ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ, МЕТАЛЛУРГИЯ
CHEMICAL TECHNOLOGIES, MATERIALS SCIENCES, METALLURGY

УДК 004.942; 544.18
https://doi.org/10.23947/2541-9129-2026-10-2-177-186

Оригинальное теоретическое исследование

Методика проведения квантово-химических расчетов активных центров молекулярного комплекса «сорбент — загрязнитель» при поиске компонентов фильтров балластных вод

EDN: YESHPO

А.Н. Цыгута ✉
Каспийский институт морского и речного транспорта им. ген.-адм. Ф.М. Апраксина — филиал «ВГУВТ», г. Астрахань, Российская Федерация
✉ anna.tsyguta@mail.ru

Аннотация
Введение. Загрязнение водных экосистем нефтепродуктами, в том числе трансграничный перенос таких загрязнителей с балластными водами судов, требует доработки имеющихся методов очистки. Существующие судовые системы управления балластными водами недостаточно эффективны для удаления растворенных и эмульгированных углеводородов. Перспективным решением может быть использование сорбционных материалов, однако весьма сложно научно обосновать выбор оптимального сорбента для конкретных типов загрязнителей. В связи с этим целью данной работы является представление методики квантово-химического моделирования для прогнозирования эффективности взаимодействия компонентов в системе «сорбент — загрязнитель» на примере целлюлозы и типичных компонентов нефти.
Материалы и методы. В качестве модельной системы использован фрагмент целлюлозы (целлобиоза) и молекулы-загрязнители (бензол, фенол и нафталин). Эти вещества были выбраны из-за своей химической структуры и способности имитировать реальные загрязнения окружающей среды. Предварительная оптимизация геометрии и расчет энергетических параметров проводились полуэмпирическим методом PM3 в программе GAMESS. Для верификации результатов использовалась теория функционала плотности с функционалом B3LYP и базисом 6-31G(d). Энергия адсорбции рассчитывалась как разность полных энергий комплекса и изолированных компонентов. Активные центры взаимодействия идентифицировались на основе анализа геометрических параметров, граничных молекулярных орбиталей (HOMO/LUMO) и переноса заряда.
Результаты исследования. Рассчитаны ключевые электронные характеристики загрязнителей, показывающие, что нафталин обладает наибольшей поляризуемостью (зазор HOMO-LUMO 8,43 эВ), а фенол — значительным дипольным моментом (1,14 D). Для комплекса «целлобиоза — бензол» определены геометрически и энергетически оптимальные конфигурации. Установлено, что сорбция обеспечивается образованием слабых водородных связей (O…H-C) с расстояниями 1,85–1,91 Å. Энергия адсорбции для наиболее стабильной конфигурации составила 21,27 кДж/моль, что соответствует устойчивому нековалентному взаимодействию. Сформулированы критерии стабильности адсорбционных комплексов (энергетический, структурный, электронный) для разработки предварительных эвристических правил в системе поддержки принятия решений при выборе сорбентов.
Обсуждение. Разработанная методика квантово-химического моделирования позволяет количественно оценивать энергию и механизмы межмолекулярного взаимодействия в системе «сорбент — загрязнитель». Показано, что нативная целлюлоза способна эффективно удерживать неполярные ароматические углеводороды за счет дисперсионных сил и слабых водородных связей. Полученные расчетные параметры могут служить основой для научно обоснованного подбора компонентов фильтров балластных вод и других систем очистки с учетом типа загрязнителя, а также для интеграции в информационно-аналитические системы поддержки принятия решений.

© Цыгута А.Н., 2026

Заключение. Результаты работы могут быть интегрированы в информационно-аналитические системы поддержки принятия решений при выборе сорбентов для очистки балластных вод, а также служить основой для дальнейших исследований модифицированных форм целлюлозы.

Ключевые слова: балластные воды, нефтяные загрязнители, сорбция, целлюлоза, квантово-химические расчеты, метод PM3, энергия адсорбции, молекулярное моделирование

Благодарности. Автор благодарит руководителя научного проекта, кандидата технических наук, доцента Л.И. Головацкую и доктора технических наук, доцента, ведущего научного сотрудника отдела научных исследований и цифровизации А.Е. Пластинина, проводивших экспертную оценку результатов исследования совместно с автором статьи.

Для цитирования. Цыгута А.Н. Методика проведения квантово-химических расчетов активных центров молекулярного комплекса «сорбент — загрязнитель» при поиске компонентов фильтров балластных вод. *Безопасность техногенных и природных систем*. 2026;10(2):177–186. https://doi.org/10.23947/2541-9129-2026-10-2-177-186

Original Theoretical Research

Method for Quantum-Chemical Calculations of Active Centers of the “Sorbent — Pollutant” Molecular Complex in the Search for Ballast Water Filter Components

Anna N. Tsyguta ✉
Caspian Institute of Sea and River Transport named after General Admiral F. M. Apraksin – branch of Volga State University of Water Transport, Astrakhan, Russian Federation
✉ anna.tsyguta@mail.ru

