

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

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ІНТЕРКАЛЯЦІЇ БІАДЕРНИХ ГАЛОГЕНОКАРБОКСИЛАТІВ РЕНІЮ(III) CIS-КОНФІГУРАЦІЇ У ШАРУВАТІ НАНОЧАСТКИ ЦИРКОНІЙ ГІДРОФОСФАТУ

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

Досліджувався процес інтеркаляції комплексних сполук диренію(III) cis-конфігурації загальною формулою $\text{cis-Re}_2(\text{RCOO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{DMSO}$ (де $\text{R}=\text{CH}_3$, C_2H_5 , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $i\text{-C}_3\text{H}_7$) в інтерламінарний простір цирконій гідрофосфату з відстанню між шарами у $10,3 \text{ \AA}$ ($\theta\text{-ZrP}$). Для підтвердження наявності інтеркальованого комплексу диренію(III) у інтерламінарному просторі $\theta\text{-ZrP}$ отримані системи комплекс/ ZrP з навантаженням 1:5 та 1:30 вивчалися методами порошкової рентгенівської дифрактометрії, UV-Vis та ІЧ-спектроскопії, а також за допомогою аналізу термічних перетворень. Отримані дані свідчать про утворення нової фази з відсотком включення комплексної сполуки диренію(III) до 21%. Інтеркаляція комплексних сполук диренію(III) призводить до збільшення інтерламінарного простору від $10,3 \text{ \AA}$ до $11,63 \text{ \AA}$, $13,6 \text{ \AA}$ та $16,67 \text{ \AA}$ для $\text{cis-Re}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{cis-Re}_2(\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{DMSO}$ та $\text{cis-Re}_2(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{DMSO}$ відповідно. Аналіз будови вихідних сполук ренію(III) показує, що інтеркаляція $\text{cis-Re}_2(\text{RCOO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{DMSO}$ сполук може відбуватись як за рахунок заміщення екваторіальних або аксіальних лігандів на моноденратно координовані фосфатні групи ZrP , так і за рахунок координації четвертого атома Оксигену, який націлений в інтерламінарний простір. Між шарами $\theta\text{-ZrP}$ комплексні сполуки диренію(III) залишаються стабільними за кімнатної температури, зберігаючи біологічно активний кластерний центр Re_2^{6+} . Таким чином, такий тип матеріалів як шаруватий цирконій гідрофосфат є перспективним носієм для неінвазивного застосування кластерних сполук диренію(III) у якості протипухлинних препаратів.

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

Вступ

Стабілізації біомолекул клінічної та біомедичної націленості шляхом іммобілізації у різні матриці присвячено багато досліджень. Термічно стабільні неорганічні шаруваті наноматеріали, які здатні включати функціональні біомолекули різних розмірів і різної рН селективності привертають все більше уваги як системи доставки фармакологічно активних сполук. Цирконій гідрофосфат – $\text{Zn}(\text{HPO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ZrP), є одним з найбільш вивчених типів шаруватих неорганічних матеріалів. Такий шаруватий катіон-обмінний матеріал як система доставки ліків має переваги над іншими неорганічними матеріалами такої спрямованості, оскільки є стабільним за кімнатної температури, а гексагональна форма ZrP наночасток обумовлює їх хорошу адгезію і дозволяє частинкам приєднуватись до ендотеліальних стінок судин, проникаючи через судинні пори. Такий матеріал також є

стійким до біологічного середовища та не зв'язаний з жодною метаболічною функцією. Після вивільнення лікарської речовини за певного рН середовища розпадається з утворенням фосфат іона та нешкідливої солі цирконію [1].

Існують різні форми ZrP матеріалу, які відрізняються розмірами інтерламінарного простору та структурою. Ефективність інтеркаляції у ZrP залежить від відстані між шарами та розмірами інтеркальованої речовини. Так, у $\alpha\text{-ZrP}$ ($\text{Zn}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) з відстанню між шарами у $7,69 \text{ \AA}$ можна інтеркалювати невеликі катіони або молекули. Великі молекули та катіони можуть бути включені у $\theta\text{-ZrP}$ за рахунок збільшеного інтерламінарного простору з відстанню між шарами у $10,3 \text{ \AA}$ ($\text{Zn}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (рис. 1,а) [2,3].

