

УДК 004.942; 544.18

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ МОДЕЛЕЙ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ МОЛЕКУЛ ОЧИСТИТЕЛЯ И ЗАГРЯЗНИТЕЛЯ НА ПРИМЕРЕ СЕРОВОДОРОДА И АСПАРАГИНА**А.Н. Цыгута¹, Л.И. Головацкая²**^{1,2}Каспийский институт морского и речного транспорта им. ген.-адм. Ф.М. Апраксина – филиал ВГУВТ, г. Астрахань, Россия¹ORCID: 0009-0008-3733-8108²ORCID: 0000-0002-7181-2845

Статья поступила 20.02.2024, принята к публикации 20.03.2024. Опубликовано онлайн.

Аннотация. В статье изучаются процессы образования моделей при взаимодействии молекул очистителя и загрязнителя на примере сероводорода и аспарагина, подчеркивается важность компьютерного моделирования в разработке эффективных методов очистки. Молекулярное взаимодействие между аспарагином и сероводородом исследуется с использованием полуэмпирического метода PM3. Целью работы было выявление в структуре аспарагина активных атомов, с которыми могут взаимодействовать молекулы сероводорода, приводя к формированию соединений с достаточной прочностью.

Исследования проводились с использованием квантово-химических вычислений оптимизированных по энергии структур отдельных молекул и их взаимодействий. Поиск минимума полной энергии проводился по всем независимым геометрическим параметрам

в процессе полной оптимизации геометрии молекулы. Приведены результаты расчетов основных зарядовых, энергетических и геометрических параметров. Представлена схема активных атомов молекулы аспарагина по отношению к сероводороду, полученная на основе проведенных квантово-химических исследований.

Использованные правила позволили среди множества смоделированных адсорбционных комплексов выявить реально существующие. Полученные данные предоставляют новые перспективы для понимания последствий этого взаимодействия в контексте медицинских и экологических исследований.

Ключевые слова: межмолекулярное взаимодействие, оптимизация энергии, сероводород, аспарагин, очистители, загрязнители, схема активных атомов

STUDYING THE PROCESSES OF MODEL FORMATION IN THE INTERACTION OF CLEANER AND POLLUTANT MOLECULES USING THE EXAMPLE OF HYDROGEN SULFIDE AND ASPARAGINE**Anna N. Tsyguta¹, Lesya I. Golovatskaya²**^{1,2}Caspian Institute of Sea and River Transport named after General-Admiral F. M. Apraksin – branch of Volga State University of Water Transport, Astrakhan, Russia

Abstract. The article examines the processes of model formation in the interaction of cleaner and pollutant molecules using the example of hydrogen sulfide and asparagine, and emphasizes the importance of computer modeling in the development of effective cleaning methods. The study is aimed at the molecular interaction between asparagine and hydrogen sulfide, conducted using the semi-empirical PM3 method. The aim of the study was to identify active atoms in the structure of asparagine, with which hydrogen sulfide molecules can interact, leading to the formation of compounds with sufficient strength. The research was carried out using quantum chemical calculations of energy-optimized structures of individual molecules and their interactions. The search for the minimum total energy was carried out for all independent geometric parameters in the process of complete optimization of the geometry of the molecule. The results of calculations of the main charge, energy and geometric parameters are presented. The scheme of the active atoms of the asparagine molecule in relation to hydrogen sulfide, obtained on the basis of quantum chemical studies, is presented. The rules used made it possible to identify real-life adsorption complexes among the many simulated ones. The findings provide new perspectives for understanding the implications of this interaction in the context of medical and environmental research.

