

*А.В. Сліпкань, Д.Є. Китова, О.В. Штеменко***ШАРУВАТІ НАНОЧАСТКИ ЦИРКОНІЙ ГІДРОФОСФАТУ ЯК ФОРМА УПАКОВКИ
ДЛЯ $\text{TRANS-Re}_2(\text{RCOO})_2\text{Cl}_4$**

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

Досліджувався процес інтеркаляції комплексних сполук диренію(III) транс-конфігурації загальною формулою $\text{trans-Re}_2(\text{RCOO})_2\text{Cl}_4$ в шари цирконій гідрофосфату (ZrP), використовуючи в якості прекурсору $7,6 \text{ \AA}$ – ZrP – неорганічний шаруватий наноматеріал. Для визначення найбільш ефективних параметрів інтеркаляції готували системи комплекс/ZrP у співвідношенні 1:5, 1:30 та визначали розчинник. Для підтвердження наявності комплексів диренію(III) в інтерламінарному просторі шарів ZrP застосовували методи порошкової дифракції та UV-Vis спектроскопії. Дані дифрактограми свідчать про утворення нової інтеркальованої фази з відстанню між шарами у $13,39\text{--}11,5 \text{ \AA}$, при цьому ефективність включення сполуки диренію(III) збільшується із збільшенням її кількості, що підтверджується даними UV-Vis спектроскопії. Протягом процесу інтеркаляції спостерігалася зміна в спектральній картині комплексу ренію(III) транс-конфігурації. У системі комплекс диренію(III)/ZrP у співвідношенні 1:5 спостерігалася зникнення максимуму в області 12500 cm^{-1} та зміщення смуги поглинання з 16129 cm^{-1} до 16393 cm^{-1} . Таким чином, інтеркаляція $\text{trans-Re}_2(\text{RCOO})_2\text{Cl}_4$ в шари цирконій гідрофосфату відбувається за рахунок координації четвертого атому Оксигену, який націлений в інтерламінарний простір, що призводить до зміни структурного типу вихідної комплексної сполуки. Процес інтеркаляції не залежить від довжини радикала карбоксилатного ліганду, але залежить від співвідношення комплекс диренію(III)/ZrP.

Ключові слова: комплексні сполуки диренію(III), цирконій гідрофосфат, інтеркаляція, наноматеріали, шаруваті наночастки.

Вступ

Одним з важливих етапів створення лікарських препаратів є дослідження та дизайн систем доставки діючих речовин. На сьогоднішній день, багато з ліків, які розробляються або використовуються у терапевтичній практиці, лімітовані у використанні завдяки поганій розчинності, високій токсичності, високим дозам препарату, агрегації, не специфічній доставці до цілі, деградації діючої речовини і, як наслідок, невеликому часу циркуляції її у кровотоці [1]. З цього приводу, останнім часом увага науковців прикута до дослідження використання саме неорганічних шаруватих наноматеріалів як платформ для доставки та контрольованого вивільнення біологічно активних речовин. Найбільш дослідженими є фосфати тетравалентних металів, серед яких цирконій гідрофосфат $(\text{Zn}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}, \alpha\text{-ZrP})$ займає особливе місце. Серед неорганічних шаруватих наноматеріалів найбільш широко охарактеризовані у літературі фосфати цирконію, які володіють високою термічною стабільністю, іонною провідністю, можуть вклю-

чати у інтерламінарний простір молекули різних типів і розмірів та забезпечувати рН селективність доставки активних препаратів, що особливо актуально в терапії пухлинних захворювань.