Процес інтеркаляції може відбуватись за різними механізмами, такими як іонний обмін протонів протонованого фосфату на інтеркальовані катіони, кислотно-основної реакції, депро-

тонації або координації фосфатних груп [1]. Таким чином інтеркалювати у шари ZrP можна різні за властивостями (розчинність, заряд, полярність) біомолекули, такі як, наприклад: доксорубіцин, інсулін, різноманітні амінокислоти та комплекси металів, що мають біологічну активність [4].

У попередній роботі ми показали перспективність використання цирконій гідрофосфату як форми упаковки на прикладі *trans*- $\text{Re}_2(\text{RCOO})_2\text{Cl}_4$ [5]. Але якщо головна мета інкапсуляції зберегти та доставити біологічно активні речовини, то бажано використовувати сполуки з вже доведеними такими властивостями. Тому об'єктами для подальшого дослідження інтеркаляції були обрані сполуки диренію(III) з *cis* конфігурацією загальною формулою *cis*- $\text{Re}_2(\text{RCOO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{DMSO}$, де $\text{R}=\text{CH}_3$, C_2H_5 , *i*- C_3H_7 (рис. 1,б), які виявляють істотні нефропротекторні властивості, пригнічують зростання пухлини *in vivo* та разом з цисплатином призводять до повного зникнення пухлини у моделі збільшення пухлини, що робить їх унікальними сполуками серед комплексів перехідних металів [6].

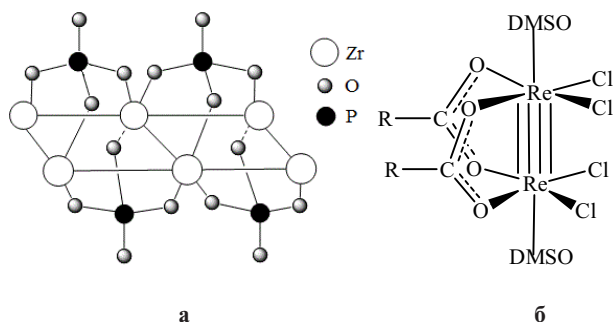


Рис. 1. Структури $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ (а) та *cis*- $\text{Re}_2(\text{RCOO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{DMSO}$ (б)

Матеріали та методи

θ -ZrP було отримано за методикою Марті і Колона А.А. [7], для цього: до 200 мл водного розчину $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (0,05 М) додавали 200 мл 35%-відсоткового розчину H_3PO_4 . Одержану суміш постійно перемішували за температури 94°C протягом двох днів.

Продукт являв собою дрібнокристалічний осад, який центрифугували та промивали водою декілька разів і висушували за температури 80°C протягом 48 год.

cis- $\text{Re}_2(\text{RCOO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{L}$ (де $\text{L}=\text{H}_2\text{O}$, DMSO) отримували за методикою [6].

Спектроскопічні дослідження процесів інтеркаляції кластерних сполук диренію(III) в міжшаровому просторі цирконій гідрофосфату здійснювали в ізопропіловому спирті ($\text{C}=\text{5} \cdot 10^{-4}$ М) на спектрофотометрі "Specord M-40" в області 25000–8500 cm^{-1} .

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

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

Для здійснення дослідження термічних перетворень одержаного продукту інтеркаляції використовували кварцовий реактор для ізотермічного розкладу речовини. Його нагрівання виконували за допомогою електричного термостата в інтервалі температур 40–450°C у струмі N_2 , кваліфікації ОСЧ.

Результати та обговорення

Синтез

Для запобігання гідролітичних процесів [8], інтеркаляцію *cis*- $\text{Re}_2(\text{RCOO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{DMSO}$ у інтершаровий простір θ -ZrP проводили у середовищі ізопропілового спирту (ІПС). Для цього готувалась суспензія системи комплекс диренію(III)/ZrP і ІПС у співвідношенні речовина/ZrP 1:5, 1:30, які, виходячи з літературних даних [1], найбільш успішно характеризують процес інтеркаляції з різним рівнем навантаженості. Одержану суміш інтенсивно перемішували на магнітній мішалці протягом 5 діб при нагріванні до 60°C, перевіряючи кожен день хід реакції за зміною рН та спектральної картини центрифугованої аліквоти супернатанту. При цьому рН розчину зменшувалося до постійного значення 2,24. Коли значення рН та положення та інтенсивність характеристичних для цього структурного типу смуг поглинання залишаються не змінними, що свідчить про завершення процесу інтеркаляції, суспензію центрифугували, а потім фільтрували та тричі промивали водою.

