

Ужгородський національний університет

***ChemHub – потужний науковий та освітній
українсько-вишеградський інструмент
для розвитку зелених підходів***

КОЛЕКТИВНА МОНОГРАФІЯ

***ChemHub – powerful scientific and educational
UA-Visegrad tool for the development
of green approaches***

COLLECTIVE MONOGRAPH

Ужгород
“Патент”
2025

Авторський колектив:

Онисько М., Avdeenko A., Danko E., Komarovska-Porokhnyavets O., Konovalova S., Koval G., Lubenets V., Pantyo V., Stadnytska N., Воробійов С., Команіцький В., Король Н., Кривов'яз А., Кут Д., Кут М., Лендел В., Малаховська Т., Марійчук Р., Мільович С., Пантьо В., Походін А., Пол М., Сідей В., Сливка Мар., Сливка Міх., Студеняк Я., Фізер М., Фізер О., Філеп М

Collective Monograph is formed on the results yielded by the 1st International Chemical Hub forum "Chemistry and Ecology Nexus: Igniting Innovation and Sustainability for Future Generations", which was held with the supporting of Visegrad Foundation: Visegrad+ project № 22330251.

Рекомендовано до друку

*Редакційно-видавничою радою Ужгородського національного університету
(протокол № 6, за 25 червня, 2025);*

*Вченою Радою Навчально-наукового інституту хімії та екології
(протокол № 3 за 29 листопада, 2024; протокол № 8 за 29 травня, 2025)
та Вченою Радою Ужгородського національного університету
(протокол № 7 за 30 червня, 2025).*

ChemHub – потужний науковий та освітній українсько-вишеградський інструмент для розвитку зелених підходів [Електронне видання] колективна монографія / Онисько М. [та ін.]: під загальною редакцією В. Лендела. Ужгород: ТДВ "Патент" – 2025 – 380 с – <https://dspace.uzhnu.edu.ua/jspui/> ISBN 978-617-589-268-8 (PDF)

Колективна монографія сформована за результатами роботи I-го міжнародного форуму «Хімія та Екологія: Інновації та Сталій Розвиток для Майбутніх Поколінь», проведеного за підтримки Вишеградського фонду: *проект № 22330251.*

Розрахована на ширше коло фахівців хіміків та екологів, оскільки її фокус охоплює практично усі розділи хімічної та екологічної науки. Особливо корисним буде матеріал для молодих вчених і аспірантів, які лише починають свою наукову діяльність.

УДК 543+544+546+547+574+378

ЗМІСТ

Introduction	5
Вступ	6
<i>Розділ 1 \ Chapter № 1. Екологічно чистий метод одержання та оптичні параметри Ag-хітін-хітозан нанокомпозитів (МАЛАХОВСЬКА Тетяна, ПОГОДІН Артем, ФЛЕП Михайло, ПОП Михайло, КОМАНІЦЬКИЙ Володимир, ВОРОБІЙОВ Сергій, СТУДЕНЯК Ярослав, МАРІЙЧУК Руслан)</i>	7
<i>Розділ 2 \ Chapter № 2. Селен (IV). Телур (IV) арил-алкіл-тригалогеніди в синтезі гетероциклічних сполук (КУТ Микола, КУТ Діана, ОНИСЬКО Михайло, КРИВОВ'ЯЗ Андрій, СЛИВКА Михайло, ЛЕНДЕЛ Василь)</i>	48
<i>Розділ 3 \ Chapter № 3. Antimicrobial resistance: mechanisms and ways to combat (PANTYO Valeriy, DANKO Elvira, KOVAL Galina)</i>	111
<i>Розділ № 4 \ Chapter 4. Synthesis and biological activity of quinoid compounds (AVDEENKO Anatoly, KONOVALOVA Svitlana, KOMAROVSKA-POROKHNYA-VETS Olena, STADNYTSKA Natalya, LUBENETS Vira)</i>	144
<i>Розділ № 5 \ Chapter № 5. Гетероциклічні сполуки як іонофори у потенціометричних методах аналізу (КОРОЛЬ Наталія, ФІЗЕР Максим, ФІЗЕР Оксана, КУТ Микола, СЛИВКА Михайло)</i>	170
<i>Розділ № 6 \ Chapter № 6. Селен (IV). Телур (IV) галогеніди в синтезі гетероциклічних сполук (ОНИСЬКО Михайло, СЛИВКА Михайло, КУТ Микола, КОРОЛЬ Наталія, КРИВОВ'ЯЗ Андрій, ЛЕНДЕЛ Василь)</i>	191
<i>Розділ № 7 \ Chapter № 7. Гетеріловмісні гібридні перовскіти: одержання, властивості та перспективи використання (СЛИВКА Марина, КОРОЛЬ Наталія, СЛИВКА Михайло, СІДЕЙ Василь)</i>	238
<i>Розділ № 8 \ Chapter № 8. Зелені підходи синтетичного дизайну гетероциклічних сполук з використанням цеолітів (МІЛЬОВИЧ Степан, СЛИВКА Михайло, КРИВОВ'ЯЗ Андрій, МАРІЙЧУК Руслан)</i>	339

