NAMANGAN DAVLAT UNIVERSITETI
ILMIY AXBOROTNOMASI, [2026-10]
ISSN:2181-1458
ISSN:2181-0427

01.00.00-FIZIKA-MATEMATIKA
journal.namdu.uz
PHYSICS AND MATHEMATICS

UO‘K: 53.04(544.272)

O‘TISH METALL ATOMLARI KAPSULALANGAN C_{84} FULLERENINING GIDROFILLIGI: ATOMAR DARAJADAGI MODELLASHTIRISHLAR

Matnazarova Shaxrizoda Quvondiq qizi
O‘zR FA, Ion-plazma va lazer texnologiyalari instituti tayanch-doktoranti
E-mail: shakhrizoda.matnazarova@outlook.com
Xalilov Umedjon Boymamatovich
O‘zR FA, Ion-plazma va lazer texnologiyalari instituti Ilg‘or materiallarni modellashtirish laboratoriyasi mudiri, f.-m.f.d.
E-mail: umedjon.khalilov@outlook.com
Matyakubov Nosir Shihnazarovich
Abu Rayhon Beruniy nomidagi Urganch davlat universiteti dotsenti, f.-m.f.PhD
E-mail: nosirbek0726@gmail.com
Yusupov Maksudbek Sultanmuratovich
«TIQXMMI» Milliy tadqiqot universiteti huzuridagi Fundamental va amaliy tadqiqotlar instituti laboratoriya mudiri, f.-m.f.d.
E-mail: maksudbek.yusupov@outlook.com

Annotatsiya: *Fulleren molekulalari o‘ziga xos fizik-kimyoviy xususiyatlari tufayli biotibbiyotda qo‘llash uchun istiqbolli nanomateriallar hisoblanadi. Biroq, ularning gidrofobligi suvli muhitda agregatsiyalanishni kuchaytirishi mumkin, bu esa sitotoksiklikka olib kelib, biotibbiyotda qo‘llash imkoniyatlarini cheklashi mumkin. Ushbu tadqiqotda C_{84} fullerenining suvga moyilligini (gidrofilligini) uning uglerod qafasi ichiga metall atomlarini kapsulalash orqali o‘zgartirish imkoniyati molekulyar dinamika simulyatsiyalari yordamida o‘rganildi. Fulleren tizimlarining suv bilan o‘zaro ta’sirini baholash uchun dipol momenti va solvatatsiya Gibbs erkin energiyasi asosiy parametrlar sifatida qo‘llanildi. Simulyatsiya natijalari metall atomlarining C_{84} uglerod qafasi ichiga kapsulalanishi dipol momenti hamda solvatatsiya Gibbs erkin energiyasini oshirishini va shu orqali fullerenning suvda eruvchanligini yaxshilashini ko‘rsatdi. Xususan, Ti atomlari kapsulalangan C_{84} fullereni qolgan metall atomlari (Co, Fe va Ni)ga ega fullerenga nisbatan eng yuqori gidrofillikni namoyon etdi. Olingan natijalar metall atomlari kapsulalangan fullerenlarning xususiyatlarini atomar darajada chuqurroq tushunishga yordam beradi hamda ularning biotibbiy mosligini oshirishga qaratilgan yondashuvlarni ishlab chiqishga xizmat qilishi mumkin.*

Kalit so‘zlar: *fulleren, kapsulalangan o‘tish metall atomlari, molekulyar dinamika, dipol momenti, solvatatsiya Gibbs erkin energiyasi, bog‘lanish energiyasi, gidrofillik*

ГИДРОФИЛЬНОСТЬ ФУЛЛЕРЕНА C_{84} С ИНКАПСУЛИРОВАННЫМИ АТОМАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ: АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Аннотация: *Молекулы фуллеренов рассматриваются как перспективные наноматериалы для применения в биомедицине благодаря их уникальным физико-химическим свойствам. Однако их гидрофобность может способствовать агрегации в водной среде, что может приводить к цитотоксичности и ограничивать возможности их использования в биомедицинских целях. В настоящем исследовании с помощью моделирования молекулярной динамики изучена возможность изменения сродства (гидрофильности) фуллерена C_{84} к воде посредством инкапсуляции атомов металлов внутри его углеродной каркасной структуры. Дипольный момент и свободная энергия сольватации Гиббса использовались в качестве основных параметров для оценки взаимодействия исследуемых фуллереновых систем с водой. Результаты моделирования показывают, что инкапсуляция атомов металлов внутри углеродного каркаса C_{84} приводит к увеличению как дипольного момента, так и свободной энергии сольватации Гиббса, тем самым повышая растворимость фуллерена в воде. В частности, C_{84} инкапсулированный атомами Ti, продемонстрировал самую высокую гидрофильность по сравнению с фуллереном, содержащим остальные атомы металлов (Co, Fe и Ni). Полученные результаты способствуют более глубокому пониманию свойств фуллеренов с инкапсулированными атомами металлов на атомарном уровне и могут способствовать разработке подходов к повышению их биомедицинской совместимости.*

Ключевые слова: *фуллерен, инкапсулированные атомы переходных металлов, молекулярная динамика, дипольный момент, свободная энергия сольватации Гиббса, энергия связи, гидрофильность*

HYDROPHILICITY OF TRANSITION METAL-ENCAPSULATED

Abstract: *Fullerene molecules are considered promising nanomaterials for biomedical applications owing to their unique physicochemical properties. However, their hydrophobicity can promote aggregation in aqueous environments, which may lead to cytotoxicity and limit their potential for biomedical use. In this study, the possibility of modifying the water affinity (hydrophilicity) of C_{84} fullerene through the encapsulation of metal atoms within its carbon cage was investigated using molecular dynamics simulations. The dipole moment and Gibbs free energy of solvation were employed as key parameters for evaluating the interaction of the fullerene systems with water. The simulation results show that the encapsulation of metal atoms within the C_{84} carbon cage increases both the dipole moment and the Gibbs free energy of solvation, thereby improving the water solubility of the fullerene. In particular, Ti-encapsulated C_{84} exhibits the most pronounced hydrophilic behavior compared to fullerene containing other metal atoms (Co, Fe and Ni). These findings provide a deeper understanding of the properties of metal-encapsulated fullerenes at the atomic level and may contribute to the development of approaches for enhancing their biomedical compatibility.*

