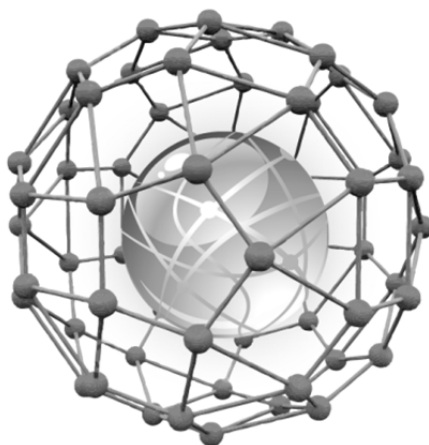


МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
Химический факультет

ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

Материалы Международной научной конференции
21–22 мая 2015 г.

Том 1



Томск
Издательский Дом Томского государственного университета
2015

УДК 546.05

ВЛИЯНИЕ ИОННЫХ ЗАМЕЩЕНИЙ НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ГИДРОКСИАПАТИТА

Рассказова Людмила Алексеевна, аспирант кафедры неорганической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: ly_2207@mail.ru

Коротченко Наталья Михайловна, канд. хим. наук, доцент кафедры неорганической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: korotch@mail.ru

Жук Илья Вячеславович, студент, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: zhukiv1993@mail.ru

Козик Владимир Васильевич, д-р техн. наук, профессор кафедры неорганической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: vkozik@mail.ru

Паукштис Евгений Александрович, д-р хим. наук, профессор, заведующий лабораторией кислотно-основного катализа Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5, E-mail: pau@catalysis.ru

Разработка материалов на основе гидроксиапатита (ГА) является перспективным направлением в современном материаловедении. Известно, что ГА активно применяется в медицине в качестве как самостоятельного материала (керамика), так и составляющего (композиты) в биоматериалах для костных имплантатов. ГА также проявляет каталитические свойства и считается перспективным носителем катализаторов (Ru, Pt, Pd, Ni) реакции дегидрирования. С целью повышения адгезии ГА как носителя каталитического покрытия, актуальным является увеличение числа адсорбционных центров на его поверхности. Природный ГА, полученный термическим обжигом из костей животных, содержит ряд биологически активных ионов (CO_3^{2-} , F⁻, SiO_4^{4-} , Na⁺, Mg²⁺ и др.), оказывающих влияние на такие важные функциональные свойства ГА, как растворимость, степень кристалличности, морфология и размер частиц, клеточная адгезия и др. В связи с этим интерес вызывает разработка способов синтеза ионзамещенных гидроксиапатитов, как путь получения материалов с заданными физико-химическими свойствами.

Цель работы заключалась в исследовании поверхностных свойств ГА, замещенного ионами Mg²⁺ и SiO₄⁴⁻, синтезированного в микроволновом поле.

Фазовый состав образцов магнийзамещенного (MgГА) и кремнийзамещенного (SiГА) гидроксиапатитов исследовали методами рентгенофазового анализа (РФА) с излучением $\text{CuK}_\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$ в интервале 5–100 °(2 θ). ИК-спектры поглощения образцов (без дополнительной обработки) регистрировали в диапазоне 6000–400 см⁻¹. Проведена идентификация адсорбционных центров ГА методом низкотемпературной ИК спектроскопии адсорбированного СО. Установлено, что все образцы представляют собой однофазные порошки гидроксиапатита. По результатам РФА и ИК спектроскопии ионы Mg²⁺ и SiO₄⁴⁻ предположительно встраиваются в структуру ГА, частично замещая ионы Ca²⁺ и PO₄³⁻ соответственно. Показано, что на поверхности образцов ГА, MgГА и SiГА имеются Льюисовские кислотные центры (ЛКЦ), характеризующиеся частотами колебаний СО при 2150–2170 см⁻¹. Сила ЛКЦ в образцах ионзамещенных гидроксиапатитов убывает в следующем ряду: SiГА > MgГА > ГА.

Ключевые слова: кремнийзамещенный гидроксиапатит, магнийзамещенный гидроксиапатит, СВЧ-синтез, ИК спектроскопия, низкотемпературная адсорбция СО.