Цирконій гідрофосфат є катіонітом за рахунок H^+ вільної гідроксогрупи та має шарувату будову з можливістю збільшення міжшарового простору. $\alpha\text{-ZrP}$ складається з атомів цирконію які зв'язані гідрофосфатними групами, що розташовані по обидва боки від шару (рис. 1). Кожен з трьох Оксигенів фосфатної групи зв'язаний з різними атомами Цирконію, що в результаті утворює октаедральну геометрію навколо Цирконію. Четвертий атом Оксигену націлений в інтерламінарний простір вище або нижче за атоми Цирконію суміжного шару [2]. Процес інтеркаляції може відбуватись за різних механізмів. Так, у випадку $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ інтеркаляція всередину ZrP відбувається за рахунок іонного обміну [3], алкіл аміни інтеркалюються за рахунок кислотно-основної реакції, у випадку алканолів відбувається депротонація гідрофосфатних груп, похідні цисплатину заміщують один хлорид-іон на фосфатну групу. Таким чином, по-

передні дослідження демонструють, що інтеркалювати у шари ZrP можна різні за властивостями (розчинність, заряд, полярність) сполуки, такі як доксорубіцин, інсулін, різноманітні амінокислоти та комплекси металів, що мають біологічну активність, неорганічні комплекси [4]. Об'єктами для дослідження інтеркаляції були обрані сполуки диренію(III) з транс-конфігурацією загальною формулою $\text{trans-Re}_2(\text{RCOO})_2\text{Cl}_4$, $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$, C_3H_7 , $i\text{-C}_3\text{H}_7$ (рис. 1).

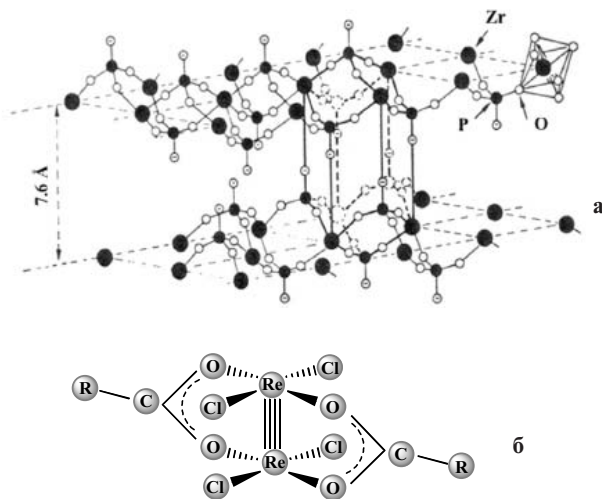


Рис. 1. Кристалічна структура $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\alpha\text{-ZrP}$ (а) та молекулярна структура $\text{trans-Re}_2(\text{RCOO})_2\text{Cl}_4$ (б)

Почверний зв'язок комплексів диренію(III) зумовлює широкий спектр біологічної активності, а транс-тетрагалогеноди- μ -карбоксилати диренію(III), на відміну від інших структурних типів, є більш реакційно здатними за рахунок можливої координації донорних лігандів у вільні аксіальні положення з утворенням інших структурних типів або за рахунок лабільності галогенідних екваторіальних іонів, що пояснюється транс впливом карбоксилатних лігандів [5].

Експериментальна частина

$\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ було отримано за методикою Марті і Колона [4]. Для цього 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 в круглдонній колбі об'ємом 500 мл до додавання ZrOCl_2 . Одержаний розчин постійно перемішували при температурі 94°C .

Продукт являв собою дрібнокристалічний осад, який центрифугували та промивали водою декілька разів і висушували при температурі 80°C протягом 48 год. $\text{trans-Re}_2(\text{RCOO})_2\text{Cl}_4$ отримували за методикою [6], згідно з якою через $\text{Re}_2(\text{RCOO})_4\text{Cl}_2$ при $t=230\text{--}250^\circ\text{C}$ пропускали газоподібний HCl .

Спектроскопічні дослідження процесів інтеркаляції кластерних сполук диренію(III) до

шарів в ізопропіловому спирті ($\text{C}=10^{-3}$ М) здійснювали на спектрофотометрі "Specord M-40" в області $45000\text{--}11000$ cm^{-1} та на спектрофотометрі СФ-26 у діапазоні $25000\text{--}8500$ cm^{-1} .

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

Ультразвукове оброблення виконували в ультразвуковій ванні УЗМ 006/н з робочою частотою 35 кГц при кімнатній температурі.

