Co^{2+} IONLARI BILAN MODIFIKATSIYALANGAN Fe_3O_4 ASOSIDAGI NANOTUZULISHLI MATERIALLAR SINTEZI VA FIZIK-KIMYOVIY TADQIQOTI

S.A.Yo‘ldosheva
Sh. Rashidov nomidagi Samarqand davlat universiteti, Biokimyo instituti, Samarqand, O‘zbekiston
Z.S.Po‘latova
Sh. Rashidov nomidagi Samarqand davlat universiteti, Biokimyo instituti, Samarqand, O‘zbekiston
I.Abduvaliyev
Zarmed universiteti, Samarqand, O‘zbekiston
Sh.A.Begimqulova
Zarmed universiteti, Samarqand, O‘zbekiston
Sh.E.Mirzayev[1]
Sh. Rashidov nomidagi Samarqand davlat universiteti, Biokimyo instituti, Samarqand, O‘zbekiston
mirzayevsherzodbek877@gmail.com

Annotatsiya. Ushbu ishda kobalt qo‘shilgan Fe_3O_4 nanozarrachalarini sintez qildik va ularning fizik-kimyoviy xossalari Rentgenfazaviy analiz (XRD), Rentgen flurosent spektrometri (XRF) va IQ spektrofotometri yordamida tahlil qilindi. Natijalar shuni ko‘rsatadiki, Co^{2+} ioni bilan modifikatsiyalanagan Fe_3O_4 nanozarrachalari kobalt qo‘shilmagan Fe_3O_4 ga nisbatan sezilarli darajada yaxshilanishini ko‘rsatdi. Biroq, yuqori kobalt konsentratsiyasi gipertermik samaradorlikni pasaytirdi.

Kalit so‘zlar: Fe_3O_4 nanozarracha, modifikatsiyalanagan nanozarracha, gipertermiya, anizotrop, Co^{2+} ion.

Аннотация. В данной работе мы синтезировали наночастицы Fe_3O_4, легированные кобальтом, и проанализировали их физико-химические свойства с использованием Рентгенофазовий анализ (РФА), рентгеновской флуоресцентной спектрометрии (РФА) и ИК-спектрофотометрии. Результаты показывают, что наночастицы Fe_3O_4, модифицированные ионами Co^{2+}, показали значительное улучшение по сравнению с Fe_3O_4 без добавления кобальта. Однако высокие концентратsii кобальта снижали эффективность гипертермии.

Ключевые слова: наночастица Fe_3O_4, модифицированная наночастица, гипертермия, анизотропия, ион Co^{2+}.

ISSN 3030-3907

Annotation In this work, we synthesized cobalt-doped Fe_3O_4 nanoparticles and their physicochemical properties were analyzed by X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence spectrometry (XRF), and FTIR spectrophotometry. The results show that the Co^{2+} ion-modified Fe_3O_4 nanoparticles showed significant improvement compared to the cobalt-free Fe_3O_4. However, high cobalt concentration decreased the hyperthermal efficiency.

Keywords: Fe_3O_4 nanoparticle, modified nanoparticle, hyperthermia, anisotropic, Co^{2+} ion.

KIRISH

So‘nggi o‘n yillikda tadqiqotchilar saraton kassaligiga qarshi davolashning nanotexnologiyaga asoslangan usullarini o‘rganishga e’tibor qaratmoqdalar. Ushbu usullar qatoriga Magnit gipertermiya (MHT), Fototermal terapiya (PTT), Fotodinamik terapiya (PDT) hamda dorilarni bevosita o‘simta hujayralariga etkazish texnologiyalari kiradi. Magnit zarrachalaridan o‘simta to‘qimalarini maqsadli qizdirish uchun foydalanish konsepsiyasi ilk bor 1957-yilda Gilchrist va hamkorlari tomonidan taklif qilingan bo‘lib, ular bir necha mikrometr (μm) o‘lchamdagi zarrachalar yordamida itlarning limfa tugunlarini tanlab qizdirishga erishgan. Nanotexnologiyaning jadal rivojlanishi natijasida o‘lchami bir necha nanometr bo‘lgan Magnit nanozarrachalar (MNP) biotibbiyot sohasida, ayniqsa, Magnit gipetermiya (MHT) terapiyasida aniq va boshqariladigan davolash usuli sifatida istiqbolli vosita sifatida ko‘rilmoqda. MHT jarayonida Magnit nanozarrachalar (MNP) o‘zgaruvchan magnit maydon (AMF) ta’sirida elektromagnit energiyani issiqlik energiyasiga samarali aylantiruvchi transduser sifatida ishlaydi, bu esa saraton hujayralarini nishonli ravishda yo‘q qilish imkonini beradi [1].

