

PACS numbers: 61.48.De, 81.05.ub, 81.07.De, 81.16.Fg, 82.70.Dd, 87.85.Qr, 87.85.Rs

Фізико-хімічні властивості вуглецевих наноструктур для біотехнологій

М. В. Маніло, І. А. Ар'єв*, Г. С. Литвинов

*Національний технічний університет України «КПІ»,
просп. Перемоги, 37,
03056 Київ, Україна
*Інститут біоколоїдної хімії ім. Ф. Д. Овчаренка,
бульв. Акад. Вернадського, 42,
03142 Київ, Україна*

У статті узагальнено результати досліджень фундаментальних фізико-хімічних властивостей вуглецевих наноструктур. Проаналізовано основні способи функціоналізації поверхні вуглецевих нанотрубок, актуальні для медичної фармакохімії та біотехнології.

В статье обобщены результаты исследований фундаментальных физико-химических свойств углеродных наноструктур. Проанализированы основные методы функционализации поверхности нанотрубок в целях медицинской фармакохимии и биотехнологии.

Results of investigations of fundamental physical and chemical properties of carbon nanostructures are summarized. Basic methods of functionalization of carbon-nanotubes surface, which are topical for medical pharmacology and biotechnology, are analysed.

Ключові слова: вуглецеві наноструктури, функціоналізація, біотехнологія.

(Отримано 13 червня 2011 р.; після доопрацювання — 1 серпня 2011 р.)

1. ВСТУП

Для теоретичної та прикладної молекулярної біології і біотехнології експерименти та інтерпретації результатів досліджень і використань біонаноструктур фактично розпочалися з моменту визначення ультрамікроскопічних розмірів вірусу тютюнової мозаїки Д. Й. Івановським, просторово-морфологічних електронно-мікроскопічних досліджень фітовірусів [1] та праць щодо збирання і самозбирання

елементарних біологічних структур (див., наприклад, [2]). Поряд з цим довгий час існувала певна програма в галузі розвитку теорії, експерименту і практичних застосувань неорганічних, зокрема, вуглецевих наноматеріалів, яка почала активно заповнюватися працями останніх десятиліть, починаючи з експериментів Керла, Крото і Смоллі [3] (Нобелівська премія з хемії за 1996 р.). Уже з перших досліджень властивостей вуглецевих наноструктур виявилось, що їм притаманні особливості, які хоча й передбачалися в загальних теоріях щодо фундаментальних характеристик об'єктів нанометрового розміру, але їх явне спостереження та вивчення стало можливим у повному обсязі тільки в останні десятиліття.

На сьогодні кількість праць щодо фізико-хемічних властивостей та біологічних ефектів вуглецевих нанорурок (ВНР) наближається до декількох тисяч і невпинно зростає. Досить детально вивчено механічні, електричні, термодинамічні, хемічні та інші властивості ВНР (див., наприклад, [4–31]). Разом з тим майже відсутні роботи, зокрема, оглядові, в яких розглянуто біологічні та біотехнологічні аспекти використання наноматеріалів.

Відомо, що ВНР мають нетривіальні фізико-хемічні властивості, які важко очікувати від нанометрових об'єктів іншої природи [4]. Так, завдяки надзвичайно високій електро- і теплопровідності, а також хемічній, термічній та механічній стабільності, ВНР розглядаються як один з найбільш перспективних елементів наноелектроніки [5]. Залежно від індексів хіральності ВНР може мати або металеві, або напівпровідникові властивості, а ширина забороненої зони такої напівпровідникової ВНР залежить не лише від її хіральності, але також і від діаметра [6]. На жаль, параметри ВНР, що синтезуються стандартними методами [14], характеризуються значним розкидом і мають високу концентрацію структурних дефектів, які впливають на електронні властивості ВНР. Поряд зі структурними дефектами, атомову і електронну структуру ВНР змінюють також молекули адсорбатів (молекул та радикалів, приєднаних до зовнішньої стінки ВНР). Порушення ідеальності структури ВНР залежать не лише від методи синтези, а й від льокальних значень параметрів, які визначають умови вирощування ВНР. До таких параметрів відносяться температура, швидкість та напрямок газового потоку, величина та напрямок електричного поля і т.п. Ще одна причина повільності впровадження ВНР в області прикладного використання пов'язана з високою вартістю одержання чистих зразків ВНР [5]. Для біотехнології найважливішими напрямками використання ВНР є виготовлення вакцин, транспортування лікарських засобів і генів та імуностимулювання.

Метою даної статті була узагальнена аналіза літературних джерел щодо властивостей вуглецевих нанорурок і метод функціоналізації їх поверхні біоматеріалами для подальшого біотехнологічного використання.

2. ПРОСТОРОВО-МОРФОЛОГІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Просторово-морфологічні характеристики вуглецевих наноструктур значною мірою визначають інші властивості цих об'єктів, зокрема, хемічні та біологічні. Тому просторово-морфологічні характеристики вуглецевих нанорурок досліджено досить детально [6, 7]. Зокрема, відомо, що ідеальна ВНР представляє собою згорнуту в циліндер графітову поверхню (поверхню, яка складається з правильних шестикутників), у вершинах якої розміщено атоми вуглецю [6]. Подібне згортання потребує витрати енергії, яка визначається радіусом ВНР (для нанорурок з радіусом 0,6–0,8 нм складає приблизно 0,05 еВ [8]) і залежить від кута орієнтації графітової площини відносно вісі ВНР [6, 8]. Кут орієнтації θ задає хіральність ВНР, яка визначає, зокрема, її хемічну стабільність та електричні характеристики. На рисунку 1 показана частина графітової площини і відмічені можливі напрямки її згортання. Хіральність ВНР визначається набором символів (m, n) , що вказують на координати шестикутника, який в результаті згортання площини співпав би з шестикутником, що знаходиться на початку координат [6].

