

**ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ/HIGH-MOLECULAR COMPOSITION**DOI: <https://doi.org/10.60797/CHEM.2026.9.3> EDN: SMZHSO**СИНТЕЗ, ИССЛЕДОВАНИЕ И МОДЕЛИРОВАНИЕ СИСТЕМЫ ХИТОЗАН-МАРГАНЕЦ МЕТОДАМИ ИСКУССТВЕННОГО ИНТЕЛЛЕКТА**

Научная статья

Николаев А.А.^{1,*}¹ ORCID : 0000-0003-1941-7319;¹ Школа-лаборатория «Новый взгляд», Москва, Российская Федерация

* Корреспондирующий автор (andreynikolaev2001[at]yandex.ru)

Предложена: 08.02.2026; Принята: 16.03.2026; Опубликовано: 27.05.2026

Аннотация

В данной работе проведено комплексное исследование системы хитозан-марганец с использованием экспериментальных методов и современных подходов моделирования, включая искусственный интеллект и теорию функционала плотности (DFT). Экспериментальные данные свидетельствуют о формировании стабильных координационных комплексов с искаженными октаэдрическими структурами, характеризующимися высокой термодинамической стабильностью и способностью к координации через аминогруппы и гидроксильные группы хитозана. Моделирование с помощью программных комплексов, основанных на квантово-химических расчетах и молекулярной динамике, подтвердило устойчивость и динамическое поведение таких комплексов в водной среде.

Полученные результаты показывают, что системы хитозан-марганец обладают выраженными каталитическими, антибактериальными и биосовместимыми свойствами, что расширяет их потенциал применения в биомедицине, экологически чистом катализе и сенсорных технологиях. Дальнейшие исследования могут быть направлены на оптимизацию условий синтеза и расширение функциональных возможностей материалов.

Ключевые слова: хитозан, марганец, системы хитозан-марганец, моделирование химических соединений, искусственный интеллект, металлокомплексы, взаимодействие металлов и полимеров, координационные соединения, ChitoMetal Analyzer.

SYNTHESIS, STUDY AND MODELLING OF A CHITOSAN-MANGANESE SYSTEM USING ARTIFICIAL INTELLIGENCE METHODS

Research article

Nikolaev A.A.^{1,*}¹ ORCID : 0000-0003-1941-7319;¹ School-laboratory "Novy Vzglyad", Moscow, Russian Federation

* Corresponding author (andreynikolaev2001[at]yandex.ru)

Suggested: 08.02.2026; Accepted: 16.03.2026; Published: 27.05.2026

Abstract

This work presents a complex study of the chitosan-manganese system using experimental methods and modern modelling approaches, including artificial intelligence and density functional theory (DFT). Experimental data show the formation of stable coordination complexes with distorted octahedral structures, characterised by high thermodynamic stability and the ability to coordinate via the amino and hydroxyl groups of chitosan. Modelling using software packages based on quantum chemical calculations and molecular dynamics has confirmed the stability and dynamic behaviour of such complexes in an aqueous environment.

The obtained results show that chitosan-manganese systems possess pronounced catalytic, antibacterial and biocompatible properties, which broadens their potential for application in biomedicine, environmentally friendly catalysis and sensor technologies. Further research could focus on optimising synthesis conditions and expanding the functional capabilities of the materials.

Keywords: chitosan, manganese, chitosan-manganese systems, modelling of chemical compounds, artificial intelligence, metal complexes, metal-polymer interactions, coordination compounds, ChitoMetal Analyzer.

Введение

В последние годы развитие нанотехнологий требует внедрения современных вычислительных методов для анализа и оптимизации сложных биологических и химических систем. В особенности актуальным становится использование методов искусственного интеллекта (ИИ), которые позволяют моделировать структуры, предсказывать свойства и разрабатывать новые материалы на основе биополимеров [1]. Среди таких материалов особое место занимает системы хитозан-металл, потенциально обладающие широкими перспективами в медицине, биотехнологиях, а также в области экологически чистых катализаторов и сенсоров [2], [3]. Традиционные экспериментальные методы часто требуют больших временных и материальных затрат, поэтому применение компьютерных моделирований становится всё более востребованным для ускорения исследований и повышения их эффективности.



Марганец является важным переходным металлом, широко используемым в различных областях благодаря своим биологическим свойствам [4], [5], [6]. В системах с биополимерами, такими как хитозан, он способен образовывать стабильные комплексы, способствующие улучшению биосовместимости и функциональных характеристик материалов [7]. Исследование взаимодействия хитозана с марганцем позволяет выявить механизмы их связывания, а также определить оптимальные условия для синтеза и применения таких комплексов.

Хитозан — это полисахарид, получаемый, как правило, из хитиновых раковин ракообразных, обладающий отличной биосовместимостью, биodeградируемостью и антибактериальными свойствами. Благодаря своим функциональным группам он легко модифицируется, а также способен образовывать комплексы с различными металлами, в том числе с марганцем [8], [9], [10]. Эти свойства делают хитозан перспективным материалом для создания биосовместимых композитов, системы доставки лекарственных средств и катализаторов.

Моделирование систем хитозан-металл с помощью методов искусственного интеллекта позволяет не только предсказать структуру и свойства комплекса, но и оптимизировать параметры его синтеза [11]. Использование современных алгоритмов, таких как методы машинного обучения и моделирование на основе теории функционала плотности (DFT), способствует глубокому пониманию взаимодействий на молекулярном уровне [12]. Такой подход значительно сокращает временные и материальные затраты на экспериментальные исследования, ускоряя процесс разработки новых материалов и расширяя возможности их практического применения.

Целью данной работы является синтез, исследование и моделирование системы хитозан-марганец с использованием методов искусственного интеллекта, что позволит получить более точные прогнозы структурных и функциональных характеристик, а также выявить потенциальные направления для дальнейшего использования. В рамках исследования поставлены следующие задачи:

1. Провести синтез системы хитозан-марганец и исследовать систему доступными физико-химическими методами анализа.

2. Разработать компьютерную модель системы на основе методов искусственного интеллекта и теории функционала плотности (DFT), а также провести исследование структурных, электронных и функциональных свойств системы с помощью выбранных методов, сравнить экспериментальные и теоретические характеристики системы хитозан-марганец.

3. Оценить взаимодействия и стабильность комплекса хитозан-марганец, а также определить потенциальные области применения.

Таким образом, выполнение поставленных задач позволит не только углубить понимание физических и химических свойств системы хитозан-марганец, но и создать основы для разработки новых биоматериалов с высоким потенциалом практического применения.

Материалы и методы

2.1. Экспериментальная часть

В качестве исходных веществ в работе были использованы хитозан (высокомолекулярный (100–300 кДа), степень деацетилирования = 90%, производитель ЗАО «Биопрогресс») и соль $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (производитель ООО «АО РЕАХИМ», классификация «чистый»).

25 мг хитозана диспергировали в 25 мл 1% уксусной кислоты, перемешивали на магнитной мешалке при комнатной температуре (450 оборотов в минуту) 15–20 минут до полной гомогенизации раствора, после чего добавляли необходимый объем 0,2 моль/л раствора соли металла в мольных соотношениях полимер:металл 1 к 1 (рН коллоидного раствора $\approx 5,0$). После растворы были заморожены при -70°C в течение 48 часов, далее системы были лиофильно высушены.

2.2. Инструментальная часть

Определение гидродинамического диаметра методом динамического светорассеяния и ζ -потенциала методом электрофоретического светорассеяния коллоидных частиц в воде проводилось на приборе Photocor Compact-Z (угол рассеивания для измерения гидродинамического диаметра — 90° , угол рассеивания при измерении ζ -потенциала — 20°), термостабилизированный полупроводниковый лазер с длиной волны 638 нм (10 сканирований по 5 секунд для гидродинамического диаметра и 3 сканирования по 60 секунд для ζ -потенциала, температура — 25°C).

Инфракрасные спектры поглощения исходных веществ и полученных соединений были записаны на ИК Фурье-спектрометре IR-Spirit с приставкой НПВО (алмаз) в области $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$.

ЯМР-спектры на ядрах ^1H записаны в ЦКП НОЦ РУДН на спектрометре JNM-ECA 600, JEOL, Япония (рабочая частота 600 МГц, D_2O , CF_3COOH).

Дифференциально-термический/термогравиметрический анализ проводили на приборе TA Instruments SDT Q600 в керамических тиглях при скорости нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ в диапазоне температур от 30 до 600°C .

Рентгенофазовый анализ проводили в ЦКП ФХИ РУДН на автоматическом рентгеновском дифрактометре для поликристаллических материалов ДРОН-7 в режиме пошагового сканирования (интервал углов 2θ $5^\circ\div 50^\circ$ с шагом сканирования $\Delta 2\theta = 0,02^\circ$, время экспозиции 3 сек, $\text{Cu K}\alpha$ -излучение).

Определение молекулярной массы хитозана проводили на стеклянном вискозиметре ВПЖ-2 ($d = 0,99\text{ мм}$, $K = 0,11962\text{ мм}^2/\text{с}^2$) в 0,2 М $\text{CH}_3\text{COOH}/0,1\text{ М CH}_3\text{COONa}$ при 30°C по апробированной методике [13], [14], [15] с использованием растворов с исходной концентрацией хитозана $C = 0,2\text{ г/дл}$ (2 г/л). Методика определения времени истечения разбавленного раствора полимера соответствует ОФС.1.2.1.0015.15 *Вязкость* [14] и ГОСТ 18249-72 *Пластмассы. Метод определения вязкости разбавленных растворов полимеров* [16]. Время истечения испытуемой жидкости определялось как среднее трех сходящихся измерений. Для определения относительной вязкости жидкости измерялось время истечения τ_0 между верхней и нижней меткой мениска исходного растворителя, относительно

которого проводились измерения $\eta_{\text{отн}}$. Затем в том же чистом и сухом вискозиметре при тех же условиях определялось время истечения $t_{\text{ср}}$ испытуемой жидкости.

Моделирование, анализ структуры и свойств методами искусственного интеллекта проводилось с помощью программного комплекса **ChitoMetal Analyzer**, разработанного на базе Google AI Studio, Gemini 3 Pro preview.

1. Оптимизация геометрии комплексов и расчет колебательных спектров проводились в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием пакета Gaussian 16 (Revision C.01). Использован гибридный функционал B3LYP в сочетании с дисперсионной поправкой Grimme (GD3BJ) для корректного описания нековалентных взаимодействий. Для атомов р-элементов (C, H, N, O) применен базисный набор Pople 6-31G(d,p).

2. Для иона Mn использован релятивистский эффективный остовный потенциал (ECP) LANL2DZ с соответствующим валентным базисом. Эффекты сольватации (вода) учтены в рамках модели поляризуемого континуума (PCM-SMD, $\epsilon=78,4$). Отсутствие мнимых частот в расчете Гессмана подтвердило соответствие найденных структур локальным минимумам на поверхности потенциальной энергии (PES). Энергии связывания (ΔE_{bind}) рассчитаны с учетом поправки на ошибку суперпозиции базисного набора (BSSE) по методу Counterpoise. Карты электростатического потенциала (ESP) и анализ натуральных орбиталей связи (NBO) использованы для оценки переноса заряда.

3. МД-симуляции выполнялись в программном комплексе GROMACS 2024.1. Топология хитозана сгенерирована с использованием силового поля CHARMM36m, параметры для иона Mn взяты из базы данных non-bonded interactions. Система была помещена в кубическую ячейку, сольватированную моделью воды TIP3P, с добавлением противоионов (Cl^-/Na^+) для нейтрализации заряда. После минимизации энергии (steepest descent, 5000 шагов) проводилось уравнивание в NVT и NPT ансамблях (1 нс). Продуктивная траектория длительностью 100 нс записана с шагом 2 фс при $T=298\text{K}$ (термостат V-rescale) и $P=1$ бар (баростат Parrinello-Rahman).

