

УДК 546.719:54-386

А.В. Сліпкань, Д.Є. Китова, О.В. Штеменко

ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОЧАСТИНОК ЦИРКОНІЙ ГІДРОГЕНФОСФАТУ З ІНТЕРКАЛЬОВАНИМИ СПОЛУКАМИ РЕНІЮ(III) ТА СИСТЕМОЮ РЕНІЙ(III)/ЦИС-ПЛАТИН

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро, Україна

Досліджено основні електрофізичні властивості наночастинок цирконій гідрогенфосфату з інтеркальованими сполуками ренію(III) та системою реній(III)/цис-платин. Розмір досліджуваних наночастинок склав 95–150 нм у залежності від структурного типу сполуки ренію(III), що була інтеркальована у цирконій гідрогенфосфат. За допомогою трансмісійної електронної мікроскопії було показано поширювану будову наночастинок, а також їх гексагональну форму. Дзета-потенціал та електрофоретична активність наносистем у воді вказує на злипання наночастинок, що пояснює механізм захисної функції інтеркальованої речовини від впливу оточуючого середовища. Така поведінка наночастинок пояснює механізм дії рН середовища на процес вивільнення активної речовини з міжшарового простору цирконій гідрогенфосфату. Враховуючи особливості будови цирконій гідрогенфосфату, фосфатні групи якого направлені по обидві сторони відносно площини шару, інтеркаляція сполуки ренію(III) відбувається як у міжшаровому просторі наночастинок, так і на її поверхні. За допомогою енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії встановлено вміст сполуки ренію(III) та цис-платину на поверхні досліджуваних наносистем. Так, вміст ренію(III) на поверхні зразків склав від 4% до 12%, вміст цис-платину склав від 2% до 5% у залежності від складу зразка.

Ключові слова: комплексні сполуки ренію(III), цирконій гідрогенфосфат, інтеркаляція, наночастинок, розмір, дзета-потенціал.

DOI: 10.32434/0321-4095-2020-131-4-134-139

Вступ

При розробці нових нанорозмірних контейнерів для доставки лікарських препаратів одним з основних і найбільш трудомістких етапів є визначення їх стабільності у фізіологічних умовах. У разі розміщення наночастинок у рідке середовище проводять вимір дзета-потенціалу. Так відомо, що чим нижче від +30 мВ та вище від –30 мВ значення потенціалу, тим стабільніша система. У той же час, значення потенціалу, близьке до нуля, вказує на здатність системи до швидкої агрегації [1].

Точність вимірювання розмірів і дзета-потенціалів наночастинок суспензій біологічно активних речовин (біоколоїдів) має і діагностичну цінність, наприклад, при запальних і пухлинних захворюваннях [2]. Багато експериментальних технологій пов'язані з дослідженням мембранної біоенергетики, наприклад, флуорес-

центні або потенціометричні вимірювання трансмембранного потенціалу клітин з використанням проникаючих іонів, вимагають детального знання електрофізики. Заряд наночастинок може обумовлювати шлях проникнення речовини у клітину. Так позитивно заряджені частинки взаємодіючи з зовнішньою мембраною можуть проникати шляхом ендоцитозу [3].

Не менш важливим є розмір і форма наночастинок. На розмір наносистем впливає вибір методу отримання, природа вихідних речовин та їх концентрація. Оптимальні параметри обумовлюють націленість наносистем до клітин-мішені та забезпечують доставку препарату до біологічного об'єкту. Неорганічні шаруваті наночастинок цирконій гідрогенфосфату мають гексагональну форму, яка поліпшує проникну здатність та накопичення у клітині-мішені. Важливим критерієм для оцінювання ефективності

дії наночасинків націленої дії є їх циркуляція та видалення з організму, а також профіль вивільнення діючої речовини з оболонки [4].

Раніше нами було описано дані щодо розміру наночасинків у водних розчинах [5]. Ці результати показали необхідність більш детального вивчення електрофізичних параметрів наночасинків, навантажених представниками різних структурних типів сполук ренію(III) та системою реній(III)/цис-платин.