Інтеркаляція

Порошкова рентгенівська дифрактометрія

Дані дифрактометрії показують утворення нової фази з інтершаровою відстанню у 11,63 Å для *cis*- $\text{Re}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 13,6 Å для *cis*- $\text{Re}_2(\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{DMSO}$ та 16,67 Å для *cis*- $\text{Re}_2(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{DMSO}$ (рис. 2). Так як товщина шару складає 6,6 Å [9], збільшення відстані на 5,03 Å , 6,99 Å та 10,07 Å відповідно підтверджує що інтеркаляція пройшла успішно. При висушуванні θ -ZrP відбувається перехід у α -ZrP за рахунок дегідратації, при цьому міжшарова відстань зменшується до 7,69 Å .

Наявність цього піка у дифрактограмі продукту інтеркаляції свідчить про утворення змішаної фази. Враховуючи кристаліграфічні дані для вихідних кластерних сполук диренію(III) можна спрогнозувати відстань між шарами ZrP. Так, для *cis*- $\text{Re}_2(\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{DMSO}$ [6]

($a=8,9150(6)$, $b=17,3716(11)$, $c=17,3084(12)$ Å) мінімальне збільшення відстані між шарами ZrP за рахунок інтеркаляції може складати 8,91 Å, додаючи збільшення за рахунок інтеркаляції *cis*- $\text{Re}_2(\text{RCOO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{DMSO}$ можна спрогнозувати відстань між шарами, що повинна складати 15,51 Å. Різницю у 1,91 Å між експериментальними та розрахунковими результатами можна пояснити заміщенням карбоксилатних лігандів на фосфатні групи ZrP, що призводить до зменшення міжшарової відстані.

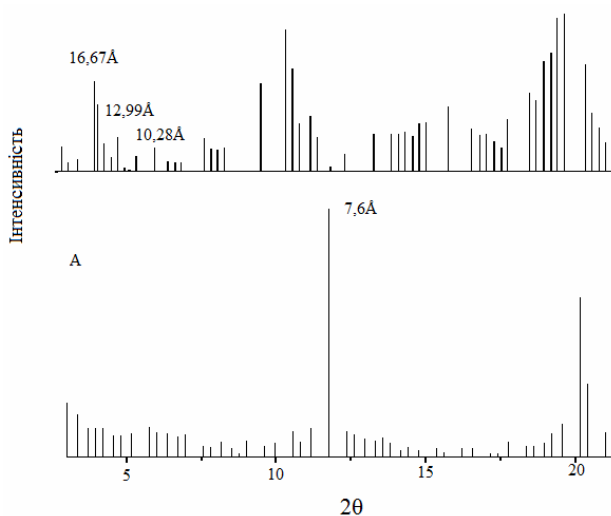


Рис. 2. Штрих-діаграми за даними рентгенограми:
а – α -ZrP, б – система
 $\text{cis-Re}_2(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{DMSO/ZrP}$

Так як процес інтеркаляції відбувається не тільки за рахунок іонного обміну протонів фосфатної групи, а й за рахунок заміщення лігандів та координації фосфатної групи до «центрального атома» Re_2^{6+} комплексної сполуки та враховуючи дані дифрактограми можна спрогнозувати три шляхи інтеркаляції комплексної сполуки диренію(III) у міжшаровому просторі ZrP: фосфатні групи суміжних шарів можуть координуватись в аксіальне положення (рис. 3,а) або дві фосфатні групи одного і того ж шару можуть

координуватись монодентатно (рис. 3,б), або містково (рис. 3,в) в екваторіальне положення.