Індекси хіральності ОВНР (m, n) визначають її діаметер D :

$$D = \sqrt{m^2 + n^2 + mn} \frac{\sqrt{3}d_0}{\pi}, \quad (1)$$

де $d_0 = 0,142$ нм — віддаль між сусідніми атомами вуглецю в графітовій площині. Зв'язок між індексами хіральності (m, n) та кутом θ має наступний вигляд:

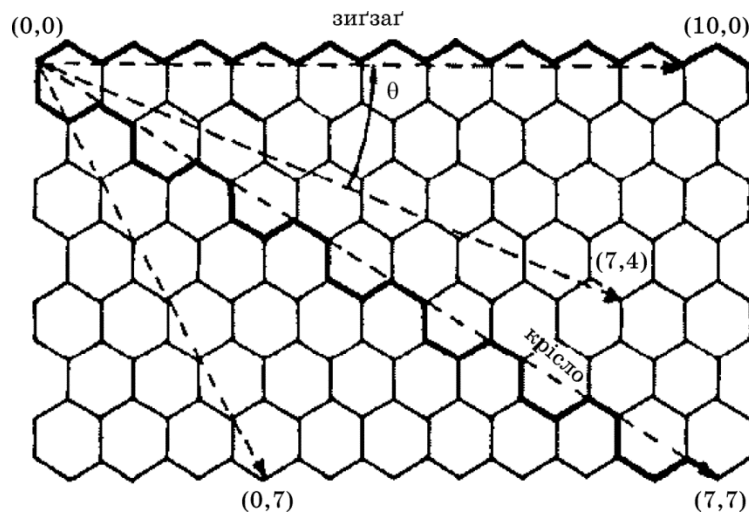


Рис. 1. Розгорнута поверхня ВНР [15].

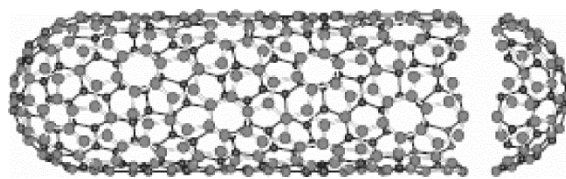


Рис. 2. Структура ОВНР, яка утворюється при згортанні під кутом $\theta = 0$ [16].

$$\sin \theta = \frac{\sqrt{3}m}{2\sqrt{m^2 + n^2 + mn}}.$$

Серед можливих напрямків згортання ВНР особливий інтерес становлять ті напрямки, для яких поєднання шестикутника (m, n) з початком координат не викликає спотворень структури цього шестикутника. Таким напрямкам відповідають кути $\theta = 0$ (структура крісло) та $\theta = 30^\circ$ (структура зигзаг). Структуру одношарової ВНР, яка відповідає конфігурації зигзаг, представлено на рис. 2 [16]. Одержані згортанням рурки є ахіральними, оскільки в них вузли сітки утворюють паралельні до вісі лінії $\{(n, n)\}$ чи замкнуті паралельні кільця, перпендикулярні до вісі $\{(m, 0)$ та $(0, n)\}$ [15].

БВНР відрізняються від одношарових значно більшою різноманітністю форм і конфігурацій. Різноманітність структур з'являється як у повздовжньому, так і в поперечному напрямку. Можливі варіанти поперечної структури БВНР показано на рис. 3. Структура циліндричного типу (рис. 3, а) є сукупністю вкладених одна в одну одношарових циліндричних НТ; інший різновид — сукупність вкладених одна в одну призм (рис. 3, б), а наступний нагадує сувій (рис. 3, в) [6].

Для БВНР характерною є наявність дефектів двох типів: часткова відсутність одного з шарів НТ чи наявність у поверхні, що пере-

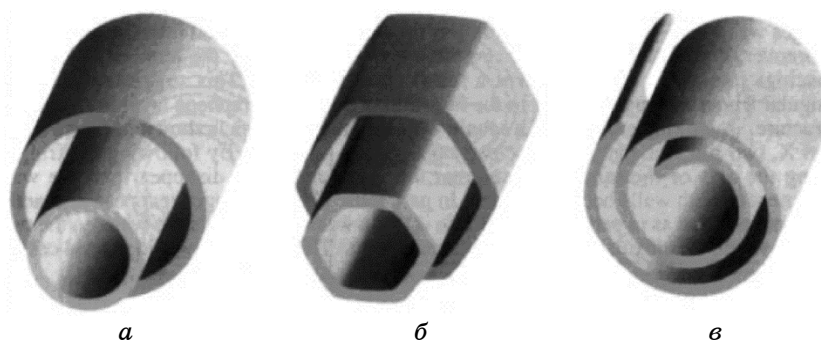


Рис. 3. Моделі найбільш розповсюджених структур БВНР: циліндрична (а), коаксіальні шестигранні призми (б), сувій (в) [17].

важно складається з правильних шестикутників, деякої кількості п'яти- чи семикутників [18]. Наявність таких дефектів у структурі БВНР зумовлює варіації їх сорбційних властивостей, які при біомедичному використанні ВНР визначають кількість лікарської речовини, що транспортується.

3. ХЕМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОРУРОК

Можливість біологічних та біотехнологічних застосувань наноматеріалів визначається їх хемічними властивостями, які, в свою чергу, залежать від просторово-морфологічних характеристик цих матеріалів (див. розд. 2). Так, ВНР є нерозчинними у всіх органічних та водних розчинниках, що завдає суттєвих перешкод при їх біотехнологічному використанні. Вони можуть бути дисперговані в деяких розчинниках ультразвуком, але одразу після припинення оброблення вони осідають. З іншої сторони вуглецеві нанорурки здатні взаємодіяти з широким класом сполук, що розширює межі їх використання. Наприклад, внаслідок деяких хемічних реакцій ВНР стають більш розчинними та можуть бути інтегрованими в неорганічні, органічні та біологічні системи.

Основними методами модифікації цих квазіодновимірних структур є: (а) ковалентне приєднання хемічних груп за рахунок реакції на π -кон'югованому кістяку ВНР; (б) нековалентна адсорбція чи вкраплення багатьох функціональних молекул та (в) ендоедрального заповнення їх внутрішньої порожнини [13].

Метода ковалентного приєднання містить два типи підходів щодо функціоналізації ВНР: перший передбачає укорочення та окиснення нанорурки задля забезпечення визначеної кількості карбоксильних груп для подальшого функціонування; а інший підхід — пряме приєднання деяких сполук до зовнішньої поверхні нанорурки, які сприяють відштовхуванню між одиничними нанорурками і тим самим полегшують їх диспергування в розчиннику [32].

