

ISSN 1561-8323 (Print)
ISSN 2524-2431 (Online)

ХИМИЯ
CHEMISTRY

УДК 661.842.455:546.264
<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2022-66-5-501-508>

Поступило в редакцию 29.07.2022
Received 29.07.2022

И. Е. Глазов, В. К. Крутько, О. Н. Мусская, академик А. И. Кулак

*Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси,
Минск, Республика Беларусь*

**СТАБИЛИЗАЦИЯ АМОРФНОГО СОСТОЯНИЯ
КАРБОНАТ-ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ ФОСФАТ-ИОНАМИ**

Аннотация. Аморфный карбонат-фосфат кальция с отношением Ca/P 1,83 получен жидкофазным осаждением из Ca^{2+} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} -содержащих растворов при pH 10 и стабилизирован дегидратацией этанолом с последующим прогревом при 400 °С. Присутствие PO_4^{3-} -ионов в структуре аморфного карбонат-фосфата кальция обуславливает его повышенную устойчивость к превращению в кристаллические фазы. Созревание в Ca^{2+} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} -содержащем маточном растворе при pH 10 в течение 4 сут способствует превращению аморфного карбонат-фосфата кальция в аморфный карбонат-фосфат кальция / карбонат-гидроксиапатит / кальцит. Совместное влияние PO_4^{3-} и CO_3^{2-} -ионов в водной среде на превращение аморфного карбонат-фосфата кальция в карбонат-гидроксиапатит позволяет максимально стабилизировать аморфное состояние, обеспечивающее высокую степень биоактивности.

Ключевые слова: стабилизация аморфного состояния, аморфный карбонат-фосфат кальция, аморфный карбонат кальция, кальцит, карбонат-гидроксиапатит

Для цитирования. Стабилизация аморфного состояния карбонат-фосфатов кальция фосфат-ионами / И. Е. Глазов [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2022. – Т. 66, № 5. – С. 501–508. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2022-66-5-501-508>

Ilya E. Glazov, Valentina K. Krut'ko, Olga N. Musskaya, Academician Anatoly I. Kulak

Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

**STABILIZATION OF THE AMORPHOUS STATE
OF CALCIUM CARBONATE-PHOSPHATES BY PHOSPHATE IONS**

Abstract. Amorphous calcium carbonate-phosphate with a Ca/P ratio of 1.83 was precipitated from Ca^{2+} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} containing solutions at pH 10 and stabilized by ethanol dehydration and followed by heating at 400 °C. The presence of PO_4^{3-} ions in the structure of amorphous calcium carbonate-phosphate provides its increased resistance to transformation into crystalline phases. Aging in a Ca^{2+} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} containing mother solution at pH 10 for 4 days promotes the transformation of amorphous calcium carbonate-phosphate into amorphous calcium carbonate-phosphate / carbonated hydroxyapatite / calcite. The combined effect of PO_4^{3-} and CO_3^{2-} ions in the aquatic environment on the crystallization of amorphous calcium carbonate-phosphate into carbonated hydroxyapatite contributes to a maximum stabilization of the amorphous state that provides a high extent of bioactivity.

Keywords: amorphous state stabilization, amorphous calcium carbonate phosphate, amorphous calcium carbonate, calcite, carbonated hydroxyapatite

For citation. Glazov I. E., Krut'ko V. K., Musskaya O. N., Kulak A. I. Stabilization of the amorphous state of calcium carbonate-phosphates with phosphate ions. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2022, vol. 66, no. 5, pp. 501–508 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2022-66-5-501-508>

Введение. Метастабильные аморфные соединения обладают высокой химической активностью, за счет которой являются перспективной основой для получения биоактивных материалов [1]. Направленная кристаллизация аморфных соединений позволяет получать неустойчивые кристаллогидраты, например, дикальцийфосфат моногидрат $\text{CaHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [2] и кальция карбо-

нат гемигидрат $\text{CaCO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ [3]. Аморфные соединения образуются в процессе биоминерализации – формирования неорганических компонентов твердых тканей *in vivo*, и выступают в качестве прекурсоров устойчивых кристаллических биоминералов. Примером аморфных соединений природного происхождения являются аморфный карбонат кальция (АКК) $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [4], участвующий в формировании биоминералов морского происхождения, например, раковин моллюсков, игл морских ежей; и аморфный фосфат кальция (АФК) $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n = 3,0\text{--}4,5$ [5] – прекурсор биоапатитов костной ткани и зубной эмали. Проведенные исследования [4; 6] свидетельствуют о ключевой роли аморфных прекурсоров с подвижной структурой в формировании природных образований с развитой морфологией поверхности, как в случае игл морских ежей и кораллов. Кроме того, морские беспозвоночные могут запасать аморфные соединения кальция [4], которые за счет высокой резорбируемости являются доступным источником Ca^{2+} -ионов.

