

doi: 10.17586/2226-1494-2023-23-6-1084-1095

УДК 535.8

Люминесцентная динамика кислородного окисления *Viburnum opulus L.* в растворах хитозана с наночастицами золота

Анна Владимировна Цибульникова¹, Евгения Сергеевна Землякова²✉,
Дмитрий Александрович Артамонов³, Василий Анатольевич Слежкин⁴,
Илья Геннадьевич Самусев⁵, Андрей Юрьевич Зюбин⁶,
Валерий Вениаминович Брюханов⁷

^{1,2,3,4,5,6,7} Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта, Калининград, 236041, Российская Федерация

^{2,4} Калининградский государственный технический университет, Калининград, 236022, Российская Федерация

¹ memorgold@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8578-0701>

² evgeniya.zemljakova@klgtu.ru✉, <https://orcid.org/0000-0002-0974-3914>

³ euroset2016ig98@icloud.com, <https://orcid.org/0000-0003-2141-8900>

⁴ vasilij.slezhkin@klgtu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2801-7029>

⁵ is.cranz@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-5026-7510>

⁶ azubin@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9766-1408>

⁷ Bryukhanov_v.v@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4689-7207>

Аннотация

Введение. Представлены результаты исследования люминесцентной динамики комбинированных водно-спиртовых растворов экстрактов плодов калины красной (*Viburnum opulus L.*) с хитозаном и наночастицами золота при разных концентрациях кислорода. Поиск природных источников фотосенсибилизаторов является актуальной задачей. Для решения данной задачи используются чувствительные аналитические методы, например люминесцентные, с усилением аналитического сигнала в результате генерации плазмонов в наночастицах благородных металлов. Дополнительные исследования в условиях генерации плазмонной энергии показали существенные изменения в динамике оптических спектров при вариации концентрации кислорода в растворах. Спектрально-временная динамика исследована при полном окислении витамина С в изучаемой системе. **Метод.** Основным методом регистрации динамики взаимодействия флавоноидов *Viburnum opulus L.* с молекулами кислорода выбран люминесцентный метод. Спектры люминесценции измерены на установке Fluorolog-3 (Horiba, Япония). Применены методы абсорбционного анализа на спектрофотометре (Shimadzu, Япония). Время жизни люминесценции экстрактов *Viburnum opulus L.* в наносекундном диапазоне измерено в режиме многоканального счета фотонов с использованием пикосекундного диода NanoLED-405L на спектральной установке Fluorolog-3. Выполнена регистрация времени жизни исследуемых экстрактов в микросекундном диапазоне при возбуждении импульсной ксеноновой лампой. Синтез наночастиц золота проведен методом лазерной абляции металлической пластины золота в дистиллированной воде. Лазерная абляция выполнена на установке LQ929 (Solar Laser System, Республика Беларусь). **Основные результаты.** Обнаружен плазмонный эффект усиления оптической плотности поглощения и интенсивности люминесценции. Изучена кинетика тушения люминесценции экстракта плодов *Viburnum opulus L.* с хитозаном под влиянием наночастиц золота, близкая к диффузионной. Спектрально определена концентрация кислорода, при которой происходит окисление флавоноидов экстракта. В условиях изменения концентрации кислорода установлены зависимости изменения интенсивности люминесценции экстракта с хитозаном на длинах волн регистрации спектров люминесценции. При допировании кислорода во все растворы обнаружены и исследованы спектральные и кинетические особенности затухания люминесценции с максимумами на длинах волн 480 нм и 580 нм. Установлено, что время жизни люминесценции на длине волны регистрации 480 нм изменяется в зависимости от концентраций наночастиц золота и молекул кислорода и находится в наносекундной области спектра (3–4 нс). Показано, что люминесценция на длине волны 580 нм обусловлена окисленной формой кверцетина, входящего в состав флавоноидов *Viburnum opulus L.*, возникшей при высоких концентрациях кислорода. Зарегистрирована долговременная хемилюминесценция на длине волны

© Цибульникова А.В., Землякова Е.С., Артамонов Д.А., Слежкин В.А., Самусев И.Г., Зюбин А.Ю., Брюханов В.В., 2023

580 нм с длительностью 15 мкс как результат радикальных процессов с участием молекулярного кислорода и молекул экстракта. **Обсуждение.** Представленные в работе спектральные методы, а также способ определения кверцетина в результате кислородного окисления флавоноидов *Viburnum opulus L.* могут быть использованы в областях биофизики, биотехнологий и химического анализа.

Ключевые слова

спектры поглощения, *Viburnum opulus L.*, хитозан, наночастицы золота, окисление, времена жизни люминесценции

Благодарности

Исследование выполнено в рамках Федерального проекта Государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации (проект № FZWM-2020-0003 «Поиск новых материалов и методов плазмо- и фототерапии онкологических заболеваний, дерматитов и септических осложнений»).

Ссылка для цитирования: Цибульникова А.В., Землякова Е.С., Артамонов Д.А., Слежкин В.А., Самусев И.Г., Зубин А.Ю., Брюханов В.В. Люминесцентная динамика кислородного окисления *Viburnum opulus L.* в растворах хитозана с наночастицами золота // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2023. Т. 23, № 6. С. 1084–1095. doi: 10.17586/2226-1494-2023-23-6-1084-1095

Luminescent dynamics of oxygen oxidation of *Viburnum opulus L.* in chitosan solutions with gold nanoparticles

Anna V. Tsibulnikova¹, Evgeniya S. Zemlyakova²✉, Dmitry A. Artamonov³, Vasily A. Slezhkin⁴, Iliya G. Samusev⁵, Andrey Yu. Zubin⁶, Valery V. Bryukhanov⁷

^{1,2,3,4,5,6,7} Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, 236041, Russian Federation

^{2,4} Kaliningrad State Technical University, Kaliningrad, 236022, Russian Federation

¹ memorgold@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8578-0701>

² evgeniya.zemljakova@klgtu.ru✉, <https://orcid.org/0000-0002-0974-3914>

³ euroset2016ig98@icloud.com, <https://orcid.org/0000-0003-2141-8900>

⁴ vasily.slezhkin@klgtu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2801-7029>

⁵ is.cranz@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-5026-7510>

⁶ azubin@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9766-1408>

⁷ Bryukhanov_v.v@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4689-7207>

Abstract

The results of a study of the luminescent dynamics of combined aqueous-alcoholic solutions of extracts of red viburnum (*Viburnum opulus L.*) fruits with chitosan and gold nanoparticles at different oxygen concentrations were presented. The search for natural sources of photosensitizers is an urgent task. The sensitive analytical methods, in particular luminescence, with amplification of the analytical signal as a result of the generation of plasmons in nanoparticles of noble metals, have been used in this work. An additional studies under the conditions of plasmon energy generation showed a significant changes in the dynamics of optical spectra with variations in oxygen concentration in solutions. The spectral-temporal dynamics was investigated with complete oxidation of vitamin C in the studied system. The main method for recording the dynamics of interaction of *Viburnum opulus L.* flavonoids with oxygen molecules is the luminescent method. Luminescence spectra were measured by means of Fluorolog-3 optical system (Horiba, Japan). Methods of absorption analysis (Shimadzu spectrophotometer, Japan) were also used in the work. The nanosecond luminescence lifetimes of the extracts were measured in the multichannel photon counting mode using a picosecond NanoLED-405L nanoled by means of Fluorolog-3 spectral setup. Microsecond lifetimes were recorded when excited by a pulsed Xe lamp. For the synthesis of gold nanoparticles, the method of laser ablation of a metal plate of gold in distilled water was used. Laser ablation was performed at the LQ929 installation of Solar Laser System (Belarus). A plasmonic effect of amplification of the optical absorption density and luminescence intensity was detected. The kinetics of luminescence quenching of *Viburnum opulus L.* extract with chitosan under the influence of gold nanoparticles, close to diffusion, was studied. The oxygen concentration at which the flavonoids of the extract are oxidized was spectrally determined. Under the oxygen concentration changing, the dependences of changes in the luminescence intensity of the extract with chitosan at the wavelengths of registration of luminescence spectra were established. When oxygen was doped into all solutions, the spectral and kinetic features of luminescence attenuation with maxima at wavelengths of 480 and 580 nm were detected and investigated. It was established that the lifetime of luminescence at a registration wavelength of $\lambda = 480$ nm varies depending on the concentration of gold nanoparticles and the concentration of oxygen molecules and it is the nanosecond spectral region (3–4 ns). It was shown that luminescence at a wavelength of 580 nm is due to the oxidized form of quercetin which is a part of the *Viburnum opulus L.* flavonoids, appeared at a high oxygen concentrations. Long-lived chemiluminescence at a wavelength of 580 nm with time decay of 15 μ s as a result of radical processes involving molecular oxygen and extract molecules was recorded. The spectral methods presented in this paper, as well as a method for determining of quercetin as a result of oxygen oxidation of flavonoids of red viburnum fruits, can be used in the field of biophysics, biotechnology and chemical analysis.

Keywords

absorption spectra, *Viburnum opulus L.*, chitosan, gold nanoparticles, oxidation, luminescence lifetimes

Acknowledgements

The presented study was carried out within the framework of the Federal Project of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (Project No. FZWM-2020-0003 “Research of new materials and methods of plasma and phototherapy of oncological diseases, dermatitis and septic complications”).

For citation: Tsibulnikova A.V., Zemlyakova E.S., Artamonov D.A., Slezhkin V.A., Samusev I.G., Zubin A.Yu., Bryukhanov V.V. Luminescent dynamics of oxygen oxidation of *Viburnum opulus L.* in chitosan solutions with gold nanoparticles. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2023, vol. 23, no. 6, pp. 1084–1095 (in Russian). doi: 10.17586/2226-1494-2023-23-6-1084-1095

Введение

В последние годы противоопухолевая активность природных соединений, выделенных из растительного сырья, стала предметом активных медико-биологических исследований. Так, например, в качестве средства борьбы против злокачественных образований, воспалительных процессов часто выступают экстракты растений [1–3].

