

**BOR İHTİVA EDEN APATİT YAPILARIN SENTEZİ ve KAREKTERİZASYONU****Abdulhadi BAYKAL<sup>a</sup>, Meral KIZILYALLI<sup>b</sup>****Fatih Üniversitesi, Kimya Bölümü, Büyükçekmece, İstanbul / TURKEY****Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Kimya Böl., ODTÜ, Ankara / TURKEY****ÖZET**

Bu çalışmada Bor ihtiva eden apatite malzeme ( $Ca_xB_yP_zO_t$ ), 3 farklı katı hal yöntemi ile sentezlenmeye çalışılmıştır. Elde edilen 3 ürününde X-ray difraktogramları ve IR spektrumları birbirinin aynıdır. Ancak X-ray difraktogramlarındaki peak intensiteleri farklıdır. Her üç ürününde içerisinde bir  $Ca_3B_2O_6$  vardır. Elde edilen trigonal kristal yapıda,  $a = 9.455$  (6),  $c = 6.906$  (2) Å hücre parametreleri ve P3 uzay grubu ile indekslenmiştir.

Ortopedik çalışmalarda ve dişçilikte biomalzeme olarak kullanılan hidroksiapatitin katı hal reaksiyonları ile sentezi araştırmaları ODTÜ kimya bölümünde 1990 yıllarında başladı (1-3). Daha sonra borofosfat bileşikleri ile ilgili araştırmamızda apatit yapısına benzeyen fakat bor ihtiva eden bir ara bileşik bulundu. Bu yapının Calvo ve Ito tarafından verilen yapıya oldukça benzemesi nedeniyle boron içeren hidroksi apatit üç farklı katı hal yöntemi ile ara bileşik olarak elde edildi. Kristal yapısı trigonal sistemde indexlendi. Birim hücre boyutları  $a = 9.455$  (6),  $c = 6.906$  (2) Å ve uzay grubu  $P3^-$  ( $Z=1$ ) olarak bulundu. Bu parametrelerin Calvo tarafından  $Sr_{9.402}Na_{0.29}(PO_4)_6B_{0.996}O_2$  formülü ile verilen ve deviant apatit olarak adlandırılan bileşiğin parametrelerine ( $a = 9.734$ ,  $c = 7.279$  Å) benzediği gözlemlendi. Diğer taraftan Ito ve arkadaşlarının  $B_2O_3$  ü eritiş maddesi olarak kullandıkları, bu metotla (flux metodu) elde edilen hidroksiapatitin birim hücre boyutlarının bu çalışmada elde edilen parametrelerle uygun olduğu gözlemlendi. FTIR çalışmaları, bileşikte  $BO_3$  bağlarının bulunmadığını gösterdi.

**Anahtar Kelimeler:** Bor, Hidroksiapatit, X-Işını Kırınımı, FTIR Analizi

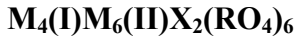
**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF HYDROXYAPATITE COMPOUNDS  
WHICH INCLUDES BORON**

**ABSTRACT**

The single crystals of boron containing apatite (BAP) with the formula  $\text{Ca}_{9.93}\text{B}_{0.83}\text{P}_{5.84}\text{O}_{25.79}$  has been grown using flux method and characterised before. On the other hand a structure resembling BAP has been observed during the synthesis and investigation of the melting behaviour of  $\text{Ca}_3\text{BPO}_7$  in our work. Upon heating at 1440 °C and cooling, colorless crystals were obtained. The structure was found to be trigonal with the space group  $P3^-$  and  $z = 1$ . The unit cell parameters are  $a = 9.275$  (6),  $c = 6.952$  (2) Å which are in close agreement with the reported Sr Na BAP compound. Ca BAP was also obtained in the powder form using three different solid state reactions and the x-ray powder diffraction pattern was indexed with the unit cell parameters of  $a = 9.455$  (6) and  $c = 6.905$  (2) Å which were the same as the literature data of Ca BAP of trigonal structure with the space group  $P3^-$  and  $z = 1$ . The IR data agreed with reported values.

