

<https://doi.org/10.15407/dopovidi2024.02.044>
УДК 546.185

Н.Ю. Струтинська, <https://orcid.org/0000-0001-9738-9689>

Є.О. Комащенко, <https://orcid.org/0009-0004-0241-7405>

М.С. Слободяник, <https://orcid.org/0000-0003-2684-9806>

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, Київ, Україна
E-mail: n.strutynska@knu.ua

Синтез і дослідження ферум- та карбонатвмісних кальцію фосфатів апатитового типу

Представлено членом-кореспондентом НАН України І.О. Фрицьким

Кальцію фосфати синтезовано у водних розчинах за мольних співвідношень: $Ca^{2+} : Fe^{3+} : PO_4^{3-} : CO_3^{2-} = 10 - y : x : (6 - z) : z$ ($x = 0,1, 0,25, 0,5$ та 1 ; $z = 0, 0,3$ та $0,5$) і температури $25\text{ }^\circ\text{C}$ з подальшим їх нагріванням до $500\text{ }^\circ\text{C}$ впродовж 2 год. Методом порошкової рентгенографії встановлено формування фаз апатитового типу (гексагональна сингонія), параметри комірок для яких корелюють з кількістю феруму та карбонату в їх складі. Встановлено, що розміри частинок не залежать від співвідношення компонентів у вихідному розчині і знаходяться в межах значень $20\text{--}27$ нм. Результати ІЧ-спектроскопії підтверджують реалізацію часткового заміщення фосфату на карбонат (Б-тип) у структурі апатитового типу. Дослідження біоактивності синтезованих ферум- та карбонатвмісних кальцію фосфатів *in vitro* виявило можливості регулювання характеру зміни рН середовища шляхом варіювання вмісту легувальних допантів, що в подальшому може забезпечувати різні вимоги, пов'язані з регулюванням рН середовища, у разі застосування таких синтетичних матеріалів.

Ключові слова: апатит, ферум(III), карбонат-аніон, ІЧ-спектроскопія, *in vitro* біоактивність.

Вступ. Кальцію фосфати апатитового типу ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ — гідроксіапатит) завдяки високій біосумісності, біоактивності, нетоксичності та схожості за складом з неорганічною компонентою кісткової тканини привертають значну увагу науковців для розроблення біоматеріалів для заміщення чи відновлення кісткової тканини [1—3]. Підходи щодо легування кальцію фосфату мікроелементами чи іншими іонами, а також розроблення гібридних композитів на їх основі є найбільш успішними для цілеспрямованого впливу на функціональні (антимікробна дія, остеointegraція, біорезорбція та механічні) властивості біоматеріалів.

Ц и т у в а н н я: Струтинська Н.Ю., Комащенко Є.О., Слободяник М.С. Синтез і дослідження ферум- та карбонатвмісних кальцію фосфатів апатитового типу. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2024. № 2. С. 44—50. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2024.02.044>

© Видавець ВД «Академперіодика» НАН України, 2024. Стаття опублікована за умовами відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>)

Так, було показано, що легування катіонами різної природи дає можливість забезпечити антимікробну дію чи покращити механічні властивості, а також використовувати як носіїв необхідних мікроелементів чи лікарських препаратів [4—7]. Значна увага приділяється дослідженню часткового заміщення фосфат-аніона на карбонат, що також міститься в біологічних апатитах, а в разі синтетичних матеріалів дає змогу впливати на їх розчинність [8, 9].

Епізодичні дослідження часткового заміщення атомів кальцію на Fe^{3+} також свідчать про можливість впливу на механічні властивості матеріалу, щільність утвореної кісткової маси, а магнітні властивості фази разом з біосумісністю дають змогу впливати на ефективність та активність росту клітин за допомогою статичного магнітного поля [10, 11].

Мета дослідження — вивчення особливостей часткового гетеровалентного заміщення за принципом $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ або $\text{Ca}^{2+} + \text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{CO}_3^{2-}$ у кальцію фосфатів апатитового типу і впливу додавання карбонату у вихідному розчині на фазовий склад одержаних продуктів взаємодії. Оцінено також активність синтезованих фосфатів у буферних розчинах складу, наближеного до біологічного середовища. Синтезовані зразки досліджено методами порошкової рентгенографії, ІЧ-спектроскопії і вивчено вплив елементного складу модифікованих кальцію фосфатів на їх *in vitro* активність у модельованому розчині.

