

Вісник Дніпропетровського університету. Біологія. Екологія. – 2012. – Вип. 20, т. 1. – С. 139–145.
Visnyk of Dnipropetrovsk University. Biology. Ecology. – 2012. – Vol. 20, N 1. – P. 139–145.

УДК 544.075.8

Д. В. Щур¹, З. А. Матисіна², С. Ю. Загинайченко¹, Н. П. Боцьва², О. В. Єліна²

¹Інститут проблем матеріалознавства НАН України ім. І. М. Францевича

²Дніпропетровський національний університет ім. Олесь Гончара

ФУЛЕРЕНИ: ПЕРСПЕКТИВИ ПРАКТИЧНОГО ЗАСТОСУВАННЯ В МЕДИЦИНІ, БІОЛОГІЇ ТА ЕКОЛОГІЇ

Узагальнено результати власних досліджень і дані наукової літератури останнього десятиліття про властивості фулеренів і вуглецевих нанотрубок. Хімічна стабільність структури та низька токсичність фулеренів визначають їх застосування у медичній хімії, фармакології, косметології. Завдяки механічній міцності нанотрубки стали основою екологічно чистих конструкційних і захисних матеріалів. На основі фулериту C_{60} можна отримати матрицю, що дозволяє накопичувати до 7,7 мас. % водню з утворенням гідрофулериту $C_{60}H_{60}$. Застосування фулеренів для накопичення та збереження водню перспективне для розвитку екологічно чистої водневої енергетики.

Д. В. Щур¹, З. А. Матисіна², С. Ю. Загинайченко¹, Н. П. Боцьва², Е. В. Єліна²

¹Інститут проблем матеріалознавства НАН України ім. І. М. Францевича

²Дніпропетровський національний університет ім. Олесь Гончара

ФУЛЛЕРЕНЫ: ПЕРСПЕКТИВЫ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В МЕДИЦИНЕ, БИОЛОГИИ И ЭКОЛОГИИ

Обобщены результаты собственных исследований и данные научной литературы последнего десятилетия о свойствах фуллеренов и углеродных нанотрубок. Химическая стабильность структуры и низкая токсичность фуллеренов определяют их использование в медицинской химии, фармакологии, косметологии. Благодаря механической прочности нанотрубки стали основой экологически чистых конструкционных и защитных материалов. На основе фуллерита C_{60} можно получить матрицу, которая позволяет накапливать до 7,7 мас. % водорода с образованием гидрофуллерита $C_{60}H_{60}$. Использование фуллеренов для накопления и хранения водорода расширяет перспективы развития экологически чистой водородной энергетики.

D. V. Schur¹, Z. A. Matysina², S. Y. Zaginaichenko¹, N. P. Botsva², O. V. Elina²

¹Frantsevich Institute for Problems of Materials Science

²Oles' Honchar Dnipropetrovsk National University

FULLERENES: PROSPECTS OF USING IN MEDICINE, BIOLOGY AND ECOLOGY

Results of our own research and academic literature data on the properties of fullerenes and carbon nanotubes are analysed and summarized. Chemical stability of the structure and low toxicity of fullerenes determine their usage in medical chemistry, pharmacology and cosmetology. Due to its mechanical strength the nanotubes have become the basis of clean construction and barrier materials. It is shown that a matrix based on fullerit C_{60} can be obtained. It allows to store up to 7.7 wt. % hydrogen with formation of hydrofullerit $C_{60}H_{60}$. The usage of fullerenes for accumulation and storage of hydrogen enhances the prospects of clean hydrogen energy development.

Вступ

Фулерени – нова алотропна форма вуглецю, знайдена Г. Крото, Р. Керлом і Р. Смоллі у 1985 році. Відкриття, за яке вченим присуджена Нобелівська премія 1996 року, стало початком нового наукового напрямку – фулеренового матеріалознавства – та поштовхом до масштабних досліджень властивостей нових матеріалів і можливостей їх застосування у різних галузях науки, техніки та виробництва. Щороку у світі реєструється понад 100 патентів, видається багато книг і статей [2; 6–8; 11–13; 15; 38; 42; 45], у яких описано методи отримання, структуру та властивості фулеренів та їх похідних, напрями та переваги їх практичного застосування.

