

Бојан Шойџирајанов и Иван Пејров

ИСПИТУВАЊЕ НА КАЛЦИУМОВИ ОРТОФОСФАТИ

IV. ПРИЛОГ КОН ПОЗНАВАЊЕТО НА СТРУКТУРАТА НА ОКТАКАЛЦИУМ ФОСФАТОТ

(Примено на 5. XI. 1966 г.)

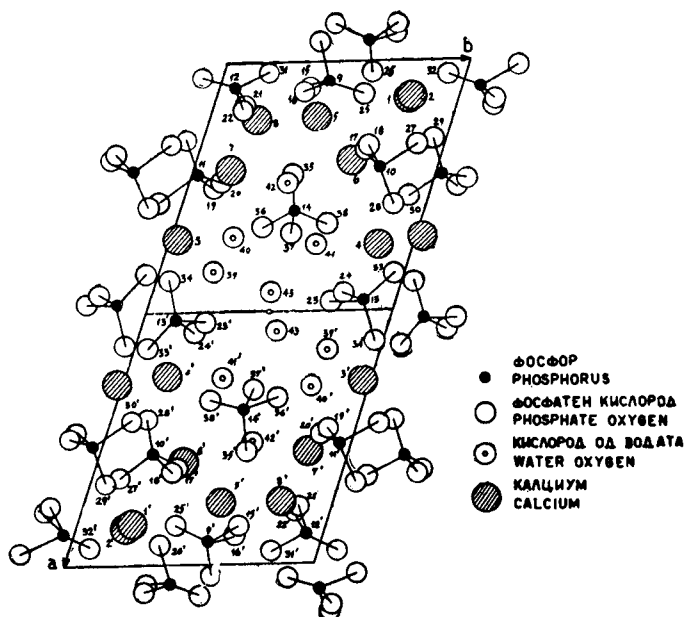
Октакалциум фосфатот, $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, игра видна роља во хемијата на коските, забите, фосфатните ѓубрива [1, 2] и, како што покажуваат нашите испитувања [3], во камењата од бубрезите.

Кристалната структура на октакалциум фосфатот била определена од Brown [1] со помош на рентгенска анализа, а инфрацрвените спектри биле испитувани од повеќе истражувачи [2, 4—7]. И покрај сите овие истражувања, сèуште постојат нејасности околу природата и начинот на сврзување во кристалната единица на ова соединение. Заради тоа ние се зафативме со подетална анализа на кристалографските податоци на Brown [1] со надеж дека тоа, заедно со податоците што ги пружаат инфрацрвените спектри, ќе може да фрли извесна светлина врз истинската структура на октакалциум фосфатот и врз начинот на сврзување во неговата кристална единица. Врз база на атомските параметри на Brown [1], уште порано Taves [8] вршел пресметнувања, но тие имале за цел да ја покажат сличноста меѓу структурите на октакалциум фосфатот и хидроксиапатитот, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ и не ги засегнале важните, од структурна гледна точка, P—O , $\text{O} \dots \text{O}$ и $\text{Ca} \dots \text{O}_w$ растојанија (со O_w се означени кислородите од молекулите вода). Самиот Brown [1] очигледно ги пресметувал интерфосфатните $\text{O} \dots \text{O}$ растојанија, бидејќи наведува дека тие, освен едно кусо $\text{O} \dots \text{O}$ растојание, се сите подолги од 2,9 Å. Кусото растојание, меѓу кислородните атоми O_{20} и O_{36} , според Brown изнесува 2,47 Å, додека нашите пресметнувања (како и оние на Taves [8] даваат вредност од 2,46 Å. Неколкуте пробни пресметнувања на останатите интерфосфатни растојанија што ние ги извршивме го поткрепуваат тврдењето на Brown. Ние, според тоа, го свртивме главното внимание на $\text{Ca} \dots \text{O}_w$, $\text{O}_w \dots \text{O}$ и на P—O растојанијата.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Пресметнатите растојанија меѓу фосфорните и кислородните атоми од шесте фосфатни групи во асиметричната единица (половината од кристалната единица што е покажана на Сл. 1) се дадени во Таблицата 1. Раздэлече-

ностите меѓу калциумовите атоми и кислородите од блиските молекули вода се дадени во Таблицата 2. Таблицата 3 ги содржи пресметнатите $O_w \dots O$ растојанија што се покуси од 3,2 Å. Нумерацијата на атомите во сите табlici, како и на Сл. 1 е идентична со онаа употребувана од Brown [1], освен што со знакот ' се обележени атомите од втората половина на кристална единица (што кај Brown не е покажана), а со знакот '' се обележени атомите од соседните кристални единици.