Дана робота присвячена дослідженню електрофізичних параметрів наночасинків цирконій гідрогенфосфату, навантажених сполуками ренію(III) та системою реній(III)/цис-платин, які мають перспективи використання як протипухлинних агентів [6].

Експериментальна частина

Цирконій(IV) гідрогенфосфат – θ -Zr(HPO₄)₂ (далі ZrP) було отримано за методикою, описаною в роботі [7]. Біс-диметилсульфоксидо-цис-тетрахлориди- μ -півалатодиреній(III) – cis-[Re₂((CH₃)₃CCOO)₂Cl₄]-2ДМСО одержували за методикою [8]; транс-тетрахлориди- μ -півалатодиреній(III) – trans-Re₂((CH₃)₃CCOO)₂Cl₄ одержували за методикою [9]; трихлоротри- μ -півалатодиреній(III) – Re₂((CH₃)₃CCOO)₃Cl₃ одержували за вдосконаленою методикою [10]; дихлоротетра- μ -півалатодиреній(III) – Re₂((CH₃)₃CCOO)₄Cl₂ отримували за методикою [11].

Наночасинки цирконій гідрогенфосфату, навантажені сполуками ренію(III) у мольному співвідношенні реній(III)/ZrP 1/5 та 1/30 та системою реній(III)/цис-платин у мольному співвідношенні реній(III)/цис-платин/ZrP 4/1/20, отримували безпосередньо взаємодією наночасинків ZrP та відповідної комплексної сполуки у розчиннику протягом 5 діб [12].

Дослідження дзета-потенціалу та розміру наночасинків виконували на приладі Master sizer HYDRO 2000MU Malvern Instruments (Malvern

Panalytical, ХНУ ім. В.Н. Каразіна, м. Харків, Україна). Для цього водні колоїдні розчини (1 мг в 10 мл H₂O) попередньо обробляли ультразвуком в ультразвуковій ванні Codyson CD-4800 з частотою 42 кГц.

Трансмисійна електронна мікроскопія (ТЕМ) та аналіз поверхні (EDX) зразків було проведено на електронному мікроскопі S-TWIN 200 kV (Університет Валенсії, м. Валенсія, Іспанія).

Результати та обговорення

Дзета-потенціал та електрофоретична рухливість

За результатами здійснених досліджень (табл. 1) було встановлено, що дзета-потенціал наночасинків у водних розчинах має від'ємні значення у діапазоні ± 30 мВ, що свідчить про здатність наночасинків до агрегації у заданих умовах [1]. Цей факт підтверджується також низьким значенням електрофоретичної рухливості, значення якої є прямо-пропорційними електрокінетичному потенціалу.

Залежність дзета-потенціалу від рН заданого середовища пояснює механізм релізу інтеркальованої речовини з наночасинків. Кисле середовище, яке у даному випадку імітує середовище клітини пухлини, стабілізує колоїди із негативно зарядженими частинками.

Розмір наночасинків

Розмір наночасинків складав 95–150 нм у залежності від структурного типу сполуки ренію(III) та наявності цис-платину (табл. 2). Найменший розмір мають наночасинки, навантажені цис-тетрахлориди- μ -півалатодиренієм(III) та дихлоротетра- μ -півалатодиренієм(III). Найбільший розмір мають наночасинки з транс-тетрахлориди- μ -півалатодиренієм(III) та трихлоротри- μ -півалатодиренієм(III), що пов'язано з ланцюжковою будовою цих сполук, інтеркаляція котрих подовжувала ланцюжки шарів цирконій гідрогенфосфату, тим самим збільшуючи розмір