Introduction

The collective monograph was formed based on the results of the 1st International Forum “Chemistry and Ecology: Innovation and Sustainable Development for Future Generations”, held with the grant support of the Visegrad Fund: project No. 22330251. The forum was held at Uzhhorod National University on September 18-20, 2022. Scientists from different parts of Ukraine and from the Visegrad Four countries presented their scientific achievements in the sections “Analytical Chemistry”, “Ecology\Green Chemistry”, “Methods of Teaching Chemistry in Ecology”, “Organic Chemistry”, “Inorganic Chemistry”, “Physical Chemistry”. It was within these sections that the sections of the collective monograph were formed. Among the authors of the publication are not only recognized specialists, but also five young scientists who co-authored their work in various fields of chemical and environmental science. The largest representation in terms of the topics of the chapters is in the field of organic chemistry and its applications. The collective monograph also includes two chapters that highlight modern trends in ecology and green chemistry and one chapter each in the field of inorganic and analytical chemistry. Some research was carried out within the framework of the implementation of scientific topics of state budget financing and with the grant support of the National Research Foundation of Ukraine.

The collective monograph is designed for a wide range of chemists and ecologists, since its focus covers almost all sections of chemical and environmental science. The material will be especially useful for young scientists and graduate students who are just starting their scientific activities.

Вступ

Колективна монографія сформована за результатами роботи 1-го міжнародного форуму «Хімія та Екологія: Інновації та Сталий Розвиток для Майбутніх Поколінь», проведеного за грантової підтримки Вишеградського фонду: проєкт № 22330251. Зазначений форум було проведено на базі Ужгородського національного університету 18-20 вересня 2022 року. Вчені з різних куточків України та з країн Вишеградської четвірки представляли свої наукові здобутки в секціях «Аналітична хімія», «Екологія\Зелена хімія», «Методи навчання хімії на екології», «Органічна хімія», «Неорганічна хімія», «Фізична хімія». Саме в межах цих секцій було сформовано розділи колективної монографії. Серед авторів видання є не лише визнані фахівці, але й п'ять молодих вчених, які представили в співавторстві свої напрацювання в різних галузях хімічної й екологічної науки. Найбільше представництво за тематикою розділів є в галузі органічної хімії та її застосуванні. Також до колективної монографії увійшли два розділи, які висвітлюють сучасні тенденції в екології та зеленій хімії та по одному розділу в галузі неорганічної та аналітичної хімії. Окремі дослідження було виконано в рамках виконання наукових тем держбюджетного фінансування та за грантової підтримки Національного Фонду Досліджень України.

Колективна монографія розрахована на широке коло фахівців хіміків та екологів, оскільки її фокус охоплює практично усі розділи хімічної та екологічної науки. Особливо корисним буде матеріал для молодих вчених й аспірантів, які лише починають свою наукову діяльність.

Розділ № 1 \ Chapter № 1

**Екологічно чистий метод одержання та оптичні
параметри Ag-хітин-хітозан нанокompозитів**

**МАЛАХОВСЬКА Тетяна¹, ПОГОДІН Артем¹, ФІЛЕП Ми-
хайло^{1,2}, ПОП Михайло¹, КОМАНІЦЬКИЙ Володимир³, ВОРОБ-
ЙОВ Сергій^{3,4}, СТУДЕНЯК Ярослав¹, МАРІЙЧУК Руслан⁵**

¹ДВНЗ «Ужгородський національний університет», Ужгород, Укра-
їна, official@uzhnu.edu.ua

²Закарпатський угорський інститут ім. Ф. Ракоці II, Берегово, Укра-
їна, foiskola@kmf.org.ua

³ Університет ім. П.Й. Шафаріка, Кошице, Словаччина

⁴ Інститут експериментальної фізики національної академії наук
Словаччини, Кошице, Словаччина

⁵Пряшівський університет, Пряшів, Словаччина

Надіслано: 1.10.2024

Прийнято до друку: 29.11.2024, протокол № 3 Вченої Ради ННІХЕ

Розміщено препрінт онлайн: 05.12.2024

Ключові слова: Нанокompозити, Хітин, Хітозан, Оптичні властивості,
Електронна мікроскопія, Спектральні методи дослідження.