Keywords: *fullerene, encapsulated transition metal atoms, molecular dynamics, dipole moment, Gibbs free energy of solvation, binding energy, hydrophilicity*

Kirish

Fulleren molekulalari va ularning hosilalari oʻziga hos xususiyatlari tufayli biotibbiyotda katta qiziqish uygʻotmoqda [1, 2]. Ular dori vositalarini yetkazib berishda [3-6], maqsadli tashishda, nanosensorlar [7] va antioksidantlar sifatida [8] muhim ahamiyat kasb etmoqda. Biroq, ularning gidrofobik tabiati suvda agregatsiyaga olib keladi va hujayralarga toksik taʼsir koʻrsatadi [9]. Toza fullerenlar suvda fullerenlar klasterini hosil qiladi, ular hatto past konsentratsiyalarda ham sitotoksiklikni keltirib chiqaradi [10-12] va bu ularning biotibbiyotda qoʻllanilishini cheklaydi. Shuning uchun ularning suvda eruvchanligini oshirish yoki biomoslashuvchanligini yaxshilash juda muhim hisoblanadi [13].

Suvda eruvchan fullerenlarni olishning uchta asosiy usuli ichida eng koʻp qoʻllaniladigani organik birikmalar yordamida sirtni funksionallashtirishdir [14, 15]. Ushbu yondashuvning asosiy afzalligi shundaki, u fullerenning uglerod skeletining yaxlitligini saqlab qoladi. Gidrofil birikmalar toza fullerenlarning eruvchanligini, sirt zaryadini va gidrofilligini yaxshilashi bilan bir qatorda ularning toksikligini potensial ravishda kamaytirishi mumkin. Masalan, toza C_{60} fullerenlarining sitotoksikligi yuqori darajada eriydigan hamda deyarli hech qanday sitotoksik taʼsir koʻrsatmaydigan funksionallashgan fullerenlarnikiga ($C_{60}OH_{24}$) qaraganda oʻn darajasi yetti marta kattaroqdir [10]. Biroq, boshqa tadqiqotlar shuni koʻrsatadiki, $C_{60}OH_{24}$ apoptozni qoʻzgʻatmasa ham, u oqsillarning toʻplanishiga olib kelishi va autofagik hujayra oʻlimini osonlashtirishi mumkin [16]. Fullerenning gidrofilligini oshirishning yana bir yondashuvi fulleren yuzasidagi uglerod atomlarini metall atomlari bilan almashtirishni oʻz ichiga oladi [17, 18]. Ushbu modifikatsiya fullerenlarning elektron xususiyatlarini ularning dipol momentini va polarizatsiyasini oshirish orqali oʻzgartiradi [19]. Biroq, fulleren skeletida uglerod-uglerod bogʻlarini uzish katta miqdordagi aktivatsiya energiyasi (yaʼni ~ 7 eV), yuqori harorat yoki koʻplab reaktiv moddalarni talab qiladi [20]. Fulleren ichidagi nanometr oʻlchamdagi boʻshliq atom, atom klasterlari yoki kichik molekulalarni kapsulalash va bu orqali klasterofullerenlarni hosil qilish imkonini beradi [21]. Bunday kapsulalangan fullerenlar muvaffaqiyatli sintez qilingan [22] va adabiyotlarda turli xil klasterofullerenlar haqida xabar berilgan [23].

Fulleren ichida metall atomlari yoki klasterlarni kapsulalash orqali hosil qilingan metallofullerenlar (MFlar) biotibbiyotda, jumladan MRT va rentgen kontrast agentlari, radioyorliqlash, radioterapiya, kimyoterapiya va reaktiv kislorod turlarini chiqarish orqali yalligʻlanishni nazorat qilishda muhim boʻlgan metallarni manipulyatsiya qilishning xavfsiz usulini taklif etadi [24]. Bundan tashqari, MFlar oʻsimta oʻsishiga toʻsqinlik qilishi va antioksidant xususiyatlari tufayli normal hujayralarni himoya qilishi mumkin [25]. Shuningdek, metall atomlari gidrofillikni oshirish orqali fullerenning toksikligiga taʼsir qilishi mumkin. Oxirgi tadqiqotlar shuni koʻrsatdiki, oʻtish metall (OʻM) atomlari uglerod nanonaychalarining gidrofilligini oshirishi mumkin [26]. Xususan, kapsulalangan nikel atomlari dipol momenti va suv bilan oʻzaro taʼsir energiyasini oshirishi orqali uglerod nanonaychalarning gidrofilligini oshirishi aniqlangan. Funksional guruhlar kiritilganda bu taʼsir yanada kuchayishi, bu esa suvda eruvchanligini yaxshilashga va nanonaychalarning sitotoksikligini kamaytirishga olib kelishi koʻrsatilgan [26]. Kapsulalangan OʻM atomli C_{70} ning strukturaviy, elektron va magnit xususiyatlari oʻrganilgan boʻlsa-da [27], kapsulalangan OʻM atomlarining fulleren gidrofilligiga taʼsiri hali ham yaxshi tushunilmagan.

