

<https://doi.org/10.15407/dopovidi2023.04.068>

УДК 546.185

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

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

**Ю.О. Тітов**, <https://orcid.org/0000-0001-9900-3751>

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, Київ

E-mail: Strutynska21.05@gmail.com

## Особливості синтезу натріє- та цинковмісних біфазних кальцію фосфатів

*Представлено членом-кореспондентом НАН України М.С. Слободяником*

У умовах осадження з водних розчинів синтезовано біфазні кальцію фосфати ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 + \beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ), що містять катіони  $\text{Zn}^{2+}$  у кількості від 2 до 9 мас. %. Показано, що вміст фази на основі  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  зростає від 20 до 35 мас. % у міру збільшення мольного співвідношення  $\text{Zn}/\text{Ca}$  від 0,04 до 0,17 у вихідному розчині. Зменшення параметрів комірки для обох фаз свідчить про часткове заміщення катіонів кальцію катіонами цинку і більший ступінь легування саме фази на основі  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . У системі  $\text{Ca}^{2+} - \text{Zn}^{2+} - \text{Na}^+ - \text{PO}_4^{3-}$  збільшенням вмісту цинку на фоні постійної кількості катіонів натрію для співвідношень  $\text{Ca} : \text{Zn} : \text{Na} : \text{P} = (10,3 - x) : x : 0,4 : 7$  ( $x = 0,4, 0,8$  та  $1,5$ ) досягається стабілізація фази на основі  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , вміст якої становить понад 90 мас. % у біфазній композиції. Встановлені умови синтезу біфазних кальцію фосфатів, що містять різні кількості мікроелементів, можуть бути в подальшому використані для одержання біоактивних матеріалів для медицини.

**Ключові слова:** апатит, вітлокит, цинк, біфазні кальцію фосфати.

Розроблення біоактивних матеріалів на основі кальцію фосфатів апатитового (гідроксіапатит  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) та вітлокітового ( $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\beta$ -трикальцію фосфат) типів для відновлення кісткової тканини є надзвичайно актуальним завданням і привертає особливу увагу хіміків та матеріалознавців [1–4]. Такі матеріали характеризуються біоактивністю, біосумісністю та нетоксичністю, однак їх широке використання в медицині потребує пошуку шляхів створення їх з необхідним комплексом функціональних властивостей і дослідження основних факторів впливу на такі важливі характеристики, як біорезорбція, антимікробна дія, механічні властивості та ін.

Цит у в а н н я: Струтинська Н.Ю., Слободяник М.С., Тітов Ю.О. Особливості синтезу натріє- та цинковмісних біфазних кальцію фосфатів. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2023. № 4. С. 68–75. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2023.04.068>

© Видавець ВД «Академперіодика» НАН України, 2023. Стаття опублікована за умовами відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>)

На сьогодні численними дослідженнями показано, що модифікування мікроелементами вихідної структури кальцію фосфату, зокрема апатитового типу, а також розроблення композицій на їх основі дає можливість підвищити механічну стійкість і надати матеріалу антимікробної дії [5—9]. Значну увагу приділено легуванню гідроксіапатиту іонами натрію (відіграють важливу роль у клітинній адгезії і мінералізації кістки в цілому) та іонами цинку (сприяє росту кісток, уповільнює їх резорбцію і має антибактеріальний ефект щодо умовно патогенних мікроорганізмів) [10—12]. Однак легування кальцію фосфату вітлокітового типу зазначеними іонами також може бути одним з підходів щодо впливу на їх властивості. Разом з цим слід врахувати особливі властивості  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , а саме здатність до швидшого розчинення в біологічному середовищі, що дає підставу розглядати ці матеріали як перспективні в інженерії кісткової тканини. З огляду на зазначене метою роботи було дослідити особливості легування матриці  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  різною кількістю іонів натрію та цинку, а також їх комбінацією в умовах осадження з водного розчину. Це є важливим для створення матеріалів на основі  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  з необхідним вмістом мікроелементів. Синтезовані зразки досліджено методами порошкової рентгенографії та ІЧ-спектроскопії.