Вступ

Завдяки швидкому розвитку електроніки популярним є прогрес в об-
ласті мініатюризації, автономності, стабільності та довговічності. Все
це обумовлює актуалізацію досліджень можливостей застосування на-
ночастинок. Нанорозмірні частинки являють собою перехідну ланку
між об'ємними матеріалами та молекулярними або атомними структу-

рами [1-3], властивості яких є суттєво відмінними від об'ємних матеріалів. Наноккомпозити – широкий клас функціональних матеріалів, що привертає значу увагу завдяки великій варіативності складів, значній залежності властивостей від будови наночастинок, їх морфології та методів синтезу. Все це зумовлює широкий простір для перспективного використання наночастинок, що не обмежується тільки технологіями на основі їх фізичних властивостей – магнітних, оптичних та електричних, але і відкриває перспективи для застосування їх у якості каталізаторів, біосенсорів, у медицині (антибактеріальні та протигрибкові засоби, діагностика захворювань) сільському господарстві, харчовій технології і т.д. [1-9]. Широке комерційне застосування наноматеріалів (від продуктів повсякденного вжитку (креми, полімерні наповнювачі, покриття) і до енергозберігаючих та енергоперетворюючих технологій [1, 6-12]) спонукає до подальших досліджень в області наноматеріалів.

Серед неорганічних наночастинок (НЧ), науковий та практичний інтерес зберігається до металевих [13,14], в першу чергу до благородних металів Ag [15-17], Pt [18,19], Au [20], Cu [21,22], що пов'язано з високою біоактивністю цих металів. Перевагами даних металів є низька токсичність, стійкість у водних/неводних розчинах, здатність до функціоналізації в залежності від потреб. Комерційно найбільш поширеними є срібні наночастинки (далі Ag-НЧ), що пов'язано як з доступністю даного металу, так і з унікальними властивостями Ag-НЧ. Завдяки добре відомим характеристикам локалізованого поверхневого плазмонного резонансу (ЛППР) Ag-НЧ володіють чіткими смугами поглинання, знаходження яких регулюється розміром та морфологією частинок, що застосовується при виготовленні оптичних сенсорів [23-27]. Чітко виражені антибактеріальні властивості Ag-НЧ [16, 28, 29] зумовлюють їх використання в очистці води [30-32], зберіганні продуктів харчування [33-35], текстильній промисловості [36-38]. Висока провідність Ag-НЧ є основою для виготовлення електропровідних чорнил та тонкоплівкової електроніки [39-43], електродів у Li-іонних батареях [44-48].

Розміри та морфологія наночастинок є чутливими до умов синтезу –

температура, використаний відновник та стабілізатор, з чим і пов'язана значна кількість досліджень. Найчастіше використовується суто хімічне відновлення або різні техніки фотохімічного, електрохімічного впливу для одержання Ag-НЧ [1-3, 49-55]. Однак постійне збільшення потреб отримання, поряд з їх високою ціною та використанням небезпечних реагентів, зумовлює розвиток таких методів як «зелений» синтез та біохімічні методики [56-63]. «Зелений» синтез через більшу доступність забезпечує альтернативу використанню дорогих реагентів та характеризується біосумісністю, що сприяє розширенню меж застосування отриманих наноматеріалів.

Наноматеріали завдячують прояву нових та кращих властивостей, у порівнянні з об'ємними фазами, завдяки своїм над малим розмірам (<100 нм), великій кількості граничних атомів та високій поверхневій енергії. Але це одночасно є і їх найбільшою проблемою, оскільки наночастинки є термодинамічно не стійкими і схильними до спонтанної агрегації [64-66]. Для підвищення стійкості наночастинок використовуються різні речовини – стабілізатори, до яких відносяться як низькомолекулярні сполуки так і полімери [67-71]. Використання полімерів для одержання наноматеріалів не лише забезпечує високу стабільність за рахунок значного покриття поверхні наночастинки (стеричний фактор), але і дає змогу використовувати полімер у якості матриці для отримання нового класу наноматеріалів – полімерних нанокомпозитів [72-76]. Нанокомпозити – гетерофазні багатокомпонентні матеріали, у яких неорганічні наночастинки розподілені у органічній матриці. Така будова дає змогу отримувати нові матеріали, що поєднують властивості всіх складових частин, а також можливим є підсилення властивостей обох компонентів (синергізм) [75-78]. Можливість модифікації структури полімерів, за рахунок введення нових функціональних груп, дозволяє контролювано змінювати необхідні властивості (ліофобні/ліофільні властивості поверхні, оптичні, електрофізичні та механічні параметри) для одержання нових матеріалів із спеціалізованими властивостями. Особливістю полімерних нанокомпозитів є їх гнучкість, що

відкриває нові можливості у сфері виробництва електронних пристроїв [75-78].