ADABIYOTLAR TAHLILI

Turli MNPlar orasida Superparamagnit Temir oksidi nanozarrachalari (SPION) o‘zlarining noyob magnit xususiyatlari, masalan, juda kichik koersivitligi hamda qoldiq magnitlanish xossalari katta qiziqish uyg‘otdi [2,3]. Ushbu noyob magnit xususiyatlari tufayli SPIONlar biotibbiyot sohasida MHT, Magnit-rezonans tomografiya (MRI) va dorilarning nishonlangan etkazib berilishi [4,5] kabi turli amaliyotlarda qo‘llanilmoqda. Temir oksid nanozarrachalari kritik o‘lchamdan kichik bo‘lganda superparamagnit xususiyatini namoyon qiladi. Natijada, ularning koertsiya kuchi va qoldiq magnitlanishi pasayadi. Magnit maydonga ta’sir qilganda, bu nanozarrachalar tezda magnitlanishi mumkin va magnit maydon olib tashlanganidan keyin magnitsizlanish tezda sodir bo‘ladi. Ushbu o‘ziga xos xususiyatlar nanomaterialni klinik qo‘llash uchun idealdir [6]. SPIONlar teskari shpinel tuzilishini qabul qiladilar, Fe^{3+} kationlari A joylarini egallaydi, Fe^{2+} va Fe^{3+}

ISSN 3030-3907

kationlari esa B joylarini egallaydi. Uning xususiyatlarini Mn, Zn yoki Co kabi o‘tish metallari ionlari bilan legirlash orqali o‘zgartirish mumkin, natijada mos ravishda $MnFe_2O_4$, $ZnFe_2O_4$ va $CoFe_2O_4$ hosil bo‘ladi [7-8]. Odatdagi temir ferritlariga nisbatan yuqori gipetermik samaradorlikka ega bo‘lgan kichikroq o‘lchamdagi nanozarrachalarni qo‘llash murakkab muammo hisoblanadi. Bu holat tadqiqotchilar orasida an’anaviy temir oksidlarga muqobil materiallarni izlashda katta e’tibor qozondi. Ushbu muammoni hal qilish strategiyalaridan biri temir oksid asosidagi materiallarning magnit anizotropiyasini boshqarish bo‘lib, bunda ikki valentli temir ionlari kobalt kabi ko‘proq anizotrop kation bilan almashtiriladi [9].

Bundan tashqari, Kobalt (Co) SPIONlarga legirlashda eng istiqbolli materiallardan biri hisoblanadi, chunki Co^{2+} va Fe^{2+} ionlarining ion radiusi o‘xshash bo‘lib, natijada Co^{2+} qisman o‘rnini bosib, $CoFe_2O_4$ hosil qiladi. Garchi uning hajmiy magnitlanish qiymati (Ms) 80 emu/g bo‘lib, Fe_3O_4 ning 89 emu/g ga teng qiymatidan past bo‘lishiga qaramay, ushbu material deyarli 2×10^5 J/m^3 ga teng bo‘lgan yuqori ichki magnitkristallik anizotropiyaga (K) ega. Ushbu qiymat Fe_3O_4 ga nisbatan ancha yuqori bo‘lib, $CoFe_2O_4$ da kuzatiladigan sezilarli koertsiya kuchining asosiy sabablaridan biri hisoblanadi [10]. Nanotuzulishli materiallar sintezi uchun zol-gel usuli bir muncha qulay usul hisoblanadi [11].

