

УДК 546.719:54-386

*А.В. Сліпкань, Д.Є. Китова, О.В. Штеменко***НАНОЧАСТИНКИ ЦИРКОНІЙ ГІДРОФОСФАТУ, НАВАНТАЖЕНІ ТРИХЛОРОТРИ- μ -КАРБОКСИЛАТАМИ ДИРЕНІЮ(III)****ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро**

Синтезовано наночастинки цирконій гідрофосфату, навантажені трихлоротри- μ -карбоксилатами диренію(III) загальної формули $Re_2(RCOO)_3Cl_3$ (де $R=C_2H_5$, C_3H_7 , $i-C_3H_7$). Процес інтеркаляції здійснювали в середовищі ацетонітрилу. Одержані наночастинки з навантаженням комплексу диренію(III) у співвідношенні речовина/ ZrP 1:5 та 1:30 аналізували методами електронної та ІЧ-спектроскопії, порошкової рентгенівської дифракції та методом гравіметричного аналізу. Також було досліджено поведінку комплексної сполуки в обраному розчиннику та підтверджено, що перетворення, яких зазнає комплексна сполука в результаті процесу інтеркаляції, не пов'язані з впливом середовища. Дифрактограма зразків обох співвідношень вказує на збільшення міжшарової відстані цирконій гідрофосфату з 7,6 Å до 12,1 Å, що свідчить про успішну інтеркаляцію сполуки диренію(III) у шари неорганічної матриці. Враховуючи дані всіх використаних методів аналізу, можна вважати, що в результаті реакції відбувається утворення сполуки цис-структурного типу з двома фосфатними та двома карбоксилатними групами в екваторіальному положенні та ацетонітрилом в аксіальному положенні. Швидкість вивільнення речовини у кислому середовищі, яке моделює середовище клітини пухлини, склала 2 год 45 хв.

Ключові слова: комплексні сполуки диренію(III), цирконій гідрофосфат, інтеркаляція, шаруваті наночастинки, синтез.

Вступ

На даний час дослідження координаційних сполук перехідних елементів стали більш структурованими відповідно до можливих галузей практичного застосування нових сполук, а їх синтез став більш цілеспрямованим. Серед різноманіття корисних властивостей комплексів перехідних елементів [1] усе більшого значення набувають біядерні кластери ренію(III), які проявляють протипухлинні, нефро- та гепатопротекторні властивості за рахунок наявності почверного зв'язку $Re-Re$ [2]. Але при створенні лікарських препаратів мало знайти речовину з корисними властивостями, вкрай важливим є вибір способу доставки активної речовини до клітини-мішені. У наших попередніх роботах [3–5] було вивчено процес інтеркаляції комплексних сполук диренію(III) тетра, *trans*- та *cis*-структурних типів у неорганічні матриці цирконій гідрофосфату (ZrP). Ці неорганічні наночастинки за рахунок зміни розмірів міжшарового простору можуть інтеркалювати біологічно активні молекули великих розмірів, таким чином захи-

щаючи їх від впливу навколишнього середовища та підвищуючи термін зберігання. Такий спосіб доставки робить можливим застосування ліків у пероральній формі, захищаючи активну речовину від дії травних ферментів [6]. ZrP стійкий у середовищі крові тіла здорової людини і дисоціює в кислому середовищі клітини пухлини, що робить можливим рН-націлену доставку препарату [7]. Було встановлено, що інтеркаляція комплексних сполук диренію(III) у шари ZrP проходить за рахунок координації фосфатних груп неорганічної матриці до комплексної сполуки, тим самим фіксуючи та захищаючи кластерний фрагмент $Re-Re$, який проявляє протипухлинні властивості [4].

У даній роботі нами було досліджено процес інтеркаляції трихлоротри- μ -карбоксилатів диренію(III) у наночастки ZrP . Трикарбоксилати диренію(III) – кристали фіолетового кольору, які побудовані із ланцюжка димерів з почверним зв'язком $Re-Re$. Екваторіальна частина комплексу складається з двох центральних атомів Ренію, двох атомів Хлору і трьох місточ-

кових карбоксилатних груп (рис. 1). Третій атом Хлору займає положення аксіального ліганду одночасно в двох сусідніх димерах (тим самим його можна вважати міжмолекулярним місточком), зв'язуючи таким чином димери в нескінченні ланцюжки [8].

