

УДК: 546

DOI: 10.20535/iwscmm2025326635

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПОЗИТІВ ЛЕГОВАНИХ КАЛЬЦІЙ ФОСФАТІВ З ФЕРИТОМ МАГНІЮ

Єва КОМАЩЕНКО,

студентка

Київський національний університет імені Тараса Шевченка,

evakoma0809@gmail.com

Наталія СТРУТИНСЬКА,

Доктор хімічних наук, старший дослідник

Київський національний університет імені Тараса Шевченка,

n.strutynska@knu.ua

Оксана ЛІВІЦЬКА,

Доктор філософії

Київський національний університет імені Тараса Шевченка,

oksanalivitska@gmail.com

Анотація. В роботі наведено результати дослідження особливостей формування композитів на основі модифікованих кальцій фосфатів з феритами магнію за мольних співвідношень $\text{Ca}^{2+} : \text{Na}^{+} : \text{Zn}^{2+} : \text{PO}_4^{3-} : \text{CO}_3^{2-} : \text{Mg}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 38,5 : 1,0 : 1,0 : (24-y) : y : x : 2x$ ($x = 2$ та 15 , $y = 0$ чи 2) відпалених при температурах 600 та 700 °C. Встановлено, що підвищення вмісту катіонів магнію і феруму у вихідному розчині, що передбачало зростання вмісту фериту у складі композиту призводить до формування модифікованих біфазних кальцій фосфатів з однаковим вмістом фаз на основі $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ та $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Показано, що синтезовані композити на основі біфазних кальцій фосфатів з феритом характеризуються активністю щодо часткового розчинення у модельному розчині, що можна регулювати через реалізацію часткового заміщення фосфат-аніону на карбонат у складі фази апатитового типу. Це є важливим для одержання матеріалів для контрольованого відновлення кісткової тканини.

Ключові слова: активність *in vitro*, біфазні кальцій фосфати, ІЧ-спектроскопія, мікроелементи, ферити

Пошук біоматеріалів, що мають розширені функціональні властивості є актуальною потребою для сучасної ортопедії. Значну увагу приділяють розробці біомагнітних матеріалів, що включають в себе біокераміку на основі фосфатів кальцію в поєднанні з різноманітними магнітними компонентами, зокрема феритами, їх застосування є перспективним в області локальної магнітної гіпертермії, а також для контрольованої та цільової доставки

лікарських засобів [1-3]. Серед кальцій фосфатів особливу роль займають їх біфазні суміші на основі гідроксиапатиту ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) та $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, що є остеокондуктивними та біоактивними, а оскільки вони поєднують в собі переваги обох фаз, як результат демонструють більшу швидкість регенерації кістки, в порівнянні з використанням кожного компонента окремо [4]. Іонне модифікування є способом до розширення функціоналізації таких матеріалів, легування іонами Mg^{2+} та Zn^{2+} дозволяє стимулювати біологічні процеси, а також зумовлює стабілізацію фази на основі $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, яка в свою чергу забезпечує вищу швидкість біорезорбції. Цьому ж процесу сприяє і часткове заміщення PO_4^{3-} на CO_3^{2-} аніон, що значною мірою присутній у кальцій фосфатах біологічного походження [5]. У якості магнітного матеріалу, доцільно розглядати MgFe_2O_4 або леговані аналоги на його основі, оскільки для них характерні біосумісність, стабільність та висока ефективність намагніченості [6].

Метою роботи було дослідити особливості формування композитів на основі модифікованих кальцій з різним вмістом магній фериту за мольних співвідношень $\text{Ca}^{2+} : \text{Na}^+ : \text{Zn}^{2+} : \text{PO}_4^{3-} : \text{Mg}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 38,5 : 1,0 : 1,0 : 24 : x : 2x$ та $\text{Ca}^{2+} : \text{Na}^+ : \text{Zn}^{2+} : \text{PO}_4^{3-} : \text{CO}_3^{2-} : \text{Mg}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 38,5 : 1,0 : 1,0 : 22 : 2 : x : 2x$ ($x = 2$ та 15), що передбачало формування модифікованих кальцій фосфатів з 10 чи 50 мас. % $\text{Mg}(\text{FeO}_2)_2$. Синтезовані зразки були відпалені при 600 та 700°C та проаналізовані методами порошкової рентгенографії та ІЧ спектроскопії для встановлення кореляцій між співвідношеннями компонентів у системі та фазовим складом продуктів взаємодії. Оцінено вплив складу синтезованих зразків на зміну рН модельного розчину при 37°C впродовж 7 діб.