1. Галогенування бокової стінки ВНР. ВНР, одержані методами електродугового розряду чи лазерної абляції [14], флюорували за кімнатної температури та 600°C (рис. 4) [33–35]. Найкращі результати подібної реакції спостерігалися в діапазоні температур 150–400°C [35], оскільки при більш високих температурах відбувається суттєве руйнування графітової структури.

Повідомлялося, що флюоровані нанорурки є помірно розчинними ($\cong 1$ мг/мл) в спиртових розчинниках [13].

Крім цього, встановлено, що деякі діаміни чи діоли можуть взаємодіяти з флюоронанорурками за механізмом нуклеофільного заміщення (рис. 4). Одержані таким чином аміноалкільні вуглецеві нанорурки є розчинними в розведених кислотах та воді і можуть в подальшому використовуватись у біології.

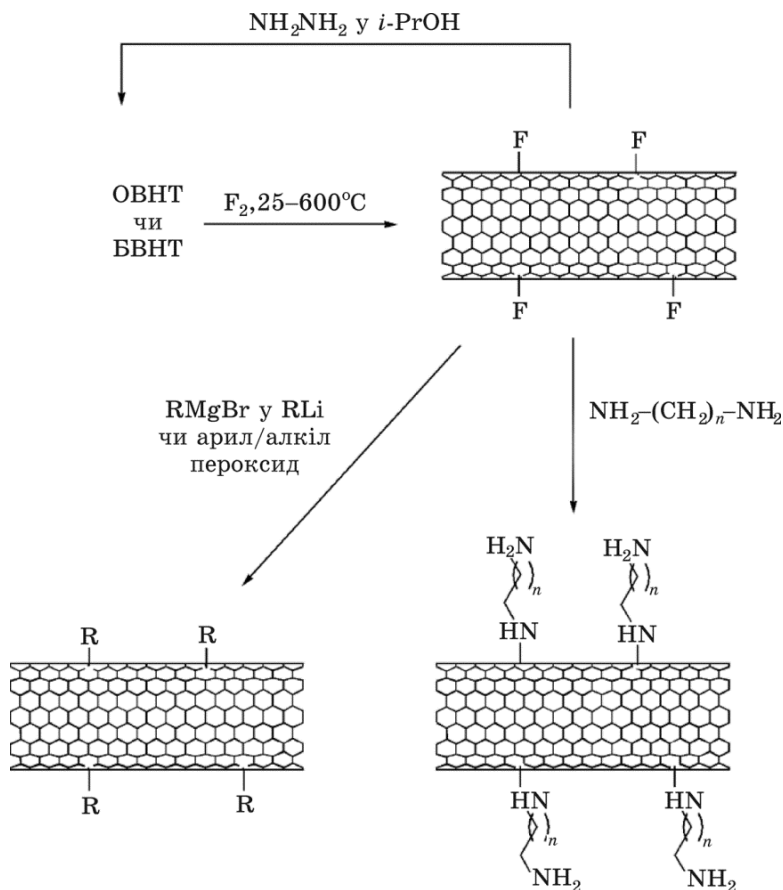


Рис. 4. Схема реакції флюорування нанорірок з подальшою функціоналізацією поверхні [26].

Хлорування та бромовання ВНР здійснюється за рахунок електрохімії. Електрохімічне окиснення деякими розчинами неорганічних солей призводить до появи галогенів у графітовій структурі. Модифікований матеріал є розчинним у полярних розчинниках, а вуглецеві забруднення є нерозчинними [13], що сприяє додатковому очищенню ВНР.

2. Гідрування. Гідрогенізовані ВНР можуть бути одержані відновленням початкових ВНР літієм та сумішшю метанолу і розчину аміаку, жеврійним розрядом або протонним бомбардуванням [13].

3. Циклоприседнання. При нуклеофільному приседнанні карбенів 1:1 цвітерйонний продукт формується частіше, ніж сполука з циклопропаном (рис. 5, а).

При термічній функціоналізації ВНР нітридами (рис. 5, б) на початковій стадії виконується температурне оброблення органічного

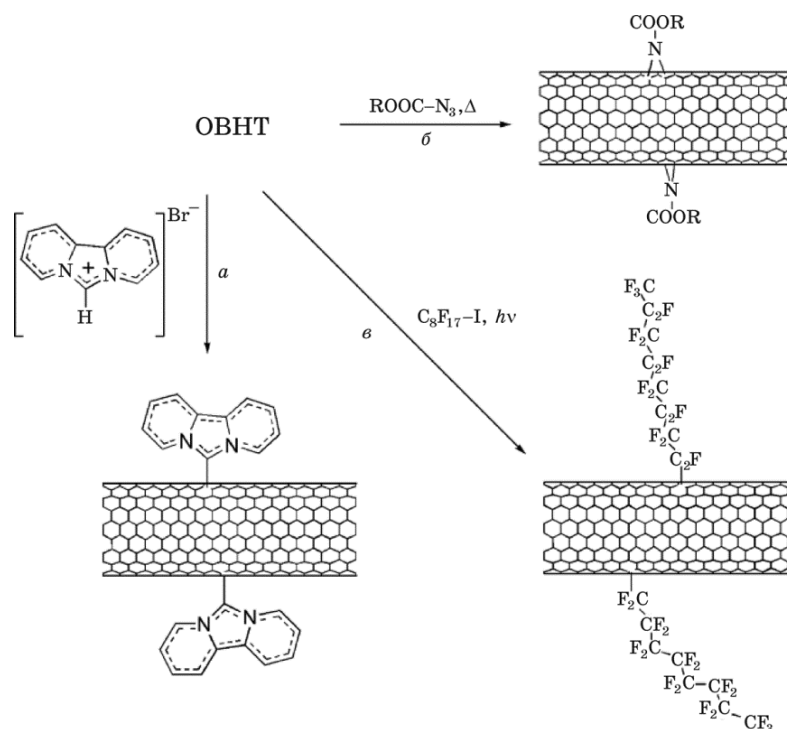


Рис. 5. Реакції циклоприєднання: приєднання карбену (а), функціоналізація за рахунок нітрідів (б), світлоіндуковане приєднання флюоралкільних радикалів (в) [13].