Таблиця 1

Дзета-потенціал та електрофоретична рухливість наночасинків

Зразок	Дзета-потенціал, мВ	Електрофоретична рухливість, мкм/см	Електропровідність, мСм/см
cis-[Re ₂ ((CH ₃) ₃ CCOO) ₂ Cl ₄]-2ДМСО/ZrP	-26,4 \pm 2,01	-2,070 \pm 0,1586	0,135 \pm 0,00265
cis-[Re ₂ ((CH ₃) ₃ CCOO) ₂ Cl ₄]-2ДМСО/cis-Pt(NH ₃) ₂ Cl ₂ /ZrP	-23,1 \pm 0,49	-1,808 \pm 0,0396	0,178 \pm 0,00152
trans-Re ₂ ((CH ₃) ₃ CCOO) ₂ Cl ₄ /ZrP	-26,3 \pm 0,96	-2,060 \pm 0,0752	0,0359 \pm 0,000551
trans-Re ₂ ((CH ₃) ₃ CCOO) ₂ Cl ₄ /cis-Pt(NH ₃) ₂ Cl ₂ /ZrP	-18,2 \pm 0,90	-1,425 \pm 0,0702	0,0481 \pm 0,00121
Re ₂ ((CH ₃) ₃ CCOO) ₃ Cl ₃ /ZrP	-18,8 \pm 0,80	-1,470 \pm 0,0652	0,0263 \pm 0,0000577
Re ₂ ((CH ₃) ₃ CCOO) ₃ Cl ₃ /cis-Pt(NH ₃) ₂ Cl ₂ /ZrP	-19,3 \pm 1,91	-1,513 \pm 0,1497	0,104 \pm 0,00635
tRe ₂ ((CH ₃) ₃ CCOO) ₄ Cl ₂ /ZrP	-27,3 \pm 0,51	-2,138 \pm 0,0413	0,0389 \pm 0,0000577
Re ₂ ((CH ₃) ₃ CCOO) ₄ Cl ₂ /cis-Pt(NH ₃) ₂ Cl ₂ /ZrP	-23 \pm 1,10	-1,802 \pm 0,0877	0,0533 \pm 0,00133

Electrophysical properties of zirconium phosphate nanoparticles with intercalated rhenium(III) compounds and the system rhenium(III)/cis-platin

Розмір наночастинок

Зразок	Розмір, нм
cis-[Re ₂ ((CH ₃) ₃ CCOO) ₂ Cl ₄]-2ДМСО/ZrP	94,15±15,11
cis-[Re ₂ ((CH ₃) ₃ CCOO) ₂ Cl ₄]-2ДМСО/cis-Pt(NH ₃) ₂ Cl ₂ /ZrP	114,0±8,192
trans-Re ₂ ((CH ₃) ₃ CCOO) ₂ Cl ₄ /ZrP	126,2±30,60
trans-Re ₂ ((CH ₃) ₃ CCOO) ₂ Cl ₄ /cis-Pt(NH ₃) ₂ Cl ₂ /ZrP	137,1±45,85
Re ₂ ((CH ₃) ₃ CCOO) ₃ Cl ₃ /ZrP	147,8±25,97
Re ₂ ((CH ₃) ₃ CCOO) ₃ Cl ₃ /cis-Pt(NH ₃) ₂ Cl ₂ /ZrP	147,0±5,474
Re ₂ ((CH ₃) ₃ CCOO) ₄ Cl ₂ /ZrP	108,8±23,94
Re ₂ ((CH ₃) ₃ CCOO) ₄ Cl ₂ /cis-Pt(NH ₃) ₂ Cl ₂ /ZrP	119,3±8,151

наночастинок [9,13]. Більший розмір також мають наночастинок, навантажені додатково цис-платином, що пояснюється утворенням продукту взаємодії між цис-платином та біядерним ренієвим кластером [14] та приводить до збільшення розмірів інтеркалята і, як наслідок, усієї наночастинок.

Розмір наночастинок також було підтверджено за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії (рис. 1–4). На зображеннях TEM продуктів інтеркаляції комплексних сполук диренію(III) у ZrP спостерігали гексагональну форму та шарувату будову наночастинок. Крім того, слід відмітити здатність до злипання, що підкреслюється різним контрастом частинок на зображеннях.