Полифенолы и флавоноиды привлекают значительное внимание из-за их проапоптотических способностей и участия в миграции и ингибировании процессов метастазирования [4]. Установлено противораковое действие полифенольных соединений экстрактов плодов калины красной (*Viburnum opulus L.*, *VO*) в отношении клеточных линий рака молочной железы (MCF-7) и шейки матки (HeLa) человека [5], а также для лечения других гинекологических заболеваний [6]. Польза *VO* для здоровья человека заключается в наличии таких биологически активных компонентов как аскорбиновая кислота, каротиноиды, иридоиды, эфирные масла и фенольные соединения [7–11]. Одним из научно-практических методов изучения биологических объектов, обработанных полифенолами и аминокислотами, является, например, оптимизация лечения и регенерации повреждений кожи и мягких тканей с использованием биополимеров. Особое внимание уделяется материалам на основе хитозана, обладающего высокой биосовместимостью, биodeградируемостью [12, 13] и антибактериальными свойствами [14, 15]. Хитозан используют как стабилизатор молекулярных и неорганических наноструктурных систем [16, 17] и как материал для доставки лекарственных форм, в качестве антибактериальных гидрогелей и подложек для регенеративной медицины и т. д. [18–21].

Другое важное направление биомедицинских исследований хитозана — комбинированное использование препаратов хитозана с наночастицами золота. Такие комплексы показали их ранозаживляющую активность, регенерирующие и бактерицидные свойства, что делает их перспективными при использовании для лечения, например, гнойно-воспалительных осложнений в составе раневых покрытий [22, 23]. Существуют исследования, подтверждающие синергетический эффект от комбинированного влияния хитозана и наночастиц металлов [24–27]. Изучена также биохимическая и фотобиологическая эффективность комплексов, содержащих хитозан и природные биологически активные вещества [16, 28–32].

Известно, что наиболее чувствительными аналитическими методами являются люминесцентные, в том числе с использованием процессов усиления в результате генерации плазмонов в наночастицах благородных металлов — серебра и золота [33] и флавоноидов (кверцетин, морин, таурин, мурецетин и др.) экстрактов растений [34], в том числе и в окисленной форме

[35] при различных температурах [36]. Все научные спектральные данные приводятся о растительных экстрактах и препаратах флавоноидов в основном в многокомпонентных растворах [37]. Однако спектрально-кинетические особенности фотофизических процессов флавоноидов в условиях повышенных концентраций молекулярного кислорода в растворах с наночастицами золота малоизучены.

Цель настоящей работы — изучение спектрально-люминесцентных процессов экстрактов плодов *VO* в водно-спиртовой среде с хитозаном и наночастицами золота при высоких концентрациях растворенного кислорода. При этом необходимо исследовать динамику процессов окисления флавоноидов (рутин и кверцетин) в составе *VO* на основании люминесцентных данных и оценить возможность генерации активных форм кислорода.

Настоящая работа является продолжением работ по исследованию фотосенсибилизаторов на основе растительных экстрактов, их активации в результате кислородонасыщения и формированию люминесцентных активных микроэмульсионных комплексов с переносом электромагнитной энергии при участии наночастиц благородных металлов [38–41].

Методика проведения эксперимента и подготовки образцов

Спектральные измерения. Спектры флуоресценции экстрактов измерены на установке Fluorolog-3 (Horiba, Япония). Для регистрации короткоживущих состояний использован твердотельный импульсный диод NanoLED-405L с длительностью импульса 200 пс. Для регистрации долгоживущих (триплетных) состояний использована импульсная ксеноновая лампа, которая работает в следующем режиме: длительность импульса $\tau = 0,001$ мс, количество импульсов в секунду $N = 120$, временная задержка после пачки импульсов 0,01 мс.

Определение концентрации аскорбиновой кислоты в растворе экстракта. Определение количества аскорбиновой кислоты выполнено с использованием метода йодатометрии, основанного на процессе окисления аскорбиновой кислоты в растворе экстракта плодов *VO* йодом в присутствии индикатора — крахмала до исчезающего синего окрашивания. Полученная концентрация аскорбиновой кислоты составила $C = 6,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Для приготовления раствора на основе хитозана с наночастицами золота использован объем экстракта равный 2 мл с концентрацией аскорбиновой кислоты $C = 5,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Приготовление водно-спиртового экстракта ягод калины. Свежие плоды *VO* массой 213 г были измельчены в ступке и полученная масса отжата. К полученному соку добавлено равное количество водно-этанольного раствора в соотношении этанола и дистиллированной воды 3:7, далее экстракцию вели в

течение 48 ч при комнатной температуре. Полученный экстракт неоднократно был пропущен через бумажные фильтры до получения прозрачной жидкости ярко-красного цвета, из которой после отстаивания в течение 24 ч не выпадал осадок. Подробная методика приготовления экстракта представлена в работе [38].

Приготовление наночастиц золота. Наночастицы получены методом наносекундной лазерной абляции золотой пластины в дистиллированной воде на установке LQ929 (Solar Laser System, Республика Беларусь), работающей в режиме модуляции добротности при следующих параметрах лазерного излучения: длина волны 532 нм, длительность импульса 10 нс, частота 15 Гц, энергия импульса 20 мкДж. Время одного сеанса абляции составило 5 мин, а объем раствора за один сеанс абляции — 1,2 мл. После процесса абляции раствор приобрел розовый цвет. Распределение наночастиц золота по их размерам исследовано методом динамического рассеянного света с использованием установки Photocor-Compact-Z. В результате средний гидродинамический радиус наночастиц золота составил примерно 40 нм, а измерение дзета-потенциала составило — 15,65 мВ.

Приготовление биополимерного раствора хитозана на основе *VO* с наночастицами золота. В работе использован промышленный хитозан (ООО «Биопрогресс», Россия) с молярной массой 87 кг/моль и степенью деацетилирования 83 %. Раствор содержал до 2 % хитозана в 2 % растворе щавелевой кислоты. Обозначим данную концентрацию хитозана в растворе кислоты за C_0 . Приготовлен с использованием магнитной мешалки при 1000 об/мин. Уровень кислотности раствора составил примерно 3,5. Эталонный

раствор экстракта *VO* с хитозаном был приготовлен следующим образом: *VO* смешан с раствором хитозана в соотношении 1:1 с добавлением 0,5 мл дистиллированной воды. Концентрация наночастиц золота в исследуемых растворах варьировалась в диапазоне $C = (0,1-1,0) \cdot 10^{-9}$ моль/л.

Результаты исследования

В первой серии экспериментов выполнено исследование влияния концентраций хитозана ($C_0 = 2,0 \%$, $0,1C_0 = 0,2 \%$ и $0,2C_0 = 0,4 \%$) и наночастиц золота ($(0,1-1,0) \cdot 10^{-9}$ моль/л) на спектральные свойства поглощения экстракта *VO* в видимом диапазоне. Из рис. 1, *a* видно, что при малых концентрациях хитозана оптическая плотность в ультрафиолетовой области спектра имеет следующие значения: $D = 2,5$ для концентрации 0,2 % и $D = 4,0$ для — 0,4 %. При этом в видимой области спектра на длине волны поглощения экстракта *VO* (520 нм) при данных концентрациях хитозана происходит уменьшение оптической плотности. Максимальное значение оптической плотности $D = 0,9$ получено на длине волны 520 нм, что соответствует исходной концентрации хитозана 2,0 %. Отметим, что в дальнейших фотофизических экспериментах с растворами *VO* и хитозана, а также с кислородонасыщенными растворами была выявлена стабилизирующая особенность хитозана. Например, при концентрации до 2,0 % хитозан является стабилизатором и полученные растворы можно использовать до трех суток, что характерно именно для хитозана [16, 17]. Все дальнейшие эксперименты с *VO* выполнены в присутствии различных концентраций наночастиц золота.

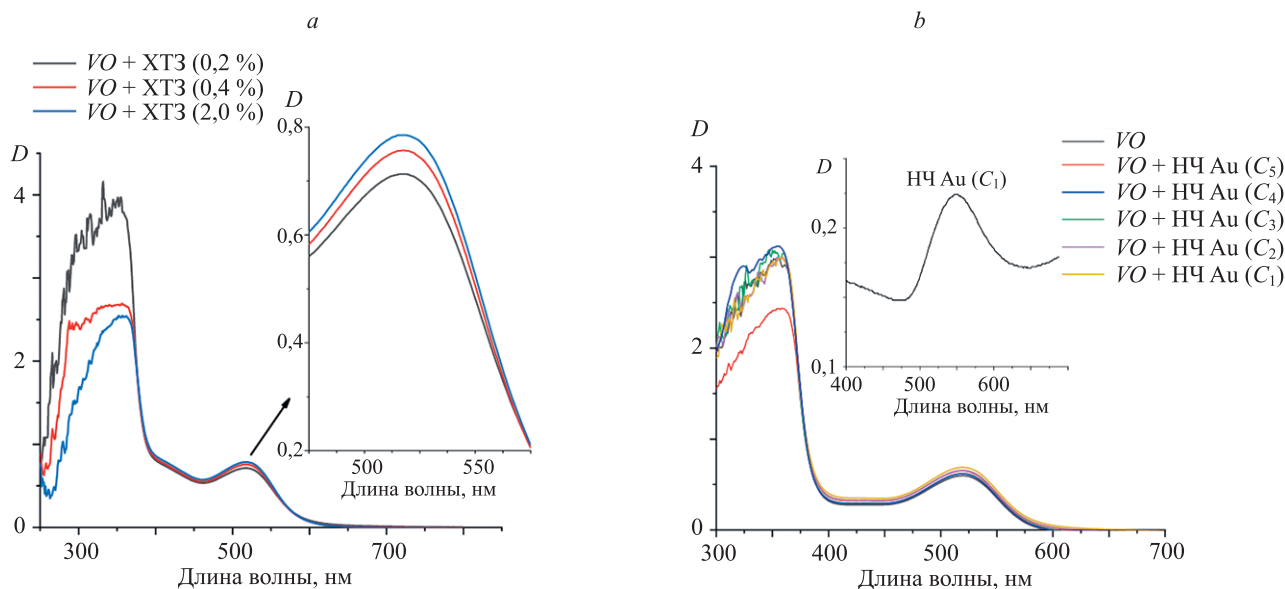


Рис. 1. Экспериментальные спектры поглощения экстракта *VO* в растворе хитозана концентрацией: 2,0 %, 0,4 % и 0,2 % в видимой области спектра (*a*) и 2,0 % с наночастицами золота ($C_1 = 1,0 \cdot 10^{-9}$, $C_2 = 0,75 \cdot 10^{-9}$, $C_3 = 0,5 \cdot 10^{-9}$, $C_4 = 0,25 \cdot 10^{-9}$, $C_5 = 0,1 \cdot 10^{-9}$ моль/л) (*b*). На вставке показан спектр поглощения раствора наночастиц золота с концентрацией $C_1 = 1,0 \cdot 10^{-9}$ моль/л. XTЗ — хитозан; НЧ Au — наночастицы золота