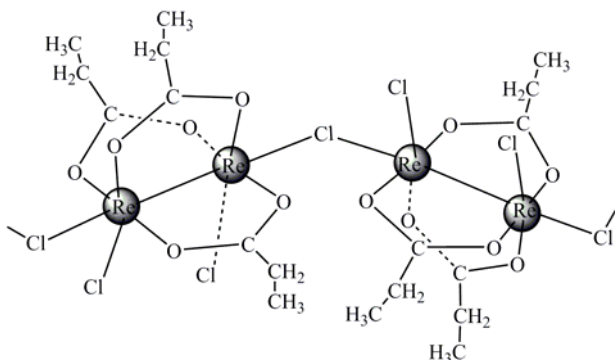
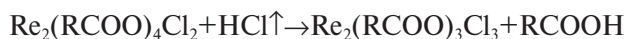


Рис. 1. Структурна формула димеру $\text{Re}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{COO})_3\text{Cl}_3$

Матеріали та методи

$\theta\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ було отримано за методикою Марті і Колона [9]. До 200 мл водного розчину $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (0,05 М) додавали 200 мл H_3PO_4 ($\text{C}=6$ моль/л). Розчин H_3PO_4 попередньо нагрівали до температури 94°C у круглодонній колбі об'ємом 500 мл до додавання ZrOCl_2 . Отриманий розчин постійно перемішували за температури 94°C . $\theta\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ – желеподібна речовина, яку зберігали під шаром дистильованої води.

Трихлоротри- μ -карбоксилати диренію(III) раніше отримували за методикою [8], для чого до транс-тетрахлориди- μ -карбоксилату диренію(III) додавали відповідну карбонову кислоту та отримували кристали фіолетового кольору. Однак такий спосіб виявився витратним, адже більша частина вихідної сполуки диренію(III) залишався у транс-конфігурації, і лише мала частина утворювала цільовий продукт, вихід якого складав лише 20–30%. Крім того цей процес міг займати декілька годин. Тому нами було запропоновано нову методику, де через капіляр з тетрахлориди- μ -карбоксилатом диренію(III) пропускали газоподібний HCl при нагріванні (150°C для тетрахлориди- μ -пропіонату диренію(III) та 190°C для тетрахлориди- μ -бутирату диренію(III)) протягом 30 хв. В результаті одержували кристали фіолетового кольору. Вихід продукту $\approx 80\%$. Такий спосіб дає змогу отримувати цільову речовину швидше та з більшим виходом:



Процес інтеркаляції здійснювали в ацетонітрилі у мольному співвідношенні речовина/ ZrP 1/5 та 1/30, які, виходячи з літературних даних, показали найкращі результати в ході реакції [7]. Суспензію перемішували на магнітній мішалці протягом 5 діб. За процесом стежили за допомогою електронної спектрофотометрії, де стала картина із характеристичною смугою поглинання на ділянці 16300 cm^{-1} вказувала на закінчення процесу.

Одержаний осад блакитного кольору промивали водою та висушували у муфельній шафі за температури $80\text{--}100^\circ\text{C}$.

Міжшарову відстань визначали методом рентгенівської порошкової дифракції з використанням рентгенівського дифрактометра ДРОН-2 в монохроматизованому Co-K_α випромінненні ($\lambda=1,54178\text{ \AA}$).

Спектроскопічні дослідження процесів інтеркаляції кластерних сполук диренію(III) у шари ZrP здійснювали в ацетонітрилі ($\text{C}=5 \cdot 10^{-4}\text{ M}$) на спектрофотометрі “Specord M-40” в області $45000\text{--}11000\text{ cm}^{-1}$ та на спектрофотометрі СФ-26 у діапазоні $25000\text{--}8500\text{ cm}^{-1}$.

ІЧ-спектри продуктів інтеркаляції реєстрували у діапазоні $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ на ІЧ-спектрофотометрі FT-IR Spectrum BX, компанії Perkin Elmer у таблетках в KBr .

Елементний аналіз виконували додаванням до реакційного розчину AgBF_4 , який отримували реакцією між AgNO_3 та HBF_4 . Осад AgCl , що утворився, висушували та зважували, розраховували кількість іонів Cl^- , присутніх у розчині.

Сканувальна електронна мікроскопія (СЕМ) зразків була проведена за допомогою JEOL JSM-6390LV сканувального електронного мікроскопа при напрузі 10 кВ. Швидкість обертання диска $50\text{--}600$ об./хв, швидкість обертання зразків $50\text{--}150$ об./хв.

