

ОТЗЫВ

председателя диссертационного совета на диссертацию Кононова Алексея Игоревича «Электронно-возбужденные состояния ДНК и комплексов ДНК с нанокластерами серебра», представленную на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Диссертация А.И. Кононова посвящена исследованию природы и фотофизических свойств, ДНК и комплексов ДНК с металлами, играющими огромную роль в функционировании живых организмов. Проведенное автором детальное исследование свойств исследуемых систем методами спектроскопии поглощения, люминесценции, в том числе с временным разрешением, кругового дихроизма, масс-спектрометрии, рентгенофотоэлектронной спектроскопии и квантовой химии позволяет глубже понять механизм фотопроцессов и воздействия солнечной радиации на биологические молекулы и живые организмы, прояснить роль солнечного излучения в эволюции биологических систем, установить механизмы фотохимических реакций в ДНК, приводящих к мутагенезу и канцерогенезу. Данные о строении и свойствах комплексов ДНК представляют несомненный интерес в связи с развитием современной биомедицины и нанотехнологий. Таким образом, работа А.И. Кононова представляется вполне актуальной и весьма перспективной.

Построение диссертации традиционно. Она состоит из введения, шести глав, заключения и списка цитируемой литературы, насчитывающего 271 наименование. Общий объем работы составляет 196 страниц (377 страниц вместе с англоязычной версией), включает 112 рисунков и 13 таблиц.

Во **введении** формулируется цель и актуальность работы, приводятся общие данные о структуре и содержании диссертации.

В **первой главе** приведен обзор литературы, по современному состоянию исследований электронно-возбужденных состояний ДНК и комплексов ДНК с

кластерами серебра. Автор убедительно обосновывает важность и необходимость изучения экситонных состояний в ДНК, основывая свои доводы на обширном литературном материале. **Во второй главе** описаны используемые автором экспериментальные и теоретические методы. Обращает на себя внимание большое число наиболее современных методов исследований, включающих спектроскопию с разрешением во времени вплоть до фемтосекундного диапазона. **В третьей главе** приводятся результаты изучения конформационной зависимости спектров поглощения ДНК. Рассматриваются стэкинг-димеры азотистых оснований в В-форме, и в некоторых неканонических структурах. На основании результатов расчета и их сравнения с собственными и литературными экспериментальными данными делаются выводы о возможной природе низкоэнергетических состояний. **Четвертая глава** посвящена изучению динамики электронно-возбужденных состояний цитозинового олигонуклеотида, а также природной ДНК с использованием спектроскопии с временным разрешением. Оценивается радиус переноса энергии в комплексах ДНК с красителем.

В пятой главе приведены результаты исследования структуры и свойств комплексов ДНК с кластерами серебра. Варьируя последовательность нуклеотидов автору удалось получить информацию о расположении кластеров. Согласие экспериментальных спектров возбуждения флуоресценции со спектрами, рассчитанными для модельных систем подтверждает достоверность сделанных выводов. В заключительной шестой главе изучена динамика фотопроцессов в комплексах ДНК с кластерами. Исследовано образование темновых состояний, получены данные о переносе энергии. Для измерения сечения поглощения флуоресцентных кластеров и оценки констант скорости для темнового состояния кластеров автор использовал метод спектроскопии насыщения флуоресценции при трех различных режимах: пикосекундном, наносекундном импульсном, и при непрерывном возбуждении. Сделан вывод, что стоксов сдвиг возникает из-за изменения геометрии кластера в возбужденном состоянии, а не из-за релаксации растворителя ДНК. Полученные в этом разделе данные представляются нам наиболее ценным достижением автора.

В **заключении** проведено обобщение полученных результатов и намечены возможные направления развития дальнейших исследований.

Из дискуссионных моментов или недостатков работы мы бы отметили следующее:

1. На стр. 296 приведены впечатляющие результаты, демонстрирующие, насколько сильно изменяются спектры флюоресценции в процессе старения. По нашему мнению, следовало бы уделить больше внимания природе старения или хотя бы продемонстрировать, что новые полосы возникают при одновременном исчезновении старых, как можно понять из текста, или эти изменения происходят в результате плавного смещения максимумов полос. Иначе при сравнении данных, полученных в разное время после синтеза, становится не вполне понятным, в чем причина различия: в строении и свойствах комплексов, или в результатах каких-либо изменений при старении.