Известно, что аморфные прекурсоры используют для формирования составов с регулируемым содержанием аморфных, аморфизированных и кристаллических фаз для обеспечения возможности управления свойствами биоматериала. Неорганические биоматериалы с регулируемым содержанием компонентов являются перспективной основой для костных имплантатов, у которых степень биоактивности определяется соответствием структуры и свойств костному биоапатиту [7]. Костный биоапатит включает гидроксиапатит (ГА) и АФК, поэтому синтез многофазных фосфатов кальция является распространенным способом получения биоматериалов с высокой биоактивностью [8]. В качестве нерастворимого компонента многофазных фосфатов кальция часто используют кристаллический ГА $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, хотя наиболее биоактивной является его низкотемпературная аморфизированная форма [9].

Известно [7], что структура костного биоапатита может содержать до 7,4 мас. % дополнительных CO_3^{2-} -ионов, что обуславливает перспективность использования в костной пластике карбонат-фосфатов кальция, таких как карбонатзамещенные ГА (карбонат-ГА) общей формулой $\text{Ca}_{10-b}(\text{PO}_4)_{6-b}(\text{CO}_3)_{a+b}(\text{OH})_{2-2a-b}$ [10], где a – степень карбонатного замещения по А-типу ($\text{OH}^- \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-}$); b – степень карбонатного замещения по Б-типу ($\text{PO}_4^{3-} \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-}$). В условиях жидкофазного осаждения карбонат-ГА из CO_3^{2-} -содержащих растворов происходит промежуточное образование карбонат-АФК – аморфных карбонат-фосфатов кальция формулой $\text{Ca}_{9-3y}(\text{PO}_4)_{6-6y}(\text{CO}_3)_{6y} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $0 \leq y \leq 1$, $n = 3,0\text{--}4,5$ [11], что соответствует смеси АФК / АКК состава $(1-y)\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6 \cdot 6y\text{CaCO}_3$ [6]. Соответственно, одним из способов интерпретации свойств карбонат-АФК является исследование влияния ионов CO_3^{2-} и PO_4^{3-} на свойства составляющих карбонат-АФК, таких как АФК и АКК. Например, известно [5], что введение CO_3^{2-} -ионов в структуру АФК затрудняет его жидкофазное превращение в ГА.

Целью данной работы являлась стабилизация карбонат-АФК структурными PO_4^{3-} -ионами в условиях химического осаждения Ca^{2+} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} -содержащих растворов при pH 10, отношении Ca/P 1,67 и идентификация физико-химических свойств продукта жидкофазного созревания карбонат-АФК – многофазного карбонат-фосфата кальция.

Экспериментальная часть. Карбонат-АФК осаждали путем взаимодействия растворов 0,5 моль/л $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich), 0,3 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (База № 1 Химреактивов, Россия), 0,3 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (Carl Roth) при pH 10 и комнатной температуре [10; 12]; АКК получали без введения HPO_4^{2-} -ионов; величину pH регулировали добавлением раствора аммиака (База № 1 Химреактивов, Россия).

Аморфные фазы отделяли быстрым фильтрованием осадков, промывали дистиллированной водой; для подавления гидролиза обезвоживали этанолом и высушивали при 60 °С в течение 1 ч. Дополнительное обезвоживание осуществляли в течение 2 ч прогревом при 400 °С для карбонат-АФК либо 200 °С для АКК.

Продукты созревания аморфных фаз после 4 сут отделяли на фильтре и промывали многократной декантацией дистиллированной водой до pH 7,0–7,5, высушивали при 60 °С до постоянной массы ксерогелей.

Идентификацию образцов проводили после высушивания либо термообработки на воздухе при 800 °С в течение 5 ч. Рентгенофазовый анализ (РФА) порошковых образцов проводили на дифрактометре ADVANCE D8 (Bruker, Германия) при CuK_α 1,5405 Å. Дифрактограммы интер-

претировали с использованием программного обеспечения Profex 5.0.0 и сравнивали с литературными данными для аморфных фаз [12; 13] либо стандартами COD v.210114. На ИК-фурье-спектрометре Tensor-27 (Bruker, Германия) получали ИК-спектры образцов в диапазоне 400–4000 см⁻¹ с использованием таблеток KBr (2 мг образца на 800 мг KBr). Нормализацию ИК-спектров и разложение карбонатной полосы при 1580–1350 см⁻¹ осуществляли с использованием программного обеспечения Origin 2018 (OriginLab). Дифференциально-термический анализ (ДТА) и дифференциально-термическую гравиметрию (ДТГ) осуществляли на совмещенном термическом анализаторе STA 409 PC LUXX (NETZSCH, Германия) в токе воздуха 50 мл/мин при скорости нагрева 10 °С/мин; масса навески образцов составляла 50 мг.

Результаты и их обсуждение. Устойчивость карбонат-АФК и АКК к жидкофазному превращению при комнатной температуре в кристаллические фазы оценивали методом РФА. На дифрактограммах АКК после 200 °С (рис. 1, а, кривая 1) наблюдаются разрешенные рефлексы аллотропных модификаций кристаллического СаСО₃, ватерита с размером кристаллитов 42 нм и кальцита с размером кристаллитов 77 нм. Наличие фонового профиля на дифрактограмме (рис. 1, а, кривая 1) может быть обусловлено присутствием АКК, рентгеноаморфное гало которого при 2θ 22–35° [13] экранируют узкие рефлексы ватерита и кальцита – продукты превращения АКК в условиях синтеза с рН 10. Длительное созревание смеси АКК / ватерит / кальцит сопровождается ее полным превращением в кальцит (рис. 1, а, кривая 2) с размером кристаллитов 80 нм. На дифрактограмме карбонат-АФК после 400 °С (рис. 1, а, кривая 3) наблюдается рентгеноаморфное гало при 2θ 25–35°, что указывает на его повышенную устойчивость к жидкофазному превращению по сравнению с АКК (рис. 1, а, кривая 1).

