

# Establishing an Apatite Supramolecular Model with Fourier Transform Infrared Spectroscopy Assay

## ——Apatite Supramolecular Model

Ming-Han Wu<sup>1</sup>, Min-Hsi Wu<sup>2</sup>, Cheng-Chei Wu<sup>3\*</sup>, Su-Mei Mao<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Tatung University, Taipei

<sup>2</sup>Shanghai University of Chinese Medicine, Shanghai

<sup>3</sup>George Dental Clinic, Taipei

Email: \*alen914@hotmail.com

Received: Jan. 11th, 2012; revised: Feb. 2nd, 2012; accepted: Feb. 4th, 2012

**Abstract:** The fluoridated hydroxyapatite (FHA) was used to enhance the anti-cariou effect of human tooth. Both the treatment method and the optimizing molar ratio were naturally the key of the sintering effect. In current studies, we have investigated the molecular characteristics and the sintering mechanism of sintered FHA composites based on HA-CaF<sub>2</sub> system. The molecular characteristics of the FHA composites assayed by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) techniques. The FHA composites were prepared by sintering different combinations of HA and CaF<sub>2</sub>. FHA composites show the OH...F...HO and/or the OH...F hydrogen absorption band under the FT-IR analysis. With gradual increase of CaF<sub>2</sub> content, the sequence of FT-IR bands show OH...F stretching mode vibration first, then followed by OH...F...HO liberational mode vibration and, finally, the OH...F liberational mode vibration. Therefore, according to sintering theory and FT-IR analysis we established an apatite supramolecular model to provide molecular characteristic foundation for sintered FHA structure.

**Keywords:** Apatite; Hydroxyapatite; Fluoridated Hydroxyapatite; Supramolecular Model

# 运用红外线分析构建磷灰石超分子模型

## ——磷灰石超分子模型

吴昱韩<sup>1</sup>, 吴昱禧<sup>2</sup>, 吴长奇<sup>3\*</sup>, 毛素玫<sup>3</sup>

<sup>1</sup>大同大学, 台北

<sup>2</sup>上海中医药大学, 上海

<sup>3</sup>九之牙医诊所, 台北

Email: \*alen914@hotmail.com

收稿日期: 2012年1月11日; 修回日期: 2012年2月2日; 录用日期: 2012年2月4日

**摘要:** 氟化氢氧磷灰石被用于提高人牙的抗龋作用。制备方法和含氟比率的优化自然是烧结作用的关键。在当前研究中, 我们依据根据氢氧磷灰石-氟化钙系统的烧结反应分析了氟化氢氧磷灰石分子特征。运用傅立叶变换红外分光光谱技术检验磷灰石的分子特征。氟化氢氧磷灰石由不同比例组合的氢氧磷灰石和氟化钙烧结形成。在傅立叶变换红外分光光谱分析之下, 氟化氢氧磷灰石复合物显示 OH...F...HO 和 OH...F 氢键吸收带。当氟化钙内容逐渐增量, 光谱分析序列显示首先伸展方式振动的 OH...F, 跟随 OH...F...HO 摆动方式振动, 终于 OH...F 摆动方式振动。所以, 本研究根据烧结理论和傅立叶变换红外分光光谱分析建立磷灰石超分子模型为烧结氟化氢氧磷灰石提供分子结构理论基础。

\*通讯作者。

**关键词:** 磷灰石; 氢氧磷灰石; 氟化氢氧磷灰石; 超分子模型

## 1. 引言

人体硬组织的无机成分主要是磷灰石。自然界中最常见含氟的磷灰石 $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-2x}\text{F}_{2x}]$  ( $0 < x < 1$ ), 即氟化氢氧磷灰石(FHA)或氟磷灰石(FA)。氟离子取代氢氧磷灰石中的羟基后, 由于氟离子和氢氧根离子之间离子半径和性质的差异, 伴随着氢键的作用造成磷灰石晶格 a 轴缩短, 从而改变其结晶性和结构稳定性<sup>[1,2]</sup>。

合成氟化氢氧磷灰石的方法, 可以归纳为两类:

1) 直接合成法, 是指在合成磷灰石时直接将氟离子引入从而形成氟化氢氧磷灰石的方法。典型代表为固相反应法、热分解法、沉淀法、水热法和溶胶-凝胶法; 2) 分步置换法, 是指在合成磷灰石时并不直接将氟离子引入, 而是在形成氢氧磷灰石后才将氟离子引入取代羟基而形成氟化氢氧磷灰石的方法。典型代表为水溶液法和固相反应法<sup>[3-9]</sup>。

