Mn-ТГК. Проте у розчинах із дефіцитом  $Mn^{2+}$  (складу 1:9; 2:8; 3:7; 4:6) він після зникання з часом знову відтворюється, демонструючи нестабільність утворених комплексів. Впродовж двох тижнів спостережень безбарвні і прозорі на початку розчини набували світло-жовтого забарвлення.

На рис. 3.6, в, г подано спектри ІС розчинів без додавання луку (рН = 3). Порівнявши вигляд спектрів за двох значень рН зроблено висновок про незалежність оптичних характеристик від рН в кислому середовищі.

На основі одержаних даних Пилипко, Крупко та Щербак (2019) дійшли висновку, що «як і у випадку комплексів мангану з L-цистеїном, на кривих ІС розчинів за аналітичних довжин хвиль  $\lambda = 230$  та  $210$  нм відсутній чіткий пік. Близькість спектрів розчинів, збагачених лігандом, зумовив наявність горизонтальної ділянки, але злам із низхідною ділянкою при малому вмісті ліганда може вказувати на присутність нестабільних комплексів з к.ч.= 1 та 2, виявлених у [40]».

### 3.1.3. Комплексоутворення між іонами мангану та цитрат-іонами



**Рис. 3.7.** Діаграма розподілу йонних форм цитрат-іона як функція рН водного розчину

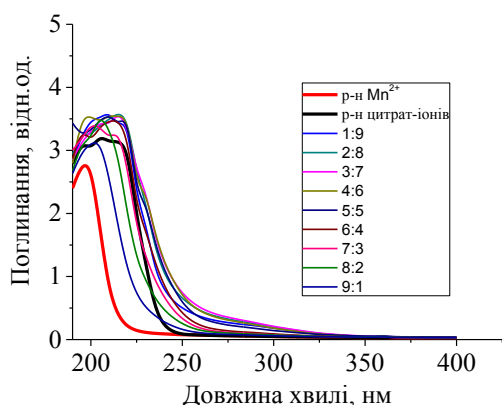
У прозорих і безбарвних після змішування 0,05 М розчинах ІС зі близьким до еквімолярного співвідношенням компонентів (3:7; 4:6 та 5:5) на 5 день з'явилося легке помаранчеве забарвлення, яке з часом стало більш інтенсивним. У решті розчинів забарвлення з'явилося на кілька днів пізніше, спочатку теж легке, а далі інтенсивніше. Зменшення рН розчинів при спадаючому надвишку цитрат-іона аж до співвідношення к.у.:L = 6:4 відбувалось у межах  $7,6 \div 6,7$ , після чого при надвишку вмісту к.у. значення рН залишалось стабільним (рН = 6,7).

Спектри вихідних 0,05 М і 0,02 М розчинів тринатрій цитрату (на рис. 3.8

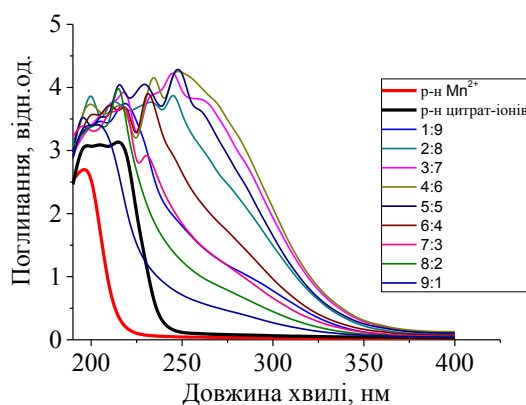
виділено жирною лінією) майже повністю збігаються зі спектром водного розчину тринатрій цитрату, наведеним у [44].

На відміну від попередніх систем із тіолами, у випадку розчинів із цитрат-іоном вже за добу край поглинання на адсорбційних спектрах зміщувався в більш довгохвильову область у порівнянні зі спектром розчину цитрат-іонів. При цьому зростала інтенсивність поглинання у порівнянні з поглинанням ліганда (рис. 3.8, б, г), що вказує на хімічну взаємодію компонентів з утворенням комплексів.

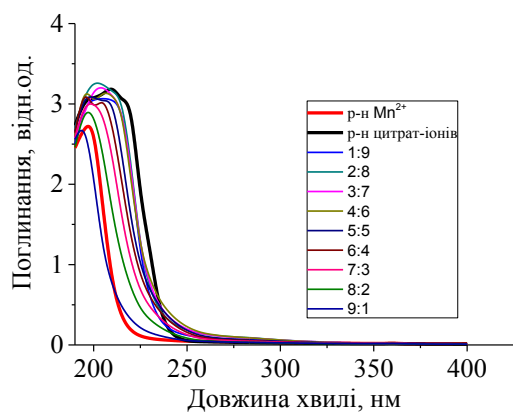
Для побудови кривих ІС за даними адсорбційних спектрів аналітичною довжиною хвилі обрано 300 нм для 0,05 М (рис. 3.9, а) та 250 нм для 0,02 М сумішей (рис. 3.9, б). За добу на кривих більш концентрованих розчинів чітко виявлявся пік при співвідношенні к.у.: ліганд = 6:4 (тобто, 3:2).



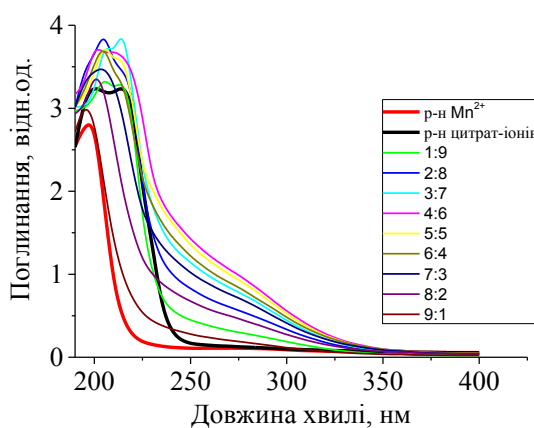
**а**



**б**



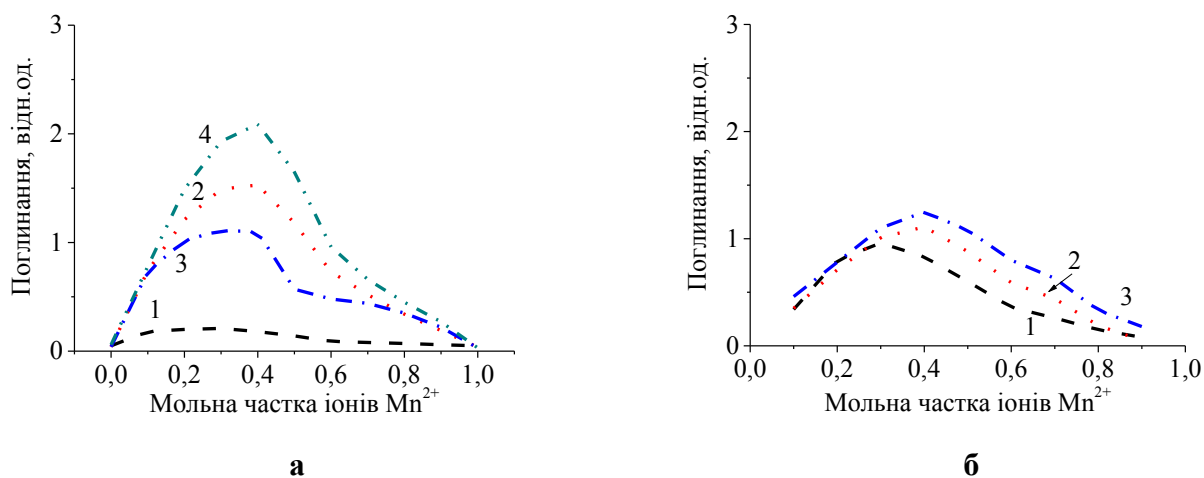
**в**



**г**



**Рис. 3.8.** Спектри поглинання 0,05 М (а, б) і 0,02 М (в, г) розчинів Мп-цитрат ізомолярної серії свіжоприготовлених (а, в) та через 9 діб (б, г)



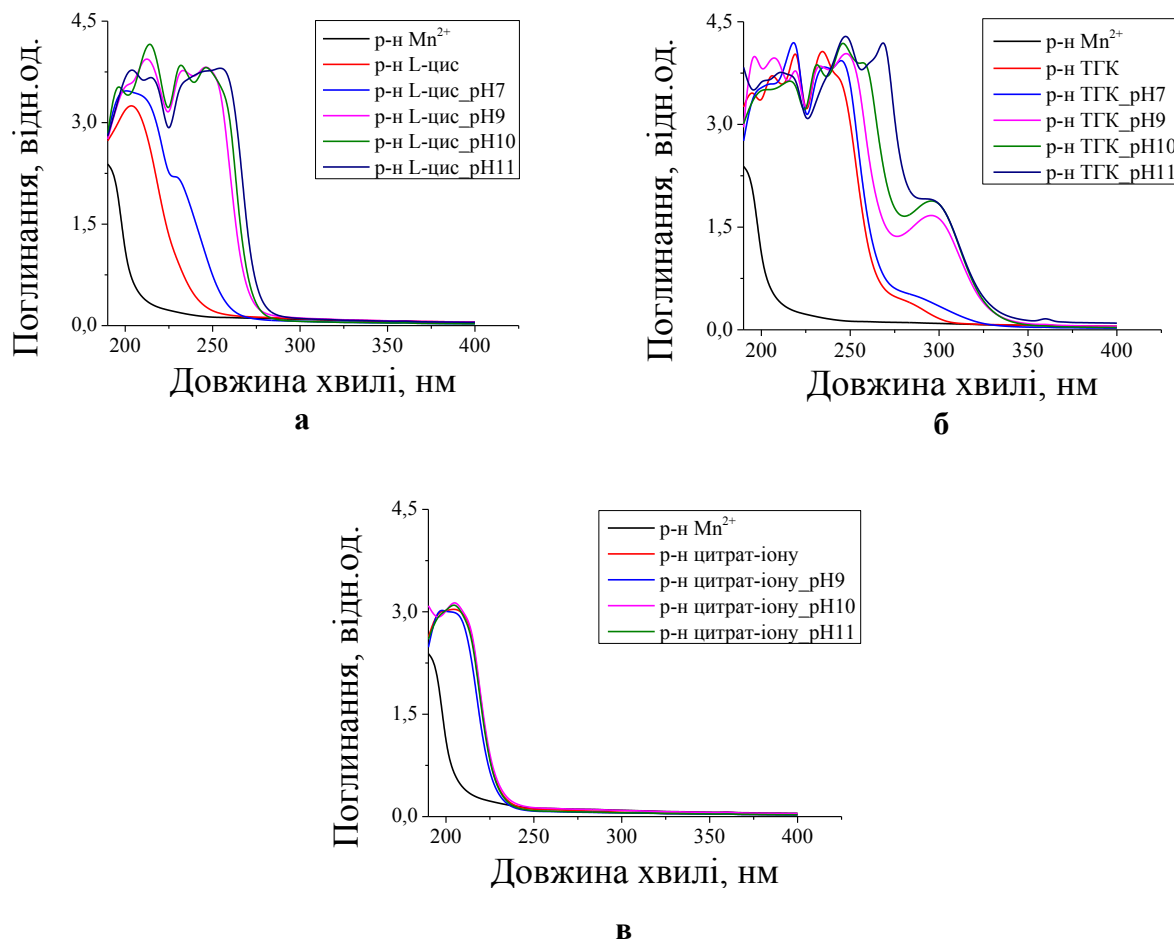
**Рис. 3.9.** (а) Аналітичні криві 0,05 М серії розчинів при  $\lambda = 300$  нм: 1 – свіжоприготовлені розчини, 2 – через 4 доби, 3 – через 5 діб, 4 – через 7 діб. (б) Аналітичні криві 0,02 М серії розчинів при  $\lambda = 250$  нм: 1 – свіжоприготовлені, 2 – через 4 доби, 3 – через 5 діб

У більш розведених розчинах (рис. 3.9, б) з часом відбувалось зміщення положення чіткого піка від значення співвідношення компонентів 3:7 (що відповідає к.ч. = 2) у напрямку складів розчинів із збільшеним вмістом йонів мангану. Очевидно, комплексоутворення відбувається ступінчасто, і з часом склад комплексів йонів мангану зі цитрат-іонами змінюється або ж відбувається перебудова їх структури.

**3.1.4. Дослідження закономірностей взаємодії йонів  $Mn^{2+}$  із лігандами L-цистеїном, ТГК і цитрат-іонами за  $pH \geq 7$ .** Форма існування йонних форм досліджуваних лігандів в розчині є pH-залежною, тому було важливо дослідити взаємодію йонів  $Mn^{2+}$  з L-цистеїном, ТГК і цитрат-іонами за  $pH \geq 7$ . Для цього провели серію синтезів за співвідношення  $Mn^{2+}$ : ліганд = 1:2. Вихідні 0,01 М розчини лігандів підлужнювали до значень pH рівних для: розчину L-цистеїну – 7,9,10,11; розчину з цитрат-іонами – 9,10,11; розчину з ТГК – 7,9,10,11.

Отже, 0,01 М водні розчини L-цистеїну, цитрат-іонів та ТГК є безбарвними

і прозорими в обох випадках, і з підлужненням, і без. Проте, порівняння їх спектральних характеристик поглинання свідчить, що зміни такі відбуваються. На рис. 3.10, а, б і в подано графіки спектрів поглинання цих розчинів без підлужнення і після нього.



**Рис. 3.10.** Спектри поглинання розчинів лігандів в нативному стані та після підлужнення до вказаних рН: а – розчин L-цистеїну; б – розчин ТТК і в – розчин з цитрат-іонами

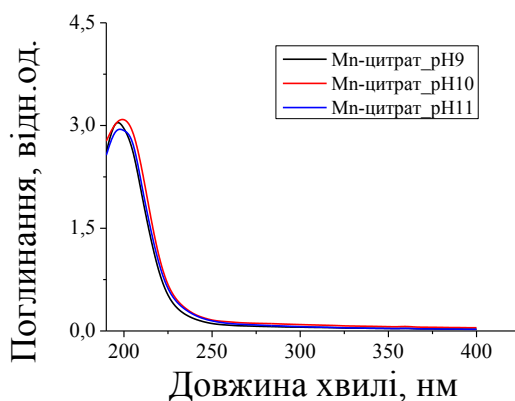
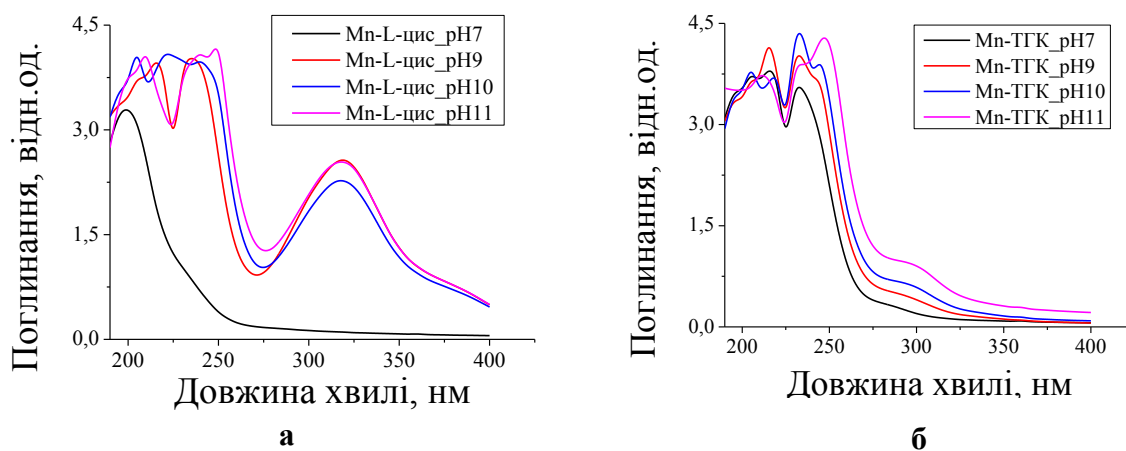
У випадку розчину з цитрат-іонами підлужнення не впливає ні на його візуальний вигляд, ні на спектральні характеристики (рис. 3.10, в). Графік має мономодальний вигляд з  $\lambda_{\max} = 205$  нм, який відповідає карбоксильним групам (див. діагр. розподілу рис. 3.7). У випадку з розчинами L-цистеїну і ТТК, змін у забарвленні теж не спостерігається, але помітні явні зміни їх спектральних кривих (рис. 3.10, а, б). У випадку L-цистеїну (рис. 3.10, а) крива його розчину має мономодальний вигляд з  $\lambda_{\max} = 205$  нм (що відповідає карбоксильній групі),

який зі зростанням значення рН стає полімодальним при решти значеннях внаслідок йонізації інших функціональних груп. При цьому спостерігається помітний зсув в довгохвильову область поглинання (за рН = 9,10,11  $\lambda_{\max}$  змінюється з 200÷255 нм).

На рис. 3.10, б видно, що всі спектральні криві з розчином ТГК мають полімодальний вигляд. Зі збільшенням числового значення рН починаючи з 9 спостерігається поява нової смуги поглинання за довжини хвилі 295 нм завдяки йонізації SH- групи.

Приливання розчину з йонами  $Mn^{2+}$  до розчинів лігандів призводить до появи забарвлення. Колір одержаних розчинів з комплексами  $[Mn(\text{Ліганд})_n]^{n+}$  подано у таблиці 3.1.

Як видно з таблиці розчини з манганцитратними комплексами незалежно від значення рН середовища у всіх випадках є безбарвними. Вигляд їх спектральних характеристик подано на рис. 3.11, в.



**в**

**Рис. 3.11.** Спектри поглинання розчинів з комплексами: а -  $[\text{Mn}(\text{L-цис})_n]$ , б -  $[\text{Mn}(\text{ТГК})_n]$ , в -  $[\text{Mn}(\text{цитрат})_n]$ .

Для розчину з манганцитратним комплексом за  $\text{pH} > 7$  спостерігається незначний гіпсохромний зсув кривих поглинання у порівнянні зі спектральними кривими для розчинів цитрат-іонів. Це свідчить про відсутність утворення стійких комплексів за цих умов.

За значення  $\text{pH} \leq 7$  комплекси  $[\text{Mn}(\text{L-цис})_n]$  і  $[\text{Mn}(\text{ТГК})_n]$  безбарвні. (табл. 3.1). Після додавання  $\text{Mn}^{2+}$  до розчину цистеїну без підключення ліганд продовжує перебувати в стані з депротонованою групою  $\text{COO}^-$ . Це підтверджується і схожістю кривої поглинання, яка є мономодальною з максимумом за довжини хвилі 200 нм, з кривою поглинання для системи  $\text{Mn}$ -цитрат. Зовсім інша картина спостерігається при утворенні комплексів мангану з L-цистеїном та ТГК (рис. 3.11, а, б) в лужному середовищі. Із підключенням до 9, 10 та 11 L-цистеїновий комплекс мангану набуває смарагдового забарвлення, яке зі збільшенням значення  $\text{pH}$  стає інтенсивнішим, що свідчить про утворення більшої кількості молекул комплексу. Про утворення комплексу свідчить поява максимуму на спектрах поглинання за довжини хвилі 320 нм (рис. 3.11, а), а також збільшення поглинання в діапазоні 350-450 нм, яке і зумовлює виникнення забарвлення.

При додаванні розчину з катіонами  $\text{Mn}^{2+}$  до розчинів ТГК спостерігається перехід у кольорах від червоного – червоно-оранжевого до оранжево-жовтого, завдяки незначному поглинанню в діапазоні 350-430 нм. Крім того помітно суттєве зменшення інтенсивності наявного у підключених розчинах ТГК максимуму за довжини хвилі 295 нм (рис. 3.11, б).

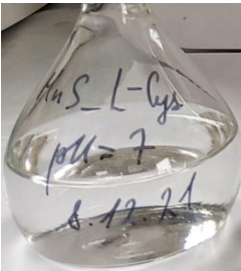
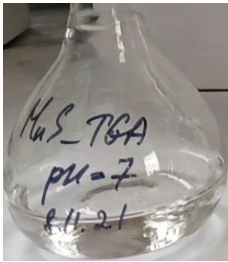
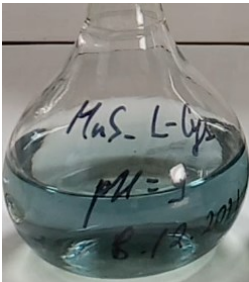
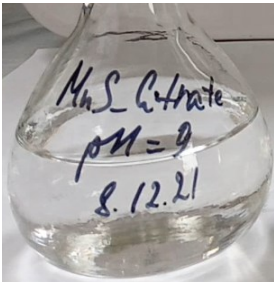
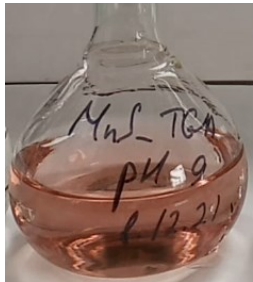
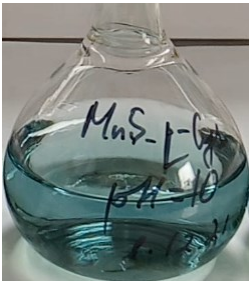
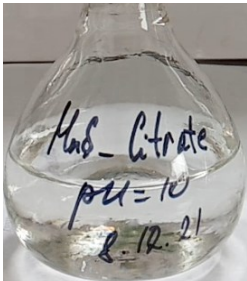
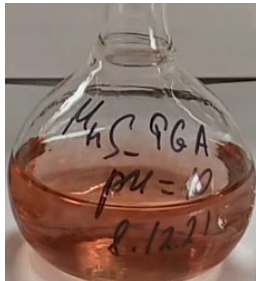
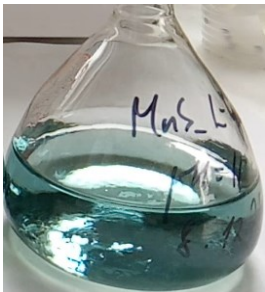
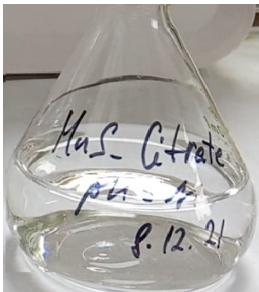
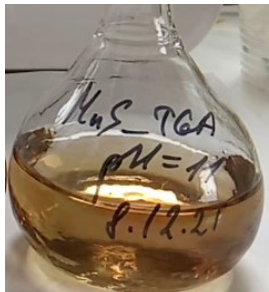
Ймовірно, утворюються комплекси одного складу, але різних кількісного і якісного співвідношення та геометричної будови. Очевидно, ці комплекси не є стабільними оскільки їх забарвлення через 7-9 с зникає і легкий жовто-зелений відтінок залишається тільки в розчині з комплексом утвореним за  $\text{pH} = 11$ .

Якщо залишити розчини з  $\text{Mn}$ -ТГК комплексами на добу, то на наступний день у розчинах зі значеннями  $\text{pH}$  10 і 11 спостерігаємо появу рожевого і

коричневого осадів, ймовірно  $Mn(OH)_2$  чи  $MnO_2$ .

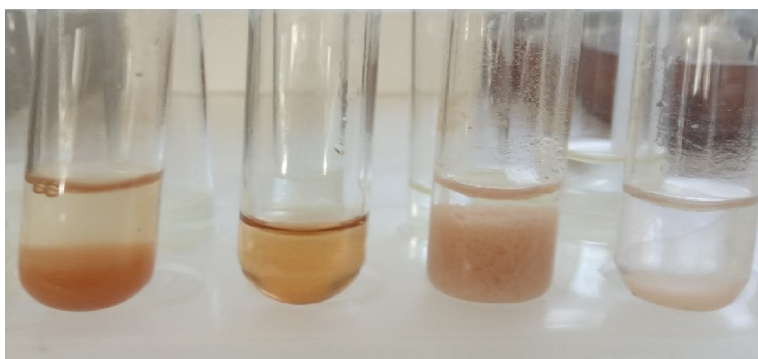
**Таблиця 3.1.**

Фотографії розчинів з комплексами йонів  $Mn^{2+}$  з лігандами одразу після зливання

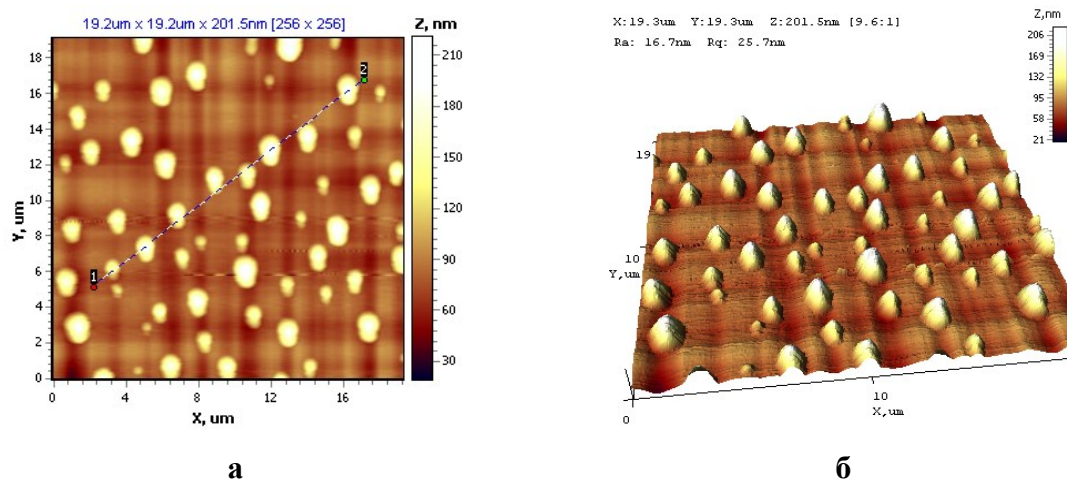
№ п/п	Комплекс /Значення рН	$[Mn(L-цис)_n]$	$[Mn(цитрат)_n]$	$[Mn(ТГК)_n]$
1.	7	безбарвний 	-	безбарвний 
2.	9	смарагдовий 	безбарвний 	червоний 
3.	10	смарагдовий 	безбарвний 	червоно-оранжевий 
4.	11	смарагдовий 	безбарвний 	оранжево-жовтий 

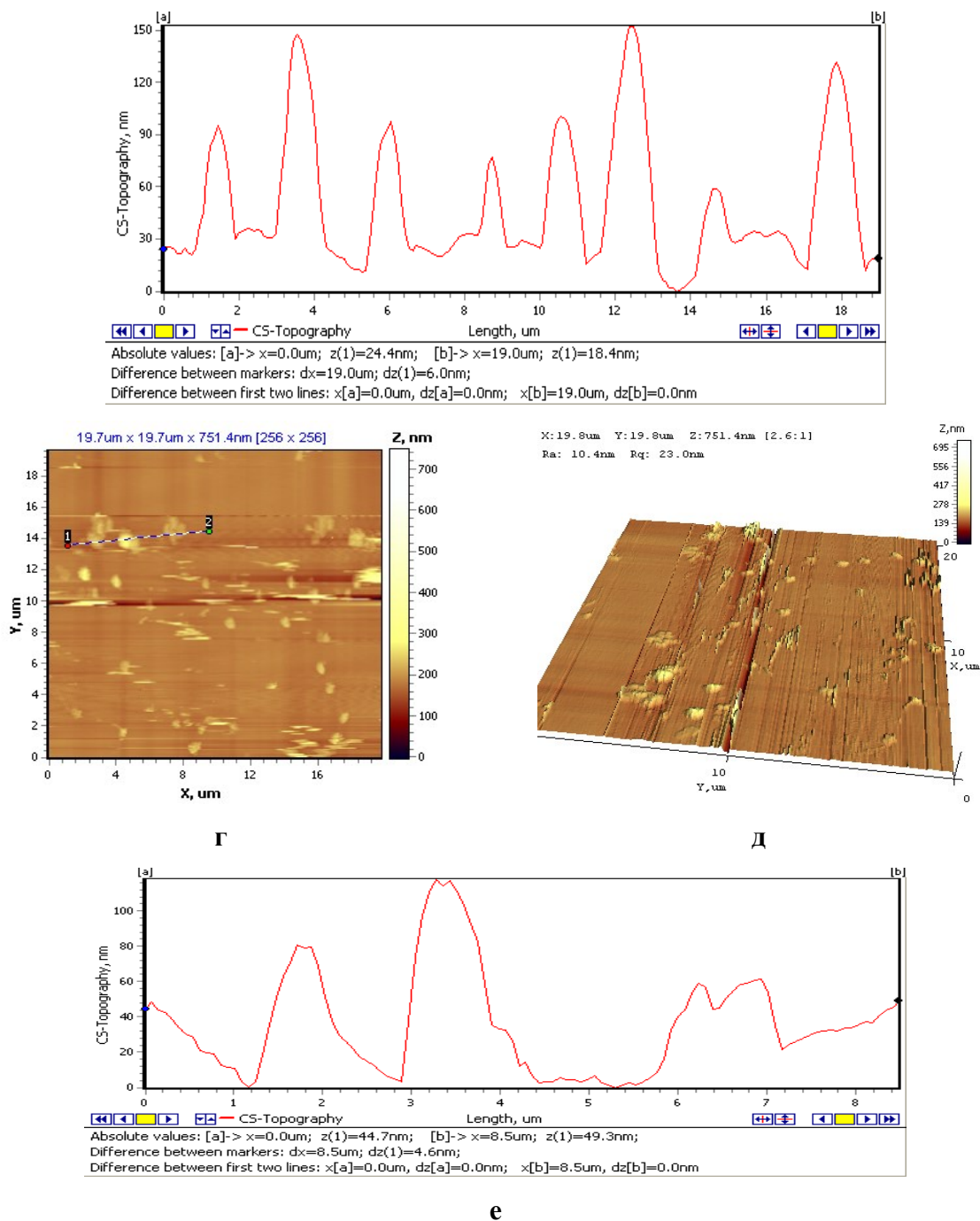
### 3.2. Зміни в системі при додаванні сульфід-іонів та дослідження конкуруючих процесів під час осадження MnS

Для встановлення природи осадженого при взаємодії розчинів  $MnCl_2$  та  $Na_2S$  продукту, нами було проведено контрольні експерименти з осадження манган дигідроксиду (взаємодія  $MnCl_2$  з  $NaOH$ ) та манган сульфиду (взаємодія  $MnCl_2$  з  $Na_2S$ ). Досліди проводили при двох концентраціях в перерахунку на кінцевий продукт, які відповідають концентраціям кристалформуєчих йонів в досліджуваних нами системах. Утворені при цьому осадки мали помітну різницю в забарвленні (рис. 3.12) сульфід – блідо-рожевий, гідроксид – червоно-коричневий. Атомно-силова мікроскопія показала що утворені частинки сульфиду є сферичними з діаметром 67 нм (рис. 3.13, а-в), а гідроксид утворює аморфні неупорядковані структури (рис. 3.13, г-е).