Відстань між двома найближчими гідроксогрупами всередині одного шару становить 4,6 Å. Якщо до Re_2^{6+} координуються дві фосфатні групи містково, а кут для O-Re-Re становить $93,3^\circ$ [10], тоді відстань почверного зв'язку Re-Re повинна становити також 4,6 Å, яка є дуже великою, так як експериментально визначена відстань Re-Re для фосфатних комплексів становить 2,22 Å [10], що робить структуру рис. 3,в неможливою. Альтернативною структурою може бути комплекс з фосфатними лігандами двох суміжних шарів ZrP в аксіальне положення (рис. 3,а), або в екваторіальне (рис. 3,б), але фосфатна група повинна координуватись монодентатно. Таким чином інтеркальований *cis*- $\text{Re}_2(\text{RCOO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{DMSO}$ зорієнтований у міжшаровому просторі паралельно до площини ZrP.

Спектрофотометричне дослідження процесу інтеркаляції cis-Re₂(RCOO)₂Cl₄·2DMSO в інтерламінарний простір цирконій гідрофосфату

Для розчинів *cis*-тетрагалогеноди- μ -карбоксилатів диренію(III) в ІПС у видимій області спостерігається характеристична смуга поглинання в області 15800–15625 cm^{-1} , яку відносять до електронного переходу $\delta \rightarrow \delta^*$ зв'язку Re-Re . Положення цієї смуги та інтенсивність залежить від природи карбоксилатних лігандів, лігандів, які координовані в аксіальні положення та від природи розчинника [11]. θ -ZrP не має характеристичних смуг поглинання в усьому діапазоні видимої області, тому UV-vis спектроскопія є зручним методом дослідження процесу інтеркаляції.

З додаванням $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ у співвідношенні комплекс диренію(III)/ZrP 1:5 та 1:30 для *cis*- $\text{Re}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{DMSO}$ при нагріванні спостерігалось збільшення інтенсивності характеристичної смуги поглинання, яка з часом змінювала своє положення з 15625 cm^{-1} на 14900 cm^{-1} (рис. 5,а і 5,б). Потрібно відмітити, що такий батохромний зсув не відбувається у розчині комплексу диренію(III) відповідної концентрації в ІПС у відсутності θ -ZrP. Таким чином, всі зміни,