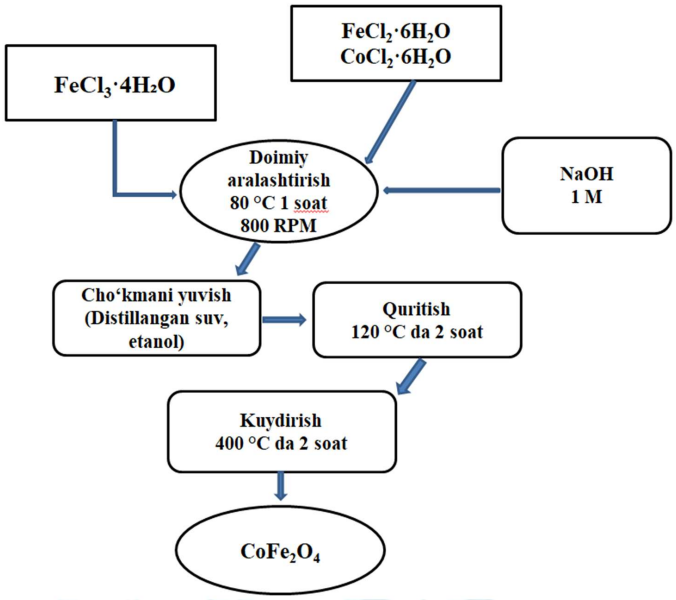
Ushbu ishda Fe_3O_4 ning MHT potentsialini uning anizotropiyasini Fe_3O_4 nanozarrachalariga yuqori anizotropik Co^{2+} ionlarini kiritish orqali yaxshilandi va zol-gel usulida sintez qilingan namunalarning fizik-kimyoviy xossalari tadqiq qilindi.

TADQIQOT METODOLOGIYASI

Ushbu tadqiqot uchun **Temir (III) xlorid** tetragidrat **($FeCl_3 \cdot 4H_2O$)** 99%, **Temir (II) xlorid** geksagidrat **($FeCl_2 \cdot 6H_2O$)** 99%, **Kobalt xlorid** geksagidrat **($CoCl_2 \cdot 6H_2O$)** 97%, **Natriy gidroksid** (NaOH) granulalari, **Etanol (C_2H_5OH 96%)** Ximreogent (O‘zbekiston) dan sotib olingan. Eksperimentlarda **bidistillangan suv** ishlatildi. Barcha kimyoviy moddalar analitik tozalikka ega bo‘lib, qo‘shimcha tozalashlarsiz ishlatildi.

Dastlab, $FeCl_3 \cdot 4H_2O$ va $FeCl_2 \cdot 6H_2O$ ning suvli eritmasi tayyorlandi. Keyin, eritma 2:1 massa nisbatda aralashtirilib, gomogen eritma hosil qilindi. Hosil qilingan eritma doimiy aralashtirish orqali 80 °C da 1 soat davomida 800 rpm da aralashtirildi va pH 12 ga etguncha 1M NaOH eritmasi qo‘shildi. Kompozitsiya sovutilgandan so‘ng cho‘kma bir necha marta etanol va distillangan suv bilan yuvildi. Olingan cho‘kma quritish pechda 120 °C da 2 soat davomida suvsizlantirildi va 400° C da 2 soat kuydirildi (Nabertherm, Germaniya). Natijada Fe_3O_4 nanozarrachalari hosil bo‘ldi.

ISSN 3030-3907



1-rasm. Zol-gel usulida $CoFe_2O_4$ zarrachalarining sintez sxemasi.

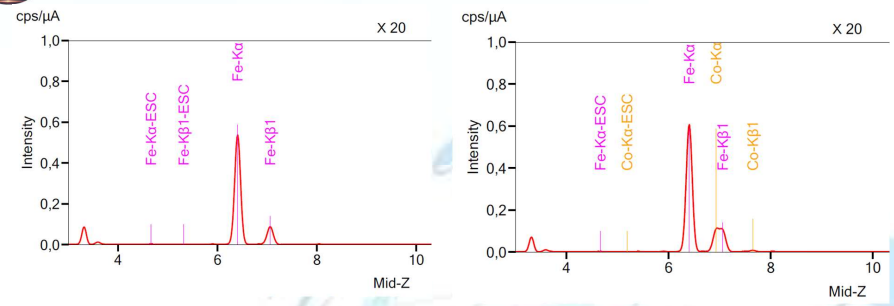
Co^{2+} ioni bilan modifikatsiyalangan Fe_3O_4 nanomateriallarini sintez qilish uchun 0,1 g tuz distillangan suvda eritib, kobalt (II) xlorid geptgidrat (**$CoCl_2 \cdot 6H_2O$**) suvli eritmasi tayyorlandi va 0,4 g $FeCl_2 \cdot 6H_2O$ eritmasi bilan aralashtirildi. Qolgan bosqichlar Fe_3O_4 sintezi jarayoniga o'xshash tarzda zol-gel usulida amalga oshirildi (1-rasm).