Експериментальна частина. Особливості заміщення $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ або комбінованого заміщення $\text{Ca}^{2+} + \text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{CO}_3^{2-}$ у структурі кальцію фосфату апатитового типу досліджували для зразків загального складу $\text{Ca}_{10-y}\text{Fe}_x(\text{PO}_4)_{6-z}(\text{CO}_3)_z(\text{OH})_2$ ($x = 0,1, 0,25, 0,5$ та 1 ; $z = 0, 0,3$ чи $0,5$) в умовах осадження з водних розчинів. Як вихідні компоненти використовували такі речовини (кваліфікації «ч. д. а.»): $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ та NH_4HCO_3 . Взаємодію досліджували за температури 25°C . $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ у розрахованих кількостях розчиняли в 15 мл дистильованої води і в процесі інтенсивного перемішування на магнітній мішалці додавали 10 мл розчину, що містив розраховану кількість гідрофосфату амонію та гідрокарбонату амонію. Після цього додавали розчин аміаку (3 мл). Гетерофазну систему перемішували протягом 10 хв, упарювали воду на піщаній бані і перетирали твердий залишок. Одержані порошки нагрівали до температури 500°C за 2 год і витримували в ізотермічних умовах ще протягом 2 год. Після охолодження зразків до кімнатної температури їх ретельно перетирали в агатовій ступці для подальшого використання.

Фазовий склад синтезованих кальцію фосфатів досліджували методом порошкової рентгенографії з використанням дифрактометра “XRD-6000” (“Shimadzu”, Японія) з CuK_α -випромінюванням ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), в інтервалі 2θ $5\text{--}70^\circ$ з кроком $0,05^\circ$. Розміри кристалітів модифікованих кальцію фосфатів розраховували за формулою Дебая—Шерера.

Тип аніонів у складі синтезованих фаз визначали методом ІЧ-спектроскопії з використанням спектрометра “SpectrumBX” (“PerkinElmer”, США) (роздільна здатність 1 cm^{-1}) у діапазоні $400\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ для зразків, запресованих у таблетки з KBr.

Для синтезованих зразків оцінювали активність *in vitro*. Для цього наважку синтезованого фосфату (0,2 г) витримували у фосфатному буферному розчині (15 мл) за значень рН 7,4 і температури 37°C протягом 72 год з періодичним контролем зміни рН.

Результати і їх обговорення. Закономірності модифікування кальцію фосфатів апатитового типу катіонами феруму і комбіноване заміщення в катіонній та аніонній підґратці досліджено в умовах формування фосфатів у водних розчинах для зразків загального складу $\text{Ca}_{10-y}\text{Fe}_x(\text{PO}_4)_{6-z}(\text{CO}_3)_z(\text{OH})_2$ ($x = 0,1, 0,25, 0,5$ та 1 ; $z = 0, 0,3$ чи $0,5$) і

