НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

УДК 541.14

# ФОТОХИМИЧЕСКАЯ И ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ КАТИОН-РАДИКАЛОВ 1,4-ТИОКСАНА И ТИОМОРФОЛИНА В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ФРЕОНАХ: КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ

**Ксения Семеновна Ксенофонтова[1, 2], Иван Дмитриевич Сорокин[1], Михаил Яковлевич Мельников[1]**

[1] Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
[2] Технион – Израильский технологический институт, 3200003, Технион-Сити, Хайфа, Израиль

**Автор, ответственный за переписку:** Иван Дмитриевич Сорокин, sorokinid@my.msu.ru

**Аннотация.** Расчетное исследование шестичленных катион-радикалов 1,4-тиоксана и тиоморфолина методом функционала плотности (DFT, TD DFT) показывает, что относительно высокая термодинамическая стабильность конформации «кресло» и асимметричность распределения спиновой и зарядовой плотности могут объяснять отсутствие термических (до температуры плавления матрицы) и фотохимических (в видимой области) превращений для этих частиц – в отличие от родственных КР 1,4-дитиана и 1,4-диоксана. Экспериментальные данные подтверждают стабилизацию вышеуказанных частиц в низкотемпературных фреоновых матрицах в конформации «кресло» и отсутствие термических или фотохимических превращений в диапазоне температур 77–135 К.

**Ключевые слова:** катион-радикалы, ЭПР, фотохимия, метод функционала плотности, 1,4-тиоксан, тиоморфолин, матричная стабилизация, конформационная стабильность

DOI: 10.55959/MSU0579-9384-2-2026-67-6-466-472

**Финансирование.** Работа выполнена в рамках государственного задания по теме «Кинетика и механизм фотохимических, криохимических и каталитических процессов и создание новых материалов и технологий на базе молекулярно-организованных систем» АААА-А21-121011590090-7, с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета (спектрометр ЭПР Bruker EMX 500 Plus) и мощностей Суперкомпьютерного центра МГУ имени М.В. Ломоносова.

**Для цитирования:** Ксенофонтова К.С., Сорокин И.Д., Мельников М.Я. Фотохимическая и термическая стабильность катион-радикалов 1,4-тиоксана и тиоморфолина в низкотемпературных фреонах: квантово-химическое обоснование // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2026. Т. 67. № 6. С. 466–472.

© Ксенофонтова К.С., Сорокин И.Д., Мельников М.Я., 2026

ORIGINAL ARTICLE

# PHOTOCHEMICAL AND THERMAL STABILITY OF 1,4-THIOXANE AND THIOMORPHOLINE RADICAL CATIONS IN LOW-TEMPERATURE FREONS: A QUANTUM-CHEMICAL RATIONALE

**Ksenia S. Ksenofontova[1, 2], Ivan D. Sorokin[1], Mikhail Ya. Melnikov[1]**

[1] Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia;
[2] Technion – Israel Institute of Technology, 3200003, Technion City, Haifa, Israel

**Corresponding author:** Ivan D. Sorokin,' sorokinid@my.msu.ru

**Abstract.** A computational study of six-membered radical cations of 1,4-thioxane and thiomorpholine using density functional theory methods (DFT and TD DFT) shows that the relatively high thermodynamic stability of the "chair" conformation and the asymmetric distribution of spin and charge density may explain the absence of thermal transformations up to the matrix melting temperature and photochemical transformations in the visible region for these species, in contrast to the related radical cations of 1,4-dithiane and 1,4-dioxane. The experimental data confirm the stabilization of the aforementioned species in low-temperature freon matrices in the "chair" conformation and the absence of thermal or photochemical transformations in the temperature range of 77–135 K.

**Keywords:** radical cations, EPR, photochemistry, DFT, 1,4-thioxane, thiomorpholine, matrix stabilization, conformational stability

**Financial Support.** This work was carried out as part of the state assignment titled "Kinetics and Mechanism of Photochemical, Cryochemical, and Catalytic Processes and the Development of New Materials and Technologies Based on Molecularly Organized Systems" AAAA-A21-121011590090-7, using equipment purchased with funds acquired within the Moscow University Development Program, namely a Bruker "EMX 500 Plus" EPR spectrometer, and the computational resources of the Supercomputing Center at Lomonosov Moscow State University.