**Експериментальна частина.** Особливості легування  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  іонами цинку та комбінацією Na+Zn досліджено для фосфатів загального складу  $\text{Ca}_{10,5-x}\text{Zn}_x(\text{PO}_4)_7$  та  $\text{Ca}_{10,3-x}\text{Na}_{0,4}\text{Zn}_x(\text{PO}_4)_7$  ( $x = 0,4, 0,8$  та  $1,5$ ) в умовах осадження з водних розчинів. Як вихідні компоненти використовували такі речовини:  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а.),  $\text{NaNO}_3$  (ч.д.а.),  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а.),  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (ч.д.а.). Взаємодію досліджували за температури  $25^\circ\text{C}$ . Розраховані кількості  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{NaNO}_3$  або  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  чи їх суміш розчиняли у 25 мл дистильованої води і, інтенсивно перемішуючи на магнітній мішалці, додавали розчин, що містив розраховану кількість гідрофосфату амонію. Гетерофазну систему перемішували протягом 30 хв, після чого упарювали воду і перетирали твердий залишок. Одержану масу нагрівали до температури  $600^\circ\text{C}$  за 2 год і ще витримували в ізотермічних умовах протягом 2 год. Зразки охолоджували до кімнатної температури, ретельно перетирали в агатовій ступці та аналізували.

Фазовий аналіз синтезованих зразків проводили методом порошкової рентгенографії з використанням дифрактометра “XRD-6000” (“Shimadzu”, Японія) з  $\text{CuK}_\alpha$ -випромінюванням з  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ , в інтервалі  $2\theta = 5\text{--}70^\circ$  з кроком  $0,05^\circ$ .

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

**Результати і їх обговорення.** Ізоваленте заміщення атомів кальцію іонами цинку в структурі  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  досліджено в умовах осадження з водних розчинів для фосфатів загального складу  $\text{Ca}_{10,5-x}\text{Zn}_x(\text{PO}_4)_7$  ( $x = 0,4, 0,8$  та  $1,5$ ), щоб у подальшому мати змогу оцінити вплив різних кількостей катіонів цинку на антимікробні властивості матеріалів. Комбіноване заміщення атомів кальцію за принципом  $(10,5-0,2-x)\text{Ca}^{2+} = 0,4\text{Na}^+ + x\text{Zn}^{2+}$  ( $x = 0,4, 0,8$  та  $1,5$ ) досліджено з урахуванням вищезазначеного, а також результатів роботи [13]. У роботі [13] повідомлялося, що у результаті спроби реалізувати часткове заміщення атомів кальцію катіонами натрію у вихідній матриці  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  для  $\text{Ca}_{10,5-x}\text{Na}_{2x}(\text{PO}_4)_7$  ( $x = 0,1, 0,2, 0,3$  та  $0,4$ ) сформувалася суміш фаз на основі  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  і  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . В одержаних композитах було відмічено зростання вмісту фази на основі  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (з 60 до 80 мас. %) зі збільшенням кількості натрію у вихідному розчині (при заданому вихідному

співвідношенні  $\text{Ca}_{10,1}\text{Na}_{0,8}(\text{PO}_4)_7$  [13]. При цьому також було враховано, що для складу  $\text{Ca}_{10,3}\text{Na}_{0,4}(\text{PO}_4)_7$  вміст іонів натрію становить  $\approx 0,8$  мас. % і є близьким до відповідного в біологічному матеріалі — гідроксіапатиті.

