

В. КУДРЯ,¹ Н. ТКАЧ,¹ О. ДМИТРЕНКО,¹ Н. ЖОЛОБАК,² А. НАУМЕНКО¹

¹ Фізичний факультет Київського національного університету імені Тараса Шевченка
(Вул. Володимирська, 60, Київ 01033; e-mail: antonina.naumenko@knu.ua)

² Інститут мікробіології та вірусології ім. Д.К. Заболотного НАН України
(Вул. Академіка Заболотного, 54, Київ 03680)

СПЕКТРОСКОПІЧНІ ПРОЯВИ ФОТОСТАБІЛІЗАЦІЇ РНК НАНОЧАСТИНКАМИ ДІОКСИДУ ЦЕРІЮ

УДК 539

У роботі представлено спектроскопічне дослідження впливу наночастинок діоксиду церію (CeO_2) на фотостабільність рибонуклеїнової кислоти (РНК) у водному розчині. Методами оптичної спектроскопії поглинання, флуоресценції й фосфоресценції досліджено особливості взаємодії РНК з наночастинками CeO_2 розміром близько 6 нм. Показано, що присутність наночастинок CeO_2 не призводить до суттєвих змін електронної структури РНК, проте істотно впливає на процеси релаксації збуджених електронних станів. Виявлено зменшення інтенсивності флуоресценції й одночасне зростання інтенсивності фосфоресценції РНК за наявності наночастинок CeO_2 , що свідчить про перерозподіл випромінювальних каналів із залученням триплетних станів. Дослідження фотодеградації показали, що додавання наночастинок CeO_2 призводить до зменшення швидкості деградації РНК без зміни форми спектрів поглинання. Отримані результати вказують на фотостабілізуючу роль наночастинок CeO_2 , пов'язану з пригніченням радикальних фотохімічних процесів і зменшенням ефективності радикальних каналів деградації.

Ключові слова: наночастинки CeO_2 , РНК, оптична спектроскопія, флуоресценція, фосфоресценція, фотостабільність, збуджені стани.

1. Вступ

Наночастинки діоксиду церію (CeO_2) привертають значну увагу в сучасній фізиці конденсованого стану та матеріалознавстві завдяки поєднанню розмірно-залежних оптичних властивостей, наявності змішаних валентних станів $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ та високої концентрації структурних дефектів, зокрема вакансій кисню. Саме ці особливості зумовлюють здатність наночастинок CeO_2 брати участь у електроннообмінних процесах та істотно впливати на перебіг фотохімічних реакцій у складних молекулярних системах [1–3].

Цитування: Кудря В., Ткач Н., Дмитренко О., Жолобак Н., Науменко А. Спектроскопічні прояви фотостабілізації РНК наночастинками діоксиду церію. *Укр. фіз. журн.* **71**, № 4, 374 (2026).

© Видавець ВД “Академперіодика” НАН України, 2026. Стаття опублікована за умовами відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

За останні півтора десятиліття значна кількість робіт була присвячена дослідженню антиоксидантних і фотозахисних властивостей наночастинок CeO_2 , переважно в контексті біомедичних і біофізичних застосувань [4–6]. Показано, що нанорозмірний CeO_2 може зменшувати швидкість фотодеградаційних процесів у біологічних середовищах, що зазвичай пов'язують із пригніченням радикальних фотохімічних реакцій і деактивацією фотохімічно активних форм. Водночас більшість таких досліджень зосереджено на кінцевих біологічних ефектах, тоді як фізичні механізми взаємодії наночастинок CeO_2 з біомакромолекулами все ще недостатньо з'ясовані.

Нуклеїнові кислоти є одними з найбільш чутливих до дії ультрафіолетового й видимого випромінювання біополімерів, оскільки фотозбудження їхніх хромофорних фрагментів може призводити до запуску радикальних каналів деградації. У цьому контексті особливий інтерес становлять дослідження, спрямовані на з'ясування того, яким чи-

ном зовнішні наноструктуровані компоненти впливають на процеси релаксації збуджених електронних станів нуклеїнових кислот і на ефективність фотохімічних каналів деградації [7].

Оптична спектроскопія поглинання, флуоресценції й фосфоресценції є потужним інструментом для дослідження таких процесів, оскільки дає змогу безпосередньо аналізувати зміни електронної структури й перерозподіл каналів випромінювальної і безвипромінювальної релаксації. Зокрема, аналіз співвідношення між флуоресцентними й фосфоресцентними складовими випромінювання дає змогу зробити висновки щодо участі триплетних станів і ефективності радикальних фотохімічних процесів [8–14].