Припущення, що низка неідентифікованих смуг у спектрі оптичного поглинання та розсіювання міжзіркового пилу зумовлена саме фулеренами, дозволяє отримати додаткові відомості про еволюцію Всесвіту. Виявлення фулеренів у природних мінералах має велике значення для розвитку науки про Землю. Унікальні фізичні та хімічні властивості вуглецевих наноструктурних матеріалів відкривають принципово нові можливості їх застосування у медицині, фармакології, екології.

Дані, отримані у різних країнах різними дослідниками, є різномірними, дещо суперечливими. Аналіз і узагальнення результатів власних досліджень і даних наукової літератури останнього десятиліття про властивості фулеренів і вуглецевих нанотрубок, проведений у статті, дозволить чіткіше визначити перспективи застосування вуглецевих наноматеріалів.

Матеріал і методи досліджень

Фулерен – сферичний або сфероїдальний молекулярний комплекс із 60 та більше атомів вуглецю (рис. 1а, б, в). Сукупність таких комплексів може сформуватися в молекулярний кристал – фулерит із прямокутною кубічною (ПК), об'ємноцентрованою кубічною (ОЦК) або гранецентрованою кубічною (ГЦК) кристалічною ґраткою.

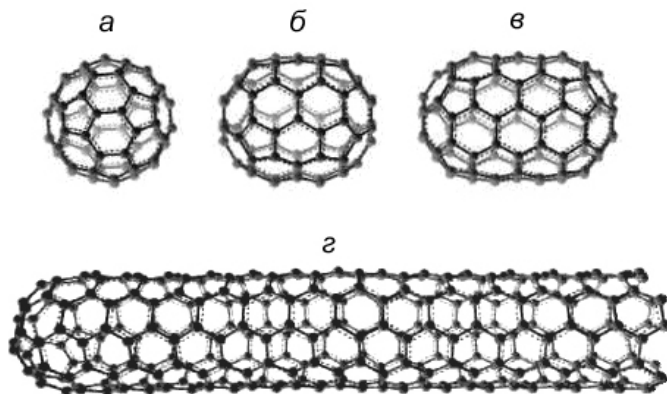


Рис. 1. Фулерени та вуглецева нанотрубка: а – C_{60} , б – C_{72} , в – C_{84} , г – вуглецева нанотрубка

Оболонка фулерена C_{60} складається з 12 п'ятикутних молекул з атомів вуглецю та 20 шестикутних порожнин, подібних міжвузлям в атомарному кристалі, в яких можуть розміщуватися, наприклад, атоми водню по три в кожній (рис. 2).

Зі збільшенням кількості атомів вуглецю у фулереновій молекулі збільшується одна з її осей, і у такому процесі фулерен може переформуватися на вуглецеву нанотрубку (рис. 1г). Довжина нанотрубки (1–50 мкм) може на порядки перевищувати діаметр (1–2 нм), кінці можуть бути як відкритими, так і закритими, а форма – як пря-

мою, так і вигнутою. Фулерени та нанотрубки формуються одно-, двох- або багато- стінними. Так, наприклад, у молекулі C_{560} може міститись молекула C_{240} , а в останній – фулерен C_{60} . Вуглецеві нанотрубки займають проміжне положення між фулереновою молекулою та графеном. Саме це зумовлює їх особливості [6–8; 15; 38; 42; 45].