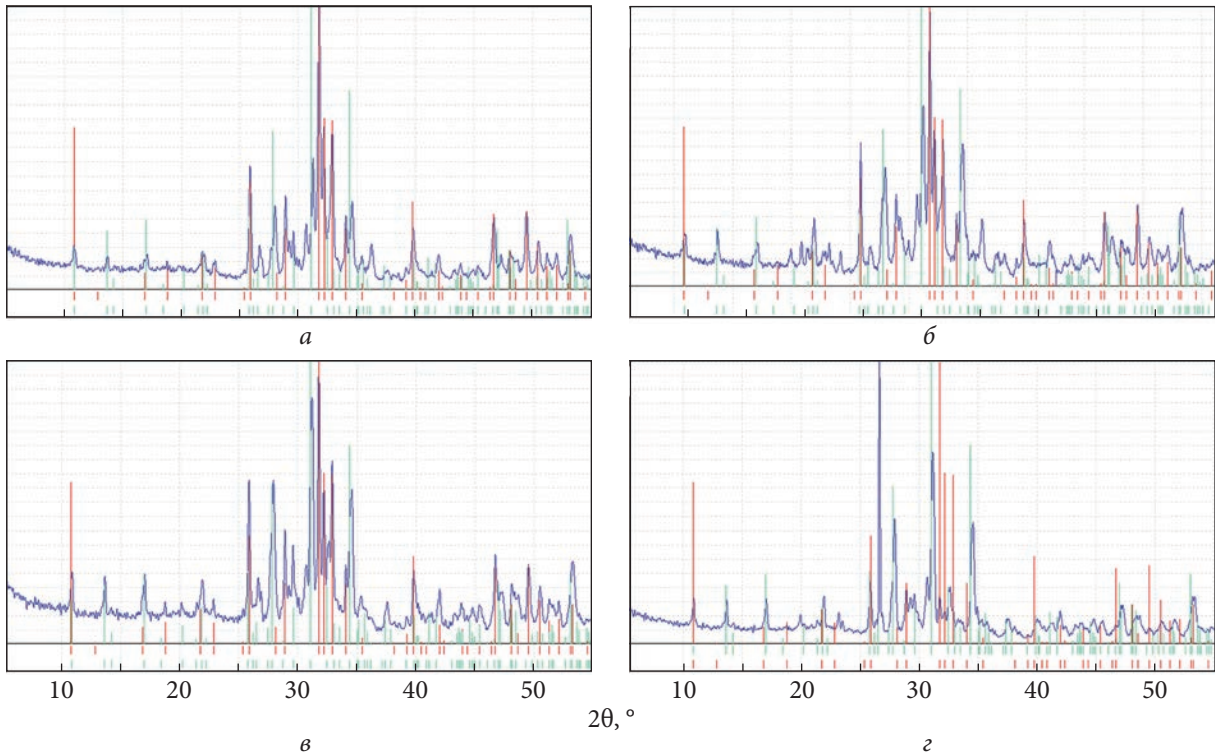
Згідно з результатами порошкової рентгенографії, для систем із цинком заданого складу  $\text{Ca}_{10,5-x}\text{Zn}_x(\text{PO}_4)_7$  ( $x = 0,4, 0,8$  та  $1,5$ ), як і для натрієвмісних систем, характерним є формування біфазних композитів, що містять різну кількість фаз на основі  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (PDF2 # 01-089-6495) і  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (PDF2 #00-070-2065). При цьому вміст останньої зростає від 20 лише до 35 мас. % у міру збільшення кількості катіонів цинку у вихідному розчині, мольного співвідношення  $\text{Zn}/\text{Ca}$  — від 0,04 до 0,17. У випадку натрієвмісної системи зростання вмісту фази на основі  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  було істотнішим і досягало 80 мас. % в одержаних композитах зі збільшенням кількості натрію у вихідному розчині (мольне співвідношення  $\text{Na}/\text{Ca} = 0,08$ ) [13].