Abstract
Introduction. Pollution of aquatic ecosystems by petroleum products, including the transboundary transport of pollutants from ships' ballast water, requires improvement of cleaning methods. Existing shipboard ballast water management systems are not sufficiently effective in removing dissolved and emulsified hydrocarbons. A promising solution is the use of sorption materials. However, choosing the optimal sorbent for specific pollutants is a challenging task that requires scientific research. In this study, we aimed to demonstrate a quantum chemical modeling technique to predict the effectiveness of the “sorbent — pollutant” interaction using cellulose and typical oil components as examples.
Materials and Methods. A fragment of cellulose (cellobiose) and contaminant molecules: benzene, phenol, and naphthalene were used as a model system. These substances were chosen due to their chemical structure and ability to simulate real environmental pollution. Preliminary optimization of the geometry and calculation of energy parameters were performed using the semi-empirical PM3 method in the GAMESS program. To verify the results, the density functional theory with the B3LYP functional and the 6-31G(d) basis was used. The adsorption energy was calculated as the difference between the total energies of the complex and the isolated components. The active interaction centers were identified based on the analysis of geometric parameters, boundary molecular orbitals (HOMO/LUMO), and charge transfer.
Results. The key electronic characteristics of pollutants were calculated, showing that naphthalene had the highest polarizability (HOMO-LUMO gap 8.43 eV), and phenol had a significant dipole moment (1.14 D). Geometrically and energetically optimal configurations were determined for the cellobiose-benzene complex. It was established that sorption was provided by the formation of weak hydrogen bonds (O...H-C) with distances of 1.85-1.91 Å. The adsorption energy for the most stable configuration was 21.27 kJ/mol, which corresponded to a stable non-covalent interaction. Criteria for the stability of adsorption complexes (energy, structural, electronic) were formulated for the development of preliminary heuristic rules in the decision support system for the selection of sorbents.
Discussion. The developed quantum chemical modeling technique made it possible to quantify the energy and mechanisms of intermolecular interaction in the "sorbent — pollutant" system. It was shown that native cellulose was able to effectively retain nonpolar aromatic hydrocarbons due to dispersion forces and weak hydrogen bonds. The calculated parameters can serve as the basis for a scientifically sound selection of components for ballast water filters and other purification systems, taking into account the type of pollutant, as well as for integration into information and analytical decision support systems.
Conclusion. The results of the work can be integrated into information and analytical decision support systems for the selection of sorbents for ballast water treatment, as well as serve as a basis for further research of modified forms of cellulose.

Keywords: ballast water, oil pollutants, sorption, cellulose, quantum chemical calculations, PM3 method, adsorption energy, molecular modeling

Acknowledgements. The author would like to thank the Head of the scientific project, L.I. Golovatskaya, Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, and A.E. Plastinin, Dr. Sci. (Eng.), Associate Professor, Leading Researcher at the Department of Scientific Research and Digitalization, who conducted an expert assessment of the results of the research together with the author.

For Citation. Tsyguta AN. Method for Quantum-Chemical Calculations of Active Centers of the "Sorbent — Pollutant" Molecular Complex in the Search for Ballast Water Filter Components. *Safety of Technogenic and Natural Systems*. 2026;10(2):177–186. https://doi.org/10.23947/2541-9129-2026-10-2-177-186

Введение. Загрязнение водных экосистем нефтью и нефтепродуктами представляет собой одну из глобальных экологических проблем. Интенсивная добыча, переработка и транспортировка углеводородов неизбежно приводят к их попаданию в поверхностные и сточные воды [1]. Последствия такого загрязнения носят катастрофический характер: нефтяные пленки нарушают газообмен, снижая концентрацию растворенного кислорода и вызывая гипоксию у гидробионтов, а водорастворимые фракции оказывают прямое токсическое воздействие. Особую опасность представляют полициклические ароматические углеводороды, действующие как клеточные яды и вызывающие острые и хронические отравления у живых организмов [2].

Токсикологическое воздействие нефтепродуктов является комплексным и многоуровневым [3]. Проведенный анализ литературы показал, что даже сублетальные концентрации могут вызывать у гидробионтов нарушения физиологических функций: от сердечной деятельности и метаболизма холестерина до поведенческих реакций, таких как ориентация и избегание опасности [4]. Наиболее уязвимыми оказываются ранние стадии развития организмов (икра, личинки, молодь), для которых такое воздействие загрязнителей приводит к морфологическим изменениям, снижению выживаемости и как следствие — к сокращению численности видов [2], у высших животных, включая млекопитающих, — к иммуносупрессии, репродуктивным сбоям и патологиям внутренних органов [4].

Следует также подчеркнуть, что токсический эффект существенно различается в зависимости от химического состава (фракции) загрязнителя. Так, экспериментальные данные свидетельствуют, что тяжелые масляные фракции и нефтесодержащие отходы проявляют токсичность для гидробионтов (например для ракообразных Daphnia magna, как показано в работе [5]) при концентрациях на один–два порядка ниже, чем легкие бензиновые фракции. Это означает, что оценка риска и разработка методов очистки должны учитывать не только общее содержание нефтепродуктов, но и их молекулярный состав.

С учетом вышесказанного был проведен теоретический сбор информации о качестве поверхностных вод[1] в районе бассейна реки Волги, в результате были получены данные о превышении за последние годы рыбохозяйственных нормативов в несколько раз [6]. Следовательно, в таких условиях при заборе балластной воды судно непреднамеренно включает нефтяные загрязнители в состав балласта. При последующем сбросе воды в другом районе эти вещества переносятся на новое место, что создает дополнительную нагрузку на локальные экосистемы, усиливая токсическое воздействие на гидробионтов и нарушая природные биогеохимические процессы. В условиях интенсивного судоходства данный фактор формирует экологический риск, сопоставимый по значимости с переносом биологических инвазий. Дополнительный риск возникает в районах разливов нефти, где загрязнители, включая растворенные и эмульгированные фракции, могут длительное время сохраняться в толще воды и при ее заборе попадать при ликвидации аварии в балластные цистерны. Таким образом, можно утверждать, что балластные воды выступают активным трансграничным переносчиком уже существующего загрязнения.