Fig. 1. Experimental absorption spectra of *VO* extract in chitosan solution of various concentrations: 2.0 %, 0.4 % and 0.2 % in the visible spectral region (*a*) and absorption spectra of *VO* in chitosan solution (2.0 %) with gold nanoparticles ($C_1 = 1.0 \cdot 10^{-9}$, $C_2 = 0.75 \cdot 10^{-9}$, $C_3 = 0.5 \cdot 10^{-9}$, $C_4 = 0.25 \cdot 10^{-9}$, $C_5 = 0.1 \cdot 10^{-9}$ mol/l) (*b*). Insert — the absorption spectrum of the gold nanoparticles solution concentration of $C_1 = 1.0 \cdot 10^{-9}$ mol/l

На рис. 1, *b* заметно, что оптическая плотность экстракта *VO* с ростом концентрации наночастиц золота в хитозане возрастает. В работе [38] получено увеличение оптической плотности молекул экстракта *VO* в растворе в присутствии наночастиц золота. Следовательно, в растворах *VO* с хитозаном при оптическом возбуждении длинами волн в диапазоне 400–405 нм также происходит возбуждение плазмонов наночастиц золота, в результате чего происходит диполь-дипольный перенос электронной энергии между взаимодействующими частицами с увеличением оптической плотности поглощения (рис. 1, *b*) [40]. В [42–44] установлено, что максимумы поглощения в спектре экстракта соответствуют соединениям кверцетина (380 и 415 нм) и цианидина (525 нм).

Рассмотрим люминесцентные свойства флавоноидов, в частности, кверцетина в экстракте *VO* с наночастицами золота в биополимерном растворе хитозана (рис. 2).

Анализ зависимостей отношений люминесценции I/I_0 (I_0 и I — интенсивности люминесценции без и с наночастицами золота) растворов *VO* от концентрации наночастиц золота $C = (0,1-1) \cdot 10^{-9}$ моль/л в хитозане показал, что наблюдается тушение люминесценции *VO* на длине волны 460 нм по закону Штерна–Фольмера с константой скорости тушения равной $Kq = 2,8 \cdot 10^8$ моль $^{-1}$ лс $^{-1}$ (рис. 2, *b*). Таким образом, константа скорости тушения наночастиц золота люминесценции молекул *VO* в растворе хитозана ограничена диффузионной константой тушения в воде (10^9 моль $^{-1}$ л), что указывает на влияние вязкостных свойств раствора. Кроме того, на длине волны 660 нм наблюдается увеличение интенсивности люминесценции растворов в 3,2 раза, что будет рассмотрено далее.

Выполним спектрально-кинетические исследования комплексов *VO* с хитозаном и наночастицами золота при разных концентрациях молекулярного кислорода.

Исследуем влияние молекул кислорода в комплексе с экстрактом *VO* без наночастиц золота (рис. 3). Фотовозбуждение осуществим стационарным источ-

ником с $\lambda = 400$ нм и импульсным источником с $\lambda = 405$ нм. Процесс кислородонасыщения растворов осуществим по методике разложения перекиси водорода в соответствии с работой [38]. Концентрация молекул кислорода в растворе варьировалась с учетом изменения времени кислородонасыщения: $C_1[O_2] = 3 \cdot 10^{-3}$ моль (2 мин), $C_2[O_2] = 6 \cdot 10^{-3}$ моль (4 мин), $C_3[O_2] = 12 \cdot 10^{-3}$ моль (10 мин), $C_4[O_2] = 25 \cdot 10^{-3}$ моль (15 мин), $C_5[O_2] = 52 \cdot 10^{-3}$ моль (25 мин).

В работах [43, 44] установлено, что люминесцирующим соединением экстракта *VO* является кверцетин. Также в состав исследуемого экстракта *VO* входит целый ряд других биологически активных веществ, одним из которых является ингибитор окислительных процессов, антиоксидант — аскорбиновая кислота и ее соли. Концентрация аскорбиновой кислоты в составе экстракта *VO* составила $5,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л. По причине наличия аскорбиновой кислоты в составе *VO* кверцетин не сразу окислялся в водных и спиртовых растворах кислородом воздуха.

В результате установлено, что полное окисление аскорбиновой кислоты в растворе *VO* с хитозаном происходило после 10 мин интенсивного кислородонасыщения. В первые 10 мин кислород активно окислял аскорбиновую кислоту и подобные ей структуры и не оказывал влияние на люминесцирующие соединения — кверцетин и цианидин. Спустя 15 мин (при $C = 25 \cdot 10^{-3}$ моль) в спектре начал формироваться новый максимум свечения люминесценции на длине волны 580 нм (рис. 3, *a*). Значение содержания аскорбиновой кислоты в этом случае можно считать минимальным и начальным для дальнейших измерений концентрационного влияния молекулярного кислорода в эксперименте. При этом заметим, что добавление хитозана в раствор с экстрактом *VO* увеличил в целом антиоксидантные свойства *VO* [45].

При росте концентрации кислорода в растворе *VO* с хитозаном до $C_4[O_2] = 25 \cdot 10^{-3}$ моль наблюдалось увеличение интенсивности свечения люминесценции на длинах волн 480, 580 и 660 нм при стационарном

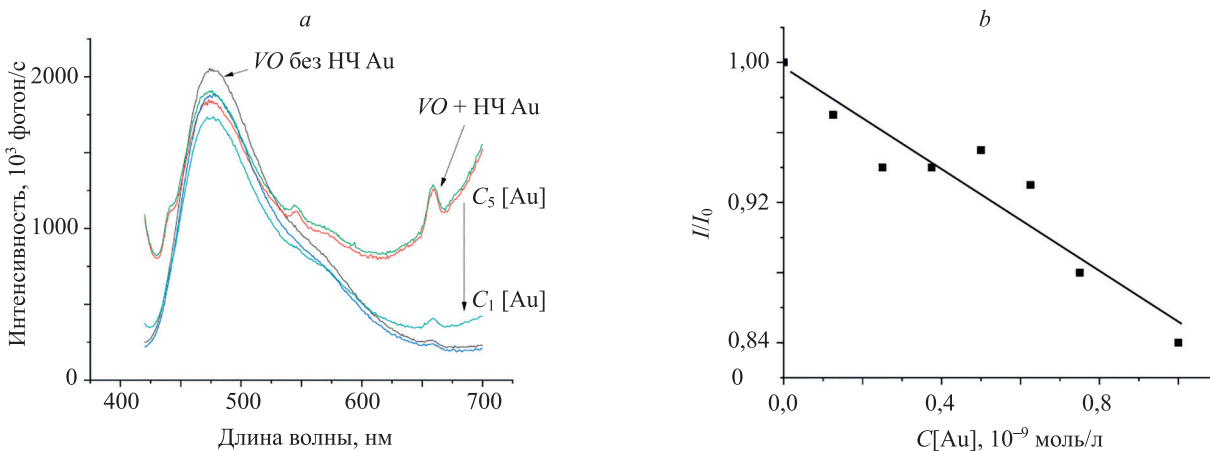


Рис. 2. Спектры люминесценции *VO* с концентрациями наночастиц золота: $C_1 = 1 \cdot 10^{-9}$, $C_2 = 0,75 \cdot 10^{-9}$, $C_3 = 0,5 \cdot 10^{-9}$, $C_4 = 0,25 \cdot 10^{-9}$, $C_5 = 0,1 \cdot 10^{-9}$ моль/л в растворе хитозана $C = 2,0$ % (а); концентрационная зависимость Штерна–Фольмера (б)

Fig. 2. Luminescence spectra of *VO* with gold nanoparticles concentration of: $C_1 = 1 \cdot 10^{-9}$, $C_2 = 0.75 \cdot 10^{-9}$, $C_3 = 0.5 \cdot 10^{-9}$, $C_4 = 0.25 \cdot 10^{-9}$, $C_5 = 0.1 \cdot 10^{-9}$ mol/l in chitosan solution $C = 2.0$ % (a); Stern-Vollmer concentration dependence (b)

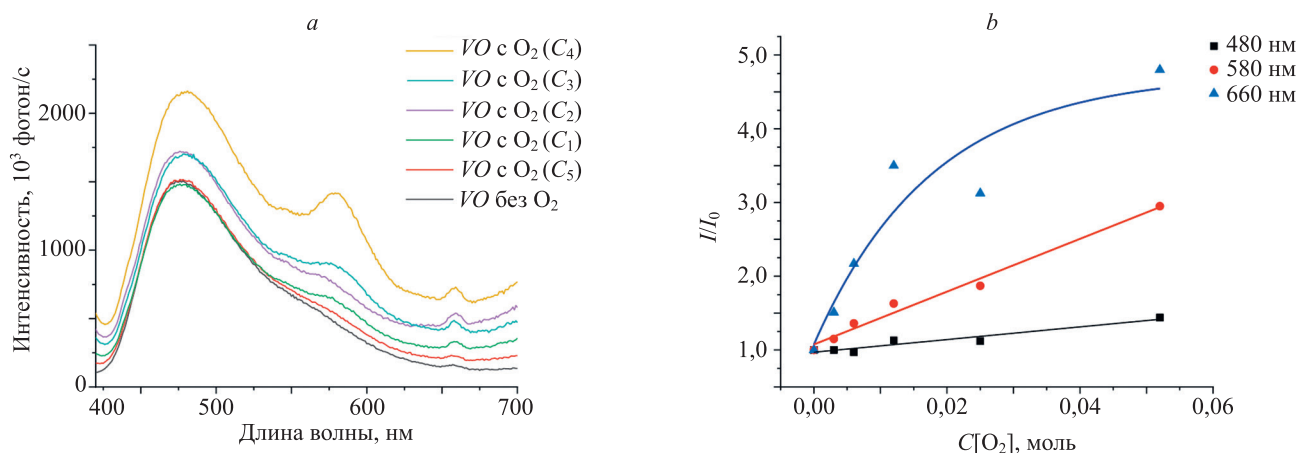


Рис. 3. Динамика спектров люминесценции экстрактов VO с хитозаном концентрацией 2,0 % без наночастиц золота с кислородом концентраций: $C_1[O_2] = 3 \cdot 10^{-3}$, $C_2[O_2] = 6 \cdot 10^{-3}$, $C_3[O_2] = 12 \cdot 10^{-3}$, $C_4[O_2] = 25 \cdot 10^{-3}$, $C_5[O_2] = 52 \cdot 10^{-3}$ моль (а); функции изменения интенсивностей (I/I_0) люминесценции экстрактов VO с хитозаном (2,0 %) без наночастиц золота на различных длинах волн регистрации максимума свечения от концентрации кислорода (б). Длина волны стационарного фотовозбуждения равна 400 нм

