

## ОТЗЫВ

члена диссертационного совета на диссертацию Кононова Алексея Игоревича на тему «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 Кононова Алексея Игоревича посвящена экспериментальному и теоретическому исследованию фотовозбужденных состояний в различных структурах ДНК и их комплексах с кластерами серебра. Методами стационарной и временной спектроскопии, а также спектроскопии насыщения флуоресценции определяются энергии возбужденных состояний, фотофизические характеристики, а также пути релаксации состояний. Совместный экспериментально-теоретический подход используется для определения типов состояний, а также определения структуры изучаемых систем и ее влияния на свойства их электронно-возбужденных состояний (ЭВС).

**Актуальность** исследований низкоэнергетических ЭВС ДНК в области 300 нм определяется взаимодействием солнечной радиации в этой спектральной области с ДНК, приводящим к фотохимическим повреждениям, приводящим, в частности, к раку кожи. Комплексы ДНК с кластерами серебра являются относительно новыми объектами и представляют повышенный интерес в связи с их потенциальными возможностями использования в качестве люминесцентных биопроб вместо традиционных красителей. Обладая определенными преимуществами, в частности, повышенной фотостабильностью и биосовместимостью, а также специфичностью взаимодействия с различными биологическими молекулами, такие комплексы представляют значительный интерес для их использования в биоимиджинговых приложениях.

Оригинал диссертации на английском языке, объемом 180 страниц, включает в себя введение, 6 глав и заключение. В списке литературы 271 наименование. Глава 1 посвящена современным представлениям об электронно-возбужденных состояниях ДНК и комплексов ДНК с нанокластерами серебра. В частности, отмечается принятое в литературе представление об экситонном характере электронного поглощения в ДНК. В тоже время, считается, что экситонное взаимодействие достаточно слабое, около 0,1 эВ. Время жизни делокализованных состояний, а также степень

делокализации возбуждения остаются неизвестными. ЭВС неканонических форм ДНК практически не изучались. Что касается комплексов ДНК с кластерами серебра, отмечается, что к началу исследований по данной тематике их структура, а также некоторые особенности их ЭВС оставались неизвестными. Обращает на себя внимание большой объем современной литературы, используемый автором при написании работы, что позволило правильно определить имеющиеся пробелы в данных областях и поставить четкие задачи в работе. При решении этих задач были получены ответы на многие нерешенные вопросы, касающиеся ЭВС ДНК и люминесцирующих кластеров серебра. В главе 2 описываются основные экспериментальные и теоретические методы, используемые в работе. Стоит отметить широкий спектр используемых экспериментальных методик, а также использование методов квантовой химии, что является свидетельством широкого кругозора автора и масштабности решаемых задач. В частности, эксперименты включали в себя химический синтез и хроматографическую очистку ряда образцов. Основными методиками были спектроскопия электронного поглощения, люминесцентная стационарная и временная спектроскопия, спектроскопия насыщения, фотоэлектронная спектроскопия, масс-спектроскопия. Глава 3 посвящена теоретическому изучению спектров электронного поглощения и ЭВС стэкинг-димеров азотистых оснований в различных неканонических структурах, а также экспериментальному и теоретическому изучению спектров цитозиновых цепочек, образующих структуру i-мотива. Анализируется природа низкоэнергетических состояний. Показывается, что стэкинг-структуры азотистых оснований с уменьшенным расстоянием между основаниями имеют ЭВС экситонной природы в области 300 нм спектра поглощения ДНК. Эти структуры наиболее эффективно поглощают солнечный свет и соответственно наиболее подвержены фотохимическим превращениям. В главе 4 изучается динамика ЭВС различных форм цитозинового олигонуклеотида и тимусной ДНК. Определяется радиус миграции энергии в комплексах ДНК с красителем. Показано, что в i-мотиве наблюдается экситонное (делокализованное) состояние, время жизни которого составляет около 2 пс, что является принципиально новым результатом и не наблюдалось ранее для других форм ДНК. В главе 5 экспериментально-теоретическими методами определяются структуры люминесцирующих комплексов ДНК с кластерами серебра. Впервые предлагается модель нитевидных кластеров, стабилизированных двумя нитями ДНК. Глава 6 посвящена результатам, описывающим динамику ЭВС в комплексах ДНК с кластерами. Показывается, что в комплексах ДНК с кластерами происходит перенос энергии возбуждения с

протяженного участка ДНК на кластер за время  $<100$  фс. Делается вывод об экситонном механизме этого процесса, т.е. делокализации возбуждения по нескольким основаниям ДНК. Обнаружено эффективное образование темновых состояний в кластерах. Показано, что Стоксов сдвиг максимума люминесценции кластеров происходит за время меньше 100 фс, что объясняется быстрой структурной перестройкой кластера.

**Достоверность** полученных результатов обеспечивается использованием комплексных экспериментально-теоретических подходов с широким набором современных экспериментальных и теоретических методов.

Необходимо отметить **новизну и значимость** научных результатов, полученных в рамках диссертационной работы, в области фотофизики ДНК, а также физики комплексов кластеров серебра с ДНК. Полученные в работе данные могут быть использованы для определения сайтов в ДНК и структур НК потенциально уязвимых для повреждающего действия солнечной радиации, а также при разработке флуоресцентных зондов на основе нанокластеров серебра для биоимиджинга, химических и биосенсоров.

Диссертационная работа Кононова Алексея Игоревича имеет высокий научный уровень и содержит ряд принципиально новых научных результатов. Основные результаты изложены в 14 публикациях, большинство из которых высокорейтинговые журналы Q1, такие как, например, *J. Am. Chem. Soc.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, *Sci. Rep.*, *Nucleic Acids Res.* и др.

Диссертация 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», 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.

Член диссертационного совета  
Профессор кафедры ЭТТ  
Санкт-Петербургского госуниверситета  
Шикин А.М.



12.08.2020