Сл 1. Кристална единица на октакалциум Фосфат (според Brown [1])

Fig 1. Crystal unit of octacalcium phosphate (after Brown [1])

P—O растојанија и определување на местото на кислородни прониони

Cruickshank [9, 10], а подоцна Cruickshank и Robinson [11] разработиле хипотеза според која должината на P—O врската треба да биде различна во зависност од тоа дали на кислородниот атом има или не сврзан некој радикал R. Оваа разлика би требало да биде забележлива и во случај кога $R = H$ пр и што, кај HPO_4^{2-} јоните, должината на P—O врската на која има сврзан водород би била околу 1,60 Å, додека P—O врската на која нема водород би била долга околу 1,53 Å. Експериментално [12] биле добиени вредности сосема блиски до пресметнатите. Шарман и соработниците [13] даваат вредности кои незнатно се разликуваат од горните (1,53 Å за P—O и 1,58 Å за P—O(H) врските).

Таблица 1. P—O растојанија (во Å)

P ₉ тетраедар		P ₁₀ тетраедар		P ₁₁ тетраедар	
P—O ₁₆	1,38	P—O ₂₇	1,13	P—O ₃₀	1,12
P—O ₁₅	1,40	P—O ₂₈	1,50	P—O ₁₉	1,52
P—O ₂₅	1,52	P—O ₁₈	1,52	P—O ₂₉	1,55
P—O ₂₆ ''	1,54	P—O ₁₇	1,61	P—O ₂₀	1,56
средно	1,46	средно	1,44	средно	1,44

P ₁₂	тетраедар	P ₁₃	тетраедар	P ₁₄	тетраедар
P—O ₃₁	1,11	P—O ₃₃	1,18	P—O ₃₆	1,38
P—O ₂₁	1,50	P—O ₃₄ ''	1,50	P—O ₃₈	1,51
P—O ₃₂	1,53	P—O ₂₄	1,55	P—O ₃₇	1,54
P—O ₂₂	1,55	P—O ₂₃	1,56	P—O ₃₅	1,55
средно	1,42	средно	1,45	средно	1,49

Од Таблицата 1 се гледа дека P—O растојанијата покажуваат големи варијации. Треба, пред сè, да се забележи дека во четири од шесте фосфатни тетраедри (овој израз е чисто условен, бидејќи очигледно е дека PO₄ тетраедрите се битно деформирани) постои по едно аномално кусо растојание, од околу 1,1 — 1,2 Å. Овие растојанија се знатно помали од збирот на радиусите на фосфорот и кислородот и кога тие би биле вистински, би барале извонредно висока електронска густина меѓу двата атоми, толкава што π — редот на врската (пресметан според приближната формула што ја даваат Cruickshank и Robinson [11]) би изнесувал околу 2,8. Бидејќи ова е тешко замисливо, треба да се претпостави дека стандардните девијации што ги дава Brown [1] не се вистинска слика на несигурноста при определувањето на атомските параметри. Сепак, треба да се забележи дека средните вредности на врските во PO₄ тетраедрите се меѓусебно блиски, макар што се знатно пониски од оние предложени од Cruickshank [10] што изнесуваат околу 1,54₅ Å.

Од друга страна, од пресметнатите P—O растојанија тешко може со точност да се определи местото на двата кисели протони во асиметричната единица, бидејќи постои само едно растојание (од околу 1,61 Å) што одговара на претскажаното од теоријата на Cruickshank и Robinson. Меѓутоа, дури и лоцирањето на барем едниот од киселеите протони на атомот O₁₇ предизвикува извесни резерви, пред сè заради тоа што водородниот атом, ако би

бил сврзан за O_{17} би можел да гради само сосема слаба водородна врска (со атомот O_{38} до кој $O \dots O$ растојанието изнесува $3,0 \text{ \AA}$ или пак со кислородот од водата O_{42} до кој растојанието изнесува $2,8 \text{ \AA}$). Меѓутоа анализата на инфрацрвениот спектар, особено оној на ниска температура [7], како да ѝ дава извесна поткрепа на оваа претпоставка. Имено во областа на деформационите вибрации во рамнината на $O-H$ групата, во нискотемпературниот спектар се гледаат две ленти: едната, широка, на околу 1280 cm^{-1} и другата, знатно поостра, на околу 1180 cm^{-1} . И положбата и обликот на втората лента може да се интерпретираат како резултат на учество на водородот од HPO_4 групата во сосема слаба водородна врска, додека лентата на 1280 cm^{-1} би одговарала на поцврста водородна врска.