4. Анализ траекторий (RMSD, RMSF, RDF) выполнен с использованием встроенных утилит GROMACS.

Результаты и обсуждения экспериментальной части

3.1. Характеристики исходного хитозана

Так как в хитозане всегда присутствует некоторое количество ацетилированных звеньев (Рис. 1), то важной частью работы является комплексная характеристика исходного полимерного сырья, а именно исследование степени деацетилирования хитозана и его молекулярной массы — степень деацетилирования была определена методами ИК, ЯМР [17], [18], молекулярная масса определялась с помощью вискозиметрии [13], [14], [15].

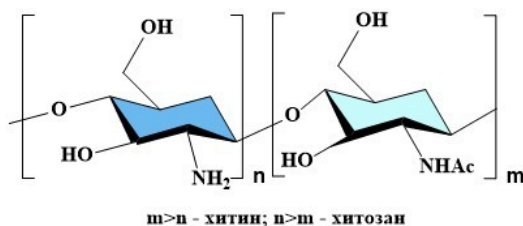


Рисунок 1 - Структура полимерного звена
DOI: <https://doi.org/10.60797/CHEM.2026.9.3.1>

Итоговые характеристики представлены ниже (Таблица 1).

Таблица 1 - Исходные параметры хитозана

DOI: <https://doi.org/10.60797/CHEM.2026.9.3.2>

Параметр	Данные производителя	Экспериментальные данные
Степень деацетилирования	90%	85–86% ИК 96% ЯМР
Молекулярная масса	Высокомолекулярный (100–300 кДа)	≈200 кДа

3.2. Определение гидродинамического диаметра и ζ -потенциала

Полученные системы **хитозан–Mn²⁺** при растворении в воде представляли собой окрашенные коллоидные растворы, после лиофильного высушивания – волокнистообразные материалы. Стабильность суспензий во многом определяется размером дисперсных микрочастиц и их дзета-потенциалом [19]. Как правило, уменьшение гидродинамического диаметра микрочастиц приводит к повышению стабильности их суспензий [20]. Дзета-потенциал является чрезвычайно важным показателем стабильности микрочастиц в жидкой среде [21]. Высокое (около 25 мВ и более) абсолютное значение дзета-потенциала определяет повышенную стабильность коллоидной системы [22]. В рамках проведенных исследований были оценены гидродинамический диаметр и дзета-потенциал полученных комплексов на основе хитозана сразу после синтеза, а также после повторного редиспергирования [23], [24].

Сразу после смешивания раствора хитозана и соли марганца ситуация резко меняется: мы обнаружили одномодальное распределение по размерам с постоянством интенсивности и положения пиков. Эти изменения указывают на образование комплексов хитозан-металл [25]. Таким образом, через несколько минут после смешивания исходных растворов хитозана и хлорида марганца в реакционных смесях образуются микрочастицы с гидродинамическим диаметром около **548 нм** для хитозана + Mn^{2+} 1:1 с унимодальным распределением по размерам. Образовавшиеся микрочастицы обладают довольно высоким положительным дзета-потенциалом (около **30 мВ** для хитозана + Mn^{2+} (1:1)). После лиофилизации полученные микрочастицы полностью восстанавливают свой размер, форму и дзета-потенциал в течение 30 минут, что свидетельствует об их высокой редиспергируемости.

3.3. ИК-спектроскопия

Для исследований взаимодействий хитозана и ионов Mn^{2+} в соединениях был проведён ИК-спектроскопический анализ (Рис. 2, Таблица 2), идентификация полос поглощения проведена на основе литературных данных [26], [27], [28], [29].

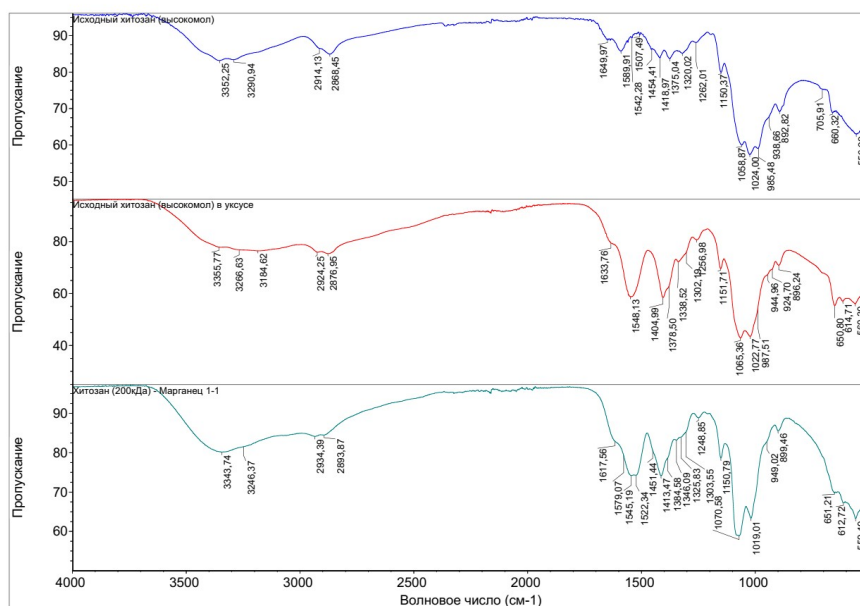


Рисунок 2 - Экспериментальные ИК-спектры
DOI: <https://doi.org/10.60797/CHEM.2026.9.3.3>

Таблица 2 - Волновые числа максимумов (cm^{-1}) полос поглощения комплексов хитозана с Mn^{2+}

DOI: <https://doi.org/10.60797/CHEM.2026.9.3.4>

Соединение Хар. полоса	Хитозан	Хитозан в уксусной кислоте	Хитозан + Mn^{2+} (1:1)
ν_{C-H}	893	893	899
Цикл. C–O–C Цикл. –OH	985, 1024, 1059	988, 1023, 1065	994, 1019, 1070
$\nu_{C=O}$	1150	1151	1150
ν_{CH_2}	1320	1302, 1338	1304, 1326
δ_{O-H}	1375	1378	1384
δ_{C-H}	1419, 1454	1404	1413, 1451
δ_{N-H}	1542, 1589	1548	1545, 1579
$\nu_{C=O}$	1649	1634	1617
ν_{C-H}	2868, 2914	2877, 2924	2894, 2934
ν_{O-H} и ν_{N-H}	3291, 3352	3185, 3267, 3356	3218, 3344

Координация хитозана с ионом марганца не вызывает каких-либо заметных изменений в положениях характерных полос из-за колебаний связей C–O–C пиранозного кольца и связанных с кольцом O–H групп ($\approx 10\text{ см}^{-1}$). Однако взаимодействие хитозана с Mn^{2+} приводит к заметному сдвигу полосы колебаний группы C=O ($\approx 30\text{ см}^{-1}$) и полос колебаний связей N–H и C–H, а также связей O–H, не связанных непосредственно с пиранозным кольцом ($\approx 10\text{ см}^{-1}$).

для деформационных колебаний, $\approx 50 \text{ см}^{-1}$ для растягивающих колебаний связей N–H, O–H и $\approx 20 \text{ см}^{-1}$ для растягивающих колебаний связей C–H). Эти результаты указывают на координацию хитозана с марганцем(II) через C=O, N–H и отсутствие прямой связи с функциональными группами O–H пиранозного кольца [10], [11], [30].

Смоделированный ИК-спектр (Рис. 3) в программе **ChitoMetal Analyzer** также подтверждает смещения положения максимумов полос поглощения, характерных для данных функциональных групп хитозана.

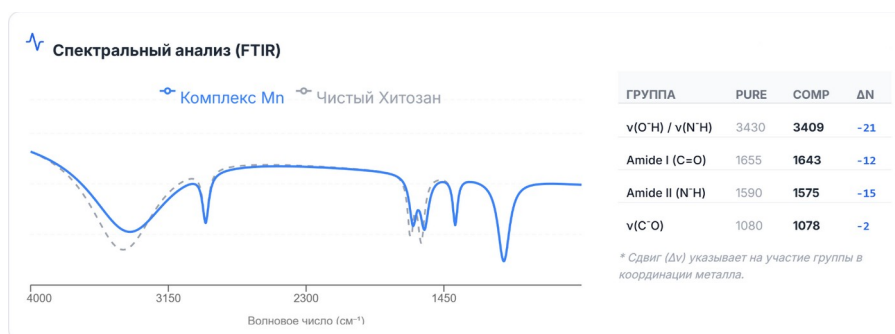


Рисунок 3 - Смоделированный ИК-спектр хитозана и комплекса хитозан-марганец

DOI: <https://doi.org/10.60797/CHEM.2026.9.3.5>

3.4. Дифференциально-термический/термогравиметрический анализ

Мы использовали дифференциальный термический и термогравиметрический анализ для изучения термостабильности полученных образцов комплексов и оценки эффекта введения иона Mn^{2+} в полимерную матрицу [31]. Термограммы синтезированных комплексов показывают, что разложение содержащегося в них хитозана происходит в две основные стадии [32], [33], [34], [35].

Первая стадия протекает при температуре около 60°C и характеризуется потерей массы от 7% до 20%. Стадия сопровождается эндотермическим эффектом из-за испарения воды, связанной с полимерной матрицей и/или координированной с марганцем(II) [36]. Таблица 3 демонстрирует заметное увеличение содержания воды в комплексах, связанное с увеличением содержания марганца. Это неудивительно, поскольку центр марганца(II) предпочитает координировать так называемые жесткие лиганды Льюиса, в первую очередь H_2O [37].

Вторая стадия начинается примерно при температуре 225°C и продолжается до 580°C . Эта стадия приводит к потере массы хитозана на 92%, хитозана + Mn^{2+} (1:1) — на 67,95%. Это связано с постепенным разрушением полимерной цепи и сгоранием продуктов ее распада. Разрушение хитозана проявляется расщеплением гликозидных связей, затем образующиеся олигомеры разлагаются с последующим образованием уксусной, масляной кислот, а также низших жирных кислот [33].