Аналіз розрахованих параметрів комірки для фаз на основі  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (гексагональна сингонія, просторова група  $P6_3/m$  — PDF2 #01-089-6495) та  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (тригональна сингонія, просторова група  $R-3c$  — PDF2 #00-070-2065) виявив тенденцію до зменшення значень параметрів для обох фаз (таблиця) за зростання кількості цинку у вихідному розчині, а відповідно, й у складі фаз. При цьому варто відзначити, що загальна тенденція до зменшення параметрів фази на основі  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  є істотнішою, ніж для фази апатитового типу і зумовлена заміщенням катіонів кальцію меншими за розміром катіонами цинку. Це свідчить про те, що в умовах одержання кальцію фосфатів з водних розчинів присутність катіонів цинку зумовлює формування суміші фази з більшим ступенем легування, а саме фази вітлокітового типу. Зменшення параметрів комірки для фази на основі  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  ( $a = 9,432 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,881 \text{ \AA}$ , PDF2 #01-089-6495) є меншим порівняно з вихідним фосфатом, що вказує на незначний вміст легувального іону в її складі (див. таблицю).

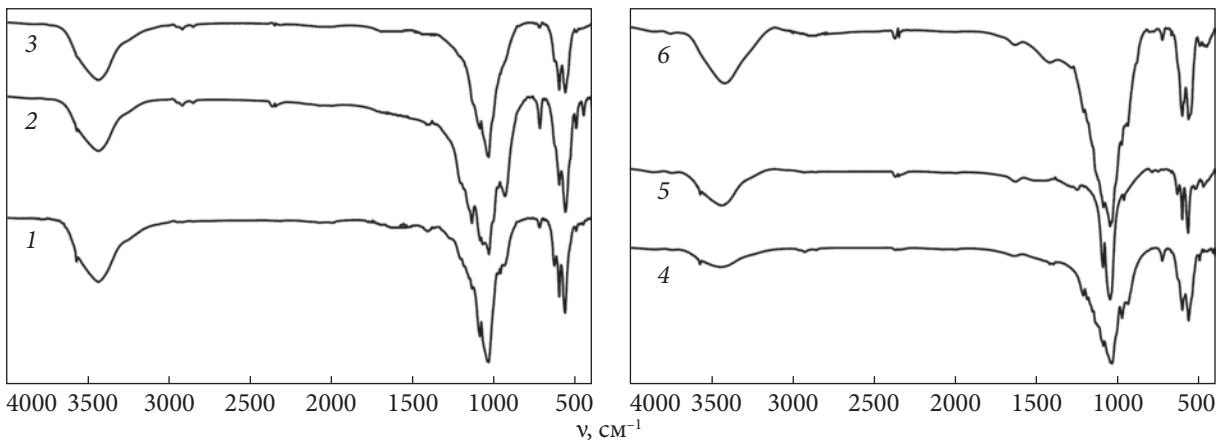
У роботі [13] зазначено, що за подібних умов синтезу в присутності різної кількості катіонів натрію  $\text{Ca}_{10,5-x}\text{Na}_{2x}(\text{PO}_4)_7$ , де  $x = 0,1, 0,2, 0,3$  та  $0,4$ , також формуються біфазні композити, однак вміст фази на основі  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  при  $x = 0,4$  досягає 80 мас. %. Отже, у цинко- та натрієвмісних системах відмічається тенденція до стабілізації фази на основі  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  у присутності катіонів цинку та фази на основі  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  у присутності катіонів натрію.

Розрахунок параметрів комірки для обох фаз біфазного композита, синтезованого за мольного співвідношення  $\text{Ca} : \text{Na} : \text{P} = 10,3 : 0,4 : 7$ , показав їх близькі значення (для фази апатитового типу  $a = 9,435(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 6,890(1) \text{ \AA}$  і для вітлокітового  $a = 10,429(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 37,380(1) \text{ \AA}$ ) до відповідних для незаміщених фаз. Це може бути пов'язано з близькими розмірами катіонів кальцію та натрію і свідчити про відсутність істотного впливу гетеро-валеного заміщення кальцію в обох типах структур на параметри їх комірок.