Инаку, во својата работа [1] Brown предложил дека кусото $O_{20} \dots O_{36}$ растојание (за кое стануваше збор порано) одговара на силна водородна врска. Ова би имплицирало врзување на водородот за O_{20} , бидејќи $P_{11}-O_{20}$ врската ($1,56 \text{ \AA}$) е знатно подолга од врската $P_{14}-O_{36}$ ($1,38 \text{ \AA}$). Ваквото објаснение е несомнено привлечно, меѓутоа не треба да се губи од предвид дека постои уште доста голем број $P-O$ врски чија должина постепено се менува од $1,50$ до $1,56 \text{ \AA}$. Така, должината на врската $P_{13}-O_{23}$ изнесува околу $1,56 \text{ \AA}$, а постои и можност за образување на достатно цврста водородна врска (како што се гледа од Таблицата 3, $O_{23}-O_{43}$ ” растојанието изнесува $2,64 \text{ \AA}$), додека $P-O$ врската на P_{13} со O_{24} е само незнатно покуса ($1,55 \text{ \AA}$) а пак $O_{24}-O_{43}$ ” растојанието е дури и уште покусо од $O_{23}-O_{43}$ ” и изнесува $2,50 \text{ \AA}$.

Од погоре изнесеното се гледа дека само врз основа на рентгенографските податоци тешко може да се изврши определувањето на местото на киселите водородни атоми кај октакалциум фосфатот. При недостиг на неутронографски податоци (што точно би ја определиле положбата на водородните атоми), сепак е можно да се направат извесни основани претпоставки. Имено, изгледа дека фосфатните водородни атоми се делокализирани и статистички распределни меѓу поголем број кислородни атоми. Во оваа распределба веројатно не би учествувале кислородите што имаат аномално куси пресметани $P-O$ растојанија (кои, дури и при знатно поголеми стандардни девијации во определувањето на атомските параметри, секако не би се зголемиле до $1,5$ и повеќе ангстреми), а и оние кислородни атоми (15 , 16 и 36) што од соодветните фосфорни атоми се одалечени за околу $1,4 \text{ \AA}$. Можноста, при ваквата дистрибуција, киселите протони да учествуваат во изградбата на цврсти водородни врски или пак да бидат слабо или никако водородно сврзани би го објаснила појавувањето на две ленти во областа на деформационите $O-H$ вибрации, како и на најмалу две ленти во областа на валентните $O-H$ вибрации во инфрацрвениот спектар. Постоенето [7] на повеќе $P-O(H)$ валентни вибрации е понатамошна поткрепа за оваа претпоставка.

Разликите во должините на $P-O$ врските се секако во врска со веројатноста водородот да се најде во близината на соодветниот кислороден атом, макар што ова не е единствената можна причина за деформација на PO_4 тетраедрите во кристалната решетка.

Врзување на молекулите вода

Врзувањето на молекулите вода во октакалциум фосфатот претставува одделен проблем. Рентгенографските податоци на Brown [1] покажуваат дека молекулите вода го заземаат средниот дел од кристалната единица, образувајќи т.н. воден слој. При тоа, како што забележува Brown, местото на водата со O_{43} е само делумно пополнето, што секако е причина за непостојаното количество вода што го содржи октакалциум фосфатот, врз основа на што нему му ја припишувале [14] и формулата $Ca_4H(PO_4)_3 \cdot 2H_2O$. Каналите во водениот слој се изгледа причина за лесното губење вода, како и за нашиот неуспех [6, 7] да го добиеме деутерираниот аналог на октакалциум фосфатот.

Би можело да се очекува молекулите вода да бидат: (а) координирани за блиските калциумови атоми; (б) сврзани со водородни врски со блиските кислородни атоми и (с) да бидат практично слободни или само сосем лабаво врзани. Молекулите од последниот тип би требало да покажуваат две остри ленти (што се должат на асиметричната и симетричната валентна вибрација) во областа околу 3500 cm^{-1} , како што е случај со ваквите молекули ка ка дикалциум фосфат дихидратот [15]. Отсуството на вакви ленти во спектарот на октакалциум фосфатот зборува дека во неговата структура нема слободни молекули вода.

Таблица 2. Куси $Ca \dots O_w$ растојанија (во А)

Ca_3-O_{39}	Ca_7-O_{40}	Ca_4-O_{41}	Ca_7-O_{42}	Ca_5-O_{42}
2,48	2,49	2,53	2,52	2,16

Таблица 3. Куси $O_w \dots O$ растојанија (во А)

O_{39}	O_{40}	O_{41}	O_{42}	O_{43}
$O-O_{36}$ 2,17	$O-O_{34}$ 2,31	$O-O_{38}$ 2,81	$O-O_{17}$ 2,80	$O-O_{43}''$ 2,48
$O-O_{37}$ 2,81	$O-O_{20}$ 2,71	$O-O_{36}$ 3,06	$O-O_{18}$ 2,91	$O-O_{24}''$ 2,50
$O-O_{23}'$ 2,97	$O-O_{43}$ 2,77	$O-O_{24}$ 3,10	$O-O_{22}$ 3,13	$O-O_{23}''$ 2,64
	$O-O_{36}$ 3,13			$O-O_{40}$ 2,77
				$O-O_{36}$ 3,03