Попри інтенсивний розвиток досліджень наночастинок CeO_2 , спектроскопічні роботи, спрямовані на вивчення їхнього впливу на фотостабільність нуклеїнових кислот на молекулярному рівні, залишаються поодинокими. Зокрема, недостатньо вивченими є питання перерозподілу каналів релаксації збуджених станів і зменшення ефективності радикальних фотохімічних процесів за наявності наночастинок CeO_2 .

У зв'язку з цим метою даної роботи є встановлення впливу наночастинок CeO_2 на фотостабільність рибонуклеїнової кислоти у водному розчині з використанням методів оптичної спектроскопії поглинання, флуоресценції та фосфоресценції.

2. Методика експерименту

В роботі використано розчини у цитратному буфері (концентрація $C = 3 \cdot 10^{-6}$ М, рН = 6,4) дріжджової рибонуклеїнової кислоти (РНК), наночастинок CeO_2 і систем РНК з наночастинками CeO_2 . Золь цитрат-стабілізованих наночастинок CeO_2 синтезовано к.х.н., с.н.с. О.Б. Щербаковим як описано в [15] і люб'язно надано для дослідження. РНК дріжджів попередньо очищено потрійною фенольною депротейнізацією з наступним осадженням і кратним промиванням етанолом [16]. Системи РНК з наночастинками CeO_2 готували прямим змішуванням розчину РНК і золю наночастинок у співвідношенні 1 : 10.

Спектри оптичного поглинання реєстрували на спектрофотометрі Cary 60 UV-Vis (Agilent, США) за кімнатної температури. Запис спектрів поглинання розчинів проводили в стандартних кварцо-

вих кюветах товщиною та шириною 1 см (діапазон пропускання 170–1000 нм). Спектри люмінесценції (флуоресценція й фосфоресценція) реєстрували на флуоресцентному спектрофотометрі Cary Eclipse (Varian, Австралія) за температури $T = 77$ К з використанням широкого діапазону довжин хвиль збудження ($\lambda_{36} = 250\text{--}320$ нм). Кювета зі зразком швидко заморожувалася рідким азотом і помічалася у криостат Optistat DN (Oxford Instruments, Сполучене Королівство), вже заповнений рідким азотом. Температура ($T = 77$ К) контролювалася за допомогою Intelligent Temperature Controller ITC503S (Oxford Instruments). Похибки визначення довжин хвиль і оптичної густини є стандартними для Cary 60 UV-Vis: спектральна ширина щілини становила 1,5 нм, точність визначення довжини хвилі – 0,5 нм; аналогічні похибки для Cary Eclipse: спектральна ширина щілини становила 5 нм (для флуоресценції) і 10 нм (для фосфоресценції), точність визначення довжини хвилі – 1,5 нм; повторюваність відтворення значень оптичної густини (Cary 60 UV-Vis) – 3%. Для дослідження фотостабільності зразки досліджуваних речовин опромінювалися ртутною лампою ДРТ-1000, після чого час від часу реєструвався відповідний спектр поглинання. Отримані числові дані оброблялися за допомогою прикладного програмного пакету Microcal Origin.

3. Результати та їх обговорення

3.1. Спектри поглинання

Ультрафіолетові спектри поглинання наночастинок CeO_2 характеризуються широкою смугою в області 200–400 нм (рис. 1, крива 1), у межах якої спостерігаються два максимуми, що перекриваються. Короткохвильова складова ($\approx 220\text{--}260$ нм) відповідає переходам, пов'язаним зі станами Ce^{3+} , тоді як довгохвильова частина спектру ($\approx 290\text{--}400$ нм) асоціюється з наявністю іонів Ce^{4+} . Відносно велике значення оптичної густини короткохвильової смуги свідчить про значну частку поверхневих станів Ce^{3+} , що є характерним для наночастинок CeO_2 з розмірами порядку кількох нанометрів [17].