Международная морская организация (IMO) в рамках Конвенции по управлению балластными водами устанавливает нормативы сброса[2], основной целью которых является контроль переноса инвазивных видов. Однако эти нормы косвенно регламентируют содержание химических загрязняющих веществ, включая нефтяные углеводороды. Существующие судовые системы очистки балластных вод, одобренные IMO, в первую очередь направлены на обеззараживание воды и уничтожение биологических организмов (зоопланктона, фитопланктона, бактерий). При этом их эффективность в отношении удаления растворенных и эмульгированных химических загрязнителей, в частности нефтепродуктов, часто оказывается недостаточной [7]. Поэтому напрашивается вывод, что требуется модификация или дополнение существующих систем очистки балластных вод технологическими модулями, целенаправленно удаляющими химические загрязнители, в частности нефтепродукты. В качестве решения проблемы наполнения технологического модуля очищающими компонентами могут выступать сорбционные методы, которые позволят извлекать широкий спектр нефтяных углеводородов из водных сред [7].

[1] Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации».URL: https://www.mnr.gov.ru/docs/gosudarstvennye_doklady/o_sostoyanii_i_ob_okhrane_okruzhayushchey_sredy_rossiyskoy_federatsii/ (дата обращения: 27.01.2026)

[2] Международная конвенция о контроле судовых балластных вод и осадков и управлении ими 2004 года (с изменениями на 20 ноября 2020 года). URL: https://docs.cntd.ru/document/902152089 (дата обращения: 03.05.2025.

Однако многообразие доступных сорбентов (от природных до синтетических) требует применения научно обоснованного алгоритма для определения выбора очищающего компонента. Такой выбор должен учитывать не только поглощающую емкость сорбента и его стабильность в условиях солености и качки, а также экономические аспекты, но и селективность материала по отношению к конкретным классам углеводородов.

В данной работе в качестве модельного объекта для демонстрации принципов системного подхода рассматривается целлюлоза. Этот возобновляемый биополимер способен к целенаправленной химической модификации и усилению гидрофобных свойств.

Цель исследования — на примере целлюлозы и типичных компонентов нефтепродуктов продемонстрировать методику проведения квантово-химических расчетов, поиска активных центров очистителя и загрязнителя на основе компьютерного моделирования межмолекулярных взаимодействий и расчета критерия эффективности сорбента. Полученные расчетные параметры могут быть использованы в качестве количественной основы для формирования правил нечеткого логического вывода, что позволит осуществлять научно обоснованный подбор материалов под конкретные условия загрязнения балластных вод [8].

Для достижения поставленной цели в работе предполагается решить следующие задачи:

– сформировать набор модельных молекулярных систем, включающий в себя фрагменты очистителей (например, целлюлозы), а также представителей ключевых классов нефтяных загрязнителей (например бензола, нафталина, фенола).

– описать функциональные зависимости для проведения расчета энергетических параметров молекулярных комплексов (систем) для подтверждения образования устойчивой водородной связи между молекулами, что позволит определить активные центры молекул.

– смоделировать молекулярные комплексы и провести ряд квантово-химических расчетов для определения энергетических и геометрических параметров образования молекулярных комплексов в результате построения водородных связей.

– на основании проведенных квантово-химических расчетов (задача 3) вычислить энергетические параметры молекулярных комплексов для подтверждения образования устойчивой водородной связи между молекулами и определить активные центры молекул.

– описать функциональные зависимости для определения коэффициентов эффективности сорбции для каждой пары «сорбент — загрязнитель».

Материалы и методы. В качестве модельной системы для исследования выбрана пара «целлюлоза — представитель нефтяного загрязнителя». Ввиду значительного размера полимерной цепи целлюлозы для квантово-химического моделирования использован ее минимальный повторяющийся фрагмент — целлобиоза ($C_{12}H_{22}O_{11}$). Данный фрагмент сохраняет ключевые функциональные группы и конформационные особенности полимерной цепи, что делает его репрезентативной моделью, адекватно отражающей сорбционные свойства нативной целлюлозы [9]. В качестве модельных загрязнителей выбраны представители основных классов углеводородов: бензол (C_6H_6), фенол (C_6H_6O) и нафталин ($C_{10}H_8$).

Для моделирования молекулярных систем и определения их энергетических и геометрических параметров использовалась иерархия приближенных методов, основанных на стационарном уравнении Шредингера для многоэлектронной системы:

$$\hat{H}\psi = E\psi, \tag{1}$$

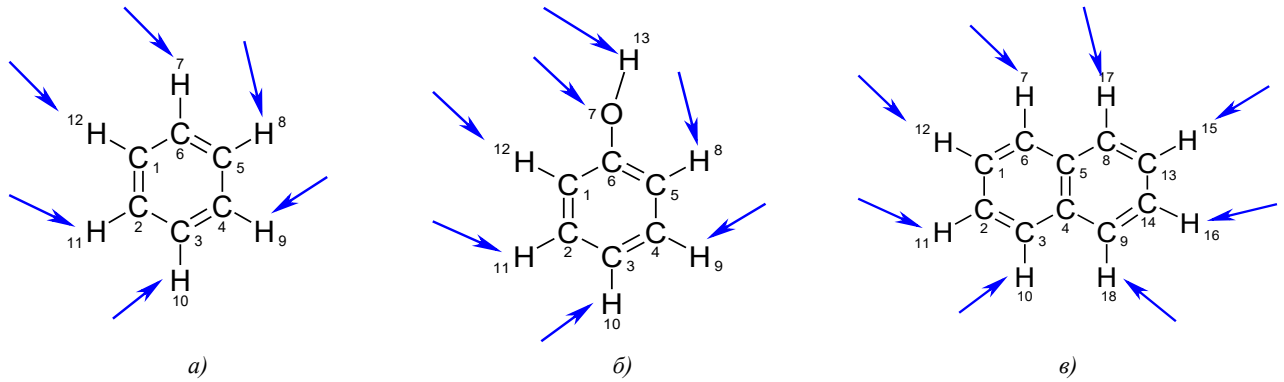
где $\hat{H}$ — гамильтониан системы; ψ — волновая функция; E — энергия стационарного состояния [10].