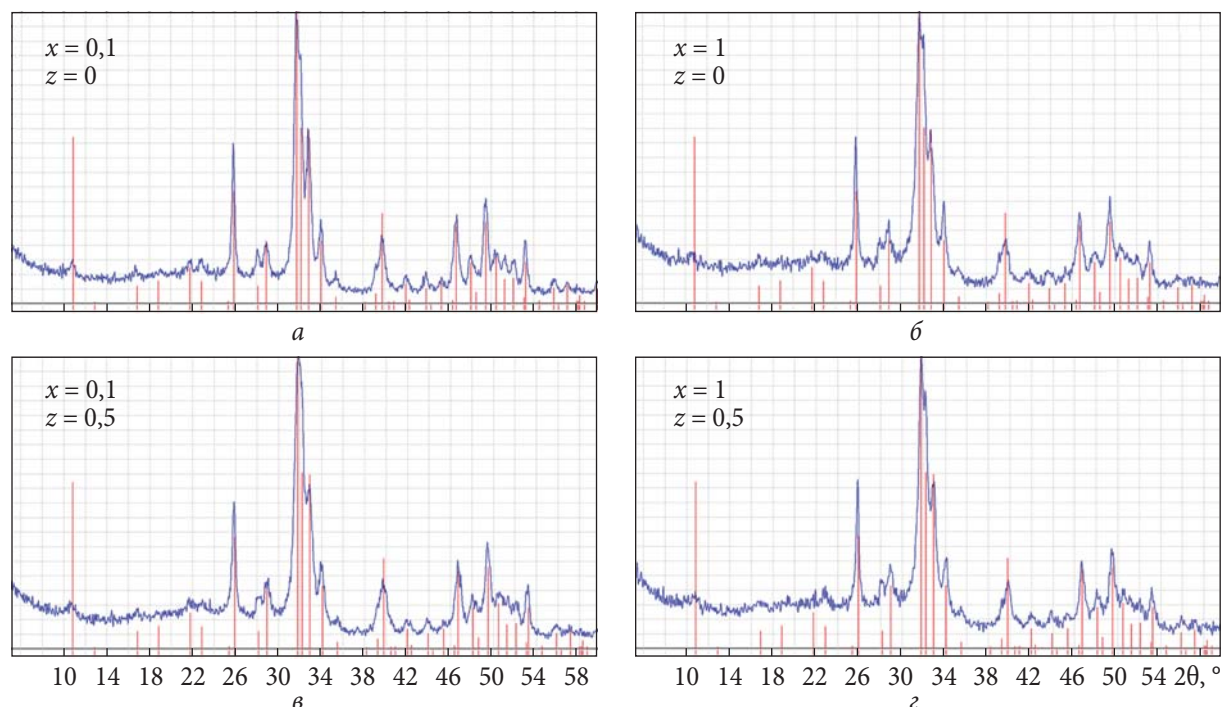


Рис. 1. Порошкові рентгенограми кальцію фосфатів, синтезованих у водних розчинах за мольних співвідношень $\text{Ca}^{2+} : \text{Fe}^{3+} : \text{PO}_4^{3-} : \text{CO}_3^{2-} = 10 - y : x : (6 - z) : z$ і нагрітих у подальшому до 500 °С: *a* — $x = 0,1, z = 0$; *б* — $x = 1, z = 0$; *в* — $x = 0,1, z = 0,5$; *г* — $x = 1, z = 0,5$. Рефлекси фази $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (PDF2 # 01-089-6495) позначені червоним кольором

Розраховані параметри елементарних комірок

для синтезованих модифікованих кальцію фосфатів $\text{Ca}_{10-y}\text{Fe}_x(\text{PO}_4)_{6-z}(\text{CO}_3)_z(\text{OH})_2$ за різних значень x і z (гексагональна симетрія, просторова група $P6_3/m$)

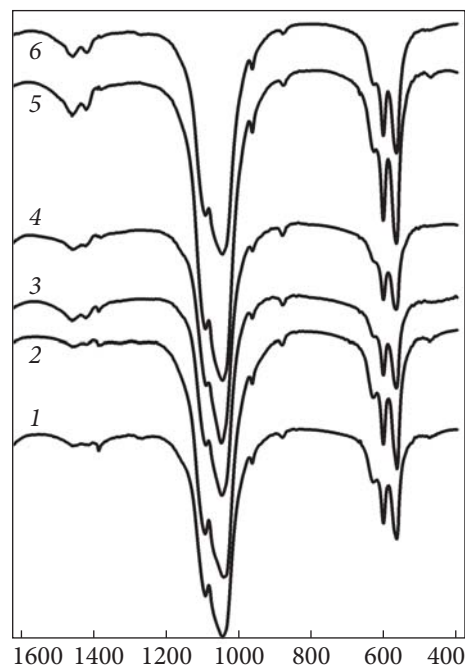
z	x	Параметри елементарної комірки, Å	
		a	c
0	0,1	9,429(5)	6,898(1)
	0,25	9,418(4)	6,887(2)
	0,5	9,401(1)	6,871(1)
	1	9,400(2)	6,864(2)
0,3	0,1	9,427(5)	6,87989
	0,25	9,423(0)	6,86513
	0,5	9,402(4)	6,869(6)
	1	9,376(3)	6,851(2)
0,5	0,1	9,422(5)	6,871(3)
	0,25	9,403(7)	6,864(1)
	0,5	9,393(3)	6,851(7)
	1	9,391(9)	6,836(2)

Рис. 2. ІЧ-спектри кальцію фосфатів, синтезованих у водних розчинах за мольних співвідношень $\text{Ca}^{2+} : \text{Fe}^{3+} : \text{PO}_4^{3-} : \text{CO}_3^{2-} = 10 - y : x : (6 - z) : z$ і нагрітих у подальшому до 500 °С: 1 — $x = 0,1, z = 0$; 2 — $x = 1, z = 0$; 3 — $x = 0,1, z = 0,3$; 4 — $x = 1, z = 0,3$; 5 — $x = 0,1, z = 0,5$; 6 — $x = 1, z = 0,5$