Результати та обговорення

Синтез

Процес інтеркаляції $\text{trans-Re}_2(\text{RCOO})_2\text{Cl}_4$ у шари ZrP досліджувався з використанням $7,6$ Å – ZrP. Комплекси ренію погано розчиняються у воді та можуть гідролізувати [7], тому в якості розчинника був обраний ізопропіловий спирт. Досліджувані комплексні сполуки $\text{trans-Re}_2(\text{RCOO})_2\text{Cl}_4$ бралися у кількості $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, згідно з чим було перераховано необхідну кількість $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ для здійснення суспензій зі співвідношенням речовина/ $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 1:5 та 1:30. В 20 мл ІПС готувався розчин $\text{trans-Re}_2(\text{RCOO})_2\text{Cl}_4$ і $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$, для повного розчинення було використано оброблення ультразвуком. Одержану колоїдну суспензію інтенсивно перемішували на магнітній мішалці протягом 5 діб. Закінчення процесу інтеркаляції контролювали методом електронної спектроскопії та вимірюванням рН розчину. Для цього брали аликвоту супернатанту об'ємом 10 мл після центрифугування суспензії протягом 15 хв.

Порошкова рентгенівська дифрактометрія

На рис. 2 надані дифрактограми сухих продуктів інтеркаляції. Реакція інтеркаляції з ZrP є топотактичною [8] і дифракційні піки у діапазоні невеликих кутів 2θ відповідають відстані між шарами. На дифрактограмі $\text{trans-Re}_2(\text{RCOO})_2\text{Cl}_4$ – ZrP в мольному співвідношенні 1:5 з'являються нові піки при куті $2\theta=6,6\text{--}7,7^\circ$, що відповідають новій фазі з відстанню між шарами $13,39\text{--}11,5$ Å. У відсутності інтеркальованої речовини відстань між шарами ZrP відповідає $7,6$ Å. Наявність цього піка у дифрактограмі продукту інтеркаляції свідчить про утворення змішаної фази. У дифрактограмі $\text{trans-Re}_2(\text{RCOO})_2\text{Cl}_4$ – ZrP в мольному співвідношенні 1:30 спостерігається пік, що відповідає $7,6$ Å – ZrP, але поява нових піків не спостерігається. Такий результат вказує на те, що при низькому завантаженні $\text{trans-Re}_2(\text{RCOO})_2\text{Cl}_4$ нова фаза не утворюється, але обмін відбувається за рахунок утворення зв'язків з поверхнею агломерованих наночасток ZrP [9].

Товщина шару ZrP складає $6,6$ Å [10]. Враховуючи дані рентгеноструктурного аналізу для

$\text{trans-Re}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cl}_4$ [11], мінімальне збільшення відстані між шарами ZrP за рахунок інтеркаляції може складати 6,24 Å, додаючи збільшення за рахунок інтеркаляції $\text{trans-Re}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cl}_4$ можна спрогнозувати відстань між шарами, що повинна складати 12,66 Å. Виходячи з даних дифрактограми та враховуючи будову комплексної сполуки, можна спрогнозувати три типи взаємодії фосфатної групи з Re_2^{6+} : дві фосфатні групи одного і того ж шару можуть координуватись місточково або монодентатно в екваторіальне положення, або фосфатні групи суміжних шарів можуть координуватись в аксіальне положення. Відстань між двома найближчими гідроксогрупами всередині одного шару становить 4,6 Å. Якщо до Re_2^{6+} координуються дві фосфатні групи місточково, а кут для O–Re–Re становить $93,3^\circ$, тоді відстань Re–Re повинна становити також 4,6 Å, яка є дуже великою (експериментально визначено відстань Re–Re в фосфатних комплексах становить 2,22 Å) [12]. Альтернативною структурою може бути комплекс з фосфатними лігандами двох суміжних шарів ZrP в аксіальному положенні. Таким чином, інтеркальований $\text{trans-Re}_2(\text{RCOO})_2\text{Cl}_4$ зорієнтований у міжшаровому просторі паралельно до площини ZrP.

