

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.

В диссертационной работе А.И. Кононова, представленной к защите на соискание ученой степени доктора физико-математических наук, изучены особенности низко-энергетических электронных возбужденных состояний в различных конформационных формах ДНК, а также в комплексах ДНК с нанокластерами серебра.

Диссертационная работа построена традиционно: состоит из Введения, шести глав, Заключения и списка цитируемой литературы. Оригинал диссертации на английском языке изложен на 180 страницах. Диссертация содержит 11 рисунков и 13 таблиц. Список цитируемой литературы включает 271 ссылку.

Во Введении автор обосновывает актуальность разрабатываемой в работе проблемы, формулирует цели работы и основные задачи, которые решались для достижения поставленных целей, формулирует научную новизну ряда результатов работы, теоретическую и практическую значимость результатов и положения, выносимые на защиту.

В Главе 1 представлен обзор литературы по изучаемым объектам и их фотофизическим особенностям. В первой части обзора излагаются основные представления об электронно-возбужденных состояниях и фотопроцессах в ДНК. Представлен обзор как экспериментальных, так и теоретических исследований. Отмечается, что основные результаты были получены для основных канонических форм ДНК, однако, свойства электронно-возбужденных состояний в неканонических и редких формах могут

значительно отличаться. В связи с этим, в работе была поставлена задача изучения неканонических форм ДНК. Во второй части представлен обзор результатов работ, посвященных изучению комплексов ДНК с нанокластерами серебра. Автор отмечает, что основной проблемой является отсутствие структурных данных этих комплексов, а также неизученность фотопроцессов их электронно-возбужденных состояний. Это определило основные задачи по определению структуры комплексов и изучению динамики их электронно-возбужденных состояний.

В Главе 2 дано краткое описание экспериментальных и теоретических методов, используемых в работе, приводятся используемые протоколы синтеза и очистки кластеров серебра. Набор используемых экспериментальных методик включает стационарную и время разрешенную спектроскопию в фемтосекундном, пикосекундном и наносекундном диапазонах. Метод нелинейной спектроскопии насыщения флуоресценции в форме, разработанной автором, позволивший определить константы дезактивации возбужденных состояний кластеров серебра в ДНК обсуждается также в Главе 6. Для расчетов спектров поглощения и определения/уточнения структуры исследуемых соединений были использованы современные методы квантовой химии и молекулярной динамики. Сочетание экспериментальных и теоретических подходов, используемых для решения большинства задач в данной работе, является ее отличительной особенностью и несомненно определило высокий научный уровень работы.

Главы 3 и 4 посвящены электронно-возбужденным состояниям ДНК. Была изучена как теоретически, так и экспериментально природа низкоэнергетических электронно-возбужденных состояний в ряде неканонических форм стэкинга оснований. Показано, что в форме *i*-мотива, а также в стэкинг-димерах азотистых оснований в конформациях с уменьшенным расстоянием между основаниями наблюдаются электронно-возбужденные состояния

экситонной природы, заметно смещенные в длинноволновую область спектра поглощения ДНК. Автор делает вывод, что такие структуры могут быть чувствительны к солнечной радиации и подвержены фото-повреждениям. Изучена динамика возбужденных состояний в различных формах ДНК. На основе экспериментальных данных и теоретических расчетов показано, что в форме *i*-мотива наблюдается долгоживущее экситонное состояние, что может быть отличительной особенностью данной формы ДНК.

Главы 5 и 6 посвящены изучению структуры комплексов ДНК с кластерами серебра, изучению природы их электронно-возбужденных состояний и динамики фотофизических процессов, определяющих люминесцентные свойства кластеров. Этот раздел науки, сформировавшийся относительно недавно, вызывает повышенный интерес исследователей во всем мире в связи с перспективами использования кластеров серебра в качестве биосенсоров и люминесцентных маркеров для биоимиджинга. В отличие от металлических наночастиц энергетический зазор между основным и возбужденным состоянием больше КТ, что позволяет нанокластерам флуоресцировать. В диссертационной работе показано, что для кластеров серебра, стабилизированных ДНК, наблюдается только один интенсивный переход в видимой области спектра. Показано, что эта особенность характерна для кластеров нитевидной формы.

В рамках диссертационной работы А.И. Кононова получены приоритетные результаты для этой области знаний, получившие мировое признание. Результаты этой части работы не только существенно расширили представление о структуре кластеров и природе их электронно-возбужденных состояний, но также позволили оценить радиус миграции энергии электронного возбуждения в ДНК. В отличие от кластеров серебра в матрицах инертных газов, люминесцирующие кластеры серебра на ДНК имеют нитевидную форму. Формирование вытянутых форм кластеров предполагает связь с полимерами.

У меня есть несколько замечаний. На мой взгляд, автор диссертационной работы допускает ошибку, предполагая, что результаты диссертационной работы могут быть использованы в медицине для разработки эффективной защиты ДНК от вредного действия солнечной радиации, поскольку УФ-излучение не проникает внутрь ткани. Возможным исключением может являться воздействие УФ солнечной радиации на кожные покровы человека, приводящее к образованию циклобутановых пиримидиновых димеров в ДНК и, в конечном счете, к раку кожи. Работы [20-22], результаты которых представлены на рисунке 2, выполнены на взвесах клеток.

В то же время актуальность результатов работы А.И. Кононова не вызывает у меня сомнения. В диссертации разработан принципиально новый подход к изучению тонких особенностей структуры ДНК. Установленный в работе факт существования низко-энергетических возбужденных состояний ДНК свидетельствует о существовании взаимодействий не только между парами оснований в канонической двуспиральной ДНК, но и о взаимодействии между основаниями вдоль цепи, приводящих к возникновению возбужденных электронных состояний экситонной природы. Этот результат крайне важен в связи с тем, что в последнее время молекулы ДНК все чаще рассматриваются в качестве элементов различных наноконструкций.

Во введении представлены спектры поглощения оснований ДНК без какого-либо обсуждения. В то же время представляет интерес, что длинноволновый край спектра поглощения гуанина, цитозина и тимина практически совпадают, с другой стороны, спектр поглощения аденина сдвинут коротковолновую область. Длинноволновые полосы поглощения аденина и тимина, по-видимому, обусловлены переходом в одно электронное состояние, в то время как поглощение гуанина и цитозина обусловлены, по крайней мере, двумя переходами.

Диссертация хорошо написана и оформлена. Единственным недостатком является отсутствие списка принятых сокращений, что несколько затрудняет чтение. Несмотря на эти замечания в целом диссертация производит очень хорошее впечатление. Положения, выносимы на защиту, хорошо обоснованы, полностью отвечают полученным экспериментальным данным. Высокая значимость и достоверность полученных результатов не вызывает сомнения.

Результаты работы изложены в 14 публикациях в журналах, индексируемых Web of Sci и Scopus, имеющие достаточно высокий импакт-фактор, в том числе в таких престижных журналах как J. Am. Chem. Soc. (IF 14.695), J. Phys. Chem. Letters (IF 7.329), Nucl. Acid. Res. (IF 11.501), неоднократно докладывались на российских и зарубежных конференциях и съездах.

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,
доктор физ.-мат. наук, профессор,
гл. науч. сотр. ИНЦ РАН



К.К. Туроверов
20.08.2020



Туроверова К.К.

20.08.2020