подальшого відпаалу твердого залишку за температури 500 °С. Методом порошкової рентгенографії для усіх синтезованих зразків встановлено формування фази апатитового типу (гексагональна сингонія, просторова група $P6_3/m$ — PDF2 #01-089-6495) і відсутність домішкових фаз незалежно від кількості внесених катіонів Fe^{3+} та карбонат-аніонів CO_3^{2-} . Загальний вигляд рентгенограм для усіх синтезованих фосфатів подібний за набором та відносною інтенсивністю спостережуваних рефлексів, тому для прикладу на рис. 1 наведено дифрактограми для зразків складу $\text{Ca}_{10-y}\text{Fe}_x(\text{PO}_4)_{6-z}(\text{CO}_3)_z(\text{OH})_2$ ($x = 0,1$ та 1 ; $z = 0$ чи $0,5$).

Аналіз розрахованих параметрів комірок показав кореляцію між кількістю і розмірами заміщуваних катіона та аніона в структурі апатиту і параметрами комірки (таблиця). А саме: у разі заміщення кальцію (1,0 Å) меншими за розмірами катіонами феруму(III) (0,78 Å) [12], а також заміщення в аніонній підґратці і збільшення кількості менших за розмірами карбонат-аніонів спостерігається тенденція до зменшення обох параметрів комірки (див. таблицю) порівняно з чистим кальцію фосфатом апатитового типу (гексагональна сингонія, просторова група $P6_3/m$: $a = 9,435(5)$ Å, $c = 6,890(1)$ Å). Про подібний характер зменшення параметрів комірки у міру збільшення кількості феруму в складі апатиту також повідомлялося в роботі [13]. Відмічено, що збільшення кількості карбонату в складі синтезованих зразків спричиняє більш істотне зменшення параметра c порівняно з параметром a . Таким чином, одержані результати свідчать про реалізацію гетеровалентного заміщення в структурі апатиту. Розміри кристалітів було оцінено за формулою Дебая—Шерера. Встановлено, що склад вихідного розчину не впливає на розміри частинок і в усіх випадках одержано наночастинки з розмірами 20—27 нм.

В інфрачервоних спектрах синтезованих зразків спостерігаються характеристичні смуги коливань фосфатних тетраедрів у частотних діапазонах $560\text{—}620\text{ cm}^{-1}$ (ν_4 , деформаційне) та $960\text{—}1100\text{ cm}^{-1}$ (ν_1 і ν_3 , валентні) (рис. 2) і карбонатних груп у діапазоні $1410\text{—}1460\text{ cm}^{-1}$ та при 877 cm^{-1} . Положення смуг підтверджує реалізацію Б-типу заміщення $\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$ у структурі кальцію фосфату апатитового типу [14]. Слід зазначити, що у випадку зразків, синтезованих без додавання у вихідний розчин карбонату, також спостерігаються незначної інтенсивності смуги карбонатних груп, що потрапляють до складу зразків в умовах їх осадження за значень рН > 10. При цьому в разі додавання карбонату у вихідні розчини за мольних співвідношень $\text{PO}_4^{3-} : \text{CO}_3^{2-} = 5,7 : 0,3$ та $5,5 : 0,5$ інтенсивність карбонатних смуг збільшується. Слід відзначити, що згідно з результатами програмованої маспектронетрії, опублікованими в роботі [15], нагрівання карбонатвмісних апатитів до температури 500 °С



не зумовлює видалення карбонату. У спектрах усіх зразків спостерігається широка смуга в діапазоні частот $3200\text{—}3600\text{ см}^{-1}$, що є суперпозицією коливальних мод абсорбованої води, а також включає в себе валентні коливання структурно зв'язаних ОН-груп в апатитовій структурі кальцію фосфату. Інтенсивність цих смуг свідчить про значний вміст води в складі синтезованих модифікованих кальцію фосфатів, що залишається навіть після їх нагрівання до $500\text{ }^\circ\text{C}$.

Для синтезованих ферум- та карбонатвмісних кальцію фосфатів апатитового типу, що містять різні кількості допантів, оцінено активність *in vitro* у фосфатному буферному розчині за значень рН 7,4 і температури $37\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 72 год з періодичним контролем зміни рН. Буферний розчин містив хлориди натрію і калію, гідрофосфат натрію та дигідрофосфат калію, осмолярність та концентрації іонів у якому відповідали концентраціям в організмі людини.