**Keywords:** Apatite, Boron Containing Apatite, IR Analysis, X-ray Diffraction

**1. Giriş:**



**M** = Ca, Pb, Na, K, Sr etc.,

**X** = F, OH, Cl, Br, O, B

**RO<sub>4</sub>** = PO<sub>4</sub>, AsO<sub>4</sub>, VO<sub>4</sub>, SO<sub>4</sub> and SiO<sub>4</sub>

Formülü ile gösterilen, çoğunlukla hexagonal kristal yapıda,  $P6_{3/m}$  Uzay Grubu ile indekslenen ve diğer minerallerden (aquamarine, amethyst ve olivine gibi) ayırt edilebilen malzemeler **APATİT** olarak isimlendirilmektedir [1].

Apatitik yapıda, lattice içerisinde katyonlar iki farklı şekilde dizilmişlerdir. Birinci sırada bulunan Katyon ((M(I)), 9 Oxygen atomu tarafından çevrilmiş olmasına rağmen ( $C_3$  simetrisindedir) , ikinci sıradaki katyon (M(II)), 7 li koordinasyona sahiptir (6 Oxygen ve 1 X), ( $C_s$  simetrisindedir) [2].

Çok farklı kullanım alanlarından dolayı, apatitlerin özellikle hidroksi apatitlerin önemi gün geçtikçe daha da artmaktadır. Hidroksi apatitler özellikle biyoloji için çok büyük önem taşımaktadır. Çünkü hayvanların diş ve kemik dokusunun büyük bir kısmını oluşturmaktadır. Hatta bu amaçla kemik erimesi hastalığında (Osteoporesis), tedavi edici ilaç olarak kullanılmaktadır. Ayrıca kemiğe fix edilecek bioseramik (Ti) malzemelerin kaplanması ve fix edilmesinde kullanılmaktadır. Bu sebeple hem malzemenin kemiğe yapışması kolaylaşmakta hemde kullanım süresi uzamaktadır [3,4].

Apatit malzemelerin diğer bir kullanım alanı ise metabolizma üzerinde görülmektedir. Bor ihtiva eden mikro kristalin kalsiyum hidroksi apatit haplarının günde 4-5 tablet olarak alındığı zaman hem kemik erimesini azalttığı hemde kemiği kırılmalara karşı kuvvetlendirdiği gözlenmiştir. Ayrıca aynı vitamin haplarının estrogen hormonu ve vücudun D vitamini dengesini sağladığı gözlenmiştir. Her ne kadar şu anda bu şekilde piyasada satılan bir çok vitamin hapi mevcut olsada, bu sonuçlar Amerikan Sağlık Bakanlığı tarafından henüz test edilmemiştir [5,6].

Ayrıca apatit malzemeler floresans özelliğide göstermektedir. Örneğin, içerisine  $Sb^{3+}$  ve  $Mn^{2+}$  dope edilmiş floroapatitler floresans lambalarda kullanılmaktadır [2,7,8].

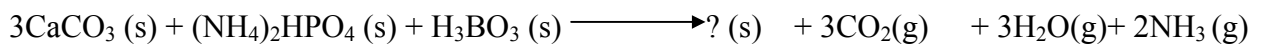
Bir miktar Ca-F-apatit ve Ca-OH-apatit ihtiva eden Sodyum borofosfat cam seramik malzemelerin daha sert (microhardness) oldukları ve suya karşı dirençleri arttığı (water resistance) için biomateryal ve UV – edge absorpition olarak kullanılacakları anlaşılmıştır. Yapıdaki bu değişimin nedeni ise phosphate grubu ile borophosphate grubunun herikisinin veya birinin  $Ca^{2+}$  ile cross linkage olmasından kaynaklanmaktadır. “cross-linkage of phosphate and/or borophosphate groups by the  $Ca^{+2}$  ions” [2,7,8,9].