**For citation:** Ksenofontova K.S., Sorokin I.D., Melnikov M.Ya. Photochemical and thermal stability of 1,4-thioxane and thiomorpholine radical cations in low-temperature freons: a quantum chemical rationale // Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 2. Chemistry. 2026. T. 67. № 6. S. 466–472.

Катион-радикалы (КР) выступают в качестве интермедиатов в химии высоких энергий (включая астрохимию), электрохимии и многих других окислительно-восстановительных процессах. Реакционная способность подобных частиц не сводится к совокупности механизмов, реализующихся для катионов или радикалов, в связи с чем предсказание возможных путей превращения катион-радикалов становится отдельной задачей химической кинетики. В целях выявления механизмов различных процессов и дальнейшего направленного влияния на них удобно изучать строение, термические и фотохимические превращения модельных катион-радикальных систем. Большой интерес для изучения в рамках метода фреоновых матриц представляют КР шестичленных 1,4-гетероциклических соединений с атомами O, N, S: 1,4-диоксан (с гетероатомами O, O в 1,4-положениях в цикле), 1,4-дитиан (S, S), пиперазин (NH, NH), 1,4-тиоксан (O, S), морфолин (O, NH), тиоморфолин (S, NH). За счет их строения, а именно взаимного 1,4-положения гетероатомов в цикле, становится возможным исследовать непосредственное влияния делокализации спиновой и зарядовой плотности, а также внутримолекулярных взаимодействий гетероатомов на конформационный набор и реакционную способность подобных КР.

Среди перечисленных частиц выделяется КР 1,4-дитиана, превращения которого характеризуются следующим механизмом [1]: КР 1,4-дитиана в конформации «ванна» при облучении светом с длиной волны $\lambda = 600$ нм изомеризуются с образованием КР в конформации

«твист-ванна», которые затем изомеризуются термически уже при 77 K (продукт – КР в конформации «ванна», стабильность которого связывают с образованием так называемой «трехэлектронной» связи S–S). В литературе [2] также описаны фотохимические реакции КР 1,4-диоксана, который при облучении светом с длиной волны $\lambda = 436$ или $\lambda = 365$ нм подвергается фотоиндуцированному депротонированию с образованием 1,4-диоксан-2-ильного радикала. В то время как фотохимические и термические превращения КР 1,4-дитиана и КР 1,4-диоксана изучались довольно подробно, экспериментальные и расчетные данные о поведении серосодержащих КР тиоморфолина и КР 1,4-тиоксана остаются фрагментарными, как и достоверные представления о конформационных наборах для этих двух КР.

Основной целью проведенного исследования стало квантово-химическое иизучение строения, свойств и реакционной способности КР 1,4-тиоксана и КР тиоморфолина методами функционала плотности (DFT) и время-разрешенного функционала плотности (TD DFT), а также экспериментальная проверка предсказанных в расчетах данных методами низкотемпературной спектроскопии (ЭПР, УФ/Вид).

Фреон $CF_3CCl_3$ (фреон-113a/1,1,1-трихлортрифторэтан) синтезирован из $CF_2ClCFCl_2$ 99% фирмы Aldrich. В качестве субстратов использовали: тиоморфолин (чистота 98%, фирма Aldrich, 1,4-тиоксан (чистота >98%, фирма Lancaster). Хранение реактивов осуществляли при температуре ~278 K. В работе использовали стандартные методики приготовления образцов, их облучения, регистрации спектров ЭПР и оптического поглощения, а также проведения фотохимического эксперимента [3]. Для регистрации спектров ЭПР при температуре 77 K использовали спектрометр фирмы Varian E-3, регистрацию спектров ЭПР также проводили на спектрометре Bruker EMXplus-10/12 PX. Моделирование спектров ЭПР проводили с использованием программного пакета ESRCom.