Fig. 3. Dynamics of luminescence spectra of VO extracts with chitosan concentration of 2.0 % without gold nanoparticles with oxygen of various concentrations: $C_1[O_2] = 3 \cdot 10^{-3}$, $C_2[O_2] = 6 \cdot 10^{-3}$, $C_3[O_2] = 12 \cdot 10^{-3}$, $C_4[O_2] = 25 \cdot 10^{-3}$, $C_5[O_2] = 52 \cdot 10^{-3}$ mol (a). The functions of changing the intensities (I/I_0) of VO luminescence with chitosan (2.0 %) without gold nanoparticles at different wavelengths of the maximum luminescence registration vs. oxygen concentration (b). The wavelength of stationary photoexcitation is 400 nm

фотовозбуждению, максимумы которых представлены на графиках рис. 3, б. Например, из рис. 3, б видно, что на длине волны 580 нм происходит линейный рост интенсивности люминесценции и опережает рост на 480 нм. При этом для интенсивности свечения люминесценции на 660 нм наблюдается нелинейный рост люминесценции от концентрации кислорода. Данный результат указывает на фотофизическое различие про-

цессов свечения люминесценции экстрактов VO , и полученная разница увеличивается при добавлении в растворы экстрактов VO наночастиц золота.

На рис. 4 показана динамика интенсивностей свечения люминесценции экстрактов VO в растворах хитозана в присутствии наночастиц золота от концентрации кислорода при фотовозбуждении стационарным источником ($\lambda = 400$ нм).

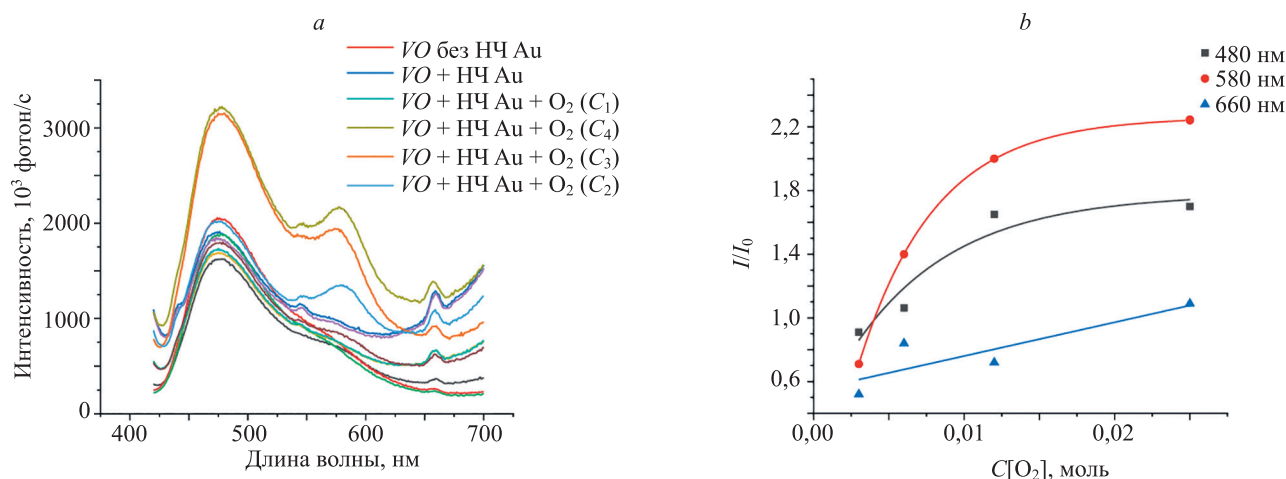


Рис. 4. Динамика спектров люминесценции экстрактов VO с хитозаном с постоянной концентрацией наночастиц золота ($C_1 = 1 \cdot 10^{-9}$ моль/л) в присутствии молекул кислорода ($C_1[O_2] = 10^{-3}$, $C_2[O_2] = 6 \cdot 10^{-3}$, $C_3[O_2] = 12 \cdot 10^{-3}$, $C_4[O_2] = 25 \cdot 10^{-3}$ моль) (а); функции I/I_0 интенсивности люминесценции экстрактов VO с хитозаном и наночастицами золота на различных длинах волн регистрации 480, 580 и 660 нм от концентрации кислорода (б). Длина волны стационарного фотовозбуждения растворов равна 400 нм

Fig. 4. Dynamics of luminescence spectra of VO extracts with chitosan with a constant concentration of gold nanoparticles ($C_1 = 1 \cdot 10^{-9}$ mol/l) in the presence of oxygen molecules ($C_1[O_2] = 10^{-3}$, $C_2[O_2] = 6 \cdot 10^{-3}$, $C_3[O_2] = 12 \cdot 10^{-3}$, $C_4[O_2] = 25 \cdot 10^{-3}$ mol) (a); Functions I/I_0 of the luminescence intensity of VO extracts with chitosan and gold nanoparticles at different recording wavelengths 480, 580 and 660 nm vs. oxygen concentration (b). The wavelength of stationary photoexcitation of solutions is 400 nm

Сравнение результатов динамики люминесценции экстрактов *VO* с и без наночастиц золота (рис. 3 и рис. 4) от концентрации кислорода показало, что спектральные особенности (положение максимумов, полуширина спектральных полос, увеличение интенсивности свечения от концентрации кислорода) примерно одинаковы. Однако в присутствии наночастиц золота в растворе *VO* с хитозаном формирование максимума на длине волны 580 нм наблюдается уже при концентрации кислорода $C_2[O_2] = 6 \cdot 10^{-3}$ моль. Таким образом, практически полное окисление аскорбиновой кислоты наблюдается через 4 мин. Отметим резкое увеличение интенсивности люминесценции основного максимума на длине волны 480 нм при максимальной концентрации кислорода ($C_4[O_2] = 25 \cdot 10^{-3}$ моль) в растворе хитозана в присутствии наночастиц золота, что может быть обусловлено плазмонным переносом электронной энергии в дипольных комплексах наночастиц золота с молекулами *VO* внутри хитозановой оболочки [40]. При этом процессы усиления интенсивности люминесценции от концентрации кислорода при наличии в растворах наночастиц золота становятся нелинейными (рис. 4, *b*).

С целью понимания физики процессов усиления интенсивности люминесценции в растворах *VO* под влиянием кислорода, в работе была исследована кинетика люминесценции указанных растворов на длинах волн регистрации люминесценции (480, 580, 670 нм) при возбуждении лазерным пикосекундным источником ($\tau = 0,2$ нс) и импульсной ксеноновой лампой длиной волны возбуждения 405 нм. Кинетические кривые затухания (рис. 5) были аппроксимированы одноэкспоненциальной моделью. Кинетика затухания короткоживущей люминесценции была измерена в режиме многоканального единичного счета фотонов.

Установлено, что кинетика люминесценции *VO* с хитозаном в отсутствие кислорода в растворе является однокомпонентной с длительностью люминесценции

около 4 нс на длине волны 480 нм. Как видно из таблицы, значительные изменения кинетики затухания люминесценции растворов возникают при добавлении молекул кислорода в раствор *VO* с хитозаном до концентрации $O_2[C_4]$ (рис. 3, *a*). Так, появление в спектрах люминесценции дополнительного максимума свечения на длине 580 нм сопровождается наносекундной длительностью затухания $\tau_{580} = 3,22$ нс. Также, анализируя кинетику затухания люминесценции *VO* с хитозаном и наночастицами золота, видно, что спектральная кинетика люминесценции, остается на трех длинах волн — 480 нм, 580 нм, 660 нм и становится двухкомпонентной (наносекундная и микросекундная временная дезактивация). С целью подтверждения этого вывода на рис. 5, *b* представлены кинетические кривые затухания люминесценции *VO* с хитозаном и наночастицами золота на длинах волн 480 нм и 580 нм.

При выявлении в регистрируемых спектрах двухкомпонентной кинетики затухания люминесценции (таблица) в исследованных растворах *VO* с хитозаном и наночастицами можно сделать следующие выводы. Во-первых, экспериментально не была зарегистрирована люминесценция чистого хитозана в водных растворах с его 2 %-ным содержанием при возбуждении излучением 400 нм. В настоящей работе хитозан был добавлен в раствор с *VO* в малых дозах, и только для химической стабилизации, его присутствие не повлияло на кинетику люминесценции. Во-вторых, поскольку в широких (400–700 нм) спектрах люминесценции растворов *VO* с хитозаном и наночастицами наблюдалось сильное спектральное перекрытие излучения различных процессов преобразования энергии (флуоресценция различной поляризации, фосфоресценция, хемиллюминесценция, генерация синглетного кислорода), то поэтому сложно выявить двухэкспоненциальный закон дезактивации излучения за исключением случая люминесценции на длине волны 670 нм.