азиду з подальшим його приєднанням [36]. Подібними методами можна приєднувати велику кількість функціонально активних груп, наприклад, алкільних ланцюгів (рис. 5, в), залишків ароматичних сполук [37], дендримерів, макроциклічних етерів і олігоетиленгліколевих залишків до ВНР, що призведе до зростання їх розчинності (1,2 мг/мл) в диметилсульфоксиді [38] чи 1,2-дихлорбензолі [38, 39].

Крім цього, можлива, так звана, «зелена хемічна функціоналізація» (безпечна для навколишнього середовища), що протікає за декілька хвилин при кімнатній температурі за наявності йонних рідин та K_2CO_3 (рис. 6) [40, 41].

Особливої уваги заслуговують ВНР функціоналізовані амінокислотами (рис. 7), що є стабільними завдяки ковалентній іммобілізації молекул чи формуванню комплексів на основі взаємодії зарядів, за рахунок свого подальшого використання в медичній хемії, зокрема, для виготовлення вакцин [42, 43] і доставки лікарських засобів [44], транспортування генів [45] та імуностимулювання [43].

4. Приєднання радикалів. При моделюванні взаємодії ВНР з вуг-

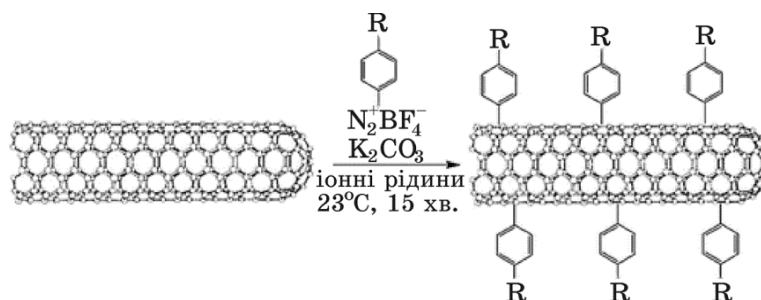


Рис. 6. Схема виконання «зеленої хемічної функціоналізації» [40].

лецевими радикалами виявили високу вірогідність їх зв'язування зі стінками ВНР. Приклад такої ковалентної функціоналізації бокової стінки ВНР за допомогою солей діазонію представлено на рис. 8 [46, 47].

Особливої уваги заслуговує електрохімічна модифікація ВНР аміногрупами для подальшого селективного зв'язування з тіоломодифікованою ДНК [13].

5. Електрофільне приєднання. Повідомлялося [48] про електрофільне приєднання хлороформу до ВНР при наявності Льюїсових кислот за рахунок кислотної гідролізи. Подальша етерифікація гідроксильних груп на поверхні нанорурок призвела до зростання їх

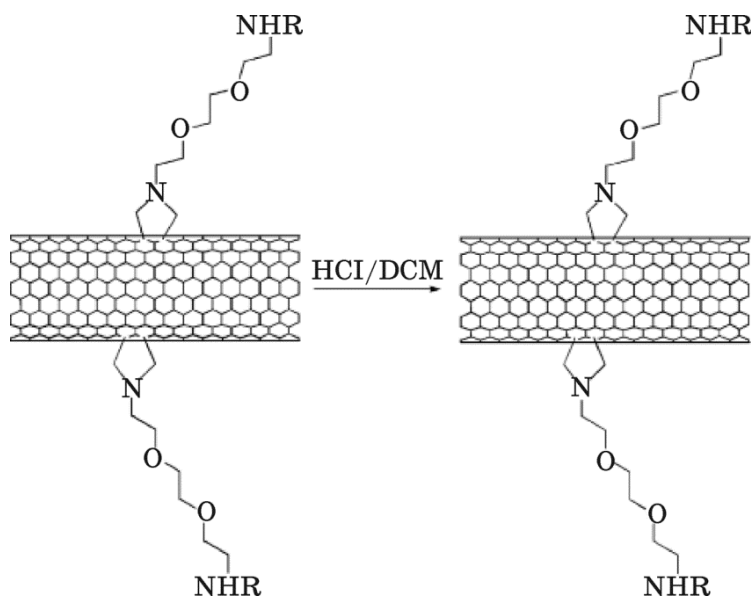


Рис. 7. Одержання водорозчинних амоній модифікованих нанорурок, що в подальшому використовуються для доставки біомолекул [26].

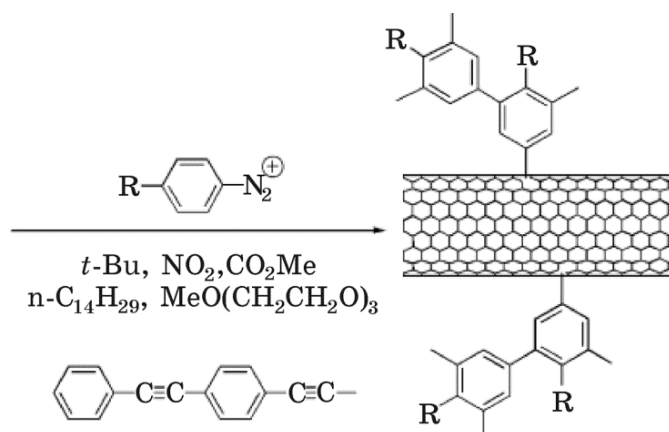


Рис. 8. Схема функціоналізації ВНР за рахунок відновлення солей арил діазонію [46].

розчинності та дозволила виконати спектроскопічне дослідження матеріалу.

Метода нековалентного зв'язування: нековалентна функціоналізація ВНР привертає увагу за рахунок можливого приєднання хемічних сполук без впливу на електронну структуру рурок. Нековалентна взаємодія полягає в наявності Ван дер Ваальсових сил, гідрофобної чи π - π взаємодій і контролюється термодинамікою [13, 32].