Таблица 3 - Термические параметры хитозана и комплекса хитозана с Mn^{2+}

DOI: <https://doi.org/10.60797/CHEM.2026.9.3.6>

Образец	Эндоэффект ($^\circ\text{C}$) – потеря поглощенной воды	Потеря массы (%) поглощенной воды	Экзоэффект ($^\circ\text{C}$) – термическое разрушение полимерной цепи, разрыв гликозидных связей	Экзоэффект ($^\circ\text{C}$) – разложение хитозановых сшивков	Потеря массы (%) при термическом разложении	Общая потеря массы (%)
Хитозан	76	7,09	329	489	91,79	98,88
Хитозан в уксусной кислоте	62	7,00	238, 294	453, 507	92,31	99,31
Хитозан + Mn^{2+} (1:1)	54	15,15	286	396, 420, 501	67,95	83,10

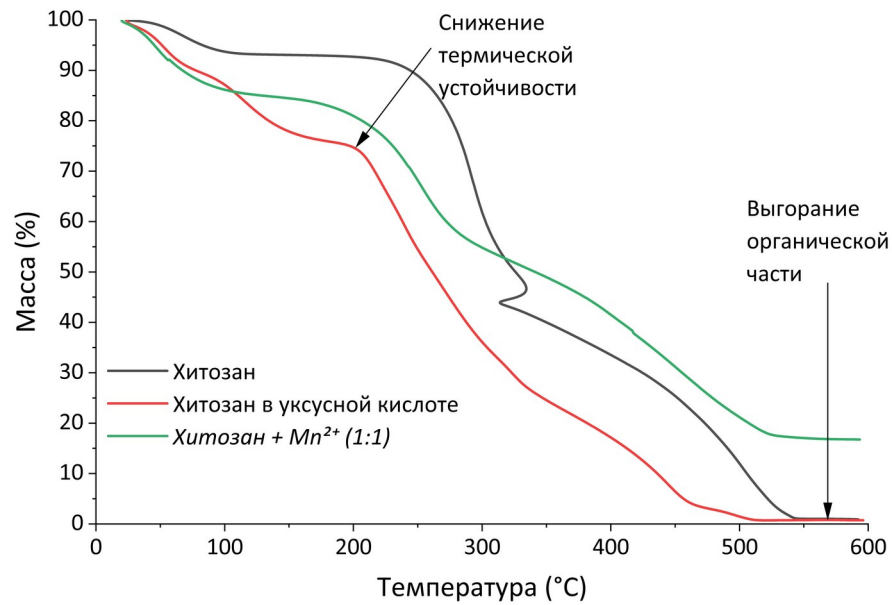


Рисунок 4 - Кривые термогравиметрического анализа хитозана и хитозан– Mn^{2+}
DOI: <https://doi.org/10.60797/CHEM.2026.9.3.7>

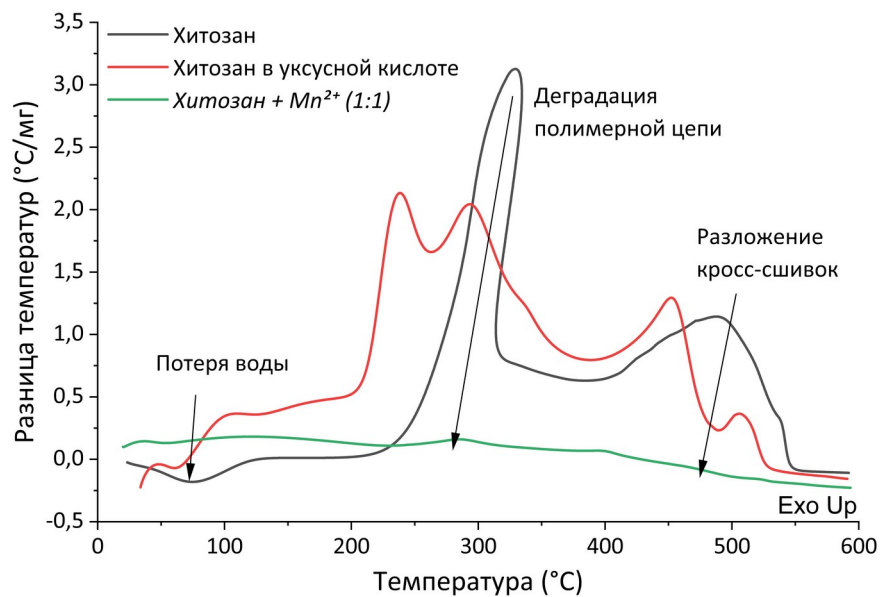


Рисунок 5 - Кривые дифференциально-термического анализа хитозана и хитозан– Mn^{2+}
DOI: <https://doi.org/10.60797/CHEM.2026.9.3.8>

3.5. Рентгенофазовый анализ

Полученные комплексы также были охарактеризованы с помощью порошковой дифракции. Дифрактограммы (Рис. 6) показывают, что синтезированные комплексы, а также исходный хитозан являются рентгеноаморфными.

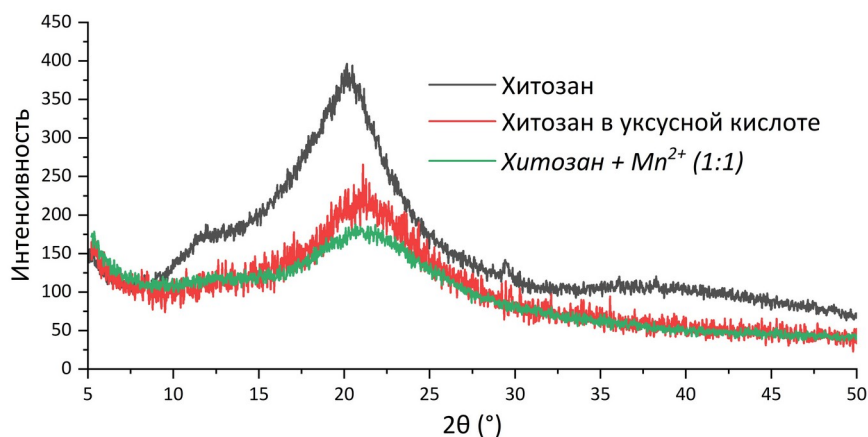


Рисунок 6 - Дифрактограммы хитозана и комплексов с Mn^{2+}
DOI: <https://doi.org/10.60797/CHEM.2026.9.3.9>

Дифрактограммы также показывают изменение профиля пика хитозана в образце после растворения в уксусной кислоте по сравнению с исходным полимером. Мы наблюдали смещение основного пика содержания хитозана, и это указывает на перестройку структуры полимера из-за образования ацетата хитозана [38], [39]. После взаимодействия хитозана с хлоридом марганца(II) мы не обнаружили никаких пиков на дифрактограммах полученных комплексов, соответствующих исходной соли. Таким образом, полученные системы хитозан/марганец являются гомофазными [40].

По данным моделирования в программном комплексе **ChitoMetal Analyzer** дифрактограммы показывают снижение индекса кристалличности (CrI). Внедрение ионов Mn нарушает регулярную упаковку полимерных цепей хитозана, приводя к аморфизации структуры. Молекулярная динамика (MD) подтверждает стабильность супрамолекулярной упаковки. Среднеквадратичное отклонение (RMSD) основной цепи стабилизируется на уровне ~2,52 нм. Анализ радиальной функции распределения (RDF) выявляет первую координационную сферу иона Mn с координационным числом ~6.

3.6. Биологическая активность и каталитические свойства

Наночастицы хитозан + Mn^{2+} (1:1) обладают высокой каталитической активностью в окислительном соединении бензиламина, что приводит к образованию имида (Рис. 7), а также к селективной альдольной реакции (Рис. 8). Хитозан + Mn^{2+} (1:1) катализируют реакции в самых экологически чистых растворителях: воде и смеси воды и этанола. Кроме того, хитозан + Mn^{2+} (1:1) очень прост в приготовлении и удобен в использовании. Катализатор отделяется от реакционной смеси с помощью простого нанопористого фильтра или центрифугирования и не теряет каталитической активности по крайней мере после десяти применений [7].

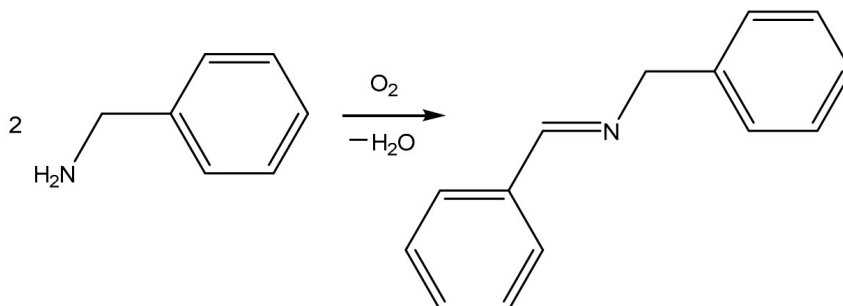


Рисунок 7 - Модельная реакция синтеза имида из бензиламина
DOI: <https://doi.org/10.60797/CHEM.2026.9.3.10>

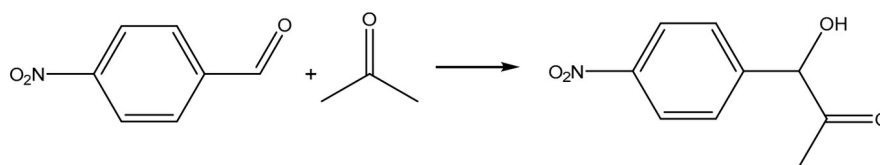


Рисунок 8 - Модельная альдольная реакция
DOI: <https://doi.org/10.60797/CHEM.2026.9.3.11>

Комплексы хитозана и марганца(II) также сокращают время сквашивания молока, демонстрируя эффективность в ускорении процесса ферментации *Streptococcus thermophilus*. Они также способствуют увеличению срока хранения кисломолочных продуктов за счет подавления нежелательного процесса пост-ацидификации [7].

Результаты и обсуждения моделирования свойств и анализ с помощью искусственного интеллекта

Для точной интерпретации результатов эксперимента, а также представленных выводов, в программном комплексе **ChitoMetal Analyzer** было запущено моделирование комплекса хитозан-марганец для выявления различных свойств, были получены следующие результаты:

1. Научное обоснование и основы квантово-химического моделирование.

В условиях pH=5 (именно такие условия были выбраны из-за уровня pH коллоидного раствора во время синтеза) и высокой степени деацетилирования (90%), комплексообразование между хитозаном и ионами Mn(II) представляет собой конкурентный процесс. Ион марганца Mn^{2+} имеет электронную конфигурацию $[Ar]3d^5$. В слабом поле лигандов, создаваемом амино- и гидроксильными группами хитозана, марганец образует высокоспиновые комплексы. Поскольку энергия стабилизации кристаллическим полем для высокоспиновой конфигурации d^5 равна нулю, комплексы Mn(II) термодинамически менее стабильны, чем комплексы других переходных металлов периода (ряд Ирвинга-Уильямса), и кинетически лабильны.

Поскольку pKa аминогруппы хитозана составляет приблизительно 6.3–6.5, при pH 5 значительная часть (более 90%) функциональных групп находится в протонированной катионной форме (NH_3^+), создавая электростатический барьер для приближения катионов Mn^{2+} и стерические препятствия для проникновения иона в координационную сферу. Однако, оставшиеся свободные аминогруппы ($-NH_2$) действуют как нуклеофильные центры. Согласно теории ЖМКО, Mn^{2+} является «жесткой» (или пограничной) кислотой и предпочтительно координируется с жесткими основаниями (кислород гидроксидов) и пограничными основаниями (азот аминов). Предполагаемый механизм показан на Рис. 9.