Точное решение этого уравнения для систем, содержащих более двух электронов, невозможно, что требует применения приближенных методов, среди которых наибольшее распространение получили методы, основанные на теории самосогласованного поля (SCF). Для предварительной оптимизации геометрии изолированных молекул и перебора различных пространственных ориентаций молекул использовался полуэмпирический метод PM3 (Parametric Method 3) [11]. В его основе лежит решение матричного уравнения Рутаана-Холла:

$$FC = SC\varepsilon, \tag{2}$$

где F — матрица Фока; C — матрица коэффициентов молекулярных орбиталей; S — матрица перекрывания; ε — диагональная матрица орбитальных энергий.

Интегралы, входящие в матрицу F, параметризованы на основе экспериментальных данных, что позволяет достичь приемлемой точности при значительно меньших вычислительных затратах, по сравнению с ab initio методами. Оптимизация геометрии проводилась алгоритмом eigenvector following (EF) в программе GAMESS до достижения нормы градиента менее 0,001 ккал/(моль Å). На рис. 1 показан результат моделирования молекулярного взаимодействия компонентов нефтепродуктов с целлобиозой, стрелочками указаны атомы, которые способны образовывать связь.



а) *б)* *в)*

Рис. 1. Схема взаимодействия компонентов нефтепродуктов с целлобиозой:
а — бензол; *б* — фенол; *в* — нафталин

Для получения более точных энергетических параметров и анализа электронной структуры использовалась теория функционала плотности (Density Functional Theory, DFT) [12]. В рамках подхода Кона-Шэма задача сводится к решению системы одноэлектронных уравнений:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(r)\right]\phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r), \tag{3}$$

где эффективный потенциал $V_{eff}(r) = V_{\text{ext}}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|}dr' + V_{XC}[\rho(r)]$ включает в себя обменно-корреляционный функционал V_{XC}.

В данной работе использовался гибридный функционал B3LYP [13] с базисным набором 6-31G(d), обеспечивающий хорошее соотношение точности и вычислительной эффективности для органических систем с нековалентными взаимодействиями.

Энергией адсорбции (связи) $\Delta E_{\text{адс}}$ для молекулярного комплекса «сорбент (A) — загрязнитель (B)» называется разность между полной энергией оптимизированного комплекса (AB) и суммой энергий его изолированных, также оптимизированных компонентов:

$$\Delta E_{\text{адс}} = E(AB) - \left[E(A) + E(B)\right]. \tag{4}$$

Отрицательное значение $\Delta E_{\text{адс}}$ свидетельствует об энергетической выгодности процесса образования комплекса.

В методе PM3 полная энергия системы (E_{PM3}) формально представлена как сумма двух крупных компонентов: потенциальной энергии электронов (E_{el}) и энергии отталкивания атомных остовов (E_{rep}), которые выводятся программой раздельно. Поэтому для строгого расчета $\Delta E_{\text{адс}}$ в рамках PM3 необходимо использовать разностную форму:

$$\Delta E_{адс} = \left[E_{el}(AB) - E_{el}(A) - E_{el}(B)\right] + \left[E_{rep}(AB) - E_{rep}(A) - E_{rep}(B)\right]. \tag{5}$$

Для перевода результата из электрон-вольт (эВ) в килоджоули на моль используется коэффициент 96,485 кДж моль$^{-1}$. Таким образом, итоговая рабочая формула принимает вид:

$$\Delta E_{адс}\left(\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}\right) = 96{,}485 \times \left(\left[E_{el}(AB) - E_{el}(A) - E_{el}(B)\right] + \left[E_{rep}(AB) - E_{rep}(A) - E_{rep}(B)\right]\right). \tag{6}$$

Рассмотрим расчет $\Delta E_{\text{адс}}$ для наиболее стабильной конфигурации комплекса целлобиоза (Ц) с бензолом (Б). После расчета конфигурации комплексов в GAMESS были получены следующие значения энергий:

$$E_{el}(\text{Ц}) = -291467{,}1394 \text{ эВ}, \qquad E_{rep}(\text{Ц}) = 218000{,}000 \text{ эВ},$$
$$E_{el}(\text{Б}) = -3162{,}4272 \text{ эВ}, \qquad E_{rep}(\text{Б}) = 2359{,}6231 \text{ эВ},$$
$$E_{el}(\text{ЦБ}) = -294632{,}5666 \text{ эВ}, \qquad E_{rep}(\text{ЦБ}) = 220362{,}4026 \text{ эВ}.$$

Подставив значения в формулу (6), получим:

$$\Delta E_{el} = (-294632{,}5666) - (-291467{,}1394) - (-3162{,}4272) = -3{,}0000 \text{ эВ},$$

$$\Delta E_{rep} = 220362{,}4026 - 218000{,}0000 - 2359{,}6231 = 2{,}7795 \text{ эВ},$$

$$\Delta E_{адс}(\text{эВ}) = -3{,}0000 + 2{,}7795 = -0{,}2205 \text{ эВ},$$

$$\Delta E_{адс}(\text{кДж/моль}) = 96{,}485 \times (-0{,}2205) \approx -21{,}27 \text{ кДж/моль}.$$

Полученное значение $\Delta E_{адс}$ соответствует энергии средней водородной связи. Активные центры взаимодействия идентифицировались на основе анализа трех аспектов:

– нахождение нековалентных взаимодействий с межатомными расстояниями, меньшими суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов, и углами, характерными для водородных связей (O-H…O);

– анализ граничных молекулярных орбиталей (HOMO/LUMO), ширины запрещенной зоны (ΔE) и дипольного момента (μ) изолированных молекул загрязнителей для оценки их поляризуемости, электронодонорных и электроноакцепторных свойств;

– расчет величины и направления переноса заряда (Δq) между фрагментами по методу Малликена как индикатора донорно-акцепторного взаимодействия.