Нанорурки можуть взаємодіяти з біомолекулями без утворення ковалентних сполук [13], але їх комплексування з біотехнологічними системами для формування функціонально активних сполук є відносно новою та мало вивченою областю досліджень [43, 49]. Відомі дані щодо функціоналізації нанорурок:

(а) білковими молекулями [44] з молекулярною вагою до 80 кДа [49], що мають високу спорідненість до графітової сітки та адсорбуються лише на зовнішніх стінках нанорурок; так, наприклад:

— бичим сиворотковим альбуміном, цитохромом *c* [49] та кінським селезінковим ферітином [50] без втрати активності білковими молекулями [49];

— металовмісними білками [51];

— стрептавідином (білком, що використовується при антираковій терапії) за рахунок взаємодії між графітовою поверхнею нанорурки і гідрофобними доменами біомолекул [52] чи навіть через взаємодію з переносом заряду [53], а попереднє ковалентне приєднання біотину до карбоксильних груп окисненої нанорурки підвищує спорідненість останньої до стрептавідину та покращує його проникність до клітини [54]; для запобігання неспецифічній сорбції стрептавідину ВНР вкривають сумішню «поверхнево-активна речовина (наприклад, активований сукцинімідиловий естер [55])—

полімер [56]» (наприклад, сумішшю Тритон–ПЕГ [56]); виявили, що кон'югати ОВНР–стрептавідин виявляють дозозалежну цитотоксичність та потрапляють у клітини (на прикладі людських клітин лейкоцитозних промієлоцитів та Т-клітин) завдяки ендоцитозу [54];

— моноклональними специфічними антитілами, приєднаними до фулерену [57]; зв'язувальна місткість антитіл базується на кількості гідрофобних амінокислот; наявність пептидних послідовностей багатих на залишки триптофану, гістидину, фенілаланіну та тирозину відіграє важливу роль при розчиненні ВНР у воді [58]; такі пептиди є еластичними, що дозволяє їм обгортати рурки, а гідрофобна частина пептидного ланцюга діє як симетричний детергент;

— полі-L-лізином (полімер, що сприяє адгезії клітин) [59, 60];

(б) синтетичними одноланцюговими ліпідами [61]; крім цього, ліпідна мембрана зазвичай знаходиться у течному стані, і її рухливість досі описується звичайним дифузійним моделем [62];

(в) нуклеїновими кислотами [44]:

— ковалентним зв'язуванням з ланцюгом ДНК; одержані композиції можуть селективно гібридизуватися з комплементарними послідовностями олігонуклеотидів [63–77]; було показано [78], що нанорурки, вкриті білками, можуть розміщуватись на ДНК платформі за рахунок механізму пізнавання біотин-стрептавідинової взаємодії;

— нековалентною взаємодією між ДНК і ВНР [74, 79–81]; існують результати, які підтверджують сильну π - π -взаємодію між ланцюгами ДНК і ВНР з формуванням стабільних гібридів, що добре розчиняються у воді [82–85]; додавання до таких комплексів гуаніну та тиміну робить можливим не лише відділення нанорурок з металевими властивостями від нанорурок з напівпровідними властивостями, але також дозволяє виконувати сепарацію за величиною діаметра за рахунок йоннообмінної хроматографії [82];

(г) вуглеводневими макромолекулами:

— арабіногалактанним полісахаридом, який може ефективно розділяти джгути нанорурок за рахунок неспецифічної фізичної адсорбції [86];

— крохмалем чи його компонентом амілазою [87]; виявили, що ВНР нерозчинні у водному розчині крохмалю, але розчинні в йодиді крохмалю, тобто реорганізація амілази в спіральну конформацію завдяки комплексоутворенню з йодом є критичним для проникності одиничної нанорурки до порожнини спіралі; при дослідженні продуктів гідролізи виявили, що нанорурки осаджуються разом з полісахаридними ланцюгами [88]; інші дослідники [89] вивчали вплив гомологів амілази (пулулану та карбоксиметил амілази) на розчинність ВНР, яка виявилася меншою, ніж для амілази, і стверджують, що наявність спіральної конформації амілази не є обов'язковою для інкапсулювання нанорурки;

— циклодекстринами [90], що не лише покращує розчинність, але і відділяє нанорурки різного діаметра;

(*д*) нуклеозидами і нуклеотидами; відомі дані з функціоналізації поверхні ВНР сполуками ряду аденозин–аденозинмонофосфат–аденозинтрифосфат; показано, що при мономолекулярній адсорбції реалізовувалося нещільне пакування молекул адсорбату на поверхні нанорурок, і щільність пакування зростала зі збільшенням кількості фосфатних груп у складі молекул цього ряду [91];

(*е*) пігментами; декорування графітової поверхні подібними сполуками відбувається завдяки π - π взаємодіям чи хемосорбції на карбоксильно-пошкоджених сайтах нанорурок [13];

— фталоціанінами [92–94]; фталоціаніни є світлочутливими завдяки фотоіндукованому переносу заряду від молекули барвника до карбонової рурки;

— порфірини [95–101] за рахунок нековалентної адсорбції на ВНР полегшують їх розчинність в органічних розчинниках [102–104] чи водних середовищах [98, 100, 105, 106];

— барвники феназінового і тіонінового типу [107, 108];

(*ж*) лікарськими засобами [44]; так, наприклад, функціоналізація ВНР здійснюється амфотерицином В — антибіотиком, що використовується при лікуванні хронічних грибкових інфекцій, спричинених грибами родів *Candida parapsilosis*, *C. albicans* та *Cryptococcus neoformans*, але є досить токсичним для клітин ссавців; функціоналізація поверхні ВНР цим антибіотиком призводить до зменшення токсичності та зростання фунгіцидної активності препарату [109];

(*з*) поверхнево-активними речовинами (ПАР) [32]; виконуються дослідження по використанню аніонних, катіонних та нейонних сурфактантів задля диспергування нанорурок; так, наприклад, додецил сульфат натрію та Тритон Х–100 використовуються для одержання стабільної суспензії ВНР концентрацією 0,1 і 0,5 мг/мл відповідно протягом тижня [110]; додецил бензил сульфонат натрію утворює стабільну суспензію вкритих ПАР одиничних нанорурок концентрацією до 10 мг/мл протягом місяця [56]; взаємодія ПАР з ВНР здійснюється за рахунок π - π -стекингу довгих ланцюгів та ароматичних кілець відповідно; зростання молекулярної маси ПАР чи полімерів призводить до покращення солюбілізації ВНР завдяки стеричній стабілізації кон'югатів ВНР–ПАР/полімер, що перешкоджає агрегації [111].

Необхідно відмітити, що більшість ПАР є токсичними для біологічних систем, і тому їх використання для функціоналізації поверхні та покращення розчинності ВНР призводить до звуження діапазону використання останніх.

