

Иван Пејтров и Бојан Шойџрајанов

ИСПИТУВАЊЕ НА КАЛЦИУМ ОРТОФОСФАТИ

III. ВОДОРОДНИ ВРСКИ КАЈ НЕКОИ КАЛЦИУМОВИ ОРТОФОСФАТИ*

(Примено на 13. X. 1966)

Проблемот за постоењето и природата на водородните врски кај калциумовите ортофосфати веќе подолго време го привлекува вниманието на истражувачите и е предмет на контраверзни толкувања [1—6]. Наша цел беше, по извршената потполна асигнација на инфрацрвените спектри на некои калциумови ортофосфати, да фрлиме малу повеќе светлина врз овој интересен проблем.

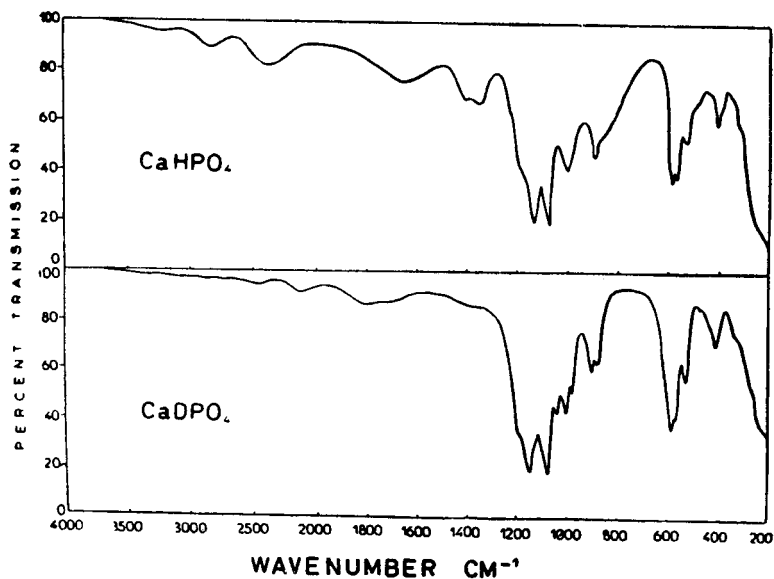
Асигнацијата на спектрите на монетитот и брушитот (CaHPO_4 и $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) е дадена во претходното соопштение [7]. Асигнацијата на спектрите на октакалциум фосфатот, $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и на хидроксиапатитот, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ е извршена од страна на Winand и Duyskaerts [8] и Fowler и неговите соработници [9]. Ние ги преиспитавме спектрите на овие две соединенија и нашата асигнација главно се совпаѓа со резултатите на Fowler и соработниците.

Кај монетитот, брушитот и хидроксиапатитот беа испитани и спектрите на соодветните деутерирани соединенија и изотопското поместување на апсорпционите ленти служеше како критериум за асигнација на лентите на вибрациони движења кои се предимно движења на водородните атоми, и кои, според тоа, се осетливи на формирањето на водородни врски. Деутерираниот аналог на октакалциум фосфатот не можевме да го добиеме, па асигнацијата на лентите беше извршена врз основа на нивната положба во спектарот, однесувањето при дехидратација и преку споредба со сродни ортофосфати кај кои асигнацијата е извршена со поголема доза на сигурност.