## 2. Deneysel:

$M_3[BPO_7]$  (M = Mg, Sr, ve Ba) kapalı formülü olan gösterilen toprak alkali metal borofosfat bileşikleri, katı hal yöntemi ile başarı ile sentezlenmiş. Ancak aynı grupta yer (II A) almasına rağmen, Ca için  $Ca_3BPO_7$  yerine, bor içeren apatit yapıda bir malzeme sentezlenmiştir. Sözü edilen maddenin sentezi için 3 farklı katı hal deneyi yapılmıştır. Bu deneylerin yapılış şartları aşağıdaki gibidir.

a)

1100 °C / 12h

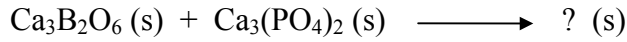
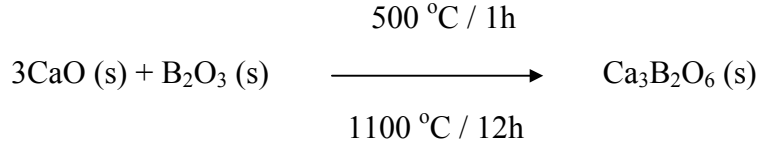
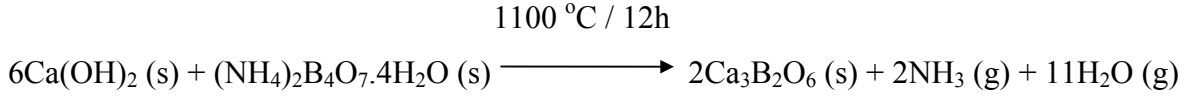


b)



Exp.No	Temp. (°C)	Time (h)
26	800, 1100	12
28	800	20
50	1000	20
53	1000	16

c) Bu deneyde kullanılan  $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$  katı hal laboratuvarımızda aşağıdaki gibi iki yöntemle sentezlenmiş ve apatit sentezi için kullanılmıştır.



Exp.No	Temp. (°C)	Time (h)
51	1000	20
52	1000	16

### 3. Sonuç ve Tartışma:

Her üç deney sonucunda da elde edilen ürün aynı olup, Ca-B-apatit dir. Ancak ürünlerin X-Işınları Difraktogramları karşılaştırdığında, peak pozisyonları aynı fakat peak

intensity'lerinin farklı olduğu anlaşılmıştır. Bu farklılıkta deney şartlarından (sıcaklık ve ısıtma süresi gibi) kaynaklanmaktadır.

Ürünlerin X-Işınlari difraktogramları ODTÜ Kimya böl. Katı hal laboratuvarında, FTIR spektrumları ise ODTÜ Kimya böl. Anorganik laboratuvarındaki çekilmiştir.

Elde edilen ürün, Trigonal kristal yapıda, aşağıda verilen hücre parametreleri ile indekslenmiştir:  $a=9.455(6)$ ,  $c=6.906(2)$  Å, P3, Z=1,  $V=534.75$  Å<sup>3</sup> [10]. Ürünlerin FTIR spektrumlarında, OH<sup>-</sup> grubunun karakteristik FTIR peakleri olan 630 cm<sup>-1</sup>, 3570 ve 3640 cm<sup>-1</sup> pikleri mevcut olmadığından, ürünlerin tamamı Ca-B-apatit olup, Ca-B-hydroxy apatite değildir [7]. Ürüne ait X-ışınları difraktogramı ve FTIR spektrumu Şekil 1 ve 2 verilmiştir.