Стабілізація за допомогою біополімерів та утворення полімерних нанокомпозитів за їх участю повністю підпадає під концепцію «зеленого» синтезу, оскільки у природі існує велика кількість макромолекул. Вони відрізняються своєю доступністю, дешевизною, здатністю до біологічного розкладу та нетоксичністю [79-82]. Серед біополімерів найбільш поширеними є полісахариди, поліпептиди та полінуклеотиди [82, 83].

Варто відмітити, що найбільш поширеним полісахаридом рослинного походження є целюлоза. Наступним – є подібний до целюлози полімер тваринного походження – хітин ($(C_8H_{13}O_5N)_n$) (полі-N-ацетил-D-глюкозо-2-амін), що входить до складу зовнішнього панциру всіх членистоногих та клітинних стінок грибів [84, 85]. Хітин володіє жорстким полімерним каркасом і є не розчинним у воді, а лише у сильних кислотах, однак процес розчинення супроводжується його розкладом [86]. Шляхом деацитування хітину отримують новий амінополісахарид – хітозан (2-аміно-2-дезоксi-b-D-глюкан), який на відміну від хітину, розчинний у розведених органічних кислотах ($HCOOH$, CH_3COOH) [87, 88]. Хітозан є цікавим матеріалом завдяки поширеності в природі, біосумісності, здатності до біологічного розкладу, нетоксичності, зокрема антибактеріальними властивостями, що використовуються у харчовій, медичній, косметичній промисловостях та при очистці води [85, 88-91]. Корисною властивістю хітозану є можливість його отримання у різних формах: плівки, волокна, гелі, смоли, мембрани, губки [91, 92].

Найбільша кількість публікацій дослідження нанокомпозитів на основі хітозану та Ag-НЧ належить до вивчення антибактеріальних та протигрибкових препаратів [93-96], застосування при очистці води [97], зберігання харчових продуктів [98], у текстильній промисловості [99]. Поснавання гнучкості хітозану з електропровідністю срібла у на-

нокомпозитах використовується у технології виробництва електронних пристроїв [100], електропровідних чорнил [101] та сенсорів [102]. Однак варто зазначити, що дані дослідження стосуються обмеженого концентраційного інтервалу вмісту металу (до 20% Ag-НЧ). Також синтез даних наноккомпозитів проводили змішуванням уже отриманих Ag-НЧ з хітозаном.

Враховуючи значний інтерес до пошуку нових матеріалів та покращення властивостей відомих у сфері енергозберігаючих технологій, у цьому дослідженні було вирішено дослідити простий метод отримання екологічно чистого модифікованого стабілізованого наноккомпозиту на основі хітозану із значною часткою адсорбованих наночастинок срібла у широкому діапазоні концентрацій. Встановити вплив концентрації та розмірів Ag-НЧ на структурні та оптичні властивості одержаних наноккомпозитів [103, 104].

1. Методика отримання наноккомпозитів

Для дослідження використано високочисті речовини: хітозан (ступінь деацетилювання 91.6%), Аргентум нітрат (AgNO_3 99%), Амоній гідроксид (NH_4OH) (25 %), етанова кислота (CH_3COOH 99.8%), аскорбінова кислота ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 99.5%). Для приготування робочих розчинів відповідних масових часток (1.67 % Аргентум нітрату, 0.87% аскорбінової кислоти, 10 % етанової кислоти, 10 % амоній гідроксиду) використано бідистильовану воду.

Порошкоподібний хітозан ($m \sim 0.25\text{--}1$ г) розчиняли в 10 % етановій кислоті при постійному перемішуванні при 25 °C, в результаті чого одержано гелеподібний однорідний розчин.