Кількість робіт по дослідженню взаємодії між вуглецевими нанорурками і біологічними зразками досі незначна. У роботі [49] показано, що окиснені ВНР формують комплекс з білками за рахунок

електростатичних взаємодій і можуть використовуватися в якості переносника молекул. Білки потрапляли в клітину завдяки ендоситозу та виявляли свою біологічну активність після вивільнення з ендосом. Також повідомляють [112] про використання широкого спектру немодифікованих багат шарових ВНР як субстрату для вирощування нейронів. Продовженням даного дослідження є можливість використання ВНР для протезування нейронів [113]. Оскільки ВНР не біодеградовані, то їх можна використовувати як імплантати тоді, коли виникає необхідність довготривалого зовнішньоклітинного молекулярного стимулювання, тобто при регенерації спинного мозку чи після черепномозкової травми. Крім цього, робота [114] по використанню нанокомпозитів «полімолочна кислота–вуглецеві нанорурки» для електричної стимуляції клітин (наприклад, стимуляції функцій остеобластів, що відповідають за органічні та неорганічні складові кісток) одержала продовження в оцінюванні впливу ВНР-вмісних композитів на відновлення хрящової тканини та *in vitro* проліферація хондроцитів. У роботах [115, 116] увага зосереджена на дослідженні можливого використання багато- та одношарових ВНР в якості платформи для тканинної інженерії. Їх потенційне використання в даній області науки підтверджено швидким ростом, розповсюдженням та адгезією мишиних фібробластів. Було показано, що значні кількості ОВНР можуть захоплюватися макрофагами без жодної токсичної дії.

Ендоедральне наповнення. При дослідженні ВНР особлива увага приділяється можливості заповнення внутрішньої порожнини різними елементами [117] для вивчення властивостей нановолокон чи ефективного зберігання рідкого палива. Повідомляють [118–123] про заповнення БВНР, синтезованих шляхом електродугового розряду, рідинами з величиною поверхневого натягу менше $180 \text{ мН}\cdot\text{м}^{-1}$, що змочують їх внутрішню місткість від відкритого кінця при атмосферному тиску [120].

Інкапсулювання біомолекул. Багат шарові нанорурки діаметром 2–10 нм з відкритими кінцями можуть вміщувати біомолекули подібного розміру. Було показано, що у внутрішню порожнину рурок можуть проникати ДНК [124] та невеликі білкові молекули (наприкладі лактамази) [125] без конформаційних змін і втрати каталітичної активності [13].

4. ВИСНОВКИ

З моменту відкриття вуглецевих наноструктур досить детально досліджено фундаментальні фізичні властивості, зокрема, просторово-морфологічні, електричні, магнетні, оптичні та ін. властивості. Найкраще досліджено просторову структуру і залежні від неї механічні та електричні властивості, що лягли в основу нового типу

пристроїв наноелектроніки. Цілком природно, що просторово-морфологічні характеристики визначають всі інші характеристики нанорозмірних об'єктів, включаючи біологічні. Відсутні дослідження гідродинамічних властивостей, зокрема, у фізіологічних середовищах, які є актуальними для біотехнології та медицини. Досить непогано вивчено хемічні властивості, що використовуються для подальшої функціоналізації поверхні вуглецевих нанотрурок, необхідної для транспортування та зберігання біологічно-активних речовин. Найбільш детально досліджено методу ковалентної функціоналізації вуглецевих наноструктур з неорганічними та органічними сполуками, а нековалентне зв'язування та фізико-хімічні закономірності ендоедрального наповнення біологічними речовинами потребує подальшого розвитку.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. А. Гиббс, Б. Харрисон, *Основы вирусологии растений* (Москва: Мир: 1978).
2. Б. Ф. Поглазов, *Закономерности сборки элементарных биологических структур* (Москва: Наука: 1975).
3. http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1996/
4. А. В. Елецкий, *Соросовский образовательный журнал*, № 4: 86 (1999).
5. V. N. Rorov, *Materials Science and Engineering*, **R43**: 61 (2004).
6. А. В. Елецкий, *УФН*, **174**, № 11: 1191 (2004).
7. А. В. Елецкий, *УФН*, **167**, № 9: 945 (1997).
8. А. В. Елецкий, *УФН*, **177**, № 3: 233 (2007).
9. А. В. Елецкий, *УФН*, **172**, № 4: 401 (2002).
10. В. Ф. Литвиненко, *Наноструктурное материаловедение*, № 1: 33 (2008).
11. Л. Л. Кондратенко, О. В. Михайленко, Ю. І. Прилуцький, Т. М. Радченко, В. А. Татаренко, *Успехи физики металлов*, **11**, № 3: 369 (2010).
12. А. И. Воробьева, *УФН*, **180**, № 3: 265 (2010).
13. D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco et al., *Chem. Rev.*, **106**: 1105 (2006).
14. М. В. Маніло, І. А. Ар'єв, Г. С. Литвинов, *Наукові вісті НТУУ «КПІ»*, № 3: 61 (2011).
15. С. В. Мищенко, А. Г. Ткачев, *Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение* (Москва: Машиностроение: 2008).
16. T. W. Odom, J.-L. Huang, P. Kim et al., *J. Phys. Chem. B*, **104**, No. 12: 2793 (2000).
17. D. Bernaerts, *Physics and Chemistry of Fullerenes and Derivatives* (Singapore: World Scientific: 1995), p. 551.
18. D. N. Weldon, W. J. Blau, and H. W. Zandbergen, *Chem. Phys. Lett.*, **241**: 365 (2005).
19. D. H. Robertson, D. W. Brenner, and J. W. Mintmire, *Phys. Rev. B*, **45**: 12592 (1992).
20. A. Krishnan, E. Dujardin, T. W. Ebbesen et al., *Phys. Rev. B*, **58**: 14013 (1998).
21. R. L. Jacobsen, T. M. Tritt, J. R. Guth et al., *Carbon*, **33**: 1217 (1995).
22. J. Y. Huang, S. Chen, Z. Q. Wang et al., *Nature*, **439**: 281 (2006).
23. W. Yi, L. Lu, D. L. Zhang et al., *Phys. Rev. B*, **59**, No. 14: R9015 (1999).