Контроль вивільнення речовини було виконано у розчині, що імітує плазму людської крові (рН 7,4) та в ацетатному буфері (рН 4,5). 0,5% суспензію продукту інтеркаляції перемішували зі швидкістю 100 об./хв за температури 37°C . Через певні інтервали часу відбирали аліквоту 8 мл та центрифугували 1 хв. Контроль вивільнення здійснювали за допомогою спектрофотометричних досліджень на ділянці $25000\text{--}8500\text{ cm}^{-1}$. Процент вивільнення було розраховано за формулою

$$\% = \frac{A_t}{A_{\text{max}}} \times 100\%$$

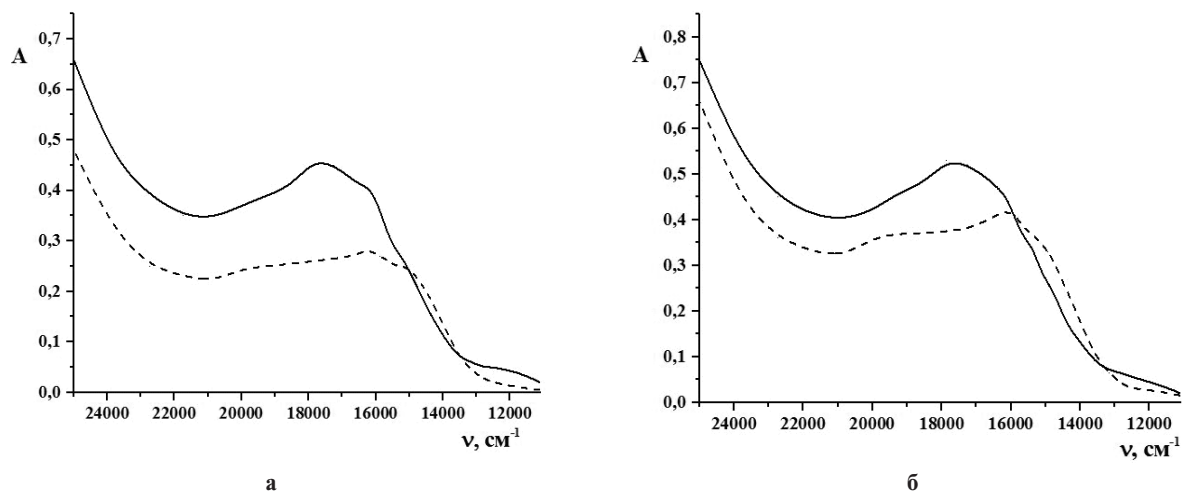


Рис. 2. Електронні спектри поглинання: а – системи $\text{Re}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3\text{Cl}_3/\text{ZrP}=1/5$ протягом часу: — $5 \cdot 10^{-4}$ М $\text{Re}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3\text{Cl}_3/\text{ZrP}$, ---- 5 діб; б – системи $\text{Re}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3\text{Cl}_3/\text{ZrP}=1/30$ протягом часу: — $5 \cdot 10^{-4}$ М $\text{Re}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3\text{Cl}_3$, ---- 5 діб

де A_t – інтенсивність характеристичного піка в період часу t , A_{max} – максимальна інтенсивність цього піка [7,10].

Результати та обговорення

Електронна спектродіагностика

У електронному спектрі поглинання (рис. 2) розчинів трихлоротри- μ -карбоксилатів диренію(III) спостерігається характеристична смуга поглинання на ділянці 18000 cm^{-1} , яка відноситься до $\delta \rightarrow \delta^*$ переходу почверного зв'язку $\text{Re}-\text{Re}$ [11]. Спектральна картина розчину інтеркаляції для обох мольних співвідношень речовина/ ZrP 1/5 та 1/30 вказує на батохромний зсув характери-

стичної смуги поглинання з ділянки 18000 cm^{-1} до 16300 cm^{-1} , що свідчить про координацію фосфатних груп ZrP до кластерного фрагменту $\text{Re}-\text{Re}$ із заміщенням одного карбоксилатного місточка з утворенням цис-структурного типу, про що також свідчить зміна фіолетового кольору розчину комплексу на блакитний колір.

Для визначення впливу середовища безпосередньо на комплексну сполуку було досліджено поведінку трихлоротри- μ -карбоксилату диренію(III) в ацетонітрилі (рис. 3), де з часом характеристична смуга поглинання 18000 cm^{-1} не змінює своє положення, але спостерігається поява нового піка при 13500 cm^{-1} , що вказує на початок сольволізу $\text{Re}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3\text{Cl}_3$ з розривом карбоксилатних місточків [12].

У результаті здійсненого експерименту встановлено, що перетворення, яких зазнає комплексна сполука у процесі інтеркаляції, не пов'язані з впливом середовища.