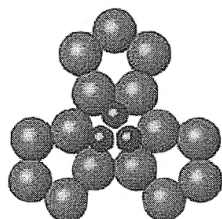


Рис. 2. Розташування трьох атомів гідрогену над шестигутною порожниною у молекулі фулерена

Зв'язок між атомами вуглецю у фулереновій молекулі здійснюється електронами. Залежно від термодинамічних умов зв'язок між одними і тими ж атомами вуглецю може бути одинарним або подвійним. При зміні зовнішніх умов (температура, тиск) у п'ятиатомній вуглецевій молекулі фулерена кількість одинарних і подвійних зв'язків може змінюватися (рис. 3). Це, у свою чергу, стимулює фазові переходи у фулериті: за низьких температур у п'ятиатомних молекулах існують два подвійні зв'язки, із таких фулеренів формується фулерит із ПК ґраткою; із підвищенням температури, коли у п'ятиатомній молекулі залишається один подвійний зв'язок, фулерени утворюють фулерит з ОЦК ґраткою; за достатньо високих температур усі зв'язки у п'ятиатомній молекулі стають одинарними, і фулерит набуває ГЦК структури.

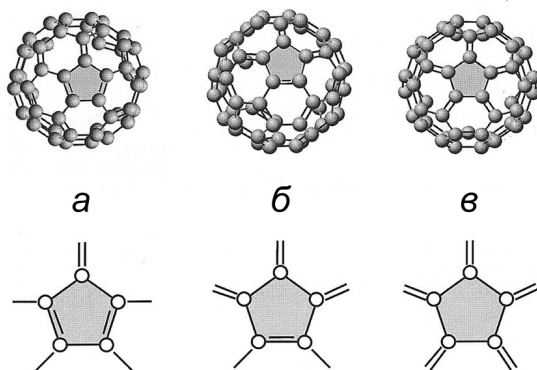


Рис. 3. Фулерени C_{60} із різною кількістю подвійних зв'язків у п'ятиатомних молекулах:
a – два подвійні зв'язки, *б* – один подвійний зв'язок, *в* – усі зв'язки одинарні

Фулерени та нанотрубки мають унікальні фізичні та хімічні властивості, які протягом останнього десятиліття інтенсивно вивчаються з метою розширення сфери практичного застосування даних матеріалів [2; 12; 14; 30; 43; 45].

Результати та їх обговорення

Хімічна стабільність структури та низька токсичність фулеренів, нанотрубок та їх похідних стимулюють роботи в галузі медичної хімії, фармакології, косметології та дозволяють перейти до нових технологій [17; 19; 24; 26; 29; 35–37; 44].

На основі фулеренів розробляються високоефективні сорбенти для стаціонарних захисних систем медичного призначення, сорбенти у біологічно активних середовищах, препарати – «пастки» для радіонуклідів, каталізatori реакцій за участю синглетного кисню, а також матеріали для ефективного діалізу, оксиметрії та фотодинамічної терапії. Окремо необхідно відзначити засоби швидкого виведення з організму отруйних речовин, зокрема у польових умовах [10; 25; 27; 28; 34; 41].

На базі фармацевтичних фірм США, Канади, Японії та Північної Кореї ще у 2000 році створено консорціум для розробки на основі фулеренів нових сполук із керованою фармакокінетикою для застосування у терапії. Знайдено умови синтезу антибактеріальних, антигрибкових і противірусних препаратів [20; 39].

Обговорюється ідея створення протиракових медичних препаратів на основі водорозчинних ендоедральних сполук фулеренів із радіоактивними ізотопами – молекул фулеренів, усередині яких розміщений один або більше атомів іншого елемента.

Застосування фулеренів і нанотрубок у медицині ускладнюється їх гідрофобністю. Однак їх функціоналізація з перетворенням на позитивно заряджений комплекс дозволяє керувати розчинністю у рідинах і створювати водорозчинні нетоксичні сполуки фулеренів, які можна вводити в організм людини та доставляти з кров'ю до органа, якому необхідний терапевтичний вплив. Приєднання до зарядженого комплексу аніонів *Cl*, *Br*, *I*, *CH₃COO*, *NO₃*, *SO₄*, *SO₃* та інших кислотних залишків неорганічних кислот надає комплексу гідрофільних властивостей. При необхідності розчинення нанотрубок в органічних розчинниках або збільшення розчинності фулеренів у них до створених електропозитивних комплексів приєднують *ClO₄*, *BF₄*, *PF₆*, *(CF₃SO₂)N* та інші іони. Однак функціоналізація та наступна модифікація як фулеренів, так і нанотрубок може зумовити втрату їх індивідуальних властивостей і створення нових сполук, які за хімічними властивостями відрізняються (інколи суттєво) від своїх попередників.