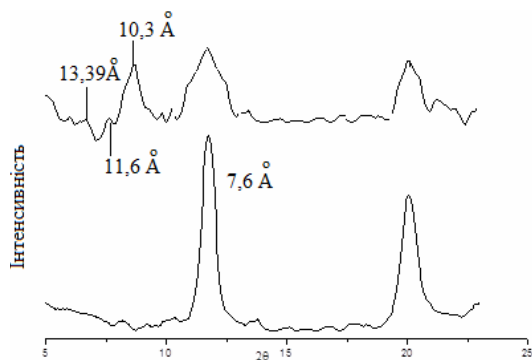


Рис. 2. Рентгенова дифрактограма $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$, система $\text{trans-Re}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2\text{Cl}_4/\text{ZrP}$

Спектрофотометричне дослідження процесу інтеркаляції $\text{trans-Re}_2(\text{RCOO})_2\text{Cl}_4$ в наночастини цирконій гідрофосфату. Для розчинів транс-тетрагалогеноди- μ -карбоксилатів діренію(III) у видимій області спостерігається дублетна картина (≈ 12600 та ≈ 16000 cm^{-1}). Положення цих смуг поглинання стабільні і практично не змінюються для різних галогенідних лігандів [12], але інтенсивність буде змінюватись в залежності від природи карбоксилатних лігандів.

Для виключення впливу розчинника було досліджено поведінку $\text{trans-Re}_2(\text{RCOO})_2\text{Cl}_4$ в ІПС. Протягом 6 діб спектральна картина не змінювалась і характеристичні смуги зберігають

свою інтенсивність, що виключає вплив розчинника на процес інтеркаляції досліджуваних речовин. Потрібно зауважити, що у випадку використання у якості розчинника метанолу, характеристичні смуги поглинання, що належать електронному переходу $\delta \rightarrow \delta^*$ в області 12600 та 16129 cm^{-1} поступово зникають протягом 6 діб. Така поведінка пов'язана з процесами алкоголізу, що призводить до руйнування зв'язку Re–Re [13].

Протягом процесу інтеркаляції спостерігалася зміна в спектральній картині комплексу ренію(III) транс-конфігурації. Було встановлено, що спектральна картина змінюється в залежності від співвідношення комплекс діренію(III)/ZrP, що підтверджує дані рентгеновської дифрактометрії (рис. 2).

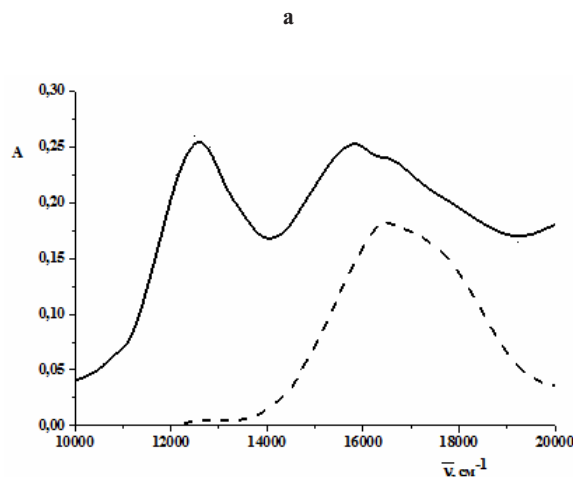
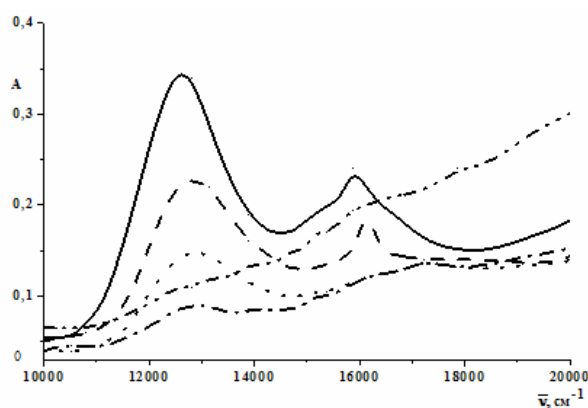


