

УДК 547.734

Кут Д.Ж., PhD., с.н.с.,  0000-0003-0338-3628;
Кривов'яз А.О., к.х.н., доц.  0000-0001-5615-5288;
Погодін А.І., к.х.н., доц.  0000-0002-2430-3220;
Кут М.М., к.х.н., доц.,  0000-0002-0015-8356.

ОЦІНКА ВЕЛИЧИНИ ЕНЕРГІЇ ШИРИНИ ЗАБОРОНЕНОЇ ЗОНИ НА ПРИКЛАДІ ХЛОРИДУ 2-((ДИХЛОРО(4- МЕТОКСИФЕНІЛ)- λ^4 -ТЕЛАНІЛ)МЕТИЛ)-5-ОКСО-8- (ТРИФЛУОРОМЕТИЛ)-2,3-ДИГІДРО-5H-ТІАЗОЛО[2,3- b]ХІНАЗОЛІН-10-ІО

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46;
e-mail: mykola.kut@uzhnu.edu.ua

У роботі досліджено оптичні властивості органічного матеріалу на основі тіазоло[2,3-b]хіназоліну в розчині ацетонітрилу та плівці з використанням УФ-спектроскопії. Визначено енергію ширини забороненої зони (E_{gap}) для хлориду 2-((дихлоро(4-метоксифеніл)- λ^4 -теланіл)метил)-5-оксо-8-(трифлуорометил)-2,3-дигідро-5H-тіазоло[2,3-b]хіназолін-10-ію методом Тауца та проведено квантово-хімічні розрахунки (DFT, B3LYP/TZVP) для порівняння з експериментальними даними. Показано, що сполуці даного класу характерні прямі дозволені енергетичні переходи. Встановлено, що значення енергії ширини забороненої зони для розчину складає – 4.21 еВ, а для плівки – 3.27 еВ. Розрахункові значення E_{gap} добре узгоджуються з експериментальними (розбіжність в розчині на 13%, в плівці на 5%), що підтверджує гіпотезу про прямий дозволений характер переходів для такого роду сполук. Виявлено вплив сольватації на величину значення енергії ширини забороненої зони у ацетонітрилі. Отримані результати мають важливе значення для прогнозування фотофізичних і фотохімічних властивостей похідних хіназолін-4-ону та їх застосування в оптоелектроніці та органічному матеріалознавстві.

Ключові слова: енергія ширини забороненої зони; метод Тауца; УФ-спектроскопія; DFT-розрахунки; тіазоло[2,3-b]хіназолін; прямі дозволені переходи; оптичні властивості.

Енергія ширини забороненої зони (E_{gap}) є важливою характеристикою електронної структури матеріалів, яка часто визначає їхнє потенційне застосування [1]. На їх основі значень E_{gap} матеріали можна класифікувати на ізолятори, провідники та напівпровідники [1]. У випадку напівпровідників енергія ширини забороненої зони описує кількість енергії, яку необхідно використати для збудження електрона з валентної зони в зону провідності [1]. Точне визначення значень енергії забороненої зони в матеріалах органічної та неорганічної природи має вирішальне значення для прогнозування фотофізичних та фотохімічних властивостей. Для визначення енергії ширини забороненої зони E_{gap} використовуються наступні методи:

фотолюмінесцентна спектроскопія [2], вимірювання фотоструму [3], циклічна вольтамперометрія [4], дифузна відбивна спектроскопія [5] та УФ-спектроскопія [6]. Одним із перших хто запропонував метод оцінки енергії ширини забороненої зони аморфних матеріалів за допомогою спектрів поглинання був Тауц [7]. Метод Тауца базується на співвідношенні між E_{gap} та коефіцієнтом оптичного поглинання α , згідно з рівнянням (1):

$$(\alpha \cdot h\nu)^{1/n} = B(h\nu - E_g) \quad (1),$$

де h – стала Планка, ν – частота фотона, E_{gap} – енергія ширини забороненої зони, B – коефіцієнт пропорційності, n – коефіцієнт, що залежить від типу електронного переходу, тобто $n = 1/2$ для прямого дозволеного

переходу, $n = 3/2$ для прямого забороненого переходу, $n = 2$ для непрямого дозволеного переходу та $n = 3$ для непрямого забороненого переходу [8].

З літературних даних відомо, що для органічних сполук класу діазинів характерні прямі дозволені переходи [9, 10]. Одними з найбільш важливих класів діазинів є сполуки на основі похідних хіназоліну, які входять до складу багатьох синтетичних фармацевтичних препаратів [11], натуральних продуктів [12] та володіють широким спектром фармакологічної активності [13, 14]. Крім фармакологічних властивостей похідні хіназоліну можуть використовуватись в техніці та матеріалознавстві, зокрема в якості каталізаторів [15], компонентів іон-селективних електродів [16], як емісійні матеріали при виготовленні OLED-дисплеїв [17], в сонячних елементах [18], в

світлодіодах [19], як елементи фотоелектричних пристроїв [20], в якості флуоресцентних матеріалів [21], зондів для визначення важких металів [22].

Враховуючи цінні властивості та широку область використання похідних хіназоліну в фармації та матеріалознавстві, а також відсутність відомостей про визначення E_{gap} і її важливість для прогнозування властивостей сполук визначення енергії ширини забороненої зони похідних хіназоліну є актуальним завданням.