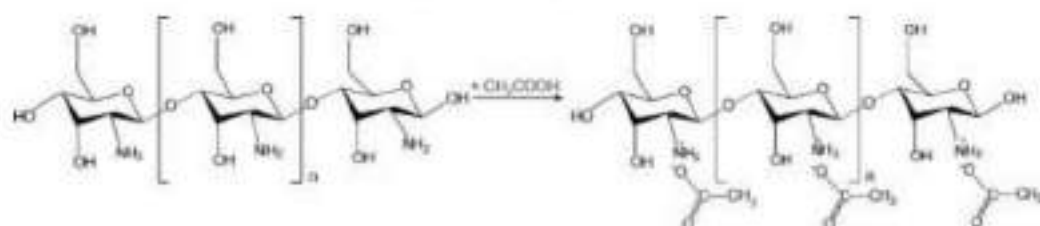


Рис. 1. Утворення ацетату хітозану (Ch-Ac).

Очевидно, що при розчиненні хітозану відбувається утворення ацетату хітозану (Ch-Ac) (Рис. 1) [103, 104].

До одержаних гелеподібних розчинів Ch-Ac додавали необхідну кількість розчину AgNO_3 , відновлення Ag^+ (Рис.2) 0.87 % розчином аскорбінової кислоти проводили зі швидкістю 0.02 мл/хв при постійному перемішуванні на магнітній мішалці ($t=25^\circ\text{C}$). Такий режим сприяв виділенню срібла саме у формі наночастинок, з незначним ступенем агрегації.

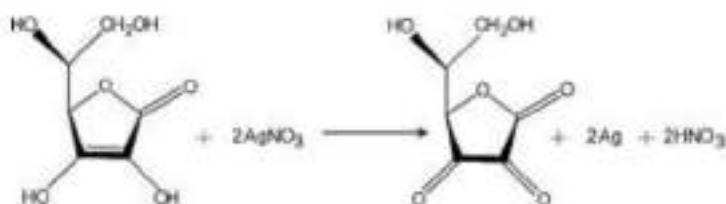


Рис. 2. Процес відновлення Ag^+ до Ag .

В процесі відновлення $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^0$, у падаючому світлі, спостерігалася поступова зміна кольору реакційних сумішей: жовтий (9 % Ag^0) $\rightarrow$ червоний (15-22 % Ag^0) $\rightarrow$ світло зелений (>22 % Ag^0). Повнота проходження хімічної реакції доведена відсутністю у розчині іонів Ag^+ (відсутність білого осаду AgCl при додаванні KCl). Для виділення композиту на основі хітозану та Ag-NЧ (Ch-AgNЧ) у сухому вигляді, у реакційну суміш було додано необхідну кількість 10 % розчину амоній гідроксиду, що необхідно для нейтралізації етанової кислоти та руйнування органічної солі Ch-Ac (Рис.3.). В подальшому осаджені композити Ch-AgNЧ промивали бідистильованою водою до нейтральної реакції, та висушували на повітрі ($t=25^\circ\text{C}$).

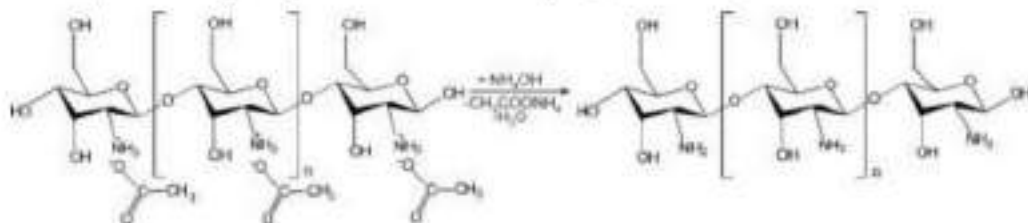


Рис. 3. Виділення композиту на основі хітозану.

Для одержання тонких плівок Ch-AgHЧ композитів, останні розчиняли у 10 % розчині етанової кислоти до одержання гелів. Одержані гелі наносили на підкладки та висушували на повітрі ($t=25\text{ }^{\circ}\text{C}$). В результаті одержано тонкі плівки хітозан-хітинового сополімеру з наночастинками срібла (Ch-Chn-AgHЧ), як на підкладках (скло та кварцове скло) так і в окремому вигляді, з масовою концентрацією Ag^0 (розрахована) в діапазоні від 9 до 80 % (Рис.4.) [103, 104].