Для наночастинок продукту інтеркаляції cis-Re₂((CH₃)₃CCOO)₂Cl₄-2ДМСО та системи cis-[Re₂((CH₃)₃CCOO)₂Cl₄]-2ДМСО/cis-Pt(NH₃)₂Cl₂ діаметр склав близько 100 нм. Наночастинок системи trans-Re₂((CH₃)₃CCOO)₂Cl₄/ZrP та trans-Re₂((CH₃)₃CCOO)₂Cl₄/cis-Pt(NH₃)₂Cl₂/ZrP, як було відзначено вище, мають більший, на відміну від інших частинок, діаметр – близько 150 нм. Розмір часток Re₂((CH₃)₃CCOO)₃Cl₃/ZrP та Re₂((CH₃)₃CCOO)₃Cl₃/cis-Pt(NH₃)₂Cl₂/ZrP склав

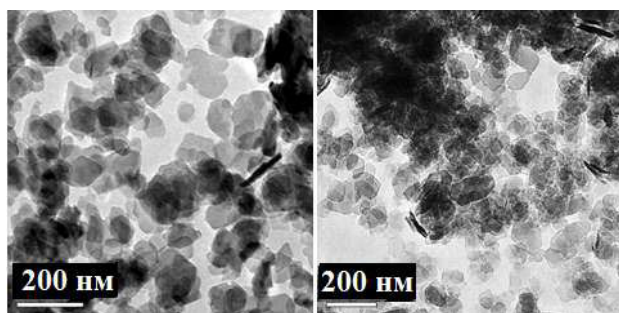


Рис. 1. Зображення TEM:

а – cis-[Re₂((CH₃)₃CCOO)₂Cl₄]-2ДМСО/ZrP;
б – cis-[Re₂((CH₃)₃CCOO)₂Cl₄]-2ДМСО/cis-Pt(NH₃)₂Cl₂/ZrP

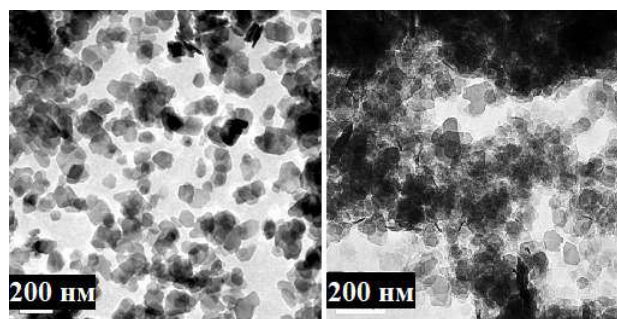


Рис. 2. Зображення TEM:

а – trans-Re₂((CH₃)₃CCOO)₂Cl₄/ZrP;
б – trans-Re₂((CH₃)₃CCOO)₂Cl₄/cis-Pt(NH₃)₂Cl₂/ZrP

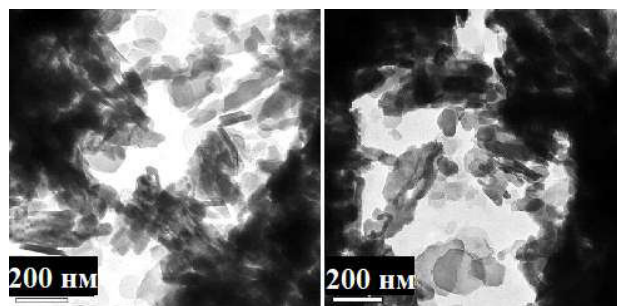


Рис. 3. Зображення TEM: а – Re₂((CH₃)₃CCOO)₃Cl₃/ZrP;
б – Re₂((CH₃)₃CCOO)₃Cl₃/cis-Pt(NH₃)₂Cl₂/ZrP

150–200 нм. Наночастинок, навантажені Re₂((CH₃)₃CCOO)₄Cl₂ та Re₂((CH₃)₃CCOO)₄Cl₂/cis-Pt(NH₃)₂Cl₂, мають діаметр, близький до 100 нм, подібно до наночастинок, навантажених cis-Re₂((CH₃)₃CCOO)₂Cl₄-2ДМСО.