**Рис. 3.12.** Фотографія одержаних осадів: Справа наліво одержані осадки з ДК  $MnS = 2,5 \cdot 10^{-5} M$ , ДК  $(MnS) 2,5 \cdot 10^{-3} M$ , і ДК  $(Mn(OH)_2) = 2,5 \cdot 10^{-5} M$ ,  $Mn(OH)_2 2,5 \cdot 10^{-3} M$ .



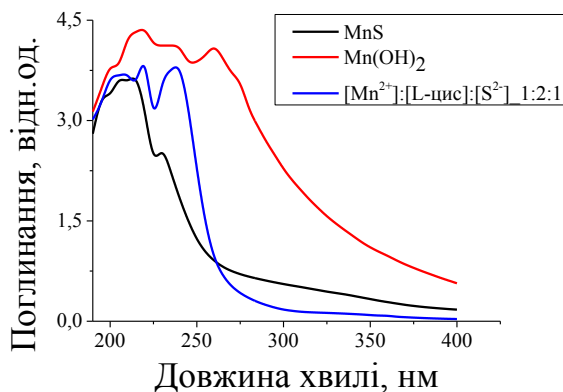


**Рис. 3.13.** Атомно-силові зображення та профілі висот кристалів MnS та Mn(OH)<sub>2</sub>

Враховуючи помітну різницю в забарвленнях одержаних осадів можна зробити висновок про утворення MnS в досліджуваній системі MnCl<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>S-стабілізатор.

Спектри поглинання контрольних розчинів Mn(OH)<sub>2</sub> та MnS показані на рис. 3.14. Спектри чистого полідисперсного розчину Mn(OH)<sub>2</sub> характеризуються деякими піками ( $\lambda_{\max} = 200 \div 260$  нм) у ширшому

спектральному діапазоні порівняно з «чистим» колоїдом MnS. Широка смуга поглинання розчину Mn(OH)<sub>2</sub>, 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.



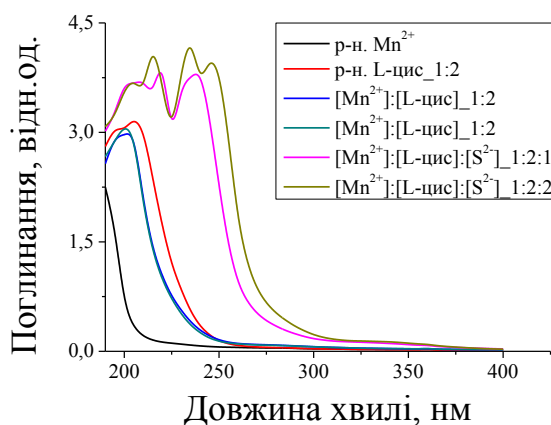
**Рис. 3.14.** Спектри поглинання колоїдних розчинів MnS/L-цис у порівнянні зі спектрами свіжих контрольних розчинів Mn(OH)<sub>2</sub> та MnS

### 3.3. Синтез і оптичні властивості золів MnS стабілізованих L-цистеїном

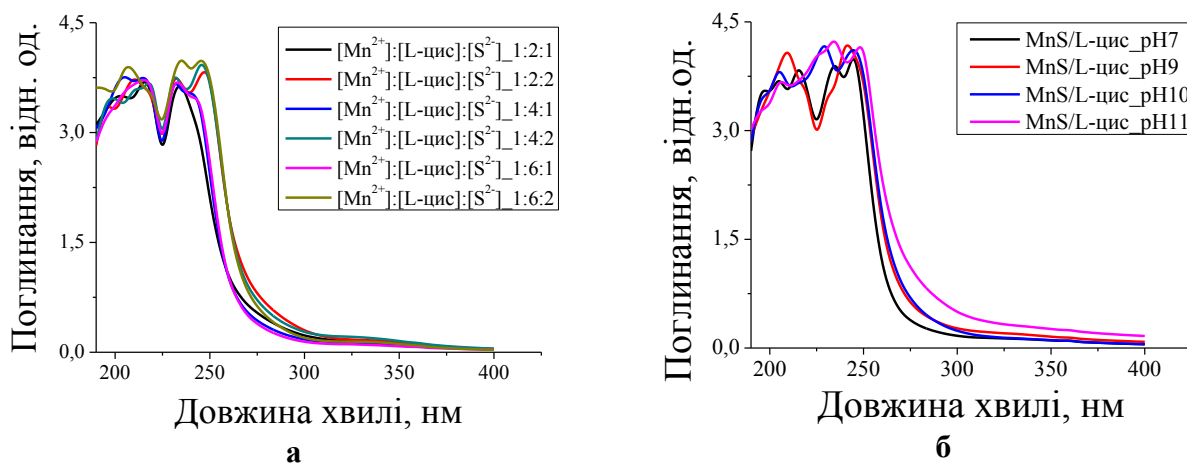
**Серія А.** Додавання до розчину комплексу [Mn(L-цис)<sub>n</sub>] розчину Na<sub>2</sub>S у всіх досліджуваних співвідношеннях сульфід-аніона та стабілізатора у порівнянні з катіонами Mn<sup>2+</sup> (див. п. 2.2.) призводить до зникнення смарагдового забарвлення розчину, що свідчить про руйнування комплексу і досягнення добутку концентрацій кристал утворюючих йонів достатнього для утворення НЧ MnS. Після УЗО протягом 0,5 год усі розчини залишалися прозорими та безбарвними протягом тижня.

Додавання сульфід-іонів різко збільшує інтенсивність поглинання в діапазоні 200-270 нм, що свідчить про утворення НЧ MnS з шириною ЗЗ близькою до 4,6 еВ внаслідок квантово-розмірних ефектів.





**Рис. 3.15.** Спектри поглинання розчинів за співвідношення компонентів  $[\text{Mn}^{2+}]:[\text{L-цис}]:[\text{S}^{2-}]$  1:2:1 та 1:2:2 відображає послідовну зміну кривих поглинання з кожним наступним кроком синтезу



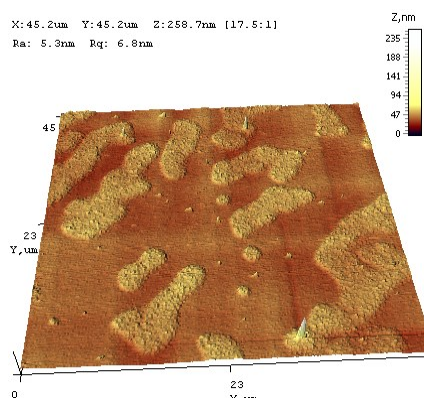
**Рис. 3.16.** а – порівняння УФ-спектрів поглинання НЧ  $\text{MnS/L-цис}$  при  $[\text{Mn}^{2+}]:[\text{S}^{2-}] = 1:1$  та  $1:2$  і к.ч. = 2; 4 і 6 (див. легенду); б – спектри поглинання колоїдних розчинів  $\text{MnS/L-цис}$ , отриманих при к.ч.=2 при  $\text{pH} = 7 \div 11$

Рис. 3.16, а демонструє складність спектрів НЧ  $\text{MnS/цис}$  через сильне перекриття спектрів з максимумами при 205 і 235 нм для молярного співвідношення  $[\text{Mn}^{2+}] : [\text{S}^{2-}] = 1:1$  (або 205 і 250 нм за молярному співвідношенні  $[\text{Mn}^{2+}]:[\text{S}^{2-}] = 1:2$ ). УФ-спектри поглинання розчинів зі співвідношенням  $[\text{Mn}^{2+}]:[\text{S}^{2-}] = 1:1$  з надлишком ліганда 2, 4 і 6 майже ідентичні. Спектри розчинів з подвійним надлишком іонів  $\text{S}^{2-}$  ( $[\text{Mn}^{2+}] : [\text{S}^{2-}] = 1:2$ ) теж однакові, проте зміщені в довгохвильову область, що свідчить про утворення НЧ більшого розміру [169]. Очевидно, що при подвійному надлишку

йонів  $S^{2-}$  швидкість росту НЧ вища у всіх досліджуваних розчинах незважаючи на концентрацію ліганда, що є ще одним доказом малої стійкості комплексу. Константа стійкості ( $K_f$ ) комплексу  $[Mn(L-цис)_n]^{2+}$  оцінена як  $\log K_{f1}$  в діапазоні  $2 \div 4,9$  для к.ч. рівного 1 і  $\log K_{f2} = 8,65$  для к.ч. рівного 2 [33]. Подібні значення  $\log K_{f1} = 4,57$  і  $\log K_{f2} = 8,23$  (при 298 К) наведено і в [38].

Зміна числового значення рН від 7 до 11 у розчинах з комплексами (при к.ч. = 2) рис. 3.16, б практично не впливала на положення краю поглинання кінцевого продукту.

АСМ мікрофотографії отриманих НЧ MnS/L-цис за співвідношення  $[Mn^{2+}] : [L-цис] : [S^{2-}] = 1:2:1$  наведені на рис. 3.17. Наночастинки мають розміри в межах 5-20 нм.



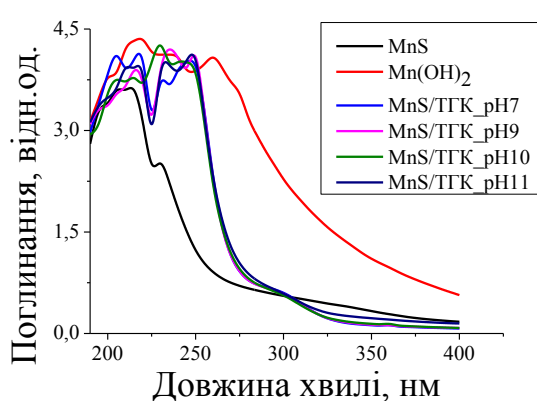
**Рис. 3.17.** Тривимірне АСМ–зображення НЧ MnS/L-цис за співвідношення  $[Mn^{2+}] : [L-цис] : [S^{2-}] = 1:2:1$

### 3.4. Синтез НЧ MnS, стабілізованих ТГК, у водному розчині

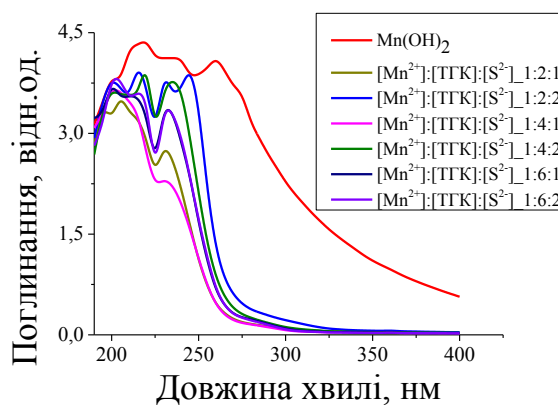
В [136] стверджується про утворення в лужних середовищах двох, імовірно хелатних, моно- і біс-тіогліколатокомплексів ( $MnSCH_2CO_2$ ,  $\log K_{f1} = 4,4$  і  $Mn(SCH_2CO_2)_2^{2-}$ ,  $\log K_{f2} = 7,6$ ). В той же час в [40] зазначалося, що оптичні властивості їхніх водних розчинів не підтверджують цього висновку, оскільки початок смуги в спектрі поглинання спостерігається в тій же області, в якій поглинається вільний двовалентний йон тіогліколату.

Щоб порівняти вплив рН на утворення НЧ MnS з ТГК як стабілізуючого агента, дослідження проводили при співвідношенні  $[Mn^{2+}] : [S^{2-}] : [ТГК] = 1:1:2$ , в лужному, нейтральному та кислому середовищах [170].

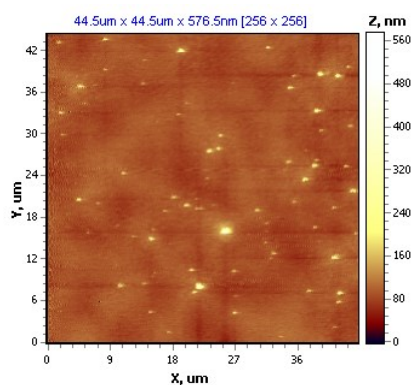
Внесення в колби з розчинами Mn/ТГК належного об'єму розчину  $Na_2S$  одразу не призводить до видимих змін і викликає появу рожевого відтінку лише при рН = 11. Однак через добу на дні колб зі значеннями рН = 9 і 10 спостерігається випадання «пухкого» рожевого осаду MnS. Отримані спектри поглинання розчину над осадом (рис. 3.18, а) характеризуються двома смугами з максимумами при  $210 \pm 5$  та  $235 \pm 5$  нм, що свідчить про утворення наночастинок MnS. Як видно, спектри поглинання на рис. 3.18, а практично збігаються, що демонструє незалежність властивостей одержаних колоїдних розчинів від рН.



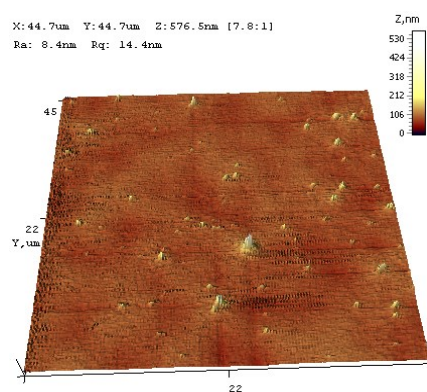
а



б



в



г

**Рис. 3.18** а – спектри УФ-поглинання колоїдних розчинів MnS/ТГК ( $[Mn^{2+}]:[S^{2-}] = 1:1$ , к.ч.=2 при рН= 7÷11 (див. легенду) у порівнянні зі спектрами розчинів

MnS та Mn(OH)<sub>2</sub> без стабілізатора); б – спектри поглинання колоїдів MnS/ТГК (Серія А) та контрольного розчину Mn(OH)<sub>2</sub>; в, г – двовимірне та тривимірне АСМ зображення НЧ MnS/ТГК ( 1:2:1) (Серія А)

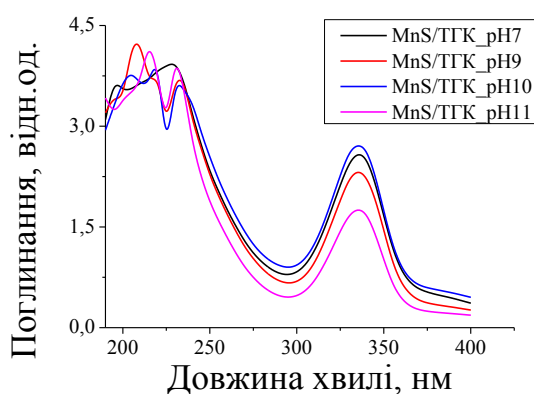
Розчини MnS/ТГК прозорі з рожево-коричневим осадом. Зі зростанням значення рН від 7 до 11 спостерігається посилення інтенсивності коричневого відтінку у осадах на дні колб, що свідчить про зростання частки Mn(OH)<sub>2</sub> в осаді.

Вплив співвідношення лігандів та сульфід-йонів відносно катіонів Mn<sup>2+</sup> вивчали шляхом серії синтезів описаних в п. 2.2. Вплив вмісту прекурсорів на положення спектрів поглинання показано на рис. 3.18, б. Порівняння рис. 3.18, а і б демонструє відтворення піків при 210±5 і 235±5 нм. Подібний максимум при 205 нм на спектрах контрольного розчину MnS (рис. 3.18, а) свідчить про утворення НЧ MnS/ТГК у всіх випадках. Проте в діапазоні довжин хвиль 210±5 нм спектр практично не змінюється при зміні складу суміші на відміну від спектру в діапазоні 235±5 нм. Збільшення поглинання при інтенсивності  $\lambda_{\max} \sim 250$  нм із вмістом ТГК (при зміні к. ч. ліганду від 2 до 4 і до 6) можна пов'язати зі зберіганням подвійно депротонуваних форм в лужних розчинах. ТГК подвійно депротонується при рН = 11,5 (рКа<sub>COOH</sub> = 3,67; рКа<sub>SH</sub> = 10,31), що відповідно до [136] демонструє піки в УФ – області спектрів поглинання при 185 і 250 нм. Максимум поблизу  $\lambda_{\max} \sim 250$  нм може показувати наявність вільних подвійно депротонуваних форм (S-CH<sub>2</sub>-COO<sup>-</sup>) у трьохкомпонентних розчинах. УФ-спектри колоїдних розчинів із співвідношенням [Mn<sup>2+</sup>]:[ТГК]:[S<sup>2-</sup>] 1:2:1 і 1:4:1 майже повністю накладлися, демонструючи утворення НЧ найменшого розміру. Як видно на рис. 3.18, б положення смуг спектра змінюється також залежно від концентрації кристалформуєчих компонентів.

Найбільші за розміром НЧ синтезуються у співвідношенні 1:2:2 [179, 180]. Подвійне збільшення молярної концентрації йонів S<sup>2-</sup> збільшує поглинання, і зміщує положення смуг в довгохвильову область, очевидно, через більші розміри утворених НЧ [170, 182]. Зображення одержані за допомогою АСМ (рис. 3.18, в і г) засвідчують утворення наночастинок з квазісферичною формою

та розмірами в діапазоні 70 – 100 нм.

Оскільки підвищення температури синтезу та нагрівання нанокристалів після нього сприяють покращенню їх властивостей, розчини НЧ MnS зі співвідношенням  $[Mn^{2+}] : [TГК] : [S^{2-}] = 1:2:1$  нагрівали протягом 15 хвилин за  $T = 373$  К. Зміни спостерігаються, і у зовнішньому вигляді досліджуваних розчинів, і у вигляді їх кривих поглинання (рис. 3.19). На кривій поглинання виникає пік за 330-340 нм. Це свідчить про утворення в цих умовах комплексу Mn-TГК аналогічно до L-цистеїну.

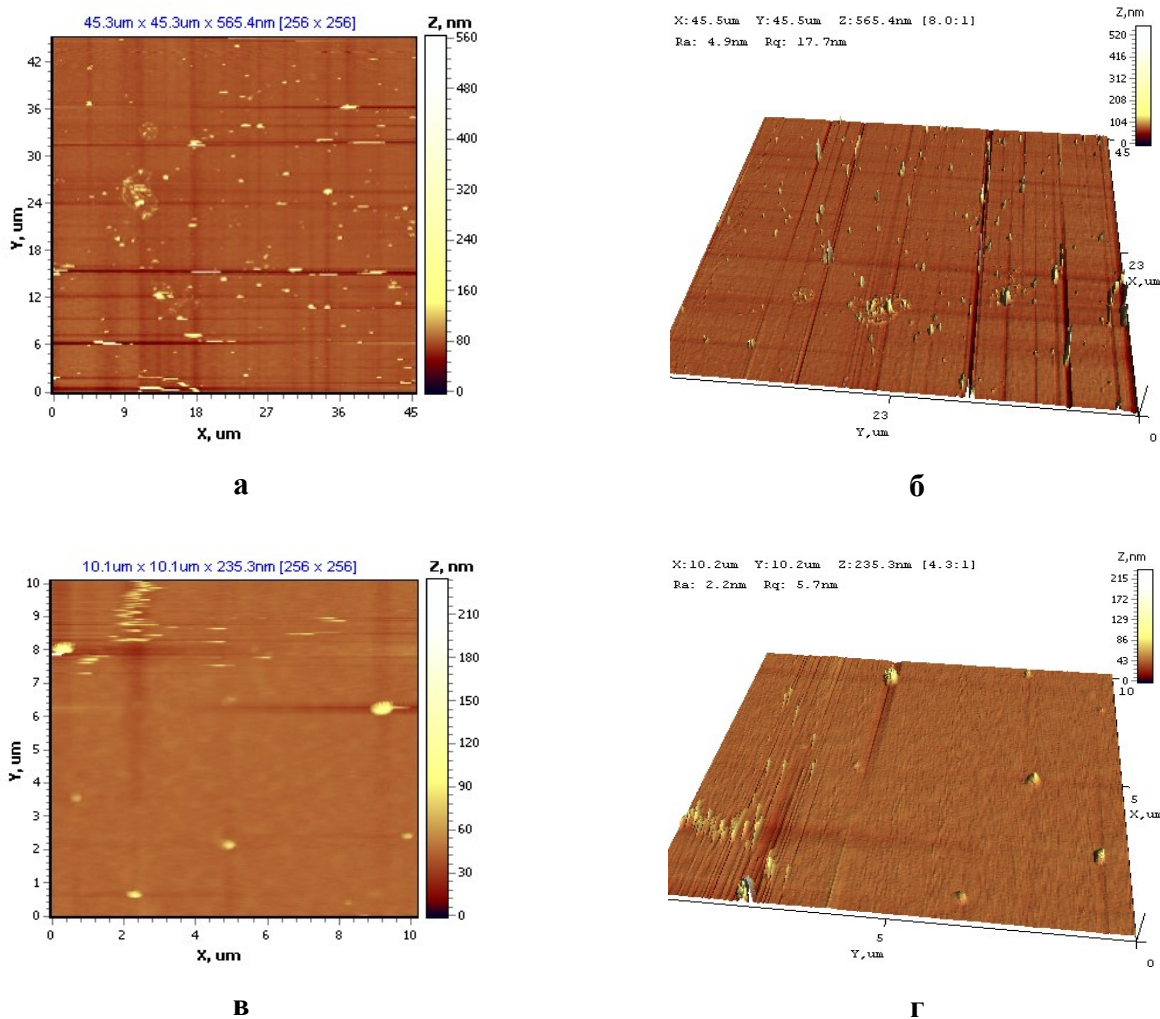


**Рис. 3.19.** Спектри поглинання колоїдних розчинів MnS/TГК після ТО протягом 15 хв за  $t = 100$  °С ( $[Mn^{2+}] : [S^{2-}] = 1:1$ , к.ч.=2 при pH= 7÷11)

Після ТО всі розчини набули жовтого забарвлення. Ймовірно появу жовтого забарвлення у розчині над осадом можна пов'язати з появою максимуму за довжини хвилі 335 нм та плеча в області 370-430 нм на спектральних кривих поглинання (рис. 3.19).

Атомно-силові зображення частинок осаджених з розчинів (рис. 3.20) свідчать про їх сферичну форму та розміри близько 60 нм [181, 183].

Слід зауважити, що як і без термообробки в розчинах за значення рН від 9 до 11 на дні колб спостерігали наявність осаду, інтенсивність забарвлення якого зі збільшенням рН зростала і змінювалася від рожевого до світло-коричневого.



**Рис. 3.20.** Двовимірне – а і в та тривимірне – б і г АСМ зображення НЧ MnS/ТГК ( $[Mn^{2+}] : [ТГК] : [S^{2-}] = 1:2:1$ ) після ТО протягом 15 хв за  $T = 373\text{ K}$

### 3.5. Синтез і оптичні властивості НЧ MnS, стабілізованих цитрат-іонами

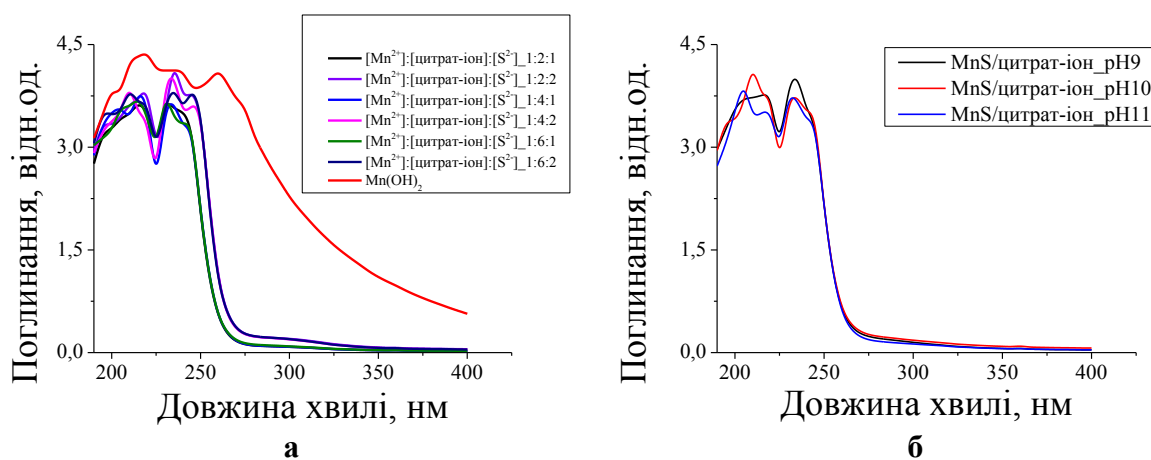
Згідно з [31] для манган (II) цитрату виявлено багато різних моно- та поліядерних скоординованих форм. У цій роботі синтез НЧ MnS/цитрат проводили за кімнатної температури з тими ж співвідношенні прекурсорів, що й у попередніх синтезах (див. таблицю 2.2). Оскільки тринатрій цитрат дигідрат і вихідні розчини  $Na_2S$  є лужними, відповідний об'єм усіх безбарвних розчинів попередників змішували без корекції рН. Незначний ріст нанокристалів та фокусування розподілу за розмірами спостерігали незабаром після їх змішування, а подальше зберігання розчинів призвело до процесу дозрівання та

розширення розкиду за розмірами при  $[\text{Mn}^{2+}]:[\text{S}^{2-}] = 1:1$  (к.ч. = 2 і 4) (рис. 3.21, а) і залишалися без змін для молярного співвідношення  $[\text{Mn}^{2+}]:[\text{S}^{2-}] = 1:1$ .