Резултатите покажани во Таблица 2 и Таблица 3 сосема го поткрепуваат овој заклучок. Од Таблицата 2 се гледа дека четири молекули вода (од петте, колку што се наоѓаат во едната половина на кристалната единица) се координирани со калциумови атоми со растојанија од околу 2,5 А (извон-

редно кусото $\text{Ca}_5\text{—O}_{42}$ растојание можеби пак се должи на непрецизноста во атомските параметри на Brown [1]. Сите овие молекули вода имаат и можност за образување на водородни врски кои веројатно се умерено силни или слаби. Овој заклучок не се слага во потполност со оној што порано го направивме [6] само врз основа на анализата на инфрацрвениот спектар.

Двете други молекули вода (O_{43} и O_{43}'') немаат куси $\text{Ca} \dots \text{O}_w$ растојанија, меѓутоа изгледа дека тие се сврзани, меѓусебно и со фосфатните кислороди, со цврсти водородни врски. При тоа овие молекули се појавуваат и како протон-донори и како протон-акцептори (на водородите од соседната молекула вода и, делумно, на делокализираните фосфатни водородни атоми).

Разликите во начинот на сврзување на молекулите вода се, секако, причина за широчината на лентите во инфрацрвениот спектар што се припишани [6] на валентните O—H вибрации на водата и на деформационите вибрации на овие молекули.

Би требало уште еднаш да се напомене дека за изведување на подалекусежни заклучоци, потребно е критички да се проверат атомските параметри на Brown.

На крај, би сакале да му се заблагодариме на асистентот Драган С. Димитровски за укажаната помош при пресметувањата.

Хемиски институт
Природно-математички факултет
Скопје

ЛИТЕРАТУРА

1. W. E. Brown, *Nature*, **196**, 1048 (1962).
2. W. E. Brown, J. P. Smith, J. R. Lehr, A. W. Frazier, *Nature*, **196**, 1050 (1962).
3. И. Петров, К. Стојанова, Б. Шоптрајанов: необјавени резултати.
4. L. Winand, G. Duyckaerts, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **71**, 142 (1962).
5. B. O. Fowler, E. C. Moreno, W. E. Brown, *Arch. Oral Biol.*, **11**, 477 (1966).
6. И. Петров, Б. Шоптрајанов, Год. зборник **17**, (1966).
7. И. Петров, Б. Шоптрајанов Н. Фузон, во печат.
8. D. R. Taves, *Nature*, **200**, 1312 (1963).
9. D. W. J. Cruickshank, *Acta Cryst.*, **13**, 10 (1960).
10. D. W. J. Cruickshank, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 5486.
11. D. W. J. Cruickshank, E. A. Robinson, *Spectrochim. Acta*, **22**, 555 (1966).
12. Y. Iitaka, Y. Huse, *Acta Cryst.*, **18**, 110 (1965).
13. A. C. Chapman, D. A. Long, D. T. L. Jones, *Spectrochim. Acta*, **21**, 633 (1966).
14. E. Hayek, H. Newesely, W. Hassenteufel, B. Krismer: *Monatsh. Chem.*, **91**, 249 (1960).
15. И. Петров, Б. Шоптрајанов, N. Fuson, J. R. Lawson, Год. зборник **17**, 73 (1966).

Bojan Šoptrajanov and Ivan Petrov

STUDY OF CALCIUM ORTHOPHOSPHATES
IV. ON THE UNDERSTANDING OF THE OCTACALCIUM PHOSPHATE
STRUCTURE

ABSTRACT

On the basis of Brown's [1] atomic parameters the P—O distances and the short Ca...O_b and O_b...O separations in octacalcium phosphate have been calculated and correlated with the infrared data.

It was concluded that the acidic hydrogens are apparently delocalized and distributed among several oxygens. When statistically distributed, these hydrogens can form hydrogen bonds of various strength.

The water molecules are all bound in one way or another. Four of the five water molecules present in the asymmetric unit (half of the crystal unit cell) appear to be co-ordinated to calcium atoms with possibility of formation of only moderate or weak hydrogen bonds. The two remaining water molecules which occupy the partly filled O₄₃ site seem to be bonded by strong hydrogen bonds with each other and with the neighbouring phosphate oxygens.

Some abnormally short separations obtained in the calculation are apparently due to uncertainties in Brown's atomic parameters.