Fe(II)–TRIAZOL KOMPLEKSLARI ASOSIDA XITOZAN–KOLLAGEN PLYONKALARGA TERMOXROM XUSUSIYAT BERISH ISTIQBOLLARI

Sharopov J.M.,
Ixtiyarova G.A.
Islom Karimov nomidagi Toshkent davlat texnika universiteti, Toshkent, O‘zbekiston
jahongir.user@gmail.com

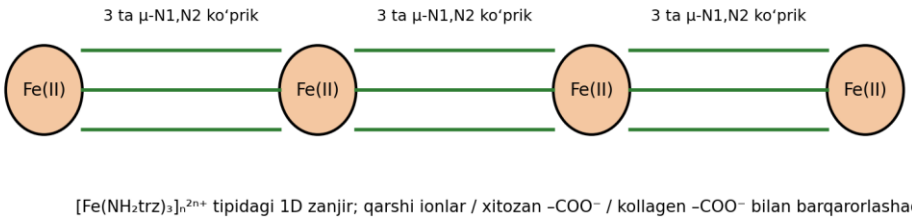
Annotatsiya. *Ishda Fe(II)–1,2,4-triazol koordinatsion polimerlarining spin-o‘tish (spin-crossover, SCO) hodisasiga asoslangan termoxrom xususiyatini xitozan–kollagen biopolimer plyonkalariga o‘tkazish imkoniyati tahlil qilingan. 3-Amino-1,2,4-triazolning N1/N2 ko‘prik koordinatsiyasi orqali hosil bo‘ladigan $[Fe(NH_2trz)_3]_n^{2n+}$ zanjirlari past spinli (pushti-binafsha) va yuqori spinli (rangsiz) holatlar orasida xona harorati yaqinida gisterezisli o‘tishni namoyon qiladi. Biopolimer matritsa zanjirlarni barqarorlashtiruvchi va qarshi ion vazifasini bajaruvchi muhit sifatida qaraladi. Fe(II) ning oksidlanishga sezgirligi va uni bartaraf etish yo‘llari muhokama qilingan.*

Kalit so‘zlar: *spin-o‘tish, termoxromlik, Fe(II), 1,2,4-triazol, koordinatsion polimer, xitozan, kollagen, aqlli qadoqlash.*

Haroratga javoban rangini qaytar o‘zgartiruvchi (termoxrom) materiallar harorat indikatorlari, aqlli qadoqlash va axborot yozish qurilmalarida qo‘llaniladi. Molekulyar termoxrom tizimlar orasida Fe(II) ning 1,2,4-triazol hosilalari bilan koordinatsion polimerlari alohida o‘rin tutadi: ularda d^6 Fe(II) ioni past spinli (LS, S = 0) va yuqori spinli (HS, S = 2) holatlar orasida harorat ta’sirida o‘tadi, bu esa rangning keskin o‘zgarishi bilan kuzatiladi [2, 4]. Kröber va hammualliflar $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ birikmasida 385 K (isitish) va 345 K (sovitish) haroratlarda o‘tish va ≈ 40 K kenglikdagi gisterezisni aniqlagan [3]; Kahn va Martinez esa ligand va qarshi ion tanlash orqali o‘tish haroratini xona harorati atrofiga keltirish mumkinligini ko‘rsatgan [2]. Roubeau sharhida bunday 1D zanjirlarning strukturaviy va magnit xossalari umumlashtirilgan [5].Bizning avvalgi ishlarimizda 3-amino-1,2,4-triazol hosilalarining 3d-metall tuzlari, jumladan Fe(II) bilan koordinatsion birikmalari sintez qilingan [1]. Ushbu ishning maqsadi – Fe(II)–aminotriazol zanjirlarini xitozan–kollagen biopolimer matritsasiga integratsiya qilish orqali termoxrom plyonkalar yaratish istiqbollarini baholashdan iborat.Matritsa sifatida *Apis mellifera* xitozani [6] va kollagen aralashmasi (3 : 1) tanlanadi.

Termoxrom komponent plyonka tarkibida *in situ* hosil qilinadi: 3-amino-1,2,4-triazol (Fe : L = 1 : 3 mol nisbatda) va Fe(II) tuzi ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$ yoki $Fe(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$) ketmaket kiritiladi; Fe(II) ning oksidlanishini kamaytirish uchun eritmaga askorbin kislota (0,5–1,0 %) qo‘shiladi va plyonka quyish 40 °C dan oshmagan haroratda, iloji boricha qisqa vaqtda amalga oshiriladi. Rang o‘zgarishi 20–90 °C oralig‘ida vizual va UB-ko‘rinuvchi spektroskopiya ($\lambda max \approx 520–540$ nm, LS holatdagi $^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$ o‘tish) yordamida qayd etiladi.