EFFECT OF ION SUBSTITUTION ON THE SURFACE PROPERTIES OF HYDROXYAPATITE

Liudmila A. Rasskazova, postgraduate student of Department of Inorganic Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: ly_2207@mail.ru

Natalya M. Korotchenko, Ph.D., Associate Professor of Department of Inorganic Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: korotch@mail.ru

Zhuk V. Plya, student, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: zhukiv1993@mail.ru

Vladimir V. Kozik, D.Sc., Professor of Department of Inorganic Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia,
E-mail: vkozik@mail.ru

Evgeny A. Paukshtis, D.Sc., Professor, Head of Laboratory of Acid-Based Catalysis of Boreskov Institute of Catalysis, 5, Acad. Lavrentiev Avenue, Novosibirsk, 630090, Russia,
E-mail: pau@catalysis.ru

The development of materials based on hydroxyapatite (HA) is a promising route of modern materials science. It is known that HA is widely used in medicine as an independent material (ceramic) and constituent (composites) of biomaterials for bone implants. HA also exhibits a catalytic properties and it is a promising support of catalysts (Ru, Pt, Pd, Ni) of dehydrogenation reaction. Natural HA is obtained by calcination of animal bones, containing a number of biologically active ions (CO_3^{2-} , F^- , SiO_4^{4-} , Na^+ , Mg^{2+} , etc.) Ions substitutions influence such important functional properties of HA as solubility, crystallinity, morphology, and particle size, cell adhesion and others. The development of methods of ionsubstituted hydroxyapatite preparation is an interesting way to obtaining materials with the desired physical–chemical properties.

The aim of work is the study of surface properties of HA substituted with ions Mg^{2+} and SiO_4^{4-} , synthesized in a microwave field.

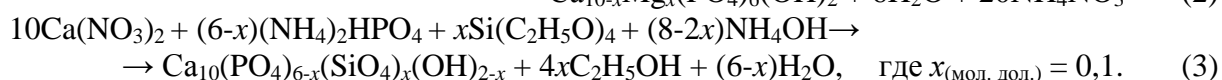
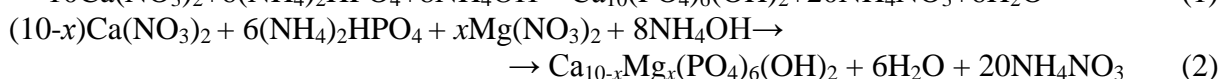
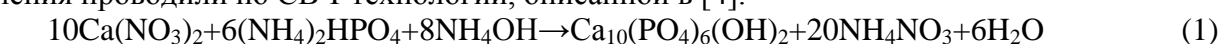
The phase composition of magnesium substituted (MgHA) and silicon substituted (SiHA) hydroxyapatites was studied by X-ray diffraction (XRD) with radiation $\text{CuK}\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$ in the range of $5\text{--}100^\circ (2\theta)$. DRIFT spectra of prepared samples were recorded in the range $6000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$. Identification of the adsorption sites on the surface of HA was made by FTIR spectroscopy of adsorbed CO at low temperature. It was found that all samples are single phase hydroxyapatite powders. According to results of XRD and FTIR spectroscopy ions Mg^{2+} and SiO_4^{4-} apparently incorporated into the structure of the HA, partly replacing Ca^{2+} ions and PO_4^{3-} respectively. It is shown that the surface of the samples of HA, MgHA and SiHA has Lewis acid sites (LAS), characterized by the vibration frequencies of CO at $2150\text{--}2170 \text{ cm}^{-1}$. The strength of the LAS ionsubstituted hydroxyapatites decreases in the following order: SiHA > MgHA > HA.

Key words: silicon substituted hydroxyapatite, magnesium substituted hydroxyapatite, microwave synthesis, FTIR spectroscopy, low temperature CO adsorption.

Гидроксиапатит как перспективный и многофункциональный материал имеет широкий спектр применений в различных областях науки, основными из которых являются медицина и катализ. Так, потребность в биоматериалах в мире постоянно возрастает, а темпы роста по отдельным сегментам рынка биоматериалов колеблются от 5–7 до 30 % ежегодно. По своим свойствам гидроксиапатит ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$), составляющий неорганическую часть костной ткани, обладает свойствами уникальной биосовместимости и способен активно выступать в роли источника ионов Ca^{2+} и PO_4^{3-} , участвующих в метаболизме кости [1]. Разработка способов синтеза ионзамещенных гидроксипатитов является весьма актуальным направлением при создании материалов для имплантатов и катализаторов [2, 3]. Введение в структуру таких ионов как SiO_4^{4-} , Mg^{2+} может приводить к улучшению биологических свойств ГА, а катионов Ni^{2+} и Co^{2+} – оказывать влияние на изменение каталитической активности порошков гидроксиапатита.

Целью данной работы являлось исследование поверхностных свойств ГА, замещенного ионами Mg^{2+} и SiO_4^{4-} , синтезированного в микроволновом поле.

Жидкофазный синтез порошков MgГА, SiГА и незамещенного ГА как образца сравнения проводили по СВЧ-технологии, описанной в [4].