无论以何种方法制备氟化氢氧磷灰石均会有氟化钙的参与反应。本研究直接以氢氧磷灰石与适当比例的氟化钙在低于原材料熔解温度下, 烧结形成氟化氢氧磷灰石复合生医材料。所测离子通道内离子置换所造成分子特性的改变, 在不违反磷灰石  $\text{P6}_3/\text{m}$  对称型态原则下将其扩充为以 FT-IR 伸缩模式与摆动模式振动描述的磷灰石超分子模型(apatite supramolecular model)<sup>[10]</sup>。

## 2. 方法

### 2.1. 磷灰石样品的制备

本实验使用不同比例的氟化钙(Strem Chemicals, MA, USA)和氢氧磷灰石(Strem Chemicals, MA, USA)制备七种氢氧磷灰石复合物 $[\text{xCaF}_2 \cdot (1-x)\text{HA}]$ ,  $x = 0.01 \text{ wt}\%$ 、 $0.05 \text{ wt}\%$ 、 $1 \text{ wt}\%$ 、 $5 \text{ wt}\%$ 、 $25 \text{ wt}\%$ 和  $50 \text{ wt}\%$ 。其中, 实验组 A-F 是烧结两小时后氟化氢氧磷灰石复合物而对照组 G 是  $700^\circ\text{C}$  煅烧两小时后的氢氧磷灰石。

### 2.2. FT-IR 分析

不同重量百分比的氟化钙与氢氧磷灰石所制备烧结后氟化氢氧磷灰石复合物(A-F)与煅烧后氢氧磷

灰石(G)。使用傅立叶变换红外线光谱仪(Perkin Elmer System 2000 FT-IR grating instrument, Perkin-Elmer Co., CT, USA)分析检验波数区间  $4000\sim 400 \text{ cm}^{-1}$  的官能基并记录。

## 3. 结果

FT-IR 分析结果显示烧结后氟化氢氧磷灰石复合物 A-C 组样品中, 可观察到具备氢氧磷灰石特性的吸收峰: OH 伸缩模式振动吸收峰( $3572 \text{ cm}^{-1}$ )以及 OH 摆动模式振动吸收峰( $634 \text{ cm}^{-1}$ ), 但未观察到  $\text{OH}\cdots\text{F}\cdots\text{HO}$  氢键振动吸收峰。在烧结后的氟化氢氧磷灰石复合物样品中, 观察到  $\text{OH}\cdots\text{F}$  氢键伸缩模式振动吸收峰(A-F 组)、 $\text{OH}\cdots\text{F}\cdots\text{HO}$  氢键摆动模式振动吸收峰(C-F 组)与  $\text{OH}\cdots\text{F}$  氢键摆动模式振动吸收峰(D-F 组)。烧结后的氟化氢氧磷灰石复合物中, D-F 组样品并未发现 OH 氢键振动吸收峰(图 1)。

### 3.1. FT-IR 分析 $800\sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 光谱区

煅烧后氢氧磷灰石与烧结后氟化氢氧磷灰石复合物 A-C 组样品中, 可观察到具备氢氧磷灰石特性的吸收峰:  $634 \text{ cm}^{-1}$ 。烧结后氟化氢氧磷灰石复合物 D-F 组未观察到 OH 摆动模式振动的  $634 \text{ cm}^{-1}$  吸收峰。烧结后氟化氢氧磷灰石复合物 C-F 组样品可观察到

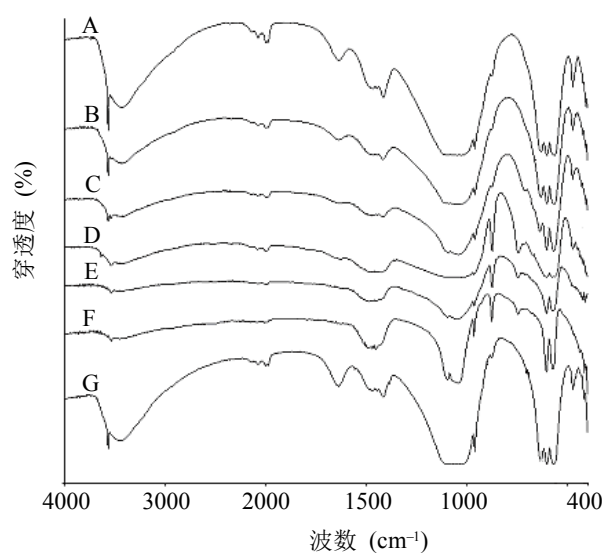


Figure 1. FT-IR assay of apatites ( $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ )  
图 1. 磷灰石的傅立叶变换红外线吸收光谱分析( $4000\sim 400 \text{ cm}^{-1}$ )