Оскільки розмір отриманих наночастинок не перевищує 200 нм, а форма їх залишається гексагональною, можна свідчити, що інтеркаляція комплексних сполук ренію(III) не впливає на морфологію ZrP [7]. Характеристики, які відіграли важливу роль при виборі ZrP у якості носія біологічно активних речовин, а саме розмір

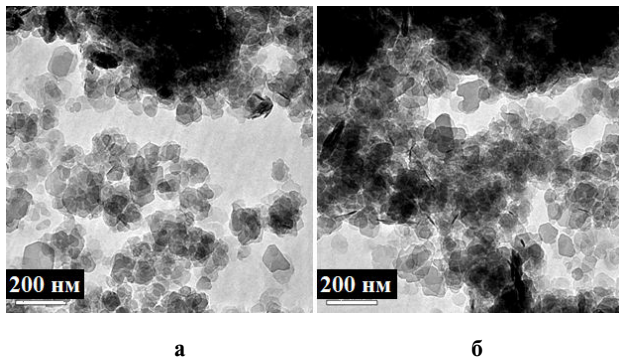


Рис. 4. ТЕМ зображення зразків $\text{Re}_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_4\text{Cl}_2/\text{ZrP}$ та форма, залишилися незмінними.

Аналіз поверхні наночастинок

Враховуючи дані попередніх досліджень, можна припустити, що комплексні сполуки диренію(III) не лише інтеркалюються у міжшаровий простір ZrP, але й координуються на поверхні наночастинок. За допомогою методу енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (рис. 5) можливо підтвердити або спростувати ці припущення.

Так, для системи $\text{trans-Re}_2(\text{RCOO})_2\text{Cl}_4/\text{ZrP}$ 1/5 вміст Re на поверхні зразку найбільший, що

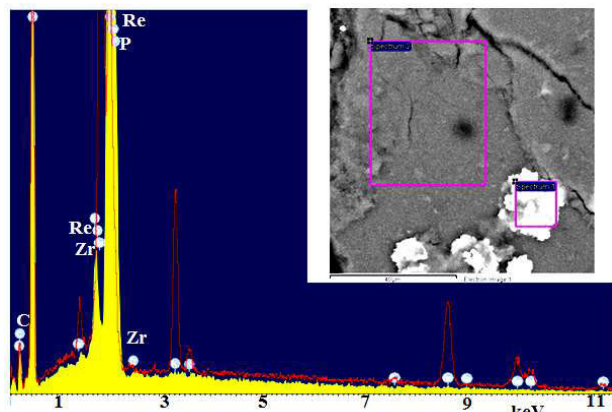


Рис. 5. Енергодисперсійний рентгенівський спектр та СЕМ зразку $\text{trans-Re}_2(\text{RCOO})_2\text{Cl}_4/\text{ZrP}$ 1/5

узгоджується з нашим припущенням про координацію саме сполуки транс-структурного типу комплексів диренію(III) на поверхні наночастинок, про що свідчать спектральні дослідження суспензій, у яких проходив процес інтеркаляції *trans*-тетрахлориди- μ -півалатодиренію(III) у наночастинок. Відсоток Re, скоординованого на поверхні наночастинок, склав від 5,7 до 14,1%.

Такий відсоток *cis*- $\text{Re}_2(\text{RCOO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{DMCO}$ та *trans*- $\text{Re}_2(\text{RCOO})_2\text{Cl}_4$ на поверхні наночастинок також пояснює блакитне забарвлення одержаного продукту інтеркаляції, адже саме такий колір є характерним для фосфатів диренію(III) [15].

Відсоток включення сполуки ренію(III) на поверхні інших досліджених зразків наведено у табл. 3.