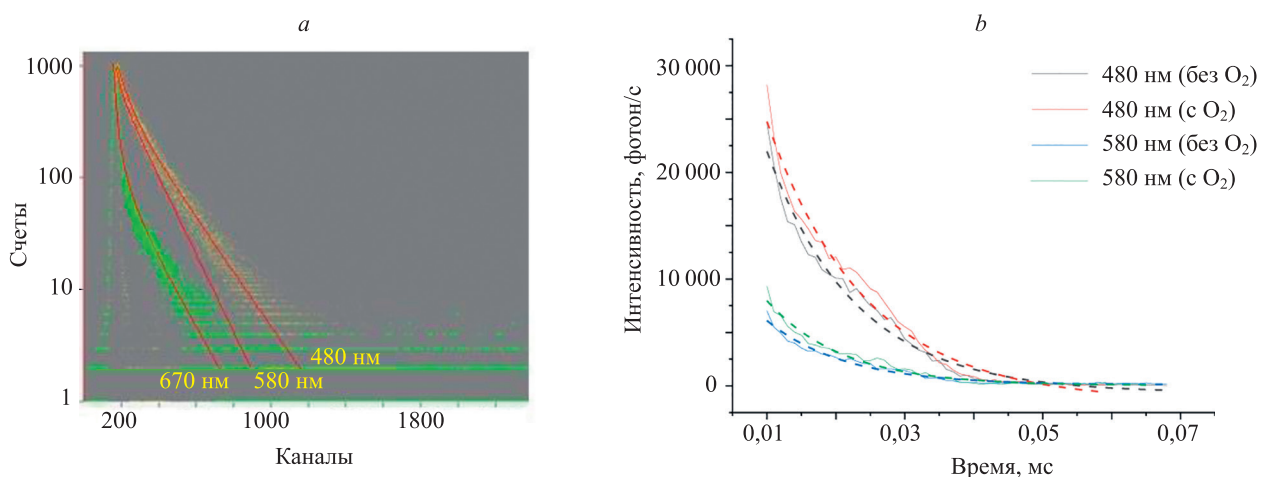


Рис. 5. Кинетика короткоживущей люминесценции *VO* с хитозаном и наночастицами золота в присутствии кислорода ($O_2[C_4]$) на длинах волн регистрации люминесценции с экспоненциальной аппроксимацией (красные кривые) (*a*); экспериментальные кинетические кривые затухания долгоживущей люминесценции с и без кислорода с одноэкспоненциальной аппроксимацией (пунктирные кривые) (*b*)

Fig. 5. Luminescence kinetics of *VO* with chitosan and gold nanoparticles in the presence of oxygen ($O_2[C_4]$) at registration wavelengths with exponential approximation (red curves) (*a*); experimental kinetic curves of long-lived luminescence decay with and without oxygen molecules with one-exponential approximation-dash curves (*b*)

Таблица. Значения времени жизни люминесценции растворов *VO* с хитозаном (ХТЗ), наночастицами золота (НЧ Au) и кислородом (O_2)Table. Luminescence lifetimes of *VO* solutions with chitosan, gold nanoparticles and oxygen (O_2)

Образец	Длина волны, нм				
	480	580	670	580	480
<i>VO</i> /ХТЗ	4,00 нс	—	0,45 нс	—	—
<i>VO</i> /ХТЗ + O_2 [C_4]	3,97 нс	3,22 нс	0,44 нс	—	—
<i>VO</i> /ХТЗ + НЧ Au	4,00 нс	3,15 нс	0,41 нс	10,00 мкс	13,00 мкс
<i>VO</i> /ХТЗ + НЧ Au + O_2 [C_4]	4,11 нс	3,30 нс	0,44 нс	15,00 мкс	10,00 мкс

Таким образом, исследования динамики люминесценции растворов *VO* с хитозаном, а также с и без наночастиц золота, выявили не только спектральные различия, но и кинетические. Следовательно, на длинах волн 480 и 580 нм были сформированы разные молекулярные объекты люминесценции при добавлении кислорода в растворы с *VO*. Поскольку спектральные изменения и увеличение интенсивности люминесценции растворов *VO* с хитозаном от концентрации кислорода и наночастиц золота происходят одновременно, то можно с большой вероятностью предположить, что получены различные окислительные процессы молекулярных форм флавоноидов в составе *VO* [37].

Для подтверждения полученного результата выполнены дополнительные спектральные исследования растворов кверцетина («Диам», Россия). В спектре водно-спиртового раствора кверцетина виден максимум в области 590 нм. Таким образом, содержание кверцетина в исследуемом экстракте спектрально проявился в люминесцентных спектрах с максимумом на длине волны около 580 нм, что не противоречит данным работы [46, 47]. Хромато-масс-спектрометрическая идентификация продуктов окисления кверцетина кислородом воздуха в водных растворах [47] также показала, что в природе существуют несколько его окисленных форм (флавандион и бензофуранон). Поскольку изученные спектры поглощения и люминесценции являются спектрально широкими (рис. 3, а), то возможно существование и нескольких окисленных форм кверцетина в исследуемой среде. Необходимо добавить, что при химическом окислении кверцетина кислородом воздуха основными факторами, влияющими на реализацию того или иного механизма процесса, являются состав растворителя и его кислотности. Отметим, что в настоящей работе было экспериментально показано, что используемый метод повышения концентрации кислорода в растворе *VO* не влияет на параметры раствора в величинах кислотности, которые могут приводить к изменению механизмов окисления кверцетина. Таким образом, несмотря на большое количество научных работ, посвященных изучению окисления кверцетина, четкой и единообразной картины его химических свойств еще нет. Потому установление механизмов окисления кверцетина в различных условиях и идентификация продуктов его метаболизма, несомненно, актуальны.

Обратим внимание на свечения растворов *VO* с хитозаном и наночастицами золота, которые были зарегистрированы

в спектрах люминесценции на длине волны около 660 нм. Специально созданные в работе большие концентрации молекулярного кислорода в изучаемой системе при фотовозбуждении 400 нм, могли вызвать формирование люминесцирующих долгоживущих комплексов с молекулами экстракта *VO* и димольми кислорода. Люминесценция таких комплексов может проявляться в свечении на длинах волн 650–660 нм [38].

Заключение

Фотовозбуждение длиной волны 400 нм водно-этанольных экстрактов *Viburnum opulus L.*, легированных наночастицами золота, стабилизированных хитозаном и насыщенных молекулярным кислородом, привело к люминесценции и хемилюминесценции в видимой области спектра. Обнаружено увеличение оптической плотности и интенсивности люминесценции при длинах волн 530 и 680 нм в полученных растворах. Причиной данного увеличения является генерация плазмонов в наночастицах золота с последующей диполь-дипольной передачей плазмонной энергии флавоноидным комплексам.

В растворе при возбуждении с 400 нм обнаружено уменьшение интенсивности люминесценции на 480 нм в соответствии с законом Штерна–Фольмера. Одновременно была изучена кинетика тушения люминесценции в таких комплексах при пикосекундном фотовозбуждении и определена постоянная скорость тушения люминесценции наночастицами золота, которая на порядок меньше константы диффузии в связи с присутствием хитозана в растворе.

При высоких концентрациях кислорода в растворе *Viburnum Opulus L.* с хитозаном обнаружено появление нового максимума люминесценции с интенсивной люминесценцией при длине волны около 580 нм и длительностью примерно 3 нс. Дополнительный спектрально-люминесцентный анализ показал, что максимум при длине волны около 580 нм обусловлен появлением окисленной формы кверцетина (флавандиона/бензофуранона). Кроме того, было обнаружено, что в растворах *Viburnum Opulus L.* при использовании хитозана и высокой концентрации молекул кислорода долгоживущая (около 15 мкс) хемилюминесценция также проявляется на длине волны 580 нм, что связано с присутствием радикалов, образующихся в процессе окисления кверцетина.