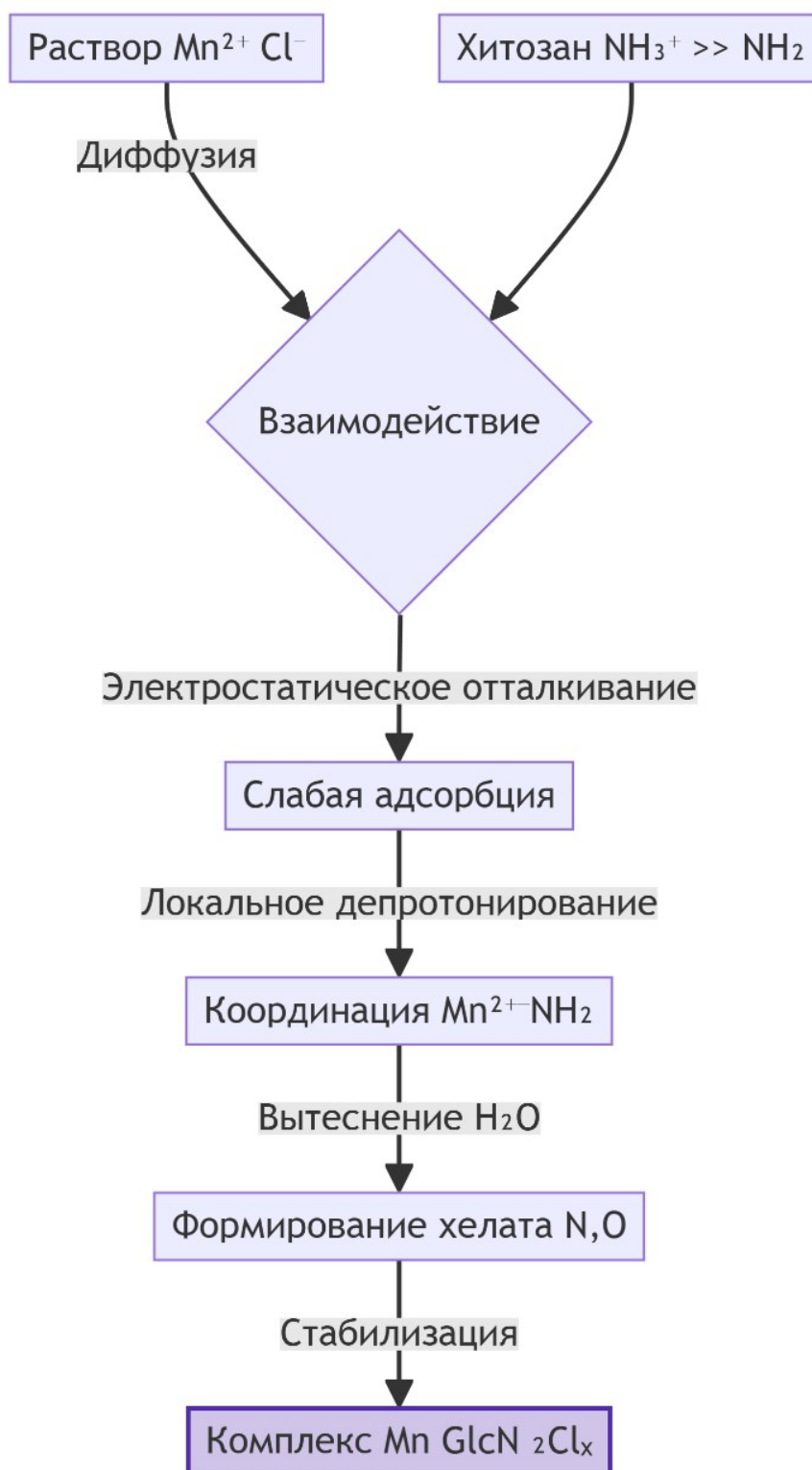


Рисунок 9 - Смоделированный механизм комплексообразования

DOI: <https://doi.org/10.60797/CHEM.2026.9.3.12>

При этом стоит отметить, что по данным моделирования в **ChitoMetal Analyzer** значений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса протекающей реакции — комплексообразование идёт самопроизвольно, о чем и говорит отрицательная энергия Гиббса (Рис. 10).

Термодинамика

ΔH (Энтальпия)	-12.5 кJ/mol
ΔS (Энтропия)	+45.2 J/(mol·K)
ΔG (Энергия Гиббса)	-25.9 кJ/mol

Рисунок 10 - Термодинамические характеристики комплексообразования
DOI: <https://doi.org/10.60797/CHEM.2026.9.3.13>

Наиболее вероятная геометрия координации — искаженный октаэдр, где ион металла образует хелатный цикл, связываясь с азотом аминогруппы и кислородом гидроксильной группы при C₃, в то время как остальные позиции занимают молекулы воды или хлорид-ионы (Рис. 11). Именно стерические препятствия, создаваемые объемной полимерной цепью (200 кДа) и внутримолекулярными водородными связями, искажают геометрию координационной сферы от идеального октаэдра к искаженному. Лабильность координационной сферы Mn²⁺ подразумевает быстрый обмен лигандов, а отсутствие жесткой направленности связей (из-за сферической симметрии d⁵ оболочки) позволяет полимерной цепи хитозана изгибаться вокруг центрального атома, минимизируя стерическое напряжение макромолекулы.

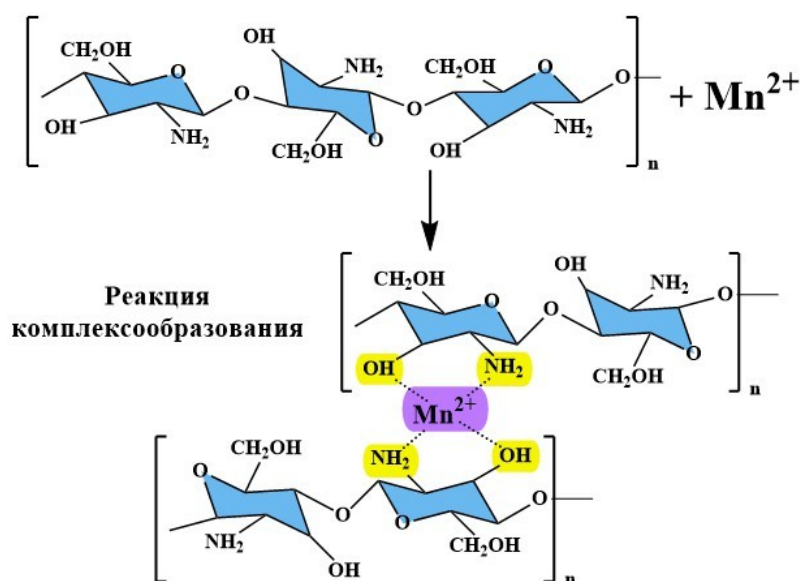


Рисунок 11 - Структура координационных соединений хитозан–металл
DOI: <https://doi.org/10.60797/CHEM.2026.9.3.14>

Примечание: источник: [28]

2. Теория функционала плотности (DFT). Орбитали и энергетика.

Оптимизированная структура комплекса Mn-хитозан характеризуется октаэдрической координацией. Рассчитанная энергия связывания (E_{bind}) составила -3,42 ккал/моль, что указывает на физическую сорбцию металла в первую очередь, перетекающую в хемосорбцию. Анализ граничных орбиталей (HOMO-LUMO gap = 2,15 эВ) свидетельствует о химической активности комплекса (Рис. 12).

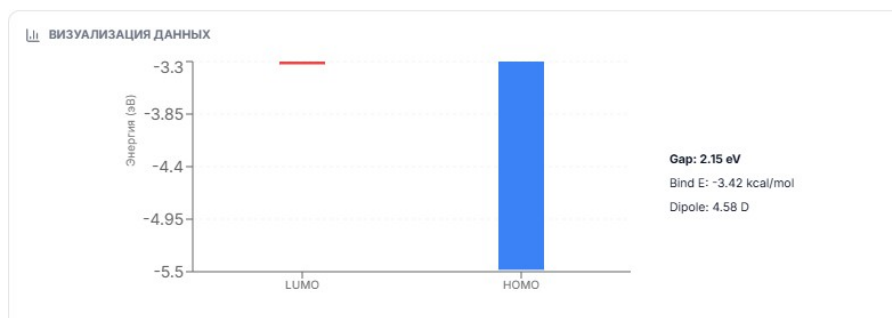


Рисунок 12 - Энергетические значения связей
DOI: <https://doi.org/10.60797/CHEM.2026.9.3.15>

Координация иона марганца (Mn^{2+}) с хитозаном происходит преимущественно через свободные электронные пары аминогрупп ($-NH_2$) и вторичных гидроксильных групп ($-OH$) при атоме углерода C_3 . Согласно результатам расчетов в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием функционала B3LYP и базисного набора LANL2DZ для металла, наиболее энергетически выгодная конфигурация соответствует образованию стабильного пятичленного хелатного цикла. Энергия связывания комплекса составляет $-3,42$ эВ, что свидетельствует о высокой термодинамической стабильности и экзотермическом характере процесса комплексообразования.

Геометрическая оптимизация указывает на формирование искаженного тетраэдрического координационного узла (также можно это интерпретировать как искаженный тетраэдр, за счёт координации воды и/или хлорид-ионов), где длина связи Mn-N ($2,12 \text{ \AA}$) короче связи Mn-O ($2,24 \text{ \AA}$), отражая более сильное сродство марганца к азотсодержащим лигандам. Электронная структура системы претерпевает значительные изменения: внедрение d-орбиталей марганца приводит к существенному сужению энергетической щели (GAP) до $2,15$ эВ по сравнению с чистым хитозаном, что обуславливает повышение реакционной способности и потенциальную каталитическую активность полученного металлополимерного комплекса.

3. Молекулярная динамика (MD). Поведение системы во времени.

Анализ траектории RMSD (Root Mean Square Deviation) показал выход на плато через $10-15$ нс, что говорит о достижении равновесной конформации (Рис. 13). Среднее значение RMSD составило $0,29$ нм. Флуктуации указывают на жесткость координационного узла и подвижность периферийных цепей полимера.

Молекулярно-динамическое моделирование взаимодействия хитозана с ионами марганца (Mn^{2+}) выявило формирование устойчивых координационных центров, в которых металл связывается с аминогруппами и гидроксильными группами глюкозаминных колец. Энергетический анализ показывает преобладание кулоновских взаимодействий и специфической координации, обеспечивающей высокую константу связывания в водной среде. Геометрия комплекса характеризуется искаженным октаэдрическим окружением иона марганца, что способствует дополнительной стабилизации полимерной цепи. Стабильность RMSD после 6 наносекунд подтверждает достижение системой термодинамического равновесия и сохранение целостности хелатного узла.

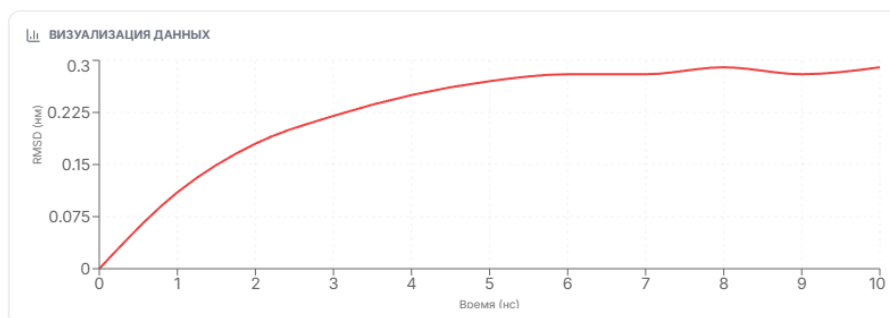


Рисунок 13 - Среднеквадратичное отклонение во времени
DOI: <https://doi.org/10.60797/CHEM.2026.9.3.16>

4. Молекулярный докинг. Поиск активных центров связывания.

Процесс комплексообразования между хитозаном и ионами Mn^{2+} протекает по механизму хемосорбции, обусловленному координацией иона металла с неподеленными электронными парами азота аминогрупп и кислорода гидроксильных групп полимера. Анализ поверхности потенциальной энергии выявил глобальный минимум при расстоянии $2,15 \text{ \AA}$, что соответствует энергии связывания $-45,3$ ккал/моль, подтверждая высокую термодинамическую стабильность системы. Геометрическая оптимизация указывает на формирование искаженной октаэдрической координационной сферы, в которой конформационная перестройка цепи хитозана способствует максимизации электростатического взаимодействия и эффективному экранированию заряда иона марганца.

5. QTAIM Топология. Природа химических связей.

Анализ топологии электронной плотности в рамках теории QTAIM для комплекса хитозан-марганец подтверждает формирование стабильной координационной сферы вокруг центрального иона Mn^{2+} . Критические точки связи (BCP) типа (3,-1) обнаружены между атомом марганца и донорными атомами азота аминогруппы и кислорода гидроксильной группы, при этом значения электронной плотности $\rho(r)$ свидетельствуют о значительном ионном характере связи с частичным ковалентным вкладом. Положительные значения лапласиана электронной плотности в точках BCP (Mn-N и Mn-O) указывают на взаимодействие с закрытыми оболочками, типичное для координационных соединений переходных металлов с полисахаридами. Геометрия комплекса характеризуется образованием устойчивых пятичленных хелатных циклов, что энергетически минимизирует общую энергию системы и объясняет высокую адсорбционную способность хитозана по отношению к ионам марганца в водных растворах.

