

УДК 546.719:54-386

*Ю.В. Гусак, А.О. Овчаренко, О.А. Голіченко, О.В. Штеменко***СИНТЕЗ І СТІЙКІСТЬ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ КЛАСТЕРНИХ СПОЛУК ДИРЕНІЮ(III) З ІЗОЛЕЙЦИНОМ, СЕРИНОМ І ПРОЛІНОМ****ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро, Україна**

Модифіковано раніше розроблені методики синтезу цис-тетрахлориди-*m*-карбоксилатів диренію(III), завдяки чому вперше одержані похідні Re_2^{6+} з протеїногенними амінокислотами (АК) ізолеїцином, серином та проліном. За допомогою елементного аналізу, електронної адсорбційної та ІЧ-спектроскопії було підтверджено склад та будову цих речовин із загальною формулою цис- $[Re_2(АК)_2Cl_4(CH_3CN)_2]Cl_2$. Аналіз електронних спектрів поглинання розчинів одержаних сполук показав наявність характеристичного піку, який відповідає $\delta \rightarrow \delta^*$ -електронному переходу почверного зв'язку $Re-Re$ для сполук з цис-розташуванням двох місточково координованих карбоксилатних груп у лігандному оточенні кластеру Re_2^{6+} . На ІЧ-спектрі присутня інтенсивна, слабо розщеплена смуга в діапазоні $1466-1458\text{ см}^{-1}$, яку відносять до $\nu_s(CO)$ координованої карбоксильної групи, що свідчить про її місточкову координацію до біядерного фрагменту Re_2^{6+} . Показана наявність смуг валентних $\nu(NH_3^+)$ і деформаційних коливань $\delta(NH_3^+)$ протонуваних аміногруп у комплексних сполуках ізолеїцину та серину та присутність смуг валентних $\nu(NH_2^+)$ і деформаційних коливань $\delta(NH_2^+)$ протонуваних іміногруп проліну. Здійснено визначення стабільності одержаних комплексних сполук у водних розчинах. Показано, що гідроліз синтезованих речовин проходить протягом 9–14 діб із зменшенням рН реакційного розчину за рахунок поступового заміщення лабільних хлоридних лігандів на OH^- -групи на перших етапах взаємодії з водою. Визначена стійкість до гідролізу є важливим параметром для біологічно активних речовин, що дозволить розширити уявлення про можливі механізми їх специфічної біологічної активності.

Ключові слова: почверний зв'язок, кластерні сполуки, реній, протеїногенні амінокислоти, ізолеїцин, пролін, серин.

DOI: 10.32434/0321-4095-2020-133-6-38-43

Вступ

Результати попередніх досліджень [1] дозволяють зробити висновок про те, що однією із основних причин наявності потужної біологічної дії, а саме антиракової, цитостабілізуючої, гепатопротекторної, є координація до комплексних сполук $Re(III)$ протеїногенних амінокислот, які є складовими частинами біомолекул (білків та пептидів). Для прогнозування механізму взаємодії похідних Re_2^{6+} з біологічними макромолекулами у живих організмах актуальним є встановлення можливості взаємодії похідних Re_2^{6+} з амінокислотами різної будови. Саме тому, у даній роботі надано дослідження процесу комплексоутворення кластерних сполук ренію(III)

з ізолеїцином, серином і проліном, які мають значну біологічну активність [2]. Наприклад, ізолеїцин, завдяки своїй розгалуженій структурі бере участь в енергетичному обміні, що протікає у живому організмі та утворенні білкових молекул. Серин стимулює функції пам'яті та зміцнює імунну систему [2]. Пролін використовується як каталізатор або може сприяти появі нових корисних властивостей у одержаних сполуках за його участі [3]. Враховуючи фізіологічні властивості цих амінокислот та встановлений раніше механізм біологічної активності кластеру ренію(III) [1] можна спрогнозувати їх синергічну дію. Визначення стабільності комплексних сполук ренію(III) з такими лігандами у водних

розчинах є важливим параметром для біологічно активних речовин, що дозволить розширити уявлення про можливі механізми їх специфічної біологічної активності.

