

# Rentgeno spinduliuote paveiktų kalcio pirofosfatų polimorfų kietojo kūno BMR tyrimas

## Solid state NMR study of X-ray exposed calcium pyrophosphate polymorphs

Aurimas Dubauskas<sup>1</sup>, Vytautas Klimavičius<sup>1</sup>, Diana Griesiūtė<sup>2</sup>, Aivaras Kareiva<sup>2</sup>, Andris Antuzevics<sup>2,3</sup>, Aleksej Žarkov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Vilniaus universitetas, Cheminės fizikos institutas, Saulėtekio 3, LT-10257 Vilnius, Lietuva

<sup>2</sup>Vilniaus universitetas, Chemijos institutas, Naugarduko 24, LT-03225 Vilnius, Lietuva

<sup>3</sup>Latvijos universitetas, Kietojo kūno fizikos institutas, Kengaraga 8, LV-1063, Ryga, Latvija

[aurimas.dubauskas@ff.stud.vu.lt](mailto:aurimas.dubauskas@ff.stud.vu.lt)

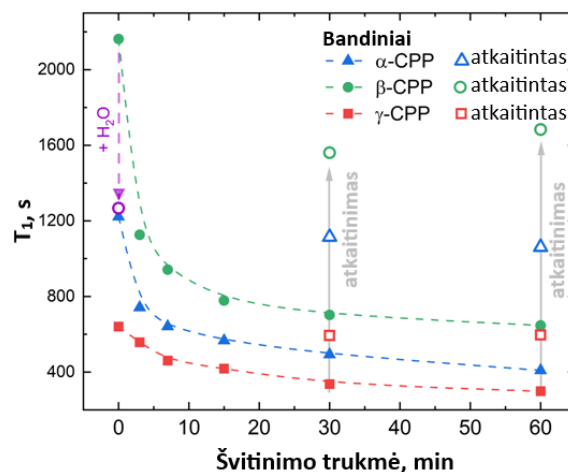
Kalcio fosfatai (CaP) yra plačiai naudojama ir tyrinėjama medžiagų grupė, kuri pasižymi savo biologiniu aktyvumu. CaP yra naudojami kaulų regeneracijoje, kaulinių implantų dengimui siekiant pagerinti jų biologinį aktyvumą [1], sunkiųjų metalų sugėrimui iš vandens [2], jutikliuose, skirtuose tiesioginiam fosfatų aptikimui vandenyje [3]. Labiausiai ištirti ir medicinoje daugiausiai naudojami kalcio ortofosfatai yra hidroksiapatitas (HA,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ), trikalcio fosfatas (TCP,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) ir oktakalcio fosfatas (OCP;  $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ).

Kalcio pirofosfatas (CPP,  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ) yra reliatyviai mažiau ištirta medžiaga pasižyminti biologinėmis ir optinėmis savybėmis. CPP turi tris polimorfus ( $\alpha$ ,  $\beta$  ir  $\gamma$ ), kurie atsiranda kaitinant keramikas skirtingose temperatūrose, iš jų daugiausiai yra tiriamas  $\beta$ -CPP.

Norint taikyti CPP kaip biosuderinamas medžiagas svarbu įvertinti jų molekulinės/kristalines savybes ir sukurti molekulinės struktūros ir makroskopinių savybių sąryšius. Tam yra nemažai tinkamų metodų, pavyzdžiui, Rentgeno spindulių difrakcija (XRD), Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių (FTIR), termiškai sužadintos liuminescencijos (TSL) ar elektronų paramagnetinio rezonanso (EPR) spektroskopijos.

Šio darbo tikslas buvo ištirti skirtingų kalcio pirofosfatų polimorfų ( $\alpha$ -CPP,  $\beta$ -CPP ir  $\gamma$ -CPP), paveiktų Rentgeno spinduliais, stabilumą ir patikrinti ar BMR spektroskopijos metodu įmanoma registruoti struktūrinius skirtumus, atsiradusius dėl Rentgeno spinduliuotės poveikio.

Švitintus bandinius Rentgeno spinduliais registruojamuose  $^1\text{H}$  ir  $^{31}\text{P}$  BMR spektruose nestebėjome smailių padėčių pokyčių, tai gardelės deformacijų detektavimui pasinaudojome  $^{31}\text{P}$  branduolių sukinių-gardelės relaksacijos laiko  $T_1$  matavimais. Sukinių-gardelės relaksacijos laikas  $T_1$  buvo matuojamas naudojant įsotinimo-atgavimo metodą. Bandiniai buvo išsausinami juos palaikant vakuomo kameroje vieną parą, nes laisvosioms vandens molekulėms yra papildomai atiduodama  $^{31}\text{P}$  sukinių energija. Efektyvaus relaksacijos kanalo įtaką  $T_1$  laikui stebime pirmajame paveiksle, kai sudrėkinto bandinio relaksacijos laikas sumažėja per pusę. Buvo pastebėtas relaksacijos laikų trumpėjimas kuo ilgiau bandinius švitinome Rentgeno spinduliais (1 pav.). Taip pat pastebėjome, kad polimorfų paramagnetinių centrų (radikalų) kiekį galima sumažinti šias medžiagas atkaitinant 600 °C temperatūroje.



1 pav. CPP polimorfų sukinių-gardelės  $T_1$  laikų priklausomybės nuo bandinių Rentgeno spinduliais apšvitinimo laiko.

Stebėtas  $^{31}\text{P}$  sukinių-gardelės dinamikas ir grįžtamumą į pirmines vertes galima išnaudoti gaminant naujos kartos sensorius ir detektorius, kurie yra suderinami su biologiniais audiniais.

Dėkojame Lietuvos mokslo tarybai (S-ST-23-125) už tyrimų finansavimą.

*Reikšminiai žodžiai:* CPP, branduolių magnetinio rezonanso (BMR) spektroskopija, sukinių-gardelės relaksacija.

### Literatūra

- [1] J. Jeong, J.H. Kim, J.H. Shim, et al. Biomater. Res. 23, 4 (2019).
- [2] D. Griesiute, j. Gaidukevic, A. Zarkov, A. Kareiva. Sustainability 13, 7859 (2021).
- [3] S. Sun, Q. Chen, S. Sheth, G. Ran, Q. Song. ACS Sensors 5, 541–548 (2020).