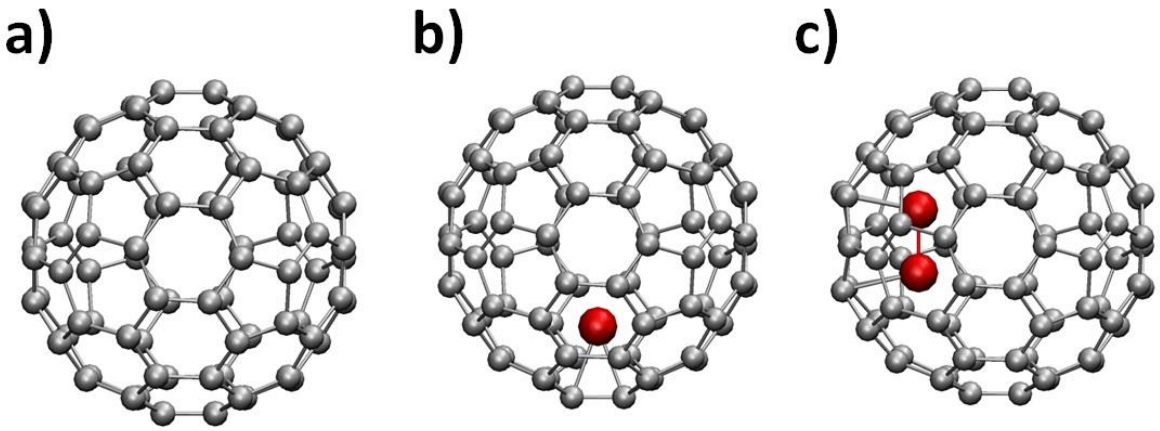
Shunday qilib, mazkur boʻshliqni bartaraf etish maqsadida ushbu tadqiqotda kapsulalangan kobalt (Co), temir (Fe), nikel (Ni) va titan (Ti) atomlarining C_{84} fullerenlarining gidrofilligiga taʼsiri molekulyar dinamika (MD) simulyatsiyalaridan foydalanilgan holda tadqiq etildi. Xususan, OʻM atomlarining taʼsirini tizimli ravishda tahlil qilish orqali metall kapsulalangan C_{84} fullerenining dipol momenti va solvatatsiya energiyasiga qanday taʼsir qilishi aniqlandi.

Ushbu tushunchalar nafaqat MFning eruvchanligini tushunishga yordam beradi, balki biotibbiyot va nanotexnologiya uchun juda muhim bo‘lgan suvda yaxshilangan barqarorlikka ega funksional fullerenlarni ishlab chiqish uchun asos yaratadi.

Modellashtirish tafsilotlari

Toza fulleren hamda kapsulalangan O‘M atomli MFlarning gidrofilik xususiyatlarini o‘rganish uchun zichlik funksionali zich bog‘lash (*ing.*, density functional-tight binding, DFTB) [28] potensialidan foydalangan holda atomar darajadagi reaktiv MD simulyatsiyalari amalga oshirildi. DFTB-MD simulyatsiyalarida atomlararo o‘zaro ta’sirlarni aniq tasvirlash uchun «trans3d-0-1» va «mio-1-1» parametrlar to‘plamlarining kombinatsiyasidan foydalanilgan. Shuni ta’kidlash kerakki, DFTB klassik kuch maydoni emas, balki zichlik funksionali nazariyasiga (DFT) zich bog‘langan yaqinlashuvga asoslangan yarim empirik kvant mexanik usuldir. Ushbu tadqiqotda foydalanilgan parametrlar to‘plamlari (metallo)fulleren tizimlarida O‘M-uglerod va uglerod-uglerod o‘zaro ta’sirining aniq tavsifini ta’minlash uchun tanlangan.

C_{60} fullereni eng barqaror struktura bo‘lsa-da, uning nisbatan kichik ichki bo‘shlig‘i bir nechta o‘tish metall atomlarini qafas ichida joylashtirishda sezilarli fazoviy va sterik cheklanishlarni yuzaga keltirishi mumkin. Shu sababli, ushbu tadqiqotda model tizim sifatida C_{84} fullerenning keng tarqalgan $D_2(22)$-C_{84} izomeri tanlandi (1a-rasm) [29]. Uning kattaroq ichki bo‘shlig‘i Co, Fe, Ni va Ti atomlarining bir va ikki atomli inkapsulyatsiyasi uchun qulayroq sharoit yaratadi. Natijada metall atomlari o‘rtasidagi hamda metall atomlari va uglerod qafasi o‘rtasidagi o‘zaro ta’sirlarni tizimli ravishda tadqiq qilish imkoniyati mavjud bo‘ladi. MF model tizimlari esa toza C_{84} fulleren bo‘shlig‘iga bir (1b-rasm) yoki ikkita (1c-rasm) metall atomlarini (Co, Fe, Ni va Ti) kiritish orqali hosil qilindi.



1-rasm. (a) toza C_{84} fulleren, (b) bir va (c) ikkita Ti atomlari kapsulalangan MFlarning sxematik tasviri. C va Ti atomlari, mos ravishda, kulrang va qizil ranglarda ko‘rsatilgan. Bu yerda Ti atomlari kiritilgan C_{84} fullerenlari namuna sifatida keltirilgan. Qolgan Co, Fe va Ni atomlari ham fullerenlarga shunday ko‘rinishda kiritilgan.

So‘ngra, jami 9 ta bo‘lgan model tizimlarning (toza fulleren va MF) energiyalari *conjugate gradient* usuli yordamida minimallashtirildi. Tizimlarning harorati NVT ansambli yordamida 500 ps (10^6 MD iteratsiyasiga ekvivalent) simulyatsiya vaqti davomida 310 K ga termalizatsiya qilindi. Berendsen termostatidan haroratni 0,1 ps ulanish vaqt doimiysi bilan haroratni nazorat qilish uchun foydalanildi [30]. Shuni nazarda tutish kerakki, ushbu 500 ps vaqt yaxshi muvozanatlangan model tizimlarini olish uchun yetarli bo‘ldi. Barcha MD simulyatsiyalarida 0,5 fs vaqt qadamidan foydalanilib, simulyatsiyalar GNU Lesser General Public License ostida litsenziyalangan bepul dasturiy ta’minot bo‘lgan DFTB+ paketi [31, 32] yordamida amalga oshirildi.

Toza fulleren va MFlarning o‘rtacha dipol momentlari va Gibbs erkin solvatatsiya energiyalari uchun statistik jihatdan to‘g‘ri natijalarni olish uchun 500 ps simulyatsiya vaqtining oxirgi 100 ps dan namunalar olindi. Ushbu yondashuv hisoblashdagi o‘rtacha ko‘rsatkichlar bilan bog‘liq xatoliklarni kamaytirib, ishonchli natijalar olishni ta’minlaydi. DFTB+ kodi tarkibidagi *COSMO implicit solvation* usuli [33] yordamida dipol momentlar va Gibbs erkin solvatatsiya energiyalar hisoblab chiqildi.