Експериментальна частина

Для синтезу комплексних сполук диренію(III) з ізолейцином, проліном та серином як вихідні сполуки використовували $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$, синтезований за методикою [4]. Ізолейцин (2-аміно-3-метилпентанова кислота, 2-аміно-3-метил-валеріанова кислота, Ile), серин (2-аміно-3-гідроксіпропіонова кислота, β -гідроксіаланін, Ser) і пролін (піролідин- α -карбонова кислота, Pro) та розчинники – ацетонітрил, ацетон, ІПС, етилацетат, HCl кваліфікації «ч.д.а.» застосовували без додаткового очищення.

Електронні спектри поглинання (ЕСП) у діапазоні $25000\text{--}8500\text{ cm}^{-1}$ досліджували на спектрофотометрі Specord M-40. ІЧ-спектри знімали у діапазоні $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ у таблетках KBr на Фур'є-спектрометрі ФСМ 1201. Елементний аналіз на реній та хлор проводили за стандартними методиками [5,6]. Зміну рН реакційного розчину вивчали на рН-метрі-мільвольтметрі рН-150 МА при фіксованій температурі 20°C у фізіологічному розчині.

Раніше [7] ми встановили можливість місткової координації протеїногенних амінокислот через карбоксильну групу до біядерного фрагменту Re_2^{6+} , але, враховуючи різну розчинність, будову та основність амінокислот, описані в роботі [4], методики повинні бути модифіковані для того, щоб максимально розчинити вихідні амінокислоти і при цьому уникнути гідролізу цільових продуктів реакції.

Наприклад, взаємодія $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$ з серином та ізолейцином проводилась у суміші ацетонітрилу та ацетону з можливістю додаткового додавання води, яка покращує розчинність використаних амінокислот та не призводить до гідролізу комплексних сполук ренію(III). Взаємодію $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$ з проліном виконували при додаванні хлоридної кислоти, що пов'язано з високою основністю проліну, що спричиняє руйнування кластерного фрагменту реній-реній. Крім того, на відміну від раніше одержаних сполук [4], одержані цільові комплексні сполуки промивали не етилацетатом (через їх низьку розчинність у цьому розчиннику) а сумішшю етилацетату та ізопропілового спирту для відмивання від надлишку ліганда, а також непрореагованого $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$.

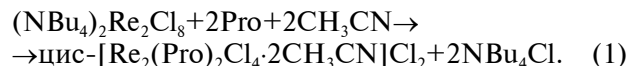
Синтез біс-ацетонітрил-цис-тетрахлориди- μ -ізолейцинатодиреній(III) хлориду цис-

$[\text{Re}_2(\text{Ile})_2\text{Cl}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{Cl}_2$ (I) складається з двох стадій. На першій стадії $0,23\text{ г}$ ($1,75\text{ ммоль}$) ізолейцину розчиняли в ацетоні (20 мл) та додавали пару крапель хлоридної кислоти ($0,01\text{ мл}$), далі перемішували за температури 50°C протягом години на магнітній мішалці. Потім доливали окремо розчинений в ацетонітрилі (10 мл) $0,2\text{ г}$ ($0,175\text{ ммоль}$) $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$. На другій стадії синтезу отриману реакційну суміш перемішували в інертній атмосфері, зі зворотнім холодильником, протягом 30 год за температури 75°C , поступово додаючи через кожні 4 год по одній краплині води, що дозволяє повністю розчинити ізолейцин та уникнути гідролізу цільових продуктів реакції. Отриману після випаровування розчинників речовину перекристалізували у суміші етилацетату та ізопропілового спирту ($3:1$) для видалення надлишку амінокислоти. Вихід цільового продукту склав 62% . UV-Vis (CH_3CN) (ν, cm^{-1}): 16130 ; $\epsilon, \text{л}/(\text{моль}\cdot\text{см})$: 428 ; ІЧ (KBr) (ν, cm^{-1}): $3230, 2969, 2878, 1546, 1463, 1386, 1221, 1032, 868, 731, 676$.

Синтез біс-ацетонітрил-цис-тетрахлориди- μ -серинатодиреній(III) хлориду цис- $[\text{Re}_2(\text{Ser})_2\text{Cl}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{Cl}_2$ (II) проводили аналогічно методиці одержання сполуки I, але, на відміну від попередньої методики, на другій стадії синтезу одержану реакційну суміш перемішували за температури $40\text{--}60^\circ\text{C}$ протягом 25 год . Після видалення розчинників синтезовану сполуку промивали сумішшю ізопропілового спирту з етилацетатом ($1:4$) для видалення нецільових продуктів реакції. Вихід цільового продукту реакції склав 68% . Vis (CH_3CN) (ν, cm^{-1}): 16130 ; $\epsilon, \text{л}/(\text{моль}\cdot\text{см})$: $626,72$; ІЧ (KBr) (ν, cm^{-1}): $3450\text{--}3100, 2962, 2874, 1618, 1466, 1380, 1222, 1032, 884, 738, 702, 625$.