Отримані прозорі безбарвні суміші ставали рожевими та каламутними на другий день для молярного співвідношення  $[\text{Mn}^{2+}]:[\text{S}^{2-}] = 1:2$  (к.ч. = 2, 4, 6). Через прискорення утворення рожевих продуктів при всіх к.ч. і зміщенням краю поглинання в довгохвильову область.

УФ-спектри поглинання комплексів Mn/цитрат мають лише один чіткий максимум при 200 нм, в той час коли спектри трьохкомпонентних розчинів бімодальні з  $\lambda_{\text{max}} = 215$  і 230 нм при стехіометричному співвідношенні  $[\text{Mn}^{2+}]:[\text{S}^{2-}]$  і 245 нм і 235 нм за наявності подвійного надлишку іонів  $\text{S}^{2-}$  (рис. 3.21, а). Складний вигляд УФ-спектрів поглинання, подібний до представленого на рис. 3.21, а розглядався в [88] як утворення НЧ  $\beta$ - і  $\gamma$ -MnS/цитрат, де два піки поглинання приблизно 206÷232 нм і 263÷265 нм, а також спостерігалось широке поглинання до 800 нм. В розчинах спостерігаються також піки близькі до  $\lambda_{\text{max}} = 220$  і 240 нм у спектрах контрольного розчину  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ , котрі майже збігалися з представленими спектрами MnS/цитрат-іон на рис. 3.21, а, важко виключити і його утворення.

Одержані за допомогою атомно-силової мікроскопії зображення осаджених НЧ MnS/цитрат засвідчили квазі-сферичну форму (рис. 3.22) з розміром у широкому діапазоні 50-120 нм.



**Рис. 3.21.** Спектри поглинання розчинів MnS/цитрат-іон (див. легенду) у порівнянні зі спектром контрольного розчину  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  – а та б - спектри УФ-

поглинання колоїдних розчинів MnS/цитрат ( $[Mn^{2+}]:[S^{2-}] = 1:1$ , к.ч.=2 при pH=9÷11 (див. легенду)

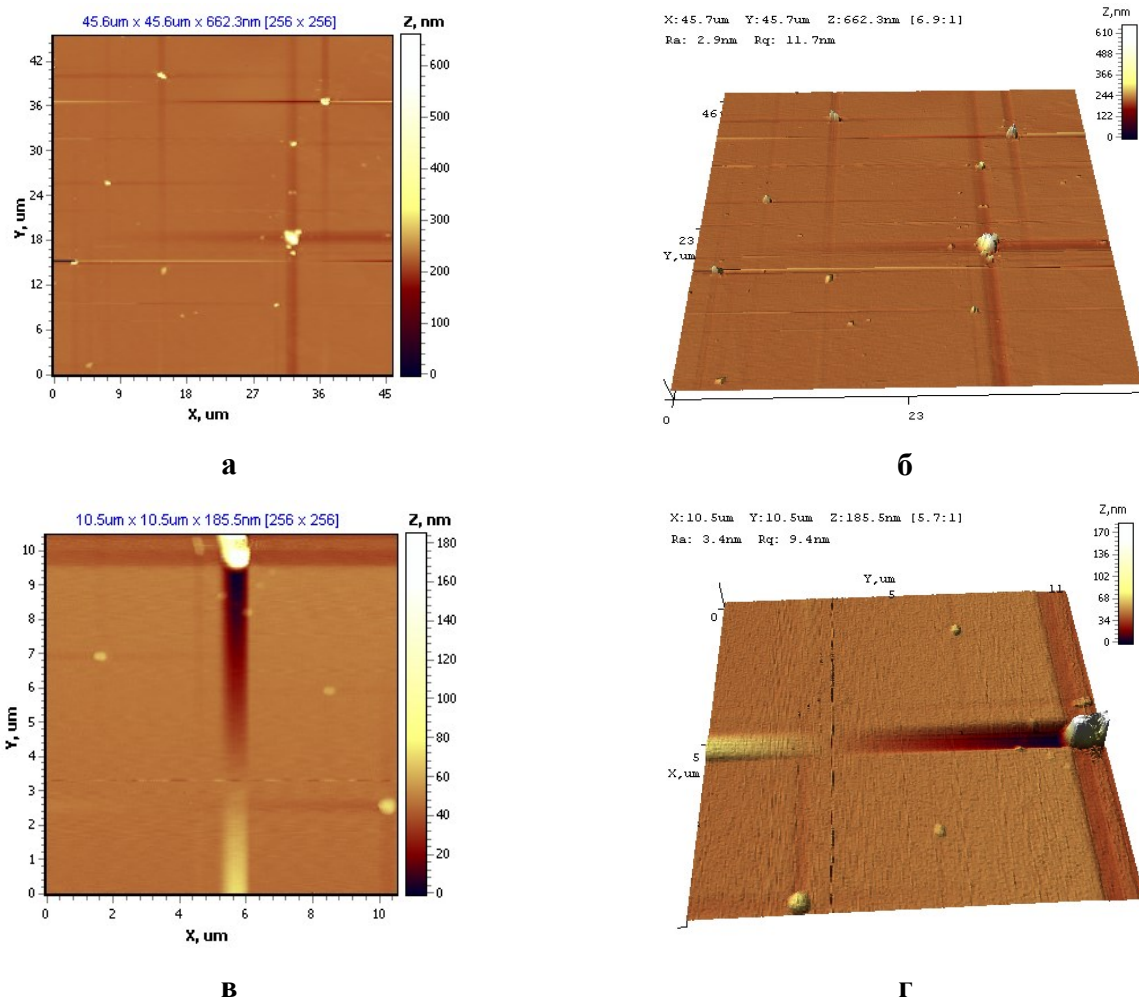


Рис. 3.22 Двовимірне – а, в та тривимірне – б, г АСМ зображення НЧ MnS/цитрат (1:2:1)

### 3.6. Вплив підвищення концентрації кристалформуєчих йонів на властивості НЧ MnS, стабілізованих L-цистеїном (ТГК, цитрат-іонами), у водному розчині

Зважаючи на те, що вихід НЧ MnS стабілізованих L-цистеїном, ТГК та цитрат-іонами у попередній серії експериментів був невеликим, що ускладнювало їх дослідження, було проведено експерименти зі збільшенням на порядок вмісту всіх реагуючих речовин системи при збереженні співвідношення  $[Mn^{2+}]:[Ліганд]:[S^{2-}] = 1:2:2$ . Така зміна помітно підсилила взаємодію  $[Mn(Ліганд)_n]^{2+}$  і  $S^{2-}$ . У випадку стабілізатора L-цис спочатку



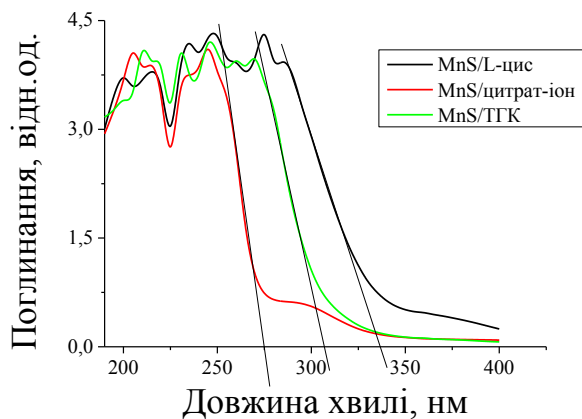
спостерігалась поява смарагдового забарвлення при змішуванні розчинів, проте далі відбувалася не тільки швидка зміна його на рожевий колір, але й випадання рожевого пухкого осаду  $MnS$ . У розчинах з цитрат-іонами спостерігали появу оранжевого забарвлення розчину, яка супроводжувалася швидким утворенням великої кількості осаду персикового кольору. Цікавою є ситуація у випадку з тіогліколевим стабілізатором. Спочатку додавання розчину  $Na_2S$  в колбу з комплексом  $[Mn(TГК)_n]$  одразу призводило до появи рожевого забарвлення суміші з подальшим випаданням осаду рожево-персикового відтінку. Проте уже через чотири години відбулося повне перетворення його на зелено-сірий. Ймовірно, відбулося перетворення НК  $MnS$  в  $\alpha$ -модифікацію, яка має характерне забарвлення (рис.3.23).



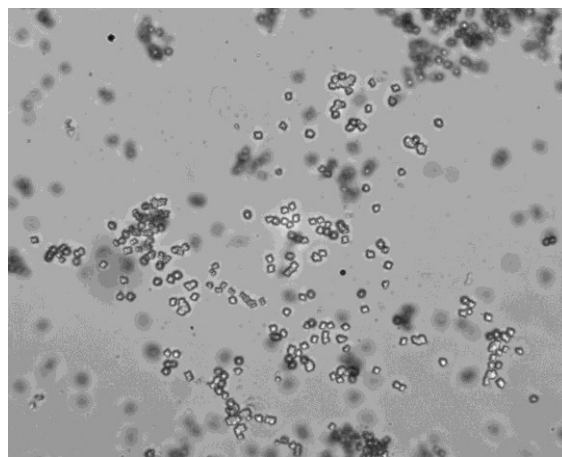
**Рис. 3.23.** Фото одержаних осадів  $MnS$  з 3-ма різними стабілізаторами, зліва направо: L-цистеїном, цитрат-іонами і ТГК

На основі проведених синтезів можна зробити висновок, що випадання осаду у всіх трьох випадках зумовлене тим, що добуток концентрації катіонів та аніонів значно перевищив добуток розчинності (ДК ( $[Mn^{2+}] \cdot [S^{2-}]$ ) =  $3,125 \cdot 10^{-4} M^2$ , а ДР ( $MnS$ ) =  $3 \cdot 10^{-10}$ ), а стабілізуючий ефект усіх 3-х лігандів за таких умов був знівельований [47, 170].

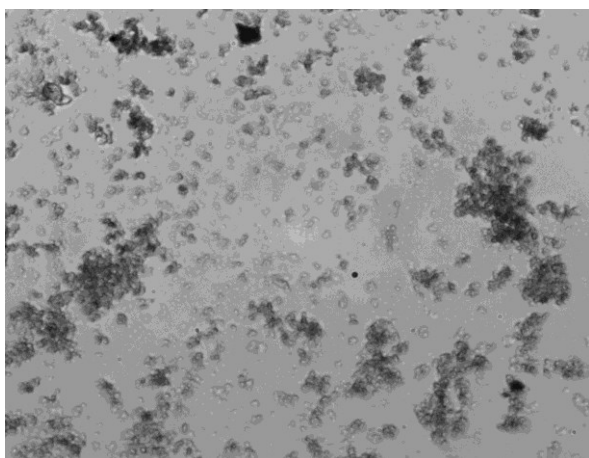
Для дослідження оптичних властивостей одержаних розчинів з НК  $MnS$  з використанням 3-х стабілізаторів виміряли спектри поглинання, які подано на рис. 3.24, а.



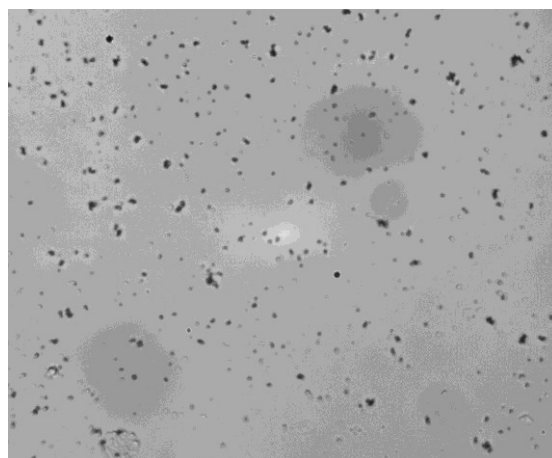
а



б



в



г

**Рис. 3.24.** Спектри поглинання фільтратів з НЧ MnS стабілізованих L-цис, ТКГ і цитрат-іонами - а; мікрофотографії порошоків осадів MnS стабілізованих L-цис, ТКГ і цитрат-іонами – б, в, г, відповідно. Ширина поля зору 1мм.

Як видно з рис. 3.24, а вигляд всіх трьох спектральних кривих є полімодальним. Цікавим видається наявне для розчину з НЧ MnS/цитрат-іон «плече» за довжини хвилі  $\sim 300$  нм. Його поява, згідно [72-74, 77] зумовлена утворенням полісульфід-йонів  $S_x^{2-}$ , яке видається цілком вірогідним зважаючи на числове значення рН у цьому розчині, що є сприятливим для існування сполук такого типу. Присутність «плеча» за таких довжин хвиль дає можливість припустити, що в розчині стабілізованому цитрат-іонами за даних умов синтезу і концентрації прекурсорів, крім НЧ MnS,  $Mn(OH)_2$  та різних оксидів мангану можуть утворюватися і НЧ сірки, які утворюються внаслідок окиснення полісульфід-йонів.

Зі зміною стабілізатора від цитрат-іонів, ТГК до L-цис спостерігаємо зсув кривих поглинання в довгохвильову область. Знайдене значення  $\lambda_{кр.}$  кожного стабілізатора рівне для: MnS/L-цис = 336 нм, MnS/ТГК = 306 нм, MnS/цитрат-іон = 275 нм. Одержані результати засвідчують, що НЧ MnS найменшого розміру утворюються у випадку застосування цитрат-іонів в якості стабілізатора, трохи більшого розміру НЧ MnS стабілізовані ТГК і найбільшого розміру НЧ утворюються за використання L-цистеїну. Це підтверджується і фотографіями порошків MnS за допомогою оптичної мікроскопії (рис. 3.24, б, в, г). Як видно з рисунка у частинок MnS/ТГК суттєвий розкид за розмірами і вони більше схильні до агрегації на відміну від інших.

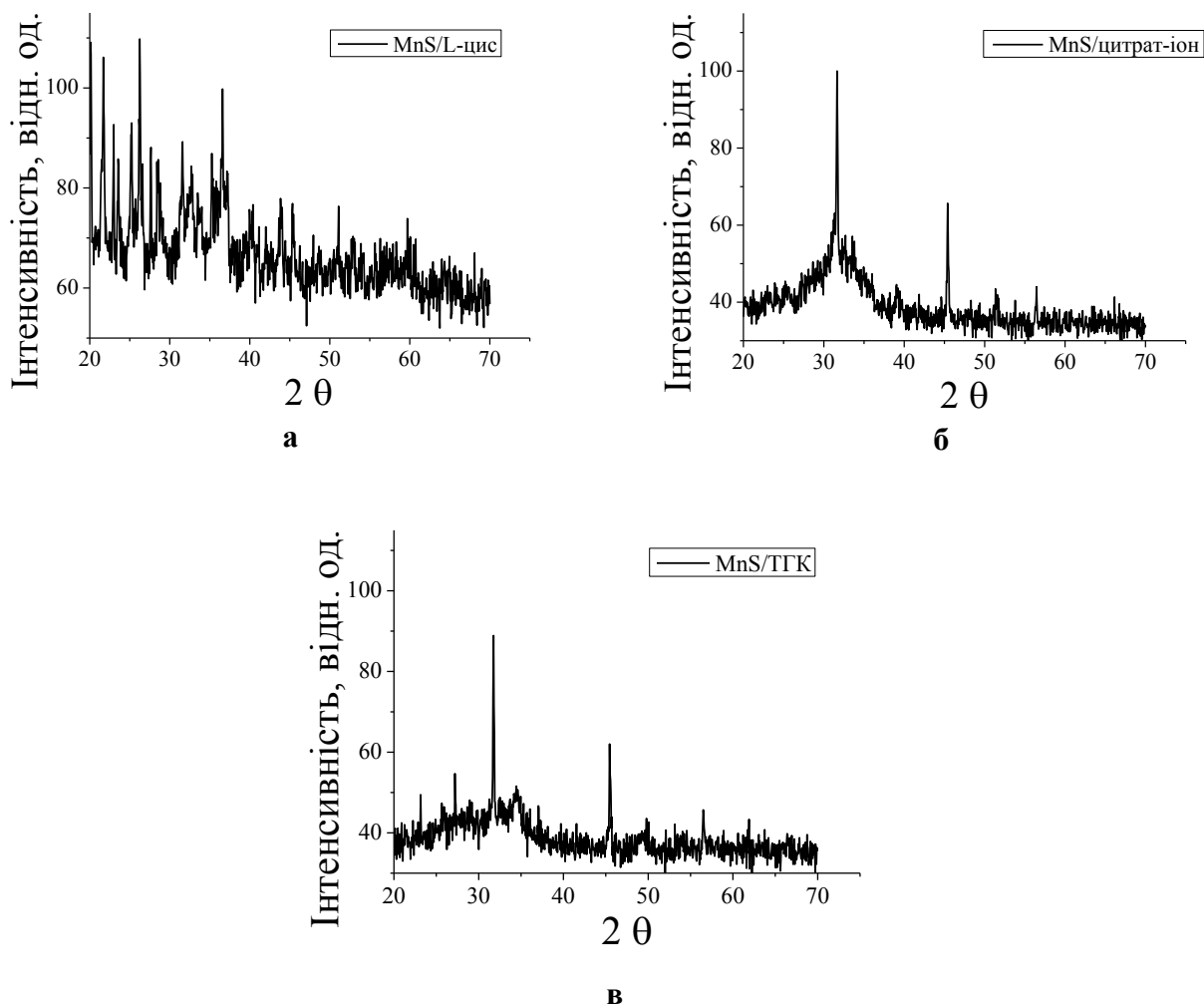
Слабша взаємодія цитрат-іонів з манганом, у порівнянні з тіолами сприяє швидшому зародкоутворенню та відповідно утворенню менших за розміром частинок MnS.

Для визначення фазового і хімічного складу одержаних порошків їх дослідили за допомогою рентгеноструктурного та рентгенофлуоресцентного аналізу. Для цього осади відфільтрували і кілька разів промили деіонізованою водою та етиловим спиртом, а потім висушили.

Результати рентгеноструктурного аналізу подано на рис. 3.25, а-в. Аналіз дифрактограм засвідчив, що у випадку застосування L-цистеїнового ліганда (рис. 3.25, а) утворюється  $\gamma$ -MnS [106, 11, 94], а стабілізація ТГК (рис. 3.25, в) та цитратним (рис. 3.25, б) лігандами сприяє утворенню суміші двох фаз  $\alpha$ - і  $\gamma$ -MnS [94].

Результати рентгенофлуоресцентного аналізу [<sup>171</sup>] засвідчили, що порошок MnS за співвідношення  $[Mn^{2+}]:[L-цис]:[S^{2-}] = 1:2:2$  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, достатньо 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>. Зелено-сірий осад у розчині за співвідношення  $[Mn^{2+}]:[ТГК]:[S^{2-}] = 1:2:2$  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, як і у випадку з L-цис стабілізатором засвідчує наявність інших оксигеновмісних сполук мангану.



**Рис. 3.25.** Рентгенограми порошків MnS стабілізованих різними лігандами: а - L-цис, б - цитрат-іонами та в - ТГК

Хімічний склад зразків із співвідношенням  $[Mn^{2+}]:[цитрат-іон]:[S^{2-}]=1:2:2$  виявив 18,0 мас. % S, 34,9 мас. % Mn та 47,1 мас. % O. Зважаючи на те, що стабілізуючий агент не містить Сульфуру, на відміну від тіолів L-цис і ТГК, його присутність у зразку є важливим аргументом щодо утворення НЧ MnS. У той же час, високий відсоток Оксигену не дає можливості виключити утворення гідроксидів та/або оксидів Мангану.

### 3.7. Вплив концентрації компонентів системи $MnCl_2 - Na_2S - L$ -цис на спектри поглинання НЧ MnS. Фотолюмінесценція розчинів системи $MnCl_2$

–  $\text{Na}_2\text{S}$  – **L-цис**. Для системи  $\text{MnCl}_2$  –  $\text{Na}_2\text{S}$  – **L-цис** досліджено межі концентраційної стабільності утворених колоїдів, а також зміни рН на різних етапах синтезу [172].

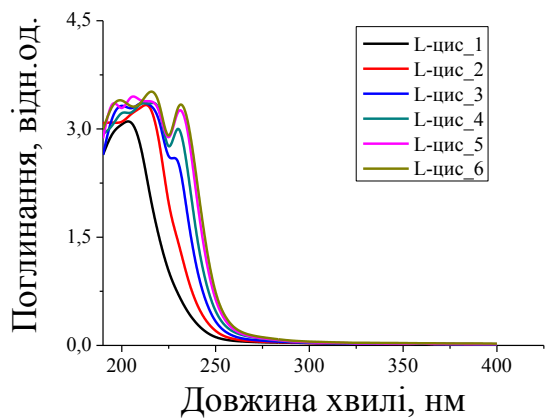
Для цього готували дві серії розчинів з параметрами наведеними в таблиці 3.2: 1) із додаванням розчину  $\text{Na}_2\text{S}$  у початково слабо кисле середовище з комплексом мангану та 2) із додаванням розчину  $\text{Na}_2\text{S}$  у лужне середовище за рахунок доведення розчину **L-цис** до значення  $\text{pH} \approx 8$  додаванням розчину  $\text{NaOH}$ .

**Таблиця 3.2**

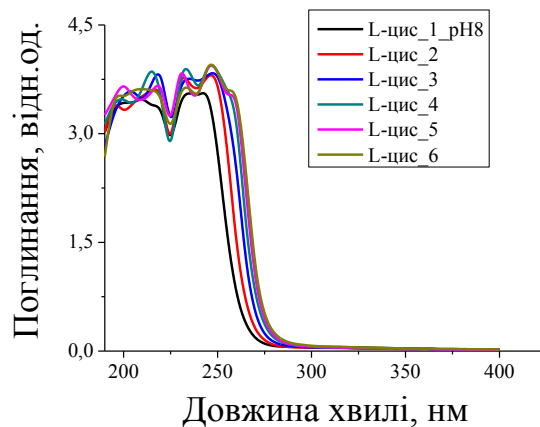
Концентрація вихідних розчинів та значення рН розчинів на різних стадіях синтезу

№ п/п	$[\text{Mn}^{2+}]$ , М	рН ( $\text{Mn}^{2+}$ )	<b>[L-цис]</b> , М	рН ( <b>L-цис</b> )	рН ( $[\text{Mn}(\text{L-цис})_2]^{2+}$ )	$[\text{S}^{2-}]$ , М	рН ( $\text{Mn}^{2+} +$ <b>L-цис</b> + $\text{S}^{2-}$ )
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
	<b>1</b>		<b>2</b>			<b>1</b>	

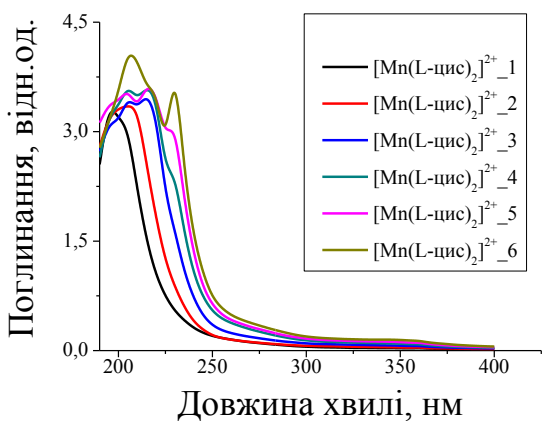
Зі збільшенням вмісту **L-цистеїну** край поглинання помітно зміщується в довгохвильову область, а на спектрах більш концентрованих розчинів № 4 - 6 з'являється додатковий пік при  $\lambda_{\text{макс}} = 230$  нм (рис. 3.26, а). Оскільки його інтенсивність зростає зі збільшенням концентрації, то це може бути зумовлено або асоціацією молекул **цистеїну**, або меншим ступенем дисоціації **SH-групи** в концентрованіших розчинах.



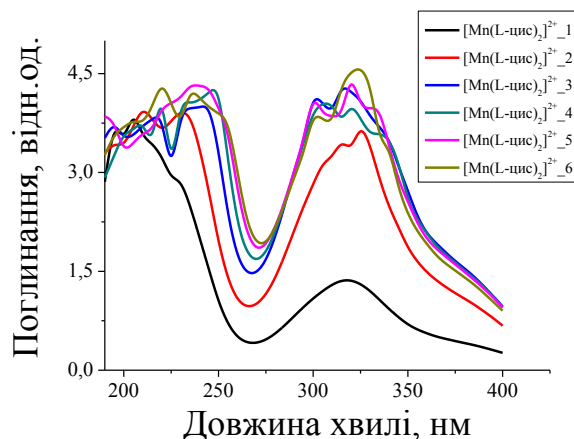
а



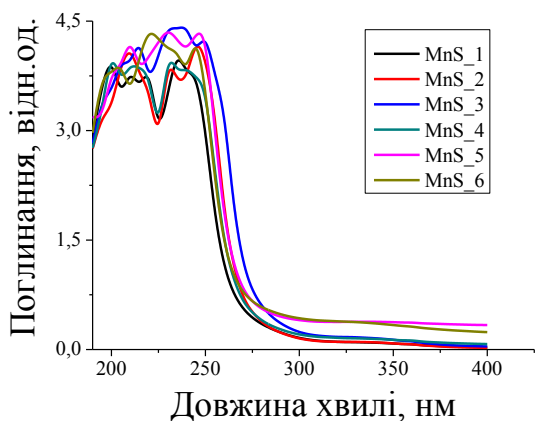
б



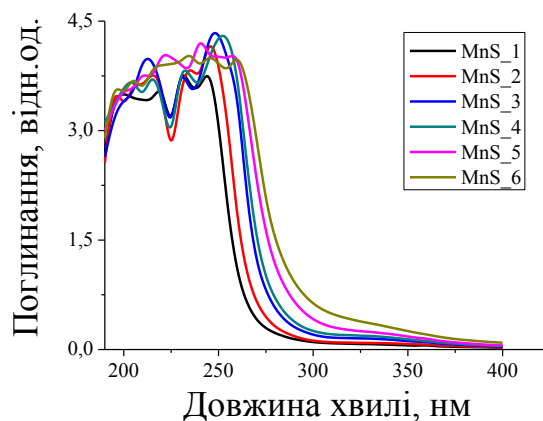
в



г



д



е

**Рис. 3.26.** Абсорбційні спектри: а – вихідних розчинів № 1-6 L-цис; б – вихідних підлужнених розчинів № 1-6 L-цис; в і г – розчинів комплексів  $[\text{Mn}(\text{L-цис})_2]^{2+}$  без і з підлужненням, відповідно; д і е – розчини з НЧ MnS зі співвідношенням  $[\text{Mn}^{2+}]:[\text{L-цис}]:[\text{S}^{2-}] = 1:2:1$  без і з підлужненням, відповідно.

При додаванні до розчину комплексу розчину сульфід-іонів у молярному співвідношенні  $[\text{Mn}^{2+}]:[\text{S}^{2-}] = 1:1$  розчини № 1-3 залишались прозорими, але з

часом у пересичених розчинах № 4-6 випадав осад рожевого кольору, відчувався легкий запах сірководню. Випадання осаду при  $[Mn^{2+}] \geq 7,5 \cdot 10^{-3}$  М вказує на обмеження можливості L-цис стабілізувати НЧ.

Полімодальний вигляд адсорбційних спектрів 3-компонентної суміші (рис. 3.26, д) може свідчити про утворення як кількох поліморфних модифікацій НЧ  $MnS$ , так і інших продуктів за участі йонів мангану, зокрема, кисневмісних гідроксидів чи оксидів. За тиждень зберігання розчинів № 4-6 за кімнатної температури з доступом повітря на поверхні з'являлась коричнева плівка, слід припустити присутність  $Mn(OH)_2$ , який з часом окиснюється до оксидів.

