



11. Эрман Е. А., Элькин М. Д., Стефанова Г. П., Равчеева Н. А. Программно-аналитическая поддержка задач молекулярного моделирования // Изв. Волгоград. гос. техн. ун-та. Актуальные проблемы управления, вычислит. техники и информатики. 2012. № 10 (97), вып. 14. С. 63–67.
12. Элькин М. Д., Бабков Л. М. Учет ангармонического смещения полос в модельных расчетах колебательных спектров димеров с водородной связью // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Физика. 2011. Т. 11, вып. 1. С. 20–25.
13. Элькин М. Д., Шальнова Т. А., Гордеев И. И. Структурно-динамические модели моногалоидозамещенных бензальдегида // Прикасп. журн. : управление и высокие технологии. 2010. № 1 (9). С. 56–62.
14. Boopalachandran P., Sheu Hong-Li, Laane J. Vibrational spectra, structure, and theoretical calculation of 2-chloro- and 3-chloropyridine and 2-bromo- and 3-bromopyridine // J. Mol. Struct. 2012. Vol. 1023. P. 61–67.
15. Fausto R., Quinteiro G., Breda S. Vibrational spectroscopy and *ab initio* MO study of molecular structure and vibrational spectra of α - and γ -pyrones // J. Mol. Struct. 2001. Vol. 598, № 2–3. P. 287–303.

УДК (543.544.3+543.51+539.193/194+541.6):(747.722+547.812.5)+582.284

КАНАЛЫ ФРАГМЕНТАЦИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ИОНОВ ГХ-МС-РЕГИСТРИРУЕМЫХ КОМПОНЕНТОВ СРЕД ГЛУБИННОГО КУЛЬТИВИРОВАНИЯ БАЗИДИОМИЦЕТА ШИИТАКЕ В ПРИСУТСТВИИ ДИАЦЕТОФЕНОНИЛСЕЛЕНИДА. ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ДИГИДРОФУРАНОВ И ИХ КАТИОН-РАДИКАЛОВ



А. Н. Панкратов¹, О. М. Цивилева², О. А. Цымбал¹, Н. А. Юрасов¹

¹Саратовский государственный университет

E-mail: PankratovAN@info.sgu.ru

²Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН, Саратов

E-mail: tsivileva@ibppm.sgu.ru

Обоснованы каналы фрагментации молекулярных ионов веществ, регистрируемых методом ГХ-МС в средах глубинного культивирования базидиомицета *Lentinula edodes* (шиитаке) в присутствии диацетофенонилселенида. На уровне В3LYP/6-311++G(3df,3pd) и UB3LYP/6-311++G(3df,3pd) с привлечением NBO-анализа и квантовой теории Р. Ф. У. Бейдера «Атомы в молекулах» (QTAIM) рассмотрены изомерные превращения дигидрофуранов.

Ключевые слова: замещённые фураны и дигидропираны, дигидрофураны, фрагментация молекулярных ионов, масс-спектрометрия, квантовохимическое исследование, NBO-анализ, QTAIM.

Fragmentation Canals of Molecular Ions of GC-MS-Registered Components of Media of Shiitake Basidiomycete Submerged Cultivation in the Presence of Diacetophenonylselenide. Isomerization of Dihydrofurans and Their Cation Radicals

A. N. Pankratov, O. M. Tsivileva, O. A. Tsybmal, N. A. Yurasov

The molecular ions fragmentation canals of substances registered by means of the GC-MS method in the media of *Lentinula edodes* (shiitake) basidiomycete submerged cultivation in the presence of diacetophenonylselenide have been substantiated. At the B3LYP/6-311++G(3df,3pd) and UB3LYP/6-311++G(3df,3pd) level, involving the NBO analysis and the R. F. W. Bader's «Atoms in Molecules» quantum theory (QTAIM), isomeric transformations of dihydrofurans have been considered.

Key words: substituted furans and dihydropyrans, dihydrofurans,

molecular ions fragmentation, mass-spectrometry, quantum chemical investigation, NBO analysis, QTAIM.

DOI: 10.18500/1816-9775-2015-15-3-16-25

Базидиомицет *Lentinula edodes* (шиитаке) – доминирующий съедобный гриб среди искусственно культивируемых на древесине (то есть ксилотрофных) [1]. Направленно выращиваемый с 1000–1100 гг., в настоящее время он остаётся одним из самых популярных культивируемых грибов в мире и занимает по объёму производства второе место после *Agaricus bisporus* (шампиньона двуспорового) [2]. Шиитаке имеет высокую питательную ценность, играет исключительно важную роль в продовольственном обеспечении населения обширных регионов Земли и перспективен для получения медицинских препаратов [3]. Изучение биохимических свойств, в том числе для повышения продуктивности гриба шиитаке, является актуальной научной задачей.

Экспериментальная часть

Для осуществления хромато-масс-спектрометрических экспериментов (ГХ-МС), упоминаемых, но подробно не обсуждаемых в настоящей



работе, использован газовый хромато-масс-спектрометр Finnigan, модель Trace DSQ (фирма «ThermoFinnigan», США). Подвижная фаза: гелий 99.995 %-ной чистоты, скорость потока 1.2 мл/мин. Марка хроматографической колонки: Restek Stabilwax, 30 м, внутренний диаметр 0.25 мм, толщина фазы 0.25 мкм. Температура инжектора (испарителя) 200 °С, температура источника ионов 220 °С. Температура MS Transfer Line 250 °С. Энергия ионизирующих электронов 70 эВ.

Квантовохимическое исследование проведено аналогично [4, 5]; методика детально описана в работах [4, 5].

Результаты и их обсуждение

Среда глубинного культивирования базидиомицета шиитаке в присутствии 1,5-дифенил-3-селенпентандиона-1,5 (диацетофенилселенид, бис(бензоилметил)селенид, препарат ДАФС-25) $C_6H_5COCH_2SeCH_2COC_6H_5$ [6, 7], при определённых значениях концентрации вызывающего увеличение скорости роста гриба и повышение активности его внеклеточных лектинов, являющегося антиоксидантом, содержит 1,3-дигидроксиацетон (1,3-дигидрокси-2-пропанон) $HOCH_2COCH_2OH$, 2-гидрокси-метилфуран (2-фуранметанол, фурфуриловый спирт) $FuCH_2OH$ ($Fu = 2$ -фурил), 1-(2-фурил)-1,2-этандиол, 5-гидрокси-метил-2-фуральдегид (5-гидрокси-метилфурфурол, 5-гидрокси-метилфурфураль, 5-гидрокси-метил-2-фуранкарбалдегид), 3,5-дигидрокси-6-метил-2,3-дигидро-4H-пиран-4-он (3,5-дигидрокси-2-метил-5,6-дигидропиран-4-он) и ацетофенон (метилфенилкетон, 1-фенил-1-этанон, 1-фенилэтанон, фенилэтанон, ацетилбензол) $C_6H_5COCH_3$. Названные соединения зарегистрированы методом ГХ-МС в условиях ионизации электронным ударом.