Відмінність синтезу біс-ацетонітрил-цис-тетрахлориди- μ -пролінатодиреній(III) хлориду цис- $[\text{Re}_2(\text{Pro})_2\text{Cl}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{Cl}_2$ (III) від методики одержання сполуки I полягала у виконанні другої стадії синтезу, де отриману реакційну суміш перемішували за температури $60\text{--}70^\circ\text{C}$ протягом 20 год . Вихід цільового продукту склав 74% . Vis (CH_3CN) (ν, cm^{-1}): 16400 ; $\epsilon, \text{л}/(\text{моль}\cdot\text{см})$: $506,44$; ІЧ (KBr) (ν, cm^{-1}): $3429, 2965, 2879, 2753, 1625, 1458, 1383, 1250, 1040, 945, 879, 816, 739, 664$.

Таким чином, описана у статті взаємодія може бути проілюстрована наступним рівнянням реакції (на прикладі III):



Синтезовані сполуки I, II, III мають блакитне забарвлення, добре розчиняються в електронодонорних полярних органічних розчинниках, неорганічних кислотах (HCl, H₂SO₄ та ін.) і воді, не розчиняються у неполярних органічних розчинниках, наприклад, CCl₄, циклогексан.

Результати та їх обговорення

Для підтвердження будови синтезованих комплексних сполук диренію(III) були проаналізовані дані ЕСП їх розчинів. Як було встановлено раніше, для комплексних сполук диренію(III) цис-конфігурації, будова яких була доведена за допомогою прямого рентгеноструктурного аналізу [8], в ЕСП цис-тетрахлориди-μ-карбоксилатів диренію(III) спостерігається характеристичний максимум поглинання у видимій ділянці спектру в діапазоні 15600–16700 см⁻¹. Цей пік відповідає δ→δ*-електронному переходу почверного зв'язку Re–Re для сполук з цис-розташуванням двох місточково координованих карбоксилатних груп у лігандному оточенні кластеру Re₂⁶⁺. Друга смуга поглинання знаходиться в УФ-діапазоні при 32200–29300 см⁻¹ і відповідає електронному переходу з перенесенням заряду (ППЗ) L_{Cl}^π→Re.

Аналіз ЕСП отриманих нами сполук вказує на схожість розташування і інтенсивність характеристичних смуг поглинання з відомими цис-тетрахлориди-μ-карбоксилатами диренію(III) [8] та синтезованими нами раніше амінокислотними комплексами диренію(III) цис-

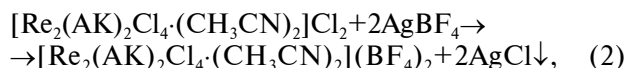
конфігурації [4], що може слугувати додатковим доказом отримання комплексних сполук цього структурного типу.

В УФ-ділянці ЕСП досліджуваних речовин I–III, на відміну від вихідних сполук, вдалося зафіксувати характеристичний перегиб для цис-тетрахлориди-μ-карбоксилатів диренію(III) при ≈29000 см⁻¹, який відповідає ППЗ L_{Cl}^π→Re [9], що зображено на прикладі сполуки II (рис. 1).

Склад одержаних комплексних сполук підтверджено за допомогою елементного аналізу на Re та Cl (табл. 1).

Дані хімічного аналізу для одержаних речовин підтверджують утворення комплексних сполук із формулою цис-[Re₂(AK)₂Cl₄(CH₃CN)₂]Cl₂ (де АК – це кислотний залишок Ile, Ser, Pro) у молекулі яких міститься шість атомів Cl.

На зовнішньосферне положення двох іонів хлору вказує осадження їх у вигляді AgCl при взаємодії підкисненого тетрафтороборатною кислотою водного розчину цільових продуктів з розчином аргентум(I) тетрафтороборату згідно з наведеною нижче реакцією:



де АК – це кислотний залишок Ile, Ser, Pro.

Аналіз одержаних осадів дозволяє визначити кількість зовнішньосферних Cl для синтезованих комплексних сполук (табл. 2).