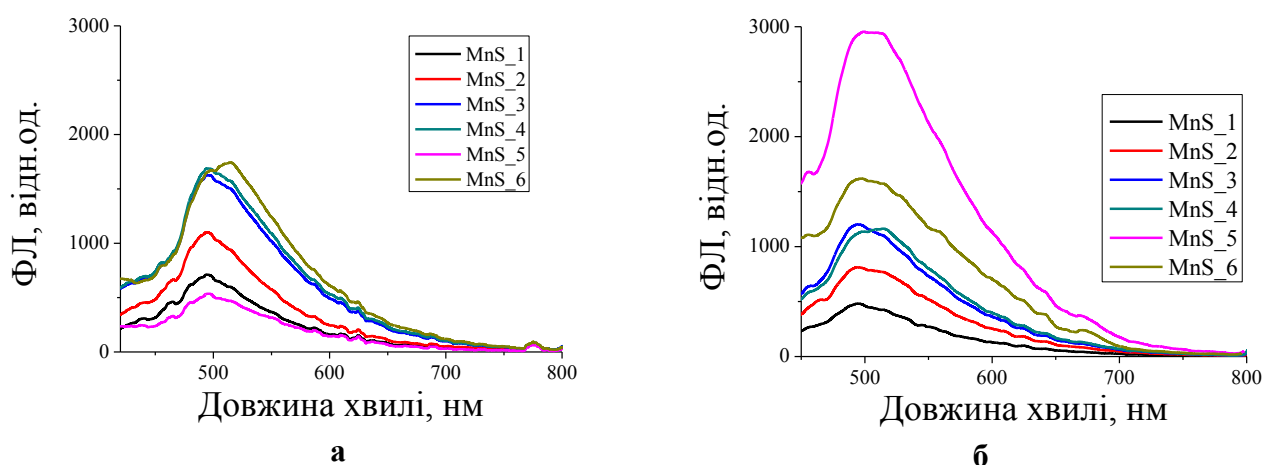
Для встановлення участі гідроксид-іонів в утворенні продуктів взаємодії проведено серію синтезів з вмістом компонентів, наведеному в табл. 3.1, але з підлужненням розчину L-цис до  $pH \approx 8$ .

Абсорбційні спектри підлужнених розчинів L-цистеїну (рис. 3.26, б) помітно відрізнялись зміщенням краю поглинання в довгохвильову область. Введення в такий розчин йонів  $Mn^{2+}$  викликає появу смарагдового забарвлення і нових піків у спектрах поглинання за довжин хвиль в діапазоні від 250 до 340 нм (рис. 3.26, г), що свідчить про існування різних за складом комплексів, спектр яких схожий на спектри одержаних за нижчих концентрацій (рис 3.11, а).

Після введення  $Na_2S$  в отримані розчини 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  $Na_2S$  усуває присутність компонента з піком в області  $\lambda = 325 - 340$  нм, і спектр сумарного розчину (рис. 3.26, е) стає подібним до спектра аналогічного за складом розчину, отриманого в кислому середовищі (рис. 3.26, д). Таким чином, основна відмінність між обома серіями синтезів полягає лише у зміщенні вправо краю адсорбційної кривої розчинів із більш лужним середовищем, а

отже, більшим розміром утворених НЧ зі значеннями  $E_g = 4,4 \div 4,6$  еВ.

Для ідентифікації продукту з напівпровідниковими властивостями проведено дослідження фотолюмінесценції отриманих розчинів за кімнатної температури, результати якого зведено на рис. 3.27. Контрольні розчини  $Mn(OH)_2$  та напівпровідника  $MnS$  (без стабілізатора), вільного L-цис та бінарної суміші L-цис +  $Na_2S$  не проявляють ФЛ властивостей на відміну від колоїдів  $MnS/L$ -цис (рис. 3.27, а і б). Для досліджуваних розчинів спостерігається смуга випромінювання з максимумом 500-520 нм. Велика ширина піку ФЛ та його віддаленість від смуг поглинання (Зсув Стокса) на понад 150 нм свідчить про дефектну природу люмінесценції. Схожа ФЛ спостерігалася в роботі [83] для  $\alpha$ - $MnS$ .



**Рис. 3.27.** Спектри ФЛ розчинів НЧ  $MnS$ : а і б - синтезованих у слабо кислому та слабо лужному середовищі, відповідно

Порівняння емісійних спектрів продуктів взаємодії у слабо кислому (рис. 3.27, а) та слабо лужному (рис. 3.27, б) середовищі приводить до висновку про утворення в обох серіях НЧ напівпровідникової природи, стабілізованих L-цистеїном. Зі збільшенням концентрації попередників інтенсивність випромінювання наростає в обох серіях розчинів, але більш помітно ця тенденція проявляється у розчинах із надлишком гідроксид-іонів.

Положення піку, асиметричність та значна ширина спектрів дають уявлення про дефектність структури синтезованих НЧ, переважання в їх складі

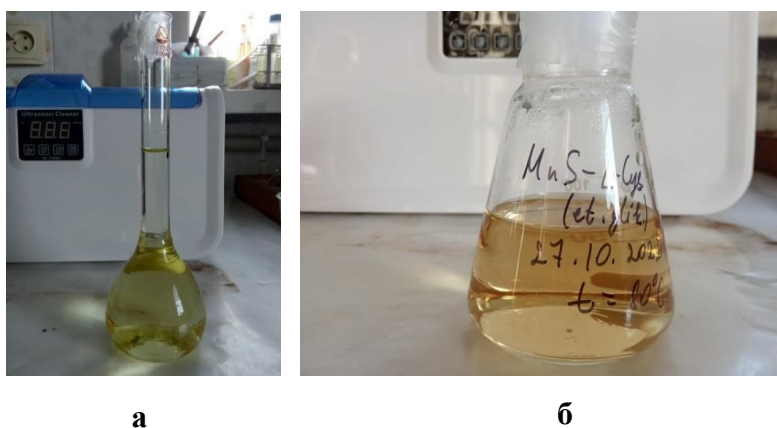


$\alpha$ -модифікації, яка дещо в меншій мірі властива продукту, осадженому в підлужненому розчині.

### 3.8. Синтез НЧ MnS, стабілізованих L-цистеїном у етиленгліколі

Для детальнішого розуміння впливу температури синтезу на оптичні властивості та морфологію НЧ MnS нами було досліджено взаємодію між  $Mn^{2+}$  – L-цис –  $S^{2-}$  в висококиплячому розчиннику етиленгліколі. Синтез НЧ MnS в етиленгліколевому розчиннику проводився двома способами: 1) з добовою витримкою розчину одержаного після зливання всіх прекурсорів та 2) без добової витримки. Опісля цього розчини в обох випадках піддавалися ще ТО протягом 5 годин за  $T = 353$  К.

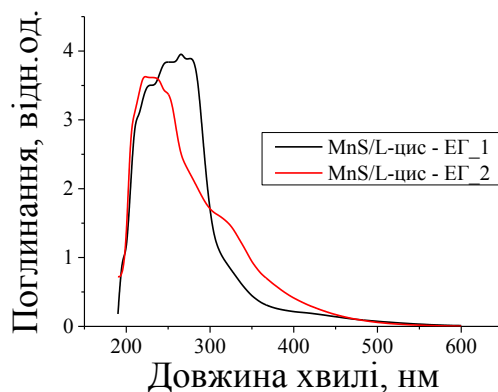
Одержані розчини одразу після зливання всіх попередників безбарвні і прозорі. При застосуванні 1 способу синтезу після добової витримки розчин набуває лимонного забарвлення (рис. 3.28, а), що може свідчити про початок зародкоутворення наночастинок.



**Рис. 3.28.** Розчин з прекурсорами після витримки протягом 1 доби перед ТО – а; розчин з НЧ MnS без добової витримки після 5 годин ТО – б.

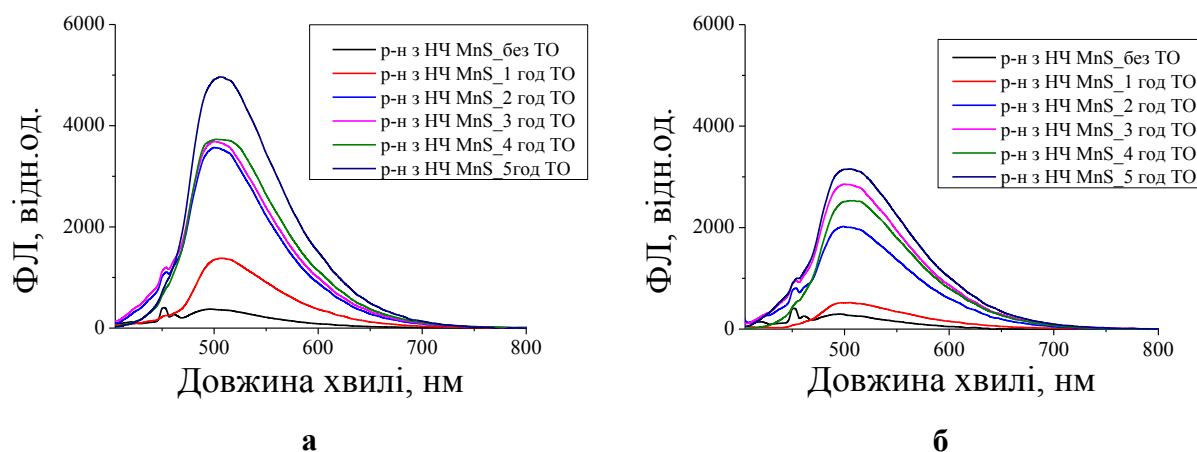
Якщо реакційну суміш не витримувати добу, а одразу нагрівати (2 спосіб) за температури 383 К, то спостерігатимемо появу такого ж лимонного забарвлення вже після 1 години ТО. Це підтверджує суттєвий вплив температури на кінетику стадії утворення зародків і можливість їх швидкого утворення у великій кількості. Після 5 год ТО розчини синтезовані різними способами набувають схожого інтенсивного жовтого забарвлення (рис. 3.28, б).

Спектри поглинання суміші  $Mn^{2+}$  – L-цис –  $S^{2-}$  – ЕГ після зливання всіх компонентів (рис. 3.29) схожі до таких у водному середовищі. Термообробка призводить до виникнення смуги поглинання за 320 нм та плеча в діапазоні 400-450 нм, що і зумовлює появу жовтого кольору.



**Рис. 3.29.** Спектри поглинання розчинів, одразу після зливання (лінія 1) та після термообробки (лінія 2) протягом 5 годин за  $T = 383$  К.

Проведені дослідження ФЛ властивостей розчинів синтезованих двома способами подано на рис. 3.30.



**Рис. 3.30.** Спектри ФЛ розчинів з НЧ MnS після 5 годин синтезу за  $T = 383$  К:

**а** – розчин з добовою витримкою; **б** - розчин без добової витримки

Видно, що на початку синтезу обидва розчини не володіють ФЛ властивостями. Проте вже після 1 години нагрівання спостерігається зростання інтенсивності ФЛ практично вдвічі для розчину з добовою витримкою (рис. 3.30, а) та залишається майже без змін у випадку синтезу за 2-м способом (рис. 3.30, б) при цьому незначний батохромний зсув спостерігається для обох

систем. Після 2-ї години синтезу можна відмітити стрибкоподібне зростання інтенсивності та помітне звуження кривих ФЛ, що підтверджує зменшення полідисперсності утворених НЧ MnS для двох досліджуваних розчинів. У подальшому після 5-ї години синтезу для розчину з добовою витримкою спостерігається теж стрибок інтенсивності ФЛ, а для розчину без витримки тільки незначне її зростання впродовж часу синтезу.

Порівнюючи ФЛ властивості розчинів синтезованих двома способами варто зазначити, що вони є дуже схожими, хоча у випадку синтезу з добовою витримкою спостерігається вища інтенсивність ФЛ після 5 годин. Ймовірно поясненням цього факту є повільна самовільна взаємодія компонентів системи, яка сприяє рівномірному зародкоутворенню та кращій поступовій пасивації їх поверхні під час стояння, яка підсилюється температурою синтезу.

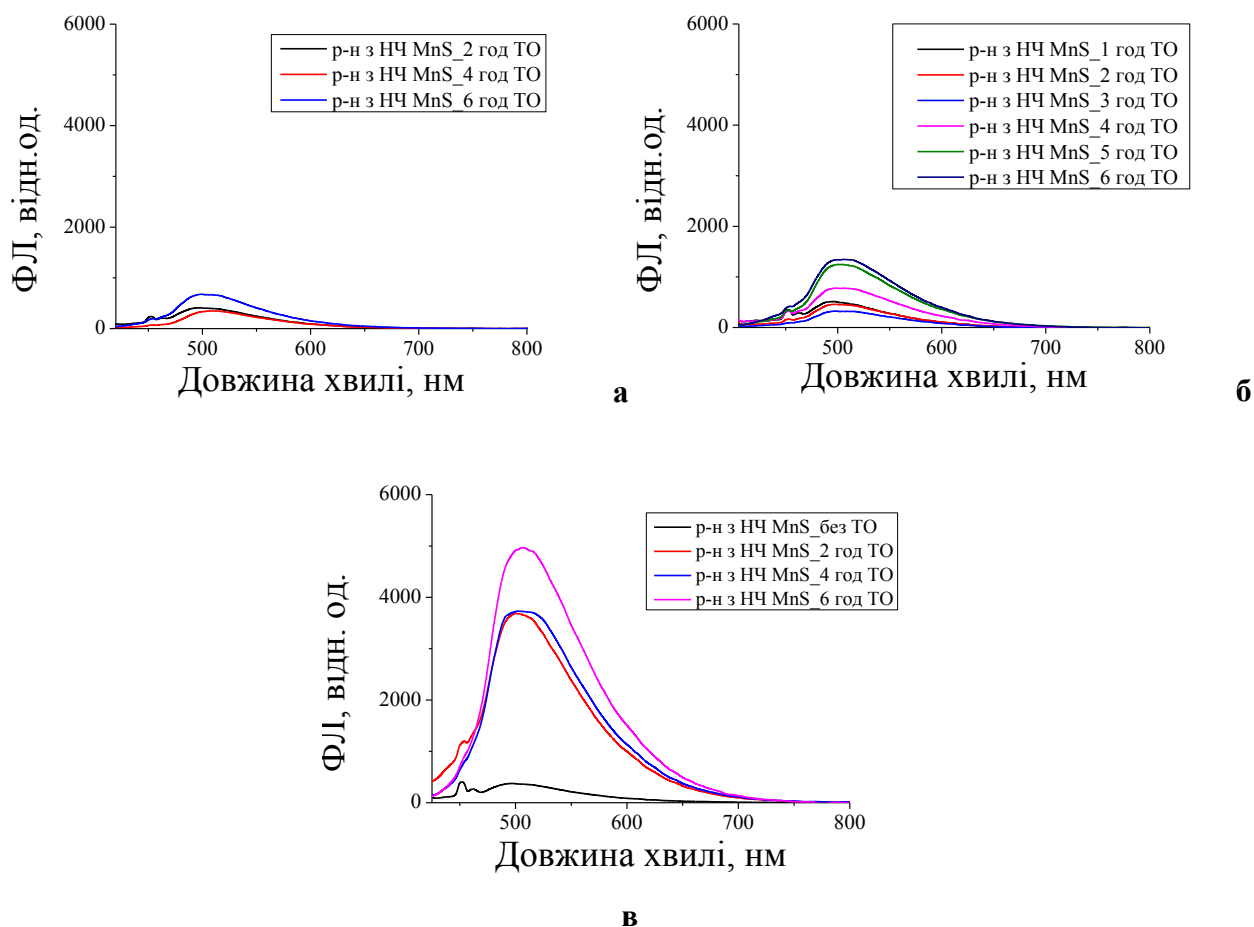
Зважаючи на цей факт наступні синтези проводили з добовою витримкою розчинів після змішування.

**3.8.1. Вплив температури синтезу та післятермічної обробки на фотолюмінесцентні властивості НЧ MnS.** Відомо, що температура синтезу є одним з ключових факторів, який впливає на властивості одержаних наночастинок. Для дослідження залежності ФЛ властивостей, морфології та розміру НЧ MnS від температури було проведено серію синтезів за  $T = 333, 343, 413$  К.

Спектри ФЛ розчину синтезованого за  $T = 333$  К протягом 6 годин подано на рис. 3.31, а. Низька інтенсивність, велика ширина смуги та коливання положення максимуму ФЛ свідчать про нестабільність розчинів одержаних систем (максимум ФЛ змінюється з 497 нм до 509 нм до 499 нм).

Спектри ФЛ розчину, який синтезували за  $T = 343$  К протягом 6 годин подано на рис. 3.31, б. Тут спостерігається поступовий ріст НЧ, що підтверджується батохромним зсувом максимумів ФЛ з 497 до 505 нм. Крім того, спостерігається вища інтенсивність ФЛ у порівнянні зі спектрами розчинів синтезованих за  $T = 333$  К, проте значно нижча за інтенсивність для

розчинів синтезованих  $T = 353$  К. (рис. 3.30, а і б).



**Рис. 3.31** Спектри ФЛ розчинів з НЧ MnS за різної температури синтезу: **а** – за  $T = 333$  К і часу 6 год; **б** – за  $T = 343$  К і часу 6 годин; **в** – розчин синтезований за  $T = 413$  К і часу синтезу 6 год

Криві ФЛ для розчину синтезованого за  $T = 413$  К (рис. 3.31, в) на відміну від інших спектральних кривих є вузькими, що засвідчує незначний розкид за розміром утворених НЧ MnS. Інтенсивність ФЛ після 6 годин синтезу є найвищою у порівнянні з іншими. З часом синтезу не спостерігається зсувів максимуму ФЛ, а тільки зростання її інтенсивності.

При нагріванні до вищих температур починається окиснення етиленгліколя тому подальше підвищення температури не досліджували.

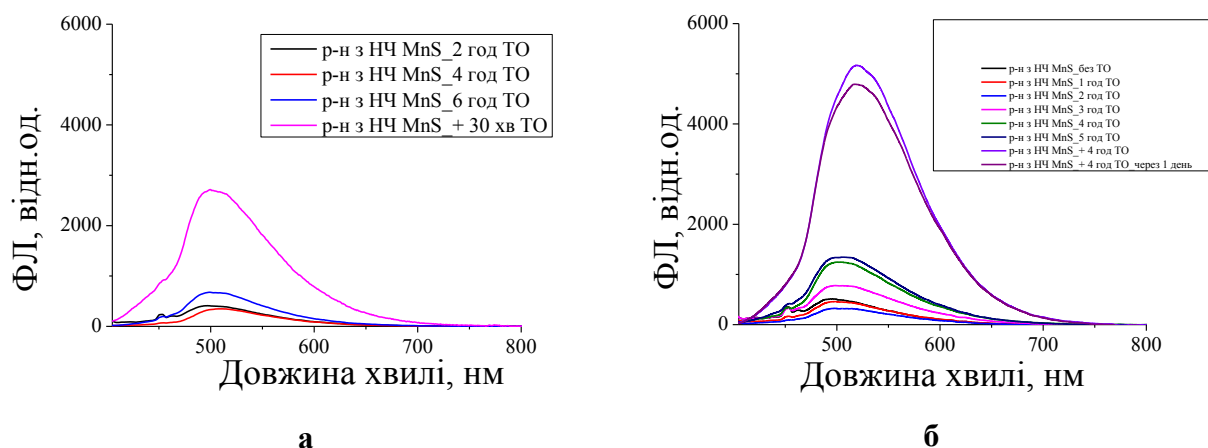
Отже, можна впевнено зробити висновок, що вплив температури ТО є критично важливим для одержання НЧ MnS з високим виходом ФЛ. Проведені додаткові дослідження виявили, що ТО розчинів після синтезу сприяє

суттєвому зростанню інтенсивності їх ФЛ. Так піддавши ТО протягом 30 хв за  $T = 373$  К розчин синтезований за  $T = 333$  К одразу спостерігали підвищення його ФЛ властивостей (рис. 3.32, а).

Спостерігалось суттєве зростання інтенсивності ФЛ та помітне зменшення полідисперсності розчину (звуження ширини піввисоти на спектральних кривих ФЛ).

Спектри ФЛ для розчину з НЧ MnS синтезованого за  $T = 343$  К після ТО протягом 4 годин за  $T = 373$  К подано на рис. 3.32, б. Варто відмітити зсув максимуму ФЛ з 505 нм до 518 нм, що засвідчує значний ріст НЧ та стрибкоподібне зростання інтенсивності ФЛ майже у 5 разів.

Вимірний відносно флуоресцеїна квантовий вихід фотолюмінесценції становив близько 8% для розчинів з найвищою ФЛ.

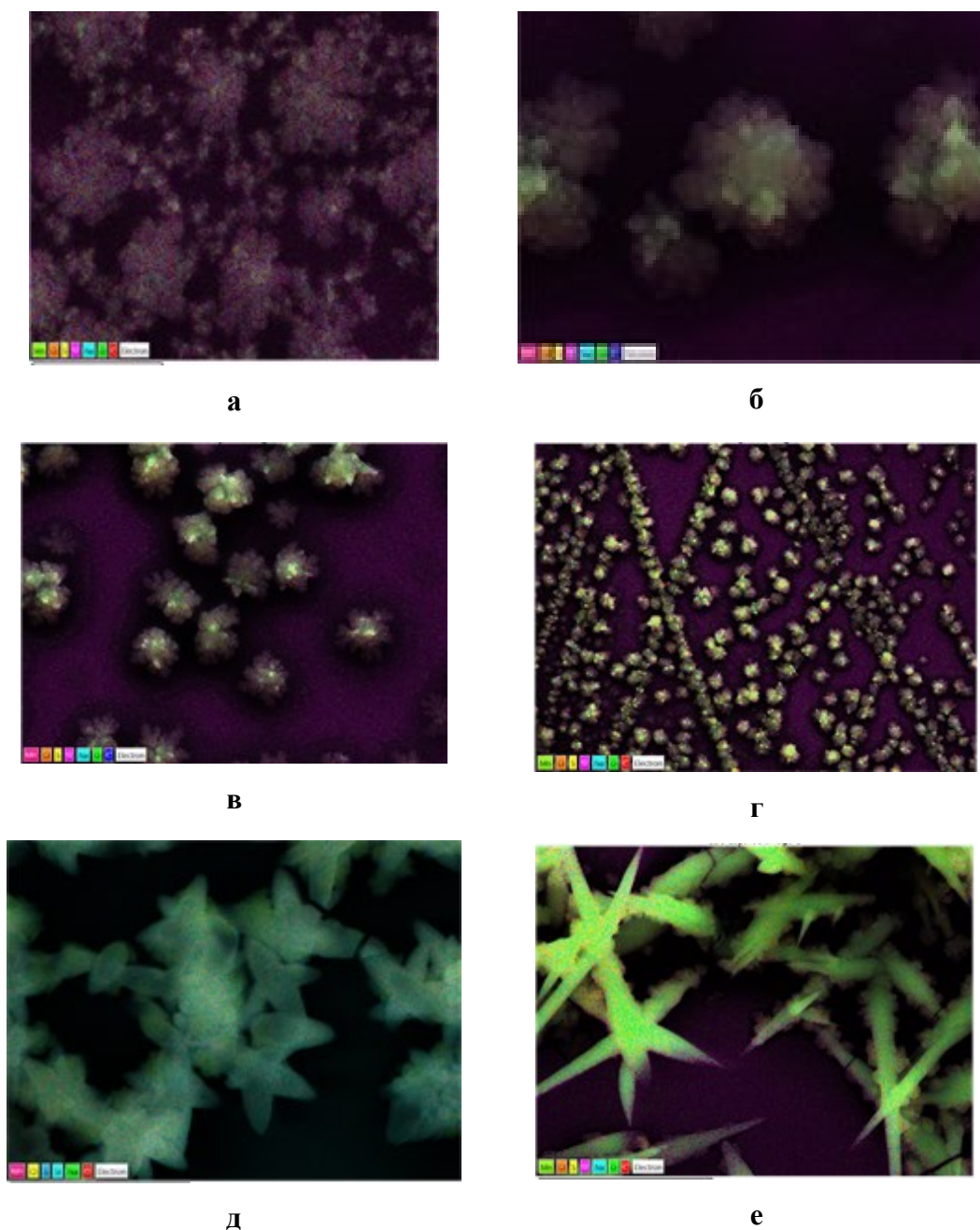


**Рис. 3.32.** Спектри ФЛ розчинів з НЧ MnS синтезованих за різної температури: **а** – за  $T = 333$  К з 30 хв після термообробкою за  $T = 373$  К; **б** – за  $T = 343$  К з 4 год після термообробкою за  $T = 373$  К

Підсумовуючи одержані дані можна зробити висновок, що температура синтезу є критичним фактором, котрий є відповідальним за ФЛ властивості одержаних НЧ (11). Якщо проводити синтез за температур, нижчих за 353 К, одержати НЧ MnS з високою інтенсивністю ФЛ неможливо. Це можна пояснити недосконалістю кристалічної структури одержаних за таких температур НЧ MnS. Проте, термічна обробка за  $T = 373$  К розчинів з НЧ MnS, синтезованими за низьких температур, сприяє значному покращенню їх ФЛ

властивостей. Із зростанням часу ТО зростає інтенсивність ФЛ. Для одержання НЧ MnS з хорошими ФЛ властивостями синтез краще проводити за  $T \geq 353$  К.

Для підтвердження впливу температури синтезу на морфологію синтезованих у етиленгліколі НЧ MnS провели їх СЕМ-дослідження. Одержані зображення для розчинів синтезованих за різної температури подано на рис. 3.33.



**Рис. 3.33.** СЕМ – зображення розчинів з НЧ MnS синтезованих за різної температури: **а** –  $T = 333$  К; **б** -  $T = 343$  К; **в, г** -  $T = 353$  К; **д, е** –  $T = 413$  К. Кольори вказують на поширення відповідних елементів

Як видно з рис. 3.33, морфологія і розмір НЧ MnS різні в залежності від температури синтезу. НЧ MnS синтезовані за  $T = 333 \text{ K}$  (рис. 3.33, а) мають різний розмір і як малі, і агреговані між собою, так і великі, проте з однаковою квіткоподібною морфологією. Помітно, що розкид за розміром одержаних НЧ за таких умов значний, що підтверджується і виглядом кривих ФЛ, які є достатньо широкими (рис. 3.31, а). Піднявши температуру синтезу до  $343 \text{ K}$  (рис. 3.31, б) можемо відмітити, що розкид за розміром синтезованих НЧ суттєво знизився і за ближчого розгляду помітно, що вони володіють схожою морфологією і складаються з великої кількості малих кристалів. В цьому випадку чітко помітний вплив температурного фактору на розкид за розміром НЧ.

Зображені на рис. 3.33, в і г НЧ MnS синтезовані за  $T = 353 \text{ K}$  характеризуються вже вираженою квіткоподібною морфологією з незначним розкидом за розміром, що теж підтверджується виглядом спектральних кривих ФЛ (рис. 3.30, а).

НЧ MnS, які були синтезовані за  $T = 413 \text{ K}$  (рис. 3.33, д і е), мають зіркоподібну форму, проте іншого типу. Помітно, що вони з'єднані між собою. Варто відмітити і незначний розкид за розміром одержаних НЧ, що узгоджується з відносно вузьким виглядом кривих ФЛ (рис. 3.31, г).

Схожа форма НЧ MnS синтезованих у суміші етиленгліколь-вода розчиннику, проте з іншими прекурсорами, описана в [11]. Автори зазначають, що температура, тривалість ТО та розчинник є ключовими факторами під час синтезу за таких умов і в залежності від них можуть утворюватися НЧ MnS з різною морфологією, розміром та кристалічною ґраткою. Крім того, відмічено значний вплив розчинника та системи розчинників ЕГ-вода на морфологію та розмір утворених НЧ.

При концентраціях у 10 разів вищих зі збереженням співвідношення компонентів системи  $[\text{Mn}^{2+}]: [\text{L-цис}]: [\text{S}^{2-}] = 0,05: 0,1: 0,1$ , після приливання етиленгліколевого розчину з  $\text{S}^{2-}$  спостерігали появу рожевого забарвлення (рис. 3.34, а). ТО в колбонагрівальному ґнізді протягом 2 годин за  $T = 373 \text{ K}$

спричиняє випадіння рожевого осаду (рис. 3.34, б).