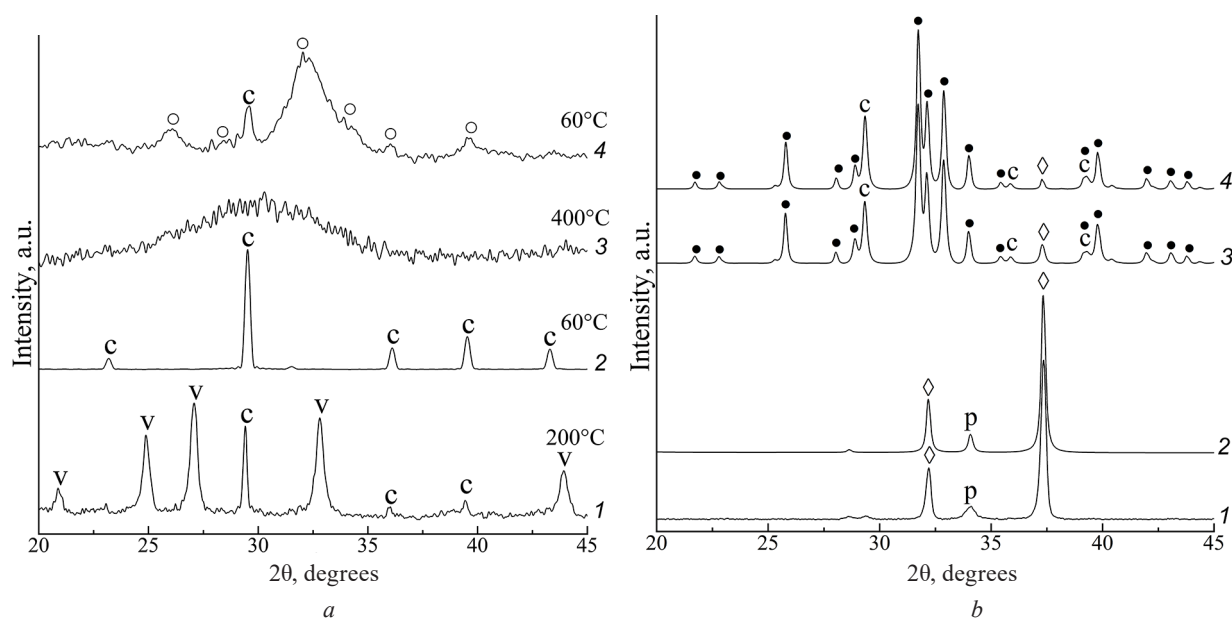


Рис. 1. Дифрактограммы до (а) и после 800 °С (b) образцов: 1 – АКК; 2 – АКК после созревания; 3 – карбонат-АФК; 4 – карбонат-АФК после созревания; v – ватерит; c – кальцит; o – апатит; \diamond – СаО; p – Са(ОН)₂; • – ГА

Fig. 1. XRD patterns before (a) and after heat treatment at 800 °C (b) of the samples: 1 – ACC; 2 – ACC after aging; 3 – carbonated ACP; 4 – carbonated ACP after aging; v – vaterite; c – calcite; o – apatite; \diamond – CaO; p – Ca(OH)₂; • – HA

Дифрактограмма карбонат-АФК после созревания и высушивания при 60 °С (рис. 1, а, кривая 4) содержит уширенные рефлексы аморфизированного карбонат-ГА с размером кристаллитов 5 нм и кальцита, которые образуются за счет жидкофазного превращения карбонат-АФК согласно схеме:



Присутствие фонового профиля на дифрактограмме продукта созревания карбонат-АФК после 60 °С (рис. 1, *a*, кривая 4) может быть обусловлено присутствием рентгеноаморфного гало карбонат-АФК, которое за счет низкой кристалличности аморфизированного карбонат-ГА характеризуется большей интенсивностью, чем гало АКК в смеси с кристаллическими карбонатами кальция (рис. 1, *a*, кривая 1).

Идентификацию аморфных и аморфизированных фаз осуществляли после их кристаллизации при 800 °С [12]. Карбонаты кальция после 800 °С (рис. 1, *b*, кривая 1, 2) разлагаются с образованием СаО, который за счет поглощения паров воды из воздуха частично переходит в портландит Са(ОН)₂. В случае карбонат-фосфатов кальция после 800 °С (рис. 1, *b*, кривые 3, 4), термическая кристаллизация карбонат-АФК согласно схеме обуславливает образование ГА и до 14 мас. % кальцита. Карбонат-АФК при низкотемпературной и термической кристаллизации превращаются согласно схеме образования карбонат-ГА и кальцита по аналогии с АКК, который кристаллизуется в кальцит как в водных растворах (рис. 1, *a*, кривая 2), так и при нагревании [14]. Прогрев карбонат-фосфатов кальция при 800 °С дополнительно сопровождается образованием до 3 мас. % СаО за счет реакций разложения кальцита и карбонат-ГА. Предположительно, параллельно протекающая термическая кристаллизация карбонат-АФК при 800 °С обуславливает неполноту разложения кальцита, который в индивидуальном состоянии полностью разлагается до СаО (рис. 1, *b*, кривая 2). Отношение Са/Р смеси кристаллических фаз в составе карбонат-фосфатов кальция после 800 °С соответствует общему отношению Са/Р образцов до прогрева и составляет 1,83 для карбонат-АФК и 1,82 для продукта его созревания.