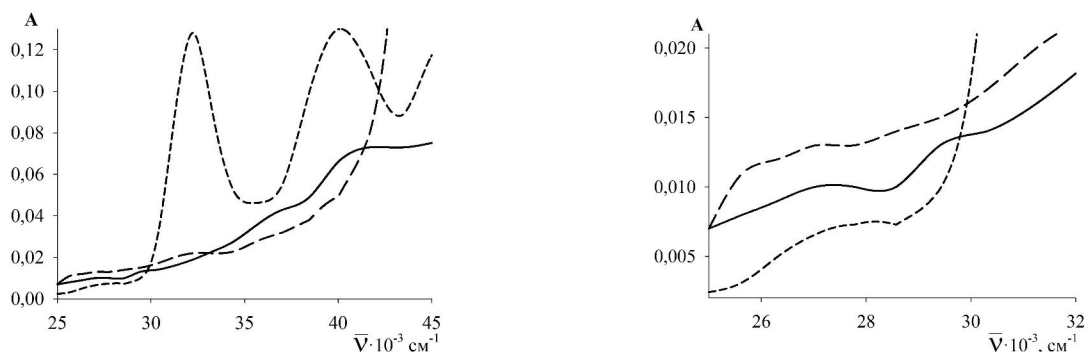


Рис. 1. Електронні спектри поглинання в УФ-ділянці: а – — серин; ---- (NBu₄)₂Re₂Cl₈; — цис-[Re₂(Ser)₂Cl₄(CH₃CN)₂]Cl₂; б – фрагмент УФ-спектра цих сполук

Таблиця 1

Результати хімічного аналізу сполук диренатів(III) протеїногенних амінокислот

№	Молярна маса, г/моль	Re (%)		Cl (%)	
		Знайдено	Вирахувано	Знайдено	Вирахувано
I	929,57	39,72	40,06	22,39	22,88
II	877,41	42,03	42,45	23,82	24,24
III	897,49	40,78	41,50	22,23	23,70

Таблиця 2
Результати хімічного аналізу осаду, одержаного при взаємодії цис-тетрахлориди- μ -амінокарбоксилатодиреній(III) хлоридів з AgBF_4

№	Cl (%)	
	Знайдено	Вирахувано
I	7,18	7,63
II	7,67	8,08
III	7,42	7,09

Для підтвердження будови нових кластерних сполук I–III були записані ІЧ-спектри у таблетках КВг. Спільними рисами є відсутність дуже інтенсивної смуги в діапазоні $1750\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$, характерної для некоординованої СО-групи [10] і наявність інтенсивної, слабо розщепленої смуги в діапазоні $1466\text{--}1458\text{ cm}^{-1}$, яку відносять до $\nu_s(\text{CO})$ координованої карбоксилатної групи. Така смуга свідчить про місточкову координацію цієї групи до біядерного фрагменту Re_2^{6+} . Також у спектрах проявляються коливання $\nu(\text{CH})$ у CH_3 -групах аксіального ліганду і $\nu(\text{CH})$ для аліфатичного ланцюжка, що свідчить про цілісність протеїногенної амінокислоти після її координації до кластерного фрагменту Re_2^{6+} [10].

Для сполук I, II, до складу яких входить аміногрупа, відбувається її протонування, що підтверджується наявністю смуг валентних $\nu(\text{NH}_3^+)$ і деформаційних коливань $\delta(\text{NH}_3^+)$. Аналіз ІЧ-спектрів для III показав наявність смуг валентних $\nu(\text{NH}_2^+)$ і деформаційних коливань $\delta(\text{NH}_2^+)$ у діапазонах 3429 cm^{-1} та 1625 cm^{-1} , відповідно, вказують на протонування іміногрупи, розташованої біля атома $\alpha\text{-C}$.

Такі дані ІЧ-спектрів відповідають попереднім результатам для інших синтезованих нами амінокарбоксилатів диренію(III) [4].

Вивчення поведінки галогенокарбоксилатів диренію(III) у водних розчинах дозволяє розширити уявлення про стійкість таких сполук у фізіологічних умовах.

Синтезовані нами комплексні сполуки I–III добре розчинні у водних розчинах, на відміну від багатьох інших карбоксилатів диренію(III), які через низьку розчинність або нестабільність у водних розчинах застосовують для біологічних досліджень в інкапсульованій формі [11].