Спектр поглинання РНК (рис. 1, крива 2) демонструє характерний максимум ($\lambda = 260$ нм), зумовлений $\pi \rightarrow \pi^*$ ($S_0 \rightarrow S_1$) переходами нуклеотидних основ [8, 9]. Невеликий максимум у то-

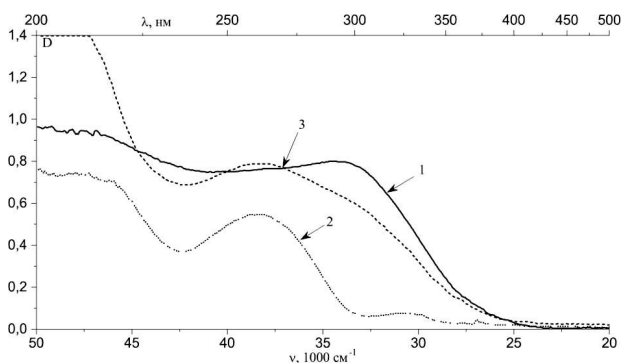


Рис. 1. Спектри оптичного поглинання розчинів у цитратному буфері (концентрація $C = 3 \cdot 10^{-6}$ М): наночастинок CeO_2 (1), РНК (2), системи РНК + CeO_2 (3). $T = 293$ К

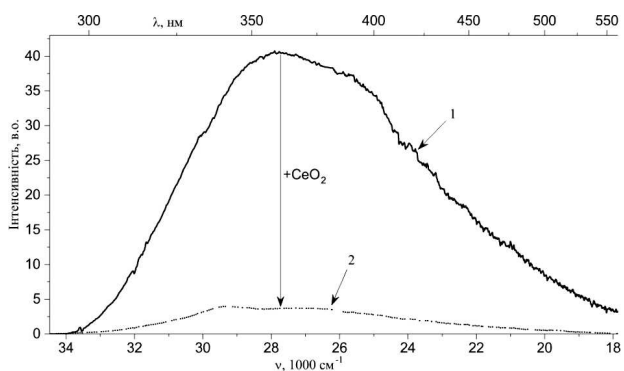


Рис. 2. Спектри флуоресценції розчинів у цитратному буфері (концентрація $C = 3 \cdot 10^{-6}$ М): РНК (1), системи РНК + CeO_2 (2). $T = 77$ К, $\lambda_{\text{зб}} = 300$ нм

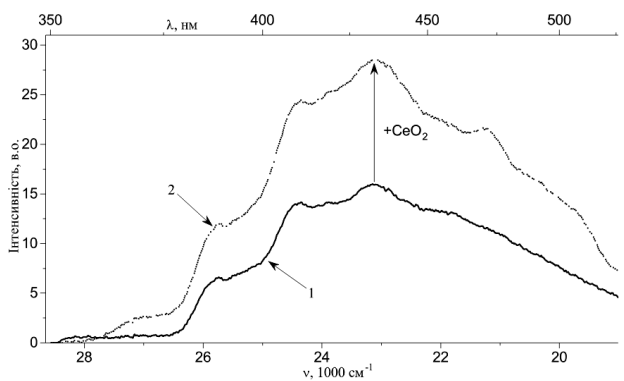


Рис. 3. Спектри фосфоресценції розчинів у цитратному буфері (концентрація $C = 3 \cdot 10^{-6}$ М): РНК (1), системи РНК + CeO_2 (2). $T = 77$ К, $\lambda_{\text{зб}} = 300$ нм

ччі $\lambda = 320$ нм може бути пов'язаний з наявністю певної кількості комплексів безпосередньо між нуклеотидами (як, наприклад, для одноланцюгово-

го фрагмента теломерної ДНК [10]). З додаванням наночастинок CeO_2 найбільш довгохвильова смуга спектру поглинання системи РНК + CeO_2 (рис. 1, крива 3) практично співпадає з сумою смуг спектрів поглинання РНК і CeO_2 . Така поведінка вказує на слабку, але відтворювану взаємодію РНК з поверхнею наночастинок CeO_2 без суттєвої перебудови електронної структури макромолекули. Можливим є невеликий перерозподіл електронної густини (оптичних електронів) від атомів Се до атомів, що входять до складу π -електронних систем нуклеотидів. Як результат, оптичні властивості комплексу РНК + CeO_2 залежать, в основному, від π -електронних систем нуклеотидів.

3.2. Люмінесцентні властивості

Люмінесцентні дослідження (флуоресценція й фосфоресценція) проводилися в широкому діапазоні довжин хвиль збудження ($\lambda_{\text{зб}} = 250\text{--}320$ нм). У цьому діапазоні положення основних смуг флуоресценції й фосфоресценції РНК і систем РНК + CeO_2 практично не залежали від довжини хвилі збудження. Ці дослідження показали, що додавання наночастинок CeO_2 істотно впливає на випромінювальні характеристики РНК. За наявності CeO_2 спостерігається зменшення інтенсивності флуоресценції (рис. 2) і одночасне зростання інтенсивності фосфоресценції (рис. 3), тоді як форма відповідних спектрів практично не змінюється.