По данным РФА установлено, что АКК в водных растворах кристаллизуется в устойчивые кристаллические формы, в отличие от карбонат-АФК, в котором стабилизацию осуществляют структурные PO_4^{3-} -ионы. Созревание карбонат-АФК в течение 4 сут сопровождается превращением в карбонат-ГА и кальцит, однако полноту превращения затруднительно оценить по дифрактограммам. Поэтому образцы дополнительно идентифицировали методом ИК-спектроскопии, который позволяет исследовать окружение CO_3^{2-} -ионов в структуре фосфатов кальция [6].

На ИК-спектрах карбонатов кальция (рис. 2, *a*, кривые 1, 2) представлены уширенные полосы колебаний CO_3^{2-} -ионов, из которых наиболее информативной является составная полоса при 1580–1350 см^{-1} . Индивидуальные вклады карбонатов кальция в данную полосу мало описаны в литературе, однако их выявление необходимо для достоверной интерпретации результатов идентификации карбонат-фосфатов кальция. На ИК-спектре АКК разложение составной полосы при 1580–1350 см^{-1} (рис. 2, *b*, врезка 1) указывает на преобладание полос при 1533, 1493, 1414 и 1379 см^{-1} колебаний CO_3^{2-} -ионов в аморфном окружении, что свидетельствует о частичной стабилизации АКК в условиях тщательной дегидратации. Полосы при 1559, 1460 и 1440 см^{-1} обусловлены присутствием ватерита, а кальцит за счет малого содержания вносит незначительный вклад в составную карбонатную полосу. В случае продукта созревания АКК, на ИК-спектрах (рис. 2, *a*, кривая 2) представлены разрешенные полосы колебаний CO_3^{2-} -ионов в кристаллической структуре кальцита. По результатам разложения полосы при 1580–1350 см^{-1} (рис. 2, *b*, врезка 2), колебаниям CO_3^{2-} -ионов в структуре кальцита соответствуют полосы при 1529, 1489, 1427, 1419, 1349 см^{-1} . Полученные данные согласуются с результатами РФА и указывают на частичное превращение АКК при рН 10 в ватерит и кальцит в течение 1–2 ч, и полное превращение в кальцит после созревания в течение 4 сут.

На ИК-спектре карбонат-АФК после 400 °С (рис. 2, *a*, кривая 3) представлены полосы при 1053, 953, 586 см^{-1} колебаний PO_4^{3-} -ионов, полоса при 723 см^{-1} колебания $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ -ионов, которая свидетельствует о присутствии HPO_4^{2-} -ионов в структуре аморфной фазы [12]; полосы при 1580–1350, 866 см^{-1} соответствуют колебаниям CO_3^{2-} -ионов. Согласно результатам разложения (рис. 2, *b*, врезка 3), карбонатная полоса при 1580–1350 см^{-1} включает составляющие при 1553, 1493, 1419 и 1382 см^{-1} колебаний CO_3^{2-} -ионов в аморфном окружении, а присутствие полос при 1600 см^{-1} может быть обусловлено колебаниями (Р)О–Н в структуре HPO_4^{2-} -ионов либо С=О в структуре CO_3^{2-} -ионов. Положение полос колебаний CO_3^{2-} -ионов в структуре карбонат-АФК согласуется с литературой [6] и с ранее описанными ИК-спектрами АКК. Сохранение окружения CO_3^{2-} -ионов при введении PO_4^{3-} -ионов в АКК может быть связано с подвижностью аморф-