В наведеному дослідженні проведено вивчення оптичних властивостей хлориду 2-((дихлоро(4-метоксифеніл)- λ^4 -теланіл)метил)-5-оксо-8-(трифлуорометил)-2,3-дигідро-5H-тіазоло[2,3-*b*]хіназолін-10-ію в розчині та плівці з використанням УФ-спектроскопії видимого світла. Досліджуваний хлорид одержано згідно методики [23] (Схема 1).

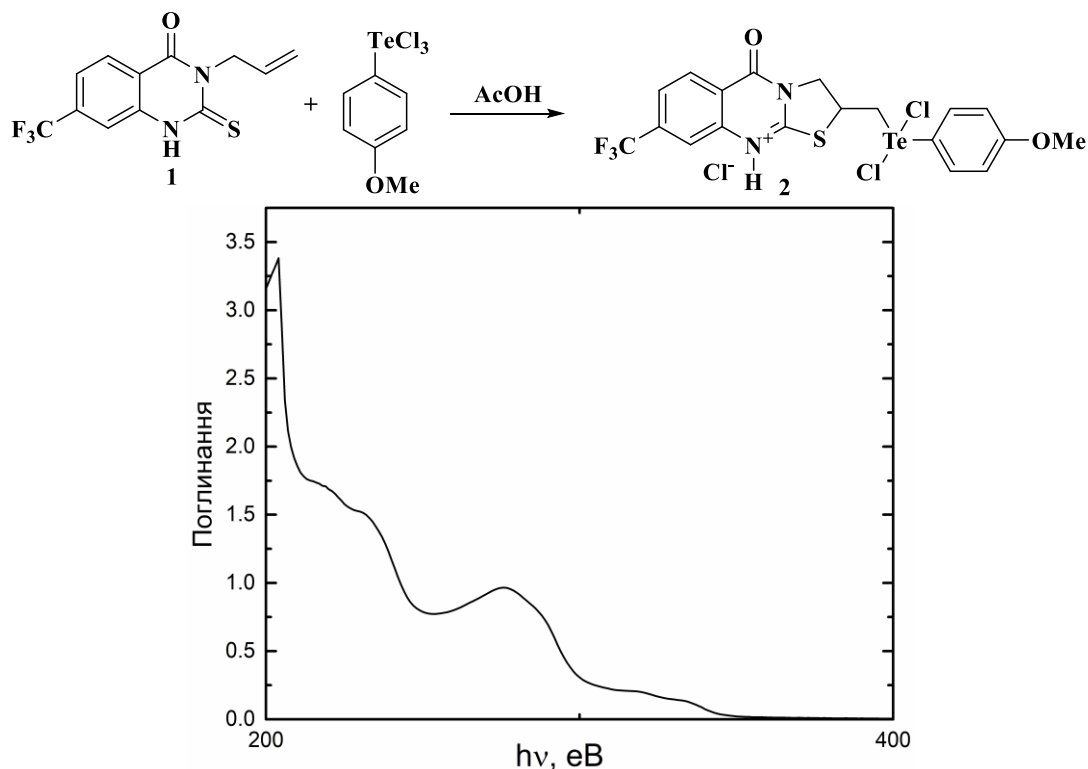


Рис. 1. Спектр поглинання хлориду 2-((дихлоро(4-метоксифеніл)- λ^4 -теланіл)метил)-5-оксо-8-(трифлуорометил)-2,3-дигідро-5H-тіазоло[2,3-*b*]хіназолін-10-ію 2.

Спектри поглинання УФ-візуального діапазону хлориду 2-((дихлоро(4-метоксифеніл)- λ^4 -теланіл)метил)-5-оксо-8-(трифлуорометил)-2,3-дигідро-5H-тіазоло[2,3-*b*]хіназолін-10-ію записано в

спектральній області 190–800 нм у чистому ацетонітрилі у режимі пропускання та поглинання. Вибір розчинника мотивовано тим, що для нього не є характерним оптичне

поглинання в досліджуваному спектральному діапазоні.

З отриманих даних спектру поглинання хлориду 2-((дихлоро(4-метоксифеніл)- λ^4 -теланіл)метил)-5-оксо-8-(трифлуорометил)-2,3-дигідро-5*H*-тіазоло[2,3-*b*]хіназолін-10-ію

розраховано коефіцієнт поглинання α (Рівняння 2):

$$\alpha = 2.203 A/d \quad (2),$$

де d -товщина кювети (1 см), A - оптичне поглинання.

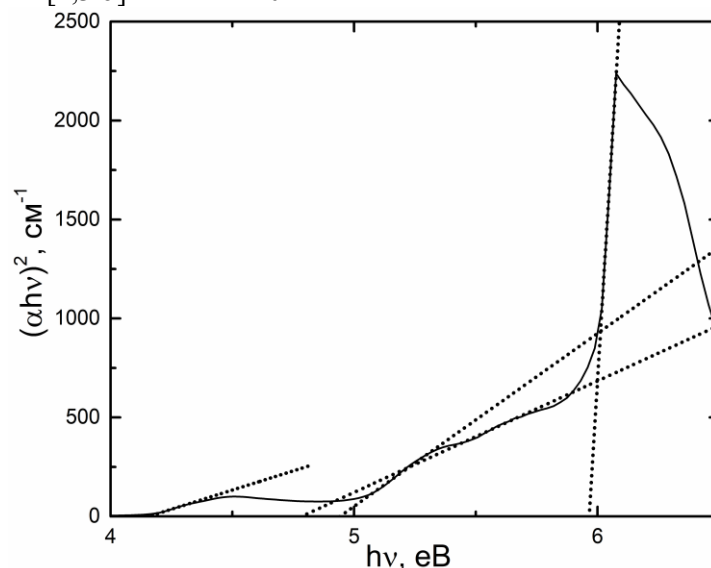


Рис. 2. Графічна залежність Тауца для хлориду 2-((дихлоро(4-метоксифеніл)- λ^4 -теланіл)метил)-5-оксо-8-(трифлуорометил)-2,3-дигідро-5*H*-тіазоло[2,3-*b*]хіназолін-10-ію **2** в розчині ацетонітрилу.