Natijalar va ularning muhokamasi

Toza fulleren va MFlarning suv kabi erituvchilarda eruvchanligini ularning dipol momentlarini (μ) hisoblash orqali baholash mumkin. Simulyatsiya natijalari shuni ko‘rsatdiki, toza C_{84} fullerenning o‘rtacha dipol momenti 0,15 ± 0,06 D ni tashkil qiladi, bu uning suvda juda past eruvchan ekanligini ko‘rsatadi [34]. Jadval 1 da MFlarning o‘rtacha μ qiymatlari ko‘rsatilgan. Jadvaldan ko‘rinib turibdiki, O‘M_2@C_{84} fullerenlari uchun o‘rtacha μ O‘M@C_{84} bilan solishtirganda Co uchun

(1,68 D dan 0,75 D gacha) va Fe uchun (1,69 D dan 1,19 D gacha) kamayadi. Aksincha, μ Ni uchun deyarli o‘zgarmaydi (0,56 D va 0,55 D) va Ti uchun ortadi (3,89 D dan 5,17 D gacha).

1-jadval

Kapsulalangan Co, Fe, Ni va Ti atomlariga ega C84 fullerenlarining o‘rtacha dipol momentlari μ va o‘rtacha Gibbs erkin solvatatsiya energiyalari. Bu yerda, n C84 ichida kapsulalangan O‘M atomlari sonini bildiradi.ΔG_{solv}

Model tizimlar	Dipol moment (μ, D)		Gibbs erkin solvatatsiya energiyasi (ΔG_{solv}, meV)	
	n=1	n=2	n=1	n=2
$Co_n@C_{84}$	1.68±0.09	0.75±0.21	-2.54±0.18	-0.64±0.19
$Fe_n@C_{84}$	1.69±0.32	1.19±0.10	-2.65±0.89	-1.46±0.15
$Ni_n@C_{84}$	0.56±0.08	0.55±0.16	-0.37±0.00	-0.47±0.00
$Ti_n@C_{84}$	3.89±0.12	5.17±0.11	-10.21±0.60	-17.50±0.65

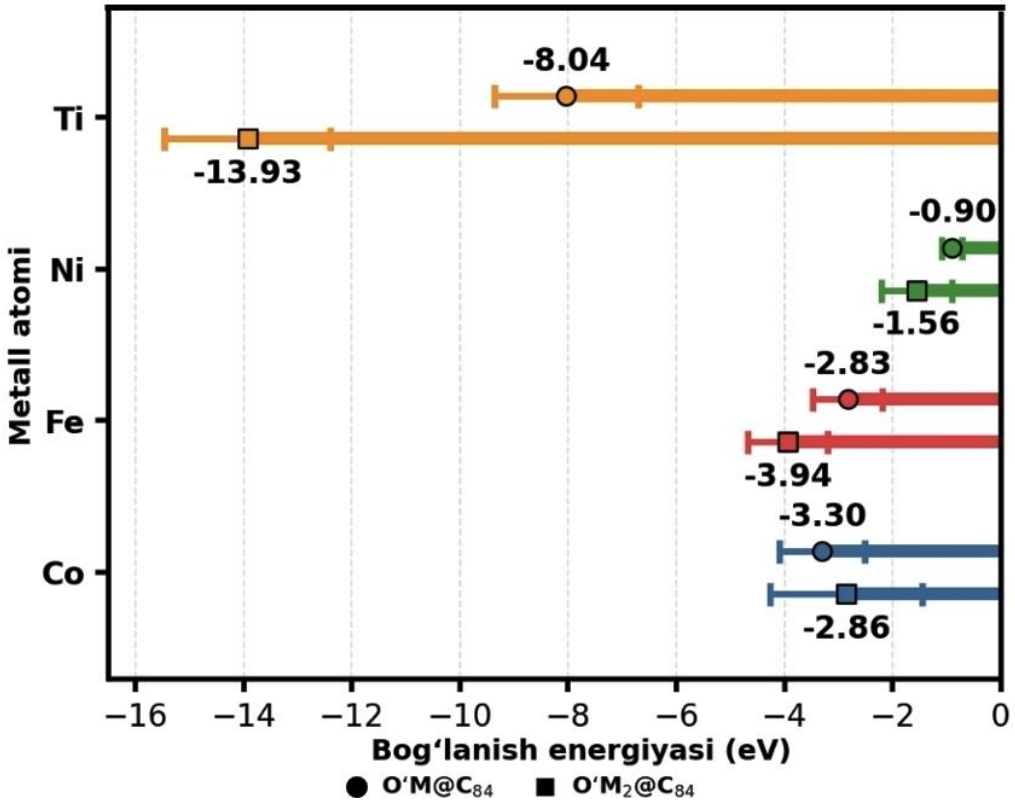
Umuman olganda, MFlar uchun μ toza fullerenga qaraganda yuqori va Ti holatida u eng yuqori qiymatlarga erishadi. Xususan, $Ti@C_{84}$ ($Ti_2@C_{84}$) da o‘rtacha μ qiymatlari mos ravishda $Co@C_{84}$ ($Co_2@C_{84}$), $Fe@C_{84}$ ($Fe_2@C_{84}$) va $Ni@C_{84}$ ($Ni_2@C_{84}$) ga nisbatan 2.32 (6.89), 2.30 (4.34) va 6.95 (9.40) marta yuqori. Boshqa o‘rganilgan O‘M@C_{84} fullerenlari bilan solishtirganda $Ti@C_{84}$ ning yuqori μ ko‘rsatkichi uning konfiguratsiyasi bilan bog‘liqdir. Boshqacha qilib aytganda, Ti atom(lar)i Co va Fe ga nisbatan fullerendagi C atomlari bilan ko‘proq bog‘ hosil qiladi, Ni esa C atomlari bilan bog‘lanmaydi. O‘$M_2@C_{84}$ fullerenlari uchun Ti atomlari hech qanday bog‘ hosil qilmaydigan Co, Fe va Ni atomlariga qaraganda C atomlari bilan ko‘proq bog‘lanish hosil qiladi. Shuning uchun, $Ti_2@C_{84}$ da o‘rtacha μ ko‘proq oshadi va $Co_2@C_{84}$, $Fe_2@C_{84}$ va $Ni_2@C_{84}$ da kamayadi.