Keywords: intermolecular interaction, energy optimization, hydrogen sulfide, asparagine, purifiers, pollutants, scheme of active atoms

Введение

Сероводород – один из основных загрязнителей окружающей среды, который часто встречается в промышленных и природных процессах. Его влияние на окружающую среду становится все более ощутимым из-за его токсичности и негативного воздействия на экосистемы. В Иркутской области 22 декабря 2020 года из-за произо-

шедшей утечки сероводорода пострадали шесть рабочих, что подчеркивает серьезность загрязнения окружающей среды этим веществом [1]. При другом инциденте, в июле 2020 года, анализ атмосферного воздуха в Омске показал превышение предельно допустимых выбросов сероводорода в 1,13 раза и в 14,88 раза в районе Северо-Западного промышленного узла [2]. Также в 2020 году в Нижнем Тагиле был зафиксирован выброс сероводорода, о чем сообщается на официальном сайте Министерства природных ресурсов и экологии региона. Превышение предельно допустимой концентрации сероводорода было зафиксировано станцией на улице Бирюзовой, где максимальная разовая концентрация этого вещества достигла 2,2 ПДК_{мр} [3]. Такие инциденты свидетельствуют о необходимости постоянного контроля за выбросами сероводорода и принятия мер для предотвращения аналогичных случаев в будущем.

Помимо выбросов в атмосферный воздух, сероводород проявляет коррозионные свойства. В своем исследовании авторы [4] подчеркивают значительное влияние сероводорода на процессы коррозии в нефтяных резервуарах. Они отмечают, что наибольший вклад в дефицит резервуарной обеспеченности вносит именно коррозия под действием сероводородсодержащих нефтей, что ускоряет преждевременный выход резервуаров из строя и требует частых ремонтов или замены оборудования.

Согласно данным Росприроднадзора, выбросы загрязняющих веществ в атмосферу от стационарных источников по сероводороду за последние пять лет [5] выглядят следующим образом: в 2017 году – 9471 тонна, в 2018 году – 8249 тонн, в 2019 году – 8091 тонна, в 2020 году – 10 411 тонн, в 2021 году – 8544 тонны (рис. 1).

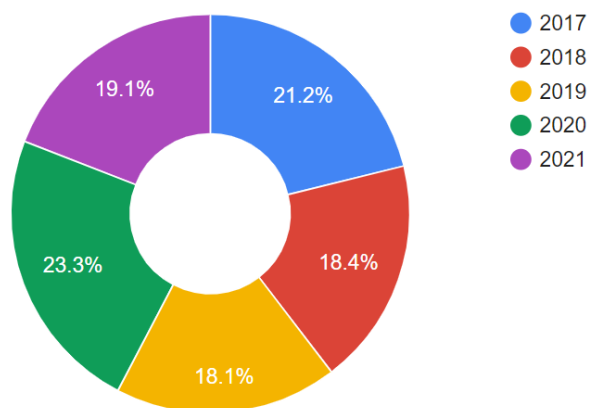


Рис. 1. Выбросы в атмосферу сероводорода от стационарных источников

Из представленных данных можно сделать вывод о тенденции изменения выбросов сероводорода в атмосферу за последние годы. В целом, наблюдается некоторое колебание количества выбросов в течение рассматриваемого периода. Однако следует отметить, что в 2020 году было зафиксировано наибольшее количество выбросов (10 411 тонн), что может свидетельствовать о возможных проблемах или необходимости усиления мер контроля и снижения загрязнения в этот период времени.

Важно учитывать, что выбросы загрязняющих веществ в атмосферу оказывают негативное воздействие на окружающую среду, здоровье людей и состояние экосистем. Поэтому необходимы дальнейшие усилия по сокращению выбросов и улучшению экологической ситуации.

Для нейтрализации загрязнителя окружающей среды, такого как сероводород, при помощи межмолекулярного моделирования взаимодействия активных центров исследовалось взаимодействие с аспарагином.

Аспарагин был выделен из сока спаржи в 1806 году французским химиком Луи-Никола Вокленом и его помощником Пьером Жаном Робике и стал первой аминокислотой, полученной человеком. В составе спаржи аспарагин содержится в больших количествах, что и послужило основанием для его названия. Этот вещественный компонент также ассоциирован с характер-

ным запахом мочи после употребления спаржи у некоторых людей, что связано с различными метаболитами аспарагина [6].