Результаты исследования. Для корректной интерпретации механизмов сорбции предварительно были охарактеризованы ключевые параметры изолированных молекул загрязнителей, рассчитанные методом PM3 (таблица 1). Значения теплоты образования ΔHf отражают различную термодинамическую стабильность: фенол является наиболее стабильным соединением $\Delta Hf = -91{,}00$ кДж/моль, тогда как бензол и нафталин имеют положительные теплоты образования.

Электронные параметры имеют ключевое значение для прогнозирования реакционной способности. Энергия высшей занятой молекулярной орбитали (HOMO) характеризует электронодонорную способность. Наиболее низкое значение HOMO у бензола (–9,7 эВ) указывает на его повышенную склонность к участию в донорно-акцепторных взаимодействиях в качестве донора электронов. Важно отметить, что низшая свободная молекулярная орбиталь (LUMO) нафталина также имеет отрицательную энергию (–0,41 эВ), что свидетельствует о его способности не только отдавать, но и принимать электроны при образовании межмолекулярного комплекса.

Разность энергий HOMO и LUMO (ΔE), являющаяся мерой химической стабильности и поляризуемости, минимальна для нафталина (8,43 эВ). Фенол, обладающий значительным дипольным моментом (1,14 D) и средней величиной энергии HOMO (–9,19 эВ), проявляет свойства, типичные для молекул, способных к образованию направленных водородных связей.

Таблица 1

Квантово-химические характеристики модельных загрязнителей (метод PM3)

Параметры	Бензол (C_6H_6)	Фенол (C_6H_6O)	Нафталин ($C_{10}H_8$)
Теплота образования, ΔHf (кДж/моль)	99,81	–91,00	167,70
Энергия HOMO, E (эВ)	–9,7	–9,18	–8,84
Энергия LUMO, E (эВ)	0,37	0,29	–0,41
Зазор HOMO-LUMO, ΔE (эВ)	10,08	9,47	8,43
Дипольный момент, μ (D)	~0,01	1,14	~0,001

Примечание: значения рассчитаны на основе выходных данных программы GAMESS

По данным таблицы 1, рассчитанные методом PM3 параметры модельных загрязнителей, позволяют прогнозировать их сорбционное поведение. Нафталин, обладающий наиболее высокой энергией HOMO (– 8,84 эВ) и минимальным зазором HOMO-LUMO (8,43 эВ), демонстрирует наибольшую поляризуемость и склонность к нековалентным взаимодействиям. Это обусловлено наличием двух конденсированных ароматических колец, которые создают большую площадь межмолекулярного контакта, а его электроны распределены по всей структуре, что усиливает дисперсионные взаимодействия (силы Лондона). Бензол, являясь более простой ароматической системой, имеет более низкое значение HOMO (– 9,70 эВ) и более широкий зазор HOMO-LUMO (10,08 эВ), что указывает на его меньшую поляризуемость и реакционную способность, по сравнению с нафталином. Особый интерес представляет фенол, у которого отрицательное значения теплоты образования (– 91,00 кДж/моль) свидетельствует о его термодинамической стабильности, при этом наличие гидроксильной группы придает молекуле значительный дипольный момент (1,14 D) и смещает механизм взаимодействия от неспецифических дисперсионных сил к направленным водородным связям. Полученный ряд значений ΔE, нафталин (8,43 эВ) < фенол (9,47 эВ) < бензол (10,08 эВ), коррелирует с ожидаемой селективностью сорбции на полярных и неполярных поверхностях.

Для детального квантово-химического моделирования в качестве модельного загрязнителя был выбран бензол. Данный выбор обусловлен тем, что среди рассматриваемых ароматических соединений бензол характеризуется максимальной шириной запрещенной зоны (ΔE = 10,08 эВ) и, следовательно, наименьшей поляризуемостью, и минимальной склонностью к межмолекулярным взаимодействиям (таблица 1). Таким образом, бензол представляет собой более сложный для сорбции объект. Демонстрация эффективности сорбции в отношении бензола является консервативной оценкой: если сорбент на основе целлюлозы образует стабильные комплексы с бензолом, то заведомо более поляризуемые соединения (нафталин, его производные) и соединения, способные к специфическим взаимодействиям (фенол), будут сорбироваться не хуже, а с высокой вероятностью — лучше.

Для комплекса «целлобиоза с бензолом» было смоделировано и оптимизировано несколько межмолекулярных взаимодействий (МВ) (рис. 2). Анализ геометрических параметров оптимизированных структур (таблица 2) показывает, что стабилизация комплексов во всех случаях обеспечивается за счет образования направленных водородных связей между атомами водорода ароматического кольца бензола и атомами кислорода гидроксильных групп целлобиозы (O…H–C). Расстояния O…H (1,85–1,91 Å) находятся в диапазоне, характерном для слабых водородных связей, что подтверждает данный тип МВ как основной механизм сорбции. В таблице 2 показаны относительные энергии системы и величина переноса заряда (Δq) для наиболее стабильных взаимодействий комплекса «целлобиоза с бензолом».