Ацетофенон возникает в результате биодеструкции диацетофенилселенида.

2,5-Замещённые фурановые производные являются перспективными полупродуктами для химической промышленности XXI века, используются в производстве продуктов тонкого органического синтеза, при получении фармацевтических препаратов, полимеров, растворителей, жидкого биотоплива. Инновационный путь химической утилизации гексозосодержащего сырья включает в себя каталитический гидролиз и дегидратацию, приводящие к образованию важнейшего химического продукта – 5-гидрокси-метил-2-фуральдегида, который является полноценным участником процессов производства пищевых добавок, фармацевтических препаратов, полимерных материалов, добавок к моторным маслам

и предшественников биотоплива, а также многообещающим полупродуктом для химической промышленности [8–10] (см., например, [11]). На основе 5-гидрокси-метил-2-фуральдегида строится целый ряд промышленных производств и изучается потенциал в тонком органическом синтезе. По результатам аналитических оценок 5-гидрокси-метил-2-фуральдегид был предложен в качестве химического соединения-платформы (*platform chemical*) для устойчивого развития химической промышленности XXI века (*sustainable chemical industry*) [8–10].

5-Гидрокси-метил-2-фуральдегид может образоваться из *D*-фруктозы (*D*-арабиногексулоза, *D*-левулёза, фруктовый сахар). В культуре *Lentinula edodes* происходит обратимая конверсия *D*-фруктозы в *D*-маннит (*D*-маннитол) $HOCH_2(CHOH)_4CH_2OH$, катализируемая ферментом маннитдегидрогеназой [12]. *D*-Маннит, содержание которого в мицелии *Lentinula edodes* может достигать 30–50% от общей массы углеводов [13], имеет особое значение в защите макромолекул грибных клеток от действия стрессовых факторов, в том числе активных форм кислорода [14] (супероксидный анион-радикал $O_2^{\bullet-}$, гидропероксидный радикал $\bullet OOH$, пероксид водорода H_2O_2 , гидроксильный радикал $\bullet OH$ [15, 16]). Окислительный стресс – триггер процессов перехода к плодоношению, сопровождающегося у шиитаке активизацией меланиногенеза – пигментообразования. По-видимому, в условиях ослабленного присутствием препарата ДАФС-25 окислительного стресса снижаются острота необходимости защиты от него и уровень *D*-маннита, активны ингибиторы пигментообразования. Логично, что «переброска сил» гриба с пути конверсии *D*-фруктозы в *D*-маннит способствует активизации альтернативного пути «фруктоза → 5-гидрокси-метил-2-фуральдегид». Особенно если учесть, что последний ингибирует фермент тирозиназу, ответственную за синтез грибного пигмента меланина, то есть служит ингибитором меланиногенеза [17].

3,5-Дигидрокси-6-метил-2,3-дигидро-4H-пиран-4-он структурно сходен с 5-гидрокси-2-гидрокси-метил-4H-пиран-4-оном (5-гидрокси-2-гидрокси-метил-γ-пирон, койевая кислота) – ингибитором меланиногенеза [18].

Для воссоздания строения молекул по осколкам необходимо знать закономерности фрагментации молекулярных ионов (катион-радикалы) веществ.

Цель настоящей работы – обоснование каналов фрагментации молекулярных ионов (*M*) соединений, образующихся в упомянутых



выше средах, а также квантовохимическое рассмотрение изомеризации дигидрофуранов и их катион-радикалов (последние регистрируются методом ГХ-МС в качестве осколочных ионов изученных производных фурана).

На базе сведений о характере фрагментации органических соединений под действием

электронного удара [19–23] нами осуществлено отнесение сигналов в масс-спектрах.

В качестве примера на рис. 1 представлена фрагментация молекулярного иона 5-гидроксиметил-2-фуральдегида (m/e – отношение относительной молекулярной массы m к зарядовому числу $e = 1$).