Литература

References

- Makhadmeh G.N., Abuelsamen A., Al-Akhras M-A.H., Aziz A.A. Silica nanoparticles encapsulated cichorium pumilum as a promising photosensitizer for osteosarcoma photodynamic therapy: In-vitro study // *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy*. 2022. V. 38. P. 102801. <https://doi.org/10.1016/j.pdpdt.2022.102801>
- Chiode M.M.M., Colonello G.P., Kabadayan F., Silva J.D.S., Suffredini I.B., Saraceni C.H.C. Plant extract incorporated into glass ionomer cement as a photosensitizing agent for antimicrobial photodynamic therapy on *Streptococcus mutans* // *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy*. 2022. V. 38. P. 102788. <https://doi.org/10.1016/j.pdpdt.2022.102788>
- Sarker M.A.R., Ahn Y.-H. Strategic insight into enhanced photocatalytic remediation of pharmaceutical contaminants using spherical CdO nanoparticles in visible light region // *Chemosphere*. 2023. V. 311. Part 1. P. 137040. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.137040>
- Huang W.H., Zhang Q.W., Yuan C.S., Wang C.Z., Li S.P., Zhou H.H. Chemical constituents of the plants from the genus *Oplopanax* // *Chemistry & Biodiversity*. 2014. V. 11. N 2. P. 181–196. <https://doi.org/10.1002/cbdv.201200306>
- Zaklos-Szyda M., Pawlik N. The influence of viburnum opulus polyphenolic compounds on metabolic activity and migration of hela and mcf cells // *Acta Innovations*. 2019. V. 31. P. 33–42. <https://doi.org/10.32933/ActaInnovations.31.4>
- Bina F., Soleymani S., Toliat T., Hajimahmoodi M., Tabarrai M., Abdollahi M., Rahimi R. Plant-derived medicines for treatment of endometriosis: A comprehensive review of molecular mechanisms // *Pharmacological Research*. 2019. V. 139. P. 76–90. <https://doi.org/10.1016/j.phrs.2018.11.008>
- Ozkan G., Kostka T., Dräger G., Capanoglu E., Esatbeyoglu T. Bioaccessibility and transepithelial transportation of cranberrybush (*Viburnum Opulus*) phenolics: Effects of non-thermal processing and food matrix // *Food Chemistry*. 2022. V. 380. P. 132036. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.132036>
- Kajszcak D., Zaklos-Szyda M., Podśedek A. *Viburnum Opulus L.*—A review of phytochemistry and biological effects // *Nutrients*. 2020. V. 12. N 11. P. 3398. <https://doi.org/10.3390/nu12113398>
- Khalaf M.Z., Hassan B.H., Shbar A.K., Naher F.H., Salman A.H., Jabo N.F. Current status of population density of mediterranean fruit fly (*Ceratitis Capitata*) in fruit orchards in Central Iraq // *Journal of Agricultural Science and Technology*. 2011. P. 773–777.
- Saltan G., Süntar I., Ozbilgin S., Ilhan M., Demirel M.A., Oz B.E., Keleş H., Akkol E.K. *Viburnum opulus L.*: A remedy for the treatment of endometriosis demonstrated by rat model of surgically-induced endometriosis // *Journal of Ethnopharmacology*. 2016. V. 193. P. 450–455. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2016.09.029>
- Петрова И.Б., Жогова А.А., Черкашин А.В., Эллер К.И., Раменская Г.В., Самылина И.А. Биологически активные вещества плодов калины обыкновенной // *Химико-фармацевтический журнал*. 2014. Т. 48. № 5. С. 32–39.
- Qiu S., Zhou S., Tan Y., Feng J., Bai Y., He J., Cao H., Che Q., Guo J., Su Z. Biodegradation and prospect of polysaccharide from crustaceans // *Marine Drugs*. 2022. V. 20. N 5. P. 310. <https://doi.org/10.3390/md20050310>
- Skryabin K.G., Mikhailova S.N. Chitosan: Collection of articles // *Nuclear Physics*. 2013. V. 13. P. 104–116.
- Shi Z., Neoh K.G., Kang E.T., Wang W. Antibacterial and Mechanical properties of bone cement impregnated with chitosan nanoparticles // *Biomaterials*. 2006. V. 27. N 11. P. 2440–2449. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.11.036>
- Fernandes J.C., Tavaría F.K., Soares J.C., Ramos Ó.S., João Monteiro M., Pintado M.E., Xavier Malcata F. Antimicrobial effects of chitosans and chitoooligosaccharides, upon *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*, in food model systems // *Food Microbiology*. 2008. V. 25. N 7. P. 922–928. <https://doi.org/10.1016/j.fm.2008.05.003>
- Дыдыкина В.Н., Ерёмина Ю.Д., Корягин А.С., Смирнов В.П., Смирнова Л.А. Влияние наноструктурированных систем «хитозан-наночастицы золота», «Хитозан-пчелиный яд-наночастицы золота» на структуру и массу опухоли, перекисное окисление липидов и функциональное состояние крыс с опухолью РС-1 // *Медицинский альманах*. 2016. № 2(42). С. 133–137.
- Tyukova I.S., Safronov A.P., Kotel'nikova A.P., Agalakova D.Y. Electrostatic and steric mechanisms of iron oxide nanoparticle sol stabilization by chitosan // *Polymer Science Series A*. 2014. V. 56. N 4. P. 498–504. <https://doi.org/10.1134/S0965545X14040178>
- Makhadmeh G.N., Abuelsamen A., Al-Akhras M-A.H., Aziz A.A. Silica nanoparticles encapsulated cichorium pumilum as a promising photosensitizer for osteosarcoma photodynamic therapy: In-vitro study. *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy*, 2022, vol. 38, pp. 102801. <https://doi.org/10.1016/j.pdpdt.2022.102801>
- Chiode M.M.M., Colonello G.P., Kabadayan F., Silva J.D.S., Suffredini I.B., Saraceni C.H.C. Plant extract incorporated into glass ionomer cement as a photosensitizing agent for antimicrobial photodynamic therapy on *Streptococcus mutans*. *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy*, 2022, vol. 38, pp. 102788. <https://doi.org/10.1016/j.pdpdt.2022.102788>
- Sarker M.A.R., Ahn Y.-H. Strategic insight into enhanced photocatalytic remediation of pharmaceutical contaminants using spherical CdO nanoparticles in visible light region. *Chemosphere*, 2023, vol. 311, part 1, pp. 137040. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.137040>
- Huang W.H., Zhang Q.W., Yuan C.S., Wang C.Z., Li S.P., Zhou H.H. Chemical constituents of the plants from the genus *Oplopanax*. *Chemistry & Biodiversity*, 2014, vol. 11, no. 2, pp. 181–196. <https://doi.org/10.1002/cbdv.201200306>
- Zaklos-Szyda M., Pawlik N. The influence of viburnum opulus polyphenolic compounds on metabolic activity and migration of hela and mcf cells. *Acta Innovations*, 2019, vol. 31, pp. 33–42. <https://doi.org/10.32933/ActaInnovations.31.4>
- Bina F., Soleymani S., Toliat T., Hajimahmoodi M., Tabarrai M., Abdollahi M., Rahimi R. Plant-derived medicines for treatment of endometriosis: A comprehensive review of molecular mechanisms. *Pharmacological Research*, 2019, vol. 139, pp. 76–90. <https://doi.org/10.1016/j.phrs.2018.11.008>
- Ozkan G., Kostka T., Dräger G., Capanoglu E., Esatbeyoglu T. Bioaccessibility and transepithelial transportation of cranberrybush (*Viburnum Opulus*) phenolics: Effects of non-thermal processing and food matrix. *Food Chemistry*, 2022, vol. 380, pp. 132036. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.132036>
- Kajszcak D., Zaklos-Szyda M., Podśedek A. *Viburnum Opulus L.*—A review of phytochemistry and biological effects. *Nutrients*, 2020, vol. 12, no. 11, pp. 3398. <https://doi.org/10.3390/nu12113398>
- Khalaf M.Z., Hassan B.H., Shbar A.K., Naher F.H., Salman A.H., Jabo N.F. Current status of population density of mediterranean fruit fly (*Ceratitis Capitata*) in fruit orchards in Central Iraq. *Journal of Agricultural Science and Technology*, 2011, pp. 773–777.
- Saltan G., Süntar I., Ozbilgin S., Ilhan M., Demirel M.A., Oz B.E., Keleş H., Akkol E.K. *Viburnum opulus L.*: A remedy for the treatment of endometriosis demonstrated by rat model of surgically-induced endometriosis. *Journal of Ethnopharmacology*, 2016, vol. 193, pp. 450–455. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2016.09.029>
- Perova I.B., Zhogova A.A., Cherkashin A.V., Éller K.I., Ramenskaya G.V., Samylyna I.A. Biologically active substances from european guelder berry fruits. *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 2014, vol. 48, no. 5, pp. 332–339. <https://doi.org/10.1007/s11094-014-1105-8>
- Qiu S., Zhou S., Tan Y., Feng J., Bai Y., He J., Cao H., Che Q., Guo J., Su Z. Biodegradation and prospect of polysaccharide from crustaceans. *Marine Drugs*, 2022, vol. 20, no. 5, pp. 310. <https://doi.org/10.3390/md20050310>
- Skryabin K.G., Mikhailova S.N. Chitosan: Collection of articles. *Nuclear Physics*, 2013, vol. 13, pp. 104–116.
- Shi Z., Neoh K.G., Kang E.T., Wang W. Antibacterial and Mechanical properties of bone cement impregnated with chitosan nanoparticles. *Biomaterials*, 2006, vol. 27, no. 11, pp. 2440–2449. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.11.036>
- Fernandes J.C., Tavaría F.K., Soares J.C., Ramos Ó.S., João Monteiro M., Pintado M.E., Xavier Malcata F. Antimicrobial effects of chitosans and chitoooligosaccharides, upon *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*, in food model systems. *Food Microbiology*, 2008, vol. 25, no. 7, pp. 922–928. <https://doi.org/10.1016/j.fm.2008.05.003>
- Dydykina V.N., Eremina Yu.D., Koryagin A.S., Smirnov V.P., Smirnova L.A. Influence of nanostructures systems of “chitosan-gold nanoparticles”, “chitosan-apitoxin-gold nanoparticles” on the structure and mass of the tumor, peroxidation of lipids and functional state of rats having RS-1 tumor. *Meditsinskij al'manah*, 2016, no. 2(42), pp. 133–137. (in Russian)
- Tyukova I.S., Safronov A.P., Kotel'nikova A.P., Agalakova D.Y. Electrostatic and steric mechanisms of iron oxide nanoparticle sol