**а**



**б**



**в**

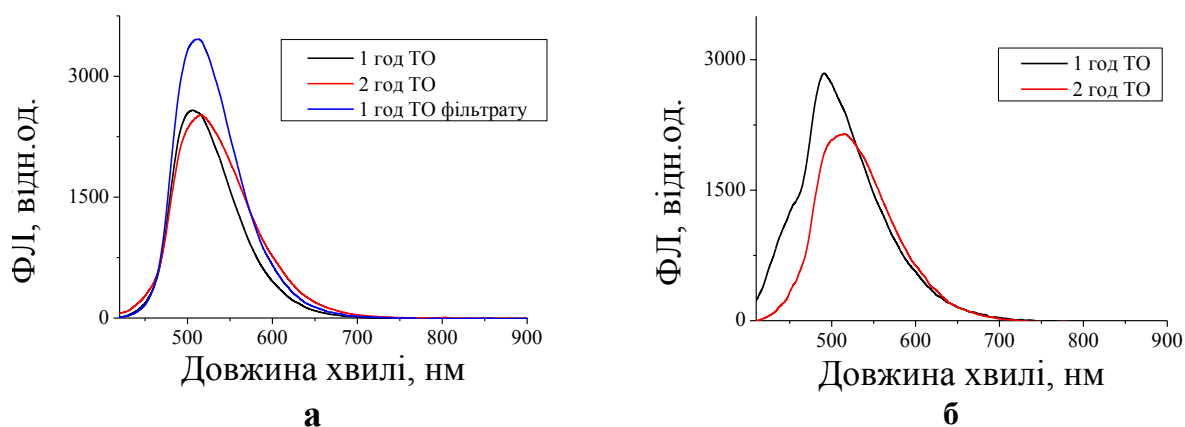
**Рис. 3.34.** **а** – фотографія розчину одержаного після приливання  $S^{2-}$  до розчину з комплексом  $[Mn(L-цис)_2]^{2+}$ ; **б** – розчину з НЧ MnS після ТО протягом 2 год за  $T = 373$  К та декантації, **в** – розчину з НЧ MnS після фільтрування та ТО протягом 1 год за  $T = 373$  К

При цьому розчин над осадом набуває насиченого оранжево-червоного кольору. Після його охолодження до кімнатної температури виміряли спектри ФЛ розчину над осадом, які зображені на рис. 3.35, а (чорна і червона лінія).

Утворення крупніших НЧ підтверджується значенням максимуму ФЛ, який знаходиться за довжини хвилі 506 нм і співмірний з максимумом ФЛ НЧ, утворених після 5 годин синтезу з розчинів прекурсорів з концентраціями (моль/л)  $[Mn^{2+}]$ :  $[L-цис]$ :  $[S^{2-}] = 0,005$ :  $0,01$ :  $0,01$ .

Після декантації протягом доби одержаний розчин над осадом піддали ТО протягом 1 години за  $T = 373$  К. Розчин набув насиченого червоного забарвлення (рис. 3.34, в), а інтенсивність ФЛ суттєво зросла (рис. 3.35, а, синя лінія 3), а звуження ширини кривої ФЛ свідчить про зменшення полідисперсності.





**Рис. 3.35.** Спектри ФЛ розчину з НЧ MnS з молярною концентрацією розчинів прекурсорів  $[Mn^{2+}]$ :  $[L\text{-цис}]$ :  $[S^{2-}] = 0,05$ :  $0,1$ :  $0,1$ : а – розчин після ТО протягом 2 год за  $T = 373$  К та декантації з подальшим фільтруванням та ТО протягом 1 год за  $T = 373$  К, в – розчин після ТО протягом 2 год за  $T = 373$  К разом з осадом

ТО розчину з НЧ MnS разом з осадом, який випадає одразу після початку нагрівання дозволяє встановити її вплив на процеси «дозрівання Оствальда». Спектри ФЛ одержаного розчину після ТО протягом 2 год за  $T = 373$  К подано на рис. 3.35, б. Варто відмітити, що максимуми поглинання в обох випадках практично співмірні, але інтенсивність ФЛ нижча за таку ж, але при термообробці без осаду за  $T = 373$  К. Це пояснюється тим, що у цьому випадку ситуація не сприятлива для зменшенню розкиду за розміром одержуваних колоїдних частинок, а лише посилює їх укрупнення з подальшою седиментацією. Відповідно, у розчині над осадом концентрація нанорозмірних частинок MnS поступово зменшується доти, доки не досягнеться динамічна рівновага між розчином і осадом.

Проаналізувавши одержані результати після синтезу НЧ MnS з розчинів прекурсорів з вищою концентрацією можна сказати, що найвище значення інтенсивності ФЛ було притаманне НЧ, одержаним у випадку ТО відфільтрованого розчину над осадом після декантації протягом доби.

Частинки ТО яких проводили разом з осадом є менш чутливими до

термообробки, ніж аналогічні їм оброблені без осаду.

### Висновки до розділу 3

Методом ізомолярних серій проведено дослідження взаємозв'язку складових властивостей для водних розчинів сумішей йонів мангану(II) та потенційних лігандів L-цистеїну, тіогліколевої кислоти та цитрат-іонів при значеннях рН, близьких до біорелевантних (7,6 ÷ 5,5).

Аналіз отриманих результатів оптичних досліджень дає можливість припустити, що всі три пасивуючі агенти утворюють нестійкі комплекси з йонами Мангану, що дозволяє використовувати їх для кінетичного контролю синтезу НЧ MnS осадженням із сульфідів. 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 підтверджує домінуючий вплив концентрації аніону  $S^{2-}$  на швидкість зародкоутворення та ріст НЧ MnS.

При збільшенні концентрації реагуючих речовин на порядок (з 0,005M до 0,05M) стабілізуючий ефект пасивуючих агентів нівелюється за концентрацій  $[Mn^{2+}] \geq 7,5 \cdot 10^{-3} M$ , що призводить до утворення рожевого та сіро-зеленого осаду MnS в залежності від умов. Рентгенофлуоресцентний аналіз зразків показав наявність мангану, сульфору і кисню в порошках, одержаних таким чином.

рН середовища впливає на стійкість та склад комплексу  $[Mn(Ligand)_n]^{n+}$  за  $pH \geq 9$ , але його вплив є незначним на утворення кінцевого продукту. Аналіз спектрів свідчить, що розміри одержаних НЧ MnS стабілізованих L-цис і ТГК практично рівні (3-5нм), а стабілізованих цитрат-іоном менші (2-3 нм).

Сумарний вміст комплексоутворювача (к.у.) та лігандів (L) складав 0,02 та 0,05 M у сумішах з молярним співвідношенням  $[к.у.] : [L]$  від 9:1 до 1:9. Контроль за змінами у реакційній системі проводили шляхом вимірювання абсорбційних спектрів і спектрів фотолюмінесценції та рН розчинів.

Оптичні властивості сумішей мангану(II) - L-цис залишалися незмінними протягом більше тижня з подальшою слабкою тенденцією до утворення цистину у розчинах, збагачених іонами мангану. Спектри поглинання розчинів Mn-ТГК змінювались з часом, демонструючи досить повільну тенденцію до комплексоутворення.

Обробка даних абсорбційних спектрів розчинів йонів мангану(II) з тіолами L-цистеїн і тіогліколева кислота за методом ізомолярних серій показала відсутність одного чіткого максимуму на залежностях оптична густина – склад, що може бути наслідком дисоціації та нестабільності можливих комплексів або свідчить про утворення кількох малостабільних комплексів при надвишку к.у., що відповідає літературним даним.

Натомість на спектрах сумішей з цитрат-іонами з'являється нова у порівнянні зі спектром цитрат-іонів смуга, інтенсивність якої з часом зростає. На кривих залежностей інтенсивності поглинання за сталої довжини хвилі виявлено чіткий пік, положення якого у серії більш концентрованих розчинів відповідає складу 2:3. У серії розведених розчинів значення складу змінюється від близького до еквімолярного до складу із співвідношенням [к.у.] : [L] = 2:3. Дрейф положення максимуму на ізомолярній кривій у системі манган-цитрат з часом може вказувати також на зміну частки комплексів різного складу. Зроблено висновок про значно повільніший процес взаємодії йонів мангану(II) з тіолами, ніж із цитрат-іонами.

Синтез в етиленгліколі підтверджує позитивний вплив термообробки за температур понад 353 К на люмінесцентні властивості НЧ MnS. Використання вищих молярних концентрацій реагуючих речовин зі збереженням їх співвідношення призводить до утворення частинок більшого розміру.

## РОЗДІЛ 4. ЗАКОНОМІРНОСТІ УТВОРЕННЯ НАНОЧАСТИНОК СІРКИ В СИСТЕМІ L-ЦИСТЕЇН – НАТРІЙ ЦИТРАТ – $\text{Na}_2\text{S}$

Наночастинки сірки є новим перспективним матеріалом для використання у різних галузях. Вони належать до нового класу неметалевих елементних НЧ і привертають увагу завдяки своїм унікальним оптичним властивостям, керованій емісії, водорозчинності, низькій токсичності та вартості [60-63].

В розділі 3 була показана можливість утворення НЧ сірки як побічного продукту в системі  $\text{MnS}$  – L-цис, що може представляти окремий практичний інтерес.

Проведені дослідження потрійної  $\text{Mn}^{2+}$  – L-цис –  $\text{S}^{2-}$  та подвійних L-цис –  $\text{S}^{2-}$  і натрій цитрат –  $\text{Na}_2\text{S}$  систем дали можливість розробити новий, швидкий та відтворюваний спосіб синтезу наночастинок сірки. Було підібрано оптимальний склад системи, а саме L-цистеїн – натрій цитрат –  $\text{Na}_2\text{S}$ , в результаті хімічної взаємодії в якій після термічної обробки протягом 8 годин за температури  $103^\circ\text{C}$  можна одержати стабільні колоїдні розчини НЧ сірки, котрі володіють хорошими люмінесцентними властивостями. Результати проведених досліджень подано нижче.

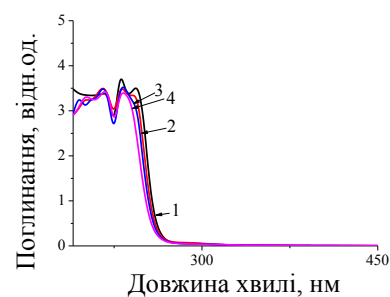
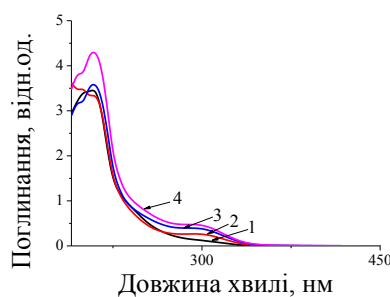
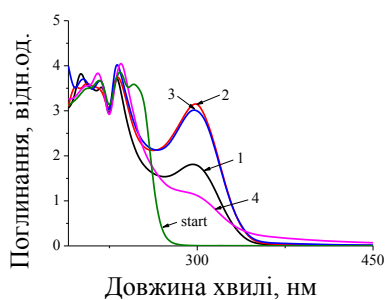
Спектр поглинання вихідного розчину L-цистеїн – натрій цитрат –  $\text{Na}_2\text{S}$  та його зміни в процесі синтезу показано на рис. 4.1, а. З рисунку видно, що на початку синтезу наявні 3 піки за довжин хвиль 215, 235 та 245 нм, а після нагрівання суміші до 376 К протягом 2 год спостерігаються піки за довжин хвиль 220, 230 і чіткий пік поглинання за 295 нм. Згідно [72, 173] наявність незв'язуючих електронів у сірки забезпечує можливість переходу  $n \rightarrow \sigma^*$ , який проявляється в діапазоні 150-250 нм, і який ми пов'язуємо з піком за довжини хвилі 220 нм. Максимум за довжини хвилі 220 нм асоціюють з утворенням НЧ сірки також у [73] та за 222 нм у [72]. Піки за довжин хвиль 230 та 245 нм відповідають гідросульфід-іонам та полісульфід-іонам (до  $\text{S}_4^{2-}$ ) [174]. Максимум поглинання за довжини  $\sim 300$  нм пов'язують з утворенням полісульфід-іонів вищого порядку у [72-74, 77].

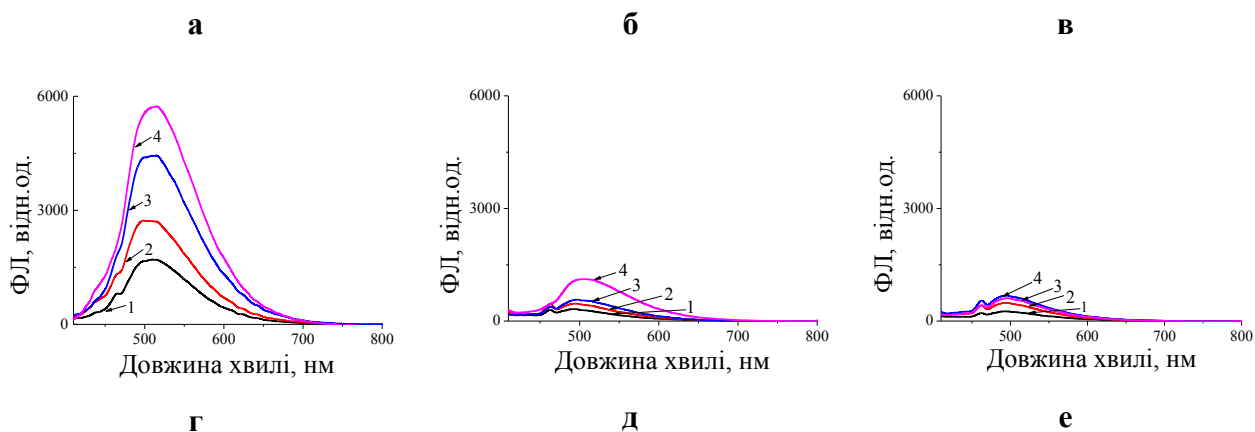
Після 4 год синтезу за температури 376 К відбувся батохромний зсув піку поглинання з 295 до 300 нм, а після 8 год взаємодії – знову гіпсохромний зсув до 295 нм із подальшим зменшенням його інтенсивності. Це можна пояснити утворенням полісульфід-іонів та досягненням їх максимального вмісту після 4 год термообробки, а далі зменшенням за рахунок їх окиснення киснем повітря в розчині.

Після 8 год ТО також відбувся зсув піків з 220 до 215 нм та з 230 до 235 нм внаслідок ймовірної агрегації одержаних частинок [72].

Для розуміння процесів хімічної взаємодії між компонентами потрібної системи L-цистеїн – натрій цитрат –  $\text{Na}_2\text{S}$  провели синтез у контрольних подвійних системах. Після 2 год ТО у системі L-цистеїн – натрій цитрат наявний тільки один пік поглинання за довжини хвилі 210 нм, а після 4 год виникає пік за довжини 295 нм, інтенсивність якого в процесі синтезу зростає, проте є суттєво нижчою від такого ж максимуму у досліджуваній потрібній системі (рис. 4.1, б). Отже, тривала ТО сприяє формуванню незначної кількості  $\text{S}_x^{2-}$  - іонів, очевидно, за участі L-цистеїну завдяки наявності в його складі гідросульфідної групи.

За відсутності L-цистеїну хімічна взаємодія у системі  $\text{Na}_2\text{S}$  – натрій цитрат відбувається по-іншому, пік за довжини хвилі 295 нм взагалі не з'являється навіть після 8 год ТО, проте уже після 2 год синтезу з'являються піки за довжин 220, 230 та 250 нм (рис. 4.1, в). Після 4 год ТО пік за довжини хвилі 250 нм зник, спостерігався зсув піку за довжини з 220 до 215 та знову до 220 нм (після 8 год), а максимум за довжини хвилі 230 нм залишався незмінним протягом всього часу взаємодії, що асоціюється із присутністю гідросульфід-іонів  $\text{HS}^-$ .





**Рис. 4.1.** Спектри поглинання (а-в) та ФЛ за довжини хвилі збудження 405 нм (г-е): 1 - через 2 год, 2 - через 4 год, 3 - через 6 год, 4 – через 8 год синтезу (розчини після ТО без розведення): а, г – система L-цистеїн–цитрат– $\text{Na}_2\text{S}$ ; б, д – система L-цистеїн–цитрат; в, е – система  $\text{Na}_2\text{S}$ –цитрат

Аналіз спектрів поглинання у контрольних системах засвідчив, що у системі L-цистеїн – натрій цитрат –  $\text{Na}_2\text{S}$  НЧ сірки утворюються з  $\text{HS}^-$  та полісульфід-йонів більш ефективно саме в присутності L-цистеїну. Як, видно з рис. 4.1, а, збільшення часу ТО веде до зменшення прояву максимуму поглинання в діапазоні 295-300 нм та зростання інтенсивності піків за довжин хвиль 215 та 235 нм, що свідчить про збільшення кількості НЧ сірки та зменшення вмісту полісульфід-йонів в розчині.

Оскільки всі компоненти системи поглинають в УФ області, для того, щоб мінімізувати вплив поглинання органічних компонентів суміші та полісульфідів на спектри ФЛ для її збудження використовували світло довжиною хвилі 405 нм.

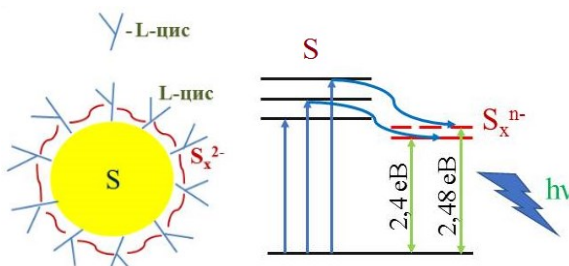
Уже через 2 год від початку синтезу в спектрах ФЛ системи L-цистеїн – натрій цитрат –  $\text{Na}_2\text{S}$  виникає зелене випромінювання з максимумом за 515 нм (рис. 4.1, г). Після 4 год ТО спостерігався «блакитний» зсув піку ФЛ до 499 нм та помітне зростання її інтенсивності.

Подальше нагрівання (до 8 год) викликає зворотний зсув максимуму ФЛ до 515 нм (рис. 4.1, г), зумовлений їх взаємодією з наявним в розчині киснем, внаслідок чого НЧ сірки збільшуються у розмірі, що підтверджується зсувом у довгохвильову область спектру. Крім того, збільшення часу ТО з 2-х до 8-ми

годин сприяє значному зростанню інтенсивності ФЛ за рахунок кращої пасивації поверхні утворених НЧ.

В обох контрольних системах пік за довжини хвилі  $\sim 500$  нм (рис. 4.1, д та е) має дуже слабку інтенсивність, і може бути наслідком окиснення присутніх у розчинах  $\text{HS}^-$  та  $\text{S}_x^{2-}$  - іонів з утворенням незначної кількості НЧ сірки.

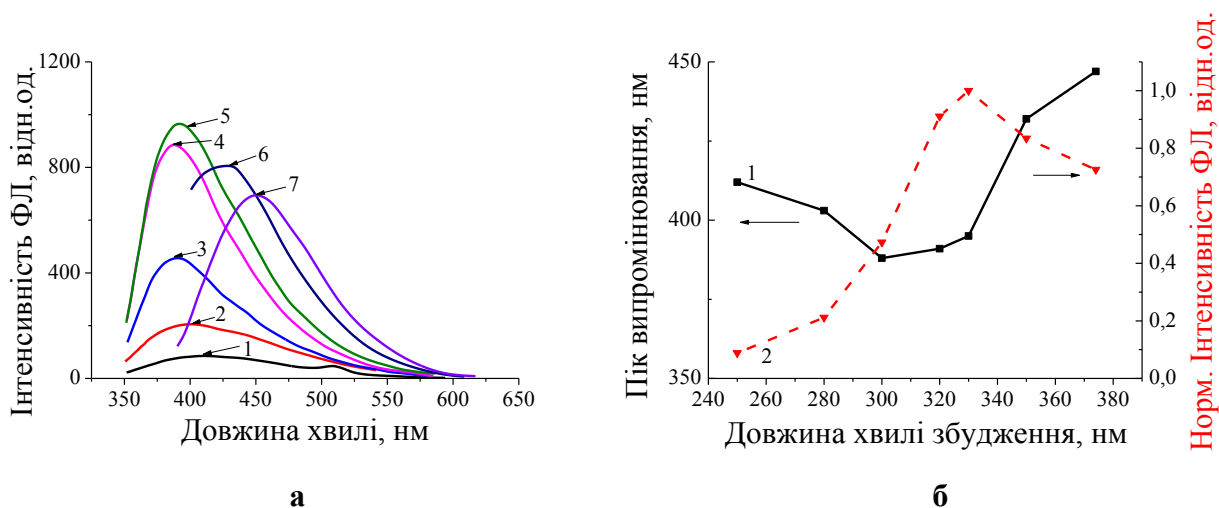
Ймовірно, люмінесценція НЧ сірки, утворених в ході ТО потрібної системи, спостерігається внаслідок переходів електронів з рівня, утвореного адсорбованими на їх поверхні полісульфідами, на рівні в ядрах НЧ сірки (діаграма 1). Зсуви ФЛ, відповідно, пов'язані з динамічною зміною положення цього рівня через їх часткове відновлення (гіпсохромний) після 4 год ТО та збільшення кількості полісульфід-іонів на поверхні (батохромний) на подальших етапах синтезу.



Діаграма 1. Імовірна структура НЧ сірки та енергетичні переходи, які визначають ФЛ в них

На рис. 4.2, а подані спектри ФЛ НЧ сірки в залежності від довжини хвилі збудження. Їх можна розділити на дві області. При довжинах хвиль збудження від 250 до 300 нм спостерігався гіпсохромний зсув положення піку випромінювання. Схожий гіпсохромний зсув спостерігався і у [7213], проте автори ніяк не коментували це явище. Ми пояснюємо це наближенням енергії збудження до енергії резонансного переходу між енергетично віддаленими орбіталями, що проявляється збільшенням частки високоенергетичних рекомбінацій носіїв. У діапазоні збудження від 300 до 405 нм спостерігався зсув у довгохвильову область піку випромінювання від 388 до 515 нм (рис. 4.2, а і 4.2, б, лінія 1). Батохромний зсув можна пояснити ФЛ НЧ сірки з різною густиною полісульфід-іонів на поверхні, що визначає положення їх

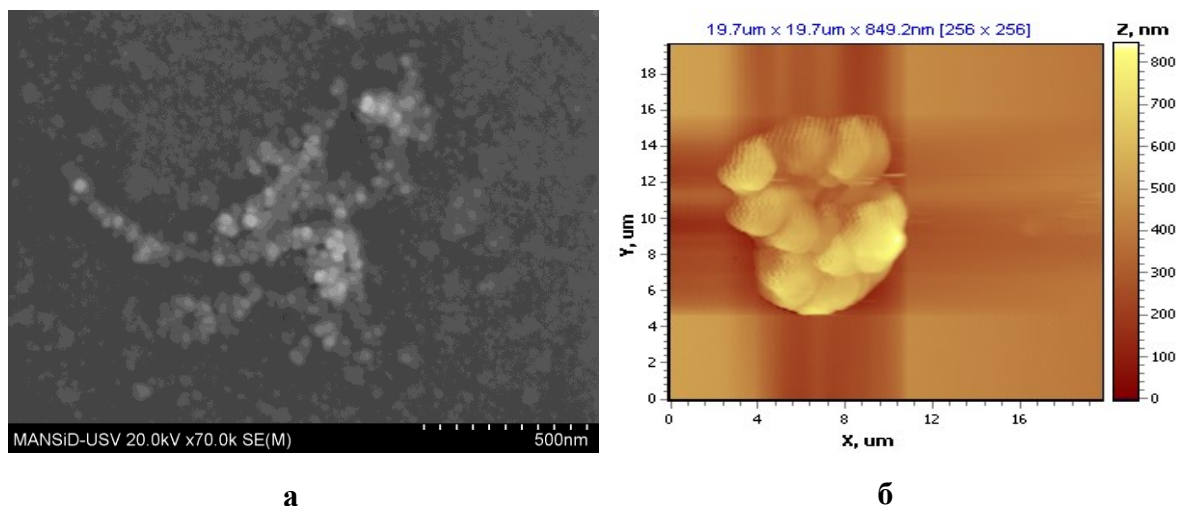
енергетичного рівня. Інтенсивність випромінювання різко зростала зі збільшенням довжини хвилі збудження до 330 нм і в цьому випадку досягалося її найвище значення. Після цього вона поступово зменшувалася (рис. 4.2, б, лінія 2). Аналіз спектрів збудження засвідчив, що збудження довжиною хвилі 330 нм відповідає випромінювальним переходам на довжині хвилі 395 нм між рівнями в ядрах НЧ сірки [77].



**Рис. 4.2.** Спектри Інтенсивності ФЛ за різних довжин хвиль збудження (розчин після ТО без розведення):(1 - 250 нм, 2 - 280 нм, 3- 300 нм, 4 - 320 нм, 5 - 330 нм, 6 - 350 нм, 7- 374 нм) – а; б – пік довжини хвилі випромінювання (лінія 1) і нормований пік інтенсивності ФЛ (лінія 2) як функції довжини хвилі збудження

Для оцінки форми і розміру одержаних НЧ провели ПЕМ і СЕМ дослідження. ПЕМ-зображення показали, що отримані після 4 год синтезу НЧ сірки мають квазісферичну форму та розмір в діапазоні 10-20 нм. НЧ розташовані групами, але не агреговані. Проведений СЕМ-аналіз після 8 год ТО підтвердив квазісферичну форму отриманих НЧ сірки (рис. 4.3, а). На одержаних зображеннях чітко спостерігається тенденція до агрегації в довгі ланцюги, яка також підтверджується АСМ-зображенням (рис. 4.3, б). Середній розмір НЧ сірки після 8 год ТО становив 28 нм із розкидом в діапазоні 15-45 нм. Гідродинамічний діаметр НЧ сірки, виміряний методом ДРС, становив  $72 \pm 10$  нм для свіжоприготовлених розчинів та  $38 \pm 5$  нм після тривалого зберігання.





**Рис. 4.3.** СЕМ-зображення - а та б - АСМ-зображення НЧ сірки після 8 год синтезу

Одержані колоїдні розчини з НЧ сірки є достатньо стабільними. Положення піку ФЛ не змінюється при зберіганні розчинів за кімнатної температури протягом 24 год, але при цьому суттєво зростає їх інтенсивність. Розчини зберігають свою стабільність навіть при тривалому зберіганні (протягом, щонайменше семи місяців), за цей час інтенсивність ФЛ зростає більш, ніж у 2,5 рази, а пік ФЛ зміщується з 515 до 492 нм. Про подібну стабільність колоїдних розчинів НЧ сірки описано і в [72,13].

Для пояснення стабільності одержаних розчинів виміряли значення дзета-потенціалу методом електрофорезу та ДРС. Виявили, що така висока седиментаційна стійкість отриманих НЧ сірки визначається високим значенням дзета-потенціалу НЧ (біля -146 мВ), який забезпечує надійну зарядову стабілізацію, а також свідчить, що її забезпечують саме депротоновані залишки органічних кислот. Гіпсохромний зсув та зростання інтенсивності максимуму ФЛ з часом можна пов'язати з окисним травленням одержаних НЧ сірки киснем, який наявний у розчині та пасивацією поверхні, що сприяє усуненню шляхів безвипромінювальної рекомбінації. Одночасно відбувається і руйнування ланцюгових агрегатів, що підтверджується зменшенням розміру НЧ сірки за даними ДРС.

#### 4.1. Вплив складу компонентів системи L-цистеїн – натрій цитрат – Na<sub>2</sub>S на ФЛ властивості НЧ сірки

Для дослідження складу компонентів потрібної системи L-цистеїн – натрій цитрат – Na<sub>2</sub>S та їх впливу на люмінесцентні властивості НЧ сірки було підготовлено 20 розчинів з різним складом компонентів досліджуваної потрібної системи (таблиці 4.1 (серія 1) і 4.2 (серія 2)). У серії 1 збільшували концентрацію L-цис з  $5 \cdot 10^{-5}$  до  $5 \cdot 10^{-4}$  моль/л, а у серії 2 – концентрацію натрій сульфідіду з  $1 \cdot 10^{-4}$  до  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л, вміст натрій цитрату залишався однаковим для обох серій розчинів, а об'єм води змінювався в залежності від зміни об'єму розчинів L-цис і Na<sub>2</sub>S.

**Таблиця 4.1.**

Об'ємне співвідношення компонентів під час синтезу НЧ сірки (серія 1)

№ п/п	V(L-цис), мл	V(натрій цитрату), мл	V(Na <sub>2</sub> S), мл	V(H <sub>2</sub> O), мл
1.	1	1	1	17
2.	2	1	1	16
3.	3	1	1	15
4.	4	1	1	14
5.	5	1	1	13
6.	6	1	1	12
7.	7	1	1	11
8.	8	1	1	10
9.	9	1	1	9
10.	10	1	1	8

Після 8 год ТО всі розчини серії 1 і 2 прозорі. Виміряне після синтезу значення рН середовища розчинів серії 1 складів від 1 до 10 змінюється в діапазоні від 7,5 до 5,5 і від 7,5 до 12 для розчинів серії 2 складів 1 - 10. Спектри поглинання та ФЛ після синтезу наведені на рис. 4.4, а-в та г, д.

