

## ГЕТАСАН И ЕЁ ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЯЕМЫЕ МЕТОДОМ ПОРОШКОВОГО ДИФРАКТОМЕТРА XRD-6100

<sup>1</sup>Абдуллажанова Н.Г., <sup>1,2</sup>Хожиев Ш.Т., <sup>1</sup>Косимов И.О., <sup>2</sup>Холметов Ш.Ш., <sup>2</sup>Курбонов Ж.М.

<sup>1</sup>Институт биоорганической химии им. акад. О.С. Садыкова Академии Наук РУз, г. Ташкент

<sup>2</sup>Ташкентская Медицинская Академия, г.Ташкент, ул.Фароби, 2.

**Аннотация.** Нами был исследован самый перспективный лекарственный препарат гетасан выделяемый из состава растительного сырья. Исследования проводились с помощью рентгеновского порошкового дифрактометра XRD-6100 при комнатной температуре. А также на основе полученных спектрограмм рентгенофазового анализа были определены аморфные и кристаллические фазы данного вещества. По пикам спектрограммы на основе индексов Миллера и межплоскостных расстояний  $d_{hkl}$  показаны комплексные соединения, вновь образующиеся на основе растительного сырья.

**Введение.** В последнее время наблюдается значительный интерес к возобновляемым материалам и экологически чистым ресурсам, таким как биополимеры. В настоящей работе порошковый рентгенофазовый метод анализа использован для изучения структуры, состава, свойств сырьевых материалов и продуктов гетосана. Рентгендифракционный анализ материалов является стандартным методом идентификации фаз и характеристики поликристаллических материалов. В настоящее время синтезированы практически все полимер металл комплексы (ПМК) d-металлов, поиск путей синтеза ПМК природных полисахаридов, в частности, гетосана и выявление их оригинальных свойств привлекает особое внимание. Безусловно, это связано с биологической активностью, не токсичностью, биосовместимостью и биodeградируемостью этого материала. Порошковая рентгеновская дифракция - метод исследования структурных характеристик материала при помощи дифракции рентгеновских лучей (рентгеноструктурный анализ) на порошке или поликристаллическом образце исследуемого материала. Результатом исследования является зависимость интенсивности рассеянного излучения от угла рассеяния. Соответствующий прибор называют порошковым дифрактометром. Преимуществом метода является то, что дебаеграмма для каждого вещества уникальна и позволяет определить вещество даже тогда, когда его структура не известна. Рентгенофазовый метод анализа использовали для изучения структуры, состава, свойств сырьевых материалов и продуктов обжига. С его помощью исследовали минералогический и фазовый составы [5]. Монохроматический пучок рентгеновского излучения направляется на образец исследуемого материала, растертого в порошок. На фотоплёнке, свернутой цилиндром вокруг образца, изображение (дебаеграмма) получается в виде колец. Расстояние между линиями одного и того же кольца на дебаеграмме позволяет найти брэгговские углы отражения. Затем, по формуле Брэгга – Вульфа  $2d \sin\theta = n\lambda$  можно получить отношение  $d/n$  расстояния между отражающими плоскостями к порядку отражения.

Рентгеновский анализ позволяет решать следующие задачи:

Определение качественного состава образца, полуколичественное определение компонентов образца, определение кристаллической структуры вещества. А также прецизионное определение параметров элементарной ячейки, определение расположения атомов в элементарной ячейке (полно профильный анализ - метод Ритвельда), определение размера кристаллитов (области когерентного рассеяния) поликристаллического образца. Исследование текстуры в поликристаллических материалах. Кроме того, исследование фазового состава вещества и изучение диаграмм состояния, оценка размера кристалликов в образце, точное определение констант решетки, коэффициента теплового расширения, анализ минералов. На рис.1. приведена прибор - порошок дифрактометр.