Наважку комплексних сполук I–III розчиняли у фізіологічному розчині за постійної температури (20°C). Спільною рисою гідролізу речовин I–III є поступове зменшення інтенсивності характеристичного максимуму поглинання, який відповідає $\delta\text{--}\delta^*$ -електронному перехо-

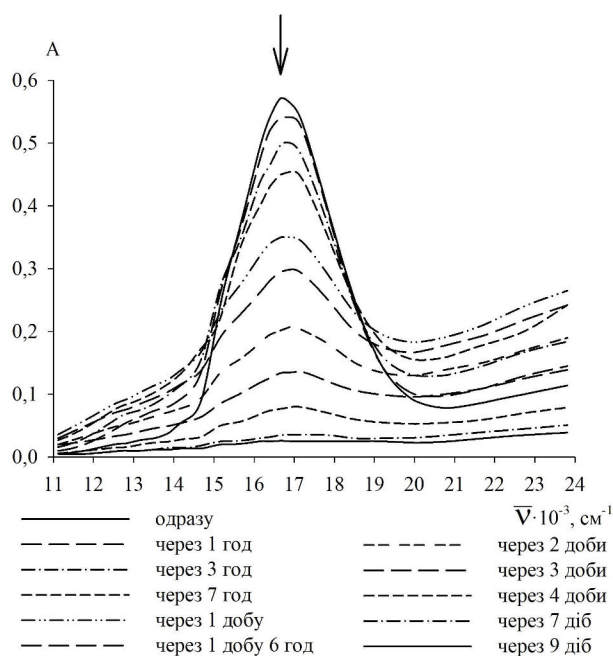


Рис. 2. Електронні спектри поглинання синтезованої сполуки III ($C_m^0=2,99\cdot 10^{-3}$ моль/л) в фізіологічному розчині у часі

ду почверного зв'язку Re--Re цього структурного типу [4,9], без зміни його розташування, що представлено на прикладі сполуки III (рис. 2).

При розчиненні досліджених комплексних сполук I–III у фізіологічному розчині (яскраво-блакитний колір) інтенсивність забарвлення поступово зменшувалась з часом (табл. 3), що підтверджує зменшення інтенсивності характерної смуги поглинання у ЕСП.

Таблиця 3
Приблизна тривалість гідролізу (τ) та час половинного гідролізу ($\tau(c_{1/2})$) для синтезованих сполук

№	$\tau(c_{1/2})$, доба	τ , доба
I	4	14
II	2,5	10
III	2	9

Дослідження речовин I–III за допомогою рН-метрії показало, що з часом відбувається збільшення кислотності розчину (зменшення рН), що свідчить про збільшення концентрації іонів H^+ у розчині, що, як було описано раніше [9], відбувається у результаті заміни лабільних хлоридних лігандів комплексної сполуки на OH^- -групи шляхом приєднання води із подальшим її депротонуванням.

З одержаних результатів випливає, що більш стійкою є комплексна сполука диренію(III) I з

ізолейцином, що може бути пов'язано з його гідрофобністю. Речовина II з серином, який містить ОН-групу та є гідрофільним, виявила найменшу стійкість до води. Відмінним є випадок гідролізу комплексної сполуки III із залишком гетероциклічної амінокислоти проліну, в яку атом азоту входить у складі вторинного, а не первинного, аміну та має гідрофобні властивості. Загалом, було встановлено, що стійкість досліджуваних речовин є достатньою для подальшого використання цих сполук у біологічних дослідженнях.

Висновки

Таким чином, були модифіковані раніше розроблені методики синтезу, завдяки чому було вперше одержано та виділено у твердому стані комплексні сполуки цис-тетрахлориди- μ -карбоксилат диренію(III) з ізолейцином, серином і проліном. До складу одержаних сполук входить кластерний фрагмент Re_2^{6+} , що містить почверний зв'язок реній–реній. Склад та будова одержаних речовин були доведені за допомогою елементного аналізу, ІЧ- та електронної абсорбційної спектроскопії. Встановлено, що при утворенні цис-тетрахлориди- μ -карбоксилату диренію(III) спостерігається місточкова координація карбоксильної групи амінокислотних лігандів до кластеру Re_2^{6+} , що підтверджується також даними для відомих комплексних сполук ренію(III), будова яких встановлена за допомогою рентгеноструктурного аналізу [7].