Досить цікавими виявилися результати для складнішої системи  $\text{Ca}^{2+}\text{-Zn}^{2+}\text{-Na}^+\text{-PO}_4^{3-}$ , в якій варіювали вміст цинку на фоні постійної кількості катіонів натрію для співвідношень  $\text{Ca} : \text{Zn} : \text{Na} : \text{P} = (10,3-x) : x : 0,4 : 7$  ( $x = 0,4, 0,8$  та  $1,5$ ). Встановлено, що в разі незначного вмісту катіонів цинку (вихідне мольне співвідношення  $\text{Ca} : \text{Zn} : \text{Na} : \text{P} = 9,9 : 0,4 : 0,4 : 7$ ) масове співвідношення компонентів біфазного композита є близьким (рис. 1, в), а розрахунок параметрів елементарних комірок виявив їх зменшення лише для фази на основі  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Зростання кількості цинку в системі (вихідне мольне співвідношення  $\text{Ca} : \text{Zn} : \text{Na} : \text{P} = 8,8 : 1,5 : 0,4 : 7$ ) сприяло формуванню фази на основі  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , а вміст



**Рис. 1.** Порошкові рентгенограми фосфатів, синтезованих у водних розчинах за значень мольних співвідношень Ca : Zn<sup>2+</sup> : P = 10,1 : 0,4 : 7 (а) і 9,0 : 1,5 : 7 (б) та Ca : Zn<sup>2+</sup> : Na : P = 9,9 : 0,4 : 0,4 : 7 (в) і 8,8 : 1,5 : 0,4 : 7 (г), нагрітих до 600 °С. Рефлекси фази Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub> (PDF2 # 01-089-6495) позначені червоним кольором, а β-Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (PDF2 #00-070-2065) — зеленим кольором



**Рис. 2.** ІЧ-спектри фосфатів, синтезованих у водних розчинах за значень мольних співвідношень Ca : Zn<sup>2+</sup> : P = 10,1 : 0,4 : 7 (крива 1); 9,7 : 0,8 : 7 (крива 2); 9,0 : 1,5 : 7 (крива 3) та Ca : Zn<sup>2+</sup> : Na : P = 9,9 : 0,4 : 0,4 : 7 (крива 4); 9,5 : 0,8 : 0,4 : 7 (крива 5); 8,8 : 1,5 : 0,4 : 7 (крива 6), нагрітих до 600 °С

**Розраховані параметри елементарних комірок для біфазних композитів, синтезованих за різних значень мольних співвідношень вихідних компонентів**

Мольне співвідношення	Присутні фази	Параметри елементарної комірки	
		a, Å	c, Å
Ca : Zn : P 10,1 : 0,4 : 7	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	10,442(1)	36,827(4)
	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	9,434(2)	6,884(8)
9,7 : 0,8 : 7	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	10,426(7)	36,625(4)
	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	9,425(2)	6,879(7)
9,0 : 1,5 : 7	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	10,367(8)	36,169(8)
	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	9,411(5)	6,871(3)
Ca : Zn : Na : P 9,9 : 0,4 : 0,4 : 7 9,5 : 0,8 : 0,4 : 7 8,8 : 1,5 : 0,4 : 7	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	10,407(3)	37,295(8)
	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	9,437(8)	6,878(4)
	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	10,387(4)	37,213(8)
	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	10,368(4)	37,179(2)

фази апатитового типу становив менше 7 мас. % (див. рис. 1, з). Отже, для даної системи незалежно від кількості катіонів цинку виявляється вплив присутності катіонів натрію зі стабілізацією фази на основі  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , що мало місце у натрієвмісній системі [13].