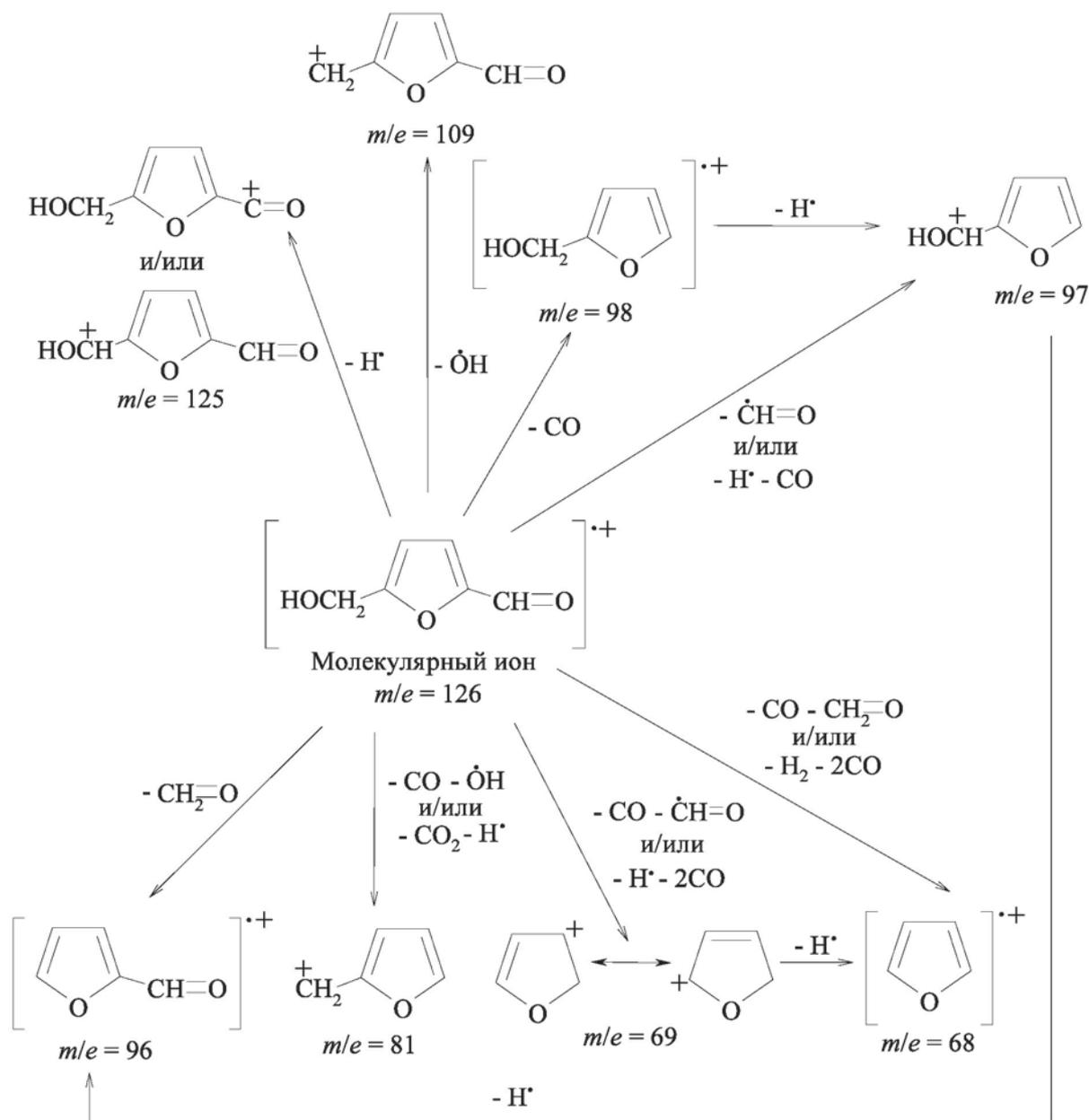


Рис. 1. Схема фрагментации молекулярного иона 5-гидроксиметил-2-фуральдегида

В масс-спектре 1,3-дигидроксиацетона $\text{HOCH}_2\text{COCH}_2\text{OH}$ пики молекулярного иона M и квазимолекулярных ионов, образующихся при элиминировании атома и молекулы водорода, очень слабые. Наиболее интенсивен пик

с $m/e = 72$, отвечающий отщеплению молекулы воды от M (возможно отнесение этого сигнала к катион-радикалу пировиноградного альдегида (метилглиоксаль) $[\text{CH}_3\text{COCH}=\text{O}]^{+\bullet}$). Высокую интенсивность имеют также сигналы с



$m/e = 62, 61$ и 60 (потеря ионом M соответственно молекулы оксида углерода(II) CO , формильного радикала $\cdot CH=O$ (и/или $H\cdot + CO$) и молекулы формальдегида $CH_2=O$). Вероятна принадлежность пиков с $m/e = 62, 61$ и 60 соответственно катион-радикалу этиленгликоля (гликоль, 1,2-дигидроксиэтан, 1,2-этанediол) $[HOCH_2CH_2OH]^+$, катиону $HOCH_2C^+HOH$ и катион-радикалу гидроксисукусного альдегида (гидроксиэтаналь, гликолевый альдегид, гликольальдегид) $[HOCH_2CH=O]^+$. В спектре наличествуют также небольшие пики с $m/e = 71$ (отрыв атома водорода $H\cdot$ от альдегидной (формильная) $CH=O$ и/или метильной CH_3 группы катион-радикала $[CH_3COCH=O]^+$), 59 (элиминация гидроксиметильного радикала $\cdot CH_2OH$ от M ; вероятны структуры $HOCH_2C^+=O$ и/или $HOC^+HCH=O$) и $m/e = 56$; последний, возможно, относится к катион-радикалу этен-1,2-диона $[O=C=C=O]^+$ и может образовываться при отщеплении молекул метана CH_4 и воды H_2O от M и/или молекулы CH_4 от катион-радикала $[CH_3COCH=O]^+$.

В случае ацетофенона $C_6H_5COCH_3$ интенсивны пики с $m/e = 120, 105$ и 77 , относящиеся к иону M , отличающемуся повышенной стабильностью [19–22] бензоильному $C_6H_5C^+=O$ и фенильному $C_6H_5^+$ катионам соответственно. Бензоилкатион $C_6H_5C^+=O$ образуется при отщеплении метильного радикала $\cdot CH_3$ от M , а карбкатион (катион карбения) $C_6H_5^+$ возникает в результате удаления из M ацетильного радикала $CH_3C^+=O$ и/или молекулы оксида углерода(II) CO и радикала $\cdot CH_3$. Сказанное согласуется с известной закономерностью фрагментации соединений, молекулы которых включают гетероатомы с неподелёнными электронными парами: преимущественно разрываются связи $C-C$ рядом с гетероатомом [19–22]. Альтернативный маршрут образования катиона $C_6H_5^+$ – отщепление атома водорода $H\cdot$ от катион-радикала бензола $[C_6H_6]^+$. Самый интенсивный пик атрибутирован не к M , а к иону с $m/e = 105$. Слабый пик с $m/e = 78$ может быть отнесён к катион-радикалу бензола $[C_6H_6]^+$, получающемуся при элиминировании молекулы кетена (карбометилен) $CH_2=C=O$ от M . Другой малоинтенсивный пик с $m/e = 51$ может относиться к катион-радикалу $[C_4H_3]^+$ (например $[CH_2=C^+-C\equiv CH]^+$), возникающему в результате выброса из M молекулы ацетилена $CH\equiv CH$.

В масс-спектре 2-гидроксиметилфурана наиболее интенсивен пик иона M ($m/e = 98$), сопровождаемый слабым пиком квазимолекулярного

иона с $m/e = 99$ (по-видимому, обусловленным ионом M , содержащим изотоп ^{13}C [19–22]). В отличие от сигнала иона $[M + H]^+$, пик квазимолекулярного иона $[M - H]^+$ ($m/e = 97$, карбкатион (ион карбения) FuC^+HOH) достаточно интенсивен. Небольшой пик с $m/e = 95$ относится к 2-фуруильному катиону $FuC^+=O$, который получается при отщеплении молекулы H_2 и атома $H\cdot$ водорода от M . Обращают на себя внимание следующие пики: $m/e = 81$ (2-фурилметильный (фурфурильный) карбениевый катион $FuCH_2^+$, результат отщепления гидроксильного радикала $\cdot OH$ от M); $m/e = 70$ (вероятно, катион-радикалы 2,3-дигидрофурана (4,5-дигидрофуран, Δ^2 -дигидрофуран, 1-окса-2-циклопентен, 2-оксолен) и/или 2,5-дигидрофурана (Δ^3 -дигидрофуран, 1-окса-3-циклопентен, 3-оксолен), своим появлением обязанные отрыву молекулы CO от M); $m/e = 69$ (катион, возникающий путём отщепления атома водорода от ионов с $m/e = 70$, то есть карбениевый катион аллильного типа – производный от дигидрофуранов; может образовываться также при элиминировании $\cdot CH=O$ и/или $H\cdot + CO$ от M); $m/e = 68$ (катион-радикал фурана, образующийся посредством элиминации молекулы формальдегида $CH_2=O$ от M либо молекулы водорода H_2 от катион-радикала дигидрофурана (или катион-радикалов изомерных дигидрофуранов), или же отщепления атома водорода $H\cdot$ от катион-радикалов с $m/e = 69$). Сигналы более низкомолекулярных ионов принадлежат, по всей видимости, катионам с открытой цепочечной структурой: $m/e = 55$ ($[C_3H_3O]^+$, например $CH_2=CH-C^+=O$), 53 ($[C_4H_5]^+$, например $CH_2=CH-C^+=CH_2$), 51 ($[C_4H_3]^+$, например $CH_2=C^+-C\equiv CH$).