Надані результати дослідження стійкості синтезованих сполук у фізіологічному розчині показали, що гідроліз цих речовин проходить протягом 9–14 діб із зменшенням рН реакційного розчину за рахунок поступового заміщення лабільних хлоридних лігандів на ОН⁻-групи на перших етапах взаємодії за водою. Надані результати дозволяють прогнозувати стабільність I–III при їх застосуванні як біологічно-активних речовин і реагентів для синтезу нових комплексних сполук.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Shtemenko A.V., Shtemenko N.I.* Rhenium–platinum antitumor systems // *Ukr. Biochem. J.* – 2017. – Vol.89. – No. 2. – P.5-30.
2. *Аминокислоты глазами химиков, фармацевтов и биологов / Сырская А.О., Шаповал Л.Г., Макаров В.А., Петюнина В.Н. и др.* – Х.: Щедра садиба плюс, 2015. – 268 с.
3. *Magar K.B.S., Xia L., Lee Y.R.* Organocatalyzed benzannulation for the construction of diverse anthraquinones and tetracenediones // *Chem. Commun.* – 2015. – Vol.51. – No. 41. – P.8592-8595.
4. *Овчаренко А.О., Голіченко О.А., Штеменко О.В.* Синтез кластерних сполук диренію(III) з треоніном // *Вопросы химии и хим. технол.* – 2019. – № 1. – С.42-48.
5. *Evdokimova O.V., Pechishcheva N.V., Shunyaev K.Y.* Up-to-date methods for the determination of rhenium // *J. Anal. Chem.* – 2012. – Vol.67. – No 9. – P.741-753.
6. *Практическое руководство по неорганическому анализу / В.Ф. Гиллебранд, Г.Э. Лендель, Г.А. Брайт, Д.И. Гофман; ред. и перевод Ю.Ю. Лурье.* – М.: Химия, 1966. – 1111 с.
7. *Crystal structure of cis-bis(μ - β -alanine-k2 O:O') bis[trichloridorhenium(III)](Re–Re) sesquihydrate / Golichenko A.A., Domasevitch K.V., Kytova D.E., Shtemenko A.V.* // *Acta Cryst. E.* – 2015. – Vol.E71. – P.45-47.
8. *Golichenko A.A., Shtemenko A.V.* Crystal structure of di- μ -isobutyrate-k 4 O:O'-bis[cis-dichlorido(dimethylsulfoxide-kS)-rhenium(III)] // *Acta Cryst. E.* – 2015. – Vol.E71. – P.1219-1221.
9. *Гідроліз комплексної сполуки ренію(III) з β -аланіном / Овчаренко А.О., Величко О.В., Голіченко О.А., Штеменко О.В.* // *Вопросы химии и хим. технол.* – 2020. – № 4. – С.115-120.
10. *Nakamoto K.* Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. Part B. Applications in coordination, organometallic, and bioinorganic chemistry, 6th ed. – John Wiley & Sons, 2009. – 408 p.
11. *Encapsulation of dirhenium(III) carboxylates into zirconium phosphate / Slipkan A., Shtemenko N., Kytova D., Shtemenko A.* // *Acta Chim. Slov.* – 2020. – Vol.67. – P.487-495.

Надійшла до редакції 20.09.2020

SYNTHESIS AND STABILITY OF THE DIRHENIUM(III) CLUSTER COMPOUNDS WITH ISOLEUCINE, SERINE AND PROLINE IN AQUEOUS SOLUTIONS

*Y.V. Husak**, *A.A. Ovcharenko*, *A.A. Golichenko*, *A.V. Shtemenko*
Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro,
Ukraine