Порошкова рентгенівська дифракція

На дифрактограми зразків $\text{Re}_2(\text{RCOO})_3\text{Cl}_3/\text{ZrP}$ обох мольних співвідношень (1/30, 1/5 речовина/ ZrP) спостерігається пік, характерний для α - ZrP , що свідчить про утворення змішаної фази (рис. 4). Міжшарова відстань цирконій гідрофосфату становить $7,6 \text{ \AA}$, де $6,6 \text{ \AA}$ відповідають саме відстані між шарами, а 1 \AA відповідає молекулі води α - ZrP [13]. Згідно з розрахунковими даними [8], відстань між шарами при паралельному розташуванні зв'язку $\text{Re}-\text{Re}$ відносно площини цирконій гідрофосфату становитиме $6,2 \text{ \AA}$, що в сумі дає міжшарову відстань $12,8 \text{ \AA}$.

Незначне зменшення міжшарової відстані нової фази можна пояснити заміщенням кар-

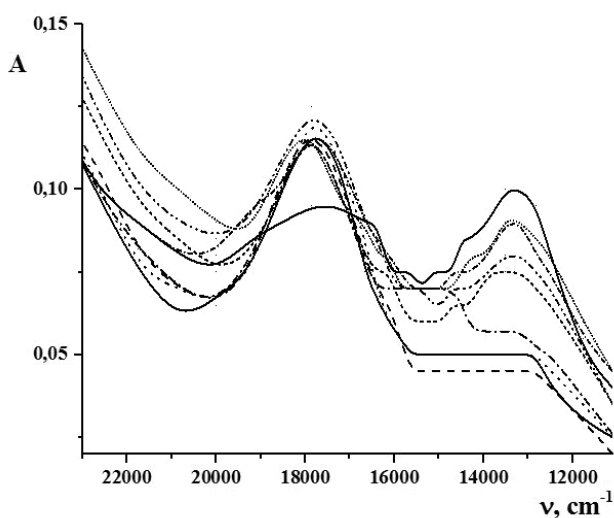


Рис. 3. Електронні спектри поглинання розчину $\text{Re}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3\text{Cl}_3$ в ацетонітрилі протягом часу, год: — $5 \cdot 10^{-4}$ М $\text{Re}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3\text{Cl}_3$; - - - - 1; ····· 2; - · - · - 5; ····· 24; - - - - 27 годин; ····· 48; - - - - 72; ————— 168

боксилатних лігандів на фосфатні групи ZrP.

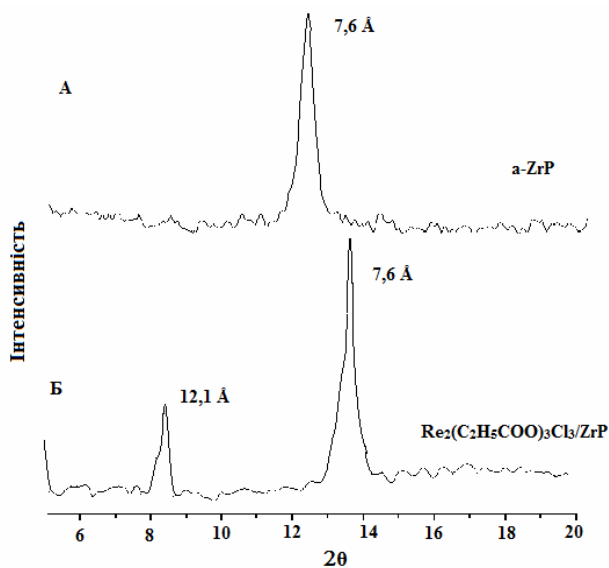


Рис. 4. Дифрактограма зразку: а – ZrP;
б – $\text{Re}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3\text{Cl}_3/\text{ZrP}$

ІЧ-спектроскопія

В ІЧ-спектрі (рис. 5) продукту інтеркаляції спостерігається широка інтенсивна смуга поглинання на ділянці $3500\text{--}3000\text{ см}^{-1}$, де накладаються коливання --OH -групи, COO--H -групи та C--H валентні коливання. Ще одна широка смуга при $3000\text{--}2200\text{ см}^{-1}$ відповідає валентним коливанням $\text{C}\equiv\text{N}$ (2260 см^{-1}), P--H (2440 см^{-1}), PO--H (2700 см^{-1}) та комбінованим коливанням POH -групи (2300 см^{-1}). Смуга поглинання на ділянці 1650 см^{-1} (деформаційні коливання C=O) та 1400 см^{-1} (валентні коливання COO) свідчить