Rentgenfazaviy analiz (XRD) Shimadzu XRD-700 difraktometrida (Yaponiya) CuKa nurlanishi bilan 2th = 10 ° -80 ° burchak oralig'ida o'tkazildi. Namunalarning elementar tarkibi Rentgen flurosent (XRF) Rigaku NEX DE spektrometrida (Yaponiya) o'tkazildi. IQ tahlili Shimadzu IRAffinity-1S (Yaponiya) da 600-4000 cm^{-1} to'lqin soni oralig'ida o'lchandi.

MUHOKAMA VA NATIJALAR

1-rasmda namunalarning elementar tarkibi rentgen fluoresent tahlil yordamida o'rganilgan. Natijalardan ko'rish mumkinki nanozarrachalar hosil bo'lishida Fe va Co elementlaridan boshqa 3d metall ionlari mavjud emas.

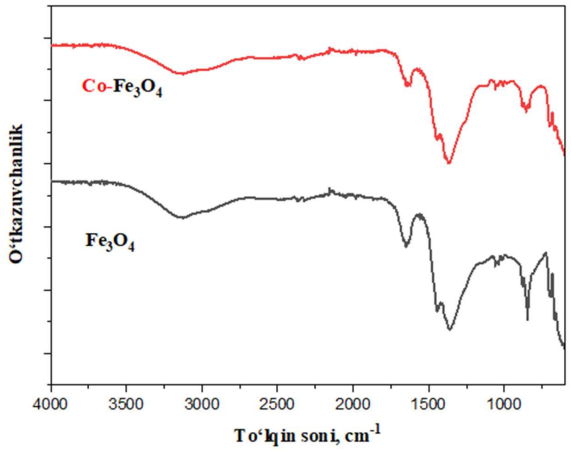
ISSN 3030-3907



a **b**

1-rasm. Rentgen fluoresent (XRF) tahli, (a) Fe_3O_4 va (b) Co-Fe_3O_4 nanozarrachalari

2-rasmda Fe_3O_4 va Co^{2+} ioni qo‘shilgan Fe_3O_4 nanozarrachalarining IQ spektrlari ko‘rsatilgan. Standart ma’lumotlarga ko‘ra, Fe-O bog‘ining to‘lqin soni 536 cm^{-1} da kuzatilishi mumkin. Sintez qilingan namunalarda Fe-O cho‘qqisida hech qanday siljish kuzatilmadi. Taxminan 1640 cm^{-1} da yaqqol cho‘qqilarni ko‘rsatadi, bu H-O-H ning egilishi ekanligini bildiradi.



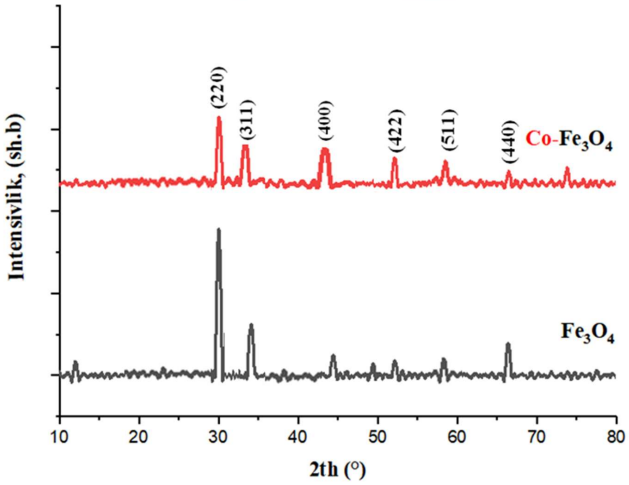
2-rasm. Fe_3O_4 va Co^{2+} ioni bilan modifikatsiyalangan Fe_3O_4 nanozarrachalarning IQ spektri

Taxminan 3380 cm^{-1} da esa O-H cho‘zilishi kuzatiladi. Intensivlikdagi o‘zgarishlar Fe^{3+} va O^{2-} ionlari orasidagi bog‘ uzunligining oktaedrik va tetraedrik joylashuvlarda o‘zgarishi bilan bog‘liq. Bu kichikroq Co^{2+} ionlarining kattaroq Fe^{2+} ionlarini almashtirishi natijasida yuzaga kelishi mumkin. Fe-O bog‘i

ISSN 3030-3907

intensivligining biroz pasayishi qo‘shilayotgan kobalt konsentratsiyasining juda past ekanligini ko‘rsatadi.