Одним із методів синтезу гідрофільних похідних фулерена для створення біологічно активних речовин для застосування у біології та медицині є введення гідроксильних груп і утворення фулеренолів або фулеронів, які містять до 26 груп *OH*, а також, імовірно, оксигенові містки, подібні до тих, які спостерігаються в оксидах. Такі сполуки добре розчиняються у воді [46].

Вода із вбудованими фулеренами нейтралізує вільні радикали, тобто є антиоксидантом, у багато разів ефективнішим за звичайні антиоксиданти, оскільки діє на весь організм. Завдяки значній концентрації вуглецю фулерени можуть функціонувати як стимулювальні антиоксиданти, які підтримують активність нейронів головного мозку, допомагають при лікуванні розсіяного склерозу [16; 18; 23; 40; 48].

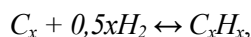
Установлено [1; 5], що здавна відомі лікувальні властивості мінералу шунгіту, аналога якого не існує, зумовлені наявністю у кристалі фулеренів. У Росії та Україні пробують застосовувати шунгітову воду при лікуванні захворювань шкіри та в косметології. У Японії фулеренові складові використовуються в косметології з 2005 року.

Унікальні механічні властивості вуглецевих наноматеріалів дозволяють на порядок збільшити термін використання протезів у травматології та ортопедії та поліпшити їх зносостійкість [3; 4].

За механічними властивостями нанотрубки вигідно відрізняються від інших вуглецевих матеріалів. Теоретичні розрахунки показують значну міцність на розрив і високе значення модуля Юнга – визначають і галузі застосування нанотрубок в екології [42]. Вуглецеві та полімерні волокна, модифіковані нанотрубками, є основою нових конструкційних і тканих матеріалів спеціального призначення: стрічок, полотен,

надмічних ниток тощо. Легкі радіозахисні та ущільнювальні матеріали на основі графітів, модифікованих фулеренами, використовуються при виготовленні засобів індивідуального захисту нового покоління, а також мікрозондів для забору проб. Високоєфективні каталізatori, покриття та захисні матеріали з підвищеною адгезією та вологозахисними властивостями на основі нанотрубок дозволяють зміцнити і стабілізувати полімери та перейти до низки екологічно чистих технологій у різних галузях хімічної промисловості [2; 8; 10; 28].

Актуальне для розвитку екологічно чистої енергетики застосування фулеренів для накопичення та збереження водню. Теоретично перспектива створення нових матеріалів уже обґрунтована та є оптимістичною [6; 9; 21; 22; 31–33; 47]. У разі розміщення над кожною шестикутною порожниною у фулерені C_{60} по три атоми водню (рис. 2) (що є повністю ймовірним) існує можливість на основі таких матеріалів отримати матрицю, що дозволить накопичувати до 7,7 мас. % водню з утворенням гідрофулериту $C_{60}H_{60}$. Розробка технології реверсивного та повного проведення реакції:



де $x = 60, 72, 84$, з урахуванням будови та властивостей системи дозволила б використати фулерени як системи накопичення водню у багатьох галузях техніки та технологій. Відсутність матеріалів такого класу стримує широке використання водню як палива та енергоносія.

Висновки

Аналіз даних наукової літератури останнього десятиліття показав суттєве розширення сфери практичного застосування фулеренів і нанотрубок.

Хімічна стабільність структури та низька токсичність фулеренів та їх похідних дозволили перейти до нових технологій у сфері медичної хімії, фармакології та косметології, створити на базі вуглецевих наноматеріалів високоєфективні сорбенти, стимулювальні антиоксиданти, а також противірусні та протиракові препарати.