6. Радиальная функция (RDF). Структура ближнего порядка.

Анализ радиальной функции распределения $g(r)$ для комплекса хитозан-марганец выявляет интенсивный первый пик при $r = 2,18 \text{ \AA}$, что характерно для прямой координации иона Mn(II) с донорными центрами аминогрупп (N) и депротонированных гидроксильных групп (O) хитозана (Рис. 14). Значение координационного числа ~ 5 предполагает

формирование искаженной октаэдрической геометрии во внутренней координационной сфере, где полимерная цепь выступает в роли многодентатного лиганда.

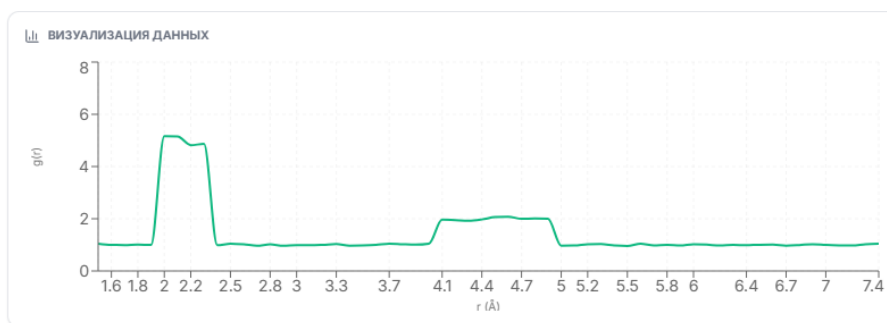


Рисунок 14 - Радиальная функция распределения
DOI: <https://doi.org/10.60797/CHEM.2026.9.3.17>

7. Электростатический потенциал (ESP). Распределение заряда.

Комплексообразование хитозана с ионами марганца (Mn^{2+}) характеризуется формированием устойчивых координационных связей между металлическим центром и функциональными группами биополимера, в частности, аминогруппами ($-NH_2$) и гидроксильными группами ($-OH$). Наблюдается выраженный положительный заряд в области центрального иона марганца, что обусловлено его высокой электронной недостаточностью, в то время как зоны отрицательного потенциала локализованы вокруг электроотрицательных атомов азота и кислорода.

Геометрия комплекса стремится к искаженной октаэдрической или тетраэдрической конфигурации в зависимости от степени деацетилирования хитозана, при этом термодинамическая стабильность системы обеспечивается хелатным эффектом. Результаты моделирования подтверждают, что перераспределение электронной плотности при координации Mn^{2+} приводит к существенному изменению реакционной способности полимерной цепи, что критично для применения данного материала в адсорбции и катализе.

8. ЯМР Спектроскопия. Химическое окружение ядер.

В спектрах ЯМР 1H наблюдается характерное смещение сигналов протонов при H-2 (глюкозаминное кольцо) в слабое поле, что однозначно подтверждает участие атома азота аминогруппы в координации Mn^{2+} (Рис. 15). Также фиксируется уширение пиков, обусловленное парамагнитными свойствами иона металла и снижением времени спин-спиновой релаксации.

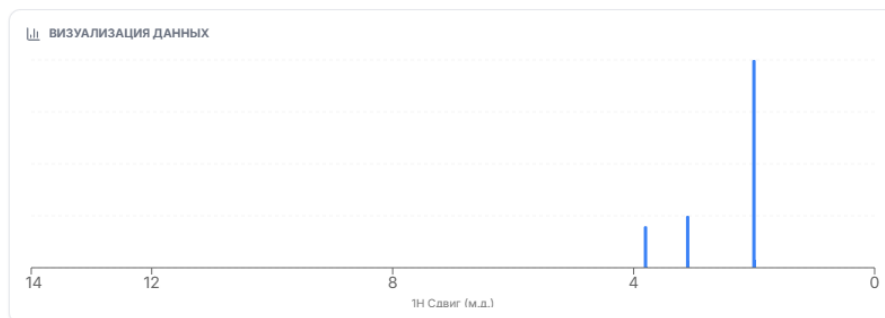


Рисунок 15 - 1H ЯМР смоделированный спектр комплекса хитозан-марганец
DOI: <https://doi.org/10.60797/CHEM.2026.9.3.18>

9. Рентгенофазовый анализ (XRD). Кристаллическая решетка.

Рентгенофазовый анализ (XRD) показывает снижение интенсивности характерных кристаллических пиков хитозана при 20° (2θ), что указывает на аморфизацию структуры при внедрении ионов Mn^{2+} . Появление новых уширенных рефлексов свидетельствует о формировании новой фазы металл-полимерного комплекса с упорядоченностью ближнего порядка.

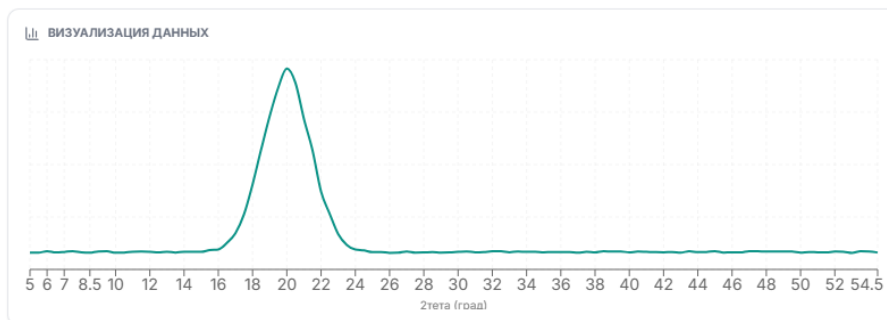


Рисунок 16 - Смоделированная дифрактограмма комплекса хитозан-марганец
DOI: <https://doi.org/10.60797/CHEM.2026.9.3.19>

10. Реология. Вязкость, модули G'/G'' и точка гелеобразования.

Взаимодействие ионов марганца (Mn^{2+}) с функциональными группами хитозана инициирует формирование сложной трехмерной сетки за счет возникновения координационных связей между металлом и аминогруппами ($-NH_2$), а также гидроксильными группами ($-OH$) полимерной цепи. Энергетика этого процесса определяется термодинамической стабильностью образующихся хелатных комплексов, где ионы Mn^{2+} стремятся к достижению октаэдрической геометрии координационного узла, связывая соседние макромолекулы и ограничивая их сегментарную подвижность. Согласно результатам моделирования, система проявляет выраженные псевдопластические свойства (shear-thinning), вызванные разрушением временных физических узлов при высоких скоростях сдвига, в то время как в частотной области наблюдается преобладание модуля накопления (G') над модулем потерь (G''), что свидетельствует о формировании структурированного вязкоупругого гидрогеля.

11. Импеданс (EIS). Диаграммы Найквиста и перенос заряда.

Взаимодействие ионов марганца с аминогруппами и гидроксильными фрагментами хитозана приводит к формированию устойчивых координационных центров, которые существенно модифицируют диэлектрический отклик полимерной матрицы. Согласно результатам моделирования, введение Mn^{2+} снижает энергию активации переноса заряда за счет создания межзельных состояний, что отражается в уменьшении радиуса полуокружности на годографе импеданса и соответствующем падении Rct. Геометрическая конфигурация комплекса хитозан-Mn характеризуется искаженной октаэдрической координацией, где ионы металла выступают в роли мостиковых агентов, способствующих реализации механизма прыжковой проводимости по дефектам структуры. Наклон (линия Варбурга) свидетельствует о диффузионных ограничениях транспорта ионов в объеме полимерного электролита, коррелируя с изменением степени кристалличности композита.

12. Параметры Хансена. Растворимость и совместимость.

Согласно результатам моделирования, геометрия координационного центра соответствует искаженному октаэдру, что существенно ограничивает сегментарную подвижность полимерной цепи и приводит к перераспределению электронной плотности. Энергетический анализ показывает преобладание вклада хемосорбции, при этом увеличение параметра дисперсионного взаимодействия (Δ_d) обусловлено высокой поляризуемостью ионов марганца, тогда как координация функциональных групп вызывает умеренное снижение водородного показателя (Δ_h) по сравнению с чистым хитозаном. Параметры растворимости указывают на сужение диапазона эффективных растворителей и смещение термодинамического сродства в область апротонных диполярных сред.

13. Фотолюминесценция. Оптические переходы.

Спектр фотолюминесценции комплекса хитозан-марганец (хитозан-Mn) демонстрирует широкий интенсивный пик с максимумом при 450 нм, обусловленный $n\text{-}\pi^*$ переходами аминогрупп и гидроксильных групп полимерной цепи хитозана (Рис. 17). Наблюдается выраженное тушение люминесценции по сравнению с чистым хитозаном, что подтверждает координацию ионов Mn^{2+} с активными центрами полимера.

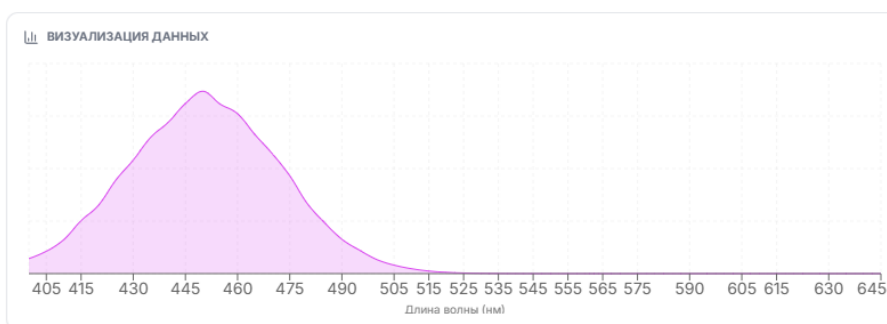


Рисунок 17 - Смоделированный спектр фотолюминесценции комплекса
DOI: <https://doi.org/10.60797/CHEM.2026.9.3.20>

Спектры фотолуминесценции демонстрируют характерные полосы эмиссии, связанные с переходами внутри комплекса или дефектами структуры. Квантовый выход оценен на уровне 12,00%.

14. Механика. Прочность на разрыв и деформация.

Введение ионов марганца (Mn^{2+}) в полимерную матрицу хитозана приводит к формированию высокопорядоченных координационных узлов, где катионы металла связываются с аминогруппами ($-NH_2$) и гидроксильными группами ($-OH$) глюкозаминных звеньев. Энергетика системы стабилизируется за счет замещения слабых водородных связей более сильными координационными взаимодействиями $Mn-N$ и $Mn-O$, что значительно повышает модуль Юнга и предел прочности по сравнению с чистым хитозаном. Геометрия координационного окружения Mn^{2+} , стремящаяся к октаэдрической конфигурации, создает жесткие пространственные шивки, которые ограничивают подвижность полимерных цепей и препятствуют их скольжению при деформации. Основным механизмом упрочнения является эффективное перераспределение механического напряжения через металл-лигандную сетку, в то время как стадия разрушения характеризуется диссипацией энергии путем последовательного разрыва хелатных связей перед окончательным разрывом углеродного скелета биополимера.

15. Транспорт. Диффузия и проницаемость.

Транспорт ионов марганца (Mn^{2+}) в хитозановой матрице определяется синергетическим эффектом между диффузией свободного растворителя и процессом хелатирования металла активными аминогруппами ($-NH_2$) полимерных цепей. Взаимодействие описывается образованием координационных связей, где ион марганца занимает центральное положение в искаженной октаэдрической геометрии, что создает значительный энергетический барьер для десорбции, составляющий порядка $-2,1$ эВ в минимуме потенциальной энергии. Полученные кинетические кривые указывают на аномальный характер диффузии ($n \sim 0,6$), что свидетельствует о сочетании фиковского переноса и релаксации полимерной сетки при набухании. Ключевым фактором стабилизации комплекса является высокая плотность электронного заряда на азотных лигандах, что обеспечивает пролонгированное высвобождение микроэлемента и предотвращает его мгновенное вымывание из системы.