Зразки синтезовано за мольних співвідношень $\text{Ca}^{2+} : \text{Na}^+ : \text{Zn}^{2+} : \text{PO}_4^{3-} : \text{Mg}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 38,5 : 1,0 : 1,0 : 24 : x : 2x$ та $\text{Ca}^{2+} : \text{Na}^+ : \text{Zn}^{2+} : \text{PO}_4^{3-} : \text{CO}_3^{2-} : \text{Mg}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 38,5 : 1,0 : 1,0 : 22 : 2 : x : 2x$ ($x = 2$ та 15) з використанням як вихідні компоненти: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, NH_4HCO_3 та $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ («ч.д.а.»). Композити

охарактеризовано методами рентгенівської дифракції на порошках (дифрактометр Shimadzu XRD-6000, діапазон $2\theta = 5-60^\circ$) та ІЧ-спектроскопії (спектрометр PerkinElmer Spectrum BX, у діапазоні частот $400-4000\text{ см}^{-1}$). Активність *in vitro* досліджено у модельному розчині при $\text{pH} = 7.45$ та температурі 37°C . Значення pH розчинів у присутності синтезованих фаз вимірювали кожні 24 години, з використанням рН-метра (ОНАУS Started 2100).

Згідно результатів дифракції на порошках для зразків, одержаних за мольних співвідношень: $\text{Ca}^{2+} : \text{Na}^+ : \text{Zn}^{2+} : \text{PO}_4^{3-} : \text{Mg}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 38,5 : 1,0 : 1,0 : 24 : 2 : 4$ та $\text{Ca}^{2+} : \text{Na}^+ : \text{Zn}^{2+} : \text{PO}_4^{3-} : \text{CO}_3^{2-} : \text{Mg}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 38,5 : 1,0 : 1,0 : 22 : 2 : 2 : 4$ та нагрітих при 600°C одержано біфазні кальцій фосфати (суміш фаз на основі $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ та $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) з різним співвідношенням основних компонентів. Встановлено, що збільшення кількості катіонів магнію та феруму у вихідному розчині призводить до підвищення вмісту фази на основі $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ у складі біфазних кальцій фосфатів до $50\text{мас}\%$, одержаних з безкарбонат-вмісних розчинів. Підтверджено, що додавання карбонату у вихідний розчин сприяє формуванню композитів на основі біфазної суміші з вищим вмістом фази апатитового типу (масове співвідношення фаз на основі $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ та $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ становить 2:1) (Рис.1). Аналіз фазового складу зразків після відпалу при температурі 700°C виявив підвищення кристалічності зразків, у порівнянні для відповідних, нагрітих до 600°C що відображається у звуженні рефлексів усіх фаз (Рис. 1).