μ ning katta qiymati odatda yuqori gidrofillik bilan bog‘liq, chunki u qutbli erituvchilar bilan o‘zaro ta’sirni osonlashtiradi. Biroq, μ ning absolyut qiymatining o‘zi gidrofillikni aniqlamaydi; erituvchi molekulalari bilan o‘zaro ta’sirlarning o‘ziga xos xususiyati ham hal qiluvchi ahamiyatga ega. Shuning uchun, Gibbs erkin solvatatsiya energiyasi (ΔG_{solv}) erituvchi va erigan moddalarning o‘zaro ta’siri orasidagi umumiy muvozanatni aks ettiruvchi solvatatsiya energetikasining miqdoriy o‘lchovi hisoblanadi. Bizning simulyatsiya natijalarimiz shuni ko‘rsatdiki, toza fulleren -0,19 meV solvatatsiya energiyasiga ega, bu suv kabi qutbli erituvchilarda past eruvchanligini ko‘rsatadi [34]. Ta’kidlash joizki, avvalgi eksperimental va hisoblash ishlarida C_{60} uchun suvda -17,4 kJ/mol (-180,3 meV, eksperimental) dan +58,6 kJ/mol (607,3 meV, hisoblash) gacha o‘zgarib turadigan keng diapazondagi solvatatsiya energiyalar haqida xabar berilgan [35-39]. Bundan tashqari, polarizatsiyalanadigan uzluksiz model (PCM) asosidagi nazariy hisob-kitoblar -2,9 kJ/mol (-30,06 meV) qiymatini bergan [39]. Ushbu ma’lumotlar doimiy ravishda toza C_{60} ning yuqori gidrofobik va suvda yomon eriganligini ko‘rsatadi. Bundan farqli o‘laroq, toza C_{84} (-0,19 meV) uchun ushbu ishda hisoblangan solvatatsiya energiyasi sezilarli darajada farq qiladi, bu balki fulleren qafasining moslashuvchanligi, eruvchi-erituvchi o‘zaro ta’sir dinamikasidagi va molekulyar o‘lchamdagi, farqlarni aks ettiradi. Bundan tashqari, ushbu tadqiqotda qo‘llanilgan DFTB-COSMO usuli hisoblash jihatidan samarali bo‘lsa-da, DFT yoki termodinamik integratsiya kabi ilg‘or usullar bilan solishtirganda erituvchi polarizatsiyasi ta’sirini past baholashi mumkin. Ushbu mulohazalar shuni ko‘rsatadiki, bizning yondashuvimiz fulleren gidrofilligining umumiy tendensiyalarini aks ettirsa-da, bu ta’sirlarni to‘liq miqdoriy baholash uchun erituvchining aniq modellarini qo‘llagan holda qo‘shimcha tadqiqotlar o‘tkazish va eksperimental tasdiqlash zarur.

Jadval 1 da dipol momentdan tashqari, MF uchun yuqorida tavsiflangan o‘rtacha qiymatlari ham ko‘rsatilgan. Jadvaldan ko‘rinadiki, metall atomlarining toza fullerenga kiritilishi uning o‘rtacha ni oshiradi va bu Ti atomlarini o‘z ichiga olgan MFlarda sezilarli darajada katta. Xususan, () qiymatlari Co@C84, Fe@C84, Ni@C84 va Ti@C84 uchun mos ravishda, -2.54, -2.65, -0.37 va -10.21 meV ga teng (1-jadval). Bu qiymatlar toza fullerennikidan taxminan 13,37, 13,95, 1,95 va 53,74 marta yuqoriroqdir. O‘M2@C84 fullerenlarida o‘rtacha Co (-0,64 meV) va Fe (-1,46 meV) uchun kamayadi, aksincha Ni uchun bir oz (-0,47 meV) va Ti uchun sezilarli darajada (-17,50 meV) ortadi. O‘rtacha dipol moment qiymatlarida bo‘lgani kabi, Ti@C84 (Ti2@C84) da o‘rtacha qiymatlari Co@C84 (Co2@C84), Fe@C84 (Fe2@C84), and Ni@C84 (Ni2@C84) lardagiga nisbatan mos ravishda, 4,02 (27,34), 3,85 (11,99) va 27,59 (37,23) marta yuqori.$\Delta G_{solv}\Delta G_{solv}\Delta G_{solv}\Delta G_{solv}\Delta G_{solv}$

Har bir MD iteratsiyasining dinamik tabiati konfiguratsiyalar o‘zgarishini anglatadi, bu esa o‘rtacha qiymatlaridagi o‘zgarishlar ortidagi mexanizmlarni to‘liq tushuntirishni qiyinlashtiradi. Umuman olganda, (bir yoki ikkita) metall atomlarining toza fullerenga kiritilishi uning qiymatlarini oshiradi, bu esa fulleren gidrofilligining oshishiga olib keladi, degan xulosaga kelish mumkin.$\Delta G_{solv}\Delta G_{solv}$