2. В разделе 3.2, посвященном исследованию влияния конформации на спектры возбуждения стэкинг-димеров тимина, автор подчеркивает, что в проделанных расчетах не учитывалось влияние среды, поскольку это не было задачей исследования (стр.248), однако погрешность такого допущения не оценена. При этом в разделе 3.5 (стр.260) указано, что среда может влиять на спектральные свойства димеров В-формы и искаженных димеров. Желательно уточнить, в каких случаях влиянием среды можно пренебречь и оценить погрешность, связанную с этим допущением.

3. Стабильность нитевидных кластеров может быть обеспечена взаимодействием с ДНК, Удивляет стабильность плоских кластеров. Представляется заманчивым подтвердить такое утверждение, продемонстрировав сравнение энергии рассчитанных в работе кластеров, например, с Ag_4 и Ag_5 тетраэдрического и бипирамидального строения.

4. Широко используются аббревиатуры и краткие обозначения, однако объяснение их иногда находим позже, чем с ними сталкиваемся. Например, стр 213: *Тушение красителей с увеличением r наблюдается также и на наносекундной временной шкале*, но только на стр. 310 видим: $r = [Ag^+]/[DNA_{base}]$ а на стр 241 еще читаем:

Анизотропия ... рассчитывалась согласно формуле $r = (3\cos 2\alpha - 1)/5$. Так что же было за r ?

Говоря о диссертации в целом, следует сказать, что она написана достаточно ясно, хорошим языком (в том числе английская версия), достаточно иллюстрирована рисунками, содержит сравнительно немного досадных опечаток (например, стр.230, строка 7 снизу: *люминисценция* стр.248, строка 9 сверху: *смещенит*, 250 строка 8 сверху- лишняя скобка; стр. 317: *Не смотря на то, что...*

Нельзя не отметить, что в диссертации встречаются мелкие стилистические погрешности и неточности терминологии. Вряд ли можно считать литературной нормой, когда на стр. 301 читаем: *карбонильные группы на тимидах, ...замена тиминов на аденины*. Все же тимин и аденин –это вещества и их склонять не очень принято. Или когда пишется (стр. 291), что кластеры серебра... *обладают плоской симметрией*. На стр. 311 в подписи к рисунку 5.3.3 читаем: *спектры.. разложены на две компоненты*, и тут же в тексте (стр 312 сверху): *на два компонента*.

Впрочем, эти мелкие замечания ни в коей мере не затрагивают защищаемых положений и не оказывают существенного влияния на общую положительную оценку работы. Все основные результаты являются новыми, оригинальными и получены автором самостоятельно и, как правило, впервые. Их достоверность и обоснованность подтверждаются согласием с имеющимися в литературе данными и надежностью используемой техники эксперимента. Полученные результаты имеют значительное фундаментальное и прикладное значение и могут быть использованы при интерпретации результатов дальнейших исследований.

Основные результаты работы апробированы на многих международных и всероссийских конференциях и опубликованы в 14 статьях в рецензируемых научных журналах, входящих в список журналов, рекомендованных ВАК.

Диссертация А.И. Кононова может рассматриваться как новое крупное достижение в разработке теории и методики спектральных исследований комплексов ДНК. Тема диссертации соответствует специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния. Результаты диссертационной работы можно

рекомендовать к использованию в ИВС РАН, институте цитологии РАН, МГУ, БГУ (Минск, Беларусь), ФТИНТ НАН (Харьков, Украина) и СПбГУ.

Учитывая актуальность, новизну, научную и практическую значимость, а также обоснованность научных положений и выводов, считаем, что диссертационная работа Кононова Алексея Игоревича на тему: «Электронно-возбужденные состояния ДНК и комплексов ДНК с нанокластерами серебра» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 01.09.2016 № 6821/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», а соискатель Кононов Алексей Игоревич заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 — Физика конденсированного состояния. Пункт 11 указанного Порядка диссертантом не нарушен.

Председатель диссертационного совета

Профессор кафедры общей физики-2
физического факультета СПбГУ,
д-р. физ.-мат. наук, профессор



А.А. Цыганенко

25.08.2020