Рис. 3. а – ЕСП системи $\text{trans-Re}_2(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{COO})_2\text{Cl}_4/\text{ZrP}$ у співвідношенні 1:30 протягом часу: — $2 \cdot 10^{-4}$ М $\text{trans-Re}_2(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{COO})_2\text{Cl}_4$, — 1 доба, 2 доба, - - - 4 доба, - · - · 5 доба; б – ЕСП системи $\text{trans-Re}_2(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{COO})_2\text{Cl}_4/\text{ZrP}$ у співвідношенні 1:5 протягом часу: — $2 \cdot 10^{-4}$ М $\text{trans-Re}_2(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{COO})_2\text{Cl}_4$, — 2 доба; Контроль – ІПС.

В спектрі системи комплекс/ZrP у співвідношенні 1:30 відбувається невеликий гіпсо-

хромний зсув основних смуг поглинання з 12500 cm^{-1} та 15873 cm^{-1} на 12820 cm^{-1} та 17240 cm^{-1} відповідно. Збереження дублетної картини пояснюється відсутністю змін лігандного оточення, але за рахунок хемосорбції на поверхню цирконій гідрофосфату відбувається перерозподіл електронної густини, що пояснює зсув значень характеристичних смуг поглинання у бік збільшення енергії.

У системі комплекс диренію(III)/ZrP у співвідношенні 1:5 на 3 добу спостерігалось зникнення максимуму в області 12500 cm^{-1} та зміщення смуги поглинання з 16129 cm^{-1} до 16393 cm^{-1} , що свідчить про утворення цис-структурного типу комплексу диренію(III). Утворення комплексу з цис-конфігурацією можна пояснити координацією фосфатних груп шарів ZrP в аксіальне положення (рис. 3). Інтенсивність характеристичної смуги поглинання утвореного комплексу з часом зменшувалась, що свідчить про зменшення концентрації комплексу у розчині за рахунок процесів інтеркаляції.

Спектр суспензії системи комплекс диренію(III)/ZrP має дві смуги поглинання в області 12500 cm^{-1} та 15650 cm^{-1} . Така картина підтверджує успішну інтеркаляцію комплексних сполук диренію(III) в інтерламінарний простір ZrP, але також відображає дані рентгеноструктурного аналізу та свідчить про утворення змішаної фази, що може складатись з вихідних речовин і карбоксилато-фосфатів диренію(III) різного складу.

Висновки

Інтеркаляція $\text{trans-Re}_2(\text{RCOO})_2\text{Cl}_4$ завдяки іонообмінному механізму використовуючи $\alpha\text{-ZrP}$ призводить до утворення нової фази у інтерламінарному проторі. Спектрофотометричні дослідження показали, що включення відбувається за рахунок координації четвертого атома Оксигену, який націлений в інтерламінарний простір. Така координація є причиною зміни структурного типу вихідної комплексної сполуки. Процес інтеркаляції не залежить від довжини радикала карбоксилатного ліганду, але залежить від співвідношення комплекс диренію(III)/ZrP. Таким чином, отримані результати відкривають нові перспективи для використання сполук диренію(III) в якості біологічно активних речовин.