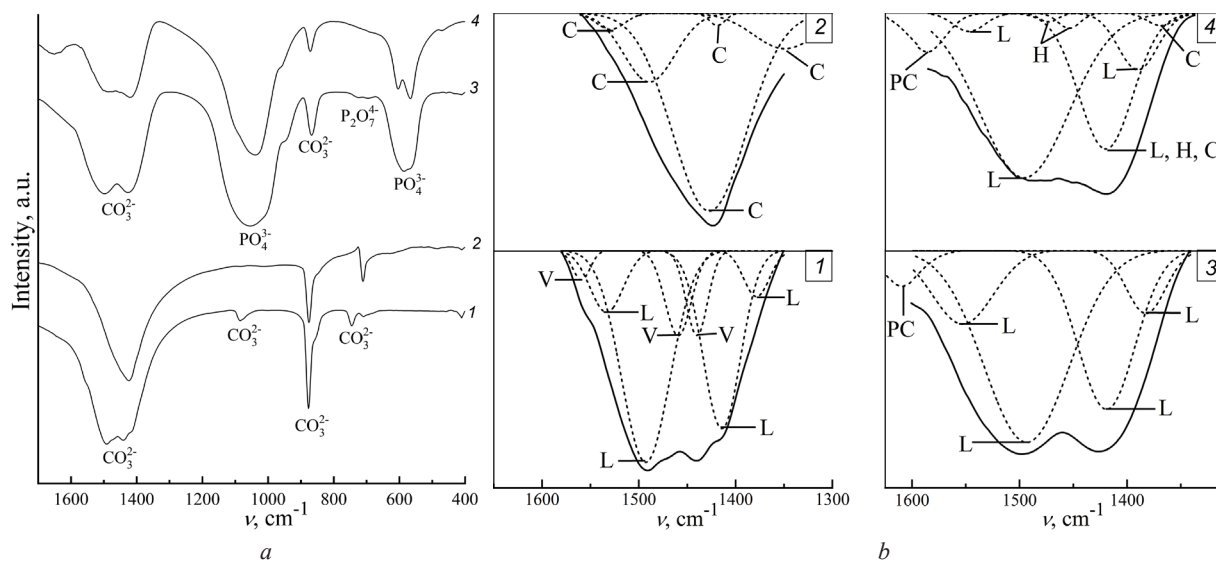


Рис. 2. ИК-спектры образцов (а) и разложение карбонатной полосы (b): 1 – АКК / 200 °С; 2 – АКК после созревания / 60 °С; 3 – карбонат-АФК / 400 °С; 4 – карбонат-АФК после созревания / 60 °С. L – карбонат-АФК, V – ватерит, С – кальцит, Н – карбонат-ГА, PC – ν(PO–H) / ν(C=O)

Fig. 2. FTIR spectra of the samples (a) and deconvolution of the carbonate band (b): 1 – ACC / 200 °C; 2 – ACC after aging / 60 °C; 3 – carbonated ACP / 400 °C; 4 – carbonated ACP after aging / 60 °C. L – carbonated ACP, V – vaterite, C – calcite, H – carbonated HA, PC – ν(PO–H) / ν(C=O)

ной структуры, которая может перестраиваться в оптимальную устойчивую конфигурацию, близкую к исходной структуре АКК.

В случае продукта созревания карбонат-АФК после 60 °С (рис. 2, а, кривая 4), на ИК-спектрах представлены полосы колебаний PO_4^{3-} -ионов, а полоса колебаний апатитных OH^- -ионов при 633 см^{-1} [10; 12] не наблюдается за счет присутствия карбонат-АФК. В соответствии с результатами разложения карбонатной полосы при $1580\text{--}1350\text{ см}^{-1}$, превращение карбонат-АФК в многофазный карбонат-фосфат кальция (рис. 2, b, врезка 4) сопровождается увеличением интенсивности полосы при 1420 см^{-1} и появлением полос при $1473, 1453, 1369\text{ см}^{-1}$ колебаний CO_3^{2-} -ионов карбонат-ГА и кальцита. Наибольший вклад в карбонатную полосу вносят составляющие при $1547, 1496, 1420, 1390\text{ см}^{-1}$ аморфного окружения CO_3^{2-} -ионов, свидетельствующие о частичной стабилизации карбонат-АФК. Предположительно, стабилизация карбонат-АФК может быть связана с влиянием образующихся фаз карбонат-ГА и кальцита, которые формируют экранирующий слой на поверхности частиц карбонат-АФК.

По данным ИК-спектроскопии, влияние PO_4^{3-} -ионов на стабилизацию карбонат-АФК происходит с сохранением окружения CO_3^{2-} -ионов, что обусловлено подвижностью аморфной структуры. Созревание стабилизированного PO_4^{3-} -ионами карбонат-АФК сопровождается частичным превращением в карбонат-ГА и кальцит, однако CO_3^{2-} -ионы продукта созревания сконцентрированы преимущественно в структуре аморфной фазы.

Присутствие аморфных соединений в многокомпонентных смесях дополнительно исследовали термическим методом. Ход кривых ДТА и ДТГ карбонатов кальция (рис. 3, а) в диапазоне температур $20\text{--}200\text{ °C}$ обусловлен преимущественно удалением адсорбированной и структурной воды.

Уменьшение массы АКК (рис. 3, а, кривая 1) за счет удаления воды составляет 2,5 %, что обусловлено предварительной дегидратацией этанолом и частичным превращением АКК в ватерит/кальцит. Уменьшение массы на 1,0 % при дегидратации продукта созревания АКК/кальцита (рис. 3, а, кривая 2) связано с его малой удельной поверхностью $2\text{ м}^2/\text{г}$ [15]. На кривой ДТА образца АКК (рис. 3, а, кривая 1) узкий экзоэффект при 288 °C соответствует кристаллизации АКК [14], а последующий интенсивный экзоэффект обусловлен аллотропным превращением ватерита в кальцит. Экзоэффект кристаллизации АКК является характеристическим и надежно