Збереження спектральної форми свідчить про те, що локальна електронна структура хромофорних фрагментів макромолекули РНК не змінюється, а спостережувані ефекти пов'язані, переважно, з перерозподілом каналів релаксації збуджених станів. Як і у випадку чистої РНК, флуоресцентне випромінювання системи РНК + CeO_2 є близьким до лінійної комбінації гуанінових і цитидінових хромофор (що мають найменші значення енергії синглетних станів), а фосфоресцентне випромінювання визначається внеском аденінових фрагментів [8, 9], що узгоджується з "класичними" уявленнями про домінуючу роль аденіну в триплетних процесах у нуклеїнових кислотах [11, 12] (аденінова ланка РНК є найбільш стійкою щодо фотодеградації порівняно з іншими нуклеотидами [9]).

Таким чином, наявність наночастинок CeO_2 сприяє зменшенню ефективності флуоресцентного каналу й підвищенню квантового виходу фосфоре-

сценції, що може бути інтерпретовано як зростання ролі триплетних станів у релаксації збуджених електронних станів РНК.

3.3. Фотостабільність РНК

Дослідження фотостабільності розчинів РНК, наночастинок CeO_2 і систем РНК + CeO_2 проводили шляхом опромінення цих зразків ультрафіолетовим та видимим випромінюванням високої інтенсивності від ртутної лампи ДРТ-1000 із подальшою реєстрацією спектрів поглинання на спектрофотометрі Cary 60 UV-Vis. У випадку чистої РНК показано монотонне зменшення оптичної густини в максимумі найбільш довгохвильової смуги спектру поглинання (пов'язаної з $S_0 \rightarrow S_1$ переходом) зі зростанням часу опромінення, що відповідає фотодеградації макромолекули. Протягом 100 хв опромінення значення оптичної густини спектру поглинання РНК зменшується на $\approx 60\%$. Подібні дані попередньо отримані нами для зразків ДНК і РНК різного походження, а також синтетичних полінуклеотидів [9, 13, 14].

За наявності наночастинок CeO_2 швидкість зменшення оптичної густини істотно зменшується (на $\approx 19\%$), що свідчить про підвищення фотостабільності РНК. Водночас форма спектрів поглинання як чистої РНК, так і системи РНК + CeO_2 не змінюється під час фотодеградації, що вказує на відсутність селективних фотохімічних ушкоджень окремих нуклеотидних фрагментів та узгоджується з припущенням про пригнічення радикальних фотохімічних процесів, а деградація відбувається відносно рівномірно по всій макромолекулі.

Окремі експерименти показали, що самі наночастинок CeO_2 зазнають фотодеградації швидше, ніж РНК і системи РНК + CeO_2 : вже через ≈ 20 хв опромінення спектр поглинання CeO_2 істотно змінюється. Така поведінка може свідчити про “жертвувну” роль наночастинок, які беруть участь у фотохімічних процесах, зменшуючи ефективність радикальних каналів деградації РНК.

Побудувавши відносні залежності оптичної густини зразків РНК, комплексу РНК + CeO_2 і наночастинок CeO_2 (за 100% взято відповідні значення оптичної густини початкових/незруйнованих зразків) у максимумі поглинання залежно від часу опромінення (рис. 4), можна чітко побачити, що додавання наночастинок CeO_2 зменшує швидкість деградації РНК на $\approx 19\%$.

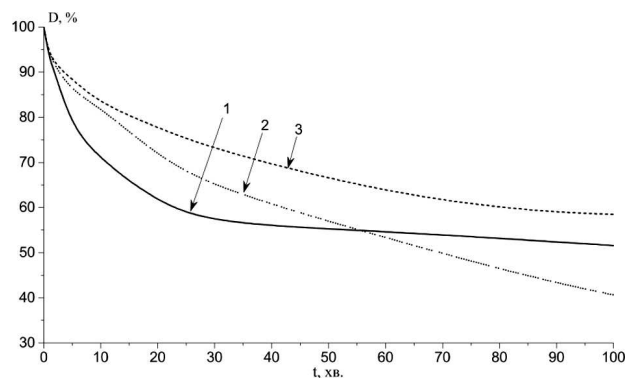


Рис. 4. Залежності оптичної густини (y % відносно відповідного початкового/незруйнованого зразка): наночастинок CeO_2 (1), РНК (2), системи РНК + CeO_2 (3) під час опромінення, отримані в максимумі поглинання відповідних спектрів

Таким чином, взаємодія наночастинок CeO_2 з макромолекулою РНК призводить до зменшення швидкості фотодеградації РНК (на відміну від, наприклад, препаратів, що містять платину, які з інкорпоруванням у ланцюг біомакромолекул збільшують швидкість фотодеградації цих біомакромолекул і використовуються для антиракової хіміотерапії й фотодинамічної терапії [13]). Факт зменшення швидкості фотодеградації дає підґрунтя для використання наночастинок CeO_2 як фотостабілізатора в біологічних системах і створення відповідних лікарських засобів.