Самые интенсивные пики ($m/e = 128$ и 97) в масс-спектре 1-(2-фурил)-1,2-этанediола относятся соответственно к ионам M и FuC^+HOH . В число вероятных частиц, сигналы которых присутствуют в масс-спектре указанного вещества, входят катион-радикалы 2-фуранкарбоновой (пироксизевова) кислоты $[FuCOOH]^+$ ($m/e = 112$, отщепление молекулы метана CH_4 от M ; этому пику сопутствует пик катиона с $m/e = 111$, содержащего меньше на единицу число водородных атомов), 2-ацетилфурана (2-фурилметилкетон) $[FuCOCH_3]^+$ ($m/e = 110$, отрыв молекулы воды от M), 2-гидроксиметилфурана $[FuCH_2OH]^+$ ($m/e = 98$, элиминирование молекулы формальдегида $CH_2=O$ от M), 2-фуральдегида (фурфуrol) $[FuCH=O]^+$ ($m/e = 96$, элиминирование молекулы метанола CH_3OH от M , атома водорода $H\cdot$



от катиона FuC^+NOH и/или молекулы водорода H_2 от $[FuCH_2OH]^+$, катионы ($[M - H_2O - H]^+$) ($m/e = 109$, по-видимому 2-ацетилфурильный катион $FuCOCH_2^+$), FuC^+NOH ($m/e = 97$, удаление гидроксиметильного радикала $\cdot CH_2OH$ из M и/или атома водорода из $[FuCH_2OH]^+$), $FuC^+=O$ ($m/e = 95$, возможные маршруты образования: $[M - \cdot CH_3 - H_2O]^+$ и/или $[M - CH_4 - \cdot OH]^+$, либо отщепление атома водорода от $[FuCH=O]^+$ и/или молекулы водорода от FuC^+NOH), $FuCH_2^+$ ($m/e = 81$, отрыв $\cdot OH$ от $[FuCH_2OH]^+$), предположительно аллильный карбкатион (катион карбения) – производный дигидрофуранов ($m/e = 69$, получается посредством отщепления формильного радикала $\cdot CH=O$ и/или $H^+ + CO$ от $[FuCH_2OH]^+$, либо путём выщемления CO из FuC^+NOH), а также ряд неидентифицированных частиц катионного характера ($m/e = 94, 83, 65, 53$).

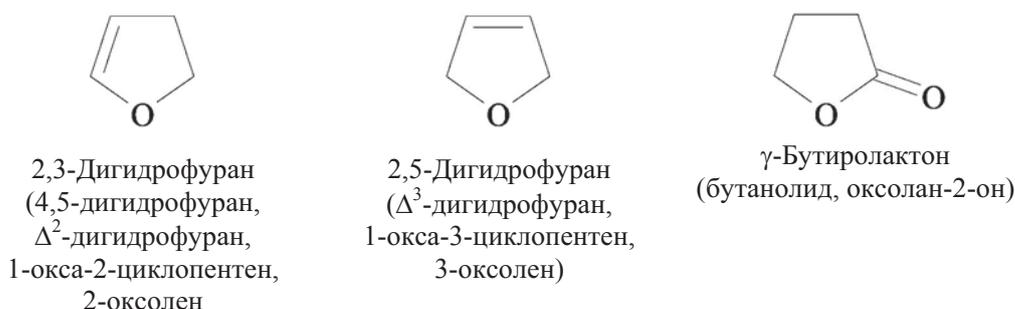
Масс-спектр 5-гидроксиметил-2-фуральдегида характеризуется довольно (но не самым) интенсивным пиком молекулярного иона M ($m/e = 126$) и наиболее интенсивным сигналом с $m/e = 97$, который можно отнести к катиону FuC^+NOH , генезис которого связан с отщеплением радикала $\cdot CH=O$ и/или атома H^+ и молекулы оксида углерода(IV) CO от M и/или атома водорода H^+ от катион-радикала 2-гидроксиметилфурана $[FuCH_2OH]^+$. Имеют место также слабые сигналы с $m/e = 125$ (квазимолекулярный ион $[M - H]^+$ – результат отщепления H^+ от групп(ы) $CH=O$ и/или CH_2), 109 (5-формил-2-фурилметильный карбкатион (катион карбения), происходящий от потери гидроксильного радикала $\cdot OH$ ионом M), 98 (катион-радикал 2-гидроксиметилфурана $[FuCH_2OH]^+$, ведущий свою историю от выброса молекулы оксида углерода(II) CO из M), 96 (катион-радикал 2-фуральдегида (фурфурол) $[FuCH=O]^+$ – продукт выброса молекулы формальдегида из M), 81 (2-фурилметильный (фурфурильный) карбкатион (катион карбения) $FuCH_2^+$, возникающий при одновре-

менном уходе из M молекулы CO и радикала $\cdot OH$ и/или молекулы CO_2 и водородного атома H^+), 69 ($[M - CO - \cdot CH=O]^+$ и/или $[M - H^+ - 2CO]^+$, катион карбения – производный дигидрофуранов), 68 (катион-радикал фурана – по происхождению $[M - CO - CH_2=O]^+$ и/или $[M - H_2 - 2CO]^+$ и/или результат отрыва атома водорода H^+ от иона с $m/e = 69$), 63 (катион $[C_4H_5]^+$ от диеновой системы фуранового цикла).

Фрагментация молекулярного иона ($m/e = 144$, наиболее интенсивный пик) 3,5-дигидрокси-6-метил-2,3-дигидро-4H-пиран-4-она приводит к следующим осколочным катионам с закрытой электронной оболочкой: $m/e = 115$ ($[M - \cdot CH=O]^+$ и/или $[M - H^+ - CO]^+$), 101 ($[M - CH_3C^+=O]^+$), 73 ($[C_4H_9O]^+$), 72 ($[C_4H_8O]^+$), 55 ($[C_3H_3O]^+$, например $CH_2=CH-C^+=O$). При этом лишь сигнал с $m/e = 101$ можно отнести к числу интенсивных. Особенно малую интенсивность имеют пики квазимолекулярного иона с $m/e = 145$ ($[M + H]^+$; вероятно, это ион M с изотопом ^{13}C), катион-радикала с $m/e = 142$ ($[M - H_2]^+$), катиона с $m/e = 115$.

В числе продуктов фрагментации молекулярных ионов рассмотренных нами соединений ряда фурана были названы катион-радикалы дигидрофуранов, для которых имеет место изомерия положения двойной связи $C=C$.

Дигидрофураны (рис. 2) относятся к числу ключевых соединений в химии. Важно иметь представление об изомерном составе смесей их катион-радикалов в масс-спектрометрических экспериментах (как, впрочем, и смесей исходных веществ в разнообразных химических превращениях). Поскольку реакции образования катион-радикалов дигидрофуранов в ионном объёме масс-спектрометра необратимы, то в жёстких условиях спустя некоторое время состав смеси должен стать равновесным в результате взаимопревращения изомеров (термодинамический контроль состава продуктов реакции изомеризации) [24].