Механічна міцність нанотрубок і волокон, модифікованих фулеренами, визначила застосування нових конструкційних матеріалів при виготовленні засобів індивідуального захисту, а захисні матеріали на основі фулеренів стали основою екологічно чистих технологій у хімічній промисловості.

Застосування фулеренів для накопичення та збереження водню розширює перспективи розвитку екологічно чистої водневої енергетики.

Поширення фулеренових матеріалів сьогодні дещо стримується їх високою вартістю, яка складається із трудомісткості отримання фулеренової суміші та виділення з неї окремих компонентів. Але перспективи вуглецевих наноматеріалів оптимістичні. Актуальним є завдання розробки технологій виготовлення фулеренових матеріалів із задалегідь визначеними властивостями.

Бібліографічні посилання

1. **Ветров С. И.** Шунгит – российский минерал здоровья / С. И. Ветров, Н. И. Ленкова, М. Е. Харчевников. – М. : Москва, 2010. – 47 с.
2. **Витязь П. А.** Фуллеренсодержащие структуры для практических приложений / П. А. Витязь, С. А. Жданок, Э. М. Шпилевский // Углеродные наноструктуры. – Минск : Ин-т тепло- и массообмена НАН Беларуси, 2006. – С. 3–15.
3. **Возможности** использования материалов с фуллереновым покрытием в эндопротезах суставов / В. В. Лашнева, Ю. Г. Ткаченко, Д. В. Щур, Л. А. Матвеева // Фуллерены и фуллеренопо-

добные структуры в конденсированных средах: Тез. докл. II Междунар. симпоз. – Минск : Технопринт, 2002. – С. 202–203.