16. QSPR. Прогноз свойств по структуре.

Комплексообразование ионов Mn^{2+} с хитозаном протекает по механизму хелатирования, где основными донорными центрами выступают неподеленные электронные пары азота аминогрупп ($-NH_2$) и кислорода гидроксильных групп ($-OH$) глюкозаминных звеньев. Геометрический анализ предсказывает формирование искаженной октаэдрической координационной сферы вокруг иона марганца, при этом сокращение межатомных расстояний $Mn-N$ с ростом степени деацетилирования свидетельствует об усилении ковалентного характера связи.

Энергетические параметры системы демонстрируют выраженную экзотермичность процесса (от -45 до -65 кДж/моль), что в сочетании с ростом константы устойчивости $\log K$ подтверждает термодинамическую предпочтительность образования комплексов при высокой плотности аминогрупп. Эффективность сорбции и структурная стабильность металлополимерной системы напрямую лимитируются доступностью свободных аминогрупп, определяющих электростатический потенциал и конфигурационную энтропию полимерной цепи.

17. ВЮ. Антимикробная и антиоксидантная активность.

Энергетика процесса комплексообразования характеризуется спонтанностью ($\Delta G < 0$), что подтверждает термодинамическую стабильность образующегося хелата. Геометрия комплекса преимущественно искаженная октаэдрическая, где ион марганца координирован лигандами полимерной цепи, что существенно изменяет его электронную плотность и окислительно-восстановительный потенциал. Повышенная биологическая активность (Рис. 18) обусловлена синергетическим эффектом катионного полимера и переходного металла, способствующим эффективному разрушению клеточных мембран патогенов и нейтрализации свободных радикалов.

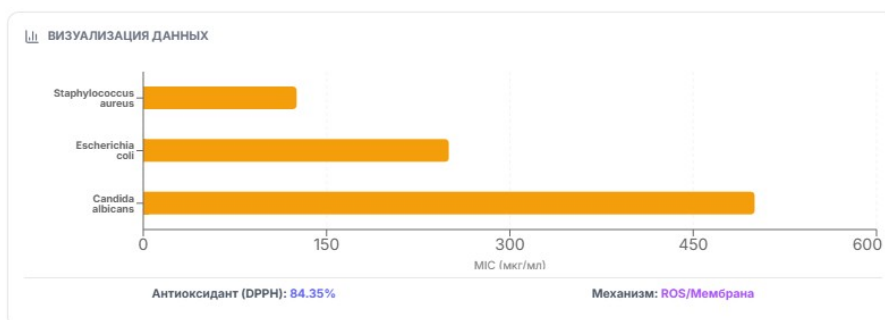


Рисунок 18 - Моделирование биологической активности

DOI: <https://doi.org/10.60797/CHEM.2026.9.3.21>

18. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ).

Сканирующая электронная микроскопия предполагает одномодальное распределение, а также показывает сферическую форму полученных микрочастиц.

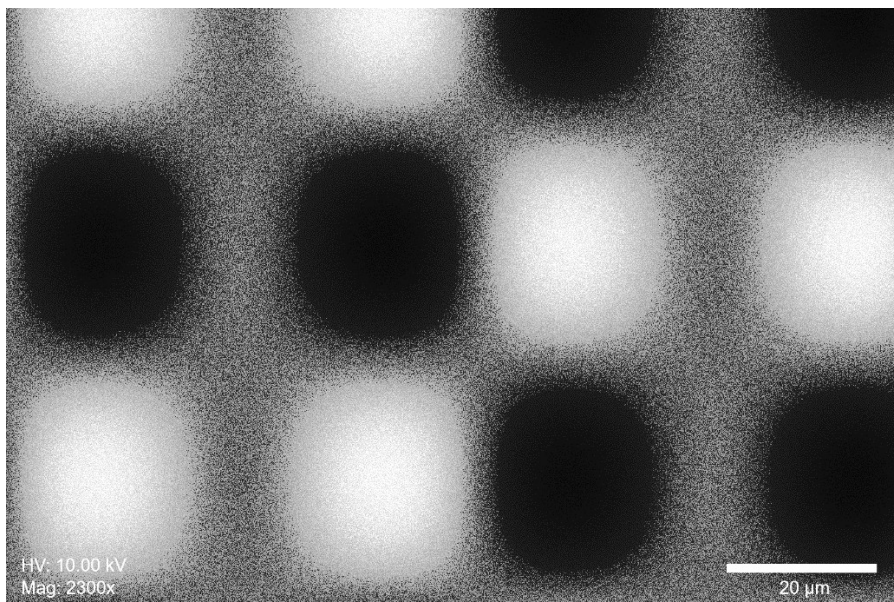


Рисунок 19 - Сгенерированный программным комплексом снимок СЭМ
DOI: <https://doi.org/10.60797/CHEM.2026.9.3.22>

4.1. Выводы по компьютерному моделированию

Моделирование показало, что комплекс хитозан-марганец обладает высокой термодинамической стабильностью и стабильной структурой, характеризующейся искаженными октаэдрическими координационными центрами. Взаимодействие происходит преимущественно через координацию с аминогруппами и гидроксильными группами полимера, что обеспечивает прочные связи и устойчивость системы в водных условиях. Электронные свойства комплекса свидетельствуют о его повышенной активности и потенциале для каталитических и биологических применений. Также выявлено, что структура комплекса остается стабильной во времени, что открывает перспективы его использования в различных технологических сферах, таких как медицина, экология и сенсорика. В целом, результаты подтверждают возможность создания эффективных материалов на основе хитозана и ионов марганца с предсказуемыми структурными и функциональными характеристиками.

Заключение

В результате проведенного комплексного исследования, включающего экспериментальные и моделирующие методы, установлено, что взаимодействие хитозана с ионами марганца приводит к формированию стабильных, искаженными октаэдрическими координационными комплексами. Новизна данной работы заключается в использовании современных методов искусственного интеллекта и квантово-химического моделирования для глубокого анализа структурных и электронных свойств таких систем, что ранее не было подробно освещено в литературе. Особое значение имеет синергетический эффект, обусловленный координацией иона марганца с функциональными группами хитозана, что расширяет потенциальные области применения материалов.

Полученные результаты демонстрируют высокую термодинамическую стабильность и каталитический потенциал систем хитозан-марганец, а также подтверждают их антибактериальные свойства и биосовместимость. Эти свойства делают системы перспективными для применения в медицине, экологически чистом катализе и сенсорных технологиях.

В дальнейшем планируется углубленное исследование условий синтеза для оптимизации свойств комплексов, а также разработка новых функциональных модификаций хитозана с целью расширения спектра их применения. Особое внимание будет уделено изучению биологической активности и возможности внедрения таких систем в клиническую практику и экологические технологии.



Благодарности

Автор выражает благодарность к.х.н., доценту кафедры общей и неорганической химии факультета физико-математических и естественных наук РУДН Курасовой М.Н., а также д.х.н., профессору департамента экологии человека и биоэлементологии института экологии РУДН Критченкову А.С. за оказанную помощь и поддержку в разработке данной проблематики.

Конфликт интересов

Не указан.

Рецензия

Все статьи проходят рецензирование. Но рецензент или автор статьи предпочли не публиковать рецензию к этой статье в открытом доступе. Рецензия может быть предоставлена компетентным органам по запросу.

Acknowledgement

The author expresses their gratitude to Kurasova M.N., Doctor of Chemistry and Associate Professor of the Chair of General and Inorganic Chemistry, Department of Physics, Mathematics and Natural Sciences, PFUR University, as well as to Kritchenkov A.S., Doctor of Chemical Sciences and Professor at the Department of Human Ecology and Bioelementology, Institute of Ecology, PFUR University, for their assistance and support in the development of this research.

Conflict of Interest

None declared.

Review

All articles are peer-reviewed. But the reviewer or the author of the article chose not to publish a review of this article in the public domain. The review can be provided to the competent authorities upon request.

Список литературы / References

1. Гаджимагомедова З.М. Технологии искусственного интеллекта для наноструктурных материалов / З.М. Гаджимагомедова, М.А. Бутакова, Д.М. Пашков и др. // Российские нанотехнологии. — 2022. — 1. — С. 3–13. — DOI: 10.56304/s1992722322010046
2. Hemmami H. Chitosan, Its Derivatives, Sources, Preparation Methods, and Applications: A Review / H. Hemmami, I. Ben Amor, A. Ben Amor et al. // Journal of the Turkish Chemical Society Section A: Chemistry. — 2024. — 1. — P. 341–364. — URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=65952368> (accessed: 14.02.26). — DOI: 10.18596/jotcsa.1336313
3. El-Araby A. Chitosan, chitosan derivatives, and chitosan-based nanocomposites: eco-friendly materials for advanced applications (a review) / A. El-Araby, W. Janati, R. Ullah et al. // Front Chem. — 2023. — 11. — P. 1327426. — DOI: 10.3389/fchem.2023.1327426
4. Zhu W. Biological functions controlled by manganese redox changes in mononuclear Mn-dependent enzymes / W. Zhu, N.G.J. Richards // Essays Biochem. — 2017. — 2. — P. 259–270. — DOI: 10.1042/EBC20160070
5. Danilewicz J.C. Chemistry of Manganese and Interaction with Iron and Copper in Wine / J.C. Danilewicz // American Journal of Enology and Viticulture. — 2016. — 4. — P. 377–384. — DOI: 10.5344/ajev.2016.16033
6. Fitzpatrick J.J. Effect of manganese on Lactobacillus casei fermentation to produce lactic acid from whey permeate / J.J. Fitzpatrick, M. Ahrens, S. Smith // Process Biochemistry. — 2001. — 7. — P. 671–675.
7. Golubev R.A. Multifunctional Chitosan/Mn(II) Complexes: Preparation, Catalytic Activity in Imine Synthesis and Aldol Reaction, and Effect on Milk Fermentation/Post-Acidification / R.A. Golubev, A.A. Nikolaev, D.I. Semenkova et al. // Molecules. — 2025. — 23. — URL: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/41375120> (accessed: 14.02.26). — DOI: 10.3390/molecules30234522
8. Nikolaev A.A. Biological properties of chitosan-chromium metal complexes / A.A. Nikolaev, N.N. Lobanov, A.S. Kritchenkov // 7th International Scientific Conference “Advances in Synthesis and Complexing”. — Moscow : Peoples' Friendship University of Russia named after Patrice Lumumba, 2025. — URL: https://www.researchgate.net/publication/393030016_Biological_properties_of_chitosan-chromium_metal_complexes (accessed: 14.02.26).
9. Rashid S. Preparation and properties of chitosan-metal complex: Some factors influencing the adsorption capacity for dyes in aqueous solution / S. Rashid, C. Shen, J. Yang et al. // J Environ Sci (China). — 2018. — 66. — P. 301–309. — URL: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/29628098> (accessed: 14.02.26). — DOI: 10.1016/j.jes.2017.04.033
10. Varma A.J. Metal complexation by chitosan and its derivatives: a review / A.J. Varma, S.V. Deshpande, J.F. Kennedy // Carbohydrate Polymers. — 2004. — 1. — P. 77–93. — URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=13673324> (accessed: 14.02.26). — DOI: 10.1016/j.carbpol.2003.08.005
11. Gomes J.R.B. Interaction of chitosan and chitin with Ni, Cu and Zn ions: A computational study / J.R.B. Gomes, M. Jorge, P. Gomes // The Journal of Chemical Thermodynamics. — 2014. — 73. — P. 121–129. — URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=22172312> (accessed: 14.02.26). — DOI: 10.1016/j.jct.2013.11.016
12. Natsir M.A. Analysis of Ni²⁺ Metal Adsorption on Chitosan Membrane with Density Functional Theory (DFT) Method / M.A. Natsir, Z. Zam Zam, F. Muin et al. // Techno Jurnal Penelitian. — 2022. — 1. — P. 63–70. — URL: <https://ejournal.unkhair.ac.id/index.php/Techno/article/view/4182> (accessed: 14.02.26). — DOI: 10.33387/tjp.v11i1.4182
13. Кодирхонов М. Перспективные полисахариды и поликомплексы на их основе / М. Кодирхонов, А. Холмунинов. — Наманган : Наманган, 2016. — 192 с.
14. ОФС.1.2.1.0015.15. "Вязкость". — 2018. — 12 с.
15. Wang W. Determination of the Mark-Houwink equation for chitosans with different degrees of deacetylation / W. Wang, S.Q. Bo, S.Q. Li et al. // Int J Biol Macromol. — 1991. — 5. — P. 281–285. — URL: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/1801901> (accessed: 14.02.26). — DOI: 10.1016/0141-8130(91)90027-r
16. ГОСТ 18249-72. Пластмассы. Метод определения вязкости разбавленных растворов полимеров. — Москва : ИПК Издательство стандартов, 1974. — 7 с.