Вдячність

Висловлюємо вдячність старшому науковому співробітнику НДЛ ХТПМ Баскевичу О.С. за співпрацю і плідне обговорення результатів рентгенівської порошкової дифракції. Ми також вдячні COST Action CM1105 за підтримку.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Parveen S., Mishra R., Sahoo S.K. Nanoparticles: a boom to drug delivery, therapeutics, diagnostics and imaging // *Nanomedicine*. – 2012. – Vol.8. – P.147-166.
2. Troup J.M., Clearfield A. Mechanism of ion exchange in zirconium phosphates. Refinement of the crystal structure of $\alpha\text{-zirconium phosphate}$ // *Inorganic Chemistry*. – 1977. – Vol.16. – P.3311-3314.
3. Marti A.A., Colon J. L. Direct ion exchange of tris (2, 2'-bipyridine) ruthenium (II) into an $\beta\text{-zirconium phosphate}$ framework // *Inorganic Chemistry*. – 2003. – Vol.42. – P.2830-2832.
4. Diaz A., Clearfield A., Colon L. Direct intercalation of cisplatin into zirconium phosphate nanoplatelets for potential cancer nanotherapy // *Nanoscale*. – 2014. – Vol.12. – P.65-69.
5. Новые методы синтеза изомерных галогенокарбоксилатов диренія(III) / Голиченко А.А., Штеменко А.В., Кожура О.В. // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2001. – № 6. – С.14-16.
6. Изучение процессов гидролиза биядерных кластерных соединений рения(III) различных структурных типов / Егорова Д.Е., Берзенина О.В., Столяренко В.Г., Штеменко А.В. // *Вопр. химии и хим. технологии*. – 2008. – № 1. – С.27-31.
7. Formation of conducting organic-inorganic hybrids by intercalation / Backov R., Bonnet B., Jones D.J., Roziere J. // *Chemistry of Materials*. – 1997. – Vol.9. – P.1812-1818.
8. Nanoencapsulation of insulin into zirconium phosphate for oral delivery applications / Diaz A., David A., Perez R. etc. // *Biomacromolecules*. – 2010. – Vol.11. – P.2465-2470.
9. Yang C., Clearfield A. The preparation and ion-exchange properties of zirconium sulphophosphonates // *Reactive Polymers, Ion Exchangers, Sorbents*. – 1987. – Vol.5. – P.13-21.
10. Kozmin P.A., Surazhskaya M.D., Larina T.B. The structure of the compounds $\text{Re}_2\text{Cl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2[\text{OS}(\text{CH}_3)_2]$ // *Soviet Journal of Coordination Chemistry*. – 1979. – Vol.5. – № 4. – P.598-600.
11. Штеменко А.В., Столяренко В.Г., Домасевич К.В. Строение и спектральные характеристики соединения $(\text{NH}_4)_2[\text{Re}_2(\text{HPO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ // *Журн. неорг. химии*. – 2006. – Т.51. – № 7. – С.1092-1097.
12. Штеменко А.В., Багиров Ш.А., Котельникова А.С. Тетрагалогенодиацетатные комплексы Re_2^{6+} транс конфигурации // *Журн. неорг. химии*. – 1981. – Т.26. – № 1. – С.111-114.
13. Synthesis and X-ray crystal structure of the dirhenium complex $\text{Re}_2(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{CO}_2)_4\text{Cl}_2$ and its interactions with the DNA purine nucleobases / Shtemenko A.V., Chifotides H.T., Yegorova D.E. etc. // *Journal of Inorganic Biochemistry*. – 2015. – Vol.153. – P.114-120.

Надійшла до редакції 22.04.2016

LAYERED ZIRCONIUM PHOSPHATE NANOPARTICLES AS A FORM OF PACKAGING FOR THE TRANS-RE₂(RCOO)₂CL₄

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

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

We investigated the process of intercalation of dirhenium(III) complexes of the trans-configuration with the general formula trans-Re₂(RCOO)₂Cl₄ into zirconium phosphate (ZrP), using 7.6 E – ZrP layered inorganic nanomaterial as a precursor. To determine the most effective parameters of intercalation, complex/ZrP systems at a ratio of 1:5 and 1:30 were used, and the solvent has been determined. X-ray powder diffraction (XRPD) and UV-Vis spectroscopy were applied to confirm the presence of dirhenium(III) complexes between the layers of ZrP. XRPD data indicate that a new phase with an expanded interlayer distance of 13.39–11.5 E was obtained and the efficiency of the incorporation of dirhenium(III) compound increases with an increase of its amount which was confirmed by UV-Vis spectroscopy. During the intercalation process, the change in the UV-vis spectra of rhenium(III) complex of trans-configuration was observed. For the system dirhenium(III) complex/ZrP in a ratio of 1:5, disappearance of maximum at 12500 cm⁻¹ and the shift of the absorption bands from 16129 cm⁻¹ to 16393 cm⁻¹ were observed indicating the formation of cis-structure type of dirhenium(III) complex. Thus, these results open new perspectives for the use of dirhenium(III) compounds as biologically active substances.