Kapsulalangan metall atomlarining C_{84} fullerenlarning dipol momentiga va solvatatsiya erkin energiyasiga qanday ta'sir qilishini tushuntirishimizni qo'shimcha ravishda tasdiqlash uchun kapsulalangan metall atomlari va C_{84} orasidagi bog'lanish energiyasini hisobladik. 2-rasmda umumlashgan natijalar shuni ko'rsatadiki, Ti C_{84} bilan eng kuchli, Ni esa eng zaif bog'lanadi. Garchi bu tendentsiya dipol momentlari va solvatatsiya bo'lmagan energiyalarda kuzatilgan o'zgarishlarga to'g'ri kelsa ham, ba'zi og'ishlar, ayniqsa $Fe_2@C_{84}$ va $Ni_2@C_{84}$ uchun aniq. Ushbu nomuvofiqliklar qisman dinamik tizimlardagi tabiiy o'zgarishlarni aks ettiruvchi xususiyatlar bilan bog'liq hisoblangan standart og'ishlar bilan bog'liq bo'lishi mumkin. Bundan tashqari, fulleren qafasi ichidagi ikkita metall atomining ichki joylashuvi geometrik simmetriyalarni keltirib chiqarishi mumkin, bu esa zaryadning qutblanish effektini qisman kamayishiga qilishga olib keladi va shu bilan umumiy dipol momentini va solvatatsiya erkin energiyasini kamaytiradi. Ikkita metall atomining kapsulalanishi natijasida yuzaga keladigan strukturaviy kuchlanish zaryadning qayta taqsimlanishiga va erituvchi bilan o'zaro ta'sirga ham ta'sir qilishi mumkin. Shunday qilib, metall-uglerod o'zaro ta'sirining kuchi ham, kapsulalangan tizimning geometrik va elektron tuzilishi ham MFlarning gidrofilik xususiyatlarini aniqlashda hal qiluvchi rol o'ynaydi.



2-rasm. Kapsulalangan metall atomlari va C84 fulleren orasidagi bog'lanish energiyasi. Bog'lanish energiyasi formulasi orqali hisoblanadi, bunda,, va energiyalar mos ravishda O'Mn@C84, O'Mn, va toza C84 fullerenining potensial energiyalari. Bu yerda, n C84 ichida kapsulalangan O'M atomlari sonini bildiradi va 1 yoki 2 ga teng.$E = E_{O'M_n@C_{84}} - (E_{O'M_n} + E_{C_{84}})E_{O'M_n@C_{84}}E_{O'M_n}E_{C_{84}}$

Ti@C_{84} va $Ti_2@C_{84}$ dagi Ti ning fulleren qafasiga kuchli bog'lanishi zaryadning sezilarli darajada qayta taqsimlanishiga olib keladi va shu bilan ularning dipol momentlarini oshiradi va gidrofillikni oshiradi. Bundan farqli o'laroq, C_{84} bilan bog'lanmaydigan Ni, barcha o'rganilgan metall atomlari orasida eng past dipol momentini va solvatatsiya erkin energiyasini namoyon qiladi, bu esa uning zaifroq o'zaro ta'siri va gidrofilligining pasayishi bilan mos keladi.

Umuman olganda, O'M atomlarini kapsulalash fullerenlarning gidrofilligini sezilarli darajada oshiradi. Shu sababli, bu yondashuv fulleren yuzasining kovalent modifikatsiyasi kabi boshqa strategiyalar bilan solishtirishga arziydi. Kovalent funksionallash boshqarilishi mumkin bo'lgan eruvchanlik va reaktivlikni ta'minlaydi, bu uni biotibbiyot va ekologik qo'llanishlar uchun samarali usulga aylantiradi [40]. Biroq, u fullerenning konjugatsiyalangan π-tizimini buzadi va uning ichki elektron xususiyatlarini o'zgartiradi [41]. Bundan farqli o'laroq, kapsulalangan metall atomlari fullerenning elektron yaxlitligini saqlab qoladi va zaryadni qayta taqsimlash va dipol momentini kuchaytirish orqali uning solvatatsiya xususiyatlarini o'zgartiradi [42]. Bundan tashqari, MFlar fulleren qafasining himoya xususiyati tufayli yuqori barqarorlikka ega bo'ladi, chunki bu qafas metall atomini oksidlanish va tashqi ta'sirlardan saqlaydi [22]. Shunga qaramay, MFlarni sintez qilish va tozalash qiyinligicha qolmoqda va bu sintez unumdorligining pastligi va metallni kapsulalashni

boshqarish qiyinligi bilan bog‘liq [43]. Ushbu omillar maqsadli qo‘llanilishiga qarab mos funksional strategiyani tanlash muhimligini ta’kidlaydi.

Xulosa

Ushbu tadqiqotda kapsulalangan o‘tish metall atomlarining (O‘M = Co, Fe, Ni, Ti) C_{84} fulleren gidrofilligiga ta’sirini o‘rganish uchun reaktiv MD simulyatsiyalari amalga oshirildi. Simulyatsiya natijalari shuni ko‘rsatdiki, MFlar toza fullerenga qaraganda sezilarli darajada kattaroq dipol momentiga ega bo‘ladi. Bundan tashqari, eruvchanlikni ifodalovchi Gibbs erkin solvatatsiya energiyasi MFlarda toza fullerenga qaraganda sezilarli darajada yuqori bo‘ladi. O‘rganilgan metallar orasida Ti atomlari fulleren dipol momentini ham, Gibbs erkin solvatatsiya energiyasini ham eng sezilarli o‘sishiga olib keldi. Ayniqsa, $Ti_2@C_{84}$ fullereni eng yuqori dipol momentini (toza fullerennikiga nisbatan 34,5 marta katta) va Gibbs erkin solvatatsiya energiyasini (toza fullerennikiga nisbatan 92,1 marta katta) namoyon etdi; bu kapsulalangan Ti atomlari bo‘lgan fullerenlar eng yuqori gidrofillikka ega ekanligini ko‘rsatadi. Boshqa metallofullerenlarga nisbatan $Ti@C_{84}$ va $Ti_2@C_{84}$ larning dipol momentlari va Gibbs erkin solvatatsiya energiyalari yuqori bo‘lishi Ti ning fulleren qafasiga kuchli bog‘lanishi bilan tushuntirildi.

Ushbu natijalar shuni ko‘rsatadiki, kapsulalangan o‘tish metall atomlariga ega MFlar boshqariladigan gidrofillik muhim bo‘lgan sohalarda qo‘llanilishi mumkin. Suvda eruvchanlikni oshirish, shuningdek, biotibbiyot kontekstida sitotoksiklikni kamaytirish uchun muhim omil bo‘lgan fullerenlar agregatsiyasi tendensiyalarini kamaytirishi mumkin.