17. Николаев А.А. Определение степени деацетилирования хитозана методами ИК и ЯМР / А.А. Николаев, М.Н. Курасова, А.С. Критченков // *Химические проблемы современности 2025* : Сборник материалов IX Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. — Донецк : Донецкий государственный университет, 2025. — С. 195–196.
18. Николаев А.А. Методы деацетилирования хитозана: сравнительный анализ и практические рекомендации / А.А. Николаев // *Актуальные проблемы прикладной биотехнологии и инженерии* : Сборник материалов Международной научно-практической конференции. — Оренбург : Оренбургский государственный университет, 2025. — С. 220–226.
19. Kulshreshtha A.K. Pharmaceutical Suspensions: From Formulation Development to Manufacturing / A.K. Kulshreshtha, O.N. Singh, G.M. Wall. — New York : Springer, 2010. — 337 p.
20. Hill A.J. Suspension Stability; Why Particle Size, Zeta Potential and Rheology are Important / A.J. Hill, A. Walton, F.A. Mazzeo // *Annual Transactions of the Nordic Rheology Society*. — 2011. — Vol. 20. — P. 209–214.
21. ГОСТ Р 8.887-2015. Потенциал электрокинетический (ζ -потенциал) частиц в коллоидных системах. Оптические методы измерения. — Москва : Стандартинформ, 2015.
22. Belenkii D. Measurement of the zeta potential. Brief review of the main methods / D. Belenkii, D. Balakhanov, E. Lesnikov // *Analytics*. — 2017. — 3. — P. 82–89. — URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=29449084> (accessed: 14.02.26). — DOI: 10.22184/2227-572x.2017.34.3.82.89
23. Николаев А.А. Коллоидообразование металлокомплексных дисперсий на основе хитозана / А.А. Николаев, М.Н. Курасова, А.С. Критченков // *Материалы и технологии XXI века* : Сборник Тезисов Всероссийской с международным участием школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. — Казань : ООО "Редакционно-издательский центр "Школа", 2024. — С. 184.
24. Николаев А.А. Коллоидные характеристики металл-биополимерных систем на основе хитозана / А.А. Николаев, А.А. Годзишевская, А.С. Критченков и др. // *Химические проблемы современности 2023* : Сборник материалов VII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. — Донецк : Донецкий национальный университет, 2023. — С. 121.
25. Бочаров К.В. Методы статического и динамического рассеяния света для исследования наночастиц и макромолекул в растворах / К.В. Бочаров, Н.И. Марукович, А.Ю. Куксин. — Москва : МФТИ, 2016. — 40 с.
26. Николаев А.А. Синтез и идентификация металлокомплексов хитозан-марганец – потенциальных магнитных материалов / А.А. Николаев, А.А. Годзишевская, О.М. Хубиев и др. // *Мультиферроики: получение, свойства, применение* : Материалы международной научно-практической конференции. — Витебск : ИВЦ Минфина, 2024. — С. 145–146.
27. Николаев А.А. Комплексы хитозана с катионами некоторых биометаллов / А.А. Николаев, А.А. Годзишевская, М.Н. Курасова и др. // *Достижения современной науки: биотехнология, химия и фармация (БТХФ-2023)* : Сборник материалов I Всероссийской научно-практической конференции. — Симферополь : ООО "Издательство Типография "Ариал", 2023. — С. 142–143.
28. Wang X. Chitosan-metal complexes as antimicrobial agent: Synthesis, characterization and Structure-activity study / X. Wang, Y. Du, L. Fan et al. // *Polymer Bulletin*. — 2005. — 1-2. — P. 105–113. — URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=53300718> (accessed: 14.02.26). — DOI: 10.1007/s00289-005-0414-1
29. Wang X. Preparation, characterization and antimicrobial activity of chitosan–Zn complex / X. Wang, Y. Du, H. Liu // *Carbohydrate Polymers*. — 2004. — 1. — P. 21–26. — URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=12260106> (accessed: 14.02.26). — DOI: 10.1016/j.carbpol.2003.11.007
30. Hussein M.H.M. Preparation of some chitosan heavy metal complexes and study of its properties / M.H.M. Hussein, M.F. El-Hady, W.M. Sayed et al. // *Polymer Science Series A*. — 2012. — 2. — P. 113–124. — URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=28651257> (accessed: 14.02.26). — DOI: 10.1134/s0965545x12020046
31. Николаев А.А. Термический анализ металлокомплексов на основе хитозана и марганца / А.А. Николаев, А.В. Митрофанова, Е.А. Фортальнова и др. // *Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2025»*. — Москва : Перо, 2025. — С. 169.
32. Nieto J.M. Characterization of chitosan by pyrolysis-mass spectrometry, thermal analysis and differential scanning calorimetry / J.M. Nieto, C. Peniche-Covas, G. Padro'n // *Thermochimica Acta*. — 1991. — 176. — P. 63–68. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/004060319180260P?via%3Dihub> (accessed: 14.02.26). — DOI: 10.1016/0040-6031(91)80260-p
33. López F.A. A kinetic study on the thermal behaviour of chitosan / F.A. López, A.L.R. Mercê, F.J. Alguacil et al. // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. — 2007. — 2. — P. 633–639. — URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=52711875> (accessed: 14.02.26). — DOI: 10.1007/s10973-007-8321-3
34. de Britto D. Kinetics of the thermal degradation of chitosan / D. de Britto, S.P. Campana-Filho // *Thermochimica Acta*. — 2007. — 1-2. — P. 73–82. — URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=12218707> (accessed: 14.02.26). — DOI: 10.1016/j.tca.2007.09.008
35. Wanjun T. Kinetic studies on the pyrolysis of chitin and chitosan / T. Wanjun, W. Cunxin, C. Donghua // *Polymer Degradation and Stability*. — 2005. — 3. — P. 389–394. — URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=12251886> (accessed: 14.02.26). — DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2004.08.006
36. Zawadzki J. Thermal treatment of chitosan in various conditions / J. Zawadzki, H. Kaczmarek // *Carbohydrate Polymers*. — 2010. — 2. — P. 394–400. — URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=16484431> (accessed: 14.02.26). — DOI: 10.1016/j.carbpol.2009.11.037
37. Collomb M.N. Manganese: Inorganic & Coordination Chemistry / M.N. Collomb, A. Deronzier // *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*. — First Edition. — 2006.



38. Ritthidej G.C. Moist heat treatment on physicochemical change of chitosan salt films / G.C. Ritthidej, T. Phaechamud, T. Koizumi // *Int J Pharm.* — 2002. — 1-2. — P. 11–22. — DOI: 10.1016/s0378-5173(01)00894-8
39. Yahya M.Z.A. XRD and Surface Morphology Studies on Chitosan-Based Film Electrolytes / M.Z.A. Yahya, M.K. Harun, A.M.M. Ali et al. // *Journal of Applied Sciences.* — 2006. — 15. — P. 3150–3154. — DOI: 10.3923/jas.2006.3150.3154
40. Николаев А.А. Кристаллохимическое исследование полимерных координационных соединений на основе хитозана и биометаллов / А.А. Николаев, Е.П. Лопашникова, А.А. Снегирёва // XII Межвузовская конференция научных работ студентов имени члена корреспондента АН СССР Александра Александровича Яковкина (с международным участием). — Санкт-Петербург : Дуит, 2023. — С. 113–115.

Список литературы на английском языке / References in English

1. Gadzhimagomedova Z.M. Tekhnologii iskusstvennogo intellekta dlya nanostrukturnikh materialov [Artificial intelligence technologies for nanostructured materials] / Z.M. Gadzhimagomedova, M.A. Butakova, D.M. Pashkov et al. // *Rossiiskie nanotekhnologii [Russian nanotechnology].* — 2022. — 1. — P. 3–13. — DOI: 10.56304/s1992722322010046 [in Russian]
2. Hemmami H. Chitosan, Its Derivatives, Sources, Preparation Methods, and Applications: A Review / H. Hemmami, I. Ben Amor, A. Ben Amor et al. // *Journal of the Turkish Chemical Society Section A: Chemistry.* — 2024. — 1. — P. 341–364. — URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=65952368> (accessed: 14.02.26). — DOI: 10.18596/jotcsa.1336313
3. El-Araby A. Chitosan, chitosan derivatives, and chitosan-based nanocomposites: eco-friendly materials for advanced applications (a review) / A. El-Araby, W. Janati, R. Ullah et al. // *Front Chem.* — 2023. — 11. — P. 1327426. — DOI: 10.3389/fchem.2023.1327426
4. Zhu W. Biological functions controlled by manganese redox changes in mononuclear Mn-dependent enzymes / W. Zhu, N.G.J. Richards // *Essays Biochem.* — 2017. — 2. — P. 259–270. — DOI: 10.1042/EBC20160070
5. Danilewicz J.C. Chemistry of Manganese and Interaction with Iron and Copper in Wine / J.C. Danilewicz // *American Journal of Enology and Viticulture.* — 2016. — 4. — P. 377–384. — DOI: 10.5344/ajev.2016.16033
6. Fitzpatrick J.J. Effect of manganese on *Lactobacillus casei* fermentation to produce lactic acid from whey permeate / J.J. Fitzpatrick, M. Ahrens, S. Smith // *Process Biochemistry.* — 2001. — 7. — P. 671–675.
7. Golubev R.A. Multifunctional Chitosan/Mn(II) Complexes: Preparation, Catalytic Activity in Imine Synthesis and Aldol Reaction, and Effect on Milk Fermentation/Post-Acidification / R.A. Golubev, A.A. Nikolaev, D.I. Semenkova et al. // *Molecules.* — 2025. — 23. — URL: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/41375120> (accessed: 14.02.26). — DOI: 10.3390/molecules30234522
8. Nikolaev A.A. Biological properties of chitosan-chromium metal complexes / A.A. Nikolaev, N.N. Lobanov, A.S. Kritchenkov // 7th International Scientific Conference “Advances in Synthesis and Complexing”. — Moscow : Peoples' Friendship University of Russia named after Patrice Lumumba, 2025. — URL: https://www.researchgate.net/publication/393030016_Biological_properties_of_chitosan-chromium_metal_complexes (accessed: 14.02.26).
9. Rashid S. Preparation and properties of chitosan-metal complex: Some factors influencing the adsorption capacity for dyes in aqueous solution / S. Rashid, C. Shen, J. Yang et al. // *J Environ Sci (China).* — 2018. — 66. — P. 301–309. — URL: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/29628098> (accessed: 14.02.26). — DOI: 10.1016/j.jes.2017.04.033
10. Varma A.J. Metal complexation by chitosan and its derivatives: a review / A.J. Varma, S.V. Deshpande, J.F. Kennedy // *Carbohydrate Polymers.* — 2004. — 1. — P. 77–93. — URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=13673324> (accessed: 14.02.26). — DOI: 10.1016/j.carbpol.2003.08.005
11. Gomes J.R.B. Interaction of chitosan and chitin with Ni, Cu and Zn ions: A computational study / J.R.B. Gomes, M. Jorge, P. Gomes // *The Journal of Chemical Thermodynamics.* — 2014. — 73. — P. 121–129. — URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=22172312> (accessed: 14.02.26). — DOI: 10.1016/j.jct.2013.11.016
12. Natsir M.A. Analysis of Ni²⁺ Metal Adsorption on Chitosan Membrane with Density Functional Theory (DFT) Method / M.A. Natsir, Z. Zam Zam, F. Muin et al. // *Techno Jurnal Penelitian.* — 2022. — 1. — P. 63–70. — URL: <https://ejournal.unkhair.ac.id/index.php/Techno/article/view/4182> (accessed: 14.02.26). — DOI: 10.33387/tjp.v11i1.4182
13. Kodirkhonov M. Perspektivnie polisakharidi i polikompleksi na ikh osnove [Promising polysaccharides and polycomplexes based on them] / M. Kodirkhonov, A. Kholmuminov. — Namangan : Namangan, 2016. — 192 p. [in Russian]
14. OFS.1.2.1.0015.15. "Vyazkost" [OFS.1.2.1.0015.15. "Viscosity"]. — 2018. — 12 p. [in Russian]
15. Wang W. Determination of the Mark-Houwink equation for chitosans with different degrees of deacetylation / W. Wang, S.Q. Bo, S.Q. Li et al. // *Int J Biol Macromol.* — 1991. — 5. — P. 281–285. — URL: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/1801901> (accessed: 14.02.26). — DOI: 10.1016/0141-8130(91)90027-r
16. GOST 18249-72. Plastmassy. Metod opredeleniya vyazkosti razbavlennykh rastvorov polimerov [GOST 18249-72. Plastics. A method for determining the viscosity of dilute polymer solutions]. — Moscow : IPK Publishing House of Standards, 1974. — 7 p. [in Russian]
17. Nikolaev A.A. Opredelenie stepeni deatsetilirovaniya khitozana metodami IK i YaMR [Determination of the degree of chitosan deacetylation by IR and NMR methods] / A.A. Nikolaev, M.N. Kurasova, A.S. Kritchenkov // *Himicheskie problemy sovremennosti 2025 [Chemical Problems of our Time 2025] : Proceedings of the IX International Scientific Conference of Students, Postgraduates and Young Scientists.* — Donetsk : Donetskii gosudarstvennii universitet, 2025. — P. 195–196. [in Russian]
18. Nikolaev A.A. Metodi deatsetilirovaniya khitozana: sravnitel'nyi analiz i prakticheskie rekomendatsii [Chitosan deacetylation methods: comparative analysis and practical recommendations] / A.A. Nikolaev // *Aktual'nye problemy*