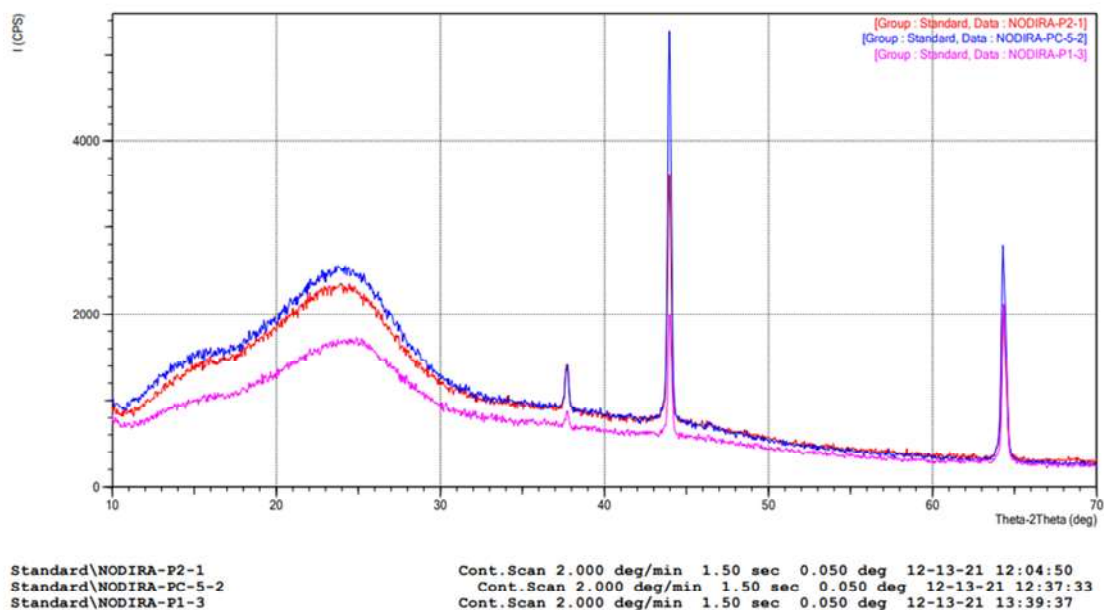


Рис.1. Порошковая рентгеновская дифрактометрия. XRD-6100.

**Результаты и их обсуждение.** Порошковые образцы гетасана были исследованы методами рентгеноструктурного и элементного анализа. Идентификацию образцов проводили на основе дифрактограмм, которые снимали на аппарате XRD-6100 (Shimadzu, Japan), управляемый компьютером. Применяли  $\text{Cu-K}\alpha$ -излучение ( $\beta$ -фильтр, Ni,  $\lambda=1.54178 \text{ \AA}$ , режим тока и напряжения трубки 30 mA, 40 kV) и постоянную скорость вращения детектора 4 град/мин с шагом 0,05 град. ( $\omega/2\theta$ -сцепление), а угол сканирования изменялся от 10 до 80°. Мощность рентгеновского излучения составлял 2 кВт.

Анализ результатов производился с использованием базы данных [6]. Глубина проникновения  $\text{Cu-K}\alpha$  излучения составляет для легких элементов (углерод) порядка 1 мм (980 мкм), для тяжелых элементов (Ag, W) –несколько мкм. Для большей части неорганических веществ, простых соединений,  $\text{Cu-K}\alpha$ -составляет десятки микрон (мкм). Экспериментально обнаружены различные пики в спектрах рентгенофазового анализа (XRD) образца гетасана. На основе данных (XRD) образца гетасана, полученные для образца с различными режимами получения порошка, определены индексы Миллера и параметры решетки.

На рис.2. показаны рентгеновские дифрактограммы для композитов на основе гетосана. На рентгенограммах Ag- и Au-содержащих композитов регистрируются пики на углах рассеяния  $2\theta$  около  $38^\circ$ ,  $44^\circ$ ,  $65^\circ$ ,  $78^\circ$  и  $82^\circ$ , характерные для кристаллографических граней ГЦК решеток металлов Ag (PDF №040783) и Au (PDF4 №040784). Положения рефлексов, соответствующие им кристаллографические индексы и параметры элементарной ячейки для металла были уточнены по методу Ритвельда.



Согласно формуле Шеррера [11] по уширению рефлексов с наибольшей интенсивностью были оценены размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) рентгеновских лучей, соответствующие средним размерам кристаллитов металлов (наночастиц) в композитах. Формула Шеррера, используемая для расчетов:  $d = \beta \lambda / \beta \cos \theta$ , где  $\theta$  – брэгговский угол для дифракционного пика,  $\beta$  – полуширина пика на полувисоте, выраженная в радианах и  $K$  – поправочный коэффициент для учета формы НЧ (принимается равным 0,9 для частиц сферической формы). Следует отметить, что формула Шеррера носит исключительно оценочный характер, поскольку не учитывает деформацию кристаллической решетки и возможные дефекты в реальных системах. Нами были также определены параметры элементарной ячейки для золота и серебра и рассчитанные размеры кристаллитов. Средние размеры кристаллитов Ag и Au находятся в диапазоне от 9 нм до 17 нм, причем меньшими размерами кристаллитов характеризуются НЧ Au. Установлено, что тип используемой полисахаридной матрицы не оказывает значительного влияния на средний размер кристаллитов металла.