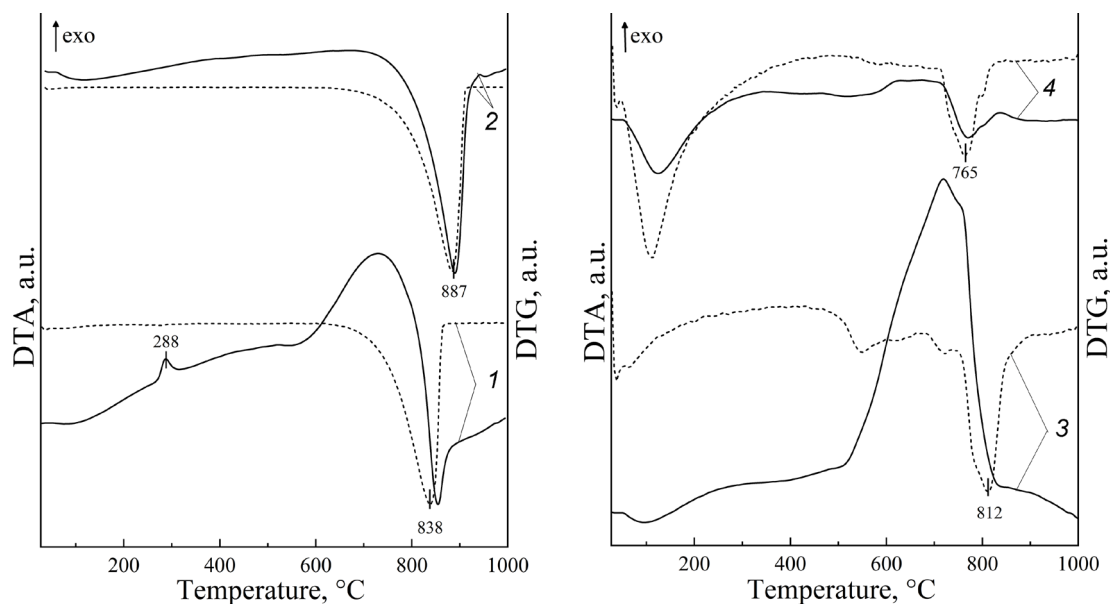


Рис. 3. Кривые ДТА (сплошные) и ДТГ (прерывистые) образцов: 1 – АКК / 200 °С; 2 – АКК после созревания / 60 °С; 3 – карбонат-АФК / 400 °С; 4 – карбонат-АФК после созревания / 60 °С

Fig. 3. DTA curves (solid) and DTG curves (dash) of the samples: 1 – ACC / 200 °C; 2 – ACC after aging / 60 °C; 3 – carbonated ACP / 400 °C; 4 – carbonated ACP after aging / 60 °C

подтверждает присутствие аморфной фазы в образце. В диапазоне температур 650–850 °С карбонаты кальция (рис. 3, *a*) подвергаются термическому разложению с удалением CO_2 , на что указывает эндозэффект на кривых ДТА и скачкообразное уменьшение массы около 44,0 % с выраженным минимумом при 838 и 887 °С на кривых ДТГ.

По аналогии с карбонатами кальция, карбонат-фосфаты кальция (рис. 3, *b*, кривые 3, 4) в диапазоне температур 20–200 °С претерпевают эндотермическую дегидратацию. Соответствующее уменьшение массы карбонат-АФК (рис. 3, *b*, кривая 3) составляет 3,2 % и обусловлено удалением адсорбированной воды. Адсорбированная вода способствует превращению аморфной фазы в ГА [5], поэтому тщательное обезвоживание карбонат-АФК этанолом и прогревом при 400 °С является необходимым условием его стабилизации. В случае продукта созревания карбонат-АФК (рис. 3, *b*, кривая 4), дегидратация сопровождается уменьшением массы до 13,8 %, что обусловлено его высокой удельной поверхностью до 132 м²/г [10]. На кривых ДТА карбонат-фосфатов кальция при 500–850 °С наблюдается интенсивный экзоэффект термической кристаллизации карбонат-АФК согласно схеме, который является надежным признаком присутствия аморфной фазы в образцах до (рис. 3, *b*, кривая 3) и после (рис. 3, *b*, кривая 4) созревания. По данным ДТГ, кристаллизация карбонат-АФК сопровождается уменьшением массы образцов при 500–665 °С на 2,5 % для карбонат-АФК и 0,9 % для продукта его созревания, что обусловлено удалением из структуры карбонат-АФК межкластерной воды [5]. Дальнейшее нагревание образцов инициирует эндотермическое декарбоксилирование кальцита и карбонат-ГА при 700–850 °С, которому соответствуют экстремумы на кривых ДТГ при 765 и 812 °С. Декарбоксилирование карбонат-фосфатов кальция при 665–1000 °С сопровождается уменьшением массы на 9,5 % для карбонат-АФК и на 4,5 % для продукта его созревания – карбонат-АФК/карбонат-ГА/кальцита. Данные термического анализа подтверждают неполноту созревания карбонат-АФК в карбонат-ГА/кальцит в течение 4 сут и указывают на повышенную термическую устойчивость карбонат-АФК по сравнению с АКК, что обусловлено присутствием PO_4^{3-} -ионов в структуре карбонат-АФК.