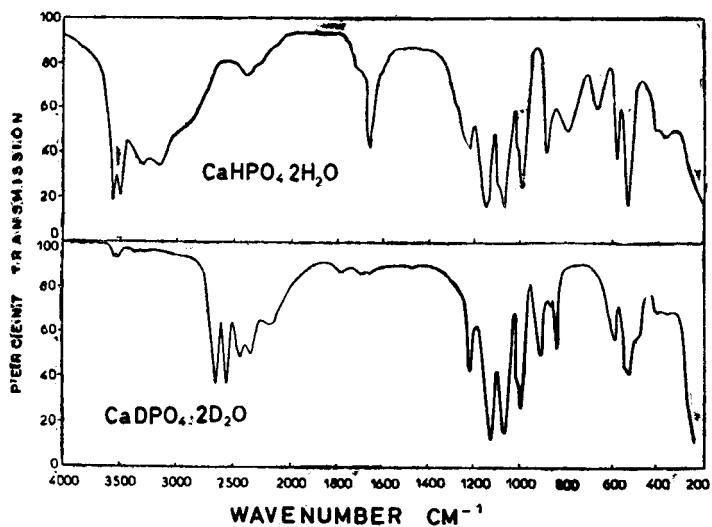
М о н е т и т

Како што беше покажано [7] (види и Сл. 1), следниве ленти значитно се поместуваат при деутерирање: во областа на валентните O—H вибрации лентите на околу 3200, 2820 и 2400 cm^{-1} ; во областа на деформационите вибрации во рамнината на O—H групата лентите на околу 1400 и

*) Реферат поднесен на II Југословенски конгрес за чиста и применета хемија, Београд, 1966.



Сл. 1. Инфрацрвени спектри на безводен дикалциум фосфат и неговиот деутериран аналог
 Fig. 1. Infrared spectra of anhydrous dicalcium phosphate and its deuterated analogue



Сл. 2. Инфрацрвени спектри на дикалциум фосфат дихидрат и неговиот деутериран аналог
 Fig. 2. Infrared spectra of dicalcium phosphate dihydrate and its deuterated analogue

1355 cm^{-1} и, во областа на деформационите вибрации вон рамнината на О—Н групата, лентата која лежи околу 800 cm^{-1} (веројатно идентична со нискотемпературната лента на 790 cm^{-1}).

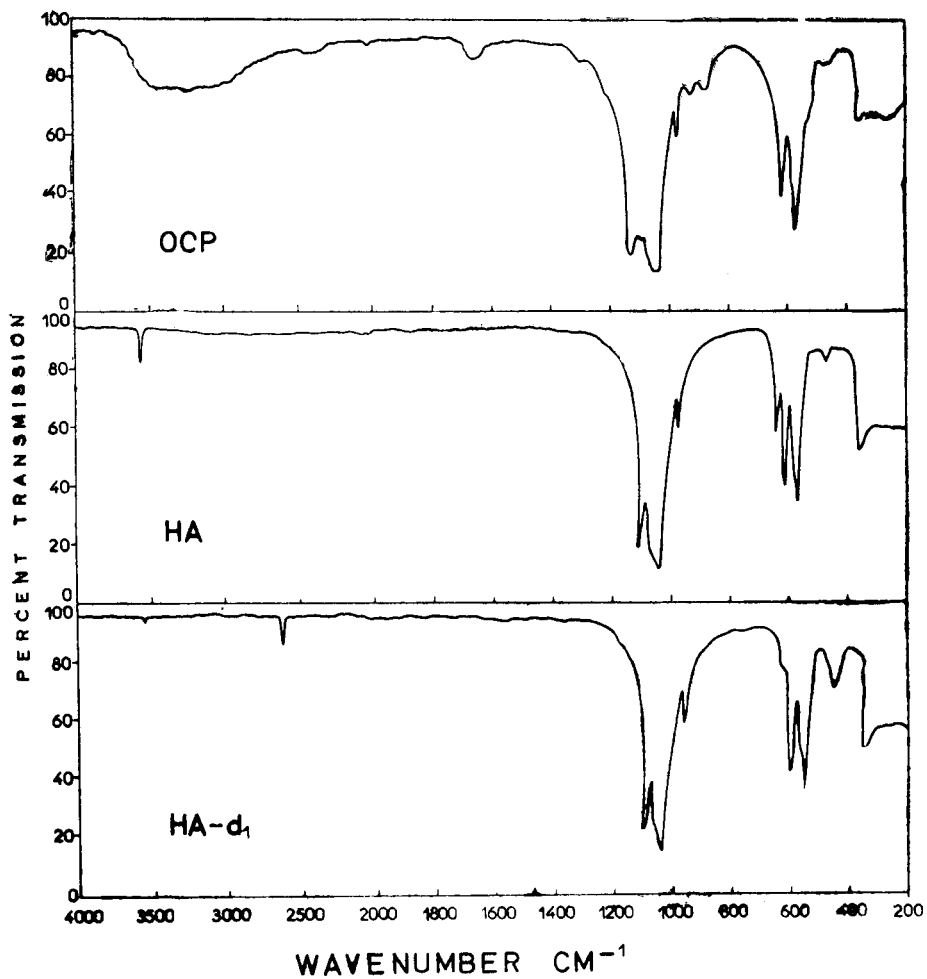
Постоењето на три ленти во областа на валентните О—Н вибрации (сите ленти се широки и не многу интензивни) заслужува одделно внимание. Повеќе објаснувања се досега дадени за постоење на неколку ленти во оваа област. Помеѓу нив најверојатни се оние што претпоставуваат постоење на повеќе типови водородни врски (таму каде што тоа е можно); интеракција меѓу овертоновите (или комбинационите тонови) и фундаменталните фреквенции или пак постоење на потенцијална функција со двоен минимум при што е можно тунелирање на протоните низ бариерата што ги раздвојува овие два минимума.