Квантово-химические расчеты выполнены неограниченным методом теории функционала плотности (DFT) с использованием программного пакета ORCA 5.0.4 [4]. Для поиска оптимальных функционала и базиса была проведена серия квантово-химических расчетов для КР 1,4-диоксана в целях сравнения результатов с экспериментальными данными. КР 1,4-диоксана был выбран модельным объектом как наиболее изученный среди КР 1,4-гетероциклических соединений с атомами O, N, S. Проведена оптимизация геометрических параметров КР в состояниях «кресло» и «ванна» с функционалами B3LYP, PBE0, PW91, BHANDHLYP в базисах 6-31G, def2-SVP, def2-TZVP в разных комбинациях. Проведенная серия расчетов показала, что для оптимизации геометрии состояний КР 1,4-гетероциклических соединений методом DFT предпочтительно приближение UKS/B3LYP/def2-TZVP, которому во всех случаях соответствует наименьшее значение энергии (single point energy). Расчет магнитно-резонансных параметров показал близкие значения констант СТВ для конформации «кресло» КР 1,4-диоксана вне зависимости от метода. Однако среди использованных базисов только aug-cc-pVTZ-J содержит встроенные функции, описывающие атом S, поэтому для этого и последующих расчетов магнитно-резонансных параметров был использован метод UKS/B3LYP/aug-cc-pVTZ-J.

Таким образом, оптимизацию геометрических параметров КР осуществляли с помощью функционала B3LYP в базисе def2-TZVP [5], для всех состояний проводили расчет значений частот нормальных колебаний. Размещение найденных состояний на одной ППЭ подтверждали методом IRC (внутренняя координата реакции). Параметры спин-гамильтониана для состояний вычисляли неограниченным методом DFT с функционалом B3LYP в базисе aug-cc-pVTZ-J. Расчет характеристик электронных переходов проводили с помощью метода время-разрешенной теории функционала плотности (TD DFT) с функционалом B3LYP в базисе def2-TZVP. Для расчета положений максимумов поглощения вводили поправочный коэффициент, равный $\lambda_{макс.}$ (КР 1,4-диоксана, лит. [2]) / $\lambda_{макс.}$ (КР 1,4-диоксана, TD DFT) и незначительно отличающийся от соответствующего коэффициента в искомой области энергетической шкалы. Учет влияния растворителя проводили в приближении континуальной модели COSMO [6], где в качестве растворителя был выбран хлороформ, обладающий сравнимыми с $CF_3CCl_3$ физико-химическими свойствами (в первую очередь, диэлектрической проницаемостью, при стандартных условиях составляющей 4,8 для хлороформа и ~2,7 для искомого фреона).

По результатам квантово-химических расчетов для КР 1,4-тиоксана, как и для КР тиоморфолина, были обнаружены и оптимизированы четыре состояния на ППЭ: «кресло», «полукресло»,

«твист-ванна» и «ванна», где состояния «полукресло» и «ванна» – переходные, что дополнительно подтверждалось обнаружением мнимых частот колебаний для этих конфигураций. Модифицированная энергетическая диаграмма для КР 1,4-тиоксана и тиоморфолина (рис. 1) показывает, что самой низкой расчетной энергией при фиксированной геометрии (она же single point energy) для обеих частиц обладает конформация «кресло», в связи с чем энергии конформаций «кресло» для удобства сравнения были приведены к нулевым значениям. Разница в энергиях состояний «полукресло» и «твист-ванна» для КР 1,4-тиоксана и тиоморфолина оказалась равной приблизительно 7 и 1 кДж/моль соответственно. Отметим, что энергия теплового кванта при 77 К стремится к 1 кДж/моль, что свидетельствует о возможности преодоления этого барьера для колебательно возбужденной частицы в превращении «твист-ванна» – «кресло». Это соответствует экспериментальным данным для КР 1,4-тиоксана и тиоморфолина, в чьих спектрах наблюдали КР в конформации «кресло», для которых отсутствовали термические превращения вплоть до ~135 К.