Вплив кількості Fe^{3+} та карбонату в складі зразків на характер зміни рН розчину визначали, порівнюючи з початковим значенням для чистого буфера. Встановлено, що протягом часу дослідження (72 год) початкове значення буфера без додавання досліджуваних зразків знаходилося на рівні 7,4, однак для зразків загального складу $\text{Ca}_{10-y}\text{Fe}_{0,5}(\text{PO}_4)_{6-z}(\text{CO}_3)_z(\text{OH})_2$ ($z = 0, 0,3, 0,5$) спостерігалось зменшення рН на 2,5 % і 1 % у разі $z = 0$ і 0,3 відповідно. Подальше збільшення кількості карбонату з фіксацією вмісту феруму $\text{Ca}_{6,25}\text{Fe}_{0,5}(\text{PO}_4)_{5,5}(\text{CO}_3)_{0,5}(\text{OH})_2$ зумовлювало зростання рН на 1 %. Для зразків складу $\text{Ca}_{10-y}\text{Fe}_{0,1}(\text{PO}_4)_{6-z}(\text{CO}_3)_z(\text{OH})_2$, де $z = 0$, не виявлено впливу на рН середовища впродовж 72 год, однак введення карбонату до складу кальцію фосфату в разі $z = 0,5$ зумовило відносне підвищення значення рН до 9 %. Це свідчить про різний характер впливу феруму та карбонату в складі кальцію фосфатів на значення рН середовища, що реалізується у його зменшенні чи збільшенні відповідно. Цей факт додатково підтверджують результати дослідження зразків $\text{Ca}_{10-y}\text{Fe}_x(\text{PO}_4)_{5,5}(\text{CO}_3)_{0,5}(\text{OH})_2$ ($x = 0,1, 0,25, 0,5$), для яких вплив карбонату зі збільшенням рН є переважальним, однак ступінь такого підвищення зменшується від 9 % для $x = 0,1$ до 1 %, якщо $x = 0,5$, і вказує на підвищення впливу феруму в разі збільшення його кількості. Варто зазначити, що зміни рН для всіх досліджених зразків відбувалися впродовж перших 24 год і залишалися практично незмінними впродовж подальших 72 год. Особливим виявився лише зразок складу $\text{Ca}_{9,375}\text{Fe}_{0,25}(\text{PO}_4)_{5,5}(\text{CO}_3)_{0,5}(\text{OH})_2$, для якого також відмічено підвищення рН на 3 % впродовж перших 24 год і ще на 2,3 % у подальші 48 год, що може бути корисним у разі використання матеріалу з необхідністю контролю рН середовища впродовж 72 год.