Таблиця 4.2.

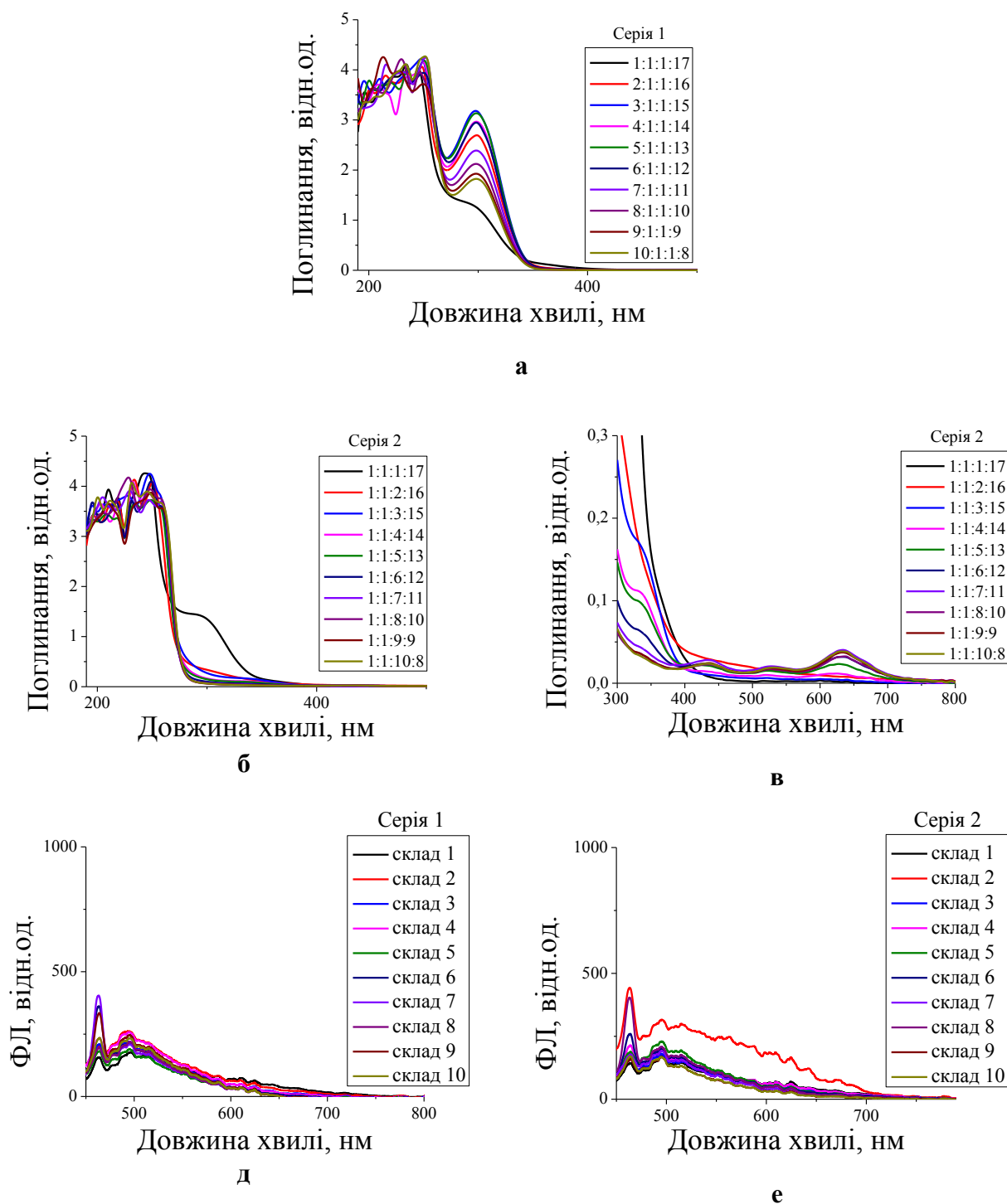
Об'ємне співвідношення компонентів під час синтезу НЧ сірки (серія 2)

№ п/п	V(L-цис), мл	V(натрій цитрату), мл	V(Na <sub>2</sub> S), мл	V(H <sub>2</sub> O), мл
1.	1	1	1	17
2.	1	1	2	16
3.	1	1	3	15
4.	1	1	4	14
5.	1	1	5	13
6.	1	1	6	12
7.	1	1	7	11
8.	1	1	8	10
9.	1	1	9	9
10.	1	1	10	8

Як, і у випадку, потрійної L-цистеїн – натрій цитрат – Na<sub>2</sub>S та обох подвійних L-цистеїн – натрій цитрат і Na<sub>2</sub>S – натрій цитрат систем синтезованих в умовах перегріву в розчинах серії 1 і 2 спостерігаємо максимуми поглинання в діапазоні за довжин хвиль 200-300 нм (рис. 4.4, а і б). В зазначеному діапазоні поглинання спостерігаємо максимуми за різних довжин хвиль, а саме 215, 220, 230, 235, 245, 250, 255 нм для різних складів обох серій, які згідно [72-74, 173-174] відповідають НЧ сірки та полісульфід-йонам різного складу S<sub>x</sub><sup>2-</sup>.

Як видно, на рис. 4.4 а максимум поглинання за довжини хвилі ~ 300 нм для складу 1 серії 1 проявляється невиразним «плечем». Починаючи зі складу 2 максимум поглинання за довжини хвилі 300 нм спостерігається для всіх складів. Крім того, помітне значне зростання його інтенсивності з досягненням максимального значення для складу 3. В подальшому спостерігаємо зниження інтенсивності максимуму поглинання за довжини хвилі 300 нм для складу 4, яке потім наближається до максимального значення уже для складу 5 і

поступово лінійно знижується для складів 6-10.



**Рис. 4.4.** Спектри поглинання та ФЛ (за довжини хвилі збудження 405 нм) після 30 днів зберігання (розчини без розведення): а, г – серія 1; б, в і д – серія 2

Вигляд спектрів поглинання для серії 2 (рис. 4.4, б і в) помітно відрізняється від вигляду спектрів для серії 1. На противагу спектрам серії 1, де максимуми поглинання спостерігаються тільки за довжин хвиль в діапазоні

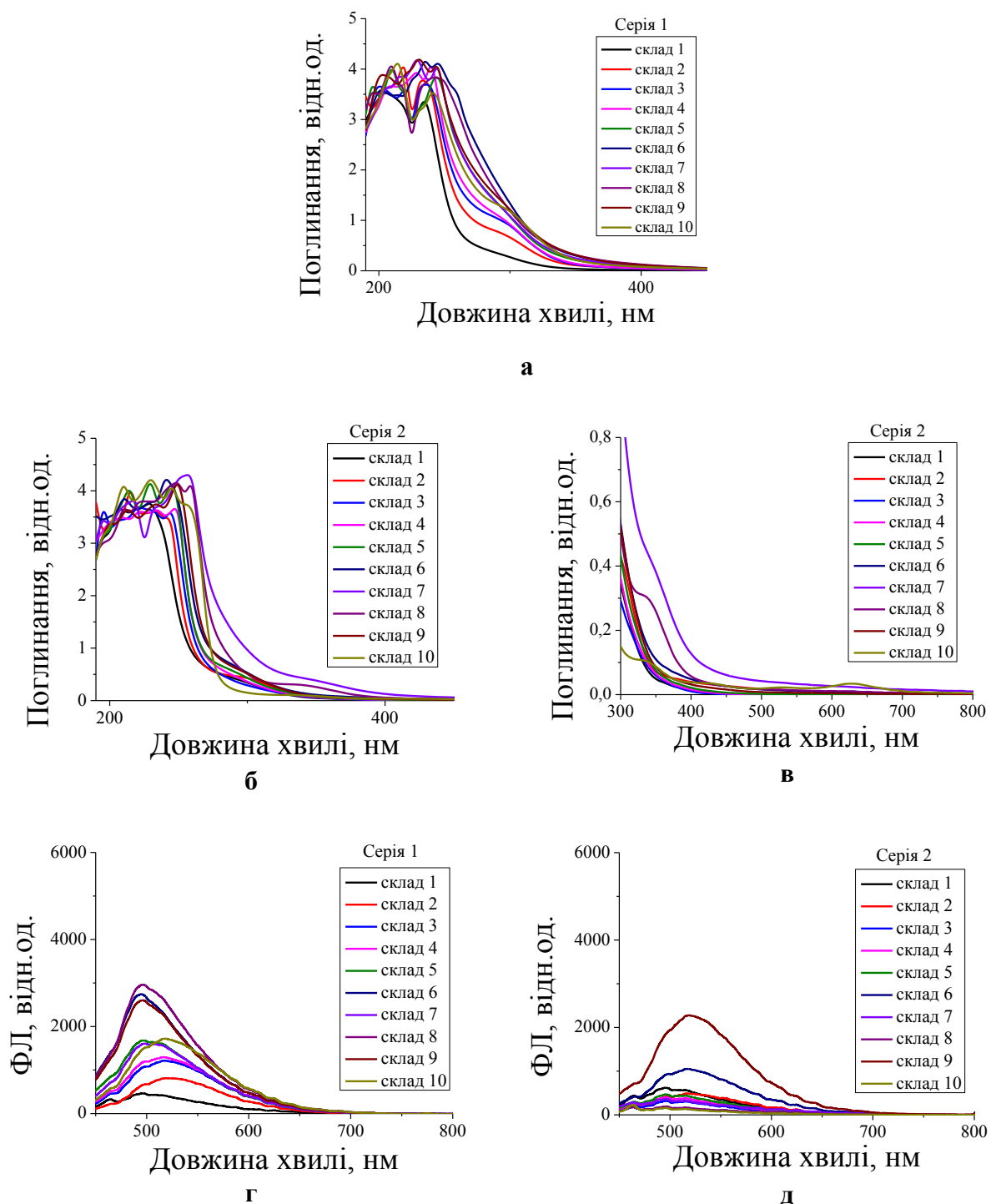
200-300 нм у спектрах серії 2 спостерігається інша картина. У всіх складах серії 2 теж наявні максимуми за коротких довжин хвиль в інтервалі 200 – 250 нм, аналогічно до складів серії 1, але тільки у складі 1 серії 2 наявне «плече» за довжини ~ 300 нм, у решти складах його немає проте додаються максимуми в довгохвильовій області у діапазоні з 330 до 700 нм. Варто зазначити, що всі максимуми в цій області володіють низькою інтенсивністю поглинання, яка суттєво нижча за інтенсивність поглинання в короткохвильовому діапазоні.

Аналізуючи склад 2 серії 2 спостерігаємо максимуми поглинання тільки в діапазоні коротких довжин хвиль, відсутнє плече за довжини ~ 300 нм, немає поглинання у довгохвильовій області. Починаючи зі складу 3 спостерігаємо появу нечіткого плеча за довжини ~ 330 нм, що згідно [175] підтверджує утворення –S–S– (дисульфідного) містка. У складі 4 – плече за довжини ~ 330 нм стає виразнішим, крім того проявляються слабкі максимуми за довжин хвиль 425, 520 та 625 нм, котрі у [176] пов'язують зі зростанням вмісту сульфід-іонів. Згідно [177] максимум за довжини хвилі 420 нм відповідає присутності  $S_3^{2-}$ . Зі зміною складів від 5 до 10 у серії 2 спостерігаємо зменшення : інтенсивності і виразності «плеча» за довжини хвилі ~ 330 нм (у складах 8, 9, 10 його уже практично немає); та послідовне зростання інтенсивності максимумів за довжин хвиль 425, 520 та 625 нм, проте чітко видно, що найвища інтенсивність за цих довжин хвиль відповідає складу 7. Крім того, спостерігається зсув у довгохвильову область спектру за довжин хвиль з 425 до 430 нм (для складів 6 і 7) з подальшим зсувом до 435 нм (для складів 8-10). Максимум за довжини хвилі 520 нм зсовується до 530 нм (для складів 6 і 7), а далі знову до 525 (для складів 8 і 9) та 530 нм (для складу 10). Спостерігаємо також батохромний зсув для складів 6, 7, 8 з 625 до 635 нм з подальшим гіпсохромним зсувом до 630 нм для складів 9 і 10. Така поведінка зумовлена утворенням вищих полісульфідів за значного надлишку натрій сульфідіду [174, 176].

Вигляд спектрів ФЛ (рис. 4.4, г і д) характеризується наявністю максимуму за довжини хвилі ~ 500 нм який скоріше за все відповідає утворенню слідових

кількостей НЧ сірки внаслідок тривалої термообробки.

Після 30 днів зберігання утворені розчини набувають слабо-жовтого забарвлення, а інтенсивність їх ФЛ помітно зростає (рис. 4.5, г і д).



**Рис. 4.5.** Спектри поглинання та ФЛ (за довж. хвилі збудження 405 нм) після 30 днів зберігання (р-ни без розведення): а, г – серія 1; б, в і д – серія 2

На спектрах поглинання розчинів серії 1 (рис. 4.5, а) практично немає

максимуму за довжини хвилі 300 нм, проте інтенсивність максимумів поглинання в короткохвильовій області суттєво зросла, що разом з появою забарвлення розчинів підтверджує утворення більшої кількості НЧ сірки. Варто відмітити наявність більшої кількості максимумів в УФ-діапазоні для розчинів серії 2, які відповідають присутності гідросульфід-йонів та полісульфід-йонів нижчого складу, що ймовірно утворилися в процесі зберігання, внаслідок перетворень полісульфід-йонів вищого складу.

Найвища інтенсивність ФЛ для розчинів серії 1 (рис. 4.5, г) після тривалого зберігання за довжини хвилі  $\sim 500$  нм притаманна розчинам зі складами 8, 6 і 9. Порівнюючи спектральні криві поглинання і ФЛ розчинів серії 1 можна припустити, що нижча інтенсивність поглинання для складів 8 і 9 за довжини хвилі 300 нм, яку пов'язують з присутністю полісульфід-йонів, свідчить про окиснення їх до НЧ сірки і, ймовірно, кращої пасивація їх поверхні, внаслідок надлишкового вмісту L-цис при таких складах за тривалого зберігання. Це підтверджується і найвищими значеннями інтенсивності ФЛ для цих складів. Що стосується складу 6, то інтенсивність максимуму поглинання за довжини 300 нм для нього достатньо висока і інтенсивність ФЛ при цьому теж висока. Можливо при такому складі утворюється велика кількість НЧ сірки, але з гіршою пасивацією їх поверхні, що також забезпечує високу інтенсивність ФЛ у порівнянні з іншими складами.

Розчини серії 2 (рис. 4.5, д) демонструють низьку інтенсивність ФЛ за довжини хвилі  $\sim 500$  нм навіть при тривалому зберіганні на повітрі. В цьому випадку надлишок сульфід йонів перешкоджає їх окисненню до НЧ сірки, і в системі продовжують домінувати полісульфідні компоненти.

Спектральні криві поглинання для складів серії 1 і серії 2 подібні за коротких довжин хвиль, що підтверджує утворення НЧ сірки в обох випадках. Проте механізм їх утворення ймовірно різний. Чітко помітне зростання інтенсивності максимуму поглинання за довжини хвилі 300 нм для розчинів серії 1 починаючи зі складу 1 до складу 3 і в подальшому поступове зниження при переході до складу 10. Варто відмітити, ніби склад 5 випадає з цього

переліку, бо інтенсивність його максимуму поглинання за вищевказаної довжини хвилі практично рівна максимальному значенню інтенсивності, як для складу 3. Виглядає так, що зі збільшенням вмісту L-цис за наявності малої незмінної кількості натрій сульфід утворюються полісульфід-йони до певного порядку, можливо  $S_4^{2-}$ , а далі вони окиснюються до НЧ сірки. Поступове зниження інтенсивності максимуму поглинання за довжини 300 нм для складів 6 – 10 підтверджує це. Крім того, зміна числового значення рН у діапазоні значень з 7,5 до 5,5 для складів 1-10 серії 1 підтверджує несприятливість умов для утворення довгих ланцюгів полісульфід-йонів. Подальше зростання концентрації L-цис, очевидно, забезпечує йому роль стабілізатора утворених НЧ.

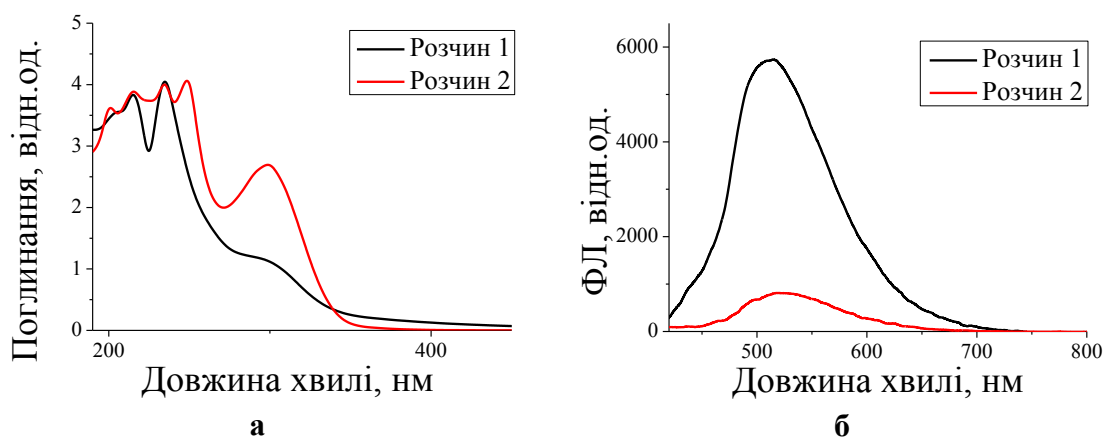
У випадку складів серії 2 за малого вмісту L-цис і поступового зростання вмісту натрій сульфід спостерігаємо появу максимумів поглинання і в довгохвильовій області, які згідно [176] проявляються внаслідок утворення полісульфід-йонів вищого порядку. На відміну від механізму утворення НЧ сірки для складів серії 1, у випадку серії 2 зі збільшенням вмісту натрій сульфід у спектрах поглинання спочатку спостерігається поява «плеча» за довжини  $\sim 330$  нм, яка ймовірно пов'язана з утворенням S-тіоцистеїну (або цистину), яку спостерігали у [175] за довжини хвилі 332 нм (наявна для складів 3-5 серії 2). Далі з'являються максимуми за довжин хвиль 425, 520 і 625 нм, які очевидно можна пов'язати з утворенням полісульфід-йонів складу  $S_4^{2-}$  -  $S_8^{2-}$  [176]. Таке припущення узгоджується із значенням рН для розчинів серії 2, яке змінюється в діапазоні значень зі 7,5 до 12 і є сприятливим для утворення полісульфідних ланцюгів.

#### **4.2. Дослідження впливу концентрації кисню під час синтезу НЧ сірки**

Для дослідження впливу концентрації кисню під час синтезу НЧ сірки в умовах перегріву за допомогою колбонагрівального гнізда чи в термостатованих умовах з використанням водяної бані провели порівняння спектральних характеристик для двох розчинів після 8 год синтезу. Розчин 1



синтезований у колбонагрівальному гнізді, а розчин 2, відповідного складу, синтезований з використанням водяної бані. Спектри поглинання та ФЛ для розчинів 1 і 2 подано на рис. 4.6 (а і б).



**Рис. 4.6.** Спектри: а - поглинання та б - ФЛ (за довжини хвилі збудження 405 нм) після 8 год синтезу (розчини без розведення). Розчин 1 – синтезований в умовах перегріву, Розчин 2 – синтезований в термостатованих умовах

Порівнюючи вигляд спектрів поглинання (рис. 4.6, а) для системи L-цистеїн – натрій цитрат –  $\text{Na}_2\text{S}$  під час синтезу в умовах кипіння у порівнянні із синтезом в термостатованих умовах можна відмітити наступне. Після 8 год синтезу на кривих спектрів поглинання для розчинів 1 і 2 спостерігаємо наявність максимумів в області коротких довжин хвиль, проте кількість їх у розчині 2 більша, що засвідчує присутність крім НЧ сірки ( $\lambda_{\text{max}} = 215\text{-}220$  нм) ще й гідро- та полісульфід-іонів різного складу. Для розчину 1 спостерігаємо незначне «плече» за довжини хвилі  $\sim 300$  нм з невисокою інтенсивністю, натомість для розчину 2 відмічаємо чіткий максимум за довжини хвилі 300 нм. Це свідчить про те, що після 8 год синтезу у колбонагрівальному гнізді більшість присутніх полісульфід-іонів окиснилися до НЧ сірки і їх кількість є малою, а в розчинах синтезованих з використанням водяної бані за цей час відбувається тільки зростання кількості полісульфід-іонів і незначне їх окиснення до НЧ сірки. З рис. 4.6, б чітко видно, що інтенсивність ФЛ для розчину 1 є значно вища у порівнянні з розчином 2, що зумовлено вищою концентрацією НЧ сірки.

Порівняння спектральних характеристик розчинів 1 і 2 засвідчує суттєвий вплив концентрації кисню в розчині під час синтезу НЧ сірки. Синтез в умовах перегріву та кипіння розчинника з використанням колбонагрівального гнізда за рахунок можливості кращої дифузії забезпечує вищу концентрацію кисню в розчині, і відповідно, сприяє швидшому окисненню полісульфід-іонів до НЧ сірки. Під час синтезу у пробірках, з використанням водяної бані, доступ кисню до всього об'єму досліджуваної системи є обмеженим, внаслідок слабкої дифузії, зумовленої умовами синтезу. Така ситуація сповільнює окиснення наявних в системі полісульфід-іонів до НЧ сірки, що підтверджується слабкою інтенсивністю максимуму ФЛ, проте сприяє зростанню їх концентрації в розчині, що засвідчується значною інтенсивністю максимуму поглинання за довжини хвилі 300 нм.

Висновок про ключову роль кисню підтвердили експериментом в якому одні синтези провели у пробірках, а інші у колбах, в термостатованих умовах. Для цього приготували розчини 3-х різних складів із серії 1 (таблиця 4.3).

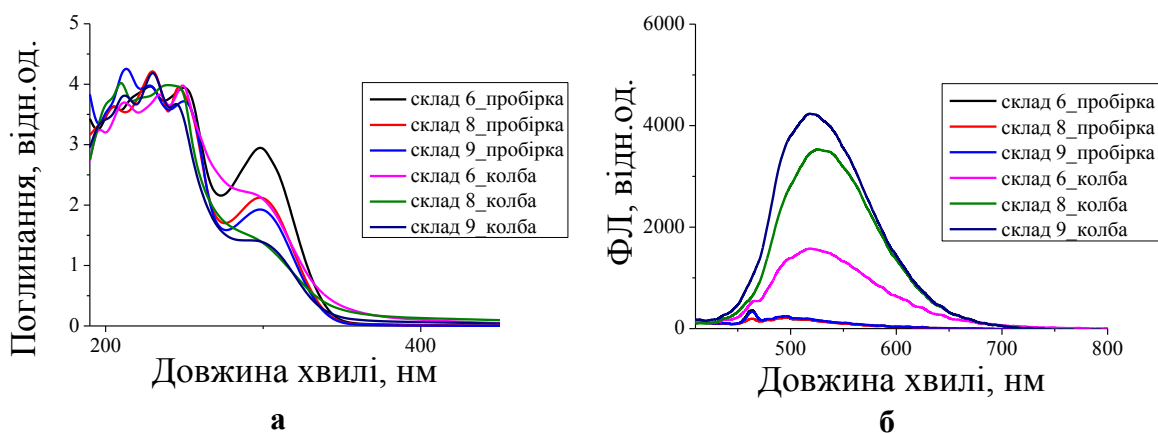
**Таблиця 4.3.**

Об'ємне співвідношення компонентів під час синтезу НЧ сірки (серія 3)

№ п/п	V(L-цис), мл	V(натрій цитрат), мл	V(Na <sub>2</sub> S), мл	V(H <sub>2</sub> O), мл
1.	6	1	1	12
2.	8	1	1	10
3.	9	1	1	9

На рис. 4.7, а і б подано порівняння спектральних характеристик розчинів серії 3 з розчинами відповідного складу серії 1.

Після 8 годин термообробки у пробірках розчинів 3-х складів на спектрах їх поглинання (рис. 4.7, а) спостерігаємо високу інтенсивність за довжини хвилі 300 нм, проте як видно зі спектрів випромінювання (рис. 4.7, б) синтезовані розчини практично не володіють фотолюмінесцентними властивостями.



**Рис. 4.7.** Спектри: а - поглинання та б - ФЛ (за довжини хвилі збудження 405 нм) після 8 год синтезу (розчини без розведення)

Натомість під час синтезу у колбах за цей період часу спостерігаємо наявність тільки легкого «плеча» за довжини хвилі  $\sim 300$  нм (рис. 4.7, а), що підтверджує присутність незначної кількості полісульфід-іонів в розчині, та високу інтенсивність ФЛ (рис. 4.7, б), яка засвідчує присутність НЧ сірки. Вільний об'єм колби містить близько  $0.5 \cdot 10^{-3}$  моль кисню, що є цілком співмірним з кількістю сульфід-іонів в досліджуваних системах. На основі цього можемо стверджувати, що висунута гіпотезу щодо ролі кисню є повністю підтвердженою.

Отже, при проведенні синтезу НЧ сірки необхідно враховувати необхідність забезпечення системи доступом кисню, наявність якого в достатній кількості є визначальним фактором для успішного одержання продукту. Тільки достатня кількість кисню в потрібній системі L-цистеїн – натрій цитрат –  $\text{Na}_2\text{S}$  сприяє утворенню достатньої кількості НЧ сірки з високими ФЛ властивостями.

#### **Висновки до розділу 4**

Проведено дослідження закономірностей хімічної взаємодії у системі L-цистеїн – натрій цитрат –  $\text{Na}_2\text{S}$ . Показано, що в залежності від складу системи хімічна взаємодія між компонентами відбувається по-різному і тільки наявність

усіх компонентів забезпечує утворення люмінесцентних НЧ сірки.

Синтезовані НЧ сірки стабільні протягом щонайменше семи місяців та володіють хорошими ФЛ властивостями з керованим випромінюванням, що залежить від енергії збудження. Зміна довжини хвилі збудження від 300 до 405 нм призводить до батохромного зсуву піку ФЛ від 388 до 515 нм. ТО протягом 8 год сприяє суттєвому зростанню інтенсивності ФЛ одержаних НЧ сірки.

Форма НЧ є квазісферичною з розміром 10-20 нм після 4 год синтезу, але при збільшенні часу ТО до 8 год відбувається збільшення розміру НЧ до 15-45 нм з помітною тенденцією до об'єднання в довгі ланцюги з гідродинамічним діаметром  $72 \pm 10$  нм.

Склад компонентів системи впливає на оптичні властивості одержаних НЧ сірки. Збільшення концентрації L-цистеїну у потрібній системі сприяє зростанню інтенсивності поглинання за довжини хвилі 300 нм, яку пов'язують з присутністю полісульфід-іонів в розчині з подальшим їх окисненням до НЧ сірки. Натомість, збільшення концентрації натрій сульфїду у досліджуваній системі L-цистеїн – натрій цитрат –  $\text{Na}_2\text{S}$ , крім наявності піків в короткохвильовій області, сприяє появі максимумів поглинання в довгохвильовій області спектру в діапазоні 300 – 700 нм, що є свідченням ймовірного утворення полісульфід-іонів вищого складу.

Забезпечення системи доступом кисню в достатній кількості під час синтезу НЧ сірки є необхідною умовою для одержання продукту з хорошими ФЛ властивостями. При цьому є неважливим обраний спосіб синтезу, якщо він дає можливість дотримуватися цієї вимоги.