Рис. 2. Изомерные дигидрофураны и γ -бутиролактон



Изомеризация известна для самих дигидрофуранов. Так, указывается, что 2,3-дигидрофуран можно получать из 2,5-дигидрофурана: 1) в присутствии гомогенно растворённых в реакционной среде комплексов рутения или родия и фосфина PH_3 [25]; 2) в присутствии катализатора, выбранного из группы VIIIb Периодической системы элементов Д. И. Менделеева; 3) в условиях основного катализа; 4) посредством фотохимической изомеризации [26]. Предполагается, что названная перегруппировка является одной из стадий процессов, лежащих в основе экономических способов получения 1,4-бутандиола (тетраметиленгликоль) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ и γ -бутиролактона (бутанолид, оксолан-2-он) (см. рис. 2) в газовой фазе в присутствии воды при повышенной температуре на катализаторе гидрирования.

Изомеризация дигидрофуранов – пример аллильной перегруппировки, которая может протекать через стадию переноса (отщепления от углеродного центра в положении 4 молекулы 2,3-дигидрофурана и в одной из двух химически эквивалентных позиций 2 или 5 молекулы 2,5-диметилфурана) в зависимости от условий той или иной водородной частицы: а) протона H^+ (реакция в условиях основного катализа или некаталитическая реакция со щелочным агентом – гидроксид-анионом OH^- [27, 28]; интермедиат – аллильный карбанион или сходное с ним состояние); б) атома водорода H^\bullet (фотохимический процесс; интермедиат – радикал аллильного типа); в) «гидрид-иона» H^- (на самом деле постадийно: $-\bar{e} - \text{H}^+ - \bar{e}$; $-\bar{e} - \text{H}^\bullet$; $-\text{H}^\bullet - \bar{e}$; $-\text{H}^+ - \bar{e} - \bar{e}$ [29–34]; интермедиат – аллильный карбокатион, иначе говоря катион карбения). По-видимому, последний вариант реализуется при гомогенном катализе соединениями Ru, Rh.

При изомеризации катион-радикалов дигидрофуранов (рис. 3, 4) может происходить отщепление от катион-радикала атома водорода H^\bullet (с образованием циклического аллильного карбокатиона (катион карбения), наличие которого констатируется среди осколочных ионов всех трёх изученных нами соединений фуранового ряда) или протона H^+ (при этом возникает соответствующий радикал) от углеродного центра, соседнего со связью $\text{C}=\text{C}$.

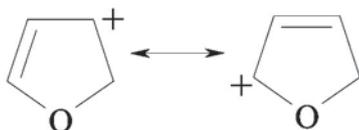


Рис. 3. Катион карбения – производный от 2,3-дигидрофурана и 2,5-дигидрофурана

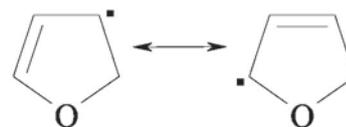


Рис. 4. Радикал – производный от 2,3-дигидрофурана и 2,5-дигидрофурана

Нами на уровне теории B3LYP/6-311++G(3df,3pd) (для молекул с закрытой электронной оболочкой) и UB3LYP/6-311++G(3df,3pd) (в случае систем с неспаренным электроном) изучен вопрос о взаимопревращениях дигидрофуранов и их катион-радикалов с точки зрения:

1) прочности связи $\text{C}(sp^3)\text{-H}$, подвергающейся разрыву, с участием тетраэдрического углерода, ближайшего к двойной связи $\text{C}=\text{C}$ (дореакционное состояние);

2) сравнительной устойчивости самих катион-радикалов дигидрофуранов (термодинамический и косвенно кинетический факторы).

Корректность квантовохимически найденных молекулярной геометрии и распределения электронной плотности опосредованно подтверждается согласием рассчитанного (1.63 D) и измеренного вторым методом П. Й. В. Дебая в бензоле при 20°C ($1.53 \pm 0.01\text{ D}$) [35] значений дипольного момента молекулы 2,5-дигидрофурана.

Заметим, что расчёты показывают точечные группы симметрии для молекул и катион-радикалов I–IV соответственно как C_1 , C_s , C_1 и C_s . В то же время для всех систем I–IV симметрия молекул весьма близка к C_s .

Для сопоставления связей C-H нами в рамках анализа натуральных связевых орбиталей (NBO-анализ) [36–38] рассмотрен натуральный порядок связей по К. Б. Уайбергу (табл. 1) и осуществлён анализ топологических свойств электронной плотности с позиций квантовой теории Р. Ф. У. Бейдера «Атомы в молекулах» (QTAIM) [39–48] (табл. 2).

Таблица 1

Натуральный порядок (индекс К. Б. Уайберга) связей $\text{C}(sp^3)\text{-H}$, ближайших к связи $\text{C}=\text{C}$

Молекулярная система	Индекс К. Б. Уайберга
2,3-Дигидрофуран (I)	0.922
2,5-Дигидрофуран (II)	0.919
Катион-радикал 2,3-дигидрофурана (III)	0.204
Катион-радикал 2,5-дигидрофурана (IV)	0.185



Таблица 2

Некоторые свойства критических точек связей $C(sp^3)$ -H, ближайших к связи $C=C^*$

Молекулярная система	ρ_b	$\nabla^2\rho_b$	ϵ
2,3-Дигидрофуран (I)	0.284	-1.005	0.00684
2,5-Дигидрофуран (II)	0.286	-1.034	0.0442
Катион-радикал 2,3-дигидрофурана (III)	0.278	-0.984	0.0189
Катион-радикал 2,5-дигидрофурана (IV)	0.272	-0.969	0.0501

Примечание. ρ_b – значение электронной плотности в критической точке связи; $\nabla^2\rho_b$ – вторая производная электронной плотности (лапласиан плотности); ϵ – эллиптичность.

В катион-радикалах III и IV натуральный порядок связей $C(sp^3)$ -H существенно ниже, чем в молекулах I и II, что предопределяет более лёгкий (в термодинамическом и кинетическом аспектах) отрыв водородной частицы H^+ или H^\bullet в ходе аллильной перегруппировки в ряду катион-радикалов по сравнению с молекулами.

Молекулы I и II по индексу К. Б. Уайберга не дифференцированы. В то же время в катион-радикале 2,5-дигидрофурана IV связи $C(sp^3)$ -H несколько более разрыхлены, чем в катион-радикале 2,3-дигидрофурана III.

Как для молекул дигидрофуранов I и II, так и для их катион-радикалов III и IV обращают на себя внимание очень близкие значения ρ_b и $\nabla^2\rho_b$, характеризующие прочность связей $C(sp^3)$ -H, ближайших к $C=C$. В то же время, судя по значению эллиптичности, в молекуле и катион-радикале 2,3-дигидрофурана искажение цилиндрической симметрии названных связей C-H несколько меньше, чем в случае соответствующих 2,5-изомерных молекулярных систем. Вероятно, асимметрия электронного облака является фактором дестабилизации названной связи в II по сравнению с I и в IV по сравнению с III.

В каждой из молекулярных систем I–IV имеется одна критическая точка пятичленного кольца со значениями электронной плотности ρ_r , 0.0467, 0.0463, 0.0480 и 0.0494 соответственно. Близкие величины ρ_r указывают на сопоставимую прочность кольца с едва заметной тенденцией её возрастания при переходе от молекул к соответствующим катион-радикалам. Критические точки трёхмерных каркасов отсутствуют.