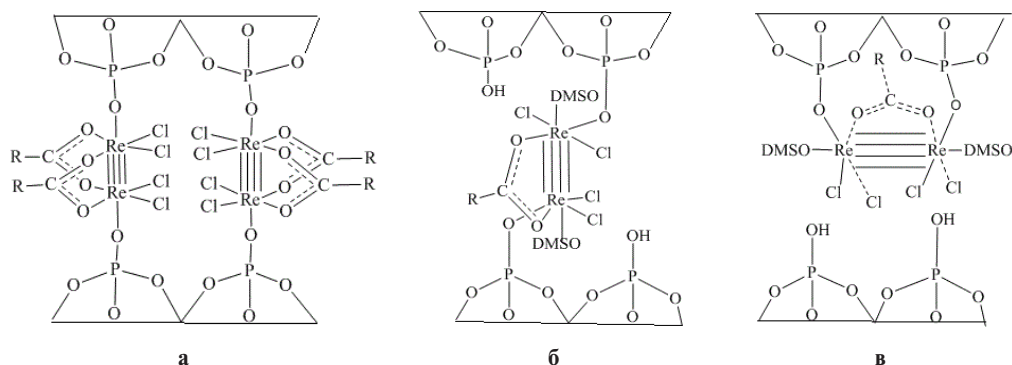


Рис. 3. Шляхи координації фосфатних груп

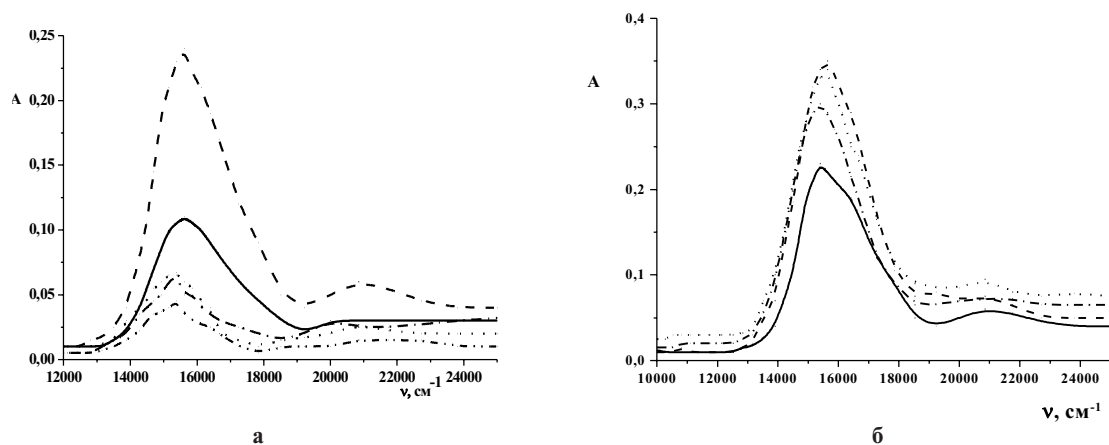


Рис. 4. а – ЕСП системи $cis\text{-Re}_2(\text{RCOO})_2\text{Cl}_4\cdot 2\text{DMSO}/\text{ZrP}$ у співвідношенні 1:30 протягом часу: — $5\cdot 10^{-4}\text{M } cis\text{-Re}_2(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{COO})_2\text{Cl}_4\cdot 2\text{DMSO}$, ---- 1 доба, 2 доба, - - - - 3 доба, - · - · - 5 доба; б – ЕСП системи $cis\text{-Re}_2(\text{RCOO})_2\text{Cl}_4\cdot 2\text{DMSO}/\text{ZrP}$ у співвідношенні 1:5 протягом часу: — $1\cdot 10^{-4}\text{M } cis\text{-Re}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2\text{Cl}_4\cdot 2\text{DMSO}$, ---- 1 доба, 2 доба, - - - - 4 доба, - · - · - 5 доба; Контроль – ППС

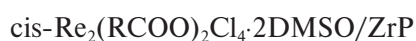
що відбуваються у спектральній картині пов'язані з процесами інтеркаляції.

Існує декілька теорій, які пояснюють таку спектральну поведінку комплексів у процесі інтеркаляції у ZrP [12]. Найбільш вірогідно, що ZrP впливає на формування перехідного комплексу, що утворюється за рахунок внутрішньомолекулярної взаємодії між комплексами, як це показано на прикладі комплексів Рутенію [12] та Платини [13], що в свою чергу призводить до зміни спектральної картини.

Для всіх випадків характерне зменшення інтенсивності основної смуги поглинання з часом, що може пояснюватись зменшенням концентрації комплексу у розчині за рахунок процесів інтеркаляції. Для доведення збереження комплексоутворюючого центру Re_2^{6+} в $\theta\text{-ZrP}$ з інтеркальованими сполуками диренію(III), ці системи розчиняли у концентрованій HCl . В електронному спектрі поглинання була присутня смуга при 14706 cm^{-1} , що свідчить про перехід інкапсульованого комплексу диренію(III) в октохлордиренат іон з кластерним центром Re_2^{6+} [14].

ІЧ-спектроскопія

ІЧ-спектр продукту інтеркаляції (рис. 6) показує наявність смуг в області 3500 cm^{-1} , 1620 cm^{-1} , $1200\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$. Смуги при 1020 до 1052 cm^{-1} належать до $\text{P}\text{--}\text{O}$ симетричних валентних коливань міжшарової PO_4^{3-} . В ІЧ-спектрі одержаного продукту системи



спостерігається згасання характеристичних смуг, які відповідають коливанням молекули води при 3592 cm^{-1} та 3509 cm^{-1} , $\nu_{\text{as}}(\text{OH})$. Натомість, утворюється широка смуга близько 3500 cm^{-1} , що

відноситься до асиметричних валентних коливань $\text{O}\text{--}\text{H}$ молекули води і пік при 1620 cm^{-1} , обумовлений деформаційними коливаннями молекули води. Широкий максимум в області $\sim 1000\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ пояснюється накладенням смуг коливання CH_2 CH_3 -груп інтеркальованої речовини і $\text{O}\text{--}\text{P}\text{--}\text{O}$ $\alpha\text{-ZrP}$. Пік, що спостерігається при 522 cm^{-1} відноситься до коливань зв'язку $\text{Zr}\text{--}\text{O}$.