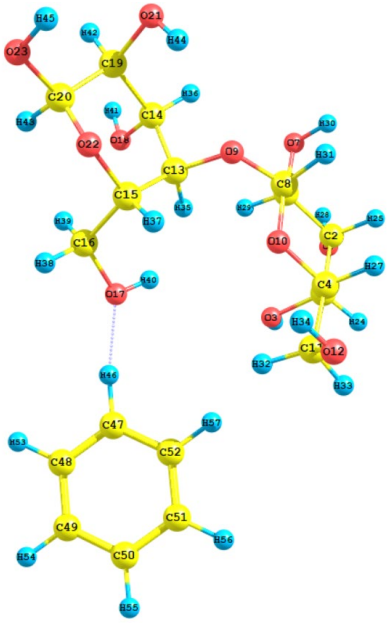


Рис. 2. Молекулярное взаимодействие бензола с целлобиозой при образовании водородной связи O17…H46

Таблица 2

Энергетические параметры взаимодействия комплекса «целлобиоза с бензолом»

МВ	Тип взаимодействия	$\Delta E_{адс}$, кДж/моль	R, Å	Δq, ē
1	O17…H46	– 21,27	1,85	– 0,155
2	O18…H46	– 16,40	1,91	– 0,143
3	O12…H46	– 13,50	1,85	– 0,157
4	O3…H46	– 13,09	1,86	– 0,138
5	O22…H46	– 12,48	1,87	– 0,154
6	O23…H46	– 9,78	1,88	– 0,132
7	O7…H46	– 9,27	1,88	– 0,122
8	O21…H46	– 9,01	1,88	– 0,129
9	O5…H46	– 8,92	1,90	– 0,121

Примечание: условные обозначения, используемые при описании структур (МВ): *R,* Å — расстояние между атомами; $\Delta E_{адс}$, кДж/моль — энергия адсорбции; Δq, ē — разность зарядов атомов.

Данные, представленные в таблице 2, свидетельствуют о наличии нескольких локальных минимумов на потенциальной энергетической поверхности комплекса «целлобиоза с бензолом». Наиболее стабильной является конфигурация МВ1 ($\Delta E_{адс}$ = –21,27 кДж/моль), в которой реализуется водородная связь O17…H46. Конфигурация МВ2 ($\Delta E_{адс}$ = –16,40 кДж/моль) с взаимодействием O18…H46 характеризуется меньшей энергетической выгодностью, однако также представляет собой устойчивый сорбционный комплекс. Отрицательные значения переноса заряда Δq (от – 0,157 до – 0,121 ē) во всех исследованных МВ указывают на направленный поток электронной плотности с молекулы бензола на целлобиозу, что характерно для взаимодействий, в которых кислородсодержащие группы целлюлозы выступают в роли слабых электронных акцепторов. Конфигурация МВ3, несмотря на наибольшую величину переноса заряда (Δq = –0,157 ē), характеризуется менее выгодной энергией адсорбции ($\Delta E_{адс}$ = –13,50), что может быть связано с нарушением оптимальной геометрии из-за стерических затруднений или неоптимальной ориентации молекулы.

Проведенный согласно формуле (6) расчет абсолютной энергии адсорбции для наиболее стабильной конфигурации МВ1 дал значение $\Delta E_{адс} = -21{,}27$ кДж/моль. Эта величина соответствует энергии средней водородной связи и подтверждает термодинамическую выгодность образования комплекса. Полученное значение находится в диапазоне, характерном для устойчивых нековалентных взаимодействий органических молекул, и согласуется с литературными данными для подобных систем [14]. Применение предложенных критериев стабильности к полученным результатам показывает следующее:

1. Энергетический критерий ($\Delta E_{адс} < -8$ кДж/моль) выполняется для всех рассмотренных комплексов целлобиозы с бензолом, что свидетельствует о достаточной прочности образующегося молекулярного взаимодействия для практического использования в сорбционных процессах.

2. Структурный критерий ($R < 2{,}2$ Å для водородных связей) указывает на типичные для образования водородных связей взаимодействия, что соответствует образованию молекулярных комплексов.

3. Электронный критерий ($\Delta q \neq 0$ ē) выполняется для всех исследованных конфигураций, подтверждая существенный вклад электростатических взаимодействий в общую энергию адсорбции.В ходе исследования была разработана и апробирована методика квантово-химического моделирования для прогнозирования [15] эффективности сорбентов в системах очистки балластных вод. На примере модельной системы «целлобиоза (фрагмент целлюлозы) — типичные нефтяные загрязнители (бензол, фенол, нафталин)» были решены поставленные авторами задачи.

Обсуждение. Полученные результаты имеют большое значение для разработки алгоритма подбора компонентов фильтров балластных вод. Выявленная зависимость между электронными характеристиками загрязнителя (HOMO, ΔE, μ) и энергией адсорбции позволяет прогнозировать эффективность сорбента на основе квантово-химических расчетов. В частности, для неполярных ароматических загрязнителей (бензол, нафталин) нативная целлюлоза демонстрирует удовлетворительную эффективность за счет взаимодействий, тогда как для полярных соединений (фенол) может потребоваться химическая модификация сорбента для усиления специфических взаимодействий. Величина переноса заряда Δq может служить дополнительным диагностическим параметром при оценке механизма сорбции и селективности материала.

Сопоставление результатов с данными предыдущих исследований молекулярных комплексов [14], где энергии адсорбции для систем с водородными связями варьировались от – 3,4 до – 20,8 кДж/моль, показывает, что взаимодействие целлобиозы с бензолом является более энергетически выгодным.