* e-mail: yulijanovik@gmail.com

The previously developed methods for the synthesis of cis-tetrachloro-di-*m*-carboxylates of dirhenium(III) were modified, due to which the derivatives of Re_2^{6+} with proteinogenic amino acids (AA) isoleucine, serine and proline were synthesized for the first time. The composition and structure of these substances with the general formula $\text{cis-}[\text{Re}_2(\text{AA})_2\text{Cl}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{Cl}_2$ were confirmed by elemental analysis, electron adsorption and IR spectroscopy. The presence of a characteristic peak, which corresponds to the $\delta \rightarrow \delta^*$ -electronic transition of the Re–Re quadruple bond for compounds with the cis-arrangement of two bridging-coordinated carboxylate groups in the ligand environment of the Re_2^{6+} cluster, was showed by using the data on the electronic absorption spectra of solutions of the synthesized compounds. The IR spectrum contains an intense, weakly split band in the region of 1466–1458 cm^{-1} , which is attributed to the $\nu_3(\text{CO})$ coordinated carboxyl group and indicates its bridging coordination to the binuclear Re_2^{6+} fragment. The spectra exhibited the presence of bands of stretching $\nu(\text{NH}_3^+)$ and bending vibrations $\delta(\text{NH}_3^+)$ of protonated amino groups in complex compounds of isoleucine and serine and the presence of bands of stretching $\nu(\text{NH}_2^+)$ and bending vibrations $\delta(\text{NH}_2^+)$ of the protonated imino group of proline. The stability of the prepared complex compounds in aqueous solutions was investigated. It is shown that the hydrolysis of the synthesized substances occurs within 9–14 days with a decrease in the pH of the reaction solution due to a gradual replacement of labile chloride ligands by OH^- -groups at the first stages of interaction with water. The resistance to hydrolysis is an important parameter of biologically active substances; the determination of the resistance to hydrolysis will expand understanding of the possible mechanisms of their specific biological activity.

Keywords: quadruple bond; cluster compound; rhenium; proteinogenic amino acid; isoleucine; proline; serine.

REFERENCES

1. Shtemenko A.V., Shtemenko N.I. Rhenium–platinum antitumor systems. *Ukrainian Biochemical Journal*, 2017, vol. 89, pp. 5-30.
2. Syrovaya A.O., Shapoval L.G., Makarov V.A., Petyunina V.N., Grabovetskaya Y.R., Andreyeva S.V., Nakonechnaya S.A., Bachinskiy R.O., Luk'yanova L.V., Kozub S.N., Levashova O.L., *Aminokisloty glazami khimikov, farmatsevtov i biologov* [Amino acids through the eyes of chemists, pharmacists and biologists]. Shchedra Sadyba Plus Publishers, Kharkiv, 2015. 268 p. (*in Russian*).
3. Magar K.B.S., Xia L., Lee Y.R. Organocatalyzed benzannulation for the construction of diverse anthraquinones and tetracenediones. *Chemical Communications*, 2015, vol. 51, pp. 8592-8595.
4. Ovcharenko A.A., Golichenko A.A., Shtemenko A.V. Syntez klasternykh spolkov direnyu(III) z treoninom [Synthesis of cluster compounds of dirhenium(III) with threonine]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2019, no. 1, pp. 42-48. (*in Ukrainian*).
5. Evdokimova O.V., Pechishcheva N.V., Shunyaev K.Yu. Up-to-date methods for the determination of rhenium. *Journal of Analytical Chemistry*, 2012, vol. 67, pp. 741-753.
6. Gillebrand V.F., Lendel G.E., Brayt G.A., Gofman D.I., *Prakticheskoe rukovodstvo po neorganicheskomu analizu* [A practical guide to inorganic analysis]. Khimiya Publishers. Moscow, 1966. 1111 p. (*in Russian*).
7. Golichenko A.A., Domasevitch K.V., Kytova D.E., Shtemenko A.V. Crystal structure of cis-bis-(μ - β -alanine- $k(2)O:O'$) bis[tri-chlorido-rhenium(III)] (Re–Re) sesquihydrate. *Acta Crystallographica, Section E: Crystallographic Communications*, 2015, vol. 71, pp. 45-47.
8. Golichenko A.A., Shtemenko A.V. Crystal structure of di- μ -isobutyrate- $k(4)O:O'$ -bis[cis-dichlorido(dimethylsulfoxide- $k(S)$)rhenium(III)]. *Acta Crystallographica, Section E: Crystallographic Communications*, 2015, vol. 71, pp. 1219-1221.
9. Ovcharenko A.A., Velichko O.V., Golichenko A.A., Shtemenko A.V. Hidroliz kompleksnoyi spoluky dirhenium(III) z β -alaninom [Hydrolysis of the dirhenium(III) complex compound with β -alanine] *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2020, vol. 4, pp. 115-120. (*in Ukrainian*).
10. Nakamoto K., *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, Part B, applications in coordination, organometallic, and bioinorganic chemistry*, 6 ed. John Wiley & Sons, 2009. 408 p.
11. Slipkan A., Shtemenko N., Kytova D., Shtemenko A. Encapsulation of dirhenium(III) carboxylates into zirconium phosphate. *Acta Chimica Slovenica*, 2020, vol. 67, pp. 487-495.