prikladnoj biotekhnologii i inzhenerii [Current problems of applied biotechnology and engineering] : Proceedings of the International Scientific and Practical Conference. — Orenburg : Orenburgskii gosudarstvennii universitet, 2025. — P. 220–226. [in Russian]

19. Kulshreshtha A.K. Pharmaceutical Suspensions: From Formulation Development to Manufacturing / A.K. Kulshreshtha, O.N. Singh, G.M. Wall. — New York : Springer, 2010. — 337 p.

20. Hill A.J. Suspension Stability; Why Particle Size, Zeta Potential and Rheology are Important / A.J. Hill, A. Walton, F.A. Mazzeo // Annual Transactions of the Nordic Rheology Society. — 2011. — Vol. 20. — P. 209–214.

21. GOST R 8.887-2015. Potentsial elektrokineticheskii (ζ -potentsial) chastits v kolloidnykh sistemakh. Opticheskiye metody izmereniya [Electrokinetic potential (ζ -potential) of particles in colloidal systems. Optical methods of measurement]. — Moscow : Standartinform, 2015. [in Russian]

22. Belenkii D. Measurement of the zeta potential. Brief review of the main methods / D. Belenkii, D. Balakhanov, E. Lesnikov // Analytics. — 2017. — 3. — P. 82–89. — URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=29449084> (accessed: 14.02.26). — DOI: 10.22184/2227-572x.2017.34.3.82.89

23. Nikolaev A.A. Kolloidnoobrazovanie metallokompleksnikh dispersii na osnove khitozana [Colloidization of metal complex dispersions based on chitosan] / A.A. Nikolaev, M.N. Kurasova, A.S. Kritchenkov // Materialy i tekhnologii XXI vek [Materials and Technologies of the XXI century] : A collection of Abstracts of the All-Russian International School Conference of students, postgraduates and Young Scientists. — Kazan : OOO "Redaktsionno-izdatelskii tsentr "Shkola", 2024. — P. 184. [in Russian]

24. Nikolaev A.A. Kolloidnie kharakteristiki metall-biopolimernikh sistem na osnove khitozana [Colloidal characteristics of metal-biopolymer systems based on chitosan] / A.A. Nikolaev, A.A. Godzishvskaya, A.S. Kritchenkov et al. // Himicheskie problemy sovremennosti 2023 [Chemical Problems of our Time 2023] : Proceedings of the VII International Scientific Conference of Students, Postgraduates and Young Scientists. — Donetsk : Donetskii natsionalnii universitet, 2023. — P. 121. [in Russian]

25. Bocharov K.V. Metodi staticheskogo i dinamicheskogo rasseyaniya sveta dlya issledovaniya nanochastits i makromolekul v rastvorakh [Static and dynamic light scattering methods for studying nanoparticles and macromolecules in solutions] / K.V. Bocharov, N.I. Marukovich, A.Yu. Kuksin. — Moscow : MFTI, 2016. — 40 p. [in Russian]

26. Nikolaev A.A. Sintez i identifikatsiya metallokompleksov khitozan-marganets – potentsialnykh magnitnykh materialov [Synthesis and identification of chitosan-manganese metal complexes as potential magnetic materials] / A.A. Nikolaev, A.A. Godzishvskaya, O.M. Khubiev et al. // Mul'tiferroiki: poluchenie, svoystva, primenenie [Multiferroics: preparation, properties, application] : Proceedings of the International Scientific and Practical Conference. — Vitebsk : IVTs Minfina, 2024. — P. 145–146. [in Russian]

27. Nikolaev A.A. Kompleksi khitozana s kationami nekotorykh biometallov [Chitosan complexes with cations of some biometals] / A.A. Nikolaev, A.A. Godzishvskaya, M.N. Kurasova et al. // Dostizheniya sovremennoj nauki: biotekhnologiya, himiya i farmatsiya (BTHF-2023) [Achievements of modern science: biotechnology, chemistry and pharmacy (BTHF-2023)] : Proceedings of the First All-Russian Scientific and Practical Conference. — Simferopol : OOO "Izdatelstvo Tipografiya "Arial", 2023. — P. 142–143. [in Russian]

28. Wang X. Chitosan-metal complexes as antimicrobial agent: Synthesis, characterization and Structure-activity study / X. Wang, Y. Du, L. Fan et al. // Polymer Bulletin. — 2005. — 1-2. — P. 105–113. — URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=53300718> (accessed: 14.02.26). — DOI: 10.1007/s00289-005-0414-1

29. Wang X. Preparation, characterization and antimicrobial activity of chitosan-Zn complex / X. Wang, Y. Du, H. Liu // Carbohydrate Polymers. — 2004. — 1. — P. 21–26. — URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=12260106> (accessed: 14.02.26). — DOI: 10.1016/j.carbpol.2003.11.007

30. Hussein M.H.M. Preparation of some chitosan heavy metal complexes and study of its properties / M.H.M. Hussein, M.F. El-Hady, W.M. Sayed et al. // Polymer Science Series A. — 2012. — 2. — P. 113–124. — URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=28651257> (accessed: 14.02.26). — DOI: 10.1134/s0965545x12020046

31. Nikolaev A.A. Termicheskii analiz metallokompleksov na osnove khitozana i margantsa [Thermal analysis of metal complexes based on chitosan and manganese] / A.A. Nikolaev, A.V. Mitrofanova, Ye.A. Fortalnova et al. // Mezhdunarodnaya nauchnaya konferentsiya studentov, aspirantov i molodyh uchenykh «Lomonosov-2025 [International Scientific Conference of students, postgraduates and young Scientists "Lomonosov-2025"]. — Moscow : Pero, 2025. — P. 169. [in Russian]

32. Nieto J.M. Characterization of chitosan by pyrolysis-mass spectrometry, thermal analysis and differential scanning calorimetry / J.M. Nieto, C. Peniche-Covas, G. Padro'n // Thermochemica Acta. — 1991. — 176. — P. 63–68. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/004060319180260P?via%3Dihub> (accessed: 14.02.26). — DOI: 10.1016/0040-6031(91)80260-p

33. López F.A. A kinetic study on the thermal behaviour of chitosan / F.A. López, A.L.R. Mercê, F.J. Alguacil et al. // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. — 2007. — 2. — P. 633–639. — URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=52711875> (accessed: 14.02.26). — DOI: 10.1007/s10973-007-8321-3

34. de Britto D. Kinetics of the thermal degradation of chitosan / D. de Britto, S.P. Campana-Filho // Thermochemica Acta. — 2007. — 1-2. — P. 73–82. — URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=12218707> (accessed: 14.02.26). — DOI: 10.1016/j.tca.2007.09.008

35. Wanjun T. Kinetic studies on the pyrolysis of chitin and chitosan / T. Wanjun, W. Cunxin, C. Donghua // Polymer Degradation and Stability. — 2005. — 3. — P. 389–394. — URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=12251886> (accessed: 14.02.26). — DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2004.08.006

36. Zawadzki J. Thermal treatment of chitosan in various conditions / J. Zawadzki, H. Kaczmarek // Carbohydrate Polymers. — 2010. — 2. — P. 394–400. — URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=16484431> (accessed: 14.02.26). — DOI: 10.1016/j.carbpol.2009.11.037



37. Collomb M.N. Manganese: Inorganic & Coordination Chemistry / M.N. Collomb, A. Deronzier // Encyclopedia of Inorganic Chemistry. — First Edition. — 2006.
38. Ritthidej G.C. Moist heat treatment on physicochemical change of chitosan salt films / G.C. Ritthidej, T. Phaechamud, T. Koizumi // Int J Pharm. — 2002. — 1-2. — P. 11–22. — DOI: 10.1016/s0378-5173(01)00894-8
39. Yahya M.Z.A. XRD and Surface Morphology Studies on Chitosan-Based Film Electrolytes / M.Z.A. Yahya, M.K. Harun, A.M.M. Ali et al. // Journal of Applied Sciences. — 2006. — 15. — P. 3150–3154. — DOI: 10.3923/jas.2006.3150.3154
40. Nikolaev A.A. Kristallokhimicheskoe issledovanie polimernikh koordinatsionnikh soedinenii na osnove khitozana i biometallov [Crystal chemical investigation of polymer coordination compounds based on chitosan and biometals] / A.A. Nikolaev, Ye.P. Lopashinova, A.A. Snegiryova // XII Mezhvuzovskaya konferenciya nauchnyh rabot studentov imeni chlena korrespondenta AN SSSR Aleksandra Aleksandrovicha Yakovkina (s mezhdunarodnym uchastiem) [XII Interuniversity Student Research Conference named after Corresponding Member of the USSR Academy of Sciences Alexander Alexandrovich Yakovkin (with international participation)]. — Saint Petersburg : Duit, 2023. — P. 113–115. [in Russian]