В обеих конформациях КР 1,4-тиоксана спиновая и зарядовая плотность по Малликену локализована на атоме серы. При замене атома кислорода на атом азота (КР 1,4-тиоксана – КР тиоморфолина) спиновая и зарядовая плотности, локализованные на атоме серы, уменьшаются. Изменения в спиновой и зарядовой плотности при переходе от конформации «кресло» к конформации «твист-ванна» незначительны для КР 1,4-тиоксана, в то время как для КР тиоморфолина эти изменения оказываются более существенными для обеих характеристик: для атома серы значения спиновой и зарядовой плотности падают на ~0,20 и ~0,30, а для атома азота значения спиновой и зарядовой плотности растут на ~0,12 и ~0,31 соответственно. Таким образом, несмотря на сходную природу различных состояний для исследованных катион-радикальных систем, изоэлектронная атомам O и S группа NH вносит более заметные изменения в распределение спиновой и зарядовой плотности в устойчивых конформациях. Это может быть обусловлено как наличием дополнительного ядра $^{1}$H, так и парамагнитной природой ядра $^{14}$N, проявляющейся в спектрах ЭПР. Ни в квантово-химических расчетах, ни в эксперименте для исследованных катион-радикальных частиц не удалось обнаружить признаков образования аналогов трехэлектронной связи гетероатом-гетероатом, существование которой убедительно показано для конформаций «твист-ванна» в случае КР 1,4-дитиана [7]. Это подтверждает специфичность подобного взаимодействия для

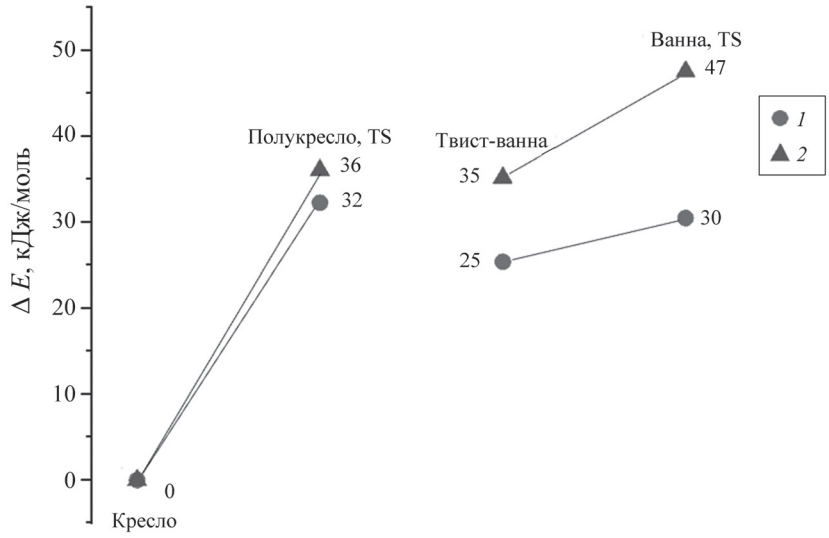



Рис. 1. Энергетическая (single point energy) диаграмма найденных в расчетах (UKS/B3LYP/def2-TZVP) возможных состояний для КР 1,4-тиоксана (*1*) и КР тиоморфолина (*2*). Энергия наиболее стабильных конфигураций приведена к нулю, аббревиатура TS обозначает переходные состояния

случая двух атомов серы, разделенных спейсером из двух метиленовых групп, и может указывать на важность участия 3d-подуровня в образовании молекулярных орбиталей для КР 1,4-дитиана.

Квантово-химические расчеты предсказали экспериментальные магнитно-резонансные параметры с хорошей точностью для КР 1,4-тиоксана и с удовлетворительной – для КР тиоморфолина. Наблюдаемое в этом случае несоответствие может быть связано с влиянием парамагнитного ядра $^{14}N$ на величину расщеплений в спектре ЭПР КР тиоморфолина в условиях низкотемпературной матричной стабилизации. Моделирование спектров ЭПР на основе полностью усредненных расчетных магнитно-резонансных параметров, т.е. в приближении свободного вращения (рис. 2), показало удовлетворительное совпадение с экспериментальными спектрами как для КР 1,4-тиоксана, так и для КР тиоморфолина: наибольшие различия связаны с воспроизведением ширины линий в спектрах и относительной интенсивности различных компонент. Более тонкий учет анизотропии СТВ при моделировании экспериментальных спектров, зарегистрированных при низких значениях температуры, вероятно, мог бы нивелировать часть этих неточностей, однако в случае экспериментальных спектров ЭПР КР 1,4-гетероциклических соединений это сопряжено с алгоритмическими сложностями, приводящими к «сглаживанию» спектра при увеличении числа варьируемых параметров.