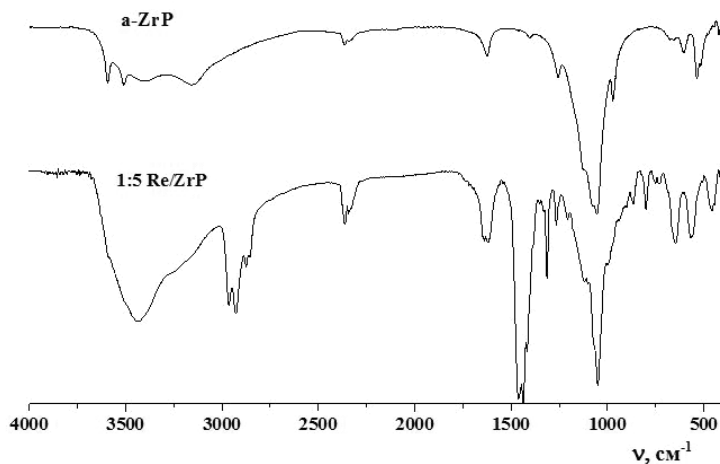
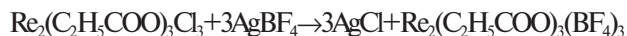


Рис. 5. ІЧ спектр а-ZrP та 1:5 $\text{Re}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3\text{Cl}_3/\text{ZrP}$

про те, що в результаті реакції в складі комплексної сполуки залишаються карбоксилатні ліганди. Зникнення смуги поглинання при $900\text{--}950\text{ см}^{-1}$, яка відповідає коливанню ортогональної фосфатної групи ZrP, свідчить про інтеркаляцію сполуки в міжшаровий простір за рахунок координації до комплексної сполуки диренію(III) через Оксиген P--OH -групи ZrP.

Елементний аналіз

Згідно з реакцією:



було розраховано теоретичну масу AgCl , яка мала б утворитися у разі відщеплення всіх трьох іонів Cl^- . Практично отримали $2/3$ від розрахованої маси, що вказує на наявність лише двох іонів Cl^- в складі нової сполуки, яка утворилася в результаті процесу інтеркаляції.

Враховуючи дані електронної спектроскопії, в результаті процесу інтеркаляції утворюється сполука цис-структурного типу. Результати ІЧ-спектроскопії вказують на наявність у складі утвореної сполуки карбоксилатних лігандів, ацетонітрилу та фосфатних груп. За допомогою елементного аналізу було встановлено кількісно 2 іони Cl^- , що, враховуючи всі попередні дослідження, дозволяє зробити висновок про отримання комплексної сполуки диренію(III) цис-структурного типу з двома монодентатно координуваними фосфатними групами в екваторіальному положенні у міжшаровому просторі ZrP (рис. 6).

Сканувальна електронна мікроскопія

SEM зразків $\text{Re}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3\text{Cl}_3/\text{ZrP}$ продукту інтеркаляції у співвідношенні речовина/ZrP 1:5 показують (рис. 7), що гексагональна

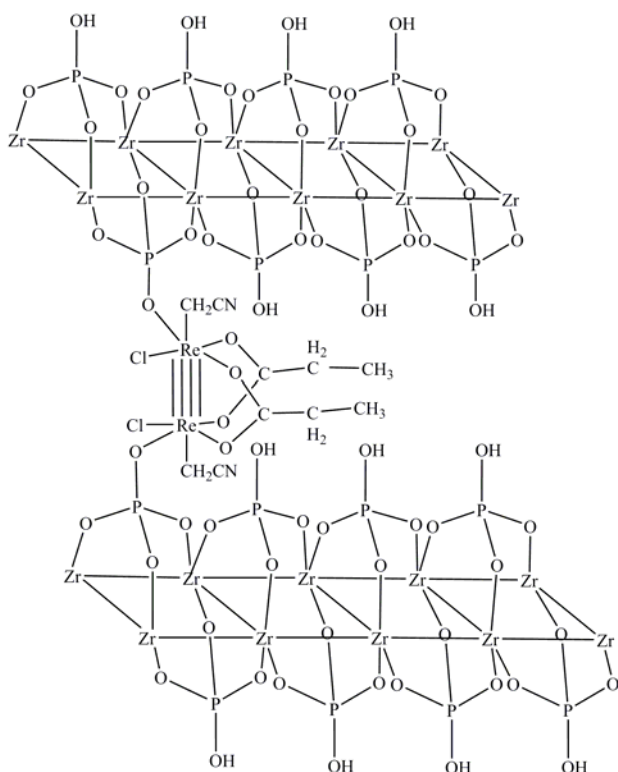


Рис. 6. Схема процесу інтеркаляції $\text{Re}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3\text{Cl}_3$ в міжшаровий простір ZrP

форма кристалів ZrP зберігається повністю. Така форма наночастинок має перевагу перед сферичною формою, адже гексагональні наночастинки легко втримуються у потоці крові та уникають ниркової фільтрації [14].