Mualliflar hissasi, manfaatlar to‘qnashuvi va moliyalashtirish

Mualliflar hissasi: barcha mualliflar tadqiqot konsepsiyasi, ma’lumotlarni tahlil qilish va maqola matnini tayyorlashda teng hissa qo‘shgan. Manfaatlar to‘qnashuvi: mualliflar manfaatlar to‘qnashuvi yo‘qligini bildiradi. Moliyalashtirish: tadqiqot tashqi moliyaviy yordamsiz amalga oshirilgan.

Foydalanilgan adabiyotlar

1. S. Caliskan, Spin resolved electronic transport through N@C20 fullerene molecule between Au electrodes: A first principles study, Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, (2018) 99 43-50.

2. S. Caliskan, A first principles study on spin resolved electronic properties of X@C70 (X = N, B) endohedral fullerene based molecular devices, Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, (2019) 108 83-89.

3. N.Ž. Knežević, S. Milenković, D. Jović, S. Lazarevic, J. Mrdjanović, A. Djordjevic, Fullerenol-Capped Porous Silica Nanoparticles for pH-Responsive Drug Delivery, Advances in Materials Science and Engineering, 2015 (2015) 567350.

4. D.S. Jović, M.N. Seke, A.N. Djordjevic, J.Ž. Mrđanović, L.D. Aleksić, G.M. Bogdanović, A.B. Pavić, J. Plavec, Fullerenol nanoparticles as a new delivery system for doxorubicin, RSC Advances, (2016) 6 38563-38578.

5. E. Khodayar, B. Abyaz, M. Zare, E. Shakerzadeh, E.C. Anota, Exploring tiopronin adsorption on pristine and Al/Ga-doped boron nitride nanoclusters: A DFT approach for enhanced drug delivery, Journal of Molecular Graphics and Modelling, (2025) 137 109002.

6. M.C. Flores Bautista, J.C. Gómez Conde, A. Rodríguez Juárez, E. Chigo Anota, B12N12 structures (pristine, isomer and doped with carbon) for drug delivery: the case of the acetylsalicylic acid, Nano Express, (2025) 6 015015.

7. N.M. Motlagh, M. Rouhani, Z. Mirjafary, Aminated C20 fullerene as a promising nanosensor for detection of A-234 nerve agent, Computational and Theoretical Chemistry, (2020) 1186 112907.

8. V. Sergeeva, O. Kraevaya, E. Ershova, L. Kameneva, E. Malinovskaya, O. Dolgikh, M. Konkova, I. Voronov, A. Zhilenkov, N. Veiko, P. Troshin, S. Kutsev, S. Kostyuk, Antioxidant Properties of Fullerene Derivatives Depend on Their Chemical Structure: A Study of Two Fullerene Derivatives on HELFs, Oxidative Medicine and Cellular Longevity, 2019 (2019) 1-13.

9. C.M. Sayes, A.A. Marchione, K.L. Reed, D.B. Warheit, Comparative Pulmonary Toxicity Assessments of C60 Water Suspensions in Rats: Few Differences in Fullerene Toxicity in Vivo in Contrast to in Vitro Profiles, Nano Letters, (2007) 7 2399-2406.

10. C.M. Sayes, J.D. Fortner, W. Guo, D. Lyon, A.M. Boyd, K.D. Ausman, Y.J. Tao, B. Sitharaman, L.J. Wilson, J.B. Hughes, J.L. West, V.L. Colvin, The Differential Cytotoxicity of Water-Soluble Fullerenes, Nano Letters, (2004) 4 1881-1887.

11. J.D. Fortner, D.Y. Lyon, C.M. Sayes, A.M. Boyd, J.C. Falkner, E.M. Hotze, L.B. Alemany, Y.J. Tao, W. Guo, K.D. Ausman, V.L. Colvin, J.B. Hughes, C60 in Water: Nanocrystal Formation and Microbial Response, Environmental Science & Technology, (2005) 39 4307-4316.

12. D.Y. Lyon, L.K. Adams, J.C. Falkner, P.J.J. Alvarez, Antibacterial Activity of Fullerene Water Suspensions: Effects of Preparation Method and Particle Size, Environmental Science & Technology, (2006) 40 4360-4366.

13. V.V. Sharoyko, N.R. Iamalova, S.V. Ageev, A.A. Meshcheriakov, G.O. Iurev, A.V. Petrov, D.A. Nerukh, V.S. Farafonov, L.V. Vasina, A.V. Penkova, K.N. Semenov, In Vitro and In Silico Investigation of Water-Soluble Fullerenol C60(OH)24: Bioactivity and Biocompatibility, The Journal of Physical Chemistry B, (2021) 125 9197-9212.

14. I. Rašović, Water-soluble fullerenes for medical applications, Materials Science and Technology, (2017) 33 777-794.

15. D. Jović, V. Jaćević, K. Kuča, I. Borišev, J. Mrdjanovic, D. Petrovic, M. Seke, A. Djordjevic, The Puzzling Potential of Carbon Nanomaterials: General Properties, Application, and Toxicity, Nanomaterials, 2020, pp. 1508.

16. H. Yamawaki, N. Iwai, Cytotoxicity of water-soluble fullerene in vascular endothelial cells, American Journal of Physiology-Cell Physiology, (2006) 290 C1495-C1502.

17. A.S. Rad, S.M. Aghaei, Potential of metal–fullerene hybrids as strong nanocarriers for cytosine and guanine nucleobases: A detailed DFT study, Current Applied Physics, (2018) 18 133-140.

18. A.S. Rad, K. Ayub, Nonlinear optical and electronic properties of Cr-, Ni-, and Ti- substituted C20 fullerenes: A quantum-chemical study, Materials Research Bulletin, (2018) 97 399-404.