Як зазначено вище для сполук ряду азинів та діазинів характерним є прямий дозволений оптичний перехід [9, 10]. У зв'язку з подібною структурою сполук для встановлення значення енергій, які відповідають різним оптичним переходам ($\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \sigma^*$, charge-transfer (CT)) в тому числі і ширині забороненої зони, у даному дослідженні у рівнянні 1, використано аналогічне значення степеню ($n = 2$).

Таким чином встановлено (рис. 2., табл.1.) що для хлориду **2** характерним є наявність 4 лінійних ділянок. Слід відмітити, що найменш енергетичний оптичний перехід відповідає за край оптичного поглинання, тоді як більш високоенергетичні за міжзонні оптичні переходи, тому розглянемо їх детальніше.

Встановлено, що для сполуки **2** характерний електронний перехід при 5.07 eV, що імовірно відповідає π - π^* переходам в бензеновому ядрі хіназоліну. Перехід при 5.96 eV, імовірно, відповідає електронному переходу з типом переносу заряду, для солі тіазолохіназолінію **2**, а саме між π -залишкових зв'язків та NH^+ . Край

поглинання для хлориду 2-((дихлоро(4-метоксифеніл)- λ^4 -теланіл)метил)-5-оксо-8-(трифлуорометил)-2,3-дигідро-5*H*-тіазоло[2,3-*b*]хіназолін-10-ію **2** знаходиться при 4.21 eV.

Для підтвердження нашого припущення стосовно правильності вибору переходу в рівнянні Тауца проведено DFT розрахунки визначення енергії ширини забороненої зони хлориду **2** в ацетонітрилі. Для розрахунків використано метод B3LYP з базисним набором TZVP. Вибір методу B3LYP базується на літературних даних [24], в яких зазначено хороші результати визначення енергій HOMO та LUMO. За результатами розрахунків одержано значення енергій HOMO та LUMO лінійного тіазолохіназоліну **2**, із яких вираховано енергію ширини забороненої зони E_{gap} (рівняння 3):

$$E_{gap} = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad (3)$$

Результати розрахункових даних показали хорошу валідність експериментальних даних з теоретичними. Для хлориду 2-((дихлоро(4-метоксифеніл)- λ^4 -теланіл)метил)-5-оксо-8-(трифлуорометил)-2,3-дигідро-5*H*-тіазоло[2,3-*b*]хіназолін-10-ію

2 експериментальні та теоретичні значення E_{gap} в розчині відрізняються тільки на 13%.

У зв'язку з можливим впливом розчинника (сольватація), для більш точного визначення значення енергії ширини

забороненої зони E_{gap} , виготовлено плівку з хлориду 2-((дихлоро(4-метоксифеніл)- λ^4 -теланіл)метил)-5-оксо-8-(трифлуорометил)-2,3-дигідро-5*H*-тіазоло[2,3-*b*]хіназолін-10-ію **2** та виміряно її спектр поглинання (Рис. 3).

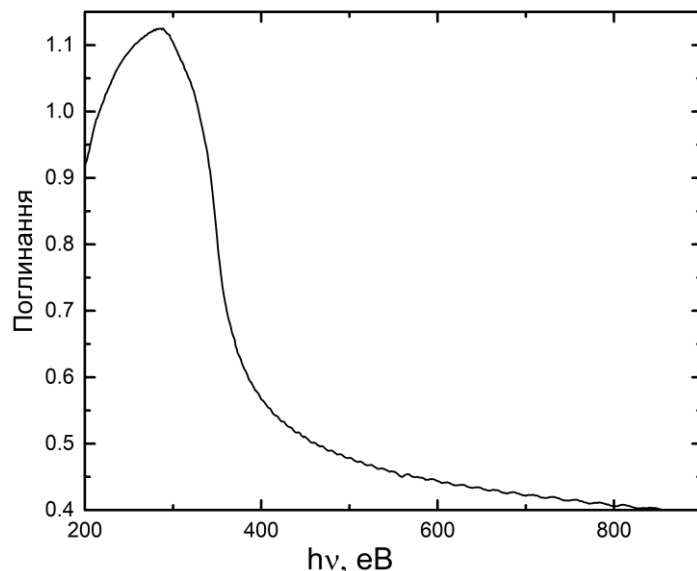


Рис. 3. Спектр поглинання плівки досліджуваного тіазоло[2,3-*b*]хіназоліну **2**.