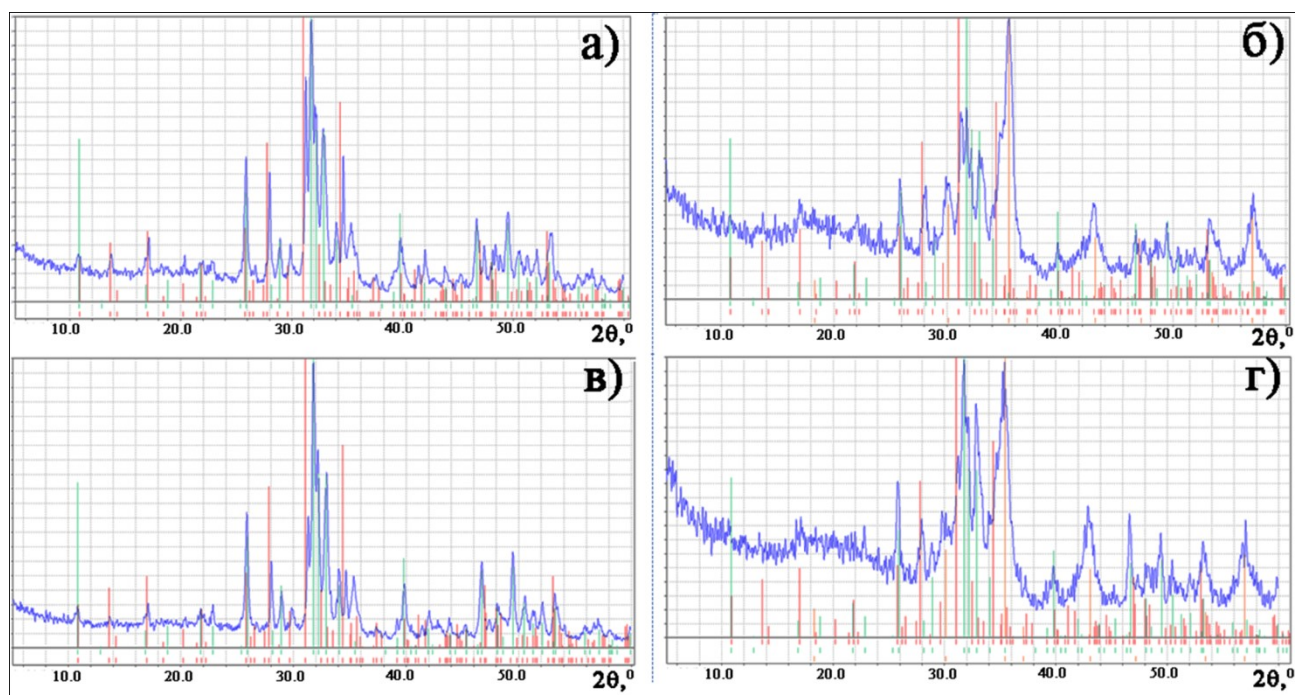


Рис. 1. Дифрактограми зразків, синтезованих за мольних співвідношень: $\text{Ca}^{2+} : \text{Na}^{+} : \text{Zn}^{2+} : \text{PO}_4^{3-} : \text{CO}_3^{2-} : \text{Mg}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 38,5 : 1,0 : 1,0 : (24-y) : y : x : 2x$ ($x = 2$ та 15 , $y = 0$ (а, б) чи 2 (в, г)) відпалених при температурі 700°C .

ІЧ-спектри синтезованих зразків наведено на Рис. 2. Присутні смуги коливань PO_4 тетраедрів в частотних діапазонах $980\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ (ν_1 та ν_3) та $550\text{--}610\text{ cm}^{-1}$ (ν_4), та коливальні моди OH^- -групи при 3570 cm^{-1} . Смуги у діапазонах 3100 та 3600 cm^{-1} належать до коливань сорбованої води. Смуги в діапазонах $1410\text{--}1460\text{ cm}^{-1}$ були віднесені до валентних, а при 881 cm^{-1} до деформаційних коливань CO_3^{2-} . В низькочастотних областях спектру спостерігаються коливання характерні для деформаційних коливань зв'язку Fe-O в октаедричних позиціях фази фериту.

Оцінено вплив фазового складу синтезованих композитів на значення pH модельного розчину ($\text{pH} = 7.45$) при 37°C впродовж 7 діб. Результати наведено на Рис. 3. Аналіз одержаних результатів показав, що незалежно від складу композиту у перші 24 год спостерігається зростання значення pH , що обумовлене частковим розчиненням фосфатної компоненти та свідчить про активність матеріалів.

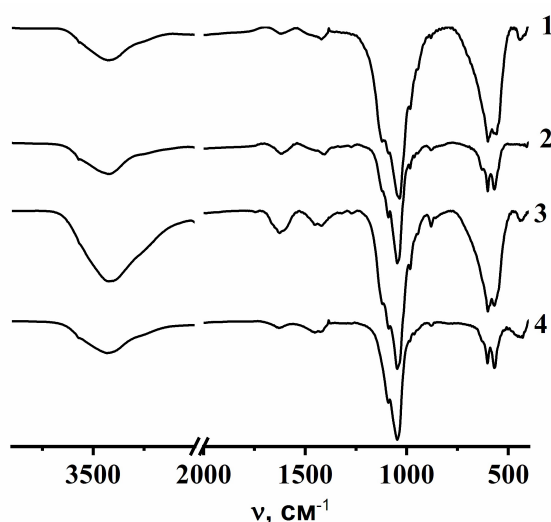


Рис. 2. ІЧ-спектри зразків, синтезованих за мольних співвідношень: $\text{Ca}^{2+} : \text{Na}^+ : \text{Zn}^{2+} : \text{PO}_4^{3-} : \text{CO}_3^{2-} : \text{Mg}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 38,5 : 1,0 : 1,0 : (24-y) : y : x : 2x$ ($y = 0: x = 2$ (крива 2) та 15 (крива 1); $y = 2: x = 2$ (крива 4) та 15 (крива 3) відпалених при температурі 700 °С.

У випадку композитів, що містять карбонатвмісний апатит, активність є дещо вищою і зберігається впродовж усього терміну досліджень 168 год (Рис. 3. Крива 3). Встановлено, що легування кальцій фосфату апатитового типу карбонат-аніоном з одночасним легуванням мікроелементами (натрієм та цинком) дозволяє підвищувати активність композиту щодо часткового розчинення, що є особливо важливим для процесів відновлення пошкодженої кісткової тканини.