Таким образом, для молекул и катион-радикалов дигидрофуранов AIM-анализ по Р. Ф. У. Бейдеру, а для катион-радикалов ещё и

рассмотрение натурального порядка связей показывают преимущественное направление изомеризации 2,5-дигидрофуран \rightarrow 2,3-дигидрофуран.

Последнее подтверждается сравнительной термодинамической стабильностью молекул и в гораздо большей степени катион-радикалов дигидрофуранов (табл. 3).

Таблица 3

Энергетические характеристики молекулярных систем I–IV в газовой фазе

Значения сумм электронной и термической энтальпии (H) и свободной энергии (G) в атомных единицах (а.е., Хартри на частицу)*

Молекула	H	G
2,3-Дигидрофуран (I)	-3694.093912	-3694.137284
2,5-Дигидрофуран (II)	-3694.101017	-3694.145630
Катион-радикал 2,3-дигидрофурана (III)	-3694.100962	-3694.144877
Катион-радикал 2,5-дигидрофурана (IV)	-3694.102559	-3694.146784

Примечание. *Включают энергию нулевых колебаний.

Разностные энергетические характеристики (ккал/моль)

Разность значений энергии	ΔH	ΔG
II – I	3.56	2.99
IV – III	17.8	17.9

Приведение большого числа значащих цифр корректно, общепринято в неэмпирической и DFT квантовой химии и обеспечивает необходимую точность разностных оценок. При сравнении величин для молекул сходного строения выполняется принцип релятивизации [49]: погрешности, являющиеся в данном случае систематическими и небольшими, при вычитании взаимно компенсируются. Корректно также сравнение больших чисел, незначительно различающихся между собой. В термодинамике играет роль не относительное, а абсолютное различие между сравниваемыми величинами. Точка отсчёта значения не имеет. Не случайно в термодинамике достаточно произвольно выбраны стандартные состояния.

Термодинамический фактор, который в достаточно жёстких условиях экспериментов (вакуум – давление воздуха 37–40 мТорр, или 4.9–5.3 Па; температура инжектора (испаритель), источника ионов и MS Transfer Line – соответственно 200, 220 и 250 °C) несомненно значим, предсказывает ту же тенденцию, что и анализ дореакционного состояния. В равновесной сме-



си в ионном объёме масс-спектрометра из двух изомерных катион-радикалов дигидрофуранов преобладает катион-радикал 2,3-дигидрофурана.

Что касается кинетического фактора в реакции изомеризации дигидрофуранов и их катион-радикалов, то, принимая во внимание наличие общего для обоих направлений реакции самого высоколежащего переходного состояния и общего интермедиата (карбениевого иона, радикала или карбаниона, одного для обоих дигидрофуранов), можно прийти к выводу, что энергия активации зависит от прочности разрываемой связи и от термодинамической стабильности изомеров. Оба названных фактора свидетельствуют в пользу меньшего активационного барьера в ходе трансформации 2,5-дигидрофуран \rightarrow 2,3-дигидрофуран и катион-радикал 2,5-дигидрофурана \rightarrow катион-радикал 2,3-дигидрофурана по сравнению с обратными процессами.

В направлении смещения равновесия изомеризации в сторону образования 2,3-изомеров действует также статистический фактор [50]. Если полагать практически одинаковой стерическую доступность позиции 4 в 2,3-изомерных системах (молекула и катион-радикал), с одной стороны, и положений 2, 5 в 2,5-изомерах – с другой, а также пренебречь различием в электростатических, орбитальных и других условиях атаки по названным позициям, различием в химическом и электронном окружении атакуемых атомов изомеров в исходном и переходном (активированный комплекс) состояниях, то вероятность отрыва водородной частицы в процессе аллильной перегруппировки 2,5-дигидрофурана и его катион-радикала в два раза выше по сравнению с соответствующими 2,3-изомерами, в то время как вероятность обратного её присоединения к одному из двух атомов углерода амбидентного интермедиата для обоих изомеров одинакова. Тогда вклад статистического фактора (часть предэкспоненциального множителя уравнения С. А. Аррениуса) в скорость прямой реакции отрыва водородной частицы от молекулы и катион-радикала 2,5-дигидрофурана вдвое больше такового для соответствующих 2,3-изомеров; для скорости обратной реакции присоединения водородной частицы к интермедиату статистический эффект нивелирован. Результирующий аддитивный вклад названного фактора в величину pK_p (K_p – константа равновесия) перехода 2,5-дигидрофуран \rightleftharpoons 2,3-дигидрофуран равен $\lg 2 = 0.301$.

Предпосылки, имеющие место в дореакционном состоянии, а также кинетический,

термодинамический и статистический факторы реакции действуют однонаправленно.

Сходное изменение топологических свойств электронной плотности и термодинамической устойчивости в рядах как дигидрофуранов, так и их катион-радикалов показывает, что тенденция к смещению равновесия изомеризации в сторону 2,3-изомеров закладывается уже на уровне исходных электронейтральных молекул.

Результаты квантовохимического рассмотрения согласуются с экспериментами: в условиях катализа кислотами Дж. Н. Льюиса [24, 50] или основного катализа, в присутствии катализаторов гидрирования, а также при облучении изомеризация протекает в направлении 2,5-дигидрофуран \rightarrow 2,3-дигидрофуран.

Заключение

1. В условиях хромато-масс-спектрометрического исследования – электронного удара с энергией ионизирующих электронов 70 эВ молекулярный ион 1,3-дигидроксиацетона $[\text{HOCH}_2\text{COCH}_2\text{OH}]^{*+}$ малоустойчив и склонен к элиминированию молекулы воды (особенно), а также молекулы оксида углерода(II) CO, формильного радикала $\cdot\text{CH}=\text{O}$ (и/или атома водорода и молекулы CO) и молекулы формальдегида $\text{CH}_2=\text{O}$. Молекулярный ион ацетофенона $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3]^{*+}$ при фрагментации отщепляет метильный $\cdot\text{CH}_3$ и ацетильный $\text{CH}_3\text{C}^+=\text{O}$ радикалы, образуя соответственно бензоильный $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}^+=\text{O}$ (сигнал которого наиболее интенсивен) и фенильный C_6H_5^+ катионы. Для молекулярных ионов изученных 2- и 2,5-замещённых фуранов с С,Н,О-содержащими группами типичные тенденции фрагментации заключаются в следующем: сохранение фуранового цикла; отщепление атома Н[•] и молекулы Н₂ водорода, молекул оксида углерода(II), воды, формальдегида, формильного $\cdot\text{CH}=\text{O}$ и гидроксильного $\cdot\text{OH}$ радикалов; образование катион-радикалов 2-гидроксиметилфурана, 2-фуральдегида, 2-фурилметильного и 2-фурильного катионов, катиона FuC^+NOH (Fu = 2-фурил), катионов дигидрофуранов. Молекулярный ион 3,5-дигидрокси-6-метил-2,3-дигидро-4H-пиран-4-она распадается с отрывом радикала $\cdot\text{CH}=\text{O}$ (и/или атома водорода и молекулы CO), ацетильного радикала; при этом образуются низкомолекулярные С,Н,О-содержащие катионы.