4. **Износостойкость** фуллеренового покрытия C_{60} в модельной жидкости организма / В. В. Лашнева, В. А. Дубок, Ю. Г. Ткаченко, Л. А. Матвеева // Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов. – К. : АНУ, 2005. – С. 802–803.
5. **Калинин Ю. К.** Экологический потенциал шунгита // Шунгит и безопасность жизнедеятельности человека. Матер. I Всеросс. научно-практ. конф. – Петрозаводск, 2007. – С. 5–10.
6. **Матыгина З. А.** Водород и твердофазные превращения в металлах, сплавах и фуллеритах / З. А. Матыгина, Д. В. Щур. – Днепропетровск : Наука и образование, 2002. – 420 с.
7. **Матыгина З. А.** Углеродные наноматериалы и фазовые превращения в них / З. А. Матыгина, Д. А. Щур, С. Ю. Загинайченко. – Днепропетровск : Наука и образование, 2007. – 678 с.
8. **Нанонауки** и нанотехнологии: современные достижения, перспективы, проблемы и задачи развития / Н. А. Азаренков, В. Д. Орлов, Н. И. Слипченко и др. // Физическая инженерия поверхности. – 2005. – Т. 3, № 1–2. – С. 127–146.
9. **Тарасов Б. П.** Водородосодержащие углеродные наноструктуры: синтез и свойства / Б. П. Тарасов, Н. Г. Гольдшлегер, А. П. Моравский // Усп. химии. – 2001. – Т. 70, № 2. – С. 149–166.
10. **Фуллереновые** микрокристаллы как адсорбенты химических соединений / В. И. Березкин, И. В. Викторовский, А. Я. Вуль и др. // ФТП. – 2003. – Т. 37, вып. 7. – С. 802–810.
11. **Фуллерены** / Л. Н. Сидоров, М. А. Юровская и др. – М. : Экзамен, 2005. – 688 с.
12. **Фуллерены** – основа материалов будущего / В. И. Трефилов, Д. В. Щур, Б. П. Тарасов и др. – К. : АДФ, 2001. – 408 с.
13. **Шимановский Н. Л.** Нанотехнологии в современной фармакологии // Межд. мед. журн. – 2009. – Т. 15, № 1. – С. 131–135.
14. **Шпилевский Э. М.** Современные методы и технологии создания и обработки материалов / Э. М. Шпилевский, С. А. Жданок. – Минск : Экоперспектива, 2007. – Т. 1. – С. 9–16.
15. **Щур Д. В.** Наноструктурные модификации углерода / Д. В. Щур, Ю. М. Шульга, С. Ю. Загинайченко // Неорганическое материаловедение. Основы науки о материалах. – К. : Наукова думка, 2009. – С. 437–458.
16. **Andrievsky G. V.** Hydrated C_{60} fullerenes as versatile bio-antioxidants, which in biological systems regulate free-radical processes by the "wise" manner / G. V. Andrievsky, I. S. Burenin // Nano Conference. – St. Gallen, Switzerland, 2004. – Abs. 261.
17. **Andrievsky G. V.** Is C_{60} fullerene molecule toxic? / G. V. Andrievsky, V. K. Klochkov, L. I. Derevyanchenko // Full. Nanotub. Carb. Nanostruct. – 2005. – Vol. 13, N 4. – P. 363–376.
18. **Avdeev M. V.** Structural features of molecular-colloidal solutions of C_{60} fullerenes in water by small-angle neutron scattering / M. V. Avdeev, A. A. Khokhryakov, T. V. Tropin // Langmuir. – 2004. – Vol. 20. – P. 4363–4368.
19. **Biologically** effective fullerene (C_{60}) derivative with superoxide dismutase mimetic properties / S. S. Ali, J. I. Hardt, K. L. Quick et al. // Free Radical Biology and Medicine. – 2004. – Vol. 37, N 8. – P. 1191–1202.
20. **Bosi S.** Antimycobacterial activity of ionic fullerene derivatives / S. Bosi, T. Da Ros, S. Castaliano // Bioorg. Med. Chem. Lett. – 2000. – Vol. 10. – P. 1043–1045.
21. **Carbon** nanomaterials in clean energy hydrogen systems / B. Baranowski, S. Y. Zaginaichenko, D. V. Schur et al. – Netherlands, Dordrecht: Springer, 2008. – 907 p.
22. **Carbon** nanomaterials in clean energy hydrogen systems – II / S. Y. Zaginaichenko, D. V. Schur, V. V. Skorokhod et al. – Netherlands, Dordrecht: Springer, 2011. – 540 p.
23. **Carboxyfullerenes** as neuroprotective agents / L. L. Dugan, D. M. Turetsky, C. Du et al. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. – 1997. – Vol. 94. – P. 9434–9439.
24. **Comparative** pulmonary toxicity assessments of C_{60} water suspensions in rats: Few differences in fullerene toxicity *in vivo* in contrast to *in vitro* profiles / C. M. Sayes, A. A. Marchione, K. L. Reed et al. // Nano Lett. – 2007. – Vol. 7, N 8. – P. 2399–2406.
25. **Evaluation** of the fullerene compound DF-1 as a radiation protector / A. P. Brown, E. J. Chang, M. E. Urick et al. // Radiation Oncology. – 2010. – Vol. 5. – P. 34–37.