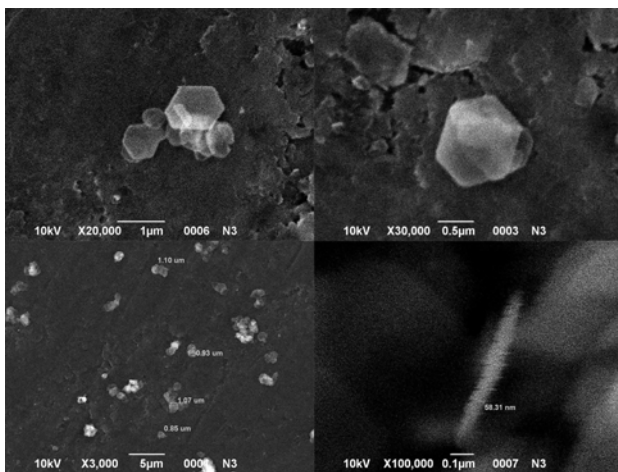


Рис. 7. СЕМ зображення зразків $\text{Re}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3\text{Cl}_3/\text{ZrP}$ 1:5
Середній розмір частинок становить близь-

ко 850–1100 нм в діаметрі (рис. 7), товщина наночастинок становить 58,31 нм. Такий розмір дає змогу утримання цільовою раковою тканиною за допомогою розширеної проникаючої і утримуючої здатності цієї тканини [7].

Контроль вивільнення

Експеримент проводили при рН 7,4, що імітує середовище плазми людської крові та при рН 4,5, що імітує середовище клітини пухлини [10]. Швидкість вивільнення активного інгредієнта при рН 4,5 складала 2 години 45 хв, в той час як для рН 7,4 швидкість складала 5 год з вивільненням лише 60% речовини (рис. 8).

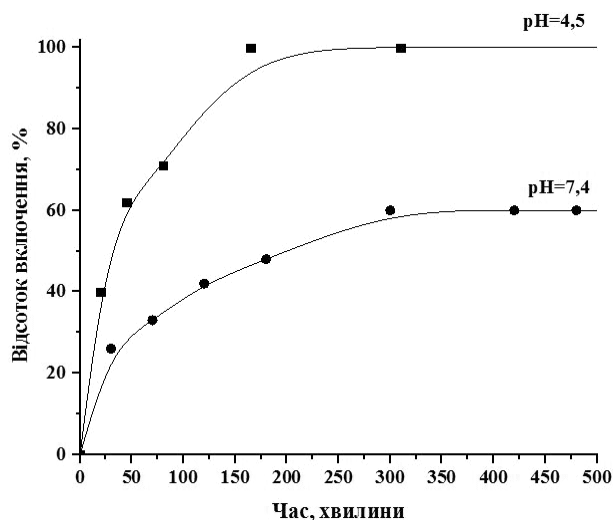


Рис. 8. Швидкість вивільнення активної речовини з продукту інтеркаляції $\text{Re}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3\text{Cl}_3/\text{ZrP}$ при рН 7,4 та рН 4,5

Таким чином, при потраплянні в організм людини біологічно активна речовина у повному обсязі вивільниться лише в середовищі клітини пухлини, що робить можливим рН селективну доставку та збереження активної речовини від шкідливого впливу середовища організму.