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

REFERENCES

1. Parveen S., Mistra R., Sahoo S.K. Nanoparticles: a boom to drug delivery, therapeutics, diagnostics and imaging. *Nanomedicine*, 2012, vol. 8, pp. 147-166.
2. Troup J.M., Clearfield A. Mechanism of ion exchange in zirconium phosphates. Refinement of the crystal structure of a-zirconium phosphate. *Inorganic Chemistry*, 1977, vol. 16, pp. 3311-3314.
3. Marti A.A., Colon J.L. Direct ion exchange of tris (2, 2'-bipyridine) ruthenium (II) into an ̢-zirconium phosphate framework. *Inorganic Chemistry*, 2003, vol. 42, pp. 2830-2832.
4. Diaz A., Clearfield A., Colon L. Direct intercalation of cisplatin into zirconium phosphate nanoplatelets for potential cancer nanotherapy. *Nanoscale*, 2014, vol. 12, pp. 65-69.
5. Galichenko A.A., Shtemenko A.V., Kozhura O.V. Novye metody sinteza izomernykh galogenarboksilatov direniya(III) [New methods for the synthesis of the isomeric halogen-carboxylate dirhenium(III)]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2001, vol. 6, pp. 14-16. (in Russian).
6. Egorova D.E., Berzenina O.V., Stolyarenko V.G., Shtemenko A.V. Izuchenie protsessov gidroliza biyadernykh soedinenii reniya(III) razlichnykh strukturnykh tipov [Study of the hydrolysis processes of binuclear cluster rhenium(III) compounds with different structural types]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2008, vol. 1, pp. 27-31. (in Russian).
7. Backov R., Bonnet B., Jones D.J., Roziere J. Formation of conducting organic-inorganic hybrids by intercalation. *Chemistry of Materials*, 1997, vol. 9, pp. 1812-1818.
8. Diaz A., David A., Perez R., Gonzalez M.L., Baez A., Wark S.E., Zhang P., Clearfield A., Colon J.L. Nanoencapsulation of insulin into zirconium phosphate for oral delivery applications. *Biomacromolecules*, 2010, vol. 11, pp. 2465-2470.
9. Yang C., Clearfield A. The preparation and ion-exchange properties of zirconium sulphophosphonates. *Reactive Polymers, Ion Exchangers, Sorbents*, 1987, vol. 5, pp. 13-21.
10. Kozmin P.A., Surazhskaya M.D., Larina T.B. The structure of the compounds Re₂Cl₂(CH₃COO)₂[OS(CH₃)₂]₂. *Soviet Journal of Coordination Chemistry*, 1979, vol. 5, no. 4, pp. 598-600.
11. Shtemenko A.V. Stolyarenko V.G., Domasevich K.V. Stroenie i spektralnye kharakteristiki soedineniya (NH₄)₂[Re₂(HPO₄)₄·2H₂O] [Structure and spectral characteristics of compound (NH₄)₂[Re₂(HPO₄)₄·2H₂O]]. *Journal of Inorganic Chemistry*, 2006, vol. 51, no. 7, pp. 1092-1097. (in Russian).
12. Shtemenko A.V., Bagirov S.H., Kotelnikova A.S. Tetrahedral acetate complex Re₂⁶⁺ trans configuration. *Journal of Inorganic Chemistry*, 1981, vol. 26, no. 1, pp. 111-114.
13. Shtemenko A.V., Chifotides H.T., Yegorova D.E., Shtemenko N.I., Dunbar K.R. Synthesis and X-ray crystal structure of the dirhenium complex Re₂(i-C₃H₇CO₂)₄Cl₂ and its interactions with the DNA purine nucleobases. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2015, vol. 153, pp. 114-120.