Calvo ve arkadaşları tarafından sentezlenen ve Sr<sub>9.402</sub>Na<sub>0.29</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>B<sub>0.996</sub>O<sub>2</sub> formülü ile tanımlanan Sr-Na-B apatit ise yine Trigonal kristal yapıda,  $a = 9.734$ ,  $c = 7.279$  Å, P3 and Z = 1 lattice parametreleri ile indekslenmiştir. Bu yapıda katyonların nine-fold (Sr) ve six-fold (Sr, Na, or vacancy) şeklinde koordine oldukları ve c-axis'e parallel bir column şeklini meydana getirdikleri anlaşılmıştır [11].

İlk kez, Bor ihtiva eden Ca apatit malzemeler, 1988 yılında Ito A. ve bir grup Japon arkadaşı tarafından sentezlenmiştir. Sentezlenen apatit malzemenin kristal yapısı Trigonal Kristal sistemde, verilen hücre parametreleri ile çözülmüştür ( $a = 9.456(1)$ ,  $c = 6.905(1)$  Å, P3, Z=1 and  $V=534.7$  Å<sup>3</sup>). Apatitin formülü Ca<sub>9.64</sub>(P<sub>5.73</sub>B<sub>0.27</sub>O<sub>24</sub>)(BO<sub>2</sub>)<sub>0.73</sub> olarak verilmiştir. Bu çalışmaya göre Ca-B-apatit yapılarda, hem BO<sub>2</sub><sup>-</sup> hemde BO<sub>3</sub><sup>3-</sup> grubu var olmasına rağmen BO<sub>4</sub> grubu yoktur [12,13].

Ca-B-apatit yapılarda BO<sub>2</sub> ve BO<sub>3</sub> gruplarının varlığı ve BO<sub>4</sub> grubunun bulunmadığı, 2002 yılında bir Fransız grup tarafından yapılan Ca-B-hydroxy apatite çalışmasıyla da ispatlanmıştır. Bu grup tarafından sentezlenen Ca-B-hydroxy apatite Hexagonal kristal yapıda aşağıda verilen hücre parametreleri ile indekslenmiştir [7].

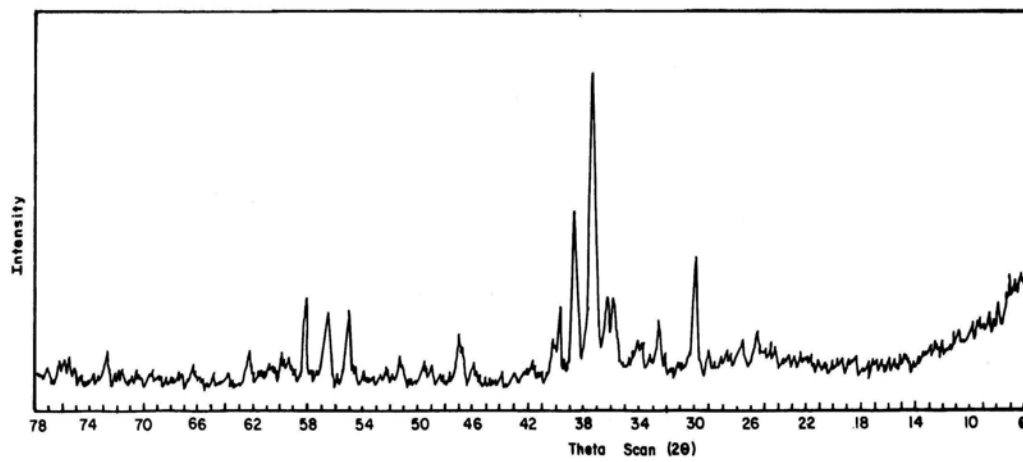
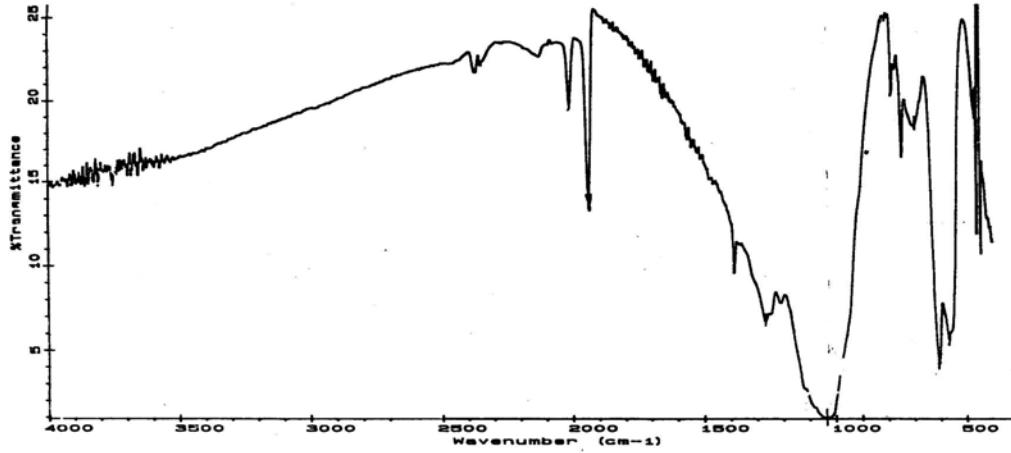
$Ca_{10.16}\{(PO_4)_{5.642}(BO_3)_{0.36}\}\{(BO_3)_{0.184}(BO_2)_{0.017}(OH)_{1.431}\}$   $a = 9.3991$ ,  $c = 6.8995$ ,  $V = 527.86$  Å, Peak 100 = 2.8096