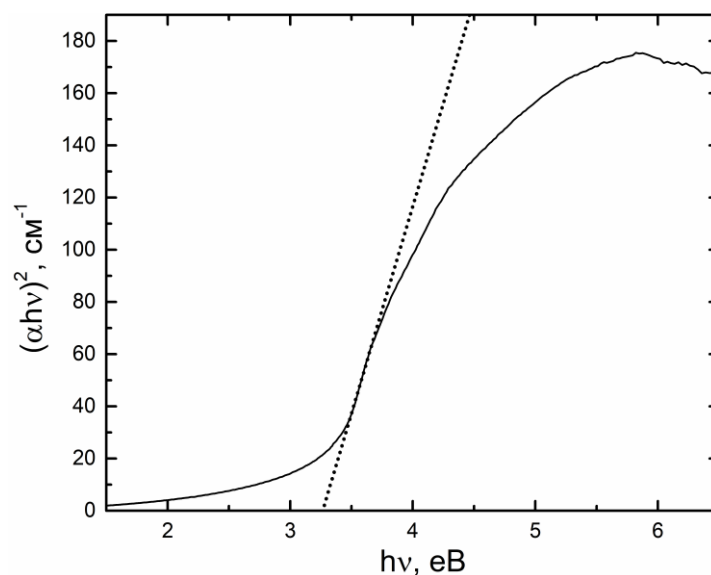


Рис. 4. Графічна залежність Тауца для хлориду 2-((дихлоро(4-метоксифеніл)- λ^4 -теланіл)метил)-5-оксо-8-(трифлуорометил)-2,3-дигідро-5*H*-тіазоло[2,3-*b*]хіназолін-10-ію **2** у вигляді плівки.

Із спектрів пропускання плівки для хлориду **2** визначено значення енергії ширини забороненої зони з використанням методу Тауца (рівняння 1). Дані значення E_{gap} наведено у таблиці 1. Розрахункові значення E_{gap} добре корелює із значеннями E_{gap} , отриманими методом Тауца. Експериментальне та розраховане теоретично

значення E_{gap} плівки для хлориду 2-((дихлоро(4-метоксифеніл)- λ^4 -теланіл)метил)-5-оксо-8-(трифлуорометил)-2,3-дигідро-5*H*-тіазоло[2,3-*b*]хіназолін-10-ію **2** відрізняються на 5%, що підтверджує гіпотезу про те, що сполукам даного класу характерний прямий дозволений перехід. При порівнянні значень енергії ширини

забороненої зони у розчиннику та у плівці встановлено, що значення E_{gap} у випадку плівки має менше значення. Така різниця в

значеннях можливо пов'язана з ефектом сольватації [25], який має місце у випадку досліджуваної сполуки **2** та ацетонітрилу.

Таблиця 1. Дані одержаних значень енергій електронних переходів та енергії ширини забороненої зони E_{gap} для сполуки **2**.

№ зразка	Розчин					Плівка				
	E_{gap} (eV)	E_2 (eV)	E_3 (eV)	E_4 (eV)	E_{gap} теор. (eV)	E_{gap} (eV)	E_2 (eV)	E_3 (eV)	E_4 (eV)	E_{gap} теор. (eV)
2	4.21	4.92	5.07	5.96	3.65	3.27	-	-	-	3.11

Висновки

У проведеному дослідженні встановлено, що хлорид 2-((дихлоро(4-метоксифеніл)- λ^4 -теланіл)метил)-5-оксо-8-(трифлуорометил)-2,3-дигідро-5H-тіазоло[2,3-*b*]хіназолін-10-ію характеризується рядом оптичних переходів ($\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \sigma^*$, charge-transfer), найменш енергетичне значення яких визначають ширину забороненої зони (E_{gap}). Експериментальні дані, отримані методом УФ-спектроскопії та проаналізовані за допомогою рівняння Тауца, добре узгоджуються з результатами теоретичних DFT-розрахунків. Виявлено, що у розчині ацетонітрилу значення E_{gap} хлориду 2-((дихлоро(4-метоксифеніл)- λ^4 -теланіл)метил)-5-оксо-8-(трифлуорометил)-2,3-дигідро-5H-тіазоло[2,3-*b*]хіназолін-10-ію становить 4.21 eV, у плівці це значення менше і складає 3.27 eV. Одержані результати підтвердили, що досліджувані сполуки тіазолохіназолінового ряду відносяться до матеріалів із прямим дозволенным переходом, а відмінності між розчином і плівкою пов'язані з ефектом сольватації. Отримані дані мають важливе значення для прогнозування фотохімічних і фотофізичних властивостей похідних тіазолохіназоліну, а також для їхнього потенційного застосування у фотоелектроніці, світлодіодах та сонячних елементах.

Експериментальна частина

Дослідження хлориду **2** здійснювали методом UV-VIS спектроскопії (UV-1700, спектральний діапазон 190 – 800 нм). 3-Аліл-2-тіоксо-7-(трифлуорометил)хіназолін-4(3H)-он **1** [23].

n-Метоксифенілтелуртрихлорид [26]

Хлорид 2-((дихлоро(4-метоксифеніл)- λ^4 -теланіл)метил)-5-оксо-8-(трифлуорометил)-2,3-дигідро-5H-тіазоло[2,3-*b*]хіназолін-10-ію **2** [23].

Отримання УФ-видимих спектрів

Для сполуки **2** був приготований розчин концентрацією 10^{-3} моль/л в ацетонітрилі спектроскопічної чистоти. Аналізи проводилися на спектрофотометрі UV-1700 методом сканування в діапазоні довжин хвиль 190–800 нм, при цьому нульове значення встановлювали за розчинником. Товщина кювети становила 10 мм.

Виготовлення плівки лінійного тіазолохіназоліну **2**

Для виготовлення плівки використовували розчин (10^{-1} моль/л) досліджуваної сполуки в ацетонітрилі, в який занурювали пластинки з кварцового скла. Пластинки залишали зануреними протягом 30 хвилин. Витриману в розчині сполуки **2** пластинку витягували і сушили на повітрі при кімнатній температурі протягом 1 години.