В таблице представлены расчетные характеристики максимумов электронных переходов для КР 1,4-тиоксана и тиоморфолина. При переходе от КР 1,4-тиоксана к КР тиоморфолина в конформации «кресло» увеличивается значение длины волны максимума электронного перехода, а в более длинноволновой области появляется максимум, вероятно, соответствующий $n\pi^*$-переходу, а не большему по энергии $\pi\pi^*$-переходу. Зарегистрировать эти длинноволновые переходы в экспериментальных спектрах поглощений не удалось из-за экспериментальных ограничений: регистрация спектров поглощения в области >800 нм осложняется за счет поглощения матричных фреоновых центров и светорассеяния. В связи с этим для КР 1,4-тиоксана и тиоморфолина удалось наблюдать только малоинтенсивное поглощение в области ~475 и ~470 нм соответственно, что не позволило дать точную оценку мольным коэффициентам поглощения для этих полос.

Расчетные квантово-химические положения электронных переходов в КР 1,4-тиоксана и тиоморфолина, как и ожидалось, оказались занижены из-за особенностей метода TD DFT (в частности, в применении его к матрично-стабилизированным КР), однако после учета

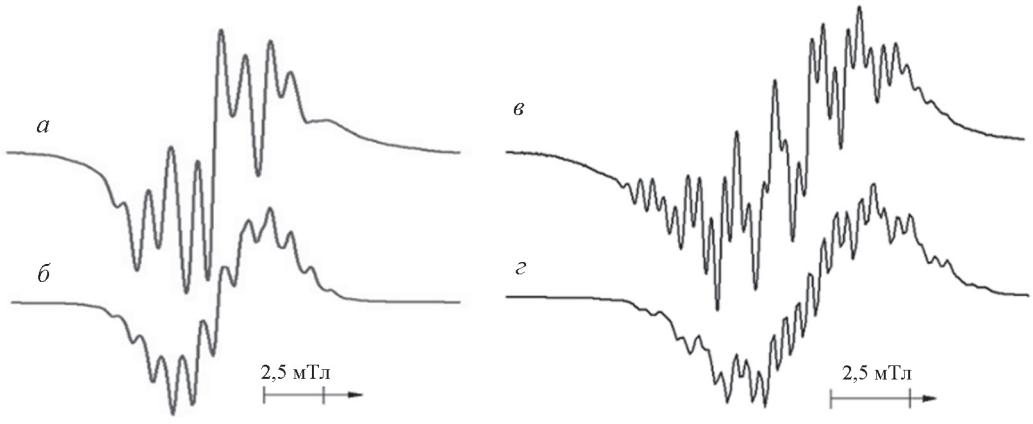



Рис. 2. Сравнение низкотемпературных экспериментальных и модельных спектров ЭПР КР 1,4-тиоксана и тиоморфолина: *а* – экспериментальный спектр КР 1,4-тиоксана в фреоне $CF_3CCl_3$ при 135 К; *б* – моделирование спектра КР 1,4-тиоксана, «кресло», с усреднением по всем $^1H$, *в* – экспериментальный спектр КР тиоморфолина в фреоне $CF_3CCl_3$ при 135 К; *г* – моделирование спектра КР тиоморфолина, «кресло», с усреднением по всем $^1H$

**Расчетные и экспериментальные характеристики электронных переходов КР 1,4-тиоксана и тиоморфолина после процедуры нормировки**

| Катион-радикал | Кресло | | Твист-ванна | | $\lambda_{макс.}$ (эксп.), нм |
|---|---|---|---|---|---|
| | $\lambda_{макс.}$, нм | $f_{макс.}$ | $\lambda_{макс.}$, нм | $f_{макс.}$ | |
| КР 1,4-тиоксана | 520 | 0,045 | 339 | 0,029 | ~475 |
| | 1118 | 0,045 | | | |
| КР тиоморфолина | 415 | 0,044 | 399 | 0,064 | ~470 |
| | 1087 | 0,095 | | | |

поправочного коэффициента расчетные значения стали удовлетворительно предсказывать область, в которой лежат экспериментальные максимумы поглощения КР. Так, для КР 1,4-тиоксана предсказанное положение максимума поглощения равно ~520 нм, а полученное в эксперименте составляет ~475 нм: это расхождение слишком велико, чтобы достоверно предсказывать положение ранее неизвестных полос поглощения в спектрах УФ/Вид, однако полученные результаты можно использовать для отнесения полос поглощения к конформациям с заметно различающимся устройством молекулярных орбиталей.