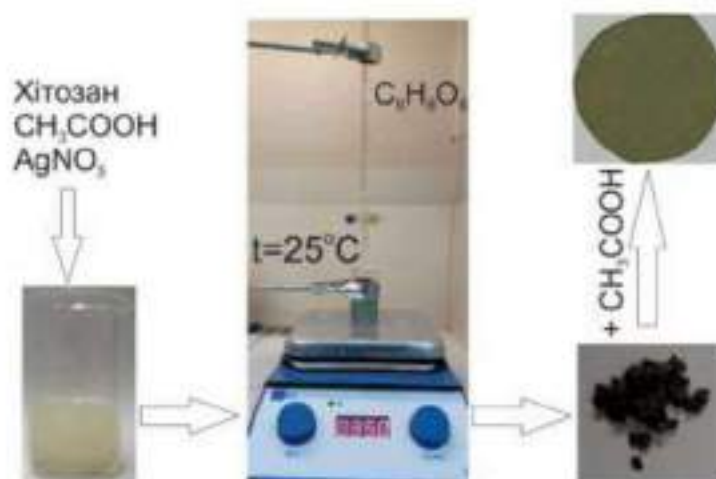


Рис. 4. Схема одержання нанокompозитних тонких плівок на основі хітозану та AgHЧ (Ch-Chn-AgHЧ).

2. Встановлення складу отриманих нанокompозитів

2.1. Встановлення структури органічної матриці.

Для встановлення структури органічної матриці у плівці отриманих композитів Ch-Chn-AgHЧ, використовували метод інфрачервоного перетворення Фур'є з ослабленим повним відбиттям та в режимі пропускання (Shimadzu IR Tracer-100 та Shimadzu FTIR-21 Prestige обладнаний ATR-FTIR(ZnSe))).

Аналіз фазової відповідності отриманих композитів Ch-Chn-AgHЧ проведено за допомогою дифрактометра AXRD, оснащеного лінійним Si детектором (DECTRIS MYTHEN2 R 1D) і випромінюванням $\text{CuK}\alpha$ (Ni – фільтр) у геометрії Брегга-Брентано (режим сканування кутів

$\theta/2\theta$). Діапазон сканування $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ з експозицією 1 с на крок.

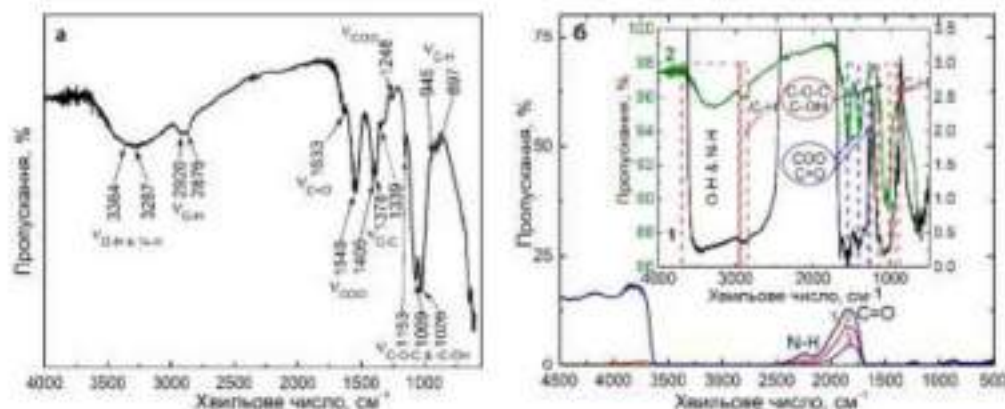


Рис.5. ІЧ-спектр плівки хітозан-хітиновго сополімеру Ch-Chn (а), порівняння ІЧ-спектрів плівок хітозан-хітиновго сополімеру Ch-Chn в різних режимах (1-пропускання та 2 -відбивання) (б).

На ІЧ спектрах плівки чистого полімеру чітко проявляються смуги, що притаманні полісахаридам (Рис. 5.). Встановлено, що на ІЧ спектрах отриманих композитів спостерігаються характерні коливання груп, що відповідають структурі полісахаридів вихідного хітозану (червоні виділення) і карбоксильним групам (сині акцентування) (вставка до Рис. 5б), використаної в процесі полімеризації карбонової кислоти [103, 104].