24. A. Mizel, L. X. Benedict, M. L. Cohen et al., *Phys. Rev. B*, **60**, No. 5: 3264 (1999).
25. J. Hone, M. Whitney, C. Piskoti et al., *Phys. Rev. B*, **59**, No. 4: R2514 (1999).
26. M. Foldvari and M. Bagonluri, *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine*, **4**: 173 (2008).
27. Cs. Mikó, M. Milas, J. W. Seo et al., *Appl. Phys. Lett.*, **88**: 151905 (2006).
28. Y. Zhang and S. Iijima, *Phys. Rev. Lett.*, **82**: 3472 (1999).
29. A. Kis, G. Csányi, J.-P. Salvetat et al., *Nature Materials*, **3**: 153 (2004).
30. X. Liu, T. Pichler, M. Knupfer et al., *Phys. Rev. B*, **66**, No. 4: 45411 (2002).
31. H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa et al., *Synth. Metals*, **103**: 2555 (1999).
32. C. Klumpp, K. Kostarelos, M. Prato et al., *Biochimica et Biophysica Acta*, **1758**: 404 (2006).
33. A. Hamwi, H. Alvergnat, S. Bonnamy et al., *Carbon*, **35**, Iss. 6: 723 (1997).
34. E. T. Mickelson, C. B. Huffman, A. G. Rinzler et al., *Chem. Phys. Lett.*, **296**: 188 (1998).
35. H. Touhara and F. Okino, *Carbon*, **38**: 241 (2000).
36. V. Georgakilas, K. Kordatos, M. Prato et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, No. 5: 760 (2002).
37. V. Georgakilas, A. Bourlinos, D. Gournis et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, No. 27: 8733 (2008).
38. M. Holzinger, J. Abraham, P. Whelan et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, No. 28: 8566 (2003).
39. H. Hu, B. Zhao, M. A. Hamon et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, No. 48: 14893 (2003).
40. B. K. Price, J. L. Hudson, and J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, No. 42: 14867 (2005).
41. B. K. Price and J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, No. 39: 12899 (2006).
42. M. Prato, K. Kostarelos, and A. Bianco, *Accounts Chem. Res.*, **41**, No. 1: 60 (2008).
43. A. Bianco and M. Prato, *Adv. Mater.*, **15**: 1765 (2003).
44. A. Bianco, K. Kostarelos, and M. Prato, *Current Opinion in Chemical Biology*, **9**: 674 (2005).
45. R. Singh, D. Pantarotto, D. McCarthy et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **127**: 4388 (2005).
46. J. L. Bahr, J. Yang, D. V. Kosynkin et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, No. 27: 6536 (2001).
47. R. Graupner, J. Abraham, D. Wunderlich et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, No. 20: 6683 (2006).
48. H. Shinohara, N. Tagmatarchis, M. Prato, and V. Georgakilas, *Chemical Communications Cambridge*, **2**, Iss. 18: 2010 (2002).
49. N. W. Shi Kam and H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**: 6021 (2005).
50. Y. Lin, L. F. Allard, and Y.-P. Sun, *J. Phys. Chem. B*, **108**: 3760 (2004).
51. B. R. Azamian, J. J. Davis, K. S. Coleman et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, No. 43: 12664 (2002).
52. F. Balavoine, P. Schultz, C. Richard et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**: 1912 (1999).
53. K. Bradley, M. Briman, A. Star, and G. Gruner, *Nano Lett.*, **4**: 253 (2004).
54. N. W. Shi Kam, T. C. Jessop, P. A. Wender, and H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**: 6850 (2004).

55. R. J. Chen, Y. Zhang, D. Wang, and H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**: 3838 (2001).
56. M. Shim, N. W. Shi Kam, R. J. Chen et al., *Nano Lett.*, **2**, No. 4: 285 (2002).
57. B. F. Erlanger, B. Chen, M. Zhu, and L. E. Brus, *Nano Lett.*, **1**: 465 (2001).
58. S. Wang, D. F. Delduco, S. R. Lustig et al., *Nat. Mater.*, **2**: 196 (2003).
59. Y. Zhang, J. Li, Y. Shen et al., *J. Phys. Chem. B*, **108**: 15343 (2004).
60. W. Chen, C. H. Tzang, J. Tang et al., *Appl. Phys. Lett.*, **86**: 103114 (2005).
61. C. Richard, F. Balavoine, P. Schultz et al., *Science*, **300**: 775 (2003).
62. A. B. Artyukhin, A. Shestakov, J. Harper et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **127**: 7538 (2005).
63. K. A. Williams, P. T. M. Veenhuizen, B. G. de la Torre et al., *Nature*, **420**: 761 (2002).
64. C. Dwyer, M. Guthold, M. Falvo et al., *Nanotechnology*, **13**: 601 (2002).
65. C. Dwyer, V. Johri, M. Cheung et al., *Nanotechnology*, **15**: 1240 (2004).
66. M. Guo, J. Chen, D. Liu et al., *Bioelectrochemistry*, **62**: 29 (2004).
67. C. V. Nguyen, L. Delzeit, A. M. Cassell et al., *Nano Lett.*, **2**: 1079 (2002).
68. J. Li, H. T. Ng, A. Cassell et al., *Nano Lett.*, **3**: 597 (2003).
69. J. Koehne, H. Chen, J. Li et al., *Nanotechnology*, **14**: 1239 (2003).
70. J. Koehne, J. Li, A. M. Cassell et al., *J. Mater. Chem.*, **14**: 676 (2004).
71. J. E. Koehne, H. Chen, and A. M. Cassell, *J. Clin. Chem.*, **50**: 1886 (2004).
72. H. Cai, X. Cao, Y. Jiang et al., *Anal. Bioanal. Chem.*, **375**: 287 (2003).
73. P. He and L. Dai, *Chemical Communications Cambridge*, **4**, Iss. 3: 348 (2004).
74. B. J. Taft, A. D. Lazareck, G. D. Withey et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **126**: 12750 (2004).
75. D.-H. Jung, B. H. Kim, Y. K. Ko et al., *Langmuir*, **20**: 8886 (2004).
76. M. Hazani, R. Naaman, F. Hennrich, and M. M. Kappes, *Nano Lett.*, **3**: 153 (2003).
77. S. E. Baker, W. Cai, T. L. Lasseter et al., *Nano Lett.*, **2**: 1413 (2002).
78. K. Keren, R. S. Berman, E. Buchstab et al., *Science*, **302**: 1380 (2003).
79. Z. Guo, P. J. Sadler, and S. C. Tsang, *Ad. Mater.*, **10**: 701 (1998).
80. S. C. Tsang, Z. J. Guo, Y. K. Chen et al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36**: 2198 (1997).
81. M. Guo, J. Chen, L. Nie, and S. Yao, *Electrochim. Acta*, **49**: 2637 (2004).
82. M. Zheng, A. Jagota, E. D. Semke et al., *Nat. Mater.*, **2**: 338 (2003).
83. W. Zhao, Y. Gao, M. A. Brook, and Y. Li, *Chemical Communications*, Iss. 34: 3582 (2006).
84. N. Nakashima, S. Okuzono, H. Murakami et al., *Chem. Lett.*, **32**: 456 (2003).
85. J. N. Barisci, M. Tahhan, G. G. Wallace et al., *Ad. Funct. Mater.*, **14**: 133 (2004).
86. R. Bandyopadhyaya, E. Nativ-Roth, O. Regev, and R. Yerushalmi-Rozen, *Nano Lett.*, **2**, 25 (2002).
87. A. Star, D. W. Steuerman, J. R. Heath, and J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **14**: 2508 (2002).
88. A. Star, V. Joshi, T.-R. Han et al., *Org. Lett.*, **6**: 2089 (2004).
89. O.-K. Kim, J. Je, J. W. Baldwin et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **125**: 4426 (2003).
90. J. Chen, M. J. Dyer, and M.-F. Yu, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**: 6201 (2001).
91. М. В. Манило, Т. А. Алексеева, И. А. Арьев, Н. И. Лебовка, *Коллоидный журнал*, **73**, № 2: 235 (2010).
92. L. Cao, H. Chen, M. Wang et al., *J. Phys. Chem. B*, **106**: 8971 (2002).