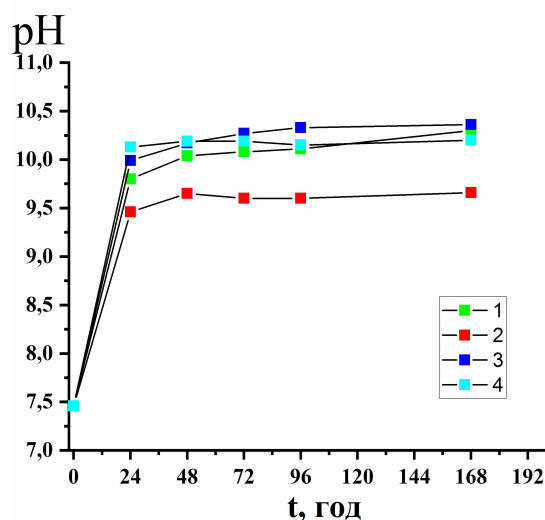


Рис. 3. Зміна рН модельного розчину у присутності зразків, синтезованих за мольних співвідношень: $\text{Ca}^{2+} : \text{Na}^+ : \text{Zn}^{2+} : \text{PO}_4^{3-} : \text{CO}_3^{2-} : \text{Mg}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 38,5 : 1,0 : 1,0 : (24-y) : y : x : 2x$ ($y = 0: x = 2$ (крива 2) та 15 (крива 1); $y = 2: x = 2$ (крива 4) та 15 (крива 3) відпалених при температурі 700 °С.

ВИСНОВКИ

Здійснено синтез композитів біфазних кальцій фосфатів з феритом магнію (10 чи 50 мас%) з водного розчину, з подальшим нагріванням до температур 600 та 700 °C та встановлено, що додавання карбонату у вихідному розчині сприяє підвищенню вмісту фази апатитового типу, в той час, як підвищення кількості катіонів магнію та феруму у вихідному розчині для систем, що містили 50 мас% фериту, призводить до зростання вмісту фази на основі β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ у складі біфазних кальцій фосфатів до 50мас%. Покращення активності композитних матеріалів щодо часткового розчинення може бути здійснено через модифікування аніонної підґратки фази апатитового типу карбонат-аніоном.

ПОДЯКА

Роботу виконано за фінансової підтримки Національного фонду досліджень України (реєстраційний номер №2023.03/0109).

Список літератури:

1. Tithito, T., Sillapaprayoon, S., Chantho, V., Pimtong, W., Thongbunchoo, J., Charoenphandhu, N., Krishnamra, N., Yong, N., Lert-Itthiporn, A., Maneeprakorn, W., & Pon-On, W. (2024). Evaluation of magnetic hyperthermia, drug delivery and biocompatibility (bone cell adhesion and zebrafish assays) of trace element co-doped hydroxyapatite combined with Mn–Zn ferrite for bone tissue applications. *RSC Advances*, 14(40), 29242–29253. <https://doi.org/10.1039/d4ra03867c>
2. Oliveira, T. M., Berti, F. C. B., Gasoto, S. C., Schneider, B., Stimamiglio, M. A., & Berti, L. F. (2021). Calcium Phosphate-Based Bioceramics in the treatment of osteosarcoma: drug delivery composites and magnetic hyperthermia agents. *Frontiers in Medical Technology*, 3. <https://doi.org/10.3389/fmedt.2021.700266>
3. Akila, B., Kogularasu, S., Vasu, D., Sakthinathan, S., Chen, Y.-L., Chiu, T.-W., & Chang-Chien, G.-P. (2024). Bio-waste derived hierarchical hydroxyapatite core–Shell manganese ferrite ceramic biomaterial: Structural, morphological characterization, and controlled drug release properties. *Ceramics International*, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.12.317>.