Как известно из литературных данных [5,11-12] индексы Миллера применимы во всех сингониях. С увеличением индексом Миллера межплоскостное расстояние уменьшается [7-8]. Степень кристалличности - важный параметр, который показывает относительное содержание

кристаллического материала в полимере и соответственно характеризует его надмолекулярную структуру.

Для расчета степени кристалличности исходных полисахаридных матриц использовали подходы, описанные в работах [11, 12]. Рассчитанные из дифрактограмм индексы кристалличности для хитозана и микрокристаллической целлюлозы составили не более 45 % и 83 % соответственно. Полученные экспериментальные данные хорошо согласуются с данными, полученными другими методами.

Установлено, что НЧ Au и Ag в объеме материалов находятся в неокисленном состоянии, в то время как в приповерхностном слое полисахаридов регистрируется два состояния металла. Первое состояние – неокисленный металл, второе состояние наиболее вероятно может быть приписано взаимодействию поверхности металлических частиц с кислородосодержащими акцепторными группами. Размер кристаллитов в составе композитных материалов, оцененный по уширению пиков согласно формуле Шеррера, составил: 10,5 нм (Au/КолГет) и 20,2 нм (Ag/КолГет). Исследована природа взаимодействия наночастиц металла и полимерной матрицы в полученных металлокомпозитах. Размер кристаллита серебра, определенного из уширения самого интенсивного рефлекса (111) по формуле Шеррера, составляет 25 нм.

**Заключение.** Использован метод Ритвельда [5,11] для уточнения структуры по порошковым данным, полученным с помощью рентгеновского излучения. Определено уменьшение межплоскостного расстояния с увеличением индексов Миллера. Применено индицирование для выявления примесей в образце путем выделения рефлексов, которые не относятся к основному веществу. Проведен элементный анализ в весовых процентах. Впервые определены степени кристалличности и аморфности образца. Вычислены размеры кристаллитов в составе композитных материалов. Оцененный размер кристаллитов по уширению пиков согласно формуле Шеррера, составили: 10,5 нм (Au/КолГет) и 20,2 нм (Ag/КолГет), соответственно.

### Литература (References)

1. Шульга Ю. М., Матюшенко Д. В., Голшев А. А., Шахрай Д. В., Молодец А. М., Кабачков Е. Н., Куркин Е. Н., Домашнев И. А. Письма в ЖТФ. — 2010. — Т. 36, № 26.
2. Скоморохов А. А., Михнев Л. В., Бондаренко Е. А., Чапура О. М., Карачевцев С. М., Фролов Е. Н., Макаров И. В. Вестник Северо-Кавказского федерального университета. — 2016. — № 1 (52), С. 14.
3. Абзов А. М. Рентгенодифракционный анализ поликристаллических веществ на минидифрактометре «Дифрей»: учебное пособие. — Санкт-Петербург, 2008. — 95 с.
4. Khozhiev Sh. T., Kosimov I. O., Gaibnazarov B. B., Bohodirzhonova A. B. Titanium oxide and its features manifested by powder x-ray diffractometry //



Novateur Publications, Pune, Maharashtra, India. — Journal NX: A Multidisciplinary Peer Reviewed Journal. — 2021. — May 25–26. — P. 550.

5. Хожиев Ш. Т., Косимов И. О., Гаибназаров Б. Б. Задачи, решаемые с помощью порошковой дифрактометрии // Сборник материалов II международной научно-теоретической конференции «Актуальные вопросы естественных наук». — Нукус, 2021. — С. 159.

6. Ахметов Т. Г., Порфирьева Р. Т., Гайсин Л. Г. и др. Химическая технология неорганических веществ: в 2 кн. Кн. 1 / Под ред. Т. Г. Ахметова. — М.: Высшая школа, 2002. — 369 с. — ISBN 5-06-004244-8.

7. Некрасов Б. В. Основы общей химии. Т. 1. — 3-е изд., испр. и доп. — М.: Химия, 1973. — 146 с.

8. Юрьев Ю. Н. Свойства тонких пленок оксида титана ( $\text{TiO}_2$ ) и аморфного углерода (a-S), осажденных с помощью дуальной магнетронной распылительной системы: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 01.04.07. — Томск, 2016.

9. Pillet S., Souhassou M., Lecomte C., Schwarz K. et al. Acta Crystallographica. — 2001. — Vol. 57, P. 209.

10. Gutierrez M., Taga A., Johansson B. Physical Review, Serie 3. B— Condensed Matter. — 2001. — Vol. 65.

11. Segal L., Creely J. J., Martin A. E., Conrad C. M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-Ray diffractometer // Textile Research Journal. — 1959. — Vol. 29. — P. 786–794.

12. Patterson A. L. The Scherrer formula for X-ray particle size determination // Physical Review. — 1939. — Vol. 56. — P. 978.