Наночастинок, що містять *cis*-платин, мають більший відсоток включення ренію(III). Це свідчить про те, що *cis*-платин слугує преінтеркалятором у системі. Маючи малий розмір (2,7 Å) *cis*-платин інтеркалюється першим, розширюючи міжшаровий простір цирконій гідрофосфату, що полегшує подальшу інтеркаляцію сполуки ренію(III).

Висновки

Вперше описано електрофізичні параметри наночастинок цирконій гідрогенфосфату, навантажених сполуками ренію(III) та системою реній(III)/*cis*-платин. Показано, що в умовах середовища з нейтральним значенням рН одержані наносистеми проявляють здатність до злипання наночастинок, що пояснює механізм захисної функції інтеркальованої речовини від впливу оточуючого середовища.

Розмір наночастинок складає 95–150 нм. Такий розмір дозволяє проникати наночастинкам цирконій гідрогенфосфату у велику клітину пухлини, а гексагональна форма дозволяє втриматися у ній до вивільнення активної речовини.

Доведено, що інтеркаляція сполук ренію(III) та системи реній(III)/*cis*-платин відбу-

Таблиця 3

Відсоток включення Re на поверхні наночастинок від загальної маси зразка

Зразок	% Re	% Pt
<i>cis</i> - $\text{Re}_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{DMCO}/\text{ZrP}$	8,1	–
<i>cis</i> - $\text{Re}_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{DMCO}/\text{cis-Pt}/\text{ZrP}$	11,6	4,5
<i>trans</i> - $\text{Re}_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_2\text{Cl}_4/\text{ZrP}$	5,7	–
<i>trans</i> - $\text{Re}_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_2\text{Cl}_4/\text{cis-Pt}/\text{ZrP}$	10,4	2,8
$\text{Re}_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_3\text{Cl}_3/\text{ZrP}$	4,9	–
$\text{Re}_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_3\text{Cl}_3/\text{cis-Pt}/\text{ZrP}$	12,1	3,0
$\text{Re}_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_4\text{Cl}_2/\text{ZrP}$	7,6	–
$\text{Re}_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_4\text{Cl}_2/\text{cis-Pt}/\text{ZrP}$	8,9	4,3

вається і на поверхні цирконій гідрогенфосфату. Вміст ренію(III) на поверхні зразків склав від 4% до 12%, вміст цис-платини склав від 2% до 5% у залежності від складу зразка.