18. Абилова Г.К., Махаева Д.Н., Ирмухаметова Г.С., Хуторянский В.В. Гидрогели на основе хитозана и их применение в медицине // Вестник Казахского национального университета. Серия химическая. 2020. Т. 97. № 2. С. 16–28. <https://doi.org/10.15328/cb1100>
19. Iordansky A.L., Rogovina S.Z., Kosenko R.Y., Ivantsova E.L., Prut E.V. Development of a biodegradable polyhydroxybutyrate-chitosan-rifampicin composition for controlled transport of biologically active compounds // *Doklady Physical Chemistry*. 2010. V. 431. N 2. P. 60–62. <https://doi.org/10.1134/S0012501610040020>
20. Агабеков В., Куликовская В., Гилевская К., Дубатовка Е. Нано- и микроконтейнеры для доставки биологически активных веществ // Наука и инновации. 2017. № 4. С. 16–19.
21. Полудова Т.В., Шагдарова Б.Ц., Коробов В.П., Варламов В.П. Бактериальная адгезия и образование биопленок в присутствии хитозана и его производных // *Микробиология*. 2019. Т. 88. № 2. С. 129–136. <https://doi.org/10.1134/s0026365619020083>
22. Ahmad N., Muhammad J., Khan K., Ali W., Fazal H., Ali M., Rahman L., Khan H., Uddin M.N., Abbasi B.H., Hano C. Silver and gold nanoparticles induced differential antimicrobial potential in calli cultures of *Prunella vulgaris* // *BMC Chemistry*. 2022. V. 16. P. 20. <https://doi.org/10.1186/s13065-022-00816-y>
23. Dykman L., Khlebtsov N. Gold nanoparticles in biomedical applications: recent advances and perspectives // *Chemical Society Reviews*. 2012. V. 41. N 6. P. 2256–2282. <https://doi.org/10.1039/c1cs15166e>
24. Гладкова Е.В., Бабушкина И.В., Белова С.В., Мамонова И.А., Карякина Е.В., Конюченко Е.А. Возможности использования хитозана и наночастиц металлов в регенерации экспериментальных ран // *Фундаментальные исследования*. 2013. № 7-3. С. 530–533.
25. Rakhmetova A.A., Bogoslovskaya O.A., Olkhovskaya I.P., Zhigach A.N., Ilyina A.V., Varlamov V.P., Gluschenko N.N. Concomitant action of organic and inorganic nanoparticles in wound healing and antibacterial resistance: Chitosan and copper nanoparticles in an ointment as an example // *Nanotechnologies in Russia*. 2015. V. 10. N 1-2. P. 149–157. <https://doi.org/10.1134/s1995078015010164>
26. Pérez-Díaz M.A., Prado-Prone G., Díaz-Ballesteros A., González-Torres M., Silva-Bermudez P., Sánchez-Sánchez R. Nanoparticle and nanomaterial involvement during the wound healing process: an update in the field // *Journal of Nanoparticle Research*. 2023. V. 25. P. 27. <https://doi.org/10.1007/s11051-023-05675-9>
27. Rubina M.S., Elmanovich I.V., Shulenina A.V., Peters G.S., Svetogorov R.D., Egorov A.A., Naumkin A.V., Vasil'kov A.Y. Chitosan aerogel containing silver nanoparticles: from metal-chitosan powder to porous material // *Polymer Testing*. 2020. V. 86. P. 106481. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106481>
28. Раик С.В., Гасилова Е.Р., Добродумов А.В., Скорик Ю.А. Изучение структуры и физико-химических свойств продуктов взаимодействия хитозана и N-(2-хлорэтил)-N,N-диэтиламина // *Известия Уфимского научного центра РАН*. 2018. № 3(2). С. 75–79. <https://doi.org/10.31040/2222-8349-2018-2-3-75-79>
29. Özdemir S., Karaküçük A., Çakırlı E., Sürücü B., Üner B., Barak T.H., Bardakçı H. Development and characterization of *Viburnum opulus* l. extract-loaded orodispersible films: potential route of administration for phytochemicals // *Journal of Pharmaceutical Innovation*. 2023. V. 18. N 1. P. 90–101. <https://doi.org/10.1007/s12247-022-09627-z>
30. Popletaeva S.B., Arslanova L.R. Use of Chitosan nanoparticles loaded with biologically active substances for pre-harvest plant protection from pathogens (a review) // *Journal of Physics: Conference Series*. 2021. V. 1942. P. 012077. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1942/1/012077>
31. Bratu D.C., Pop S.I., Balan R., Dulescu M., Petrescu H.P., Popa G. Effect of different artificial saliva on the mechanical properties of orthodontic elastomers ligatures // *Materiale Plastice*. 2013. V. 50. N 1. P. 49–52.
32. Mocanu G., Nichifor M., Mihai D., Oproiu L.C. Bioactive cotton fabrics containing chitosan and biologically active substances extracted from plants // *Materials Science and Engineering: C*. 2013. V. 33. N 1. P. 72–77. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2012.08.007>
33. Rahman A., Goswami T., Tyagi N., Ghosh H.N., Neelakandan P.P. Hot electron migration from gold nanoparticle to an organic molecule enhances luminescence and photosensitization properties of a pH activatable plasmon-molecule coupled nanocomposite // *Journal of stabilization by chitosan. Polymer Science Series A*, 2014, vol. 56, no. 4, pp. 498–504. <https://doi.org/10.1134/S0965545X14040178>
18. Abilova G.K., Makhayeva D.N., Irmukhametova G.S., Khutoryanskiy V.V. Chitosan based hydrogels and their use in medicine *Chemical Bulletin of Kazakh National University*, 2020, vol. 97, no. 2, pp. 16–28. (in Russian). <https://doi.org/10.15328/cb1100>
19. Iordansky A.L., Rogovina S.Z., Kosenko R.Y., Ivantsova E.L., Prut E.V. Development of a biodegradable polyhydroxybutyrate-chitosan-rifampicin composition for controlled transport of biologically active compounds. *Doklady Physical Chemistry*, 2010, vol. 431, no 2, pp. 60–62. <https://doi.org/10.1134/S0012501610040020>
20. Agabekov V., Kulikouskaya V., Hileuskaya K., Dubatouka K. Nano- and microcontainers for the biologically active substances delivery. *Nauka i innovacii*, 2017, no. 4, pp. 16–19. (in Russian)
21. Polyudova T.V., Korobov V.P., Shagdarova B.T., Varlamov V.P. Bacterial adhesion and biofilm formation in the presence of chitosan and its derivatives. *Microbiology*, 2019, vol. 88, no. 2, pp. 125–131. <https://doi.org/10.1134/S0026261719020085>
22. Ahmad N., Muhammad J., Khan K., Ali W., Fazal H., Ali M., Rahman L., Khan H., Uddin M.N., Abbasi B.H., Hano C. Silver and gold nanoparticles induced differential antimicrobial potential in calli cultures of *Prunella vulgaris*. *BMC Chemistry*, 2022, vol. 16, pp. 20. <https://doi.org/10.1186/s13065-022-00816-y>
23. Dykman L., Khlebtsov N. Gold nanoparticles in biomedical applications: recent advances and perspectives. *Chemical Society Reviews*, 2012, vol. 41, no. 6, pp. 2256–2282. <https://doi.org/10.1039/c1cs15166e>
24. Gladkova E.V., Babushkina I.V., Belova S.V., Mamonova I.A., Karyakina E.V., Konjuchenko E.A. Capabilities of use of chitosan and metal nanoparticles in regeneration of experimental wounds. *Fundamental Research*, 2013, no. 7-3, pp. 530–533. (in Russian)
25. Rakhmetova A.A., Bogoslovskaya O.A., Olkhovskaya I.P., Zhigach A.N., Ilyina A.V., Varlamov V.P., Gluschenko N.N. Concomitant action of organic and inorganic nanoparticles in wound healing and antibacterial resistance: Chitosan and copper nanoparticles in an ointment as an example. *Nanotechnologies in Russia*, 2015, vol. 10, no. 1-2, pp. 149–157. <https://doi.org/10.1134/s1995078015010164>
26. Pérez-Díaz M.A., Prado-Prone G., Díaz-Ballesteros A., González-Torres M., Silva-Bermudez P., Sánchez-Sánchez R. Nanoparticle and nanomaterial involvement during the wound healing process: an update in the field. *Journal of Nanoparticle Research*, 2023, vol. 25, pp. 27. <https://doi.org/10.1007/s11051-023-05675-9>
27. Rubina M.S., Elmanovich I.V., Shulenina A.V., Peters G.S., Svetogorov R.D., Egorov A.A., Naumkin A.V., Vasil'kov A.Y. Chitosan aerogel containing silver nanoparticles: from metal-chitosan powder to porous material. *Polymer Testing*, 2020, vol. 86, pp. 106481. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106481>
28. Raik S.V., Gasilova E.R., Dobrodumov A.V., Skorik Y.A. Study of structure and physico-chemical properties of reaction products of chitosan and N-(2-chloroethyl)-N,N-diethylamine. *Proceedings of the RAS Ufa Scientific Centre*, 2018, no. 3(2), pp. 75–79. (in Russian). <https://doi.org/10.31040/2222-8349-2018-2-3-75-79>
29. Özdemir S., Karaküçük A., Çakırlı E., Sürücü B., Üner B., Barak T.H., Bardakçı H. Development and characterization of *Viburnum opulus* l. extract-loaded orodispersible films: potential route of administration for phytochemicals. *Journal of Pharmaceutical Innovation*, 2023, vol. 18, no. 1, pp. 90–101. <https://doi.org/10.1007/s12247-022-09627-z>
30. Popletaeva S.B., Arslanova L.R. Use of Chitosan nanoparticles loaded with biologically active substances for pre-harvest plant protection from pathogens (a review). *Journal of Physics: Conference Series*, 2021, vol. 1942, pp. 012077. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1942/1/012077>
31. Bratu D.C., Pop S.I., Balan R., Dulescu M., Petrescu H.P., Popa G. Effect of different artificial saliva on the mechanical properties of orthodontic elastomers ligatures. *Materiale Plastice*, 2013, vol. 50, no. 1, pp. 49–52.
32. Mocanu G., Nichifor M., Mihai D., Oproiu L.C. Bioactive cotton fabrics containing chitosan and biologically active substances extracted from plants. *Materials Science and Engineering: C*, 2013, vol. 33, no. 1, pp. 72–77. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2012.08.007>
33. Rahman A., Goswami T., Tyagi N., Ghosh H.N., Neelakandan P.P. Hot electron migration from gold nanoparticle to an organic molecule