OH...F...HO 或 OH...F 氢键振动吸收峰(744  $\text{cm}^{-1}$ 、716  $\text{cm}^{-1}$ 、713  $\text{cm}^{-1}$ 、674  $\text{cm}^{-1}$  和 666  $\text{cm}^{-1}$ )。当氟化钙 >1 wt%且逐渐增加于烧结后氟化氢氧磷灰石复合物, 会先显示出 OH...F...HO 氢键振动吸收峰, 接着伴随 OH...F 氢键振动吸收峰的出现。

### 3.2. FT-IR 分析 4000~3400 $\text{cm}^{-1}$ 光谱区

煅烧后氢氧磷灰石与烧结后氟化氢氧磷灰石复合物 A-C 组样品中, 可观察到具备氢氧磷灰石特性的吸收峰: OH 伸缩模式振动吸收峰在 3572  $\text{cm}^{-1}$  附近, 但烧结后氟化氢氧磷灰石复合物 A-C 组增加了 OH...F 氢键伸缩模式振动吸收峰(3538  $\text{cm}^{-1}$ )。烧结后所形成的氟化氢氧磷灰石复合物 A-C 组在本区可观察到四个吸收峰: ~3645  $\text{cm}^{-1}$ 、~3571  $\text{cm}^{-1}$ 、3538  $\text{cm}^{-1}$  和 3445  $\text{cm}^{-1}$ 。OH...F 氢键伸缩模式振动吸收峰 3538  $\text{cm}^{-1}$  的强度, 随着烧结中所加入氟化钙的增加而增强, 在水吸附区 3445  $\text{cm}^{-1}$  吸收峰强度则随着氟化钙的增加而减弱。烧结后所形成的氟化氢氧磷灰石复合物 C-F 组吸收峰位于~3645  $\text{cm}^{-1}$  附近, 上述分析结果与氢氧化钙吸收峰类似。上述吸收峰属于测试样品表面的氢氧根离子或是来自氢氧化钙的氢氧根离子<sup>[11]</sup>。烧结后所形成氟化氢氧磷灰石复合物 C 组的 FT-IR 光谱观察到 OH 伸缩与摆动模式、OH...F 氢键伸缩模式或 OH...F...HO 氢键摆动模式振动吸收峰。当氟化钙的加入 >5 wt%, OH...F 氢键和 OH...F...HO 氢键摆动模式振动吸收峰强度随着氟化钙的增加而减弱。仔细观察可见, OH 氢键伸缩模式振动波数 3572  $\text{cm}^{-1}$  吸收峰位移了 34 个波数单位到 OH...F 氢键伸缩模式振动波数 3538  $\text{cm}^{-1}$  吸收峰的位置。

## 4. 讨论

傅立叶变换红外线光谱仪常用于探讨磷灰石材料官能基与分子特性。Freund 等学者发现: 纯氢氧磷灰石所具有的 OH 伸缩模式振动吸收峰在波数 3573  $\text{cm}^{-1}$  位置, 离子通道上氟离子取代氢氧根离子则会形成新的伸缩模式振动吸收峰(3643  $\text{cm}^{-1}$  和 3544  $\text{cm}^{-1}$ )<sup>[12]</sup>。Penel 等学者观察到氟磷灰石有较弱吸收峰出现在波数 3537  $\text{cm}^{-1}$ , 可能是来自氢氧根离子被氟离子不完全取代所造成, 上述吸收峰在天然氟磷灰石也被发现<sup>[13]</sup>。本实验 OH...F 氢键伸缩模式振动波数 3538  $\text{cm}^{-1}$