Подяка

Висловлюємо вдячність члену-кореспонденту НАН України, професору М.О. Мchedлов-Петросяну (ХНУ ім. В.Н. Каразіна) та Dr. Said Agouram (University of Valencia, Spain) за співпрацю і плідне обговорення результатів досліджень зразків методами електрофоретичного розсіювання світла та трансмісійної електронної мікроскопії і енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Mchedlov-Petrosyan N.O.* Fullerenes in aqueous media: a review // *Theor. Exp. Chem.* – 2020. – Vol.55. – No. 6. – P.361-391.
2. *Варехов А.Г.* Граничные потенциалы биокolloидных частиц // *Научное приборостроение.* – 2017. – Т.27. – № 3. – С.43-54.
3. *Effect of agents modifying the membrane dipole potential on properties of syringomycin E channels / Ostroumova O.S., Kaulin Y.A., Gurnev P.A., Schagina L.V.* // *Langmuir.* – 2007. – Vol.23. – № 13. – P.6889-6892.
4. *Direct intercalation of cisplatin into zirconium phosphate nanoplatelets for potential cancer nanotherapy / Diaz A., Gonzalez M.L., Perez R.J., David A., Mukherjee A., Baez A., Clearfield A., Colon J.L.* // *Nanoscale.* – 2013. – Vol.5. – P.11465-11469.
5. *Aggregation properties of some zirconium phosphate loaded with dirhenium(III) complexes / Slipkan A., Shtemenko N., Bray R., Obarska-Pempkowiak H., Shtemenko A.* // *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* – 2018. – No. 6. – P.72-76.
6. *Shtemenko A.V., Shtemenko N.I.* Rhenium-platinum antitumor systems // *Ukr. Biochem. J.* – 2017. – Vol.89. – No. 2. – P.5-30.
7. *Clearfield A., Stynes J.A.* The preparation of crystalline zirconium phosphate and some observations on its ion exchange behavior // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1964. – Vol.26. – P.117-129.
8. *Synthesis, X-ray structure, interactions with DNA, remarkable in vivo tumor growth suppression and nephroprotective activity of cis-tetrachloro-dipivalato dirhenium(III) / Shtemenko N.I., Chifotides H.T., Domasevitch K.V., Golichenko A.A., Babiy S.A., Li Z., Paramonova K.V., Shtemenko A.V., Dunbar K.R.* // *J. Inorg. Biochem.* – 2013. – Vol.129. – P.127-134.
9. *Штеменко А.В., Котельникова А.С.* Образование биядерных галогенкарбоксилатных соединений рения с четверной связью металл-металл // *Известия АН СССР. Сер. хим.* – 1980. – № 11. – С.2630-2632.
10. *Сліпкань А.В., Китова Д.Є., Штеменко О.В.* Наночастки цирконій гідрофосфату, навантажені трихлоротрим-карбоксилатами диренію(III) // *Вопросы химии и хим. технологии.* – 2018. – № 2. – С.39-45.
11. *Cotton F.A., Oldham C., Robinson W.R.* Some reactions of the octahalodirhenate(III) ions. II. Preparation and properties of tetracarboxylato compounds // *Inorg. Chem.* – 1966. – Vol.5. – No. 10. – P.1798-1802.
12. *Encapsulation of dirhenium(III) carboxylates into zirconium phosphate / Slipkan A., Shtemenko N., Kytova D., Shtemenko A.* // *Acta Chim. Slov.* – 2020. – Vol.67. – P.1-9.
13. *Liposomes loaded with a dirhenium compound and cisplatin: preparation, properties and improved in vivo anticancer activity / Li Z., Shtemenko N.I., Yegorova D.Y., Babiy S.O., Brown A.J., Yang T., Shtemenko A.V., Dunbar K.R.* // *J. Liposome Res.* – 2015. – Vol.25. – No. 1. – P.78-87.
14. *Synthesis, structure, and properties of [Re₂(HPO₄)₂(H₂PO₄)₂(H₂O)₂].4H₂O / Shtemenko A.V., Stolyarenko V.G., Domasevich K.V.* // *Russ. J. Coord. Chem.* – 2007. – Vol.33. – No. 2. – P.79-84.

Надійшла до редакції 09.04.2020

ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF ZIRCONIUM PHOSPHATE NANOPARTICLES WITH INTERCALATED RHENIUM(III) COMPOUNDS AND THE SYSTEM RHENIUM(III)/CIS-PLATIN

*A. Slipkan**, *D. Kytova*, *A. Shtemenko*

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

* e-mail: n.kolesova1993@gmail.com

The basic electrophysical properties of zirconium phosphate nanoparticles with intercalated rhenium(III) compounds and the system rhenium(III)/cis-platin were investigated. The size of the studied nanoparticles is 95–150 nm, depending on the structural type of rhenium(III) compound that was intercalated into zirconium phosphate. Transmission electron microscopy reveals the layered structure of the nanoparticles and their hexagonal shape. Zeta potential and electrophoretic activity of nanosystems in water indicate the adhesion of nanosheets, which explain the mechanism of the protective function of the intercalated substance against environmental influences. This behavior of the nanoparticles explains the mechanism of the effect of pH of the medium on the process of release of the active substance from the interlayer space of zirconium phosphate. Given the features of the structure of zirconium phosphate, the phosphate groups of which are directed on both sides relative to the plane of the layer, the intercalation of the rhenium(III) compound takes place both in the interlayer space of the nanoparticles and on its surface. The content of rhenium(III) compound and cis-platin on the surface of the studied nanosystems was determined by energy dispersive X-ray analysis. Thus, the rhenium(III) content on the sample surface ranged from 4% to 12%, the cis-platin content ranged from 2% to 5%, depending on the composition of the sample.