2. Рассмотрение на уровне теории B3LYP/6-311++G(3df,3pd) и UB3LYP/6-311++G(3df,3pd) натурального порядка связей, по К. Б. Уайбергу, топологических свойств электронной плотности, по Р.Ф.У. Бейдеру, и сравнительной термоди-



намической устойчивости с позиций анализа дореакционного состояния, кинетического и термодинамического факторов при учёте статистического фактора показывает преимущественное направление изомеризации 2,5-дигидрофуран → 2,3-дигидрофуран как для молекул, так и для катион-радикалов.

Авторы выражают признательность Центру коллективного пользования Саратовского государственного университета за предоставленное оборудование для проведения хромато-масс-спектрометрического исследования.

Список литературы

1. Mishra C., Forrester I. T., Kelley B. D., Burgess R. R., Leatham G. F. Characterization of a Major Xylanase Purified from *Lentinula edodes* Cultures Grown on a Commercial Solid Lignocellulosic Substrate // Appl. Microbiol. Biotechnol. 1990. Vol. 33, № 13. P. 226–232.
2. Savoie J.-M., Cesbron V., Delpech P. Induction of Polyphenol-Oxidases in the Mycelium of *Lentinula edodes* // Science and Cultivation of Edible Fungi / ed. T. J. Elliott. Rotterdam : Balkema, 1995. Vol. 2. P. 787–793.
3. Александрова Е. А., Завьялова Л. А., Терёшина В. М., Гарибова Л. В., Феофилова Е. П. Получение плодовых тел и глубинного мицелия *Lentinus edodes* (Berk.) Sing [*Lentinula edodes* (Berk.) Pegler] // Микробиология. 1998. Т. 67, № 5. С. 649–654.
4. Pankratov A. N. Electronic Structure and Reactivity of Inorganic, Organic, Organoelement and Coordination Compounds : An Experience in the Area of Applied Quantum Chemistry // Quantum Chemistry Research Trends / J. S. M. Anderson, S. Tolosa Arroyo, P. W. Ayers, J. C. Cesco, A. L. A. Fonseca, A. Hidalgo García, C. Kozmutza, J. A. Sansón Martín, R. D. Muhandiramge, D. L. Nascimento, F. S. Ortiz, A. N. Pankratov, J. E. Pérez, M. V. Putz, J. I. Rodriguez, Yun Shi, O. E. Taurian, D. C. Thompson, L. Udvardi, J. H. van Lenthe, I. Varga, J. B. Wang, Haitao Zhang, Zheng-yu Zhou; ed. M. P. Kaisas. N.Y. : Nova Science Publishers, Inc., 2007. P. 57–125.
5. Панкратов А. Н., Цивилева О. М., Цымбал О. А., Белова Л. А. Квантовохимическое обоснование природы интермедиата и региоселективности гомолитического окислительного сочетания L-цистеина // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2015. Т. 15, вып. 1. С. 14–23.
6. Пат. 2051681 Российская Федерация, МПК 6 А 61 К 33/04. Средство для лечения и профилактики болезней, вызываемых недостаточностью селена в организме сельскохозяйственных животных и птиц / Древко Б. И., Антипов В. А., Жуков О. И., Фоменко Л. А., Маркова Л. И., Древко Р. И., Родионова Т. Н., Ефремов В. И., Харченко В. Г.; – № 93045743/15; заявл. 24.09.1993; опубл. 10.01.1996. – 12 с. // Изобретения (заявки и патенты). 1996. Бюл. № 1 (II ч.). С. 161.
7. Пат. 2171110 Российская Федерация, МПК 7 А 61 К 33/04. Средство для лечения и профилактики инфекционных заболеваний и отравлений животных и птиц, повышающее их продуктивность и сохранность / Древко Б. И., Древко Р. И., Антипов В. А., Чернуха Б. А., Яковлев А. Н.; – № 99111064/13; заявл. 26.05.1999; опубл. 27.07.2001. – 16 с. // Изобретения. Полезные модели. 2001. Бюл. № 21 (II ч.). С. 219.
8. Хохлова Е. А., Качала В. В., Анаников В. П. Природа наблюдаемого снижения селективности и эффект микроволнового облучения при конверсии углеводов в 5-гидроксиметилфурфурол // Изв. АН. Сер. хим. 2013. № 3. С. 829–834.
9. Ananikov V. P., Khokhlova E. A., Egorov M. P., Sakharov A. M., Zlotin S. G., Kucherov A. V., Kustov L. M., Gening M. L., Nifantiev N. E. Organic and Hybrid Molecular Systems // Mendeleev Communications. 2015. Vol. 25, № 2. P. 75–82.
10. Каушарова В. П., Хохлова Е. А., Галкин К. И., Чернышёв В. М., Анаников В. П. Однореакторный метод получения 2,5-диформилфурана – перспективного синтона органических материалов при конверсии биомассы // Изв. АН. Сер. хим. 2015. № 5. С. 1069–1073.
11. Комаров С., Лазукина Т. Пластик из дерева // Химия и жизнь – XXI век. 2013. № 6. С. 10.
12. Kulkarni R. K. Mannitol Metabolism in *Lentinus edodes*, the Shiitake Mushroom // Appl. Environ. Microbiol. 1990. Vol. 56, № 1. P. 250–253.
13. Феофилова Е. П., Терёшина В. М., Горнова И. Б. Изменения в углеводном составе клеток грибов в связи с адаптацией к температурному стрессу // Микробиология. 1994. Т. 63, № 5. С. 792–798.
14. Ruijter G. J., Bax M., Patel H., Flitter S. J., van de Vondervoort P. J., de Vries R. P., Visser J. Mannitol Is Required for Stress Tolerance in *Aspergillus niger* Conidiospores // Eukaryot. Cell. 2003. Vol. 2, № 4. P. 690–698.
15. Биохимия. Краткий курс с упражнениями и задачами / Н. П. Волкова, Н. Д. Воспелникова, С. А. Силаева, В. А. Голенченко, Г. В. Рубцова, Н. А. Павлова, Л. В. Авдеева, А. Е. Губарева, Т. Л. Алейникова, С. А. Воробьёва, Л. Е. Андрианова, С. Н. Силуянова, С. А. Лесничук, Е. В. Осипов, Н. В. Лихачёва, О. В. Корлякова, Е. Г. Зезеров, Т. А. Титова; под ред. Е. С. Северина, А. Я. Николаева. М. : ГЭОТАР-Медиа, 2005. 448 с. (XXI век).
16. Алейникова Т. Л., Авдеева Л. В., Андрианова Л. Е., Белушкина Н. Н., Волкова Н. П., Воробьева С. А., Голенченко В. А., Губарева А. Е., Корлякова О. В., Лихачева Н. В., Павлова Н. А., Рубцова Г. В., Силаева С. А., Силуянова С. Н., Титова Т. А. Биохимия / под ред. Е. С. Северина. М. : ГЭОТАР-Медиа, 2006. 784 с.
17. Sharma V. K., Choi J., Sharma N., Choi M., Seo S.-Y. In vitro Anti-Tyrosinase Activity of 5-(Hydroxymethyl)-2-furfural Isolated from *Dictyophora indusiata* // Phytotherapy Research. 2004. Vol. 18, № 10. P. 841–844.
18. Bentley R. From Miso, Sake and Shoyu to Cosmetics: A Century of Science for Kojic Acid // Nat. Prod. Rep. 2006. Vol. 23, № 6. P. 1046–1062.