Вещество вызвало интерес для проведения математического моделирования и поиска активных центров в связи с его ролью в химиотерапии лейкоза. Лекарственные препараты аспарагиназы, используемые при химиотерапии, осуществляют свой противоопухолевый эффект через расщепление аминокислоты аспарагина, необходимой для синтетических процессов в лейкозной клетке [7]. Это открывает перспективы для дальнейших исследований, направленных на поиск эффективных методов нейтрализации сероводорода с использованием взаимодействия с аспарагином.

Процесс образования водородных связей при межмолекулярном воздействии сероводорода на аспарагин обусловлен в том числе пространственными характеристиками молекул, из которых состоят вещества. Определяющими являются и изменения полной энергии при адсорбции веществ. Явление адсорбции широко используется в современной технике и технологии. Оно лежит в основе процессов очистки и осушки газов в производственных условиях, а также осветления и обесцвечивания растворов при производстве сахара, глюкозы, нефтепродуктов, фармацевтических препаратов и др.

Этим свойством веществ объясняется применение активированного угля в противогазах, предложенное академиком Н.Д. Зелинским во время первой мировой войны. Адсорбенты являются основной составляющей фильтров для очистки питьевой воды от токсичных примесей. Явление адсорбции широко используется в технологии извлечения и иммобилизации радионуклидов и других экологически опасных техногенных отходов [8].

Входные параметры

Для понимания молекулярных взаимодействий между аспарагином и сероводородом нами было проведено компьютерное моделирование молекулы аспарагина (рис. 2) и молекулы сероводорода (рис. 3). Целью этого исследования было выявление в структуре аспарагина активных атомов, с которыми могут взаимодействовать молекулы сероводорода, приводя к формированию соединений с достаточной прочностью.

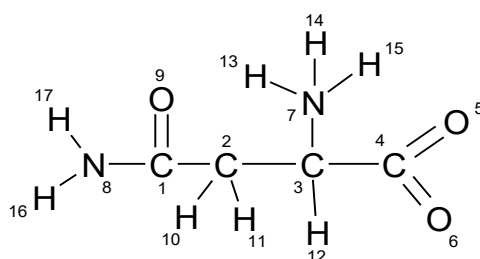


Рис. 2. Молекула аспарагина

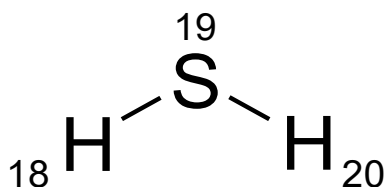


Рис. 3. Молекула сероводорода

На рисунках изображены структурные формулы молекул, возле каждого атома указан его порядковый номер, используемый при описании z-матрицы геометрии молекул и их взаимодействий. В химических исследованиях z-матрица — это способ представления молекулярной системы, состоящей из атомов [9].

Z-матрица также известна как представление внутренних координат. Она состоит из описания каждого атома в молекуле в терминах его атомного номера, длины связи, угла связи и двугранного угла, так называемых внутренних координат. Для молекул аспарагина и сероводорода были построены z-матрицы (рисунки 4 и 5).

C1							
C2	1	1.51					
C3	2	1.52	1	113.24			
C4	3	1.62	2	108.45	1	164.47	
O5	4	1.23	3	119.28	2	72.11	
O6	4	1.26	3	111.11	2	-108.37	
N7	3	1.51	2	113.40	1	49.56	
N8	1	1.39	2	119.96	3	139.46	
O9	1	1.24	2	122.56	3	-37.53	
H10	2	1.11	1	112.12	8	17.64	
H11	2	1.11	1	107.98	8	-97.89	
H12	3	1.11	2	110.27	1	-74.83	
H13	7	1.01	3	109.71	2	-147.19	
H14	7	1.04	3	104.48	2	96.19	
H15	7	1.01	3	110.42	2	-25.22	
H16	8	0.99	1	116.26	2	22.89	
H17	8	0.99	1	117.39	2	164.59	