4. Hidayati, N. N., Fitri, E. N., Novita, Sari, A. F., Juliana, N. V., Yuliati, A., Munadziroh, E., Rianti, D., Agustantina, T. H., & Nirwana, I. (2025). Osteoconductivity of biphasic calcium phosphate as a bone graft in bone regeneration process: Scoping review. *World Journal of Advanced Research and Reviews*, 2025, 25(01), 987-998. <https://doi.org/10.30574/wjarr.2025.25.1.4044>
5. Sainz, M. A., Serena, S., & Caballero, A. (2023). Synthesis and properties of Zn and Zn–Mg-doped tricalcium phosphates obtained by Spark Plasma Sintering. *Ceramics International*, 49(12), 19569-19577. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.03.104>.
6. Manivasagan, P., Ashokkumar, S., Manohar, A., Joe, A., Han, H., Seo, S., Thambi, T., Duong, H., Kaushik, N. K., Kim, K. H., Choi, E. H., & Jang, E. (2023). Biocompatible calcium Ion-Doped Magnesium ferrite nanoparticles as a new family of photothermal therapeutic materials for cancer treatment. *Pharmaceutics*, 15(5), 1555. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics15051555>

References:

1. Tithito, T., Sillapaprayoon, S., Chantho, V., Pimtong, W., Thongbunchoo, J., Charoenphandhu, N., Krishnamra, N., Yong, N., Lert-Itthiporn, A., Maneeprakorn, W., & Pon-On, W. (2024). Evaluation of magnetic hyperthermia, drug delivery and biocompatibility (bone cell adhesion and zebrafish assays) of trace element co-doped hydroxyapatite combined with Mn–Zn ferrite for bone tissue applications. *RSC Advances*, 14(40), 29242–29253. <https://doi.org/10.1039/d4ra03867c>
2. Oliveira, T. M., Berti, F. C. B., Gasoto, S. C., Schneider, B., Stimamiglio, M. A., & Berti, L. F. (2021). Calcium Phosphate-Based Bioceramics in the treatment of osteosarcoma: drug delivery composites and magnetic hyperthermia agents. *Frontiers in Medical Technology*, 3. <https://doi.org/10.3389/fmedt.2021.700266>
3. Akila, B., Kogularasu, S., Vasu, D., Sakthinathan, S., Chen, Y.-L., Chiu, T.-W., & Chang-Chien, G.-P. (2024). Bio-waste derived hierarchical hydroxyapatite core–Shell manganese ferrite ceramic biomaterial: Structural, morphological characterization, and controlled drug release properties. *Ceramics International*, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.12.317>.
4. Hidayati, N. N., Fitri, E. N., Novita, Sari, A. F., Juliana, N. V., Yuliati, A., Munadziroh, E., Rianti, D., Agustantina, T. H., & Nirwana, I. (2025). Osteoconductivity of biphasic calcium phosphate as a bone graft in bone regeneration process: Scoping review. *World Journal of Advanced Research and Reviews*, 2025, 25(01), 987-998. <https://doi.org/10.30574/wjarr.2025.25.1.4044>

5. Sainz, M. A., Serena, S., & Caballero, A. (2023). Synthesis and properties of Zn and Zn–Mg-doped tricalcium phosphates obtained by Spark Plasma Sintering. *Ceramics International*, 49(12), 19569-19577. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.03.104>.
6. Manivasagan, P., Ashokkumar, S., Manohar, A., Joe, A., Han, H., Seo, S., Thambi, T., Duong, H., Kaushik, N. K., Kim, K. H., Choi, E. H., & Jang, E. (2023). Biocompatible calcium Ion-Doped Magnesium ferrite nanoparticles as a new family of photothermal therapeutic materials for cancer treatment. *Pharmaceutics*, 15(5), 1555. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics15051555>

SYNTHESIS AND RESEARCH OF COMPOSITES OF DOPED CALCIUM PHOSPHATES WITH MAGNESIUM FERRITES

Eva KOMASCHENKO

Student,

Natalia STRUTYNSKA

Doctor of Chemical Sciences,

Oksana LIVITSKA

PhD,

Taras Shevchenko National University of Kyiv

Abstract. *The work presents the investigation results of the features of composites formation based on modified calcium phosphates with magnesium ferrites at molar ratios $\text{Ca}^{2+} : \text{Na}^+ : \text{Zn}^{2+} : \text{PO}_4^{3-} : \text{CO}_3^{2-} : \text{Mg}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 38,5 : 1,0 : 1,0 : (24-y) : y : x : 2x$ ($x = 2$ and 15 , $y = 0$ or 2) and heated at the temperatures 600 and 700 °C. It was found that increasing of magnesium and iron cations amount in the initial solution, which predicted an increase of ferrite content in the composition of composite material led to formation of modified biphasic calcium phosphates with the same amount of both phases based on $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ and $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. It is shown that the synthesized composites based on biphasic calcium phosphates with ferrite are characterized by activity towards partial dissolution in a model solution, which can be regulated by partial substitution of phosphate anion with carbonate in apatite-related phase. This is important for obtaining materials for controlled bone tissue regeneration.*

Key words: *activity in vitro, biphasic calcium phosphates, IR-spectroscopy, trace elements, ferrite*