19. Казыцына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектрологии в органической химии. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1979. 240 с.
20. Панкратов А. Н., Остроумов И. Г. Установление строения молекул физическими методами. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1995. 132 с.
21. Пентин Ю. А., Вилков Л. В. Физические методы исследования в химии. М.: Мир, 2006. 684 с.
22. Лебедев А. Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. 493 с.
23. Ткачук Ю. В., Морозик Ю. И., Дудкин А. В. Общая схема фрагментации монофункциональных органических соединений в условиях электронной ионизации // Журн. общ. химии. 2015. Т. 85, вып. 3. С. 390–402.
24. Днепровский А. С., Темникова Т. И. Теоретические основы органической химии. Строение, реакционная способность и механизмы реакций органических соединений. Л.: Химия. Ленингр. отд-ние, 1991. 560 с.
25. Способ получения 1,4-бутандиола: пат. Российской Федерации. URL: <http://ru-patent.info/21/15-19/2119905.html>.
26. Способ получения γ -бутиролактона: пат. Российской Федерации. URL: <http://ru-patent.info/21/35-39/2138491.html>.
27. Кобычев В. Б., Павлова Н. В. Исследование механизма миграции двойной связи в аллильной системе с участием гидроксид-иона. 1. Газовая фаза и модель Борна – Онзагера // Журн. структур. химии. 2004. Т. 45, № 1. С. 13–21.
28. Кобычев В. Б. Исследование механизма миграции двойной связи в аллильной системе с участием гидроксид-иона. 2. Модели поляризуемого диэлектрика (PCM) // Журн. структур. химии. 2004. Т. 45, № 1. С. 22–30.
29. Охлобыстин О. Ю. Перенос электрона в органических реакциях / отв. ред. Ю. А. Жданов. Ростов н/Д: Изд-во Ростов. ун-та, 1974. 120 с.
30. Охлобыстин О. Ю., Берберова Н. Т. О «переносе» гидрид-иона в органических реакциях // Журн. орган. химии. 1981. Т. 17, вып. 4. С. 888–891.
31. Кашин А. Н. По поводу статьи О. Ю. Охлобыстина и Н. Т. Берберовой о «переносе» гидрид-иона в органических реакциях // Журн. орган. химии. 1981. Т. 17, вып. 4. С. 891–893.
32. Pankratov A. N., Drevko B. I. An Approach to Quantum Chemical Consideration of the «Hydride» Transfer Reactions // J. Serb. Chem. Soc. 2004. Vol. 69, № 6. P. 431–439.
33. Панкратов А. Н., Древкин Б. И. Квантово-химическое изучение «гидридной» подвижности в молекулах халькогенопиранов // Химия гетероцикл. соедин. 2005. № 9. С. 1305–1311.
34. Матерн А. И., Чарушин В. Н., Чупахин О. Н. Прогресс в исследовании окисления дигидропиридинов и их аналогов // Успехи химии. 2007. Т. 76, № 1. С. 27–45.
35. Осипов О. А., Минкин В. И., Гарновский А. Д. Справочник по дипольным моментам. М.: Высшая школа, 1971. 416 с.
36. Reed A. E., Curtiss L. A., Weinhold F. Intermolecular Interactions from a Natural Bond Orbital, Donor-Acceptor Viewpoint // Chem. Rev. 1988. Vol. 88, № 6. P. 899–926.
37. Немухин А. В., Вейнхольд Ф. Концепция Льюиса в современной квантовой химии // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева). 1994. Т. 38, № 6. С. 5–11.
38. Weinhold F., Landis C. R. Valency and Bonding: A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2005. 760 p.
39. Bader R. F. W. Atoms in Molecules // Acc. Chem. Res. 1985. Vol. 18, № 1. P. 9–15.
40. Bader R. F. W. The Quantum Mechanical Basis of Conceptual Chemistry // Monatsh. Chem. 1985. Bd. 136. № 6. S. 819–854.
41. Бейдер Р. Теория молекулярной структуры // Химические приложения топологии и теории графов / ред. Р. Кинг; пер. с англ. М. Н. Глуховцева; под ред. Ю. А. Жданова. М.: Мир, 1987. С. 54–71 (Bader R. F. W. A Theory of Molecular Structure // Chemical Applications of Topology and Graph Theory: A Collection of Papers from a Symposium Held at the University of Georgia, Athens, Georgia, USA, 18–22 April, 1983 / ed. by R. B. King. Amsterdam; Oxford; N.Y.; Tokyo: Elsevier Science Ltd, 1983. P. 40–56 (Studies in Physical and Theoretical Chemistry 28)).
42. Bader R. F. W. From Schrödinger to Atoms in Molecules // Pure and Applied Chemistry. 1988. Vol. 60, № 2. P. 145–155.
43. Bader R. F. W. A Quantum Theory of Molecular Structure and Its Applications // Chemical Reviews. 1991. Vol. 91, № 5. P. 893–928.
44. Bader R. F. W., Popelier P. L. A., Keith T. A. Die Theoretische Definition einer funktionellen Gruppe und das Paradigma des Molekülorbitals // Angew. Chem. 1994. Bd. 106, № 6. S. 647–659.
45. Popelier P. L. A. Atoms in Molecules: An Introduction. L.: Prentice Hall, 2000. 184 p.
46. Бейдер Р. Атомы в молекулах: Квантовая теория / пер. с англ. Е. С. Апостоловой, М. Ф. Боброва, К. Ю. Супоницкого, К. А. Лысенко, И. И. Воронцова; под ред. М. Ю. Антипина, В. Г. Цирельсона. М.: Мир, 2001. 532 с. (Bader R. F. W. Atoms in Molecules: A Quantum Theory. N.Y.: Oxford University Press, 1994. 458 p. (The International Series of Monographs on Chemistry. No. 22)).
47. Mohallem J. R. Molecular Structure and Bader's Theory // Theor. Chem. Acc.: Theory, Computation, and Modeling (Theor. Chim. Acta). 2002. Vol. 107, № 6. P. 372–374.
48. Bader R. F. W. Everyman's Derivation of the Theory of Atoms in Molecules // J. Phys. Chem. A. 2007. Vol. 111, № 32. P. 7966–7972.
49. Чарыков А. К. Математическая обработка результатов химического анализа. Методы обнаружения и оценки ошибок. Л.: Химия. Ленингр. отд-ние, 1984. 168 с.
50. Панкратов А. Н. Кислоты и основания в химии. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2006. 196 с.