3.4. Обговорення механізмів

Сукупність отриманих спектроскопічних даних свідчить про те, що фотостабілізуючий ефект наночастинок CeO_2 щодо РНК не пов'язаний зі зміною електронної структури макромолекули. Натомість основну роль відіграє перерозподіл каналів релаксації збуджених станів і пригнічення радикальних фотохімічних процесів.

Зростання інтенсивності фосфоресценції з одночасним зменшенням інтенсивності флуоресценції вказує на підвищену участь триплетних станів у релаксації збуджених електронних станів макромолекули РНК (подібна ситуація спостерігалась нами для молекулярних комплексів з фрагментами макромолекули ДНК різної довжини [13, 18]). Це, у свою чергу, може зменшувати ймовірність запуску радикальних фотохімічних реакцій, що призводять до деградації макромолекули.

Таким чином, наночастинки CeO_2 можуть розглядатися як ефективний фотостабілізуючий компонент, який знижує ефективність радикальних каналів фотодеградації РНК, що підтверджується як люмінесцентними, так і абсорбційними спектроскопічними даними.

4. Висновки

1. Методами оптичної спектроскопії поглинання, флуоресценції й фосфоресценції досліджено вплив наночастинок діоксиду церію (CeO_2) на фотостабільність рибонуклеїнової кислоти у водному середовищі. Показано, що додавання наночастинок CeO_2 не призводить до суттєвих змін електронної структури РНК, що підтверджується збереженням форми спектрів поглинання.

2. Встановлено, що наявність наночастинок CeO_2 істотно впливає на випромінювальні властивості РНК, зумовлюючи зменшення інтенсивності флуоресценції та одночасне зростання інтенсивності фосфоресценції. Це свідчить про перерозподіл каналів релаксації збуджених електронних станів із підвищенням ролі триплетних станів.

3. Дослідження фотодеградації показали, що наночастинки CeO_2 підвищують фотостабільність РНК, зменшуючи швидкість деградації під дією ультрафіолетового й видимого випромінювання. Водночас відсутність змін у формі спектрів поглинання РНК вказує на пригнічення радикальних фотохімічних процесів без селективного ушкодження окремих хромофорних фрагментів.

4. Виявлено, що самі наночастинки CeO_2 зазнають фотохімічних змін швидше, ніж РНК, що дає змогу розглядати їх як фотостабілізуювальний компонент, який зменшує ефективність радикальних каналів фотодеградації макромолекули.

5. Отримані результати демонструють інформативність спектроскопічних методів для дослідження механізмів взаємодії наноматеріалів з біомакромолекулами та підтверджують перспективність використання наночастинок CeO_2 як фотостабілізуювальних добавок у системах, чутливих до оптичного випромінювання.

1. S.N. Matussin, M.H. Harunsani, M.M. Khan. CeO_2 and CeO_2 -based nanomaterials for photocatalytic, antioxidant and antimicrobial activities. *J. Rare Earths* **41**, 167 (2023).
2. E. Kusmierek. A CeO_2 Semiconductor as a photocatalytic and photoelectrocatalytic material for the remediation of

pollutants in industrial wastewater: A review. *Catalysts* **10**, 1435 (2020).