На ІЧ спектрах вихідної композитної плівки Ch-Chn (без вмісту Ag-NЧ) у діапазоні від 600 до 4000 cm^{-1} спостерігаються характерні смуги, що мають наступні значення (Рис.5а.): смуга 897, 945 cm^{-1} відповідає деформаційним коливанням груп C-H, які наявні в структурі полісахаридів, у ділянці їх відбитків пальців, смуги при 1153, 1069, 1026, cm^{-1} відповідають валентним коливанням групи C-O (асиметричні валентні коливання C-O-C піранозного кільця або -C-OH глікозидного гідроксилу), 1660 cm^{-1} – коливанням групи -C=O пептидного зв'язку. Наявні смуги відбивання від 2926 до 2876 cm^{-1} відповідають валентним коливанням -CH₂ і мають відносно низьку інтенсивність. У високочастотній ділянці спектра (2950–3700 cm^{-1}) інтерпретація ускладнюється за рахунок накладання смуг валентних коливань гідроксильної групи

(OH) і деформаційних коливань аміногрупи (NH). А саме проявляються широкі смуги відбивання вільних, асоційованих і зв'язаних водневими зв'язками OH груп та смуги, що відповідають асиметричним і симетричним валентним коливанням аміногрупи. Характерна широка смуга $2926...2876\text{ см}^{-1}$ відповідає валентним коливанням CH метиленової групи [104].

На ІЧ спектрах плівок в режимі пропускання, на основі хітозану та AgНЧ (Рис. 5б.), утворення нових зв'язків не спостерігається, на що вказує відсутність додаткових коливань. Натомість спостерігається суттєве зменшення інтенсивності характеристичних рефлексів, в результаті чого проявляються рефлекси тільки композитів з вмістом Ag^0 9, 22, 34 %. Зниження інтенсивності рефлексів пов'язано із зменшенням кількості органічного полімеру в нанокompозитах від 91 до 21 % [103].

ІЧ спектри плівки чистого полімеру є характерними для хітозану [105] (Рис. 5а.), однак на дифрактограмі плівки полімеру (Рис.6.) встановлено наявність високоінтенсивних рефлексів, які не є характерні структурі хітозану [105]. Це може бути пов'язано з отриманням полімерної плівки не чистого хітозану, а хітозан-хітинового сополімеру [106]. Тобто висушування нанесеного на підкладку розчину хітозану в етановій кислоті, можливо сприяє частковому ацилюванню аміногруп (Рис.7.) [103, 104].

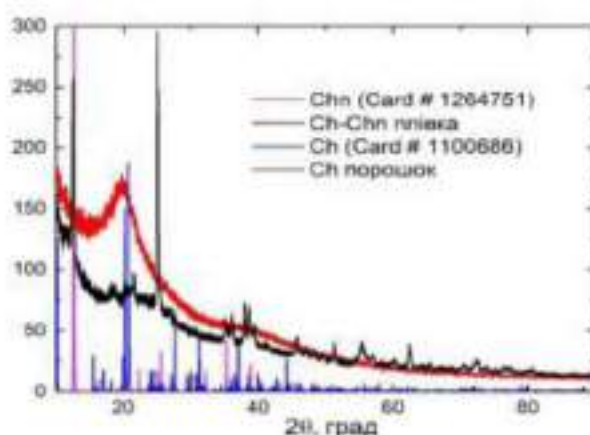


Рис.6. Порівняння дифрактограм порошкоподібного хітозану Ch (чорна лінія) та тонкої плівки Ch-Chn (червона лінія) на його основі.

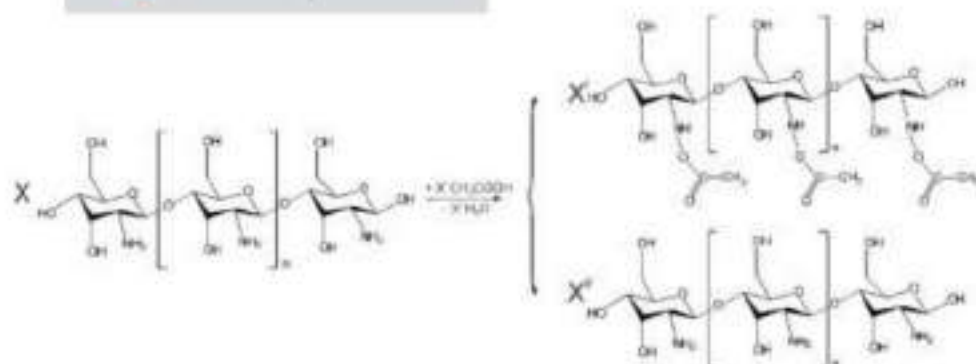


Рис.7. Часткове ацилювання аміногруп хітозану.