В низкотемпературном (77 К) эксперименте для КР 1,4-тиоксана и тиоморфолина не удалось наблюдать фотохимических или термических реакций: изменения в спектрах ЭПР и оптического поглощения оказались слишком малы, чтобы делать выводы о протекании фотохимических реакций в условиях матричной стабилизации. Квантовые выходы фотохимических реакций КР 1,4-тиоксана и тиоморфолина пренебрежимо малы, что позволяет говорить об отсутствии значимых фотоиндуцированных каналов превращения для этих частиц. Более детальное объяснение полученных наблюдений требует квантово-химического расчета для сечений ППЭ и траекторий движения по ним, а также анализа заселенностей различных КР в возбужденном состоянии, что требует разработки новых подходов оценки достоверности результатов расчетов методом TD DFT, показавшего недостаточную надежность в оценке энергии и эффективности электронных переходов для исследованных систем.

Таким образом, для КР 1,4-тиоксана и тиоморфолина не наблюдались термические (в диапазоне 77–135 К, до температуры плавления матрицы) и фотохимические (в видимой области) превращения, в то время как в литературе известны и фотохимические, и термические превращения для КР 1,4-дитиана и 1,4-диоксана. Родственный катион-радикальным частицам 1,4-диоксана и 1,4-дитиана КР 1,4-тиоксана, как ожидалось, должен был бы вступать в фотохимические и термические реакции – однако это не подтверждается в эксперименте. Замена гетероатома в КР 1,4-дитиана на изоэлектронную атомам O и S группу NH (см. КР тиоморфолина) также приводит к исчезновению термических и фотохимических реакций. На основании полученных экспериментальных и расчетных квантово-химических данных можно предположить, что асимметричность распределения спиновой и зарядовой плотности и возрастающая термодинамическая стабильность КР в конформации «кресло» негативно влияют на реакционную способность КР 1,4-гетероциклических соединений с атомами O, N, S в случае как термических, так и фотохимических реакций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sorokin I.D., Gromov O.I., Pergushov V.I., Melnikov M.Ya. // High Energy Chem. 2016, 50 (5), 362–367 (10.1134/S0018143916050155).
2. Mel'nikov M.Ya., Belokon' E.A., Belevskii V.N., Kalugina A.D., Mel'nikova O.L., Pergushov V.I., Egorov M.P. // Moscow Univ. Chem. Bull. 2008, 63 (3), 153–161 (10.3103/S0027131408030036).
3. Melnikov M.Ya., Sorokin I.D., Gromov O.I., Pergushov V.I., Pomogailo D.A. // Moscow Univ. Chem. Bull. 2021, 76 (1), 1–13 (10.3103/S0027131421010089).
4. Neese F., Wennmohs F., Becker U., Riplinger C. // J. Chemical Physics. 2020, 152 (22), 224108 (10.1063/5.0004608).
5. Weigend F., Ahlrichs R. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2005, 7 (18), 3297 (10.1039/B508541A).

6. Sinnecker S., Rajendran A., Klamt A., Diedenhofen M., Neese F. // J. Phys. Chem. A. 2006, 110 (6), 2235–2245 (10.1021/jp056016z).

7. Asmus K.D., Bahnemann D., Bonifačić M., Gillis H.A. // Faraday Discussions of the Chemical Society 2000, 63, 213–225.

**Информация об авторах**

Ксения Семёновна Ксенофонтова – аспирант группы коррозии и прикладной электрохимии факультета материаловедения и инженерии Техниона – Израильского технологического института (kseniia.k@campus.technion.ac.il, ORCID: 0000-0002-2801-1241).

Иван Дмитриевич Сорокин – доцент кафедры химической кинетики химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, канд. хим. наук (sorokinid@my.msu.ru, ORCID: 0000-0002-3362-531X).

Михаил Яковлевич Мельников – зав. кафедрой химической кинетики химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, профессор, докт. хим. наук (melnikov46@mail.ru, ORCID: 0000-0002-9712-8929).

**Вклад авторов**

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

**Конфликт интересов**

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

**Соблюдение этических стандартов**

В данной работе отсутствуют исследования человека и животных.

Статья поступила в редакцию 12.07.2026;
одобрена после рецензирования 16.08.2026;
принята к публикации 09.09.2026.