3-rasmda Fe_3O_4 va kobalt bilan modifikatsiyalnagn Fe_3O_4 uchun rentgen diffraksiya (XRD) namunalari tasvirlangan. Olingan diffraksiya namunalari Fe_3O_4 ning kubik fazasini tasdiqlaydi, qo‘shilgan kobalt miqdoridan qatiy nazar, JCPDS kartasi: 01-75-0449 bilan mos keladi. FeO, Fe_2O_3, Co_2O_3 yoki CoO fazalariga tegishli hech qanday cho‘qqilar kuzatilmagan, bu esa namunalar fazaviy tozaligini tasdiqlaydi.



3-rasm. Fe_3O_4 va Co-Fe_3O_4 uchun rentgenogrammalar.

Kobalt qo‘shilganda panjaraviy parametrning biroz kamayishini intensivliklarning biroz pasayganligidan ko‘rish mumkin. Bu kamayish Co^{2+} ionining (0.72 Å) Fe^{2+} ioniga (0.77 Å) qaraganda kichikroq ion radiusiga ega ekanligi bilan bog‘liq bo‘lishi mumkin. Xuddi shunday natijalar Safia Anjum va boshq. tomonidan ham qayd etilgan bo‘lib, ular Fe_3O_4 ga Co^{2+} ionlari qo‘shilganda panjaraviy parametrning biroz kamayishini kuzatganlar [12].

XULOSA VA TAKLIFLAR

Magnetit nanozarrachalari (Fe_3O_4) zol-gel usuli yordamida sintez qilindi. So‘ngra, nanozarrachalarga kobaltning 5 % miqdori modifiaktsiya jarayoni orqali kiritildi. Bu usul magnit xususiyatlarini va morfologiyani yaxshilash uchun qo‘llanilishi mumkin. Namunalar yaxshi kristallanish darajasiga ega bo‘lib kubik fazaga ega ekanligi aniqlandi.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR RO‘YXATI

ISSN 3030-3907

1. Laha S. S. et al. Rare-earth doped iron oxide nanostructures for cancer theranostics: magnetic hyperthermia and magnetic resonance imaging //Small. – 2022. – T. 18. – №. 11. – C. 2104855.
2. Dulińska-Litewka J. et al. Superparamagnetic iron oxide nanoparticles—Current and prospective medical applications //Materials. – 2019. – T. 12. – №. 4. – C. 617.
3. Si G., Hapuarachchige S., Artemov D. Ultrasmall superparamagnetic iron oxide nanoparticles as nanocarriers for magnetic resonance imaging: development and in vivo characterization //ACS applied nano materials. – 2022. – T. 5. – №. 7. – C. 9625-9632.
4. Dey C. et al. Improvement of drug delivery by hyperthermia treatment using magnetic cubic cobalt ferrite nanoparticles //Journal of magnetism and magnetic materials. – 2017. – T. 427. – C. 168-174.
5. Zamora-Mora V. et al. Chitosan nanoparticles for combined drug delivery and magnetic hyperthermia: From preparation to in vitro studies //Carbohydrate polymers. – 2017. – T. 157. – C. 361-370.
6. Kefeni K. K. et al. Spinel ferrite nanoparticles and nanocomposites for biomedical applications and their toxicity //Materials Science and Engineering: C. – 2020. – T. 107. – C. 110314.
7. Park J. et al. Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals //Nature materials. – 2004. – T. 3. – №. 12. – C. 891-895.
8. Begimqulova S. et al. Zol-gel usulida olingan $LiAl_xMn_{(2-x)}O_4$ ($0 \leq x \leq 0.7$) adsorbentlarda litiy ionlarining adsorbsiyasini o‘rganish //News of the NUUz. – 2024. – T. 3. – №. 3.1. – C. 353-357.
9. Fantechi E. et al. Influence of cobalt doping on the hyperthermic efficiency of magnetite nanoparticles //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2015. – T. 380. – C. 365-371.
10. Demirci Ç. E. et al. A comparison of the magnetism of cobalt-, manganese-, and nickel-ferrite nanoparticles //Journal of Physics D: Applied Physics. – 2017. – T. 51. – №. 2. – C. 025003.
11. Nasimov A. M. et al. Photochemical studies of bromocresol purple in sol-gel membrane //Journal of Advanced Research in Dynamical and Control Systems. – 2020. – T. 12. – №. S4. – C. 1156-1159.
12. Anjum S. et al. Effect of cobalt doping on crystallinity, stability, magnetic and optical properties of magnetic iron oxide nano-particles //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2017. – T. 432. – C. 198-207.

ISSN 3030-3907