Квантово-хімічні розрахунки

Квантово-хімічні розрахунки в цій роботі були виконані за допомогою квантово-хімічного пакету ORCA 5.0. [27]. У всіх розрахунках ORCA використовувалася середня чисельна квадратурна сітка 5 і критерій збіжності тісного самоузгодженого поля (SCF). Вхідні структури були підготовлені за допомогою програми Avogadro 1.0.1 [28]. Оптимізація геометрії та розрахунки частоти були виконані за допомогою функціоналу B3LYP [24] та базису def2-TZVP [29]. Апроксимація роздільної здатності (RI-J) [30] у поєднанні з апроксимацією ланцюга сфер (COSX), що дало початок апроксимації RIJCOSX, була

використана для прискорення оптимізації геометрії та розрахунків частоти з незначною втратою точності. Аналіз частот коливань не показує уявних частот, що підтверджує, що всі оптимізовані геометрії були стабільними структурами.

Список використаної літератури

1. Yoshikawa H., Matsunami Y., Nanishi Development and applications of wide bandgap semiconductors, in: K. Takahashi, A. Yoshikawa, A. Sandhu (Eds.), *Wide Bandgap Semiconductors: Fundamental Properties and Modern Photonic and Electronic Devices*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2007, P. 1–24.
2. Basumatary P., Kumari J., Agarwal P. Probing the defects states in MAPbI₃ perovskite thin films through photoluminescence and photoluminescence excitation spectroscopy studies. *Optik*. 2022, 266. 169586. Doi: 10.1016/j.ijleo.2022.169586.
3. Grenadier S.J., Maity A., Li J., Lin J., Jiang H. Effects of unique band structure of h-BN probed by photocurrent excitation spectroscopy. *Appl. Phys. Express*. 2022, 15. 051005. Doi: 10.35848/1882-0786/ac6b83.
4. Eddekkar M., El-Ouaddi H., Labrag A., Bghour M., Soussi A., Zakaria J., Tirbiyine A. DFT-based (HSE06) investigation of band gap engineering: Optoelectronic, mechanical and thermodynamic insights in Cs₂AgBiY₆ (Ydouble bondBr, I) for photovoltaic applications. *Micro and Nanostructures*. 2024, 190. 207840. Doi: 10.1016/j.micrna.2024.207840.
5. Nguyen T.D., Huang C., Tsilomelekis G., Celik F.E. Differential Diffuse Reflectance Spectral Calculation of Crystalline Composition and Bandgap Energy in Metal Oxides Mixtures. *J. Phys. Chem. C*. 2024, 128. 18051–18062. Doi: 10.1021/acs.jpcc.4c03763.
6. Abbo H.S., Lai C.H., Titinchi S.J.J. Substituent and solvent effects on UV-visible absorption spectra of chalcones derivatives: Experimental and computational studies. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*. 2023, 303. 123180. Doi: 10.1016/j.saa.2023.123180.
7. Tauc J., Grigorovici R., Vancu A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *Phys. Status Solidi B*. 1966, 15. 627–637. Doi: 10.1002/pssb.19660150224.
8. Makuła P., Pacia M., Macyk W. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra. *J. Phys. Chem. Lett*. 2018, 9. 6814–6817. Doi: 10.1021/acs.jpclett.8b02892.
9. Ambika V.R., Jayalakshmi D., Narendran K., Athimoolam S., Valan M.F., Kamalarajan P., Ahamed J. I. Growth, structural, spectral, optical and thermal studies of a novel third-order nonlinear optical single crystal: Piperazine-1,4-diium bis(2, 4-dichlorobenzoate). *J. Mol. Struct.* 2021, 1225. 129292. Doi: 10.1016/j.molstruc.2020.129292.
10. Saravanakumar M., Chandrasekaran J., Krishnakumar M., Babu B., Vinitha G., Anis M. Experimental and quantum chemical studies on SHG, Z-scan and optical limiting investigation of 2-amino-5-bromopyridinium trifluoroacetate single crystal for optoelectronic applications. *J. Phys. Chem. Solids*. 2020, 136. 109133. Doi: 10.1016/j.jpcs.2019.109133.
11. Shagufta I.A. An insight into the therapeutic potential of quinazoline derivatives as anticancer agents. *Med. Chem. Commun.* 2017, 8. 871–885. Doi: 10.1039/C7MD00097A.
12. Marshall C.M., Federice J.G., Bell C.N., Cox P.B., Njardarson J.T. An Update on the Nitrogen Heterocycle Compositions and Properties of U.S. FDA-Approved Pharmaceuticals (2013–2023). *J. Med. Chem.* 2024, 67. 11622–11655. Doi: 10.1021/acs.jmedchem.4c01122.
13. Kut D., Kut M., Komarovska-Porokhnyavets O., Kurka M., Onysko M., Lubenets V. Antimicrobial Activity of Halogen-and Chalcogen-Functionalized Thiazoloquinazolines. *Lett. Drug Des. Discov.* 2024, 21. 2490–2496. Doi: 10.2174/1570180820666230726160348.
14. Pantyo V.V., Haleha O.V., Kut D.Z., Kut M.M., Onysko M.Y., Danko E.M., Koval G.M., Pantyo V.I., Haza K.V., Bulyna T.B. The effect of low-intensity laser radiation on the sensitivity of *Staphylococcus aureus* to some halogen-containing azaheterocycles. *Regul. Mech. Biosyst.* 2024, 15. 230–234. Doi: 10.15421/022434.
15. Yu S.-C., Li X., Cheng L., Liu L. Constrution of Quinazoline-Linked Covalent Organic Frameworks via a Multicomponent Reaction for Photocatalysis. *Chem. Eur. J.* 2024, 30. e202400668. Doi: 10.1002/chem.202400668.
16. Shirzadi-Ahodashti M., Ebrahimzadeh M. A., Biparva P. Highly Selective and Sensitive Visual Detection of Fe³⁺ using a Simple Quinazoline-Based Colorimetric Sensor. *J. Fluoresc.* 2025, 35. 7319–7326. Doi: 10.1007/s10895-024-04115-8.
17. Szu F.-E., Chen S.-A., Yu Y.-Y., Lee J.-H., Chiu T.-L., Leung M.-kit. Modification of thermally activated delayed fluorescence emitters comprising fluorinated acridan–quinazoline and spiroacridan–quinazoline moieties for efficient green OLEDs. *J. Mater. Chem. C*. 2024, 12. 15112–15118. Doi: 10.1039/D4TC02592J.
18. Xu B., Li S., Jiao H., Yin J., Liube Z., Zhong W. A two-dimensional quinazoline based covalent organic framework with a suitable direct gap and superior optical absorption for photovoltaic applications. *J. Mater. Chem. A*. 2020, 8. 3865–3871. Doi: 10.1039/C9TA12136F.