В інфрачервоних спектрах зразків, синтезованих у системах  $\text{Ca}^{2+}\text{-Zn}^{2+}\text{-PO}_4^{3-}$  та  $\text{Ca}^{2+}\text{-Zn}^{2+}\text{-Na}^+\text{-PO}_4^{3-}$  за температури 600 °С, визначено характеристичні смуги фосфатного тетраедра в частотних діапазонах 560—600  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_4$ , деформаційне) і 1000—1200  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_1$  і  $\nu_3$ , валентні) (рис. 2). Широка мода в діапазоні частот 3200—3600  $\text{cm}^{-1}$  належить коливанням абсорбованої води, а також містить валентні коливання структурно-зв'язаних ОН-груп в апатитовій структурі кальцію фосфату, що спостерігаються як окремі смуги коливання. Інтенсивність даних смуг свідчить про значний вміст води в синтезованих зразках.

**Висновки.** Таким чином, встановлено умови формування біфазних кальцію фосфатів з різним масовим співвідношенням фаз на основі  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  та  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  і вмістом мікроелементів натрію та цинку. Показано, що збільшення кількості катіонів цинку у вихідному розчині зумовлює підвищення вмісту фази на основі  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  у біфазних композитах. Одержані результати можуть бути використані для створення біоактивних матеріалів медичного призначення.



## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Gomes D.S., Santos A.M.C., Neves G.A., Menezes R.R. A brief review on hydroxyapatite production and use in biomedicine. *Cerâmica*. 2019. **65**. P. 282—302. <https://doi.org/10.1590/0366-69132019653742706>.
2. Hou X., Zhang L., Zhou Z., Luo X., Wang T., Zhao X., Lu B., Chen F., Zheng L. Calcium phosphate-based biomaterials for bone repair. *J. Funct. Biomater.* 2022. **13**. 187. <https://doi.org/10.3390/jfb13040187>
3. Lu J., Yu H., Chen C. Biological properties of calcium phosphate biomaterials for bone repair: a review. *RSC Adv.* 2018. **8**. P. 2015—2033. <https://doi.org/10.1039/C7RA11278E>
4. LeGeros R.Z. Calcium phosphates in oral biology and medicine. Basel: Karger, 1991. 201 p. (Monographs in Oral Science. Vol. 15). <https://doi.org/10.1159/isbn.978-3-318-04021-0>
5. Kolmas J., Groszyk E., Kwiatkowska-Różycka D. Substituted hydroxyapatites with antibacterial properties. *BioMed Res. Int.* 2014. 178123. <https://doi.org/10.1155/2014/178123>
6. Strutynska N., Livitska O., Vovchenko L., Zhuravkov A., Prylutsky Y., Slobodyanik N. Novel nanostructured  $\text{Na}^+, \text{Cu}^{2+} (\text{Zn}^{2+}), \text{CO}_3^{2-}$  HAP/alginate composite scaffold: fabrication, characterization and mechanical properties. *Chemistry Select.* 2019. **4**, № 39. P. 11435—11440. <https://doi.org/10.1002/slct.201902034>
7. Sukhodub L.B., Sukhodub L.F., Kumeda M.O., Prylutsky Yu.I., Pogorielov M.V., Evstigneev M.P., Kostjukov V.V., Strutynska N.Y., Vovchenko L.L., Khrapaty S.V., Ritter U. Single-walled carbon nanotubes loaded hydroxyapatite–alginate beads with enhanced mechanical properties and sustained drug release ability. *Prog. Biomater.* 2020. **9**, № 1—2. P. 1—14. <https://doi.org/10.1007/s40204-020-00127-2>
8. Гринюк І.І., Струтинська Н.Ю., Василюк О.М., Прилуцька С.В., Лівіцька О.В., Слободяник М.С. Синтез та антимікробні властивості Cu, Zn-легованих кальцію фосфатів апатитового типу. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2021. № 5. С. 75—82. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2021.05.075>
9. Predoi D., Iconaru S.L., Predoi M.V., Motelica-Heino M., Guegan R., Buton N. Evaluation of antibacterial activity of zinc-doped hydroxyapatite colloids and dispersion stability using ultrasounds. *Nanomaterials (Basel)*. 2019. **9**, № 4. 515. <https://doi.org/10.3390/nano9040515>
10. Stanić V., Dimitrijević S., Antić-Stanković J., Mitrić M., Jokić B., Plećaš I. B., Raičević S. Synthesis, characterization and antimicrobial activity of copper and zinc-doped hydroxyapatite nanopowders. *Appl. Surf. Sci.* 2010. **256**, № 20. P. 6083—6089. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.03.124>
11. Strutynska N., Zatovsky I., Slobodyanik N., Malysenko A., Prylutsky Y., Prymak O., Vorona I., Ishchenko S., Baran N., Byeda A., Mischanuk A. Preparation, characterization, and thermal transformation of poorly crystalline sodium- and carbonate-substituted calcium phosphate. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2015. **2015**, № 4. P. 622—629. <https://doi.org/10.1002/ejic.201402761>
12. Strutynska N., Livitska O., Prylutska S., Yumyna Y., Zelena P., Skivka L., Malysenko A., Vovchenko L., Strelchuk V., Prylutsky Y., Slobodyanik N., Ritter U. New nanostructured apatite-type  $(\text{Na}^+, \text{Zn}^{2+}, \text{CO}_3^{2-})$ -doped calcium phosphates: preparation, mechanical properties and antibacterial activity. *J. Mol. Struct.* 2020. **1222**. 128932. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128932>
13. Струтинська Н.Ю., Слободяник М.С., Тітов Ю.О., Краєвська Я.А., Хмарська Л.О. Формування модифікованих кальцій фосфатів вітлокітового структурного типу в умовах співсаджень з водних розчинів. *Питання хімії та хімічної технології*. 2021. № 4. С. 112—117. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2021-137-4-112-117>