吸收峰的强度随着烧结过程氟化钙使用量的增加而增强, 相对的波数~3571  $\text{cm}^{-1}$  吸收峰强度则渐减。煅烧后氢氧磷灰石与烧结后氟化氢氧磷灰石复合物 A-C 组样品中均可观察到具备氢氧磷灰石特性的吸收峰: OH 伸缩模式振动吸收峰(~3572  $\text{cm}^{-1}$ )以及 OH 摆动模式振动吸收峰(~634  $\text{cm}^{-1}$ )。Freund 等学者发现纯氢氧磷灰石所具有的 OH 伸缩模式振动吸收峰在 3573  $\text{cm}^{-1}$  的位置, 虽然他们也认为 OH 伸缩模式振动对氟的引入敏感, 但并未提出 OH 伸缩模式振动对于引入微量的氟离子取代氢氧根离子即会形成新的 OH...F 氢键伸缩模式振动(3538  $\text{cm}^{-1}$ )<sup>[12]</sup>。我们的研究则对上述现象使用 FT-IR 光谱研究进行了实证, 且发现 OH 伸缩模式振动于微量氟引入时, 就有新的 OH...F 氢键伸缩模式振动产生, 且比 OH...F 氢键摆动模式振动早出现。而 Freund 等学者所提出的 OH 伸缩模式振动(3643  $\text{cm}^{-1}$ ), 经我们另以购得的氢氧化钙粉末经 FT-IR 光谱研究证明, 应是来自氟化钙与氢氧磷灰石反应的产物<sup>[8]</sup>。学者们所提出 OH 摆动模式振动吸收峰(634  $\text{cm}^{-1}$ )可见于: 煅烧后氢氧磷灰石与烧结后氟化氢氧磷灰石复合物 A-C 组样品中。Freund 等学者描述下列相关性: 氢氧磷灰石被渐渐引入氟离子导致 FT-IR 摆动模式振动吸收峰波数 713~720  $\text{cm}^{-1}$  的出现, 并伴随着波数 630  $\text{cm}^{-1}$  吸收峰强度的减弱<sup>[12]</sup>。我们对烧结后氟化氢氧磷灰石复合物的 FT-IR 研究结果同样显示: 氢氧磷灰石在烧结过程渐渐引入氟化钙中期会导致 OH...F 氢键摆动模式振动吸收峰的强度增强, 伴随着波数~634  $\text{cm}^{-1}$  吸收峰强度的减弱。OH...F...HO 氢键摆动模式振动吸收峰先出现波数 713  $\text{cm}^{-1}$ (C 组), 再出现其它波数而波数 716  $\text{cm}^{-1}$  吸收峰则分布于 D 与 E 组。Freund 等学者发现纯氢氧磷灰石所具有的  $\text{Ca}_3\text{-OH}$  摆动模式振动吸收峰在引入氟离子取代氢氧根离子后其波数会形成趋势变化(631~647  $\text{cm}^{-1}$ ), 无论是 OH 摆动模式振动或 OH 伸缩模式振动均在含氟量增加下造成磷灰石吸收峰改变<sup>[12]</sup>。本章实验结果显示, 小于 1 wt%微量氟化钙的引入对 OH 伸缩模式振动有较明显的影响, 造成 OH...F 氢键伸缩模式振动的出现。且 OH...F 氢键伸缩模式振动的出现, 早于 OH...F...HO 氢键摆动模式振动。可见微量氟引入或高温制程, 都可能干扰氟引入对  $\text{Ca}_3\text{-OH}$  摆动模式振动与 OH 伸缩模式振动的影响。上述变化并不改变

P6<sub>3</sub>/m 对称型态, 仅是离子通道上的离子交换程度与次序变化, 使得氢键或排斥力改变导致 FT-IR 光谱的差异。

对于 HO:OH 分子间排斥模式振动, 我们与 Freund 等学者见解有极大差异<sup>[12]</sup>。在本章实验结果, 仅发现 D 组出现所谓 HO:OH 分子间排斥模式振动吸收峰。但是, 其它微量或高量氟引入的各组均无此排斥模式振动吸收峰。Freund 等学者所提出解释的模型中, 既将 HO:OH 分子间尾端振动模式视为氟化过程的必然现象, 则 673~680 cm<sup>-1</sup> 应出现在本实验各组, 事实则不然。究竟是超分子间尾端分子间排斥模式振动改变或烧结制程所产生其它特殊晶相的分子振动所产生波数 673~680 cm<sup>-1</sup> 吸收峰, 则有待进一步实证。

## 5. 结论

煅烧后氢氧磷灰石样品, 可观察到氢氧磷灰石特性的 FT-IR 光谱吸收峰: OH 伸缩模式振动吸收峰 (3572 cm<sup>-1</sup>) 以及 OH 摆动模式振动吸收峰 (634 cm<sup>-1</sup>), 但未观察到 OH...F...HO 或 OH...F 氢键吸收峰。当氟化钙的加入 <1 wt%, 烧结后氟化氢氧磷灰石复合物观察到: OH 氢键伸缩模式振动、OH 氢键摆动模式振动, 伴随 OH...F 氢键伸缩模式振动的产生。当氟化钙的加入 =1 wt%, 烧结后氟化氢氧磷灰石复合物观察到: OH 氢键伸缩模式振动、OH 氢键摆动模式振动, 伴随 OH...F 氢键伸缩模式振动与 OH...F...HO 氢键摆动模式振动的产生。当氟化钙的加入 =5 wt%, 烧结