- Photochemistry & Photobiology A: Chemistry. 2022. V. 432. P. 114067. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2022.114067>
34. Ge M., Liu S., Li J., Li M., Li S., James T.D., Chen Z. Luminescent materials derived from biomass resources // *Coordination Chemistry Reviews*. 2023. V. 477. P. 214951. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214951>
 35. Бельтюкова С.В., Степанова А.А., Ливенцова Е.О. Антиоксиданты в пищевых продуктах и методы их определения // *Вісник ОНУ. Хімія*. 2014. Т. 19. № 4. С. 16–30.
 36. Bondarev S.L., Knyukshto V.N., Tikhomirov S.A., Buganov O.V., Pyrko A.N. Photodynamics of intramolecular proton transfer in polar and nonpolar biflavonoid solutions // *Optics and Spectroscopy*. 2012. V. 113. № 4. P. 401–410. <https://doi.org/10.1134/s0030400x12070065>
 37. Зенкевич И.Г., Пушкарева Т.И. О моделировании механизма образования димерных продуктов окисления флавоноидов // *Химия растительного сырья*. 2018. № 3. С. 185–197. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2018033589>
 38. Tcibulnikova A., Zemliakova E., Artamonov D., Slezhkin V., Skrypnik L., Samusev I., Zyubin A., Khankaev A., Bryukhanov V., Lyatun I. Photonics of *Viburnum opulus L.* extracts in microemulsions with oxygen and gold nanoparticles // *Chemosensors*. 2022. V. 10. № 4. P. 130. <https://doi.org/10.3390/chemosensors10040130>
 39. Tcibulnikova A., Zemlyakova E., Slezhkin V., Samusev I.G., Bryukhanov V.V., Khankaev A., Artamonov D. Spectroscopy of triplet-excited complexes of oxygen with spruce cone molecules extract from *Picea abies* in AOT micelles under combined photoexcitation // *Journal of Molecular Structure*. 2022. V. 1259. P. 132661. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.132661>
 40. Zemlyakova E.S., Tcibulnikova A.V., Slezhkin V.A., Zyubin A.Yu., Samusev I.G., Bryukhanov V.V. The infrared spectroscopy of chitosan films doped with silver and gold nanoparticles // *Journal of Polymer Engineering*. 2019. V. 39. № 5. P. 415–421. <https://doi.org/10.1515/polyeng-2018-0356>
 41. Tcibulnikova A.V., Degterev I.A., Bryukhanov V.V., Roberto M.M., Campos Pereira F.D., Marin-Morales M.A., Slezhkin V.A., Samusev I.G. The participation of singlet oxygen in a photocytotoxicity of extract from amazon plant to cancer cells // *Proceedings of SPIE*. 2018. V. 10456. P. 104563E. <https://doi.org/10.1117/12.2283317>
 42. Deineka V.I., Kul'chenko Y.Y., Blinova I.P., Chulkov A.N., Deineka L.A. Anthocyanins of basil leaves: Determination and preparation of dried encapsulated forms // *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*. 2019. V. 45. P. 895–899. <https://doi.org/10.1134/S1068162019070021>
 43. Nagai S., Ohara K., Mukai K. Kinetic study of the quenching reaction of singlet oxygen by flavonoids in ethanol solution // *Journal of Physical Chemistry B*. 2005. V. 109. № 9. P. 4234–4240. <https://doi.org/10.1021/jp0451389>
 44. Shraim A.M., Ahmed T.A., Rahman M.M., Hijji Y.M. Determination of Total flavonoid content by aluminum chloride assay: A critical evaluation // *LWT*. 2021. V. 150. P. 111932. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.111932>
 45. Guo Y., Qu Y., Yu J., Song L., Chen S., Qin Z., Gong J., Zhan H., Gao Y., Zhang J. A chitosan-vitamin c based injectable hydrogel improves cell survival under oxidative stress // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2022. V. 202. P. 102–111. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.01.030>
 46. Пушкарева Т.И., Зенкевич И.Г. Хромато-масс-спектрометрическая идентификация продуктов окисления кверцетина кислородом воздуха в водных растворах // *Вестник Санкт-Петербургского университета. Физика и химия*. 2017. Т. 4. № 1. С. 59–79. <https://doi.org/10.21638/11701/spbu04.2017.107>
 47. Fuentes J., Atala E., Pastene E., Carrasco-Pozo C., Speisky H. Quercetin oxidation paradoxically enhances its antioxidant and cytoprotective properties // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2017. V. 65. № 50. P. 11002–11010. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.7b05214>
 - enhances luminescence and photosensitization properties of a pH activatable plasmon-molecule coupled nanocomposite. *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry*, 2022, vol. 432, pp. 114067. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2022.114067>
 34. Ge M., Liu S., Li J., Li M., Li S., James T.D., Chen Z. Luminescent materials derived from biomass resources. *Coordination Chemistry Reviews*, 2023, vol. 477, pp. 214951. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214951>
 35. Belyukova S.V., Stepanova A.A., Liventsova E.O. Antioxidants in food products and methods of their determination. *Visnik ONU. Himija*, 2014, vol. 19, no. 4, pp. 16–30. (in Russian)
 36. Bondarev S.L., Knyukshto V.N., Tikhomirov S.A., Buganov O.V., Pyrko A.N. Photodynamics of intramolecular proton transfer in polar and nonpolar biflavonoid solutions. *Optics and Spectroscopy*. 2012, vol. 113, no. 4, pp. 401–410. <https://doi.org/10.1134/s0030400x12070065>
 37. Zenkevich I.G., Pushkareva T.I. On the modeling the formation of flavonoid oxidation dimeric products. *Chemistry of Plant Raw Material*, 2018, no. 3, pp. 185–197. (in Russian). <https://doi.org/10.14258/jcprm.2018033589>
 38. Tcibulnikova A., Zemliakova E., Artamonov D., Slezhkin V., Skrypnik L., Samusev I., Zyubin A., Khankaev A., Bryukhanov V., Lyatun I. Photonics of *Viburnum opulus L.* extracts in microemulsions with oxygen and gold nanoparticles. *Chemosensors*, 2022, vol. 10, no. 4, pp. 130. <https://doi.org/10.3390/chemosensors10040130>
 39. Tcibulnikova A., Zemlyakova E., Slezhkin V., Samusev I.G., Bryukhanov V.V., Khankaev A., Artamonov D. Spectroscopy of triplet-excited complexes of oxygen with spruce cone molecules extract from *Picea abies* in AOT micelles under combined photoexcitation. *Journal of Molecular Structure*, 2022, vol. 1259, pp. 132661. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.132661>
 40. Zemlyakova E.S., Tcibulnikova A.V., Slezhkin V.A., Zyubin A.Yu., Samusev I.G., Bryukhanov V.V. The infrared spectroscopy of chitosan films doped with silver and gold nanoparticles. *Journal of Polymer Engineering*, 2019, vol. 39, no. 5, pp. 415–421. <https://doi.org/10.1515/polyeng-2018-0356>
 41. Tcibulnikova A.V., Degterev I.A., Bryukhanov V.V., Roberto M.M., Campos Pereira F.D., Marin-Morales M.A., Slezhkin V.A., Samusev I.G. The participation of singlet oxygen in a photocytotoxicity of extract from amazon plant to cancer cells. *Proceedings of SPIE*, 2018, vol. 10456, pp. 104563E. <https://doi.org/10.1117/12.2283317>
 42. Deineka V.I., Kul'chenko Y.Y., Blinova I.P., Chulkov A.N., Deineka L.A. Anthocyanins of basil leaves: Determination and preparation of dried encapsulated forms. *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*, 2019, vol. 45, pp. 895–899. <https://doi.org/10.1134/S1068162019070021>
 43. Nagai S., Ohara K., Mukai K. Kinetic study of the quenching reaction of singlet oxygen by flavonoids in ethanol solution. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, vol. 109, no. 9, pp. 4234–4240. <https://doi.org/10.1021/jp0451389>
 44. Shraim A.M., Ahmed T.A., Rahman M.M., Hijji Y.M. Determination of Total flavonoid content by aluminum chloride assay: A critical evaluation. *LWT*, 2021, vol. 150, pp. 111932. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.111932>
 45. Guo Y., Qu Y., Yu J., Song L., Chen S., Qin Z., Gong J., Zhan H., Gao Y., Zhang J. A chitosan-vitamin c based injectable hydrogel improves cell survival under oxidative stress. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, vol. 202, pp. 102–111. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.01.030>
 46. Pushkareva T.I., Zenkevich I.G. Chromato-mass spectrometric identification of products of quercetin oxidation by atmospheric oxygen in aqueous solutions. *Vestnik SPbSU. Physics and Chemistry*, 2017, vol. 4, no. 1, pp. 59–79. (in Russian). <https://doi.org/10.21638/11701/spbu04.2017.107>
 47. Fuentes J., Atala E., Pastene E., Carrasco-Pozo C., Speisky H. Quercetin oxidation paradoxically enhances its antioxidant and cytoprotective properties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2017, vol. 65, no. 50, pp. 11002–11010. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.7b05214>

Авторы

Цибульникова Анна Владимировна — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта, Калининград, 236041, Российская Федерация, [sc 57193169565](https://orcid.org/0000-0001-8578-0701), <https://orcid.org/0000-0001-8578-0701>, memorgold@mail.ru

Землякова Евгения Сергеевна — кандидат технических наук, доцент, инженер, Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта, Калининград, 236041, Российская Федерация; доцент, Калининградский государственный технический университет, Калининград, 236022, Российская Федерация, [sc 57207346578](https://orcid.org/0000-0002-0974-3914), <https://orcid.org/0000-0002-0974-3914>, evgeniya.zemljakova@klgtu.ru

Артамонов Дмитрий Александрович — аспирант, техник, Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта, Калининград, 236041, Российская Федерация, [sc 57207346578](https://orcid.org/0000-0003-2141-8900), <https://orcid.org/0000-0003-2141-8900>, euroset2016ig98@icloud.com

Слежкин Василий Анатольевич — кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник, Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта, Калининград, 236041, Российская Федерация; доцент, Калининградский государственный технический университет, Калининград, 236022, Российская Федерация, [sc 6506061436](https://orcid.org/0000-0002-2801-7029), <https://orcid.org/0000-0002-2801-7029>, vasiliy.slezhkin@klgtu.ru

Самусев Илья Геннадьевич — кандидат физико-математических наук, директор департамента, Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта, Калининград, 236041, Российская Федерация, [sc 12779220200](https://orcid.org/0000-0001-5026-7510), <https://orcid.org/0000-0001-5026-7510>, is.cranz@gmail.com

Зюбин Андрей Юрьевич — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта, Калининград, 236041, Российская Федерация, [sc 57193159520](https://orcid.org/0000-0002-9766-1408), <https://orcid.org/0000-0002-9766-1408>, azubin@mail.ru

Брюханов Валерий Вениаминович — доктор физико-математических наук, профессор, ведущий научный сотрудник, Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта, Калининград, 236041, Российская Федерация, [sc 7003848491](https://orcid.org/0000-0003-4689-7207), <https://orcid.org/0000-0003-4689-7207>, Bryukhanov_v.v@mail.ru

*Статья поступила в редакцию 06.09.2023
Одобрена после рецензирования 19.10.2023
Принята к печати 28.11.2023*

Authors

Anna V. Tsubulnikova — PhD (Physics & Mathematics), Senior Researcher, Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, 236041, Russian Federation, [sc 57193169565](https://orcid.org/0000-0001-8578-0701), <https://orcid.org/0000-0001-8578-0701>, memorgold@mail.ru

Evgeniya S. Zemlyakova — PhD, Associate Professor, Engineer, Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, 236041, Russian Federation; Associate Professor, Kaliningrad State Technical University, Kaliningrad, 236022, Russian Federation, [sc 57207346578](https://orcid.org/0000-0002-0974-3914), <https://orcid.org/0000-0002-0974-3914>, evgeniya.zemljakova@klgtu.ru

Dmitry A. Artamonov — PhD Student, Technician, Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, 236041, Russian Federation, [sc 57207346578](https://orcid.org/0000-0003-2141-8900), <https://orcid.org/0000-0003-2141-8900>, euroset2016ig98@icloud.com

Vasily A. Slezhkin — PhD (Chemistry), Associate Professor, Senior Researcher, Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, 236041, Russian Federation; Kaliningrad State Technical University, Kaliningrad, 236022, Russian Federation, [sc 6506061436](https://orcid.org/0000-0002-2801-7029), <https://orcid.org/0000-0002-2801-7029>, vasiliy.slezhkin@klgtu.ru

Ilya G. Samusev — PhD (Physics & Mathematics), Head of Department, Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, 236041, Russian Federation, [sc 12779220200](https://orcid.org/0000-0001-5026-7510), <https://orcid.org/0000-0001-5026-7510>, is.cranz@gmail.com

Andrey Yu. Zubin — PhD (Physics & Mathematics), Senior Researcher, Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, 236041, Russian Federation, [sc 57193159520](https://orcid.org/0000-0002-9766-1408), <https://orcid.org/0000-0002-9766-1408>, azubin@mail.ru

Valery V. Bryukhanov — D.Sc. (Physics & Mathematics), Leading Researcher, Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, 236041, Russian Federation, [sc 7003848491](https://orcid.org/0000-0003-4689-7207), <https://orcid.org/0000-0003-4689-7207>, Bryukhanov_v.v@mail.ru

*Received 06.09.2023
Approved after reviewing 19.10.2023
Accepted 28.11.2023*



Работа доступна по лицензии
Creative Commons
«Attribution-NonCommercial»