## ВИСНОВКИ

1. Досліджено вплив вмісту попередників та рН середовища на характер взаємодії в 3-компонентній системі  $\text{MnCl}_2 - \text{Na}_2\text{S} - \text{стабілізатор}$  (L-цистеїн, тіогліколева кислота, натрій цитрат). Встановлено умови утворення НЧ  $\text{MnS}$ , стабілізованих їх молекулами та оцінено межу їх стабілізуючої дії при збільшенні вмісту кристал-формуєчих йонів ( $[\text{Mn}^{2+}] \geq 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ). Оцінена можливість утворення різних за природою продуктів реакції в залежності від рН середовища зокрема  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ . Виявлено що лужне середовище під час синтезу НЧ  $\text{MnS}$  стабілізованих L-цистеїном збільшує інтенсивність фотолюмінесценції.

2. Проведено дослідження взаємозв'язку склад-властивість для водних розчинів сумішей йонів мангану(II) та лігандів (L-цистеїну, тіоглікової кислоти та натрій цитрату) при значеннях рН, близьких до біорелевантних (7,6  $\div$  5,5) і  $\text{pH} \geq 7$ . Методом ізомолярних серій встановлено, що в досліджуваних умовах (за співвідношень 1:9 та 9:1) не утворюються стійкі комплексні сполуки.

3. Встановлено, що зростання координаційного числа досліджуваних стабілізуючих агентів з 2 до 6 не впливає на вигляд спектральних кривих поглинання при співвідношенні  $[\text{Mn}^{2+}]:[\text{S}^{2-}] = 1:1$ , але за співвідношення компонентів системи  $[\text{Mn}^{2+}]:[\text{S}^{2-}] = 1:2$ , відмічено помітний спектральний зсув у довгохвильову область, що підтверджує домінуючий вплив концентрації аніону  $\text{S}^{2-}$  на швидкість зародкоутворення та ріст НЧ  $\text{MnS}$ . При збільшенні концентрації йонів мангану та сульфід-іонів з 0,005М до 0,05М незважаючи на збереження співвідношення  $\text{MnS}$ : стабілізатор, відбувається швидка коагуляція частинок і випадання рожевого осаду  $\text{MnS}$ . Такий ефект пояснюється нестабільністю комплексів мангану зі стабілізуючими агентами.

4. На стадії утворення комплексу  $[\text{Mn}(\text{Ligand})_n]^{n+}$  за  $\text{pH} \geq 9$  із SH-вмісними стабілізаторами, на відміну від цитратів, спостерігається поява нових піків у спектрах поглинання за довжин 320 нм (для L-цис ) і 295 нм (для ТГК), що може бути підтвердженням утворення відповідних комплексів. Аналіз

спектрів поглинання продуктів взаємодії з сульфід йонами за різних рН свідчить, що завдяки малій стійкості комплексів, ефективні радіуси одержаних НЧ MnS стабілізованих L-цис і ТГК практично однакові (3-5 нм), а стабілізованих цитрат-іоном менші (2-3 нм).

5. Встановлено що синтез наночастинок MnS в етиленгліколі за температури понад 353 К сприяє утворенню НЧ MnS з незначним розкидом за розміром та високими ФЛ властивостями. Схожого ефекту можна досягти післясинтезовою термообробкою за температур  $\geq 373$  К для НЧ MnS синтезованих і за нижчих температур.

6. Проведено дослідження закономірностей хімічної взаємодії у системі L-цистеїн – натрій цитрат –  $\text{Na}_2\text{S}$ . Показано, що в залежності від складу системи хімічна взаємодія між компонентами відбувається по-різному і тільки наявність усіх компонентів забезпечує утворення люмінесцентних НЧ сірки. Синтезовані НЧ стабільні протягом щонайменше семи місяців та володіють хорошими фотолюмінесцентними властивостями з керованим випромінюванням, що залежить від енергії збудження. Термічна обробка протягом 8 год сприяє суттєвому зростанню інтенсивності ФЛ одержаних НЧ сірки. Форма НЧ є квазісферичною з розміром 10-20 нм після 4 год синтезу, але при збільшенні часу ТО до 8 год відбувається збільшення розміру НЧ до 15-45 нм з помітною тенденцією до об'єднання в довгі ланцюги з гідродинамічним діаметром  $72 \pm 10$  нм.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Yang, X.; Wang, Y.; Wang, K.; Sui, Y.; Zhang, M.; Li, B.; Ma, Y.; Liu, B.; Zou, G.; Zou, B., Polymorphism and formation mechanism of nanobipods in manganese sulfide nanocrystals induced by temperature or pressure. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116* (5), 3292-3297.
2. Wang, X.; Ren, X.; Kahen, K.; Hahn, M. A.; Rajeswaran, M.; Maccagnano-Zacher, S.; Silcox, J.; Cragg, G. E.; Efros, A. L.; Krauss, T. D., Non-blinking semiconductor nanocrystals. *Nature* **2009**, *459* (7247), 686-689.
3. Li, M.; Cushing, S. K.; Wang, Q.; Shi, X.; Hornak, L. A.; Hong, Z.; Wu, N., Size-dependent energy transfer between CdSe/ZnS quantum dots and gold nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2011**, *2* (17), 2125-2129.
4. Murphy, C. J.; Jana, N. R., Controlling the aspect ratio of inorganic nanorods and nanowires. *Advanced Materials* **2002**, *14* (1), 80-82.
5. Joshi, H. M.; Lin, Y. P.; Aslam, M.; Prasad, P.; Schultz-Sikma, E. A.; Edelman, R.; Meade, T.; Dravid, V. P., Effects of shape and size of cobalt ferrite nanostructures on their MRI contrast and thermal activation. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113* (41), 17761-17767.
6. Sui, Y.; Fu, W.; Zeng, Y.; Yang, H.; Zhang, Y.; Chen, H.; Li, Y.; Li, M.; Zou, G., Synthesis of Cu<sub>2</sub>O nanoframes and nanocages by selective oxidative etching at room temperature. *Angewandte Chemie* **2010**, *122* (25), 4378-4381.
7. Peng, Z. A.; Peng, X., Mechanisms of the shape evolution of CdSe nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123* (7), 1389-1395.
8. Guo, M. Y.; Ng, A. M. C.; Liu, F.; Djuricic, A. B.; Chan, W. K.; Su, H.; Wong, K. S., Effect of native defects on photocatalytic properties of ZnO. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115* (22), 11095-11101.
9. Algra, R. E.; Hocevar, M.; Verheijen, M. A.; Zardo, I.; Immink, G. G.; van Enkevort, W. J.; Abstreiter, G.; Kouwenhoven, L. P.; Vlieg, E.; Bakkers, E. P.,

- Crystal structure transfer in core/shell nanowires. *Nano letters* **2011**, *11* (4), 1690-1694.
10. Muthuswamy, E.; Kharel, P. R.; Lawes, G.; Brock, S. L., Control of phase in phosphide nanoparticles produced by metal nanoparticle transformation: Fe<sub>2</sub>P and FeP. *Acs Nano* **2009**, *3* (8), 2383-2393.
  11. Zhang, J.; Shi, R.; Zhang, C.; Li, L.; Mei, J.; Liu, S., Solvothermal synthesis of manganese sulfides and control of their phase and morphology. *Journal of Materials Research* **2018**, *33* (24), 4224-4232.
  12. Hines, M. A.; Scholes, G. D., Colloidal PbS nanocrystals with size- tunable near- infrared emission: observation of post- synthesis self- narrowing of the particle size distribution. *Advanced Materials* **2003**, *15* (21), 1844-1849.
  13. Li, W.-N.; Zhang, L.; Sithambaram, S.; Yuan, J.; Shen, X.-F.; Aindow, M.; Suib, S. L., Shape evolution of single-crystalline Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> using a solvothermal approach. *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111* (40), 14694-14697.
  14. Wang, Y.; Dai, Q.; Yang, X.; Zou, B.; Li, D.; Liu, B.; Hu, M. Z.; Zou, G., A facile approach to PbS nanoflowers and their shape-tunable single crystal hollow nanostructures: Morphology evolution. *CrystEngComm* **2011**, *13* (1), 199-203.
  15. Dick, K. A.; Thelander, C.; Samuelson, L.; Caroff, P., Crystal phase engineering in single InAs nanowires. *Nano letters* **2010**, *10* (9), 3494-3499.
  16. McMahon, M.; Nelmes, R., Observation of a wurtzite form of gallium arsenide. *Physical review letters* **2005**, *95* (21), 215505.
  17. Lin, Y.; Yang, Y.; Ma, H.; Cui, Y.; Mao, W. L., Compressional behavior of bulk and nanorod LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> under nonhydrostatic stress. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115* (20), 9844-9849.
  18. Zhu, H.; Luo, J.; Yang, H.; Liang, J.; Rao, G.; Li, J.; Du, Z., Birnessite-type MnO<sub>2</sub> nanowalls and their magnetic properties. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112* (44), 17089-17094.
  19. Moloto, N. SYNTHESSES, PROPERTIES AND APPLICATIONS OF Mn, Co, Ni AND Cu CHALCOGENIDE. University of the Witwatersrand.



20. Li, X.; Yu, J.; Jaroniec, M., Hierarchical photocatalysts. *Chemical Society Reviews* **2016**, *45* (9), 2603-2636.
21. Gao, M. R.; Jiang, J.; Yu, S. H., Solution- based synthesis and design of late transition metal chalcogenide materials for oxygen reduction reaction (ORR). *Small* **2012**, *8* (1), 13-27.
22. Ma, S.; Deng, Y.; Xie, J.; He, K.; Liu, W.; Chen, X.; Li, X., Noble-metal-free Ni<sub>3</sub>C cocatalysts decorated CdS nanosheets for high-efficiency visible-light-driven photocatalytic H<sub>2</sub> evolution. *Applied Catalysis B: Environmental* **2018**, *227*, 218-228.
23. Qian, J.; Zhao, Z.; Shen, Z.; Zhang, G.; Peng, Z.; Fu, X., A large scale of CuS nano-networks: Catalyst-free morphologically controllable growth and their application as efficient photocatalysts. *Journal of Materials Research* **2015**, *30* (24), 3746-3756.
24. Lai, C.-H.; Lu, M.-Y.; Chen, L.-J., Metal sulfide nanostructures: synthesis, properties and applications in energy conversion and storage. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22* (1), 19-30.
25. Antunez, P. D.; Buckley, J. J.; Brutchey, R. L., Tin and germanium monochalcogenide IV–VI semiconductor nanocrystals for use in solar cells. *Nanoscale* **2011**, *3* (6), 2399-2411.
26. Yuan, M.; Mitzi, D. B., Solvent properties of hydrazine in the preparation of metal chalcogenide bulk materials and films. *Dalton Transactions* **2009**, (31), 6078-6088.
27. Chen, M.; Ye, C.; Zhou, S.; Wu, L., Recent advances in applications and performance of inorganic hollow spheres in devices. *Advanced Materials* **2013**, *25* (37), 5343-5351.
28. Пилипко, В.; Крупко, О.; Щербак, Л., Оптичні властивості водних розчинів комплексів мангану (II) з L-цистеїном, тіогліколевою кислотою та цитратіоном. *Науковий вісник Чернівецького університету. Хімія* **2019**, *818*, 42-51.

29. Karaderi, S.; BİLGİÇ ALKAYA, D.; Kurt Cücü, A., The Determination of The Stability Constants of Mixed Ligand Complexes of Creatinine-L-Cysteine and Creatinine-L-Cysteine Hydrochloride With Co (Ii), Cd (Ii), Zn (Ii), Mn (Ii): Using Potentiometric Method. *Turkish Journal of Pharmaceutical Sciences* **2014**, *11* (1).
30. Matzapetakis, M.; Karligiano, N.; Bino, A.; Dakanali, M.; Raptopoulou, C.; Tangoulis, V.; Terzis, A.; Giapintzakis, J.; Salifoglou, A., Manganese citrate chemistry: syntheses, spectroscopic studies, and structural characterizations of novel mononuclear, water-soluble manganese citrate complexes. *Inorganic Chemistry* **2000**, *39* (18), 4044-4051.
31. Deng, Y.-F.; Zhou, Z.-H., Manganese citrate complexes: syntheses, crystal structures and thermal properties. *Journal of Coordination Chemistry* **2009**, *62* (5), 778-788.
32. Кочеткова, Н.; Шапошников, А.; Хмыров, А.; Шенцева, Е.; Закирова, Л., Исследование структуры цитратов цинка, кобальта, марганца, закисного железа методом инфракрасной спектроскопии. *Региональные геосистемы* **2009**, *8* (3 (58)).
33. Berthon, G., Critical evaluation of the stability constants of metal complexes of amino acids with polar side chains (Technical Report). *Pure and applied chemistry* **1995**, *67* (7), 1117-1240.
34. Csendes, Z.; Varga, G.; Nagy, N. V.; Bajnóczi, É. G.; Sipiczki, M.; Carlson, S.; Canton, S. E.; Metzinger, A.; Galbács, G.; Sipos, P., Synthesis, structural characterisation, and catalytic activity of Mn (II)-protected amino acid complexes covalently immobilised on chloropropylated silica gel. *Catalysis Today* **2015**, *241*, 264-269.
35. 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 Research Letters* **2016**, *11*, 1-10.

36. Qi, K.; Selvaraj, R.; Al Fahdi, T.; Al-Kindy, S.; Kim, Y.; Tai, C.-W.; Sillanpää, M., Hierarchical  $\alpha$ -MnS microspheres: Solvothermal synthesis and growth mechanism. *Materials Letters* **2016**, *166*, 116-120.
37. Танасюк, Д. А.; Ермаков, В. И., Оптические спектры водных растворов хлоридов K, Mg, Ca, Mn. *Успехи в химии и химической технологии* **2013**, *27* (6 (146)), 55-58.
38. Ghiamati, E.; Sheikhani, F.; Farrokhi, A., Potentiometric and Thermodynamic Studies of Some Metal–Cysteine Complexes. *Journal of the Chinese Chemical Society* **2018**, *65* (2), 217-224.
39. Boggess, R. K.; Absher, J. R.; Morelen, S.; Taylor, L.; Hughes, J. W., Interaction of manganese (II) and amino acids with emphasis on cysteine and penicillamine (. beta.,. beta.-dimethylcysteine). *Inorganic Chemistry* **1983**, *22* (9), 1273-1279.
40. Leussing, D., The Stabilities and Absorption Spectra of Complexes of Some Divalent Metal Ions of the First Transition Series with the Thioglycolate Ion<sup>1</sup>. *Journal of the American Chemical Society* **1958**, *80* (16), 4180-4183.
41. Wang, W.; Zhang, X.; Chen, F.; Ma, C.; Chen, C.; Liu, Q.; Liao, D.; Li, L., Homo- and hetero-metallic manganese citrate complexes: Syntheses, crystal structures and magnetic properties. *Polyhedron* **2005**, *24* (13), 1656-1668.
42. Wyrzykowski, D.; Chmurzyński, L., Thermodynamics of citrate complexation with Mn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> ions. *Journal of thermal analysis and calorimetry* **2010**, *102* (1), 61-64.
43. Bastug, A. S.; Gokturk, S.; Sismanoglu, T., 1: 1 Binary complexes of citric acid with some metal ions: Stability and thermodynamic parameters. *Reviews in Inorganic Chemistry* **2007**, *27* (1), 53-65.
44. Krukowski, S.; Karasiewicz, M.; Kolodziejki, W., Convenient UV-spectrophotometric determination of citrates in aqueous solutions with applications in the pharmaceutical analysis of oral electrolyte formulations. *Journal of food and drug analysis* **2017**, *25* (3), 717-722.

45. Pylypko, V.; Fochuk, P., Взаємодія компонентів у системі  $\text{MnCl}_2\text{-Na}_2\text{S-L}$ -цистеїн. *вісник Львівського університету. Серія хімічна* **2022**, *1* (63).
46. Sillen, L. G., Stability constants of metal-ion complexes. *Special publication* **1971**.
47. Pylypko, V.; Krupko, O.; Fochuk, P., Influence of various capping agents on optical properties and stability of MnS nanoparticles. *Physics and Chemistry of Solid State* **2022**, *23* (4), 678-685.
48. Lide, D. R., *CRC handbook of chemistry and physics*. CRC press: 2004; Vol. 85.
49. Lu, J.; Qi, P.; Peng, Y.; Meng, Z.; Yang, Z.; Yu, W.; Qian, Y., Metastable MnS crystallites through solvothermal synthesis. *Chemistry of materials* **2001**, *13* (6), 2169-2172.
50. Zumdahl, S. S.; Zumdahl, S. A., *Chemistry—6 th Edition* Houghton Mifflin. *Boston, Massachusetts* **2006**.
51. SenGupta, A. K., *Ion exchange in environmental processes: Fundamentals, applications and sustainable technology*. John Wiley & Sons: 2017.
52. Sankar, K. V.; Senthilkumar, S.; Berchmans, L. J.; Sanjeeviraja, C.; Selvan, R. K., Effect of reaction time on the synthesis and electrochemical properties of  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  nanoparticles by microwave assisted reflux method. *Applied surface science* **2012**, *259*, 624-630.
53. Shaker, K. S.; AbdAlsalm, A. H., Synthesis and characterization nano structure of  $\text{MnO}_2$  via chemical method. *Engineering and Technology Journal* **2018**, *36* (9), 946-950.
54. Pinto, G.; Agnihotri, A., Synthesis, characterization and study of antimicrobial activity of amino functionalized manganese oxide nanoparticles. *J. Appl. Chem* **2019**, *8* (2), 598-605.
55. Ferretti, A. M.; Mondini, S.; Ponti, A., Manganese Sulfide (MnS) Nanocrystals: Synthesis, Properties, and Applications. *Advances in colloid science* **2016**, 121-123.
56. He, T.; Qin, X.; Jiang, C.; Jiang, D.; Lei, S.; Lin, J.; Zhu, W.-G.; Qu, J.; Huang, P., Tumor pH-responsive metastable-phase manganese sulfide nanotheranostics

- for traceable hydrogen sulfide gas therapy primed chemodynamic therapy. *Theranostics* **2020**, *10* (6), 2453.
57. Tian, Q.; Tang, M.; Jiang, F.; Liu, Y.; Wu, J.; Zou, R.; Sun, Y.; Chen, Z.; Li, R.; Hu, J., Large-scaled star-shaped  $\alpha$ -MnS nanocrystals with novel magnetic properties. *Chemical Communications* **2011**, *47* (28), 8100-8102.
58. Puglisi, A.; Mondini, S.; Cenedese, S.; Ferretti, A. M.; Santo, N.; Ponti, A., Monodisperse octahedral  $\alpha$ -MnS and MnO nanoparticles by the decomposition of manganese oleate in the presence of sulfur. *Chemistry of Materials* **2010**, *22* (9), 2804-2813.
59. Zhang, X. V.; Martin, S. T.; Friend, C. M.; Schoonen, M. A.; Holland, H. D., Mineral-assisted pathways in prebiotic synthesis: Photoelectrochemical reduction of carbon (+ IV) by manganese sulfide. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126* (36), 11247-11253.
60. Shankar, S.; Jaiswal, L.; Rhim, J.-W., New insight into sulfur nanoparticles: Synthesis and applications. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* **2021**, *51* (20), 2329-2356.
61. Xie, X.-Y.; Zheng, W.-J.; Bai, Y.; Liu, J., Cystine modified nano-sulfur and its spectral properties. *Materials letters* **2009**, *63* (16), 1374-1376.
62. Chaudhuri, R. G.; Paria, S., Synthesis of sulfur nanoparticles in aqueous surfactant solutions. *Journal of colloid and interface science* **2010**, *343* (2), 439-446.
63. Guo, Y.; Zhao, J.; Yang, S.; Yu, K.; Wang, Z.; Zhang, H., Preparation and characterization of monoclinic sulfur nanoparticles by water-in-oil microemulsions technique. *Powder technology* **2006**, *162* (2), 83-86.
64. Deshpande, A. S.; Khomane, R. B.; Vaidya, B. K.; Joshi, R. M.; Harle, A. S.; Kulkarni, B. D., Sulfur nanoparticles synthesis and characterization from H<sub>2</sub>S gas, using novel biodegradable iron chelates in W/O microemulsion. *Nanoscale Research Letters* **2008**, *3*, 221-229.

65. Shamsipur, M.; Pourmortazavi, S. M.; Roushani, M.; Kohsari, I.; Hajimirsadeghi, S. S., Novel approach for electrochemical preparation of sulfur nanoparticles. *Microchimica Acta* **2011**, *173*, 445-451.
66. Cheng, X. Z.; Cheng, K.; Liu, J.; Sun, X. F. In *Synthesis and characterizations of nanoparticle sulfur using eggshell membrane as template*, Materials Science Forum, Trans Tech Publ: 2011; pp 279-282.
67. M Awwad, A.; M Salem, N.; O Abdeen, A., Noval approach for synthesis sulfur (S-NPs) nanoparticles using Albizia julibrissin fruits extract. *Advanced Materials Letters* **2015**, *6* (5), 432-435.
68. Javan Kouzegaran, V.; Farhadi, K., Green synthesis of Sulphur Nanoparticles assisted by a herbal surfactant in aqueous solutions. *Micro & Nano Letters* **2017**, *12* (5), 329-334.
69. Paralikar, P.; Rai, M., Bio-inspired synthesis of sulphur nanoparticles using leaf extract of four medicinal plants with special reference to their antibacterial activity. *IET Nanobiotechnology* **2018**, *12* (1), 25-31.
70. Salem, N. M.; Albanna, L. S.; Awwad, A. M.; Ibrahim, Q. M.; Abdeen, A. O., Green synthesis of nano-sized sulfur and its effect on plant growth. *J Agric Sci* **2015**, *8* (1), 188.
71. Li, S.; Chen, D.; Zheng, F.; Zhou, H.; Jiang, S.; Wu, Y., Water soluble and lowly toxic sulphur quantum dots. *Advanced Functional Materials* **2014**, *24* (45), 7133-7138.
72. Shen, L.; Wang, H.; Liu, S.; Bai, Z.; Zhang, S.; Zhang, X.; Zhang, C., Assembling of sulfur quantum dots in fission of sublimed sulfur. *Journal of the American Chemical Society* **2018**, *140* (25), 7878-7884.
73. Wang, H.; Wang, Z.; Xiong, Y.; Kershaw, S. V.; Li, T.; Wang, Y.; Zhai, Y.; Rogach, A. L., Hydrogen peroxide assisted synthesis of highly luminescent sulfur quantum dots. *Angewandte Chemie* **2019**, *131* (21), 7114-7118.
74. Song, Y.; Tan, J.; Wang, G.; Gao, P.; Lei, J.; Zhou, L., Oxygen accelerated scalable synthesis of highly fluorescent sulfur quantum dots. *Chemical Science* **2020**, *11* (3), 772-777.

75. Zhang, C.; Zhang, P.; Ji, X.; Wang, H.; Kuang, H.; Cao, W.; Pan, M.; Shi, Y.-e.; Wang, Z., Ultrasonication-promoted synthesis of luminescent sulfur nano-dots for cellular imaging applications. *Chemical Communications* **2019**, *55* (86), 13004-13007.
76. Xiao, L.; Du, Q.; Huang, Y.; Wang, L.; Cheng, S.; Wang, Z.; Wong, T. N.; Yeow, E. K. L.; Sun, H., Rapid synthesis of sulfur nanodots by one-step hydrothermal reaction for luminescence-based applications. *ACS Applied Nano Materials* **2019**, *2* (10), 6622-6628.
77. Liu, S.; Wang, H.; Feng, A.; Chang, J.; Zhang, C.; Shi, Y.-e.; Zhai, Y.; Biju, V.; Wang, Z., Photoluminescence investigations of sulfur quantum dots synthesized by a bubbling-assisted strategy. *Nanoscale advances* **2021**, *3* (14), 4271-4275.
78. Gao, P.; Wang, G.; Zhou, L., Luminescent sulfur quantum dots: Synthesis, properties and potential applications. *ChemPhotoChem* **2020**, *4* (11), 5235-5244.
79. Sheng, Y.; Huang, Z.; Zhong, Q.; Deng, H.; Lai, M.; Yang, Y.; Chen, W.; Xia, X.; Peng, H., Size-focusing results in highly photoluminescent sulfur quantum dots with a stable emission wavelength. *Nanoscale* **2021**, *13* (4), 2519-2526.
80. Ning, K.; Sun, Y.; Liu, J.; Fu, Y.; Ye, K.; Liang, J.; Wu, Y., Research Update of Emergent Sulfur Quantum Dots in Synthesis and Sensing/Bioimaging Applications. *Molecules* **2022**, *27* (9), 2822.
81. Pylypko, V.; Fochuk, P., Obtaining of Luminescent Sulfur Nanoparticles in the L-Cysteine–Citrate–Sodium Sulfide System. *Theoretical and Experimental Chemistry* **2023**, 1-6.
82. Ge, J.; Li, Y., Controllable CVD route to CoS and MnS single-crystal nanowires. *Chemical communications* **2003**, (19), 2498-2499.
83. Mu, J.; Gu, Z.; Wang, L.; Zhang, Z.; Sun, H.; Kang, S.-Z., Phase and shape controlling of MnS nanocrystals in the solvothermal process. *Journal of Nanoparticle Research* **2008**, *10*, 197-201.
84. Zhao, P.; Zeng, Q.; He, X.; Tang, H.; Huang, K., Preparation of  $\gamma$ -MnS hollow spheres consisting of cones by a hydrothermal method. *Journal of crystal growth* **2008**, *310* (18), 4268-4272.

85. Qi, K.; Selvaraj, R.; Jeong, U.; Al-Kindy, S. M.; Sillanpää, M.; Kim, Y.; Tai, C.-w., Hierarchical-like multipod  $\gamma$ -MnS microcrystals: solvothermal synthesis, characterization and growth mechanism. *RSC Advances* **2015**, 5 (13), 9618-9620.
86. Chaki, S.; Deshpande, M.; Tailor, J.; Mahato, K.; Chaudhary, M., Wet chemical synthesis and characterization of MnS nanoparticles. *Advanced Materials Research* **2012**, 584, 243-247.
87. Qi, K.; Wang, Y.-Q.; Rengaraj, S.; Al Wahaibi, B.; Jahangir, A. M., MnS spheres: Shape-controlled synthesis and its magnetic properties. *Materials Chemistry and Physics* **2017**, 193, 177-181.
88. Veeramanikandasamy, T.; Rajendran, K.; Sambath, K., Influence of Mn/S molar ratio on the microstructure and optical properties of MnS nanocrystals synthesized by wet chemical technique. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **2014**, 25, 3383-3388.
89. Pnjr, M.; Anandb, K.; Sonti, D. V. K.; Kannana, V. In *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. **2011**.
90. Shabna, S., Synthesis, confirmation and charaterization of MnS nanocomposites. *Int J Sci Res* **2017**, 6, 910-912.
91. Edrissi, M.; Soleymani, M., Stearoyl Piperidinium Chloride and Palmitoyl Piperidinium Chloride Surfactants: Synthesis, Characterization and Application as Capping Agent in the Microemulsion Synthesis of MnS Nanoparticles. *Tenside Surfactants Detergents* **2012**, 49 (4), 335-339.
92. Michel, F.; Schoonen, M.; Zhang, X.; Martin, S.; Parise, J., Hydrothermal synthesis of pure  $\alpha$ -phase manganese (II) sulfide without the use of organic reagents. *Chemistry of materials* **2006**, 18 (7), 1726-1736.
93. da Silva, M. A. R.; da Silva, M. D. M. R.; Bernardo, M. M.; Santos, L. M., Thermochemistry of some metallic amino acid complexes: Part 1. Copper (II) complexes. *Thermochimica Acta* **1992**, 205, 99-113.