Рис. 4. Z-матрица внутренних координат молекулы аспарагина

H18							
S19	18	1.30					
H20	19	1.29	18	94.04			

Рис. 5. Z-матрица внутренних координат молекулы сероводорода

Методы

Для моделирования структурных комплексов выбран полуэмпирический метод РМЗ, разработанный Дж. Стюартом в 1989 году, который осуществлялся с использованием программных комплексов Gamess (The General Atomic and Molecular Electronic Structure System) для проведения расчетов и пакета Морас (Molecular Orbital PACkage) для составления и редактирования структур. Результаты визуализации и обработки проводились с помощью программы ChemCraft. Для записи структуры молекулы использовалась z-матрица внутренних координат. РМЗ отличается от других методов подбором параметров, которые аппроксимируют интегралы взаимодействия, оптимизированных на основе надежно измеренных экспериментальных свойств соединений [10].

Характерной чертой полуэмпирического метода РМЗ является тщательная настройка параметров, приближенно отражающих интегралы взаимодействия. Эти параметры оптимизированы с помощью набора соединений, для которых экспериментально определяются свойства.

Результаты

После проведения процесса оптимизации отдельных молекулярных структур в работе были смоделированы все возможные молекулярные адсорбционные комплексы рассматриваемых молекул. Пример z-матрицы внутренних координат взаимодействия молекул аспарагина и сероводорода представлен на рисунке 6.

C1							
C2	1	1.51					
C3	2	1.52	1	113.04			
C4	3	1.62	2	108.74	1	165.69	
O5	4	1.23	3	119.19	2	69.89	
O6	4	1.26	3	111.26	2	-110.24	
N7	3	1.51	2	113.02	1	50.49	
N8	1	1.39	2	119.80	3	150.75	
O9	1	1.24	2	122.32	3	-34.41	
H10	2	1.13	1	112.41	8	28.69	
H11	2	1.11	1	108.10	8	-86.48	
H12	3	1.11	2	110.28	1	-73.74	
H13	7	0.99	3	109.68	2	-142.29	
H14	7	1.04	3	104.76	2	100.18	
H15	7	1.02	3	110.18	2	-21.62	
H16	8	0.99	1	116.71	2	-24.19	
H17	8	0.99	1	117.69	2	-167.94	
H18	8	5.03	1	70.11	9	158.47	
S19	18	1.30	8	55.24	1	154.92	
H20	19	1.29	18	94.04	8	-112.28	

Рис. 6. Z-матрица внутренних координат взаимодействия молекул аспарагина и сероводорода

Для создания молекулярных комплексов проводились модификации z-матриц, последующая оптимизация в программе Gamess, наглядная визуализация структур в программе ChemCraft и после-

дующее подтверждение или корректура структуры. Пример визуализации адсорбционного комплекса молекул аспарагина и сероводорода в программе ChemCraft представлен на рисунке 7.

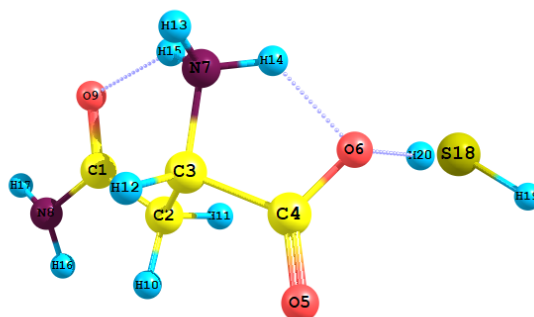


Рис. 7. Адсорбционный комплекс молекул аспарагина и сероводорода в программе ChemCraft

Далее в работе для сероводорода и аспарагина проводился поиск минимума полной энергии по всем независимым геометрическим параметрам в процессе полной

оптимизации геометрии молекулы. Модели взаимодействия отбирались по следующим правилам [11]:

1. Энергия формирования адсорбционных комплексов была рассчитана на основе разности между полными энергиями их комплексного образования и начальных структур отдельных молекул.
2. Для определения величин переноса заряда с молекулы сероводорода на молекулу аспарагин были вычислены суммарные заряды атомов сероводорода.
3. Величина образующейся водородной связи принималась как расстояние между ближайшими атомами участвующих во взаимодействии молекул, на основании геометрического изображения в программе ChemCraft результатов расчетов. (1)

Условные обозначения, используемые при описании структур:

- $R, \text{\AA}$ – расстояние между атомами;
- $\Delta E_{\text{адс}}, \text{кДж/моль}$ – энергия адсорбции;
- $\Delta q, e$ – разность зарядов атомов.

Молекулярные модели взаимодействия были изучены на появление в них устойчивых водородных связей между атомами взаимодействующих молекул и проанализированы с использованием программно-

го комплекса РОХМВ [12]. Среди полученных моделей взаимодействий согласно правилам (1) были выделены основные активные атомы молекулы аспарагина, образующие взаимодействия с сероводородом. На рисунке 8 представлена схема активных атомов молекулы аспарагина по отношению к сероводороду, построенная на основе проведенных квантово-химических исследований.

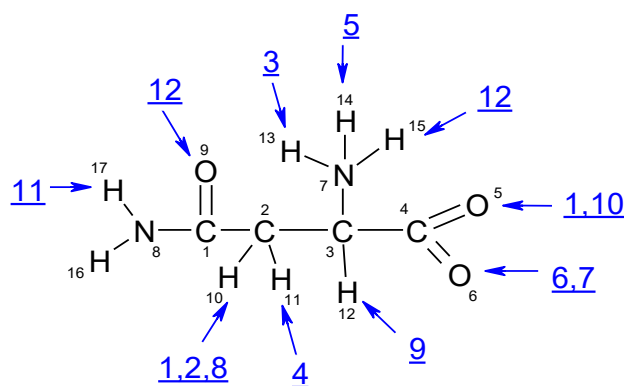


Рис. 8. Схема активных атомов молекула аспарагина по отношению к сероводороду

Результаты проведенных расчетов сведены в таблицу основных зарядовых, энергетических и геометрических параметров (табл. 1). В колонке «АК» приведены номера адсорбционных комплексов (АК), полученных при взаимодействии между рассматриваемыми молекулами. В колонке «По

связи» таблицы 1 содержатся названия атомов, образующих водородную связь. Причем на первом месте записывается атом молекулы аспарагина, а на втором сероводорода. Следующие три колонки заполнены параметрами, описанными правилами (1).

Основные зарядовые, энергетические и геометрические параметры в адсорбционных комплексах взаимодействий аспарагина с сероводородом

АК	По связи	R, Å	$\Delta q, e$	$\Delta E_{\text{вас}}, \text{кДж/моль}$
1	H10...S19	2.44711	-0,0117	-20,83
	O5...H18	2.74669		
2	H10...S19	2.45618	0,0228	-20,66
3	H13...S19	2.40040	0,0288	-19,43
4	H11...S19	2.43568	0,025	-19,33
5	H14...S19	2.57819	0,009	-18,23
6	O6...H18	1.79156	-0,1707	-17,75
7	O6...H20	1.78799	-0,0388	-17,48
8	H10...S19	1.90230	0,0789	-17,34
9	H12...S19	1.83005	0,0397	-17,11
10	O5...H18	1.81029	-0,1478	-13,90
11	H17...S19	2.43533	0,0221	-11,71
12	O9...H20	1.86767	0,0033	-3,43
	H15...S19	2.51234		

Обсуждение

Анализ результатов свидетельствует об очень интересном моменте в организации влияния сероводорода на аспарагин.

При образовании водородной связи в рассматриваемых АК можно выделить следующие закономерности:

Атомы молекулы сероводорода образуют устойчивые связи с атомами водорода и кислорода аспарагина.