93. X. Wang, Y. Liu, W. Qiu, and D. Zhu, *J. Mater. Chem.*, **12**: 1636 (2002).
94. L. Cao, H.-Z. Chen, H.-B. Zhou et al., *Adv. Mater.*, **15**: 909 (2003).
95. F. Paolucci, N. Tagmatarchis, J. Ramey, Sh. Qin, D. Balbinot, M. Prato, G. N. A. Rahman, W. T. Ford, D. M. Guldi, M. Marcaccio, N. Jux, and D. Paolucci, *Chemical Communications Cambridge*, **4**, Iss. 18: 2034 (2004).
96. D. M. Guldi, G. M. A. Rahman, M. Prato et al., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **44**: 2015 (2005).
97. H. Li, B. Zhou, Y. Lin et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **126**: 1014 (2004).
98. J. Chen and C. P. Collier, *J. Phys. Chem. B*, **109**: 7605 (2005).
99. A. Satake, Y. Miyajima, and Y. Kobuke, *Chem. Mater.*, **17**: 716 (2005).
100. D. M. Guldi, G. M. A. Rahman, N. Jux et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**: 5526 (2004).
101. D. M. Guldi, G. M. A. Rahman, N. Jux et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **127**: 9830 (2005).
102. H. Murakami, T. Nomura, and N. Nakashima, *Chem. Phys. Lett.*, **378**: 481 (2003).
103. H. Li, B. Zhou, Y. Lin et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **126**: 1014 (2004).
104. A. Satake, Y. Miyajima, and Y. Kobuke, *Chem. Mater.*, **17**: 716 (2005).
105. D. M. Guldi, G. M. A. Rahman, N. Jux, D. Balbinot, N. Tagmatarchis, and M. Prato, *Chemical Communications*, Iss. 15: 2038 (2005).
106. D. M. Guldi, H. Taieb, G. M. A. Rahman et al., *Adv. Mater.*, **17**: 871 (2005).
107. S. A. Curran, A. V. Ellis, A. Vijayaraghavan, and P. M. Ajayan, *J. Chem. Phys.*, **120**: 4886 (2004).
108. Q. Li, J. Zhang, H. Yan et al., *Carbon*, **42**: 287 (2004).
109. W. Wu, S. Wieckowski, G. Pastorin et al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **44**: 6358 (2005).
110. M. F. Islam, E. Rojas, D. M. Bergey et al., *Nano Lett.*, **3**: 269 (2003).
111. N. Grossiord, O. Regev, J. Loos et al., *Anal. Chem.*, **77**: 5135 (2005).
112. M. P. Mattson, R. C. Haddon, and A. M. Rao, *J. Mol. Neurosci.*, **14**: 175 (2000).
113. V. Lovat, D. Pantarotto, L. Lagostena et al., *Nano Lett.*, **5**: 1107 (2005).
114. P. R. Supronowicz, P. M. Ajayan, K. R. Ullmann et al., *J. Biomed. Mater. Res.*, **59**: 499 (2002).
115. M. A. Correa-Duarte, N. Wagner, J. Rojas-Chapana et al., *Nano Lett.*, **4**: 2233 (2004).
116. P. Cherukuri, S. M. Bachilo, S. H. Litovsky, and R. B. Weisman, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**: 15638 (2004).
117. M. R. Pederson and J. Q. Broughton, *Phys. Rev. Lett.*, **69**: 2689 (1992).
118. P. M. Ajayan and S. Iijima, *Nature*, **361**: 333 (1993).
119. P. M. Ajayan, T. W. Ebbesen, and T. Ichihashi, *Nature*, **362**: 522 (1993).
120. E. Dujardin, T. W. Ebbesen, H. Hiura et al., *Science*, **265**: 1850 (1994).
121. S. C. Tsang, Y. K. Chen, P. J. F. Harris et al., *Nature*, **372**: 159 (1994).
122. P. M. Ajayan, O. Stephan, P. Redlich, and C. Colliex, *Nature*, **375**: 564 (1995).
123. D. Ugarte, A. Chatelain, and W. A. de Heer, *Science*, **274**: 1897 (1996).
124. T. Ito, R. M. Crooks, and L. Sun, *Chemical Communications Cambridge*, **3**, Iss. 13: 1482 (2003).
125. S. C. Tsang, J. J. Davis, M. L. H. Green, H. A. O. Hill, Y. C. Leung, and P. J. Sadler, *J. of the Chemical Society, Chemical Communications*, Iss. 24: 1803 (1995).