94. Zuo, F.; Zhang, B.; Tang, X.; Xie, Y., Porous metastable  $\gamma$ -MnS networks: biomolecule-assisted synthesis and optical properties. *Nanotechnology* **2007**, *18* (21), 215608.
95. Zhang, B.; Ye, X.; Hou, W.; Zhao, Y.; Xie, Y., Biomolecule-assisted synthesis and electrochemical hydrogen storage of Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> flowerlike patterns with well-aligned nanorods. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110* (18), 8978-8985.
96. Chen, X.; Zhang, X.; Shi, C.; Li, X.; Qian, Y., A simple biomolecule-assisted hydrothermal approach to antimony sulfide nanowires. *Solid state communications* **2005**, *134* (9), 613-615.
97. Zhang, B.; Ye, X.; Dai, W.; Hou, W.; Xie, Y., Biomolecule- Assisted Synthesis and Electrochemical Hydrogen Storage of Porous Spongelike Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> Nanostructures Grown Directly on Nickel Foils. *Chemistry—A European Journal* **2006**, *12* (8), 2337-2342.
98. Jiang, J.; Yu, R.; Zhu, J.; Yi, R.; Qiu, G.; He, Y.; Liu, X., Shape-controlled synthesis and properties of manganese sulfide microcrystals via a biomolecule-assisted hydrothermal process. *Materials Chemistry and Physics* **2009**, *115* (2-3), 502-506.
99. Burford, N.; Eelman, M. D.; Mahony, D. E.; Morash, M., Definitive identification of cysteine and glutathione complexes of bismuth by mass spectrometry: assessing the biochemical fate of bismuth pharmaceutical agents. *Chemical communications* **2003**, (1), 146-147.
100. Chu, Y.; Hu, J.; Yang, W.; Wang, C.; Zhang, J. Z., Growth and characterization of highly branched nanostructures of magnetic nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110* (7), 3135-3139.
101. Klokkenburg, M.; Vonk, C.; Claesson, E. M.; Meeldijk, J. D.; Ern , B. H.; Philipse, A. P., Direct imaging of zero-field dipolar structures in colloidal dispersions of synthetic magnetite. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126* (51), 16706-16707.

102. Butter, K.; Bomans, P.; Frederik, P.; Vroege, G.; Philipse, A., Direct observation of dipolar chains in iron ferrofluids by cryogenic electron microscopy. *Nature materials* **2003**, *2* (2), 88-91.
103. Kudera, S.; Carbone, L.; Casula, M. F.; Cingolani, R.; Falqui, A.; Snoeck, E.; Parak, W. J.; Manna, L., Selective growth of PbSe on one or both tips of colloidal semiconductor nanorods. *Nano Letters* **2005**, *5* (3), 445-449.
104. Peng, X.; Manna, L.; Yang, W.; Wickham, J.; Scher, E.; Kadavanich, A.; Alivisatos, A. P., Shape control of CdSe nanocrystals. *Nature* **2000**, *404* (6773), 59-61.
105. Liu, M.; Shan, N.; Chen, L.; Li, X.; Li, B.; You, W., A mild l-cystine-assisted hydrothermal route to metastable  $\gamma$ -MnS multipods. *Applied surface science* **2012**, *258* (20), 7922-7927.
106. Ma, W.; Chen, G.; Zhang, D.; Zhou, K.; Qiu, G.; Liu, X., Biomolecule-assisted hydrothermal synthesis and properties of manganese sulfide hollow microspheres. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2012**, *73* (11), 1385-1389.
107. Zhu, H.; Wang, X.; Yang, F.; Yang, X., Template-free, surfactantless route to fabricate In (OH) 3 monocryalline nanoarchitectures and their conversion to In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Crystal Growth and Design* **2008**, *8* (3), 950-956.
108. Zhu, H.; Wang, X.; Yang, W.; Yang, F.; Yang, X., Indium sulfide microflowers: Fabrication and optical properties. *Materials Research Bulletin* **2009**, *44* (10), 2033-2039.
109. Liu, T.; Li, Y.; Yin, J.; Li, J.; Wu, H., Hydrothermal synthesis of uniform urchin-like  $\gamma$ -MnS architectures and their photocatalytic properties. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **2020**, *116*, 113711.
110. Chen, D.; Quan, H.; Wang, G. S.; Guo, L., Hollow  $\alpha$ - MnS spheres and their hybrids with reduced graphene oxide: synthesis, microwave absorption, and lithium storage properties. *ChemPlusChem* **2013**, *78* (8), 843-851.
111. Chen, T.-W.; Rajaji, U.; Chen, S.-M.; Li, Y.-L.; Ramalingam, R. J., Ultrasound-assisted synthesis of  $\alpha$ -MnS (alabandite) nanoparticles decorated reduced

- graphene oxide hybrids: enhanced electrocatalyst for electrochemical detection of Parkinson's disease biomarker. *Ultrasonics Sonochemistry* **2019**, *56*, 378-385.
112. Vossmeier, T.; Katsikas, L.; Giersig, M.; Popovic, I.; Diesner, K.; Chemseddine, A.; Eychmüller, A.; Weller, H., CdS nanoclusters: synthesis, characterization, size dependent oscillator strength, temperature shift of the excitonic transition energy, and reversible absorbance shift. *The Journal of Physical Chemistry* **1994**, *98* (31), 7665-7673.
113. Rogach, A. L.; Kornowski, A.; Gao, M.; Eychmüller, A.; Weller, H., Synthesis and characterization of a size series of extremely small thiol-stabilized CdSe nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103* (16), 3065-3069.
114. Rogach, A.; Katsikas, L.; Kornowski, A.; Su, D.; Eychmüller, A.; Weller, H., Synthesis and characterization of thiol- stabilized CdTe nanocrystals. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1996**, *100* (11), 1772-1778.
115. Rogach, A.; Katsikas, L.; Kornowski, A.; Su, D.; Eychmüller, A.; Weller, H., Synthesis, morphology and optical properties of thiol- stabilized CdTe nanoclusters in aqueous solution. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1997**, *101* (11), 1668-1670.
116. Gao, M.; Kirstein, S.; Möhwald, H.; Rogach, A. L.; Kornowski, A.; Eychmüller, A.; Weller, H., Strongly photoluminescent CdTe nanocrystals by proper surface modification. *The Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102* (43), 8360-8363.
117. Rogach, A.; Kershaw, S. V.; Burt, M.; Harrison, M. T.; Kornowski, A.; Eychmüller, A.; Weller, H., Colloidally prepared HgTe nanocrystals with strong room- temperature infrared luminescence. *Advanced Materials* **1999**, *11* (7), 552-555.
118. Kershaw, S. V.; Burt, M.; Harrison, M.; Rogach, A.; Weller, H.; Eychmüller, A., Colloidal CdTe/HgTe quantum dots with high photoluminescence quantum efficiency at room temperature. *Applied Physics Letters* **1999**, *75* (12), 1694-1696.
119. Murray, C.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G., Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E= sulfur, selenium, tellurium) semiconductor

- nanocrystallites. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115* (19), 8706-8715.
120. Micic, O. I.; Curtis, C. J.; Jones, K. M.; Sprague, J. R.; Nozik, A. J., Synthesis and characterization of InP quantum dots. *The Journal of Physical Chemistry* **1994**, *98* (19), 4966-4969.
121. Chemseddine, A.; Weller, H., Highly monodisperse quantum sized CdS particles by size selective precipitation. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1993**, *97* (4), 636-638.
122. Eychmüller, A.; Rogach, A. L., Chemistry and photophysics of thiol-stabilized II-VI semiconductor nanocrystals. *Pure and Applied Chemistry* **2000**, *72* (1-2), 179-188.
123. Aldana, J.; Wang, Y. A.; Peng, X., Photochemical instability of CdSe nanocrystals coated by hydrophilic thiols. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123* (36), 8844-8850.
124. Gaponik, N.; Talapin, D. V.; Rogach, A. L.; Hoppe, K.; Shevchenko, E. V.; Kornowski, A.; Eychmüller, A.; Weller, H., Thiol-capping of CdTe nanocrystals: an alternative to organometallic synthetic routes. *The Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106* (29), 7177-7185.
125. Gou, X.; Peng, S.; Zhang, L.; Shi, Y.; Chen, J.; Shen, P., Thioglycolic acid-assisted solvothermal synthesis of CuInS<sub>2</sub> with controllable microstructures. *Chemistry letters* **2006**, *35* (9), 1050-1051.
126. Salavati-Niasari, M.; Loghman-Estarki, M. R.; Davar, F., Controllable synthesis of nanocrystalline CdS with different morphologies by hydrothermal process in the presence of thioglycolic acid. *Chemical Engineering Journal* **2008**, *145* (2), 346-350.
127. Salavati-Niasari, M.; Ghanbari, D.; Davar, F., Synthesis of different morphologies of bismuth sulfide nanostructures via hydrothermal process in the presence of thioglycolic acid. *Journal of Alloys and Compounds* **2009**, *488* (1), 442-447.

128. Zhang, W.; Lee, H.-R., Synthesis and optical property of water-soluble ZnS: Cu quantum dots by use of thioglycolic acid. *Applied Optics* **2010**, *49* (14), 2566-2570.
129. Tang, Z.; Kotov, N. A.; Giersig, M., Spontaneous organization of single CdTe nanoparticles into luminescent nanowires. *Science* **2002**, *297* (5579), 237-240.
130. Tang, Z.; Ozturk, B.; Wang, Y.; Kotov, N. A., Simple preparation strategy and one-dimensional energy transfer in CdTe nanoparticle chains. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108* (22), 6927-6931.
131. Tang, Z.; Zhang, Z.; Wang, Y.; Glotzer, S. C.; Kotov, N. A., Self-assembly of CdTe nanocrystals into free-floating sheets. *Science* **2006**, *314* (5797), 274-278.
132. Biswas, S.; Kar, S.; Chaudhuri, S., Thioglycolic acid (TGA) assisted hydrothermal synthesis of SnS nanorods and nanosheets. *Applied surface science* **2007**, *253* (23), 9259-9266.
133. Salavati-Niasari, M.; Loghman-Estarki, M. R.; Davar, F., Controllable synthesis of wurtzite ZnS nanorods through simple hydrothermal method in the presence of thioglycolic acid. *Journal of Alloys and compounds* **2009**, *475* (1-2), 782-788.
134. Salavati-Niasari, M.; Davar, F.; Loghman-Estarki, M. R., Controllable synthesis of thioglycolic acid capped ZnS (Pn) 0.5 nanotubes via simple aqueous solution route at low temperatures and conversion to wurtzite ZnS nanorods via thermal decompose of precursor. *Journal of alloys and compounds* **2010**, *494* (1-2), 199-204.
135. Edsall, J.; Wyman, J., Carbon dioxide and carbonic acid. *Biophysical chemistry* **1958**, *1*, 550-590.
136. Attar, A. R.; Blumling, D. E.; Knappenberger, K. L., Photodissociation of thioglycolic acid studied by femtosecond time-resolved transient absorption spectroscopy. *The Journal of Chemical Physics* **2011**, *134* (2).
137. Hamilton, E. M. N.; Gropper, S. A. S., *The biochemistry of human nutrition: a desk reference*. West Pub. Co.: 1987.
138. Lippard, S. J.; Berg, J. M., *Principles of bioinorganic chemistry*. University Science Books: 1994.

139. Liang, J.; Madden, M.; Shah, V. K.; Burris, R. H., Citrate substitutes for homocitrate in nitrogenase of a *nifV* mutant of *Klebsiella pneumoniae*. *Biochemistry* **1990**, *29* (37), 8577-8581.
140. Tsaramyrsi, M.; Kaliva, M.; Salifoglou, A.; Raptopoulou, C.; Terzis, A.; Tangoulis, V.; Giapintzakis, J., Vanadium (IV)– citrate complex interconversions in aqueous solutions. A pH-dependent synthetic, structural, spectroscopic, and magnetic study. *Inorganic Chemistry* **2001**, *40* (23), 5772-5779.
141. Liao, J.-H.; Cheng, S.-H.; Su, C.-T., Synthesis, characterization and sorption properties of a porous coordination polymer:  $\text{Co}_3(\text{citrate})_2(4, 4'\text{-bipyridine})_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ . *Inorganic Chemistry Communications* **2002**, *5* (10), 761-764.
142. Tsaramyrsi, M.; Kavousanaki, D.; Raptopoulou, C.; Terzis, A.; Salifoglou, A., Systematic synthesis, structural characterization, and reactivity studies of vanadium (V)–citrate anions  $[\text{VO}_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)]_2^{2-}$ , isolated from aqueous solutions in the presence of different cations. *Inorganica Chimica Acta* **2001**, *320* (1-2), 47-59.
143. Zhou, Z.-H.; Wan, H.-L.; Tsai, K.-R., Syntheses and Spectroscopic and Structural Characterization of Molybdenum (VI) Citrate Monomeric Raceme and Dimer,  $\text{K}_4[\text{MoO}_3(\text{cit})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{K}_4[(\text{MoO}_2)_2\text{O}(\text{Hcit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . *Inorganic Chemistry* **2000**, *39* (1), 59-64.
144. Kakihana, M.; Tada, M.; Shiro, M.; Petrykin, V.; Osada, M.; Nakamura, Y., Structure and Stability of Water Soluble  $(\text{NH}_4)_8[\text{Ti}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_4(\text{O}_2)_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . *Inorganic Chemistry* **2001**, *40* (5), 891-894.
145. Matzapetakis, M.; Kourgiantakis, M.; Dakanali, M.; Raptopoulou, C.; Terzis, A.; Lakatos, A.; Kiss, T.; Banyai, I.; Iordanidis, L.; Mavromoustakos, T., Synthesis, pH-dependent structural characterization, and solution behavior of aqueous aluminum and gallium citrate complexes. *Inorganic Chemistry* **2001**, *40* (8), 1734-1744.
146. Kourgiantakis, M.; Matzapetakis, M.; Raptopoulou, C.; Terzis, A.; Salifoglou, A., Lead–citrate chemistry. Synthesis, spectroscopic and structural studies of a

- novel lead (II)–citrate aqueous complex. *Inorganica Chimica Acta* **2000**, 297 (1-2), 134-138.
147. Murrie, M.; Stoeckli- Evans, H.; Güdel, H. U., Assembly of Ni<sub>7</sub> and Ni<sub>21</sub> molecular clusters by using citric acid. *Angewandte Chemie* **2001**, 113 (10), 2011-2014.
148. Xie, F.-T.; Duan, L.-M.; Chen, X.-Y.; Cheng, P.; Xu, J.-Q.; Ding, H.; Wang, T.-G., Solvothermal synthesis and characterization of 2D to 3D metal-citrate coordination polymer linked by K<sup>+</sup> ions: {K [Mn (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>)(H<sub>2</sub>O)]}<sub>n</sub>. *Inorganic Chemistry Communications* **2005**, 8 (3), 274-277.
149. Strouse, J.; Layten, S. W.; Strouse, C. E., Structural studies of transition metal complexes of triionized and tetraionized citrate. Models for the coordination of the citrate ion to transition metal ions in solution and at the active site of aconitase. *Journal of the American Chemical Society* **1977**, 99 (2), 562-572.
150. Kaliva, M.; Giannadaki, T.; Salifoglou, A.; Raptopoulou, C.; Terzis, A., citrate complex from aqueous solutions. synthetic, structural, spectroscopic, and pH-dependent studies in relevance to aqueous vanadium (V)-citrate speciation. *Inorg. Chem* **2002**, 41 (15), 3850-3858.
151. Shweky, I.; Bino, A.; Goldberg, D. P.; Lippard, S. J., Syntheses, structures, and magnetic properties of two dinuclear iron (III) citrate complexes. *Inorganic Chemistry* **1994**, 33 (23), 5161-5162.
152. Zhang, H.; Zhao, H.; Jiang, Y.-Q.; Hou, S.-Y.; Zhou, Z.-H.; Wan, H.-L., pH-and mol-ratio dependent tungsten (VI)–citrate speciation from aqueous solutions: syntheses, spectroscopic properties and crystal structures. *Inorganica chimica acta* **2003**, 351, 311-318.
153. Meng, J.; Zhao, Y.; Li, Z.; Wang, L.; Tian, Y., Phase transfer preparation of ultrasmall MnS nanocrystals with a high performance MRI contrast agent. *RSC advances* **2016**, 6 (9), 6878-6887.
154. Ren, Y.; Gao, L.; Sun, J.; Liu, Y.; Xie, X., Facile synthesis of gamma-MnS hierarchical nanostructures with high photoluminescence. *Ceramics International* **2012**, 38 (1), 875-881.

155. Ghanbari, B.; Jamali-Sheini, F.; Yousefi, R., Microwave-assisted solvothermal synthesis and optoelectronic properties of  $\gamma$ -MnS nanoparticles. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **2018**, *29*, 10976-10985.
156. Yu, J.; Tang, H., Solvothermal synthesis of novel flower-like manganese sulfide particles. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2008**, *69* (5-6), 1342-1345.
157. Lei, S.; Tang, K.; Yang, Q.; Zheng, H., Solvothermal Synthesis of Metastable  $\gamma$ -MnS Hollow Spheres and Control of Their Phase. Wiley Online Library: 2005.
158. Boyd, D. A., Sulfur and its role in modern materials science. *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55* (50), 15486-15502.
159. Parcell, S., Sulfur in human nutrition and applications in medicine. *Alternative Medicine Review* **2002**, *7* (1), 22-44.
160. Zhang, Y.; Li, K.; Huang, J.; Wang, Y.; Peng, Y.; Li, H.; Wang, J.; Zhao, J., Preparation of monodispersed sulfur nanoparticles-partly reduced graphene oxide-polydopamine composite for superior performance lithium-sulfur battery. *Carbon* **2017**, *114*, 8-14.
161. An, Y.-l.; Nie, F.; Wang, Z.-y.; Zhang, D.-s., Preparation and characterization of realgar nanoparticles and their inhibitory effect on rat glioma cells. *International Journal of Nanomedicine* **2011**, 3187-3194.
162. Roy Choudhury, S.; Roy, S.; Goswami, A.; Basu, S., Polyethylene glycol-stabilized sulphur nanoparticles: an effective antimicrobial agent against multidrug-resistant bacteria. *Journal of antimicrobial chemotherapy* **2012**, *67* (5), 1134-1137.
163. Shankar, S.; Pangeni, R.; Park, J. W.; Rhim, J.-W., Preparation of sulfur nanoparticles and their antibacterial activity and cytotoxic effect. *Materials Science and Engineering: C* **2018**, *92*, 508-517.
164. Shankar, S.; Rhim, J.-W., Preparation of sulfur nanoparticle-incorporated antimicrobial chitosan films. *Food Hydrocolloids* **2018**, *82*, 116-123.
165. Awwad, A. M.; Salem, N. M.; Abdeen, A. O., Phytochemical and spectral studies of synthesis sulfur nanoparticles using *Sophora japonica* pods extract. *Journal: Journal of Advances in Chemistry* **2015**, *11* (3), 3427-3432.



166. Бек, М.; Надьпал, И., *Исследование комплексообразования новейшими методами. 1989.*
167. Gorin, G.; Clary, C., The relative ionizations of the mercapto and amino groups in cysteine. *Archives of Biochemistry and Biophysics* **1960**, *90* (1), 40-45.
168. Hameka, H. F.; Jensen, J. O.; Ong, K. K.; Samuels, A. C.; Vlahacos, C. P., Fluorescence of cysteine and cystine. *The Journal of Physical Chemistry A* **1998**, *102* (2), 361-367.
169. Pylypko V.G. and Shcherbak L.P. Surface stabilization of the MnS nanoparticles. *XVII International Freik conference on physics and technology of thin films and nanosystems: ICPTTFN-XVII: Abstr. Book XVII Intern. Freik confer. on phys. and techn. of thin films and nanosyst., Ivano-Frankivsk, 20-25 May 2019 Ivano-Frankivsk, 2019.* , P. 219.
170. Pylypko V.G., Krupko O. V., and Fochuk P. M. Effect of various capping agents on optical properties and stability of MnS nanoparticles. *XVIII International Freik conference on physics and technology of thin films and nanosystems: ICPTTFN-XVIII: Materials of XVIII Intern. Freik confer. on phys. and techn. of thin films and nanosyst., Ivano-Frankivsk, 11-16 October 2021 Ivano-Frankivsk, 2021*, P. 136.
171. Pylypko V.G., Fochuk P. M. X-ray investigation of MnS nanocrystals. *Analysis of diffraction data in real space (ADD2022), 16-21 October 2022 Grenoble, France.*
172. Pylypko V.G., Fochuk P. M., Interactions in  $\text{MnCl}_2\text{-Na}_2\text{S-L-Cysteine}$ . *XVIII Наукова конференція «Львівські хімічні читання - 2021»: Збірник наукових праць, м. Львів, 31-02 травень-червень 2021 р., 2021.* , С. М1.
173. Wang, Z.; Zhang, C.; Wang, H.; Xiong, Y.; Yang, X.; Shi, Y. e.; Rogach, A. L., Two Step Oxidation Synthesis of Sulfur with a Red Aggregation Induced Emission. *Angewandte Chemie* **2020**, *132* (25), 10083-10088.
174. Misak, A.; Kurakova, L.; Goffa, E.; Brezova, V.; Grman, M.; Ondriasova, E.; Chovanec, M.; Ondrias, K., Sulfide ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) and polysulfide ( $\text{Na}_2\text{S}_2$ ) interacting

- with doxycycline produce/scavenge superoxide and hydroxyl radicals and induce/inhibit DNA cleavage. *Molecules* **2019**, *24* (6), 1148.
175. Liu, D. K.; Chang, S., Kinetic study of the reaction between cystine and sulfide in alkaline solutions. *Canadian journal of chemistry* **1987**, *65* (4), 770-774.
176. Xie, P.; Zhu, Y.; Huang, X.; Gao, G.; Guo, F.; Yang, G., A new near-infrared fluorescent chemodosimeter for discrimination of sulfide from disulfide. *Research on Chemical Intermediates* **2018**, *44*, 2823-2837.
177. Bedoya-Lora, F. E.; Hankin, A.; Kelsall, G. H., In situ determination of polysulfides in alkaline hydrogen sulfide solutions. *Electrochimica Acta* **2019**, *314*, 40-48.
178. Пилипко В. Г., Фочук П. М., Щербак Л. П. Процес синтезу наночастинок сірки у водному середовищі: пат. 150582 Україна: С01В17/05. № u202105918; заявл. 21.10.2021; опубл. 02.03.2022, Бюл. № 9 (кн. 1). 108 с.
179. Pylypko V.G., Krupko O.V., Shcherbak L.P. Synthesis of  $(\text{Zn,Cd})_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  nanoparticles by an ion-exchange reaction. *The International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" (Nano-2018): Abstr. Book of partic. of the Intern. res. and. pract. conf., Kiev, 27-30 August 2018 Kiev, 2018. P. 504.*
180. Пилипко В.Г., Крупко О.В., Щербак Л.П. Модифікація квантових точок сульфідів d-елементів L-цистеїном. *XX Українська конференція з неорганічної хімії: Зб. тез. XX Укр. конф. з неорг. хімії, м. Дніпро, 17-20 вересня 2018 р. Дніпро, 2018. С. 149.*
181. V.M. Sklyarchuk, V.A. Gnatyuk, V.G. Pylypko, and T. Aoki. Schottky Diode Detectors with Low Leakage Current at High Operating Voltage. *The 18<sup>th</sup> International conference on global research and education in engineering for sustainable future inter – Academia 2019: Program and book of abstracts, 4-7 September 2019 Budapest and Balatonfured, Hungary, 2019. P. 15*
182. Pylypko V.G. and Shcherbak L.P. The influence of carboxyl-containing ligands on the preparation and optical properties of MnS nanoparticles. *International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (Nano-*

2020): Abstr. Book of partic. of the Intern. res. and. pract. conf., Lviv, 26-29 August 2020 Lviv, 2020. P. 313.

183. Strebezhev V.M., Fochuk P.M., Maslyanchuk O.L., Yuriychuk I.M., Pylypko V.G., Strebezhev V.V., Nichyi S.V., Bolotnikov A.E., and James R.B. Characterization of laser epitaxial layers and heterostructures on the base of CdTe and  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  crystal. *SPIE Optical "Engineering + Applications: Conference Proceedings of SPIE Vol. 114941E, Hard X-Ray, Gamma-Ray, and Neutron Detector Physics XXII*, San Diego, California United States, 23 - 27 August 2020.

## ДОДАТОК

### Список опублікованих праць за темою дисертації

*Статті у наукових фахових виданнях України:*

1. Пилипко В.Г., Крупко О.В. та Щербак Л.П. Оптичні властивості водних розчинів комплексів Мангану (II) з L-Цистеїном, тіогліколевою кислотою та цитрат-іоном. *Науковий вісник Чернівецького національного університету. Хімія*. 2019. № 818. С. 42-51.
2. Пилипко В. Г., Фочук П.М. Взаємодія компонентів у системі  $MnCl_2-Na_2S-L$ -цистеїн. *Вісник Львівського університету. Серія хімічна*. 2022. № 63. С. 63-73.
3. Пилипко В.Г., Фочук П.М. Одержання люмінесцентних наночастинок сірки в системі L-цистеїн – цитрат – сульфід натрію. *ТЕХ*. 2023. Т. 59. № 2. С. 108-113.

*Статті у наукових фахових виданнях України,*

*які входять до міжнародних наукометричних баз даних:*

4. Pylypko V., Krupko O., Fochuk P. Influence of various capping agents on optical properties and stability of MnS nanoparticles. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2022. 23(4), 678-685.

*Патент на корисну модель:*

Пилипко В. Г., Фочук П. М., Щербак Л. П. Процес синтезу наночастинок сірки у водному середовищі: пат. 150582 Україна: C01B17/05. № u202105918; заявл. 21.10.2021; опубл. 02.03.2022, Бюл. № 9 (кн. 1). 108 с.

*Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:*

1. Pylypko V.G., Krupko O.V., Shcherbak L.P. Synthesis of  $(Zn,Cd)_xMn_{1-x}S$  nanoparticles by an ion-exchange reaction. *The International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (Nano-2018): Abstr. Book of partic. of the Intern. res. and. pract. conf., Kiev, 27-30 August 2018 Kiev, 2018. P. 504.*
2. Пилипко В.Г., Крупко О.В., Щербак Л.П. Модифікація квантових точок

сульфідів d-елементів L-цистеїном. *XX Українська конференція з неорганічної хімії*: Зб. тез. XX Укр. конф. з неорг. хімії, м. Дніпро, 17-20 вересня 2018 р. Дніпро, 2018. С. 149.

3. Pylypko V.G. and Shcherbak L.P. Surface stabilization of the MnS nanoparticles. *XVII International Freik conference on physics and technology of thin films and nanosystems: ICPTTFN-XVII*: Abstr. Book XVII Intern. Freik confer. on phys. and techn. of thin films and nanosyst., Ivano-Frankivsk, 20-25 May 2019 Ivano-Frankivsk, 2019. P. 219.

4. V.M. Sklyarchuk, V.A. Gnatyuk, V.G. Pylypko, and T. Aoki. Schottky Diode Detectors with Low Leakage Current at High Operating Voltage. *The 18<sup>th</sup> International conference on global research and education in engineering for sustainable future inter – Academia 2019*: Program and book of abstracts, 4-7 September 2019 Budapest and Balatonfured, Hungary, 2019. P. 15

5. Pylypko V.G. and Shcherbak L.P. The influence of carboxyl-containing ligands on the preparation and optical properties of MnS nanoparticles. *International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (Nano-2020)*: Abstr. Book of partic. of the Intern. res. and. pract. conf., Lviv, 26-29 August 2020 Lviv, 2020. P. 313.

6. Strebezhev V.M., Fochuk P.M., Maslyanchuk O.L., Yuriychuk I.M., Pylypko V.G., Strebezhev V.V., Nychyi S.V., Bolotnikov A.E., and James R.B. Characterization of laser epitaxial layers and heterostructures on the base of CdTe and Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te crystal. *SPIE Optical “Engineering + Applications: Conference Proceedings of SPIE Vol. 114941E, Hard X-Ray, Gamma-Ray, and Neutron Detector Physics XXII*, San Diego, California United States, 23 - 27 August 2020.

7. Pylypko V.G., Fochuk P.M. Interactions in MnCl<sub>2</sub>–Na<sub>2</sub>S–L-Cysteine. *XVIII Наукова конференція «Львівські хімічні читання - 2021»*: Збірник наукових праць, м. Львів, 31-02 травень-червень 2021 р., 2021. – С. М1.

8. Pylypko V.G., Krupko O.V. and Fochuk P.M. Effect of various capping agents on optical properties and stability of MnS nanoparticles. *XVIII International Freik conference on physics and technology of thin films and nanosystems: ICPTTFN-*

*XVIII*: Materials of XVIII Intern. Freik confer. on phys. and techn. of thin films and nanosyst., Ivano-Frankivsk, 11-16 October 2021 Ivano-Frankivsk, 2021. P. 136.

9. Pylypko V.G., Fochuk P.M. X-ray investigation of MnS nanocrystals. *Analysis of diffraction data in real space (ADD2022)*, 16-21 October 2022 Grenoble, France.