Атом серы S19 в молекуле сероводорода образует наиболее устойчивое соединение с атомом водорода H10 в молекуле аргинина при условии образования дополнительной водородной связи между атомом водорода H18 сероводорода и атомом O5 аспарагина.

Распределение воздействия сероводорода на аргинин происходит равномерно по атомам всей молекулы.

Все пространственно доступные атомы молекулы аспарагина оказались реакционно активными по отношению к атомам молекулы сероводорода.

Рассмотренный подход позволяет лучше понять, как эти два вещества могут взаимодействовать на молекулярном уровне и какие могут быть последствия их соединения для клеточных структур. Полученные результаты могут иметь важное значение для расширения наших знаний о воздействии сероводорода на аспарагин, а также для дальнейших исследований в области медицины и экологии.

Список источников

1. В Иркутской области из-за утечки сероводорода пострадали шесть человек. – Текст : электронный. – URL: <https://www.rbc.ru/rbcfreenews/5fe1f9af9a79470a5ca566a0> (дата обращения: 10.02.2024).
2. Выбросы сероводорода в Омске превысили норму в 15 раз. – Текст : электронный. – URL: <https://newizv.ru/news/2020-07-31/vybrosy-serovodoroda-v-omske-prevysili-normu-v-15-raz-307394> (дата обращения: 10.02.2024).
3. В Нижнем Тагиле был зафиксирован выброс сероводорода. – Текст : электронный. – URL: <https://tagilcity.ru/news/2020-06-04/v-nizhnem-tagile-byt-zafiksirovan-vybros-serovodoroda-231893> (дата обращения: 10.02.2024).
4. Быстрова, О. Н. Влияние сероводорода на коррозию углеродистой стали: натурные испытания в резервуарах по очистке сточных нефтепромысловых вод / О. Н. Быстрова // Вестник Казанского технологического университета. – 2017. – № 3. – С. 31–35.
5. Охрана окружающей среды в России. 2022: стат. сб. / Росстат. – Текст : электронный. – 0-92 М., 2022. – 115 с. – URL: https://rosstat.gov.ru/storage/mediabank/Ochra_na_okruj_sredi_2022.pdf (дата обращения: 10.02.2024).
6. Аспарагин, история возникновения. – Текст : электронный. – URL: http://polyguanidines.ru/a_arginin&asparagin&0.htm (дата обращения: 10.02.2024).
7. Коркина, Ю. С. L-аспарагиназа: новое об известном препарате / Ю. С. Коркина, Т. Т. Валиев // Педиатрическая фармакология. – 2021. – № 3. – С. 227–232.
8. Альмяшева, О. В. Поверхностные явления : учеб. пособие / О. В. Альмяшева, В. В. Гусаров, О. А. Лебедев. – СПб. : Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2004. – 28 с.
9. Bagaturyants, A. Multiscale modeling in nanophotonics: Materials and simulations / A. Bagaturyants, M. Vener. – Jenny Stanford Publishing, 2017. – 291 p.
10. Stewart, J. J. P. Optimization of Parameters for Semiempirical Methods / J. J. P. Stewart // J. Comput. Chem. – 1989. – Vol. 10, № 2. – P. 209–220.
11. Жарких, Л. И. Квантово-химическое кластерное моделирование процесса адсорбции сероводорода на поверхности белковой мембраны / Л. И. Жарких // Вестник МГОУ. Сер. химическая. – 2006. – № 9. – С. 56–59.
12. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2011611798 Российская Федерация. Автоматизация расчетов основных энергетических и зарядовых характеристик при моделировании межмолекулярных взаимодействий: опубли. 28.02.2011 / Жарких Л. И. и др.