Ca-B- apatit, G.Gözel [14,15] tarafından da sentezlenmiş ve Trigonal kristal yapı içerisinde  $a = 9.456(1)$ ,  $c = 6.905(1)$  Å, P3, Z=1 parametreleri ile indekslenmiştir.

Hidroksi apatit sentezleme işleminde sorun olan ve sentez sırasında oluşan HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ürünlerin FTIR spektrumunda görülmemektedir (865 cm<sup>-1</sup>) [7].

## Peaklerin FTIR Frekansları

Assignments	Frequency (cm <sup>-1</sup> )
B-O Stretching Vibration of BO <sub>2</sub>	1924-2007
v <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) of apatite	1245, 1253, 1304
v <sub>2</sub> (BO <sub>3</sub> ) of apatite	755
v <sub>s</sub> (PO <sub>4</sub> )	1104
v <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> )	1040
v <sub>1</sub> (PO <sub>4</sub> )	947 (shoulder)
v <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> )	604, 569
v <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> )	449, 400



Şekil 2 Bor İhtiva eden Apatit'e ait X-Işınları Difraktogramı

X-Işınları d-değerleri

<u>I/I<sub>0</sub></u>	<u>d-spacing Å</u>		<u>h k l</u>	<u>Sin<sup>2</sup>θ*E4</u>	
	<u>Obs.</u>	<u>Calc.</u>		<u>Obs.</u>	<u>Calc.</u>
5	8.1891	8.1888	1 0 0	119.5	119.5
5	6.9050	6.9062	0 0 1	168.0	168.0
5	5.2780	5.2793	1 0 1	287.6	287.5
5	3.8909	3.9012	1 1 1	529.2	526.4
60	3.4584	3.4531	0 0 2	669.9	671.9
35	3.1844	3.1818	1 0 2	790.1	791.4
20	3.0898	3.0951	2 1 0	839.2	836.4
<b>100</b>	<b>2.7918</b>	<b>2.7885</b>	<b>1 1 2</b>	<b>1028.0</b>	<b>1030.4</b>
75	2.7286	2.7296	3 0 0	1076.1	1075.4
34	2.6308	2.6397	2 0 2	1157.6	1149.9
5	2.3614	2.3639	2 2 0	1436.8	1433.8
5	2.3004	2.3021	0 0 3	1514.1	1511.8
25	2.2380	2.2365	2 2 1	1599.7	1601.8
10	2.1585	2.1575	3 1 1	1719.7	1721.3
5	2.1421	2.1414	3 0 2	1746.1	1747.3
11	2.0697	2.0698	1 1 3	1870.4	1870.3
5	2.0492	2.0472	4 0 0	1908.0	1911.7
20	1.9516	1.9506	2 2 2	2103.6	2105.7
30	1.8966	1.8975	3 1 2	2227.4	2225.2
40	1.8467	1.8472	2 1 3	2349.4	2348.2
15	1.7304	1.7300	4 1 1	2675.8	2677.1
5	1.6501	1.6502	3 2 2	2942.6	2942.1