3. Q. Li, L. Song, Z. Liang, M. Sun, T. Wu, B. Huang, F. Luo, Y. Du, C.-H. Yan. A review on CeO_2 -based electrocatalyst and photocatalyst in energy conversion. *Adv. Energy Sustain. Res.* **2**, 2000063 (2021).
4. H. Xu, X. Chu, J. Xu, M. Zhao, L. Peng, L. Zhang, X. Wang. Application of nanoscale CeO_2 as Fenton-like catalyst in the field of environment and bioscience. *Chin. J. Anal. Chem.* **53**, 100501 (2025).
5. A.B. Shcherbakov, N.M. Zholobak, V.K. Ivanov. Biological, biomedical and pharmaceutical applications of cerium oxide. In *Cerium Oxide (CeO_2): Synthesis, Properties and Applications* (Elsevier, 2020).
6. D. Dupkalova, Y. Kosto, V. Kalinovich *et al.* Histidine- and glycine-functionalized cerium oxide nanoparticles: Physicochemical properties and antiviral activity. *Appl. Surf. Sci.* **636**, 157793 (2023).
7. O.O. Honcharova, O.P. Dmytrenko, A.I. Lesiuk *et al.* Binding parameters and conjugation mechanisms in the solutions of BSA with antioxidant CeO_2 nanoparticles. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **750**, 144 (2023).
8. V.Yu. Kudrya, V.M. Yashchuk, S.M. Levchenko, V.I. Mel'nik, L.A. Zaika, D.M. Govorun. The peculiarities of the RNA luminescence, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **497**, 93 (2008).
9. V.M. Yashchuk, V.Yu. Kudrya. The spectral properties of DNA and RNA macromolecules at low temperatures: fundamental and applied aspects. *Methods Appl. Fluoresc.* **5**, 014001 (2017).
10. V.Yu. Kudrya, I.Ya. Dubey, V.V. Negrutka, A.P. Naumenko. Auto-luminescence study of thermal unfolding of DNA G-quadruplexes. *RSC Adv.* **15**, 45628 (2025).
11. A. Bersohn, I. Isenberg. Phosphorescence in nucleotides and nucleic acids. *J. Chem. Phys.* **40**, 3175 (1964).
12. R.O. Rahn, R.G. Shulman, J.W. Longworth. Phosphorescence and electron spin resonance studies of the UV-excited triplet state of DNA. *J. Chem. Phys.* **45**, 2955 (1966).
13. V. Yashchuk, V. Kudrya, D. Gryn *et al.* The effect of noble metal atom incorporation on DNA spectral properties and its stability under irradiation. *J. Mol. Liq.* **153**, 159 (2010).
14. V.Yu. Kudrya, V.M. Yashchuk. The spectral properties and photostability of the DNA, RNA and oligonucleotides. *Ukr. J. Phys.* **57**, 187 (2012).
15. N.Ya. Spivak, E.A. Shepel, N.M. Zholobak *et al.* Ceria nanoparticles boost activity of aged murine oocytes. *Nano Biomed. Eng.* **4**, 188 (2012).
16. L.S.H. Toni, A.M. Garcia, D.A. Jeffrey *et al.* Optimization of phenol-chloroform RNA extraction. *MethodsX* **5**, 599 (2018).
17. O.O. Stoyanov, V.P. Antonovich, O.B. Shcherbakov, I.V. Stoyanova, N.O. Chivireva. Determination of multivalent forms of cerium in sols of nanocrystalline cerium dioxide. *Visn. Odes. Nats. Univ. Khim.* **17**, 15 (2012) (in Ukrainian).

18. V.M. Yashchuk, V.Yu. Kudrya, I.Ya. Dubey *et al.* Luminescence of telomeric fragments of DNA macromolecule. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **639**, 1 (2016).

Одержано 29.01.26

*V. Kudrya, N. Tkach,
O. Dmytrenko, N. Zholobak, A. Naumenko*

SPECTROSCOPIC MANIFESTATIONS
OF RNA PHOTOSTABILIZATION BY CERIUM
DIOXIDE NANOPARTICLES

A spectroscopic study of the influence of cerium dioxide (CeO_2) nanoparticles on the photostability of ribonucleic acid (RNA) in aqueous solution is presented. Optical absorption, fluorescence, and phosphorescence spectroscopy were employed to analyze the interaction of RNA with CeO_2 nanoparticles approximately 6 nm in size. It has been shown that the presence of CeO_2 nanoparticles does not significantly alter the elec-

tronic structure of RNA, while it markedly affects the relaxation pathways of excited electronic states. A decrease in the fluorescence intensity accompanied by an increase in the phosphorescence intensity was observed for RNA in the presence of CeO_2 nanoparticles, indicating a redistribution of radiative relaxation channels involving triplet states. Photodegradation studies revealed a reduced degradation rate of RNA upon the addition of CeO_2 nanoparticles, without changes in the shape of the absorption spectra. The obtained results demonstrate a photostabilizing effect of cerium dioxide nanoparticles, which can be attributed to the suppression of radical photochemical processes and a reduction in the efficiency of radical degradation pathways.

Keywords: CeO_2 nanoparticles, RNA, optical spectroscopy, fluorescence, phosphorescence, photostability, excited states.