Заключение. Жидкофазным осаждением из CO_3^{2-} -содержащих растворов при pH 10 получен карбонат-АФК с отношением Ca/P 1,83, кристаллизацию которого подавляли дегидратацией этанолом с последующим прогревом при 400 °С. Повышенная устойчивость карбонат-АФК

к жидкофазному превращению при комнатной температуре и термической кристаллизации при 500–665 °С по сравнению с АКК обусловлена присутствием структурных PO_4^{3-} -ионов. Стабилизированный PO_4^{3-} -ионами карбонат-АФК после созревания в течение 4 сут трансформируется в многокомпонентный продукт состава карбонат-АФК/карбонат-ГА/кальцит. Совместное влияние PO_4^{3-} - и CO_3^{2-} -ионов на контролируемое превращение карбонат-АФК в устойчивые карбонат-фосфаты кальция позволяет стабилизировать аморфную фазу в материалах с высокой степенью биоактивности.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия» по заданию 2.1.04.7 на 2021–2025 гг. и проекта БРФФИ № X22М-043.

Acknowledgements. The work was supported by the State Program for Scientific Research “Chemical processes, reagents and technologies, bioregulators and bioorganic chemistry” (Task 2.1.04.7 for 2021–2025) and the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research under the project X22М-043.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Uskoković, V. Disordering the disorder as the route to a higher order: incoherent crystallization of calcium phosphate through amorphous precursors / V. Uskoković // *Cryst. Gr. Des.* – 2019. – Vol. 19, N 8. – P. 4340–4357. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.9b00061>
2. Introducing the crystalline phase of dicalcium phosphate monohydrate / B. Q. Lu [et al.] // *Nature Comm.* – 2020. – Vol. 11, N 1. – P. 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-15333-6>
3. Additives control the stability of amorphous calcium carbonate via two different mechanisms: Surface adsorption versus bulk incorporation / Z. Zou [et al.] // *Adv. Funct. Mater.* – 2020. – Vol. 30, N 23. – Art. 2000003. <https://doi.org/10.1002/adfm.202000003>
4. Use of amorphous calcium carbonate for the design of new materials / B. Cantaert [et al.] // *ChemPlusChem.* – 2017. – Vol. 82, N 1. – P. 107–120. <https://doi.org/10.1002/cplu.201600457>
5. Combes, C. Amorphous calcium phosphates: synthesis, properties and uses in biomaterials / C. Combes, C. Rey // *Acta Biomater.* – 2010. – Vol. 6, N 9. – P. 3362–3378. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2010.02.017>
6. Ibsen, C. J. S. Apatite formation from amorphous calcium phosphate and mixed amorphous calcium phosphate/amorphous calcium carbonate / C. J. S. Ibsen, D. Chernyshov, H. Birkedal // *Chem. Europ. J.* – 2016. – Vol. 22, N 35. – P. 12347–12357. <https://doi.org/10.1002/chem.201601280>
7. Sakae, T. Historical review of biological apatite crystallography / T. Sakae, H. Nakada, J. P. LeGeros // *J. Hard Tiss. Biol.* – 2015. – Vol. 24, N 2. – P. 111–122. <https://doi.org/10.2485/jhtb.24.111>
8. Dorozhkin, S. V. Multiphase calcium orthophosphate (CaPO_4) bioceramics and their biomedical applications / S. V. Dorozhkin // *Ceram. Intern.* – 2016. – Vol. 42, N 6. – P. 6529–6554. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.01.062>
9. Низкотемпературное формирование и идентификация двухфазных карбонат-фосфатов кальция / И. Е. Глазов [и др.] // *Журн. неорган. химии.* – 2022. – Т. 67, № 11. – С. 1–13. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22600876>
10. Жидкофазный синтез карбонат-гидроксипатита / И. Е. Глазов [и др.] // *Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук.* – 2019. – Т. 55, № 4. – С. 391–399. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-4-391-399>
11. Structural role and spatial distribution of carbonate ions in amorphous calcium phosphate / O. F. Yasar [et al.] // *J. Phys. Chem.* – 2021. – Vol. 125, N 8. – P. 4675–4693. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c10355>
12. Апатитные фосфаты кальция: жидкофазное формирование, термические превращения, терминология и идентификация / И. Е. Глазов [и др.] // *Журн. неорган. химии.* – 2022. – Т. 67, № 2. – С. 193–202. <https://doi.org/10.31857/s0044457x22020040>
13. Nanoscale Ion Dynamics Control on Amorphous Calcium Carbonate Crystallization: Precise Control of Calcite Crystal Sizes / M. P. Asta [et al.] // *J. Phys. Chem. C.* – 2020. – Vol. 124, N 46. – P. 25645–25656. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c08670>
14. Koga, N. Thermally induced transformations of calcium carbonate polymorphs precipitated selectively in ethanol/water solutions / N. Koga, Y. Yamane, T. Kimura // *Thermochim. Acta.* – 2011. – Vol. 512, N 1–2. – P. 13–21. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2010.08.016>
15. High surface area calcite / L. N. Schultz [et al.] // *J. Cryst. Gr.* – 2013. – Vol. 371. – P. 34–38. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2013.01.049>