Висновок. На підставі одержаних результатів встановлено можливості регулювання локального значення рН середовища шляхом варіювання вмісту легувальних допантів у синтезованих ферум- та карбонатвмісних кальцію фосфатів, що особливо важливо в разі використання цих матеріалів як носіїв лікарських препаратів і для їх контрольованого вивільнення залежно від кислотності середовища. В подальшому знайдені кореляції між складом і активністю модифікованих кальцію фосфатів катіонами феруму та карбонат-аніоном можуть бути використані для розроблення біоактивних матеріалів медичного призначення.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Jiang Y., Yuan Z., Huang J. Substituted hydroxyapatite: a recent development. *Mater. Technol.* 2020. **35**, № 11—12. P. 785—796. <https://doi.org/10.1080/10667857.2019.1664096>
2. Wang X., Huang S., Peng Q. Metal ion-doped hydroxyapatite-based materials for bone defect restoration. *Bioengineering*. 2023. **10**, № 12. 1367. <https://doi.org/10.3390/bioengineering10121367>
3. Brunello G., Panda S., Schiavon L., Sivoletta S., Biasetto L., Del Fabbro M. The impact of bioceramic scaffolds on bone regeneration in preclinical *in vivo* studies: a systematic review. *Materials*. 2020. **13**, № 7. 1500. <https://doi.org/10.3390/ma13071500>
4. Ratnayake J.T.B., Mucalo M., Dias G.J. Substituted hydroxyapatites for bone regeneration: A review of current trends. *J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater.* 2016. **105**, № 5. P. 1285—1299. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.33651>
5. Panda S., Biswas C.K., Paul S. A comprehensive review on the preparation and application of calcium hydroxyapatite: A special focus on atomic doping methods for bone tissue engineering. *Ceram. Int.* 2021. **47**, № 20. P. 28122—28144. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.07.100>
6. Ressler A., Žužić A., Ivanišević I., Kamboj N., Ivanković H. Ionic substituted hydroxyapatite for bone regeneration applications: A review. *Open Ceram.* 2021. **6**. 100122. <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2021.100122>
7. Fosca M., Streza A., Antoniac I.V., Vadalà G., Rau J.V. Ion-doped calcium phosphate-based coatings with antibacterial properties. *J. Funct. Biomater.* 2023. **14**, № 5. 250. <https://doi.org/10.3390/jfb14050250>
8. Madupalli H., Pavan B., Tecklenburg M.M.J. Carbonate substitution in the mineral component of bone: Discriminating the structural changes, simultaneously imposed by carbonate in A and B sites of apatite. *J. Solid State Chem.* 2017. **255**. P. 27—35. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.07.025>
9. Wong S.L., Drouet C., Deymier A. Carbonate environment changes with Na or K substitution in biomimetic apatites. *Materialia*. 2023. **29**. 101795. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2023.101795>
10. Bigi A., Boanini E., Gazzano M. 7 — Ion substitution in biological and synthetic apatites. *Biomaterialization and biomaterials: Fundamentals and applications*. Elsevier, 2016. P. 235—266. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-338-6.00008-9>
11. Predoi D., Iconaru S.L., Ciobanu S.C., Predoi S.-A., Buton N., Megier C., Beuran M. Development of iron-doped hydroxyapatite coatings. *Coatings*. 2021. **11**, № 2. 186. <https://doi.org/10.3390/coatings11020186>
12. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides/ *Acta Cryst.* 1976. **A32**. P. 751—767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
13. Low H.R., Phonthammachai N., Maignan A., Stewart G.A., Bastow T.J., Ma L.L., White T.J. The crystal chemistry of ferric oxyhydroxyapatite. *Inorg. Chem.* 2008. **47**. P. 11774—11782. <https://doi.org/10.1021/ic801491t>
14. Fleet M.F., Lu X., King P.L. Accommodation of the carbonate ion in apatite: An FTIR and X-ray structure study of crystals synthesized at 2—4 GPa. *Amer. Mineral.* 2004. **89**. P. 1422—1432. <https://doi.org/10.2138/am-2004-1009>
15. Strutynska N., Zatoovsky I., Slobodyanik N., Malysenko A., Prylutsky Y., Prymak O., Vorona I., Ishchenko S., Baran N., Byeda A., Mischanchuk A. Preparation, characterization, and thermal transformation of poorly crystalline sodium- and carbonate-substituted calcium phosphate. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2015. Iss. 4. P. 622—629. <https://doi.org/10.1002/ejic.201402761>

Надійшло до редакції 05.02.2024

REFERENCES

1. Jiang, Y., Yua, Z. & Huang, J. (2019). Substituted hydroxyapatite: a recent development. *Mater. Technol.*, 35, No. 11-12, pp. 785-796. <https://doi.org/10.1080/10667857.2019.1664096>
2. Wang, X., Huang, S. & Peng, Q. (2023). Metal ion-doped hydroxyapatite-based materials for bone defect restoration. *Bioengineering*, 10, No. 12, 1367. <https://doi.org/10.3390/bioengineering10121367>
3. Brunello, G., Panda, S., Schiavon, L., Sivoletta, S., Biasetto, L. & Del Fabbro, M. (2020). The impact of bioceramic scaffolds on bone regeneration in preclinical *in vivo* studies: A systematic review. *Materials*, 13, No. 7, 1500. <https://doi.org/10.3390/ma13071500>
4. Ratnayake, J. T. B., Mucalo, M. & Dias, G. J. (2016). Substituted hydroxyapatites for bone regeneration: A review of current trends. *J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater.*, 105, No. 5, pp. 1285-1299. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.33651>
5. Panda, S., Biswas, C. K. & Paul, S. (2021). A comprehensive review on the preparation and application of calcium hydroxyapatite: A special focus on atomic doping methods for bone tissue engineering. *Ceram. Int.*, 47, No. 20, pp. 28122-28144. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.07.100>