В дополнение к оценке эффективности сорбентов необходимо учитывать их стоимость и безопасность при осуществлении выбора. Стоимость сорбента должна быть соразмерна его эффективности и доступности. При этом необходимо анализировать не только начальные затраты, но и потенциальные расходы на обслуживание и утилизацию. Важно, чтобы используемые сорбенты не приводили к негативным последствиям для экосистемы как в процессе их применения, так и по завершении эксплуатации. Оценка воздействия на окружающую среду должна стать неотъемлемой составляющей подбора сорбентов. При выборе следует учитывать потенциальные риски для здоровья человека, связанные с использованием определенных сорбентов. Необходимо проводить анализы на предмет возможного высвобождения вредных веществ в окружающую среду. Таким образом, интеграция данных факторов в процесс подбора позволит обеспечить не только высокую эффективность очистки, но и устойчивое применение сорбентов, что соответствует принципам устойчивого развития.

На основе выявленных закономерностей могут быть сформулированы предварительные эвристические правила для модуля нечеткого логического вывода.

Заключение. Проведенное исследование позволило сделать следующие выводы:

1. Сформирован набор репрезентативных модельных систем.

2. Разработана и верифицирована строгая методология расчета энергии адсорбции ($\Delta E_{адс}$) на основе данных полуэмпирического метода PM3 (формулы 4–6), позволившая получить значение – 21,27 кДж/моль для наиболее стабильного МВ «целлобиоза с бензолом»;

3. Определены ключевые энергетические и электронные характеристики загрязнителей (таблица 1), показавшие, что нафталин обладает наибольшей склонностью к нековалентным взаимодействиям (HOMO = – 8,84 эВ, ΔE = 8,43 эВ);

4. Установлены три критерия стабильности адсорбционных комплексов: энергетический ($\Delta E_{адс} < -8$ кДж/моль), структурный (R < 2,2 Å) и электронный ($\Delta q \neq 0$ ē). Показано, что нативная целлюлоза способна эффективно удерживать неполярные ароматические углеводороды за счет дисперсионных сил и слабых водородных связей, что подтверждает перспективность ее использования в сорбционных фильтрах балластных вод. Полученные расчетные параметры могут служить основой для научно обоснованного подбора компонентов фильтров и интеграции в информационно-аналитические системы поддержки принятия решений.

Список литературы / References

1. Акимова А.С., Филиппова Л.С. Последствия загрязнения поверхностных и сточных вод нефтью и нефтепродуктами. *Международный научно-исследовательский журнал.* 2022;11(125). https://www.doi.org/10.23670/IRJ.2022.125.102

Akimova AS, Filippova LS. Consequences of Surface and Wastewater Pollution by Oil and Petrochemicals. *International Research Journal.* 2022;11(125). (In Russ.) https://www.doi.org/10.23670/IRJ.2022.125.102

2. Goncharuk VV, Kovalenko VF, Holovkov AM, Nanieva AV, Osmalena OV. Determination of the Toxicity of Petroleum Products for Aquatic Organisms Using Comprehensive Bioassay. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2022;44(1):21–25. https://doi.org/10.3103/s1063455x22010039

3. Хамидуллина Е.А., Васильева В.В. Оценка влияния процессов нефтедобычи на здоровье населения нефтедобывающих районов Иркутской области. *Безопасность техногенных и природных систем.* 2023;7(2):7–16. https://doi.org/10.23947/2541-9129-2023-7-2-7-16

Khamidullina EA, Vasileva VV. Assessment of the Impact of Oil Production Processes on the Health of the Population of Oil-Producing Areas of the Irkutsk Region. *Safety of Technogenic and Natural Systems.* 2023;7(2):7–16. https://doi.org/10.23947/2541-9129-2023-7-2-7-16

4. Murawski SA, Grosell M, Smith C, Sutton T, Halanych KM, Shaw RF, et al. Impacts of Petroleum, Petroleum Components, and Dispersants on Organisms and Populations. *Oceanography.* 2021;34(1):136–151. https://doi.org/10.5670/oceanog.2021.122

5. Фомичева Г.П., Насибулина Б.М., Камакин А.М., Федорова И.В. Изменение физиологической активности Daphniamagna, Straus под воздействием различных фракций нефтепродуктов. *Вестник Астраханского государственного технического университета. Серия: Рыбное хозяйство.* 2017;(1):124–130

Fomicheva GP, Nasibulina BM, Kamakin AM, Fyodorova IV. Change of Phisiological Activiti of Daphnia Magna, Straus under the Influence of Different Factions of Oil Products. *Vestnik of Astrakhan State Technical University. Series: Fishing Industry.* 2017;(1):124–130 (In Russ.)

6. Цыгута А.Н., Головацкая Л.И. Оценка состава загрязняющих веществ балластных вод по различным участкам реки Волги. В: *Сборник материалов III Международной научно-практической конференции «Актуальные решения проблем водного транспорта». Астрахань, 29–31 мая 2024 года.* Астрахань: Волжский государственный университет водного транспорта; 2024. С. 191–194.

Tsyguta AN, Golovatskaya LI. Assessment of the Composition of Pollutants in Ballast Water in Various Sections of the Volga River. In: *Proceedings of the III International Scientific and Practical Conference "Actual Solutions to Water Transport Problems". Astrakhan, May 29–31, 2024.* Astrakhan: Volga State University of Water Transport; 2024. P. 191–194. (In Russ.)

7. Цыгута А.Н., Головацкая Л.И. Эффективность метода сорбции при поиске очистителей к химическим загрязнителям балластных вод. *Каспийский научный журнал.* 2025;1(6):2–9.