HA	HO(HO) <sub>n</sub> HOHOHOHOHO OHOHOHOHOH(OH) <sub>n</sub> OH	G
FHA	F(HO) <sub>n</sub> HOHOHOHOHO OHOHOHOHOH(OH) <sub>n</sub> F	AB
FHA	FHOHOHOHOHOHO OHOHOHOHOHOHF	C
FHA	FHOHOHO OHOHOHF	D
FHA	FHOHO OHOHF	E
FHA	FHO OHF	F
FA	FF	

Figure 2. Apatite supramolecular model  
图 2. 磷灰石超分子模型

后氟化氢氧磷灰石复合物观察到: 伴随 OH...F 氢键伸缩模式振动、OH...F 氢键摆动模式振动与 OH...F...HO 氢键摆动模式振动的产生。当氟化钙的加入 >25 wt%, 烧结后氟化氢氧磷灰石复合物观察到: 伴随 OH...F 氢键伸缩模式振动、OH...F 氢键摆动模式振动的产生与 OH...F...HO 氢键摆动模式振动的收敛。综合以上观察所得, 我们提出磷灰石超分子模型方便理解氢氧磷灰石氟化机转(图 2)。

## 参考文献 (References)

- [1] J. D. Featherstone. Prevention and reversal of dental caries: Role of low level fluoride. Community Dentistry and Oral Epidemiology, 1999, 27(1): 31-40.
- [2] T. Aoba. The effect of fluoride on apatite structure and growth. Critical Reviews in Oral Biology & Medicine, 1997, 8(2): 136-153.
- [3] K. Cheng, S. Zhang and W. J. Weng. Sol-gel preparation of fluoridated hydroxyapatite in Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-PO(OH)<sub>3</sub>-x(OEt)<sub>x</sub>-HPF<sub>6</sub> System. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2006, 38(1): 13-17.
- [4] F. B. Ayed, J. Bouaziz and K. Bouzouita. Pressureless sintering of fluorapatite under oxygen atmosphere. Journal of European Ceramic Society, 2000, 20(8): 1069-1076.
- [5] F. B. Ayed, J. Bouaziz and K. Bouzouita. Calcination and sintering of fluorapatite under argon atmosphere. Journal of Alloys and Compounds, 2001, 322(1-2): 238-245.
- [6] Y. M. Chen, X. G. Miao. Thermal and chemical stability of fluorohydroxyapatite ceramics with different fluorine contents. Biomaterials, 2005, 26(11): 1205-1210.
- [7] C. C. Wu, R. T. Roan and J. H. Chen. Sintering mechanism of the CaF<sub>2</sub> on hydroxyapatite by a 10.6-μm CO<sub>2</sub> Laser. Lasers in Surgery and Medicine, 2002, 31(5): 333-338.
- [8] C. C. Wu, S. T. Huang, T. W. Tseng, Q. L. Rao and H. C. Lin. FT-IR and XRD investigations on sintered fluoridated hydroxyapatite composites. Journal of Molecular Structure, 2010, 979 (1-3): 72-76.
- [9] C. C. Wu, S. T. Huang, T. W. Tseng, Q. L. Rao, H. C. Lin and M. U. Chen. Expression of osteopontin and type I collagen of hFOB 1.19 cells on sintered fluoridated hydroxyapatite composite bone graft materials. Implant Dentistry, 2010, 19(6): 487-497.
- [10] J. M. Lehn. Supramolecular chemistry-scope and perspectives molecules, supermolecules, and molecular devices. Angewandte Chemie International Edition, 1988, 27(1): 89-112.
- [11] J. C. Elliott. Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates. Amsterdam: Elsevier, 1994.
- [12] F. Freund, R. M. Knobel. Distribution of fluorine in hydroxyapatite studied by infrared spectroscopy. Journal of Chemical Society, 1977, 6(11): 1136-1140.
- [13] G. Penel, G. Leroy, C. Rey, B. Sombret, J. P. Huvenne and E. Bres. Infrared and Raman microspectrometry study of fluor-fluor-hydroxy and hydroxy-apatite powders. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 1997, 8(5): 271-276.