Keywords: rhenium(III) complexes; zirconium phosphate; intercalation; nanoparticles; size; zeta potential.

REFERENCES

1. Mchedlov-Petrosyan N.O. Fullerenes in aqueous media: a review. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2020, vol. 55, pp. 361-391.
2. Varekhov A.G. Granichnye potentsialy biokoloidnykh chastits [Boundary potentials of biocolloid particles]. *Scientific Instrumentation*, 2017, vol. 27, no. 3, pp. 43-54. (in Russian).
3. Ostroumova O.S., Kaulin Y.A., Gurnev P.A., Schagina L.V. Effect of agents modifying the membrane dipole potential on properties of syringomycin E channels. *Langmuir*, 2007, vol. 23, pp. 6889-6892.
4. Diaz A., Gonzalez M.L., Perez R.J., David A., Mukherjee A., Baez A., Clearfield A., Colon J.L. Direct intercalation of cisplatin into zirconium phosphate nanoplatelets for potential cancer nanotherapy. *Nanoscale*, 2013, vol. 5, pp. 11465-11469.
5. Slipkan A., Shtemenko N., Bray R., Obarska-Pempkowiak H., Shtemenko A. Aggregation properties of some zirconium phosphate loaded with dirhenium(III) complexes. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2018, no. 6, pp. 72-76.
6. Shtemenko A.V., Shtemenko N.I. Rhenium-platinum antitumor systems. *The Ukrainian Biochemical Journal*, 2017, vol. 89, no. 2, pp. 5-30.
7. Clearfield A., Stynes J.A. The preparation of crystalline zirconium phosphate and some observations on its ion exchange behavior. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1964, vol. 26, pp. 117-129.
8. Shtemenko N.I., Chifotides H.T., Domasevitch K.V., Golichenko A.A., Babiy S.A., Li Z., Paramonova K.V., Shtemenko A.V., Dunbar K.R. Synthesis, X-ray structure, interactions with DNA, remarkable in vivo tumor growth suppression and nephroprotective activity of cis-tetrachloro-dipivalato dirhenium(III). *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2013, vol. 129, pp. 127-134.
9. Shtemenko A.V., Kotelnikova A.S. Obrazovanie biyadernykh galogenkarboksilatnykh soedinenii reniya s chetvernoi svyaziyu metal-metal [Formation of binuclear halogencarboxylate compounds of rhenium with a metal-metal quadruple bond]. *Proceedings of the USSR Academy of Sciences. Chemical Series*, 1980, no. 11, pp. 2630-2632. (in Russian).
10. Slipkan A.V., Kytova D.E., Shtemenko A.V. Nanochastynky tsyrkonii gidrofosfatu, navantazheni trykhlorotri- μ -karboksylatamy dyreniyu(III) [Nanoparticles of zirconium phosphate loaded with trichlorotri- μ -carboxylates of dirhenium(III)]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2018, no. 2, pp. 39-45. (in Ukrainian).
11. Cotton F.A., Oldham C., Robinson W.R. Some reactions of the octahalodirhenate(III) ions. II. Preparation and properties of tetracarboxylato compounds. *Inorganic Chemistry*, 1966, vol. 5, pp. 1798-1802.
12. Slipkan A., Shtemenko N., Kytova D., Shtemenko A. Encapsulation of dirhenium(III) carboxylates into zirconium phosphate. *Acta Chimica Slovenica*, 2020, vol. 67, pp. 1-9.
13. Li Z., Shtemenko N.I., Yegorova D.Y., Babiy S.O., Brown A.J., Yang T., Shtemenko A.V., Dunbar K.R. Liposomes loaded with a dirhenium compound and cisplatin: preparation, properties and improved in vivo anticancer activity. *Journal of Liposome Research*, 2015, vol. 25, pp. 78-87.
14. Shtemenko A.V., Stolyarenko V.G., Domasevich K.V. Synthesis, structure, and properties of $[\text{Re}_2(\text{HPO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 2007, vol. 33, pp. 79-84.