На ІЧ-спектрі продукту інтеркаляції видно зникнення смуги поглинання, що належить до коливань ортогональної фосфатної групи при 960 cm^{-1} , що свідчить про успішну інтеркаляцію.

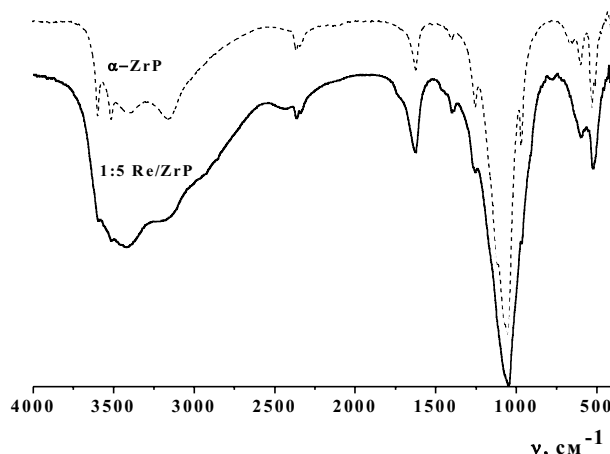


Рис. 5. ІЧ-спектри $\theta\text{-ZrP}$, 1:5 $cis\text{-Re}_2(\text{RCOO})_2\text{Cl}_4\cdot 2\text{DMSO}/\text{ZrP}$

Аналіз зразків

$cis\text{-Re}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2\text{Cl}_4\cdot 2\text{DMSO}/\text{ZrP}$ та $cis\text{-Re}_2(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{COO})_2\text{Cl}_4\cdot 2\text{DMSO}/\text{ZrP}$

методом ізотермічних витримувач показав три основні фазові переходи. Перший фазовий перехід пов'язаний із втратою води кристалічного цирконій гідрофосфату при 120°C, що відповідає 8,87% втрати маси. Другий фазовий перехід відбувається у діапазоні температур 250–300°C за рахунок відриву аксіальних лігандів і утворення комплексної сполуки ренію(III) транс конфігурації, що призводить до втрати маси у 16,73% для $\text{cis-Re}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{DMSO}/\text{ZrP}$ та у 21,4% для $\text{cis-Re}_2(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{DMSO}/\text{ZrP}$. Третя втрата маси знаходиться в діапазоні 450–600°C і відноситься до руйнування цирконій гідрофосфату і утворення цирконій пірофосфату.

Таким чином, приймаючи, що DMSO може бути пов'язаним лише із комплексом диренію(III) цис конфігурації, тоді втрата маси у 16,73% для $\text{cis-Re}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{DMSO}/\text{ZrP}$ буде відповідати відсотку включення цієї сполуки у цирконій гідрофосфат, та відповідно для $\text{cis-Re}_2(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{DMSO}/\text{ZrP}$ відсоток включення становить 21,4%.

Висновки

В даній роботі ми показали що кластерні сполуки ренію(III) з *cis*-конфігурацією можуть бути успішно інтеркальовані у інтерламінарний простір цирконій гідрофосфату, що призводить до збільшення відстані між шарами до 11,63 Å, 13,6 Å, та 16,67 Å в залежності від розмірів вихідної сполуки. Отримані данні показали, що структура вихідної сполуки змінюється за рахунок координації четвертого атома Оксигену фосфатної групи $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$, який націлений в інтерламінарний простір як в аксіальне, так і в екваторіальне положення до кластерного центру Re_2^{6+} , збереження якого довели спектрофотометричні дослідження. Таким чином, отримані результати відкривають нові можливості адміністрування та підвищення ефективності сполук диренію(III) в якості біологічно активних речовин.