Како кристалографските податоци [10, 11], така и постоењето на две ленти што може да се припишат на деформациони вибрации во рамнината на О—Н групата, наведуваат на заклучок дека во кристалната единица на монетитот најверојатно постои дистрибуција на киселиот протон помеѓу повеќе кислородни атоми, што би довело и до постоење на повеќе типови водородни врски. Доколку би претпоставиле, врз основа на постоењето на две ленти во областа на деформационите О—Н вибрации во рамнината, дека постојат два типа водородни врски, третата лента во областа на валентните О—Н вибрации треба да се објасни или како резултат на Ферми резонанца помеѓу некој овертон или комбинација во која земаат учество деформационите вибрации на О—Н групата и на фундаментални О—Н валентни вибрации, или пак како резултат на тунелирањето на протони. Макар што ниедна од овие претпоставки не може *a priori* ни да се прифати ни да се отфрли (како и претпоставката за постоење на три типа водородни врски, што исто така е можно врз основа на кристалографските податоци), веројатна е изгледа претпоставката дека се работи за интеракција на овертон на една од деформационите О—Н вибрации што лежат околу 1400 cm^{-1} (или на нивната комбинација со фундаменталните О—Н валентни вибрации).

Додека, како што беше истакнато, анализата на деформационите вибрации во рамнината ја потврдува претпоставката за постоење на повеќе типови водородни врски, тоа не може со сигурност да се каже за областа на деформационите вибрации надвор од рамнината на О—Н групата. Всушност, лентите (или лентата) што одговараат на овие вибрации се скриени под интензивната лента на 900 cm^{-1} (припишана на валентни Р—О вибрации), па не може со сигурност да се утврди ни нивниот број, ниту пак точната фреквенција (макар дека изгледа дека нискотемпературната лента на 790 cm^{-1} е една од овие ленти).

Б р у ш и т

Во спектарот на брушитот (види Сл. 2), најпрвин паѓаат в очи двата интензивни дублети од ленти: на околу 3550/3490 и на околу 3280/3160 cm^{-1} што, без сомнение, треба да се припишат на валентни О—Н вибрации (асиметрични и симетрични) на два типа молекули вода, како што веќе беше изнесено во работата [7].



Сл. 3. Инфрацрвени спектри на октакалциум фосфат (OCP), хидроксиапатит (HA) и деутериран хидроксиапатит (HA-d)

Fig. 3. Infrared spectra of octacalcium phosphate (OCP), hydroxyapatite (HA) and deuterated hydroxyapatite (HA-d)

Лентите од првиот дублет се потесни, се наоѓаат на повисоки фреквенции и нивното изотопско поместување е поголемо од она на вториот дублет. Сè ова зборува дека вибрациите на едниот тип молекули вода се помалу пертурбирани од вибрациите на вториот тип. Од друга страна, фреквенциите на лентите од првиот дублет се сосем блиски до фреквенциите на асиметричната и симетричната O—H вибрација на слободните молекули вода што ги пресметале Furlani и неговите соработници [12, 13]. Според тоа, може да се заклучи дека еден дел од молекулите на вода што се наоѓаат во кристалната единица е слободен (некоординиран) и учествува во градење на многу слаби водородни врски (или пак воопшто не гради вакви врски), додека другиот дел на молекулите од вода е координиран и вклучен во изградбата на поцврсти водородни врски или меѓусебно или, што е поверојатно, со кислородните атоми на фосфатната група.