Рентгенофазовый анализ образцов ГА, MgГА и SiГА, выполненный на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD 6000, показал наличие фазы гидроксиапатита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ с параметрами элементарной ячейки $a = b = 9,4223 \text{ \AA}$, $c = 6,8775 \text{ \AA}$; примесных фаз не

обнаружено. Можно отметить некоторое уширение пиков в образцах MgГА и SiГА, что говорит об уменьшении размеров кристаллитов.

В ИК спектрах всех образцов, измеренных на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu FTIR-8300, наблюдаются полосы валентных и деформационных колебаний фосфатных групп в области частот $580\text{--}650\text{ см}^{-1}$ и $960\text{--}1080\text{ см}^{-1}$, гидроксо-групп в области 3560 см^{-1} . Спектры SiГА также содержат полосы, отвечающие валентным колебаниям SiO_4^{4-} -групп при 1213, 1190, 1055, 625 см^{-1} . Полосы, характерные связям Si–O–H, появляющиеся при наличии SiO_2 (3750 см^{-1}), не обнаружены.

Методом низкотемпературной адсорбции CO установлено наличие ЛКЦ на поверхности образцов ГА, MgГА, SiГА. Адсорбцию CO на предварительно прокаленных в вакууме при температуре 873 К в течение 1 часа таблетках образцов (толщина $6\text{--}12\text{ мг/см}^2$) проводили при температуре 77 К и давлении CO повышающемся от 0.1 до 10 мм.рт.ст. В ИК спектрах, обнаружены полосы поглощения в области $2150\text{--}2170\text{ см}^{-1}$, соответствующих валентным колебаниям CO, адсорбированного на ЛКЦ образованными координационно-ненасыщенными ионами Ca^{2+} , причем сила ЛКЦ в образцах убывает в следующем ряду: SiГА > MgГА > ГА.

Полученные результаты позволяют рекомендовать предварительное модифицирование гидроксиапатита SiO_4^{4-} - и Mg^{2+} -ионами для получения композиционных катализаторов на его основе, что было продемонстрировано при нанесении пленкообразующих растворов – прекурсоров системы $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2\text{--Me}_x\text{O}_y$ (Me = Mn, Co, Ni, Fe).

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (задание №11.801.2014/К).

Список литературы

1. Sadat-Shojai M. Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures / M.Sadat-Shojai, M. T.Khorasani, E.Dinpanah-Khoshdargi, A.Jamshidi // ActaBiomaterialia. 2013. Vol. 9. P. 7591–7621.
2. Sudhakara M. Hydroxyapatite as a novel support for Ru in the hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone / M. Sudhakara, M. Lakshmi Kantama, V. SwarnaJayaa, R. Kishorea, K. V. Ramanujacharyb, A. Venugopala // Catalysis Communications. 2014. Vol. 50. P. 101–104.
3. Данильченко С.Н. Структура и свойства фосфатов кальция с точки зрения биоминералогии и биоматериаловедения / С.Н. Данильченко // Вестник СумДУ. Серия Физика, математика, механика. 2007. Т. 2. С. 103–110.
4. Патент 2507151 Российская Федерация. Способ получения кремниймодифицированного гидроксиапатита с использованием СВЧ-излучения./ Н.М. Коротченко, Л.А. Рассказова заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «Томский государственный университет». опубли. 20.02.2014, Бюл. № 20 (II ч.). 2 с.

References

1. Sadat-Shojai M. Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures / M.Sadat-Shojai, M. T.Khorasani, E.Dinpanah-Khoshdargi, A.Jamshidi // ActaBiomaterialia. 2013. Vol. 9. P. 7591–7621.
2. Sudhakara M. Hydroxyapatite as a novel support for Ru in the hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone / M. Sudhakara, M. Lakshmi Kantama, V. SwarnaJayaa, R. Kishorea, K. V. Ramanujacharyb, A. Venugopala // Catalysis Communications. 2014. Vol. 50. P. 101–104.
3. Danil'chenko S.N. Struktura i svoystva fosfatov kal'ciya s tochki zreniya biomineralogii i biomaterialovedeniya / S.N. Danil'chenko // Vestnik SumDU. Seriya Fizika, matematika, mehanika. 2007. T. 2. S. 103–110.
4. Patent 2507151 Rossijskaya Federaciya. Sposob polucheniya kremnijmodificirovannogo gidroksiapatita s ispol'zovaniem SVCh-izlucheniya./ N.M. Korotchenko, L.A. Rasskazova zayavitel' i patentoobladatel' GOU VPO «Tomskij gosudarstvennyj universitet». opubl. 20.02.2014, Byul. No 20 (II ch.). 2 s.