References

1. Uskoković V. Disordering the disorder as the route to a higher order: incoherent crystallization of calcium phosphate through amorphous precursors. *Crystal Growth & Design*, 2019, vol. 19, no. 8, pp. 4340–4357. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.9b00061>
2. Lu B. Q., Willhammar T., Sun B. B., Hedin N., Gale J. D., Gebauer D. Introducing the crystalline phase of dicalcium phosphate monohydrate. *Nature Communications*, 2020, vol. 11, no. 1, pp. 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-15333-6>
3. Zou Z., Yang X., Albéric M., Heil T., Wang Q., Pokroy B., Politi Y., Bertinetti L. Additives control the stability of amorphous calcium carbonate via two different mechanisms: Surface adsorption versus bulk incorporation. *Advanced Functional Materials*, 2020, vol. 30, no. 23, art. 2000003. <https://doi.org/10.1002/adfm.202000003>
4. Cantaert B., Kuo D., Matsumura S., Nishimura T., Sakamoto T., Kato T. Use of amorphous calcium carbonate for the design of new materials. *ChemPlusChem*, 2017, vol. 82, no. 1, pp. 107–120. <https://doi.org/10.1002/cplu.201600457>

5. Combes C., Rey C. Amorphous calcium phosphates: synthesis, properties and uses in biomaterials. *Acta Biomaterialia*, 2010, vol. 6, no. 9, pp. 3362–3378. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2010.02.017>
6. Ibsen C. J. S., Chernyshov D., Birkedal H. Apatite formation from amorphous calcium phosphate and mixed amorphous calcium phosphate/amorphous calcium carbonate. *Chemistry – A European Journal*, 2016, vol. 22, no. 35, pp. 12347–12357. <https://doi.org/10.1002/chem.201601280>
7. Sakae T., Nakada H., LeGeros J. P. Historical review of biological apatite crystallography. *Journal of Hard Tissue Biology*, 2015, vol. 24, no. 2, pp. 111–122. <https://doi.org/10.2485/jhtb.24.111>
8. Dorozhkin S. V. Multiphasic calcium orthophosphate (CaPO₄) bioceramics and their biomedical applications. *Ceramics International*, 2016, vol. 42, no. 6, pp. 6529–6554. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.01.062>
9. Glazov I. E., Krut'ko V. K., Musskaya O. N., Kulak A. I. Low-temperature formation and identification of biphasic calcium carbonate-phosphates. *Zhurnal neorganicheskoy himii = Journal of Inorganic Chemistry*, 2022, vol. 67, no. 2, pp. 1–13 (in Russian). <https://doi.org/10.31857/S0044457X22600876>
10. Glazov I. E., Krut'ko V. K., Musskaya O. N., Kulak A. I. Wet synthesis of carbonated hydroxyapatite. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2019, vol. 55, no. 4, pp. 391–399 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-4-391-399>
11. Yasar O. F., Liao W.-C., Stevansson B., Edén M. Structural role and spatial distribution of carbonate ions in amorphous calcium phosphate. *Journal of Physical Chemistry C*, 2021, vol. 125, no. 8, pp. 4675–4693. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c10355>
12. Glazov I. E., Krut'ko V. K., Musskaya O. N., Kulak A. I. Calcium Phosphate Apatites: Wet Formation, Thermal Transformations, Terminology, and Identification. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2022, vol. 67, no. 2, pp. 173–182. <https://doi.org/10.1134/s0036023622020048>
13. Asta M. P., Fernandez-Martinez A., Alonso J., Charlet L., Findling N., Magnin V., Ruta B., Sprung M., Westermeier F. Nanoscale Ion Dynamics Control on Amorphous Calcium Carbonate Crystallization: Precise Control of Calcite Crystal Sizes. *Journal of Physical Chemistry C*, 2020, vol. 124, no. 46, pp. 25645–25656. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c08670>
14. Koga N., Yamane Y., Kimura T. Thermally induced transformations of calcium carbonate polymorphs precipitated selectively in ethanol/water solutions. *Thermochimica Acta*, 2011, vol. 512, no. 1–2, pp. 13–21. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2010.08.016>
15. Schultz L. N., Andersson M. P., Dalby K. N., Mütter D., Okhrimenko D. V., Fordsmann H., Stipp S. L. S. High surface area calcite. *Journal of Crystal Growth*, 2013, vol. 371, pp. 34–38. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2013.01.049>

Информация об авторах

Глазов Илья Евгеньевич – мл. науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: che.glazov@mail.ru.

Крут'ко Валентина Константиновна – канд. хим. наук, доцент, заведующий лабораторией. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: tsuber@igic.bas-net.by.

Мусская Ольга Николаевна – канд. хим. наук, доцент, вед. науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: musskaja@igic.bas-net.by.

Кулак Анатолий Иосифович – академик, д-р хим. наук, профессор, директор. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kulak@igic.bas-net.by.

Information about the authors

Glazov Ilya E. – Junior Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: che.glazov@mail.ru.

Krut'ko Valentina K. – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Head of the Laboratory. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tsuber@igic.bas-net.by.

Muskaya Olga N. – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Leading Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: musskaja@igic.bas-net.by.

Kulak Anatoly I. – Academician, D. Sc. (Chemistry), Professor, Director. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kulak@igic.bas-net.by.