3-Amino-1,2,4-triazol N1 va N2 atomlari orqali ikki Fe(II) markazini bog‘lab, har bir juft metall orasida uchta ligand ko‘prigi bo‘lgan chiziqli zanjir hosil qiladi (1-rasm). Bunday tuzilmada Fe(II) ioni FeN_6 oktaedr muhitida joylashadi, zanjir ichidagi Fe···Fe masofa ≈ 3,6–3,7 Å ni tashkil etadi va spin-o‘tish kooperativ, ya’ni keskin va gisterezisli xarakterga ega bo‘ladi [3, 5]. Biopolimer matritsada xitozan va kollagenning $–COO^-$ va $–SO_4^{2-}$/$–BF_4^-$ qarshi ionlari zanjirlarni elektrostatik barqarorlashtiradi, $–NH_2$ va –OH guruhlari esa ligandning ekzotsiklik aminoguruhi bilan H-bog‘lar hosil qilib, zanjirlarning matritsada bir tekis taqsimlanishini ta’minlaydi.



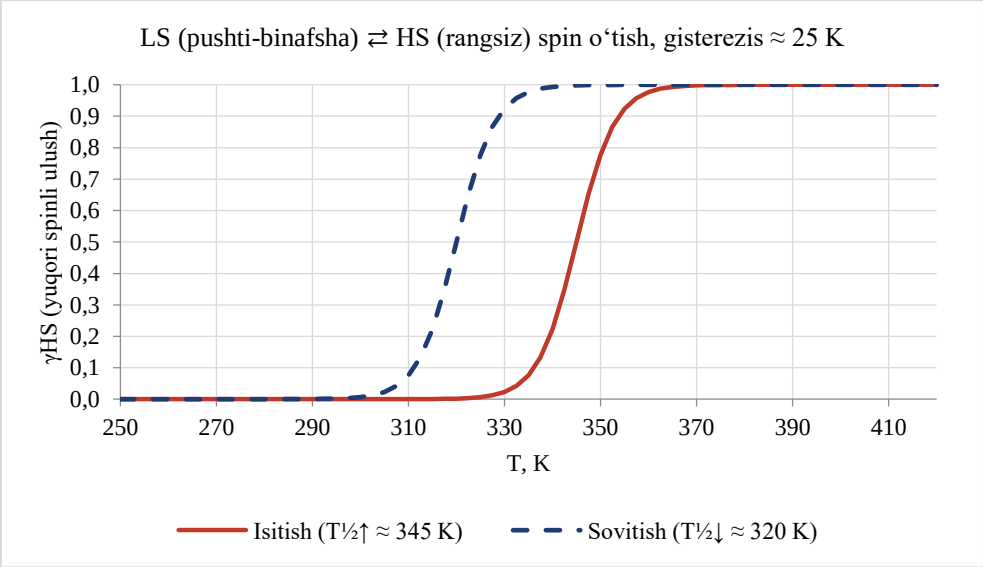
1-rasm. 3-AT ligandining μ-N1,N2 ko‘prik koordinatsiyasi orqali hosil bo‘ladigan Fe(II) zanjirining sxematik tuzilishi

1-jadval. Fe(II)–1,2,4-triazol koordinatsion polimerlarining spin-o‘tish parametrlari (adabiyot ma’lumotlari) [2, 3, 5]

Birikma	**T½↑, K**	**T½↓, K**	**Gisterezis, K**	**Rang (LS → HS)**
$[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$	385	345	≈ 40	pushti-binafsha → oq
$[Fe(Htrz)_3](BF_4)_2 \cdot H_2O$	≈ 345	≈ 325	≈ 20	pushti → oq
$[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2$	xona harorati atrofi	xona harorati atrofi	≈ 10–35	binafsha → oq
$[Fe(NH_2trz)_3]X_2$ (X = Br, Cl; ligand/anion aralashmalari)	280–340 (sozlanadi)	270–330	5–30	pushti → rangsiz

1-jadvaldagi ma’lumotlar 3-amino-1,2,4-triazol ligandining Fe(II) zanjirlarida spin-o‘tish haroratini aynan xona harorati yaqiniga «sozlash» imkonini berishini ko‘rsatadi [2]. Bu holat aqlli qadoqlash uchun eng muhim talab – sovitish zanjirining

buzilishini (masalan, 4 °C dan 25–30 °C gacha isishni) qaytar yoki qisman qaytmas rang o‘zgarishi orqali ko‘rsatish – bilan mos keladi. Kutilayotgan termoxrom javob 2-rasmda sxematik tarzda keltirilgan: LS holatda plyonka pushti-binafsha, T½↑ dan yuqorida esa deyarli rangsiz bo‘ladi; gisterezis mavjudligi tizimga «xotira» xususiyatini beradi, ya’ni qisqa muddatli isish sovitilgandan keyin ham qayd etilib qoladi.