Надійшло до редакції 28.01.2023

REFERENCES

1. Gomes, D. S., Santos, A. M. C., Neves, G. A. & Menezes, R. R. (2019). A brief review on hydroxyapatite production and use in biomedicine. *Cerâmica*, 65, pp. 282-302. <https://doi.org/10.1590/0366-69132019653742706>
2. Hou, X., Zhang, L., Zhou, Z., Luo, X., Wang, T., Zhao, X., Lu, B., Chen, F. & Zheng, L. (2022). Calcium phosphate-based biomaterials for bone repair. *J. Funct. Biomater.*, 13, 187. <https://doi.org/10.3390/jfb13040187>
3. Lu, J., Yu, H. & Chen, C. (2018). Biological properties of calcium phosphate biomaterials for bone repair: a review. *RSC Adv.*, 8, pp. 2015-2033. <https://doi.org/10.1039/C7RA11278E>
4. LeGeros, R. Z. (1991). Calcium phosphates in oral biology and medicine. *Monographs in Oral Science* (Vol. 15). Basel: Karger. <https://doi.org/10.1159/isbn.978-3-318-04021-0>
5. Kolmas, J., Groszyk, E. & Kwiatkowska-Różycka, D. (2014). Substituted hydroxyapatites with antibacterial properties. *BioMed Res. Int.*, 178123. <https://doi.org/10.1155/2014/178123>
6. Strutynska, N., Livitska, O., Vovchenko, L., Zhuravkov, A., Prylutsky, Y. & Slobodyanik, N. (2019). Novel nanostructured  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ( $\text{Zn}^{2+}$ ),  $\text{CO}_3^{2-}$  HAP/alginate composite scaffold: fabrication, characterization and mechanical properties. *Chemistry Select.*, 4, No. 39, pp. 11435-11440. <https://doi.org/10.1002/slct.201902034>
7. Sukhodub, L. B., Sukhodub, L. F., Kumeda, M. O., Prylutsky, Yu. I., Pogorielov, M. V., Evstigneev, M. P., Kostjukov, V. V., Strutynska, N. Y., Vovchenko, L. L., Khrapaty, S. V. & Ritter, U. (2020). Single-walled carbon nanotubes loaded hydroxyapatite–alginate beads with enhanced mechanical properties and sustained drug release ability. *Prog. Biomater.*, 9, No. 1–2, pp. 1–14. <https://doi.org/10.1007/s40204-020-00127-2>
8. Grynyuk, I. I., Strutynska, N. Yu., Vasyliuk, O. M., Prylutska, S. V., Livitska, O. V. & Slobodyanik, M. S. (2021). Synthesis and antimicrobial properties of apatite-related Cu, Zn-doped calcium phosphate. *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, No. 5, pp. 75-82 (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15407/dopovidi2021.05.075>
9. Predoi, D., Iconaru, S. L., Predoi, M. V., Motelica-Heino, M., Guegan, R. & Buton, N. (2019). Evaluation of antibacterial activity of zinc-doped hydroxyapatite colloids and dispersion stability using ultrasounds. *Nanomaterials* (Basel), 9, No. 4, 515. <https://doi.org/10.3390/nano9040515>
10. Stanić, V., Dimitrijević, S., Antić-Stanković, J., Mitrić, M., Jokić, B., Plečaš, I. B. & Raičević, S. (2010). Synthesis, characterization and antimicrobial activity of copper and zinc-doped hydroxyapatite nanopowders. *Appl. Surf. Sci.*, 256, No. 20, pp. 6083-6089. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.03.124>