Преостанатите две ленти во пределот на валентните O—H вибрации (на околу 2950 и 2390 cm^{-1}) се или резултат на постоење на два типа водородни врски што ги гради киселиот протон или пак резултат на интеракција на некој овертон или комбинација со фундаменталната O—H валентна вибрација. Постоенето на само една лента (на околу 1220 cm^{-1}) што одговара на деформационата вибрација во рамнината на O—H групата, наведува на мислата дека дистрибуцијата на киселиот протон кај брушитот не е присутна во онолкува мерка како кај монетитот, туку водородот е локализиран кај само еден кислороден атом. Според тоа, постоењето на две ленти во областа на валентните O—H вибрации на HPO_4 групата треба да се припише, веројатно, на интеракција на фундаменталната фреквенција со овертонот на вибрацијата на 1220 cm^{-1} или, евентуално, на тунелирање на протоните.

Фреквенцијата на лентата на 1655 cm^{-1} е сосем блиска до пресметната фреквенција на слободната вода, додека лентата што одговара на овој начин на вибрирање на координираната вода е веројатно преширока за да може да се покаже во инфрацрвениот спектар или пак е скриена под некоја поинтензивна лента (веројатно самата лента на 1655 cm^{-1}).

Како фреквенцијата на лентата на 1220 cm^{-1} (што е припишана на деформационата вибрација во рамнината на O—H групата), така и фреквенцијата на деформационата вибрација надвор од рамнината на оваа група (на која ѝ е припишана нискотемпературната лента на 750 cm^{-1} [7]) се пониски од соодветните фреквенции кај монетитот (1400 и 1355 cm^{-1} за вибрациите во рамнината и 790 cm^{-1} за вибрациите надвор од рамнината), што е индикација дека водородните врски во кои учествува киселиот протон на брушитот се послаби од оние кај монетитот.

Постоенето на три прилично интензивни ленти (на 790 , 660 и 370 cm^{-1}) што се припишани [7] — првите две на либрациони движења, а третата на транслација на молекулите од координираната вода — покажува дека овие молекули се вклучени во изградба на прилично цврсти водородни врски, бидејќи само во тој случај системот станува достатно крут и промените на диполниот момент што резултираат од овие движења се достатно големи за во спектарот да се појават јасно изразени ленти.

О к т а к а л ц и у м ф о с ф а т

Заклучоците што можеме да ги изведеме за природата на водородните врски кај октакалциум фосфатот, $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, се помалу сигурни од оние што се изведени за претходните две соединенија, затоа што не бевме во состојба да го добиеме деутерираниот аналог на октакалциум фосфатот, па изотопското поместување не можеше да биде критериум при асигнацијата на лентите.

Широката и интензивна лента меѓу 3700 и 2600 cm^{-1} (види ја Сл. 3) секако е резултат на валентните вибрации на молекулите вода. Присуството на десет вакви молекули во кристалната единица (кристалната единица содржи две молекули од октакалциум фосфат [14]) што учествуваат во изградба на водородни врски со различна јачина е секако причина за ширината на оваа лента.

Слабата лента на околу 2450 cm^{-1} без сомнение е поврзана со валентните $\text{O}-\text{H}$ вибрации на киселите протони. Разделувањето на оваа лента во ниско-температурниот спектар покажува дека сите овие протони не се идентични или не се еднакво водородно сврзани. Исто така возможно е дека и кај октакалциум фосфатот доаѓа до дистрибуција на киселиот протон.

Лентата на 1650 cm^{-1} треба, секако, да се припише на деформационата вибрација на молекулите вода, додека слабите ленти на околу 1280 и 1180 cm^{-1} се веројатно резултат на деформациони $\text{O}-\text{H}$ вибрации во рамнината во кои учествуваат киселите протони, а не деформациони вибрации на молекулите вода врзани за фосфатната група како што предложиле Fowler и соработниците [9]. Постоенето на две вакви ленти изгледа е понатамошна потврда за претпоставката дека сите кисели протони не учествуваат еднакво во изградбата на водородни врски.