Вдячність

Висловлюємо вдячність старшому науковому співробітнику НДЛ ХТПМ Баскевичу А.С. за співпрацю і плідне обговорення результатів рентгенівської порошкової дифракції.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *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. – № 23. – P.11456-11463.
2. *Direct* intercalation of bis-2,22 ,23 ,6-terpyridylcobalt(III) into zirconium phosphate layers for biosensing applications / Santiago-Berrios B., Delet-Flores C., David A. et al. // *Langmuir*. – 2012. – Vol.28. – № 9. – P.4447-4452.
3. *Intercalation* and photophysical characterization of 1-pyrenemethylamine in zirconium phosphate layered materials / Bermudez R.A., Colon Y., Tejada G.A., Colon J.L. // *Langmuir*. – 2005. – Vol. 21. – № 3. – P.890-895.
4. *Bhambhani A., Kumar C.V.* Enzyme-inorganic nanoporous materials: stabilization of proteins intercalated in \pm zirconium(IV) phosphate by a denaturant // *Microporous and Mesoporous materials*. – 2008. – Vol.110. – № 2. – P.517-527.
5. Сліпкань А.В., Китова Д.Є., Штеменко О.В. Шаруваті наночастки цирконій гідрофосфату як форму упаковки для $\text{trans-Re}_2(\text{RCOO})_2\text{Cl}_4$ // *Вопр. химии и хим. технологии*. – 2016. – Т. 3(107). – С.21-25.
6. *X-ray structure*, interactions with DNA, remarkable in vivo tumor growth suppression and nephroprotective activity of cis-tetrachloro-dipivalatodirhenium(III) / Shtemenko N.I., Chifotides H.T., Domasevitch K.V. et al. // *Journal of Inorganic Biochemistry*. – 2013. – Vol.129. – № 1. – P.127-134.
7. *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. – № 1. – P.2830-2832.
8. *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.
9. *Troupand J.M., Clearfield A.* Mechanism of ion exchange in zirconium phosphates. 20. Refinement of the crystal structure of alpha-zirconium phosphate // *Inorganic Chemistry*. – 1977. – Vol.16. – № 12. – P.3311-3314.
10. 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.
11. *Синтез* и свойства биядерных галогенокарбоксилатов рения(III) / Штеменко А.В., Котельникова А.С., Бovyкин Б.А., Голованева И.Ф. // *Журн. неорг. химии*. – 1986. – Т.31. – № 2. – С.399-405.
12. *Optical* investigations of the chemical microenvironment within the layered solid zirconium phosphate sulfophenylphosphonate / Colon J.L., Yang C., Clearfield A., Martin C.R. // *Journal of Physical Chemistry*. – 1988. – Vol.92. – № 20. – P.5777-5781.
13. *Room-temperature* emission from platinum(II) complexes intercalated into zirconium phosphate-layered materials / Rivera E.J., Figueroa C., Grove L.J. et al. // *Inorganic Chemistry*. – 2007. – Vol.46. – № 21. – P.8569-8576.
14. *Octachloro-* and octabromoditechnetate(III) and their rhenium(III) congeners / Poineau F., Sattelberger A.P., Conradson S.D., Czerwinski K.R. . Poineau F., Sattelberger A.P., Conradson S.D., Czerwinski K.R. // *Inorganic Chemistry*. – 2008. – Vol.47. – № 6. – P.1991-1999.

Надійшла до редакції 29.11.2016

INVESTIGATION OF THE INTERCALATION PROCESSES OF BINUCLEAR RHENIUM(III) HALOGENCARBOXYLATES WITH CIS-CONFIGURATION INTO THE LAYERED NANOPARTICLES OF ZIRCONIUM PHOSPHATE

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

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

The process of the intercalation of dirhenium(III) complex compounds of *cis*-configuration with general formula $cis-Re_2(RCOO)_2Cl_4 \cdot 2DMSO$ (where $R=CH_3, C_2H_5, C(CH_3)_3, i-C_3H_7$) into a zirconium phosphate framework with an interlayer distance of 10.3 Å (θ -ZrP) has been investigated. To confirm the presence of dirhenium(III) complexes intercalated into θ -ZrP, the obtained systems complex/ZrP with loading level of 1:5 and 1:30 were investigated by X-ray powder diffraction method, UV-Vis, IR spectroscopies and analysis of thermal transformations. The obtained data indicate the formation of a new phase with the percentage of inclusion of dirhenium(III) compounds till 21%. The intercalation of dirhenium(III) compounds leads to an increase in the interlayer distance from 10.3 Å to 11.63 Å, 13.6 Å and 16.67 Å for *cis*- $Re_2(CH_3COO)_2Cl_4 \cdot 2H_2O$, *cis*- $Re_2(C(CH_3)_3COO)_2Cl_4 \cdot 2DMSO$ and *cis*- $Re_2(i-C_3H_7COO)_2Cl_4 \cdot 2DMSO$, respectively. The analysis of the structure of the initial compounds shows that the intercalation of *cis*- $Re_2(RCOO)_2Cl_4 \cdot 2DMSO$ compounds can occur both by the substitution of equatorial or axial ligands by monodentate coordinated phosphate groups ZrP and by the coordination of fourth oxygen atom which is directed into the interlaminar space. Dirhenium(III) complex compounds remain stable in the layered θ -ZrP at room temperature maintaining biologically active cluster center Re_2^{6+} . Thus, zirconium hydrogen phosphate, as a type of layered materials, is a promising carrier for non-invasive use of dirhenium(III) cluster compounds as antitumor agents.