Висновки

Інтеркаляція трикарбоксилатів диренію(III) в міжшаровий простір цирконій гідрофосфату проходить з розривом димеру та утворенням сполуки цис-структурного типу з двома фосфатними групами к екваторіальному положенні. Можливість інтеркаляції сполук цього структурного типу в нанорозмірні носії біологічно активних речовин робить їх перспективними для подальших хімічних та біологічних досліджень як протипухлинного агента.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Mjos K.D., Orvig C. Metallo drugs in medicinal inorganic chemistry // *Chemical Reviews*. – 2014. – Vol.8. – No. 114. – P.4540-4563.
2. *Synthesis*, characterization, in vivo antitumor properties of the cluster rhenium compound with GABA ligands and its synergism with cisplatin / Shtemenko A.V., Collery P., Shtemenko N.I. et al. // *Dalton Trans.* – 2009. – Vol.26. – P.5132-5136.
3. Сліпкань А.В., Китова Д.Є., Штеменко О.В. Шаруваті наночастки цирконій гідрофосфату як форму упаковки для trans-Re₂(RCOO)₂Cl₄ // *Вопр. хімії и хім. технології*. – 2016. – № 3. – С.21-25.
4. Сліпкань А.В., Китова Д.Є., Штеменко А.В. Дослідження процесів інтеркаляції біядерних галогенокарбоксилатів ренію(III) cis-конфігурації у шаруваті наночастки цирконій гідрофосфату // *Вопр. хімії и хім. технології*. – 2016. – № 5-6. – С.20-25.
5. Сліпкань А.В., Китова Д.Є., Штеменко А.В. Наночастки цирконій гідрофосфату як форма упаковки для дигалогенотетра-μ-карбоксилатів диренію(III) // *Укр. хім. журн.* – 2017. – Т.83. – № 7-8. – С.35-41.
6. Zirconium phosphate nano-platelets: a novel platform for drug delivery in cancer therapy / Diaz A., Saxena V., González J., David A, Casañas B., Carpenter C., Batteas J.D., Colón J.L., Clearfield A., Hussain M.D. // *Chemical Communications*. – 2012. – Vol.48. – No. 12. – P.1754-1756.
7. Direct intercalation of cisplatin into zirconium phosphate nanoplatelets for potential cancer nanotherapy / Diaz A., Gonzalez M.L., Perez R. et al. // *Nanoscale*. – 2013. – Vol.5. – No. 23. – P.11456-11463.
8. Козьмин П.А., Суражская М.Д., Ларина Т.Б. Строе-ние кристаллов соединения Re₂Cl₃(HCOO)₃ // *Координационная химия*. – 1980. – Т.6. – № 6. – С.963-966.
9. Marti A.A., Colon J.L. Direction exchange of tris (2, 2'-bipyridine) ruthenium (II) into an α-zirconium phosphate framework // *Inorganic Chemistry*. – 2003. – Vol.42. – No. 1. – P.2830-2832.
10. Nanoencapsulation of insulin into zirconium phosphate for oral delivery applications / Diaz A., David A., Perez R. et al. // *Biomacromolecules*. – 2010. – Vol.9. – No. 11. – P.2465-2470.
11. Синтез и свойства биядерных галогенкарбоксилатов рения(III) / Штеменко А.В., Котельникова А.С., Бовыкин Б.А., Голованева И.Ф. // *Журн. неорган. химии*. – 1986. – Т.31. – № 2. – С.399-405.
12. Изучение процессов гидролиза биядерных кластерных соединений рения(III) различных структурных типов / Егорова Д.Е., Берзенина О.В., Столяренко В.Г., Штеменко А.В. // *Вопр. хімії и хім. технології*. – 2008. – № 1. – С.27-31.
13. Optical investigations of the chemical microenvironment within the layered solid zirconium phosphate sulfophenyl-

phosphonate / Colon J.L., Yang C., Clearfield A., Martin C.R. // *Journal of Physical Chemistry*. – 1988. – Vol.92. – No. 20. – P.5777-5781.

14. Zirconium phosphate nanoplatelets: a biocompatible nanomaterial for drug delivery to cancer / Saxena V., Diaz A., Clearfield A., Batteas J.D., Hussain M.D. // *Nanoscale*. – 2013. – Vol. 5. – No. 6. – P.2328-2336.

Надійшла до редакції 16.01.2018

NANOPARTICLES OF ZIRCONIUM PHOSPHATE LOADED WITH TRICHLOROTRI-μ-CARBOXYLATES OF DIRHENIUM(III)

A.V. Slipkan, D.E. Kytova, A.V. Shtemenko

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

Zirconium phosphate nanoparticles loaded with trichlorotri-μ-carboxylates of dirhenium(III) of the general formula Re₂(RCOO)₃Cl₃ (where R=C₂H₅, C₃H₇, i-C₃H₇) were synthesized. The intercalation process was carried out in an acetonitrile medium. The obtained nanoparticles with the loading of dirhenium(III) complex in the substance/ZrP ratio 1:5 and 1:30 were analyzed by electron and IR-spectroscopies, X-ray powder diffraction and gravimetric analysis. The behavior of the complex compound in the selected solvent was also studied and it was confirmed that the transformations, which the complex compound undergoes as a result of the intercalation process, are not related to the influence of the medium. The diffraction patterns of the samples of both ratios indicate an increase in the interlayer distance of zirconium phosphate from 7.6 Å to 12.1 Å, which shows the successful intercalation of dirhenium(III) compound in the layers of the inorganic matrix. Taking into account the data of all the analysis methods used, it can be considered that the reaction occurs with the formation of a cis-structural compound with two phosphate and two carboxylate groups in the equatorial position and with acetonitrile in the axial position. The release rate of the substance in an acid medium simulating the tumor cell environment was 2 hours and 45 minutes.

Keywords: dirhenium(III) complexes; zirconium phosphate; intercalation; layered nanoparticles; synthesis.