19. S. Wu, L. Lu, L. Li, Q. Liang, H. Gao, X. Zhao, D. Hu, T. Tang, Y. Tang, Density Functional Study of the adsorption behavior of 6-mercaptopurine on Primary, Si, Al and Ti doped C60 fullerenes, Chemical Physics Letters, (2022) 804 139910.

20. A.I. Podlivaev, K.P. Katin, D.A. Lobanov, L.A. Openov, Specific features of the stone-wales transformation in the C20 and C36 fullerenes, Physics of the Solid State, (2011) 53 215-220.

21. C. Fuertes-Espinosa, M. Pujals, X. Ribas, Supramolecular Purification and Regioselective Functionalization of Fullerenes and Endohedral Metallofullerenes, Chem, (2020) 6 3219-3262.

22. A.A. Popov, S. Yang, L. Dunsch, Endohedral Fullerenes, Chemical Reviews, (2013) 113 5989-6113.

23. E.C. Neyts, A. Bogaerts, Formation of endohedral Ni@C60 and exohedral Ni–C60 metallofullerene complexes by simulated ion implantation, Carbon, (2009) 47 1028-1033.

24. W.P. Kopcha, R. Biswas, Y. Sun, S.-T.D. Chueng, H.C. Dorn, J. Zhang, Water-soluble endohedral metallofullerenes: new horizons for biomedical applications, Chemical Communications, (2023) 59 13551-13561.

25. J. Grebowski, G. Litwinienko, Metallofullerenols in biomedical applications, European Journal of Medicinal Chemistry, (2022) 238 114481.

26. S. Matnazarova, U. Khalilov, M. Yusupov, Effect of endohedral nickel atoms on the hydrophilicity of carbon nanotubes, Molecular Simulation, (2023) 49 1575-1581.

27. S. Caliskan, Structural, Electronic and Adsorption Characteristics of Transition Metal doped TM@C70 Endohedral Fullerenes, Journal of Cluster Science, (2021) 32 77-84.

28. M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, T. Frauenheim, S. Suhai, G. Seifert, Self-consistent-charge density-functional tight-binding method for simulations of complex materials properties, Physical Review B, (1998) 58 7260-7268.

29. Z. Slanina, F. Uhlík, S. Nagase, T. Akasaka, X. Lu, L. Adamowicz, Cyclic water-trimer encapsulation into D2(22)-C84 fullerene, Chemical Physics Letters, (2018) 695 245-248.

30. H.J.C. Berendsen, J.P.M. Postma, W.F. van Gunsteren, A. DiNola, J.R. Haak, Molecular dynamics with coupling to an external bath, The Journal of Chemical Physics, (1984) 81 3684-3690.

31. B. Aradi, B. Hourahine, T. Frauenheim, DFTB+, a Sparse Matrix-Based Implementation of the DFTB Method, The Journal of Physical Chemistry A, (2007) 111 5678-5684.

32. B. Hourahine, B. Aradi, V. Blum, F. Bonafé, A. Buccheri, C. Camacho, C. Cevallos, M.Y. Deshaye, T. Dumitrică, A. Dominguez, S. Ehlert, M. Elstner, T. van der Heide, J. Hermann, S. Irle, J.J. Kranz, C. Köhler, T. Kowalczyk, T. Kubař, I.S. Lee, V. Lutsker, R.J. Maurer, S.K. Min, I. Mitchell, C. Negre, T.A. Niehaus, A.M.N. Niklasson, A.J. Page, A. Pecchia, G. Penazzi, M.P. Persson, J. Řezáč, C.G. Sánchez, M. Sternberg, M. Stöhr, F. Stuckenberg, A. Tkatchenko, V.W.z. Yu, T. Frauenheim, DFTB+, a software package for efficient approximate density functional theory based atomistic simulations, The Journal of Chemical Physics, (2020) 152 124101.

33. A. Klamt, G. Schüürmann, COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient, Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions (1993) 2, 22 799-805.

34. A.S. Rad, M.H. Shahavi, M.R. Esfahani, N. Darvishinia, S. Ahmadizadeh, Are nickel- and titanium- doped fullerenes suitable adsorbents for dopamine in an aqueous solution? Detailed DFT and AIM studies, Journal of Molecular Liquids, (2021) 322 114942.

35. C. Maciel, E.E. Fileti, R. Rivelino, Assessing the solvation mechanism of C60(OH)24 in aqueous solution, Chemical Physics Letters, (2011) 507 244-247.

36. G. Colherinhas, T.L. Fonseca, E.E. Fileti, Theoretical analysis of the hydration of C60 in normal and supercritical conditions, Carbon, (2011) 49 187-192.

37. S. Keshri, B.L. Tembe, Thermodynamics of hydration of fullerols [C60(OH)n] and hydrogen bond dynamics in their hydration shells, The Journal of Chemical Physics, (2017) 146 074501.

38. P.S. Redmill, S.L. Capps, P.T. Cummings, C. McCabe, A molecular dynamics study of the Gibbs free energy of solvation of fullerene particles in octanol and water, Carbon, (2009) 47 2865-2874.

39. E.B. Stukalin, M.V. Korobov, N.V. Avramenko, Solvation Free Energies of the Fullerenes C60 and C70 in the Framework of Polarizable Continuum Model, The Journal of Physical Chemistry B, (2003) 107 9692-9700.

40. A. Montellano, T. Da Ros, A. Bianco, M. Prato, FullereneC60 as a multifunctional system for drug and gene delivery, Nanoscale, (2011) 3 4035-4041.

41. R. Taylor, D.R.M. Walton, The chemistry of fullerenes, Nature, (1993) 363 685-693.

42. H. Shinohara, Endohedral metallofullerenes, Reports on Progress in Physics, (2000) 63 843.

43. S. Stevenson, G. Rice, T. Glass, K. Harich, F. Cromer, M.R. Jordan, J. Craft, E. Hadju, R. Bible, M.M. Olmstead, K. Maitra, A.J. Fisher, A.L. Balch, H.C. Dorn, Small-bandgap endohedral metallofullerenes in high yield and purity, Nature, (1999) 401 55-57.