5	1.6369	1.6378	5 0 0	2990.2	2987.1
5	1.6175	1.6168	3 1 3	3062.4	3065.1
5	1.5945	1.5936	5 0 1	3151.4	3155.1
10	1.5753	1.5759	3 3 0	3228.7	3226.1
10	1.5480	1.5475	4 2 0	3343.5	3345.5
6	1.5293	1.5298	4 0 3	3425.8	3423.6
10	1.5102	1.5101	4 2 1	3513.0	3513.5
12	1.5084	1.5078	2 1 4	3521.4	3524.1
7	1.4796	1.4798	5 0 2	3659.8	3659.0
10	1.4596	1.4592	3 0 4	3760.8	3763.1
10	1.4558	1.4555	3 2 3	3780.5	3782.0

**REFERANSLAR**

1. Averbuch M.T., & Durif A.P., Topics in Phosphate Chemistry, Word Scientific Publication, London, 1996
2. Ternane R., Cohen-Adad M.Th., Panzcer G., Goutaudier C., Dujandin C., Boulon G., Kbir-Ariguip N., &Trabelsi-Ayedi M., Solid State Sceinces, 4, 53, 2002
3. Liang F., Zhou L., & Wang K., Surface & Coatings Technology, 165(2), 133, 2001
4. Lopatin C.M., Pizziconi V., Alford T.L., & Laursen T., Thin Solid Films, 326, 227, 1998
5. [www.vitaminmd.com/calboron.htm](http://www.vitaminmd.com/calboron.htm)
6. [www.nutritionalhealingtechnologies.com/cgi-bin/healnut/mgnc001s.html](http://www.nutritionalhealingtechnologies.com/cgi-bin/healnut/mgnc001s.html)
7. Ternane R., Cohen-Adad M.Th., Panzcer G., Kbir-Ariguip N., &Trabelsi-Ayedi M., J.Alloys and Compounds, 333, 62, 2002
- 8 Ternane R., Panzcer G., Cohen-Adad M.Th., Gautaudier C., Boulon G., Kbir-Ariguip N., &Trabelsi-Ayedi M., Optical Materials, 16, 291, 2001
9. Hadrich A., Lautie A., & Mhiri T., Spectrochimica Acta Part A, 57, 1673, 2001
10. Baykal A., “
11. Calvo C., Faggiani R., & Krishnamahari N., Acta Crystallographica, B31, 154, 1998
12. Ito A., Aoki H., Akao M., Miura N., Otsuka R., Tsutumi S., Nippon Seramikkusu Hyokai Gakujutsu Ronbunkshi, 96(6), 107, 1998
13. Ito A., Aoki H., Akao M., Miura N., Otsuka R., Tsutumi S., Nippon Seramikkusu Hyokai Gakujutsu Ronbunkshi, 96(3), 305, 1998
14. Gözel G., “Preparation & Structural Investigation of Alkaline Erath Borophosphates”, Ph.D Thesis, METU, Ankara, 1993
15. Kniep R., Gözel G., Eisenmann B., Rohr C., Asbrand M., & Kızılyallı M., Angew.Chem.Int.Ed.Engl., 33, 749, 1994