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

REFERENCES

1. 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. 11456-11463.
2. Santiago-Berrios M.B., Declet-Flores C., David A., Borrero S., Velez M.M., Diaz-Diaz A., Guadalupe A.R., Colon J.L. Direct intercalation of bis-2,2',2'',6'-terpyridylcobalt(III) into zirconium phosphate layers for biosensing applications. *Langmuir*, 2012, vol. 28, pp. 4447-4452.
3. Bermudez R.A., Colon Y., Tejada G.A., Colon J.L. Intercalation and photophysical characterization of 1-pyrenemethylamine in zirconium phosphate layered materials. *Langmuir*, 2005, vol. 21, pp. 890-895.
4. Bhambhani A., Kumar C.V. Enzyme-inorganic nanoporous materials: stabilization of proteins intercalated in β -zirconium(IV) phosphate by a denaturant. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, vol. 110, pp. 517-527.
5. Slipkan A.V., Kytova D.E., Shtemenko A.V. Sharuvati nanochastky zirconii hidrofosfatu yak forma upakovky dl'ya $trans-Re_2(RCOO)_2Cl_4$ [Layered zirconium phosphate nanoparticles as a form of packaging for the $trans-Re_2(RCOO)_2Cl_4$]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2016, vol. 3, pp. 21-25. (in Ukrainian).
6. 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.
7. 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, pp. 2830-2832.
8. Egorova D.E., Berzenina O.V., Stolyarenko V.G., Shtemenko A.V. Izuchenie protsessov hidroliza biyadernykh soedinenii reniya(III) razlichnykh strukturnykh tipov [Study of the processes of hydrolysis nuclear cluster rhenium(III) compounds of different structural types]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2008, vol. 1, pp. 27-31. (in Russian).
9. Troupand J.M., Clearfield A. Mechanism of ion exchange in zirconium phosphates. 20. Refinement of the crystal structure of alpha-zirconium phosphate. *Inorganic Chemistry*, 1977, vol. 16, pp. 3311-3314.
10. Shtemenko A.V., Stolyarenko V.G., Domasevich K.V. Stroenie i spektral'nye kharakteristiki soedineniya $(NH_4)_2[Re_2(HPO_4)_4 \cdot 2H_2O]$ [Structure and spectral characteristics of compound $(NH_4)_2[Re_2(HPO_4)_4 \cdot 2H_2O]$]. *Journal of Inorganic Chemistry*, 2006, vol. 51, no. 7, pp. 1092-1097. (in Russian).
11. Shtemenko A.V., Kotelnikova A.S., Bovykin B.A., Golovaneva I.F. Sintez i svoistva biyadernykh galogenkarboksylatov reniya(III) [Synthesis and properties of binuclear halogen-carboxylate rhenium(III)]. *Journal of Inorganic Chemistry*, 1986, vol. 31, no. 2, pp. 399-405. (in Russian).
12. Colon 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.
13. Rivera E.J., Figueroa C., Colon J.L., Grove L., Connick W.B. Room-temperature emission from platinum(II) complexes intercalated into zirconium phosphate-layered materials. *Inorganic Chemistry*, 2007, vol. 46, no. 21, pp. 8569-8576.
14. Poineau F., Sattelberger A.P., Conradson S.D., Czerwinski K.R. Octachloro- and octabromoditechnetate(III) and their rhenium(III) congeners. *Inorganic Chemistry*, 2008, vol. 47, no. 6, pp. 1991-1999.