19. Li P., Xiang Y., Gong S., Lee W.-K., Huang Y.-H., Wang C.-Y., Yang C., Wu C.-C. Quinazoline-based thermally activated delayed fluorescence emitters for high-performance organic light-emitting diodes with external quantum efficiencies about 28%. *J. Mater. Chem. C*. 2021, 9. 12633–12641. Doi: 10.1039/D1TC02633J.
20. Hassan A.U., Sumrra S.H., Mohyuddin A., Imran M. Long range push-pull based NIR switching and photovoltaic optimization as energetic offset novel study design of novel quinazoline anchoring dyes. *Mater. Sci. Eng. B*. 2024, 299. 117050. Doi: 10.1016/j.mseb.2023.117050.
21. Selvam P., Kumar A., Manjappa K.B. Microwave-Assisted Synthesis of Triphenyl Amine-Based Phenyl Quinazolines: Investigation of Photophysical and Fluorescence Switching Behavior. *J. Fluoresc.* 2025. Doi: 10.1007/s10895-025-04249-3.
22. Roja S.S., Sunil P.S., Darussalam M.M., Manoharan V., Prakash J., Kumar R.R. Benzo[4,5]imidazole[2,1-b]quinazoline-1(2H)-one: An efficient fluorescent probe for the selective and sensitive detection of Cu(II) ions. *Spectrochim. Acta - A: Mol. Biomol.* 2025, 333. 125853. Doi: 10.1016/j.saa.2025.125853.
23. Kut D.Zh., Kut M.M., Ostapchuk E.M., Onysko M.Yu., Onys'ko P.P., Lendel V.G. Versatile synthesis of 2-functionalized dihydrothiazolo[2,3-b]quinazolines through regioselective electrophilic intramolecular heterocyclization of 3-alkenyl-2-thioxoquinazolin-4-ones. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* 2024, 199. 675–682. Doi: 10.1080/10426507.2024.2416210.
24. Mohamed A., Visco Jr.D.P., Breimaier K., Bastidas D.M. Effect of Molecular Structure on the B3LYP-Computed HOMO–LUMO Gap: A Structure – Property Relationship Using Atomic Signatures. *ACS Omega*. 2025, 10. 2799–2808. Doi: 10.1021/acsomega.4c08626.
25. Irfan A., Hussien M., Chaudhry A.R., Qayyum M.A., Al-Sehemi A.G., Selvakumari S., Muthu S. Effect of solvent role in electronic properties, band gap, electron injection barrier, charge transport nature, topology studies (ELF, LOL, RDG), and optical properties of azoles for multifunctional applications. *J. Mol. Struct.* 2023, 390. 122956. Doi: 10.1016/j.molliq.2023.122956.
26. Reichel L., Kirschbaum E. Über aromatische Tellurverbindungen. (I. Mitteilung über Organometallverbindungen). *Ann. Chem.* 1936, 523. 211–223. Doi: 10.1002/jlac.19365230113.
27. Neese F. The ORCA program system, Wiley Interdiscip. Rev. *Comput. Mol. Sci.* 2012, 2. 73–78. Doi: 10.1002/wcms.81.
28. Hanwell M., Curtis D., Lonie D., Vandermeersch T., Zurek E., Hutchison G. Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. *Journal of Cheminformatics*. 2012, 4, 17. Doi: 10.1186/1758-2946-4-17.
29. Zhang Q., Guo Y.-X., Long T., Xu L.-Y., Huang Y. Design and performance evaluation of nitrogen-rich bis-six-membered fused ring energetic materials via density functional theory. *J. Mol. Model.* 2025, 31. 225. Doi: 10.1007/s00894-025-06453-1.
30. Neese F. An improvement of the resolution of the identity approximation for the formation of the Coulomb matrix. *J. Comput. Chem.* 2003, 24. 1740–1747. Doi: 10.1002/jcc.10318.

Стаття надійшла до редакції: 30.10.2025 р.