Асигнацијата на лентите под 950 cm^{-1} е несигурна заради недостатокот на спектар од деутерираното соединение, макар дека непостоењето на јасно изразени ленти што може да се припишат на либрации и на трансляции на молекулите вода покажува дека или не постојат координирани молекули вода или дека водородните врски што тие ги градат не се dostatно цврсти.

Х и д р к с и а п а т и т

Во спектарот на хидроксиапатитот (Сл. 3) само две ленти ја менуваат положбата при деутерирање: острата лента на 3575 cm^{-1} и лентата на 630 cm^{-1} . И фреквенцијата и обликот на првата од овие ленти покажуваат дека се работи за валентна вибрација на $\text{O}-\text{H}$ група што не учествува во изградбата на водородна врска. Лентата на 630 cm^{-1} е секако резултат на либрација на водородот од хидроксилната група околу кислородот или пак околу центарот на маса. Ваквиот заклучок е во потполна согласност со структурата на хидроксиапатитот предложена од Kau и неговите соработници [15].

Во секој случај, сигурно е дека кај ова соединение не доаѓа до образување на водородни врски.

Хемиски институт
Природно-математички факултет
Скопје

ЛИТЕРАТУРА

1. A. S. Posner, J. M. Stutman, E. R. Lippincott, *Nature*, **188**, 486 (1960).
2. J. M. Stutman, A. S. Posner, E. R. Lippincott, *Nature*, **193**, 368 (1962).
3. L. Winand, M. J. Dallemagne, G. Duyckaerts; *Nature*, **190**, 164 (1961).
4. L. Winand, M. J. Dallemagne; *Nature*, **193**, 369 (1962).
5. W. E. Brown, J. P. Smith, J. R. Lehr, A. W. Frazier, *Nature*, **196**, 1050 (1962).
6. D. W. Jones, J. A. S. Smith, *Nature*, **195**, 1090 (1962).
7. I. Petrov, B. Šoptrajanov, N. Fuson, J. R. Lawson, *Год. зборник*, **16**, 132 (1965).
8. L. Winand, G. Duyckaerts, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **71**, 142 (1962).
9. B. O. Fowler, E. C. Moreno, W. E. Brown, *Arch. Oral Biol.*, **11**, 477 (1966).
10. D. W. Jones and (in part) D. W. J. Cruickshank, *Z. Krist.*, **116**, 101 (1961).
11. D. W. Jones, J. A. S. Smith, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 1414.
12. G. Sartori, C. Furlani, A. Damiani, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **8**, 119 (1958).
13. C. Furlani, *Gazz. Chim. Ital.*, **88**, 65 (1958).
14. W. E. Brown: *Nature*, **196**, 1048 (1962).
15. M. I. Kay, R. A. Young, A. S. Posner: *Nature*, **204**, 1050 (1964).

Ivan Petrov and Bojan Šoptrajanov

STUDY OF CALCIUM ORTHOPHOSPHATES

III. HYDROGEN BONDING IN SOME CALCIUM ORTHOPHOSPHATES*

ABSTRACT

On the basis of the assignment of the infrared spectra of dicalcium phosphate (DCPA), dicalcium phosphate dihydrate (DCPD), octacalcium phosphate (OCP) and hydroxyapatite (HA), the problem of hydrogen bonding in these compounds is discussed.

The distribution of the acidic proton in DCPA is apparently responsible for the formation of more than one (probably two) type of hydrogen bonds, as inferred from the existence of two bands in the O—H in-plane bending region and three bands in the O—H stretching region. Such a distribution of the acidic hydrogen is apparently also present in OCP but not in DCPD in which the proton seems to be localized.

Only one part of the water molecules in DCPD are co-ordinated and involved in formation of quite strong hydrogen bonds as indicated by the presence of clearly defined librational and translational bands. The lack of such bands in the spectrum of OCP seems to be an indication that co-ordinated water molecules do not exist in the crystal unit and/or that the hydrogen bonds in which the water molecules take part are weak.

The hydrogen bonds built by the acidic hydrogen in DCPA seem to be stronger than those in DCPD. No hydrogen bonds are formed by the hydroxyl proton in HA.

* Presented at the Second Yugoslav Congress for Pure and Applied Chemistry Beograd, 1966.