26. **Fullerene** derivatives: An attractive tool for biological applications / S. Bosi, T. Da Ros, G. Spalluto, M. Prato // *Eur. J. Med. Chem.* – 2003. – Vol. 38, N 11–12. – P. 913–923.
27. **Fullerene** nanomaterials inhibit the allergic response / J. J. Ryan, H. R. Bateman, A. Stover et al. // *J. Immunology.* – 2007. – Vol. 179. – P. 665–672.
28. **Fullerenes** as a new class of radioprotectors / H. S. Lin, T. S. Lin, R. S. Lai et al. // *Int. J. Radiat. Biol.* – 2001. – Vol. 77, N 2. – P. 235–239.
29. **Fullerenes** for applications in biology / P. Anikumar, F. Lu, L. Cao et al. // *Curr. Med. Chem.* – 2011. – Vol. 18, N 14. – P. 2045–2059.
30. **Fullerenes**: from carbon to nanomedicine / P. Chawla, V. Chawla, R. Maheshwari et al. // *Mini. Rev. Med. Chem.* – 2010. – Vol. 19, N 8. – P. 662–667.
31. **Hircher M.** Hydrogen storage in carbon nanotubes / M. Hircher, M. Becher // *J. Nanosci. Nanotechn.* – 2003. – Vol. 3, N 1/2. – P. 3–17.
32. **Hydrogen** in fullerites / D. V. Schur, B. P. Tarasov, Y. M. Shulga et al. // *Carbon.* – 2003. – Vol. 41, N 7. – P. 1331–1342.
33. **Hydrogen** materials science and chemistry of carbon nanomaterials / D. V. Schur, S. Y. Zaginai-chenko et al. – K. : AHEU, 2009. – 1168 p.
34. **In vivo** radioprotection by the fullerene nanoparticle DF-1 as assessed in a zebrafish model / B. Daroczi, G. Kari et al. // *Clin. Cancer. Res.* – 2006. – Vol. 12, N 3. – P. 7086–7091.
35. **Krokosz A.** Fullerene in biology // *Postepy Biochem.* – 2007. – Vol. 53, N 1. – P. 91–96.
36. **Lens M.** Recent progresses in application of fullerenes in cosmetics // *Recent Pat. Biotechnol.* – 2011. – Vol. 5, N 2. – P. 67–73.
37. **Medical** applications of fullerenes / R. Bakry, R. V. Vallant, M. Najamul-Haq et al. // *Int. J. Nano-medicine.* – 2007. – Vol. 2, N 4. – P. 639–649.
38. **Melinon P.** From small fullerenes to superlattices: Science and applications / P. Melinon, B. Masenelli. – Stanford : Pan Stanford Publishing, 2012. – 350 p.
39. **Piotrovsky L. B.** Fullerenes and viruses / L. B. Piotrovsky, O. I. Kiselev // *Full. Nanotub. Carb. Nanostruct.* – 2004. – Vol. 12, N 1–2. – P. 397–403.
40. **Reversal** of axonal loss and disability in a mouse model of progressive multiple sclerosis / A. S. Basso, D. Frenkel, F. J. Quitana et al. // *J. Clin. Invest.* – 2008. – Vol. 118, N 4. – P. 1532–1543.
41. **Safety** evaluation of highly purified fullerenes (HPFs) based on screening of eye and skin damage / H. Aoshima, Y. Saitoh, S. Ito et al. // *J. Toxicol. Sci.* – 2009. – Vol. 34, N 5. – P. 555–562.
42. **Saito R.** Physical properties of carbon nanotubes / R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus. – London : Imperial College Press, 2009. – 258 p.
43. **Synthesis**, structure and biological activity of nitroxide malonate mechanofullerenes / A.T. Gubaidullin, I. I. Faingold et al. // *Org. Biomol. Chem.* – 2007. – Vol. 5. – P. 976–981.
44. **Tagmatarchis N.** Fullerenes in medical chemistry and their biological applications / N. Tagmatarchis, H. Shinohara // *Mini. Rev. Med. Chem.* – 2001. – Vol. 1, N 4. – P. 339–348.
45. **Tagmatarchis N.** Advances in carbon nanomaterials: Science and applications. – Stanford : Pan Stanford Publishing, 2011. – 400 p.
46. **Tissue-protective** effects of fullereneol $C_{60}(OH)_{24}$ and amifostine in irradiated rats / S. Trajkovic, S. Dobric, V. Jacevic et al. // *Colloids Surf. Biointerfaces.* – 2007. – Vol. 58, N 1. – P. 39–43.
47. **The prospects** using of carbon nanomaterials as hydrogen storage systems / D. V. Schur, S. Y. Zaginai-chenko, Y. M. Shul'ga et al. // *Int. J. of Hydrogen Energy.* – 2002. – Vol. 27. – P. 1063–1069.
48. **Weiner H. L.** A shift from adaptive to innate immunity: A potential mechanism of disease progression in multiple sclerosis // *J. Neurology.* – 2008. – Vol. 255, Suppl. 1. – P. 3–11.

Надійшла до редакції 12.02.2012