ESTIMATION OF THE BAND GAP ENERGY ON THE EXAMPLE OF THE CHLORIDE OF 2-((DICHLORO(4-METHOXYPHENYL)- λ^4 -TELLANYL)METHYL)-5-OXO-8-(TRIFLUOROMETHYL)-2,3-DIHYDRO-5H-THIAZOLO[2,3-b]QUINAZOLIN-10-IUM

Kut D., Krivovjaz A., Pogodin A., Kut M.,

Uzhhorod National University, Pidhirna St., 46, 88000 Uzhhorod, Ukraine
e-mail: mykola.kut@uzhnu.edu.ua

The optical properties of an organic material based on thiazolo[2,3-b]quinazoline were studied in acetonitrile solution and in thin film using UV spectroscopy. The energy band gap (E_{gap}) of 2-((dichloro(4-methoxyphenyl)- λ^4 -tellanyl)methyl)-5-oxo-8-(trifluoromethyl)-2,3-dihydro-5H-thiazolo[2,3-b]quinazolin-10-ium chloride was determined by the Tauc method, and quantum

chemical calculations (DFT, B3LYP/TZVP) were performed to compare with the experimental data. It was shown that compounds of this class exhibit direct allowed electronic transitions. The band gap energy was found to be 4.21 eV for the solution and 3.27 eV for the film. The calculated E_{gap} values are in good agreement with the experimental ones (a deviation of 13% in solution and 5% in the film), confirming the hypothesis of the direct allowed nature of the transitions in such compounds. The effect of solvation on the band gap energy in acetonitrile was observed. The obtained results are important for predicting the photophysical and photochemical properties of quinazolin-4-one derivatives and their potential applications in optoelectronics and organic materials science.

Keywords: band gap energy; Tauc method; UV spectroscopy; DFT calculations; thiazolo[2,3-b]quinazoline; direct allowed transitions; optical properties.

Referenses

1. Yoshikawa H. Matsunami Y. Nanishi. Development and applications of wide bandgap semiconductors, in: K. Takahashi, A. Yoshikawa, A. Sandhu (Eds.), *Wide Bandgap Semiconductors: Fundamental Properties and Modern Photonic and Electronic Devices*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2007, P. 1–24.
2. Basumatary P., Kumari J., Agarwal P. Probing the defects states in MAPbI₃ perovskite thin films through photoluminescence and photoluminescence excitation spectroscopy studies. *Optik*. 2022, 266. 169586. Doi: 10.1016/j.ijleo.2022.169586.
3. Grenadier S.J., Maity A., Li J., Lin J., Jiang H. Effects of unique band structure of h-BN probed by photocurrent excitation spectroscopy. *Appl. Phys. Express*. 2022, 15. 051005. Doi: 10.35848/1882-0786/ac6b83.
4. Eddekkar M., El-Ouaddi H., Labrag A., Bghour M., Soussi A., Zakaria J., Tirbiyine A.. DFT-based (HSE06) investigation of band gap engineering: Optoelectronic, mechanical and thermodynamic insights in Cs₂AgBiY₆ (Ydouble bondBr, I) for photovoltaic applications. *Micro and Nanostructures*. 2024, 190. 207840. Doi: 10.1016/j.micrna.2024.207840.
5. Nguyen T.D., Huang C., Tsilomelekis G., Celik F.E. Differential Diffuse Reflectance Spectral Calculation of Crystalline Composition and Bandgap Energy in Metal Oxides Mixtures. *J. Phys. Chem. C*. 2024, 128. 18051–18062. Doi: 10.1021/acs.jpcc.4c03763.
6. Abbo H.S., Lai C.H., Titinchi S.J.J. Substituent and solvent effects on UV-visible absorption spectra of chalcones derivatives: Experimental and computational studies. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*. 2023, 303. 123180. Doi: 10.1016/j.saa.2023.123180.
7. Tauc J., Grigorovici R., Vancu A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *Phys. Status Solidi B*. 1966, 15. 627–637. Doi: 10.1002/pssb.19660150224.
8. Makuła P., Pacia M., Macyk W. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra. *J. Phys. Chem. Lett*. 2018, 9. 6814–6817. Doi: 10.1021/acs.jpclett.8b02892.
9. Ambika V.R., Jayalakshmi D., Narendran K., Athimoolam S., Valan M.F., Kamalarajan P., Ahamed J.I. Growth, structural, spectral, optical and thermal studies of a novel third-order nonlinear optical single crystal: Piperazine-1,4-dium bis(2, 4-dichlorobenzoate). *J. Mol. Struct*. 2021, 1225. 129292. Doi: 10.1016/j.molstruc.2020.129292.
10. Saravanakumar M., Chandrasekaran J., Krishnakumar M., Babu B., Vinitha G., Anis M. Experimental and quantum chemical studies on SHG, Z-scan and optical limiting investigation of 2-amino-5-bromopyridinium trifluoroacetate single crystal for optoelectronic applications. *J. Phys. Chem. Solids*. 2020, 136. 109133. Doi: 10.1016/j.jpcs.2019.109133.
11. Shagufta I. A. An insight into the therapeutic potential of quinazoline derivatives as anticancer agents. *Med. Chem. Commun*. 2017, 8. 871–885. Doi: 10.1039/C7MD00097A.
12. Marshall C.M., Federice J.G., Bell C.N., Cox P.B., Njardarson J.T. An Update on the Nitrogen Heterocycle Compositions and Properties of U.S. FDA-Approved Pharmaceuticals (2013–2023). *J. Med. Chem*. 2024, 67. 11622–11655. Doi: 10.1021/acs.jmedchem.4c01122.
13. Kut D., Kut M., Komarovska-Porokhnyavets O., Kurka M., Onysko M., Lubenets V. Antimicrobial Activity of Halogen-and Chalcogen-Functionalized Thiazoloquinazolines. *Lett. Drug Des. Discov*. 2024, 21. 2490–2496. Doi: 10.2174/1570180820666230726160348.
14. Pantyo V.V., Haleha O.V., Kut D.Z., Kut M.M., Onysko M.Y., Danko E.M., Koval G.M., Pantyo V.I., Haza K.V., Bulyna T.B. The effect of low-intensity laser radiation on the sensitivity of *Staphylococcus aureus* to some halogen-containing azaheterocycles. *Regul. Mech. Biosyst*. 2024, 15. 230–234. Doi: 10.15421/022434.