2-rasm. Fe(II)–aminotriazol tizimida yuqori spinli ulushning haroratga bog‘liqligi va termik gisterezis

Biopolimer matritsaga o‘tkazishda uchta asosiy muammo ajratiladi. Birinchisi – Fe(II) ning Fe(III) ga oksidlanishi: inert atmosfera bo‘lmagan sharoitda askorbin kislota, kam kislorodli eritma va tez quritish qo‘llaniladi; Fe(III) mavjudligi sariq-qo‘ng‘ir rang va spin-o‘tishning yo‘qolishi orqali aniqlanadi. Ikkinchisi – zanjir uzunligining chegaralanishi: matritsadagi $–NH_2$ va $–COO^-$ guruhlari Fe(II) bilan raqobatlashib, qisqa oligomerlar hosil qilishi va kooperativlikni pasaytirishi mumkin; shu sababli ligand : Fe nisbati 3 : 1 dan yuqori (3,5–4 : 1) tutiladi. Uchinchisi – suv miqdori: gidratlangan va suvsiz shakllarning o‘tish haroratlari farq qiladi [3], demak plyonkaning namlik holati standartlashtirilishi lozim. Sionkowska ta’kidlaganidek, tabiiy polimer aralashmalarida kichik molekulyar qo‘shimchalar mexanik xossalarni sezilarli o‘zgartiradi [7], shuning uchun Fe(II)–triazol zanjirlari miqdori 2–5 % dan oshmasligi maqsadga muvofiq.

Fe(II)–3-amino-1,2,4-triazol koordinatsion zanjirlari xitozan–kollagen plyonkalariga xona harorati yaqinida gisterezisli, qaytar rang o‘zgarishi ko‘rinishidagi termoxrom xususiyat berish uchun istiqbolli komponent hisoblanadi. Biopolimer matritsa zanjirlarni barqarorlashtiruvchi va bir tekis taqsimlovchi muhit sifatida xizmat qiladi. Amaliy natijaga erishish uchun Fe(II) ni oksidlanishdan himoyalash, ligand ortiqchaligini ta’minlash va namlikni standartlashtirish hal qiluvchi omillar

bo‘lib, bu yo‘nalishdagi tadqiqotlar sovitish zanjiri nazorati uchun biologik parchalanuvchi termoindikator plyonkalar yaratishga olib kelishi mumkin.

Adabiyotlar

1. Ixtiyarova G.A., Sharopov J.M. 3D-metall tuzlarining 3-amino-5-merkapto-1,2,4-triazol bilan koordinatsion birikmalari // Development of Science. – 2026. – Vol. 7, №3. – B. 34–48.

2. Kahn O., Martinez C.J. Spin-transition polymers: From molecular materials toward memory devices // Science. – 1998. – Vol. 279, №5347. – P. 44–48.

3. Kröber J., Audière J.-P., Claude R., Codjovi E., Kahn O., Haasnoot J.G., Grolière F., Jay C., Bousseksou A., Linarès J., Varret F., Gonthier-Vassal A. Spin transitions and thermal hystereses in the molecular-based materials $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ and $[Fe(Htrz)_3](BF_4)_2 \cdot H_2O$ // Chemistry of Materials. – 1994. – Vol. 6, №8. – P. 1404–1412.

4. Gütlich P., Hauser A., Spiering H. Thermal and optical switching of iron(II) complexes // Angewandte Chemie International Edition in English. – 1994. – Vol. 33, №20. – P. 2024–2054.

5. Roubeau O. Triazole-based one-dimensional spin-crossover coordination polymers // Chemistry – A European Journal. – 2012. – Vol. 18, №48. – P. 15230–15244.

6. Isomitdinova D.S., Ikhtiyarova G.A., Sharopov J.M. Study of the physical-chemical properties of chitosan synthesized by the cryogenic method from Apis mellifera bees // Technical Science and Innovation. – 2024. – №3. – P. 11–15. DOI: 10.59048/2181-1180.1627.

7. Sionkowska A. Current research on the blends of natural and synthetic polymers as new biomaterials: Review // Progress in Polymer Science. – 2011. – Vol. 36, №9. – P. 1254–1276.