11. Strutynska, N., Zatovsky, 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, No. 4, pp. 622–629. <https://doi.org/10.1002/ejic.201402761>
12. Strutynska, N., Livitska, O., Prylutska, S., Yumyna, Y., Zelena, P., Skivka, L., Malysenko, A., Vovchenko, L., Strelchuk, V., Prylutsky, Y., Slobodyanik, N. & Ritter, U. (2020). New nanostructured apatite-type ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ )-doped calcium phosphates: preparation, mechanical properties and antibacterial activity. *J. Mol. Struct.*, 1222, 128932. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128932>
13. Strutynska, N. Yu., Slobodyanik, M. S., Titov, Y. O., Kraievskaya, I. A. & Khmarska, L. O. (2021). Formation of modified whitlockite-related calcium phosphates under conditions of coprecipitation from aqueous solutions. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, No. 4, pp. 112-117 (in Ukrainian). <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2021-137-4-112-117>

Received 28.01.2023

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

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

Y.O. Titov, <https://orcid.org/0000-0001-9900-3751>

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

E-mail: Strutynska21.05@gmail.com

#### SYNTHESIS FEATURES OF SODIUM- AND ZINC-CONTAINING BIPHASIC CALCIUM PHOSPHATES

Biphasic calcium phosphates (based on  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  and  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) containing of  $\text{Zn}^{2+}$  (2-9 wt %) were synthesized from aqueous solutions. The results indicate that increasing the amount of  $\text{Zn}^{2+}$  in the initial solution (by raising the molar ratio of Zn/Ca from 0.04 to 0.17) leads to an increase in the content of the phase based on  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  from 20 to 35 wt % in biphasic composite. The reduction in cell parameters for both phases suggests partial substitution of calcium by zinc cations, with a higher degree of substitution observed in the phase based on  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . In the system  $\text{Ca}^{2+}\text{-Zn}^{2+}\text{-Na}^+\text{-PO}_4^{3-}$  the stabilization of  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  type phase with amount to 90wt% in biphasic composite is achieved at increasing the zinc content and constant amount of sodium cation for the ratios Ca : Zn : Na : P = (10.3-x) : x : 0.4 : 7 (x = 0.4, 0.8 and 1.5). The established synthesis conditions for biphasic calcium phosphates containing different trace elements (Zn, Na) can be utilized for obtaining bioactive materials for medical applications.

**Keywords:** apatite, whitlockite, zinc, biphasic calcium phosphates.