- Ressler, A., Žužić, A., Ivanišević, I., Kamboj, N. & Ivanković, H. (2021). Ionic substituted hydroxyapatite for bone regeneration applications: A review. *Open Ceram.*, 6, 100122. <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2021.100122>
- Fosca, M., Streza, A., Antoniac, I. V., Vadalà, G. & Rau, J. V. (2023). Ion-doped calcium phosphate-based coatings with antibacterial properties. *J. Funct. Biomater.*, 14, No. 5, 250. <https://doi.org/10.3390/jfb14050250>
- Madupalli, H., Pavan, B. & Tecklenburg, M. M. J. (2017). Carbonate substitution in the mineral component of bone: Discriminating the structural changes, simultaneously imposed by carbonate in A and B sites of apatite. *J. Solid State Chem.*, 255, pp. 27-35. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.07.025>
- Wong, S. L., Drouet, C. & Deymier, A. (2023). Carbonate environment changes with Na or K substitution in biomimetic apatites. *Materialia*, 29, 101795. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2023.101795>
- Bigi, A., Boanini, E. & Gazzano, M. (2016). 7 — Ion substitution in biological and synthetic apatites. In *Biom mineralization and biomaterials: Fundamentals and applications* (pp. 235-266). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-338-6.00008-9>
- Predoi, D., Iconaru, S. L., Ciobanu, S. C., Predoi, S.-A., Buton, N., Megier, C. & Beuran, M. (2021). Development of iron-doped hydroxyapatite coatings. *Coatings*, 11, No. 2, 186. <https://doi.org/10.3390/coatings11020186>
- Shannon, R. D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.*, A32, pp. 751-767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
- Low, H. R., Phonthammachai, N., Maignan, A., Stewart, G. A., Bastow, T. J., Ma, L. L. & White, T. J. (2008) The crystal chemistry of ferric oxyhydroxyapatite. *Inorg. Chem.*, 47, pp. 11774-11782. <https://doi.org/10.1021/ic801491t>
- Fleet, M. F., Lu, X. & King, P. L. (2004). Accommodation of the carbonate ion in apatite: An FTIR and X-ray structure study of crystals synthesized at 2–4 GPa. *Amer. Mineral.*, 89, pp. 1422-1432. <https://doi.org/10.2138/am-2004-1009>
- Strutynska, N., Zatoovsky, I., Slobodyanik, N., Malysenko, A., Prylutsky, Y., Prymak, O., Vorona, I., Ishchenko, S., Baran, N., Byeda, A. & Mischanchuk, A. (2015). Preparation, characterization, and thermal transformation of poorly crystalline sodium- and carbonate-substituted calcium phosphate. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2015, pp. 622-629. <https://doi.org/10.1002/ejic.201402761>

Received 05.02.2024

N.Yu. Strutynska, <https://orcid.org/0000-0001-9738-9689>

Ye.O. Komashenko, <https://orcid.org/0009-0004-0241-7405>

M. S. Slobodyanik, <https://orcid.org/0000-0003-2684-9806>

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

E-mail: n.strutynska@knu.ua

SYNTHESIS AND STUDY OF APATITE-RELATED IRON- AND CARBONATE-CONTAINING CALCIUM PHOSPHATES

Calcium phosphates have been synthesized from aqueous solutions at molar ratios: $\text{Ca}^{2+} : \text{Fe}^{3+} : \text{PO}_4^{3-} : \text{CO}_3^{2-} = 10 - y : x : (6 - z) : z$ ($x = 0.1, 0.25, 0.5$ and 1 ; $z = 0, 0.3$ and 0.5) and temperature 25°C with further heating to 500°C for 2 hours. According to X-ray power diffraction data, phases associated with apatite (hexagonal system) were obtained; phosphate cell parameters correlate with the amount of iron and carbonate in their composition. It was established that the particle sizes do not depend on the ratio of components in the initial solution and are within the range of 20-27 nm. FTIR spectroscopy results confirm the partial substitution of phosphate for carbonate (B-type) in the apatite-type structure. The study of bioactivity of synthesized iron- and carbonate-containing calcium phosphates *in vitro* has shown the possibility of regulating the pH of the medium by varying the content and nature of alloying elements, which in the future can meet various requirements related to pH regulation of the medium with the help of such synthetic materials.

Keywords: apatite, iron(III), carbonate-anion, FTIR spectroscopy, *in vitro* bioactivity.