Tsyguta AN, Golovatskaya LI. The Effectiveness of the Sorption Method in the Search for Purifiers for Chemical Pollutants in Ballast Water. *Kaspijskij Nauchnyj Zhurnal.* 2025;1(6):2–9. (In Russ.)

8. Головацкая Л.И., Сорокин А.А., Цыгута А.Н., Пластинин А.Е., Отделкин Н.С. Реализация метода формирования комплексной оценки предпочтения выбора компонентов фильтра балластных вод на основе положений нечеткого логического вывода. *Морские интеллектуальные технологии.* 2024;4–2(66):147–158. https://doi.org/10.37220/MIT.2024.66.4.071

Golovackaya LI, Sorokin AA, Tsyguta AN, Plastinin AE, Otdelkin NS. Implementation of a Method for Forming a Comprehensive Assessment of the Preference for the Selection of Ballast Water Filter Components Based on the Provisions of a Fuzzy Logical Conclusion. *Marine Intellectual Technologies.* 2024;4–2(66):147–158. (In Russ.) https://doi.org/10.37220/MIT.2024.66.4.071

9. Bobo Cao, Chao Wang, Zhengyu Zhou. Insights into the Interactions between Cellulose and Biological Molecules. *Carbohydrate Research.* 2023;523:108738. https://doi.org/10.1016/j.carres.2022.108738

10. Беляева И.Н., Корсунов Н.И., Чеканов Н.А., Чеканов А.Н. Полуклассические расчеты энергетических уровней и волновых функций гамильтоновых систем с одной и несколькими степенями свободы на основе метода классических и квантовых нормальных форм. *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов.* 2023;(15):255–263. https://doi.org/10.26456/pcascnn/2023.15.255

Belyaeva IN, Korsunov NI, Chekanov NA, Chekanov AN. Semi-Classical Calculations of Energy Levels and Wave Functions of Hamiltonian Systems with One and Several Degrees of Freedom Based on the Method of Classical and Quantum Normal Forms. *Physical and Chemical Aspects of the Study of Clusters, Nanostructures and Nanomaterials.* 2023;(15):255–263. (In Russ.) https://doi.org/10.26456/pcascnn/2023.15.255

11. Головацкая Л.И., Тризно Е.В., Смирнова Ю.А, Тризно М.Н. Молекулярное моделирование и экспериментальное подтверждение поиска средств коррекции токсического воздействия сероводорода. *Медицина экстремальных ситуаций*. 2023;25(1):37–43. URL: https://www.extrememedicine.ru/jour/article/view/87 (дата обращения: 26.05.2026)

Golovatskaya LI, Trizno EV, Smirnova YuA, Trizno MN. Molecular Modeling and Experimental Confirmation of the Search for Agents Mitigating Toxic Action of Hydrogen Sulfide. *Extreme Medicine.* 2023;25(1):37–43. URL: https://www.extrememedicine.ru/jour/article/view/87 (accessed: 26.05.2026)

12.Xiaobin Liao, Ruihu Lu, Lixue Xia, Qian Liu, Huan Wang, Kristin Zhao, et al. Density Functional Theory for Electrocatalysis. *Energy and Environmental Materials*. 2022;5(1):157–185. https://doi.org/10.1002/eem2.12204

13. Чачков Д.В., Михайлов О.В. Оценка комплексообразующей способности дициана путем квантово-химического расчета методом DFT B3LYP. *Вестник Казанского технологического университета*. 2010;(7):474–476.

Chachkov DV, Mikhailov OV. Evaluation of Complexing Ability of Dicyan by Quantum-Chemical Calculation Using the DFT B3LYP Method. *Bulletin of Kazan Technological University.* 2010;(7):474–476. (In Russ.)

14. Simončič M, Urbic T. Hydrogen Bonding between Hydrides of the Upper-Right Part of the Periodic Table. *Chemical Physics*. 2018;507:34–43. https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2018.03.036

15. Пластинин А.Е, Каленков А.Н. Прогнозирование разливов нефти с судов в Оленекском заливе. *Научные проблемы водного транспорта.* 2023;75(2):217–228. URL: http://journal.vsuwt.ru/index.php/jwt/article/view/379 (дата обращения: 26.05.2026)

Plastinin AE, Kalenkov AN. Forecasting Oil Spills from Ships in Oleneksky Bay. *Russian Journal of Water Transport.* 2023;75(2):217–228. (In Russ.) URL: http://journal.vsuwt.ru/index.php/jwt/article/view/379 (accessed: 26.05.2026)

Об авторе:

Анна Николаевна Цыгута, старший преподаватель кафедры «Математические и естественнонаучные дисциплины» Каспийского института морского и речного транспорта им. ген.-адм. Ф.М. Апраксина — филиал ФГБОУ ВО «ВГУВТ» (414000, Российская Федерация, г. Астрахань, ул. Никольская, 6), SPIN-код, ORCID, anna.tsyguta@mail.ru

Конфликт интересов: **автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.**

Автор прочитал и одобрил окончательный вариант рукописи.

About the Authors:

Anna N. Tsyguta, Senior Lecturer of the Department of Mathematical and Natural Sciences, Caspian Institute of Sea and River Transport named after General Admiral F. M. Apraksin – branch of FSBEI HE “Volga State University of Water Transport” (6, Nikolskaya St., Astrakhan, 414000, Russian Federation), SPIN-code, ORCID, anna.tsyguta@mail.ru

Conflict of Interest Statement: **the author declares no conflict of interest.**

The author has read and approved the final version of manuscript.

Поступила в редакцию / **Received** 13.01.2026
Поступила после рецензирования / **Reviewed** 09.03.2026
Принята к публикации / **Accepted** 19.03.2026