15. Yu S.-C., Li X., Cheng L., Liu L. Constrution of Quinazoline-Linked Covalent Organic Frameworks via a Multicomponent Reaction for Photocatalysis. *Chem. Eur. J.* 2024, 30. e202400668. Doi: 10.1002/chem.202400668.
16. Shirzadi-Ahodashi M., Ebrahimzadeh M. A., Biparva P. Highly Selective and Sensitive Visual Detection of Fe^{3+} using a Simple Quinazoline-Based Colorimetric Sensor. *J. Fluoresc.* 2025, 35. 7319–7326. Doi: 10.1007/s10895-024-04115-8.
17. Szu F.-E., Chen S.-A., Yu Y.-Y., Lee J.-H., Chiu T.-L., Leung M.-kit. Modification of thermally activated delayed fluorescence emitters comprising fluorinated acridan–quinazoline and spiroacridan–quinazoline moieties for efficient green OLEDs. *J. Mater. Chem. C* 2024, 12. 15112–15118. Doi: 10.1039/D4TC02592J.
18. Xu B., Li S., Jiao H., Yin J., Liubc Z., Zhong W. A two-dimensional quinazoline based covalent organic framework with a suitable direct gap and superior optical absorption for photovoltaic applications. *J. Mater. Chem. A* 2020, 8. 3865–3871. Doi: 10.1039/C9TA12136F.
19. Li P., Xiang Y., Gong S., Lee W.-K., Huang Y.-H., Wang C.-Y., Yang C., Wu C.-C. Quinazoline-based thermally activated delayed fluorescence emitters for high-performance organic light-emitting diodes with external quantum efficiencies about 28%. *J. Mater. Chem. C* 2021, 9. 12633–12641. Doi: 10.1039/D1TC02633J.
20. Hassan A. U., Sumrra S. H., Mohyuddin A., Imran M. Long range push-pull based NIR switching and photovoltaic optimization as energetic offset novel study design of novel quinazoline anchoring dyes. *Mater. Sci. Eng. B* 2024, 299. 117050. Doi: 10.1016/j.mseb.2023.117050.
21. Selvam P., Kumar A., Manjappa K.B. Microwave-Assisted Synthesis of Triphenyl Amine-Based Phenyl Quinazolines: Investigation of Photophysical and Fluorescence Switching Behavior. *J. Fluoresc.* 2025. Doi: 10.1007/s10895-025-04249-3.
22. Roja S.S., Sunil P.S., Darussalam M.M., Manoharan V., Prakash J., Kumar R. . Benzo[4,5]imidazole[2,1-b]quinazoline-1(2H)-one: An efficient fluorescent probe for the selective and sensitive detection of Cu(II) ions. *Spectrochim. Acta - A: Mol. Biomol.* 2025, 333. 125853. Doi: 10.1016/j.saa.2025.125853.
23. Kut D. Zh., Kut M.M., Ostapchuk E.M., Onysko M.Yu., Onys'ko P.P., Lendel V.G. Versatile synthesis of 2-functionalized dihydrothiazolo[2,3-b]quinazolines through regioselective electrophilic intramolecular heterocyclization of 3-alkenyl-2-thioxoquinazolin-4-ones. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* 2024, 199. 675–682. Doi: 10.1080/10426507.2024.2416210.
24. Mohamed A., Visco Jr.D.P., Breimaier K., Bastidas D.M. Effect of Molecular Structure on the B3LYP-Computed HOMO–LUMO Gap: A Structure – Property Relationship Using Atomic Signatures. *ACS Omega* 2025, 10. 2799–2808. Doi: 10.1021/acsomega.4c08626.
25. Irfan A., Hussien M., Chaudhry A. R., Qayyum M. A., Al-Sehemi A. G., Selvakumari S., Muthu S. Effect of solvent role in electronic properties, band gap, electron injection barrier, charge transport nature, topology studies (ELF, LOL, RDG), and optical properties of azoles for multifunctional applications. *J. Mol. Struct.* 2023, 390. 122956. Doi: 10.1016/j.molliq.2023.122956.
26. Reichel L., Kirschbaum E. Über aromatische Tellurverbindungen. (I. Mitteilung über Organometallverbindungen). *Ann. Chem.* 1936, 523. 211–223. Doi:10.1002/jlac.19365230113.
27. Neese F. The ORCA program system, Wiley Interdiscip. Rev. *Comput. Mol. Sci.* 2012, 2. 73–78. Doi: 10.1002/wcms.81.
28. Hanwell M., Curtis D., Lonie D., Vandermeersch T., Zurek E., Hutchison G. Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. *Journal of Cheminformatics*. 2012, 4. 17. Doi: 10.1186/1758-2946-4-17.
29. Zhang Q., Guo Y.-X., Long T., Xu L.-Y., Huang Y. Design and performance evaluation of nitrogen-rich bis-six-membered fused ring energetic materials via density functional theory. *J. Mol. Model.* 2025, 31. 225. Doi: 10.1007/s00894-025-06453-1.
30. Neese F. An improvement of the resolution of the identity approximation for the formation of the Coulomb matrix. *J. Comput. Chem.* 2003, 24. 1740–1747. Doi: 10.1002/jcc.10318.