References

1. V Irkutskoi oblasti iz-za utechki serovodoroda postradali shest' chelovek. Available at: <https://www.rbc.ru/rbcfreenews/5fe1f9af9a79470a5ca566a0> (accessed 10.02.2024).
2. Vybrosy serovodoroda v Omske prevysili normu v 15 raz. Available at: <https://newizv.ru/news/2020-07-31/vybrosy-serovodoroda-v-omske-prevysili-normu-v-15-raz-307394> (accessed 10.02.2024).
3. V Nizhnem Tagile byl zafiksirovan vybros serovodoroda. Available at: <https://tagilcity.ru/news/2020-06-04/v-nizhnem-tagile-byt-zafiksirovan-vybros-serovodoroda-231893> (accessed 10.02.2024).
4. Bystrova O.N. Vliyanie serovodoroda na korroziyu uglerodistoi stali: naturnye ispytaniya v rezervuarakh po ochistke stochnykh neftepromyslovykh vod, Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta, 2017, no. 3, pp. 31–35.
5. Okhrana okruzhayushchei sredy v Rossii. 2022. 0-92 Moscow, 2022, 115 p. Available at: https://rosstat.gov.ru/storage/mediabank/Ochra_na_okruj_sredi_2022.pdf (accessed 10.02.2024).
6. Asparagin, istoriya vozniknoveniya. Available at: http://polyguanidines.ru/a_arginin&asparagin&0.htm (accessed 10.02.2024).

7. Korkina Yu.S., Valiev T.T. L-asparaginaza: novoe ob izvestnom preparate. *Pediatricheskaya farmakologiya – Pediatric pharmacology*, 2021. no. 3, pp. 227–232.
8. Al'myasheva O.V., Gusarov V.V., Lebedev O.A. *Poverkhnostnye yavleniya*. Saint Petersburg, SPBGENTU "LEHTP" Publ., 2004, 28 p.
9. Bagaturyants A., Vener M. *Multiscale modeling in nanophotonics: Materials and simulations*, Jenny Stanford Publishing, 2017, 291 p.
10. Stewart J.J.P. Optimization of Parameters for Semiempirical Methods, *J. Comput. Chem*, 1989, vol. 10, no. 2, pp. 209–220.
11. Zharkikh L.I. Kvantovo-khimicheskoe klasternoe modelirovanie protsessa adsorbtsii serovodoroda na poverkhnosti belkovoï membrany, *Vestnik MGOU. Seriya khimicheskaya*, 2006, no. 9, pp. 56–59.
12. Zharkikh L.I. et al. Avtomatizatsiya raschetov osnovnykh ehnergeticheskikh i zaryadovykh kharakteristik pri modelirovanii mezhmolekulyarnykh vzaimodeistvii, *Svidetel'stvo o gosudarstvennoï registratsii programmy dlya EHVM no. 2011611798 Rossiiskaya Federatsiya*, 28.02.2011.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ/ ABOUT THE AUTHORS

Анна Николаевна Цыгута, старший преподаватель кафедры «Математические и естественнонаучные дисциплины», Каспийский институт морского и речного транспорта им. ген.-адм. Ф.М. Апраксина – филиал ВГУВТ, 414000, Астрахань, ул. Никольская, 6, anna.tsyguta@mail.ru

Леся Ивановна Головацкая, профессор кафедры «Математические и естественнонаучные дисциплины», доцент, кандидат технических наук, Каспийский институт морского и речного транспорта им. ген.-адм. Ф.М. Апраксина – филиал ВГУВТ, 414000, Астрахань, ул. Никольская, 6, lesy_g@mail.ru

Anna N. Tsyguta, Senior lecturer of the Department «Mathematical and Natural Sciences», Caspian Institute of Sea and River Transport named after General-Admiral F. M. Apraksin – branch of Volga State University of Water Transport, 6 Nikolskaya St, Astrakhan, 414000, Russia

Lesya I. Golovatskaya, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Professor of the Department of «Mathematical and Natural Sciences», Caspian Institute of Sea and River Transport named after General-Admiral F. M. Apraksin – branch of Volga State University of Water Transport, 6 Nikolskaya St, Astrakhan, 414000, Russia