REFERENCES

1. Mjos K.D., Orvig C. Metallo drugs in medicinal inorganic chemistry. *Chemical Reviews*, 2014, vol. 8, no. 114, pp. 4540-4563.
2. Shtemenko A.V., Collery P., Shtemenko N.I., Domasevich K.V., Zabitskaya E.D., Golichenko A.A. Synthesis, characterization, in vivo antitumor properties of the cluster rhenium compound with GABA ligands and its synergism with cisplatin. *Dalton Transactions*, 2009, no. 26, pp. 5132-5136.
3. Slipkan A.V., Kytova D.E., Shtemenko A.V. Sharuvati nanochastky tsyrkoniyu gidrofosfatu yak forma upakovky dl'ya trans-Re₂(RCOO)₂Cl₄ [Layered zirconium phosphate nanoparticles as a form of packaging for the trans-Re₂(RCOO)₂Cl₄]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2016, no. 3, pp. 21-25. (in Ukrainian).
4. Slipkan A.V., Kytova D.E., Shtemenko A.V. Doslidzennya protsesiv intercalacii biyadernykh galogenkarboksylativ reniyu(III) tsys-konfiguratsii u sharuvati nanochastky zyrkonii gidrofosfatu [Investigation of the intercalation processes of binuclear rhenium(III)

halogencarboxylates with cis-configuration into the layered nanoparticles of zirconium phosphate]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2016, no. 5-6, pp. 20-25. (in Ukrainian).

5. Slipkan A.V., Kytova D.E., Shtemenko A.V. Nanochastky zyrkonii gidrofosfatu yak forma upakovky dl'ya digalogenotetra- μ -karboksylativ direniyu(III) [Zirconium phosphate nanoparticles as a form of packaging for dihalogenotetra- μ -carboxylates of dirhenium(III)]. *Ukrains'kyi Khimichnyi Zhurnal*, 2017, vol. 83, no. 7-8, pp. 35-41. (in Ukrainian).

6. Díaz A., Saxena V., González J., David A., Casañas B., Carpenter C., Batteas J.D., Colón J.L., Clearfield A., Hussain M.D. Zirconium phosphate nano-platelets: a novel platform for drug delivery in cancer therapy. *Chemical Communications*, 2012, vol. 48, no. 12, pp. 1754-1756.

7. Díaz A., González M.L., Pérez R.J., David A., Mukherjee A., Báez A., Clearfield A., Colón J.L. Direct intercalation of cisplatin into zirconium phosphate nanoplatelets for potential cancer nanotherapy. *Nanoscale*, 2013, vol. 5, no. 23, pp. 11456-11463.

8. Kozmin P.A., Surazhskaya M.D., Larina T.B. Stroenie kristallov soedineniya $\text{Re}_2\text{Cl}_3(\text{HCOO})_3$ [The structure of the crystals of the compound $\text{Re}_2\text{Cl}_3(\text{HCOO})_3$]. *Koordinatsionnaya Khimiya*, 1980, vol. 6, no. 6, pp. 963-966. (in Russian).

9. Martí A.A., Colón J.L. Direction exchange of tris (2,2'-bipyridine) ruthenium (II) into an α -zirconium phosphate framework. *Inorganic Chemistry*, 2003, vol. 42, pp. 2830-2832.

10. Díaz A., David A., Pérez R., González M.L., Báez A., Wark S.E., Zhang P., Clearfield A., Colón J.L. Nanoencapsulation of insulin into zirconium phosphate for oral delivery applications. *Biomacromolecules*, 2010, vol. 9, no. 11, pp. 2465-2470.

11. Shtemenko A.V., Kotelnikova A.S., Bovykin B.A., Golovanova I.F. Sintez i svoistva biyadernykh galogenkarboxylatov reniya(III) [Synthesis and properties of binuclear halohencarboxylate rhenium(III)]. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, 1986, vol. 31, no. 2, pp. 399-405. (in Russian).

12. Egorova D.E., Berzenina O.V., Stolyarenko V.G., Shtemenko A.V. Izuchenie protsessov gydroliza biyadernykh soedinenii reniya(III) razlichnykh strukturnykh tipov [Study of the processes of hydrolysis of nuclear cluster rhenium(III) compounds of different structural types]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2008, no. 1, pp. 27-31. (in Russian).

13. Colón J.L., Yang C., Clearfield A., Martin C.R. Optical investigations of the chemical microenvironment within the layered solid zirconium phosphate sulfophenylphosphonate. *Journal of Physical Chemistry*, 1988, vol. 92, no. 20, pp. 5777-5781.

14. Saxena V., Diaz A., Clearfield A., Batteas J.D., Hussain M.D. Zirconium phosphate nanoplatelets: a biocompatible nanomaterial for drug delivery to cancer. *Nanoscale*, 2013, vol. 5, no. 6, pp. 2328-2336.