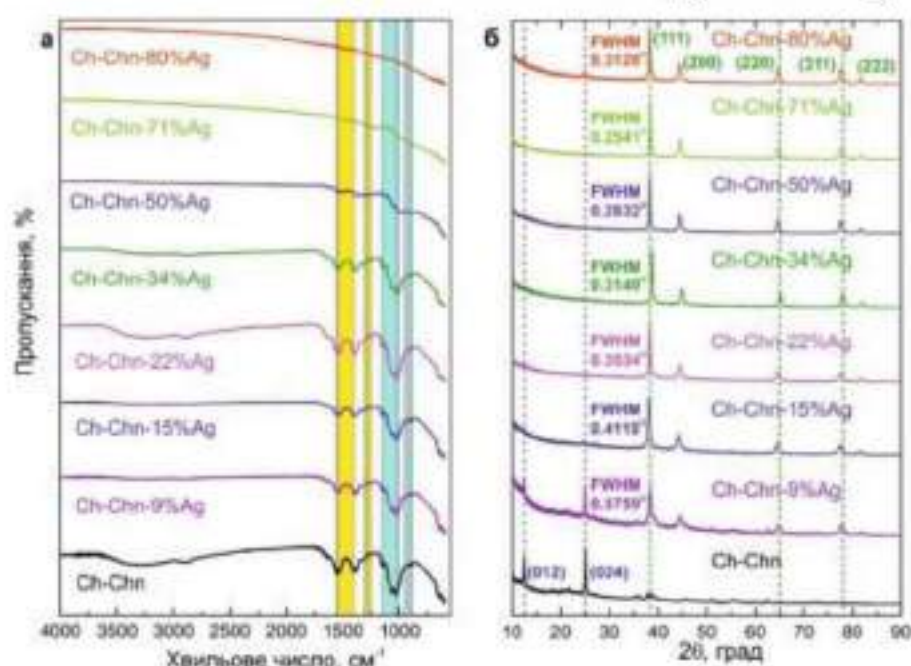


Рис.8. Порівняння ІЧ спектрів (а) та дифрактограм (б) Ch-Chn-AgNC КОМПОЗИТІВ.

При чому переважно утворюється полімер складу poly(N-acetyl- α -D-glucosamine) (хітин - Chn) (CCDC card#1264751) [106], на що вказує співвідношенням інтенсивностей рефлексів на дифрактограмах (Рис.6.), що відповідають обом полімерам (хітозан - Ch) (CCDC card#1100686) [104]. Це підтверджується характерними частотами коливань, що належать асиметричним і симетричним коливанням двох рівноцінних зв'язків карбоксильної групи COO в області від 1549 до 1405 cm^{-1} та асиметричним коливанням при 1248 cm^{-1} на FTIR спектрах (Рис.5а та Рис 8а виділено жовтим).

На ІЧ-спектрах Ch-Chn-AgНЧ композитів, не спостерігається виникнення додаткових коливань, що вказує на відсутність нових хімічних зв'язків. Тобто полімеризація у присутності Ag-НЧ не призводить до зміни структури полімерної матриці. Спостерігається тільки суттєве зменшення інтенсивності смуг, що відповідають коливанням характерних груп структури полісахаридів – (Рис 8а. блакитний колір), так і карбоксильним групам кислоти (Рис 8а. жовтий колір), в процесі збільшення концентрації Ag-НЧ в отриманому композиті. Причому при високих концентраціях срібла (71 wt %, 80 wt %) коливання, груп полімеру практично не спостерігаються [104].

При порівнянні дифрактограм композитів Ch-Chn-AgНЧ з різною концентрацією Ag-НЧ (Рис. 8б) встановлено поступове зростання інтенсивностей рефлексів Ag в процесі збільшення його концентрації в композиті ((111), (200), (220), (311) та (222)) з одночасним зменшення їх уширення (FWHM) (Рис. 8б.). Спостерігається достатньо різке зменшення півширини у діапазоні концентрацій 9 - 22 % Ag⁰, тоді як подальше зростання вмісту срібла призводить до поступового незначного її зменшення (з незначним зростанням FWHM для композиту з концентрацією Ag⁰ 80 %) Одночасно спостерігається зменшення інтенсивності рефлексів полімерної матриці, які майже відсутні на дифрактограмах з концентрацією Ag-НЧ > 15 %. Однак для композиту Ch-Chn-AgНЧ з концентрацією Ag⁰ 80 %, рефлекси хітин-хітозанового сополімеру знову проявляються, що можливо пов'язано з особливістю морфології плівки [104].

2.2 Мікроструктура композитів Ch-Chn-AgНЧ

Дослідження мікроструктури композитів Ch-Chn-AgНЧ, з метою встановлення розмірів наночастинок та їх розподілу в матрицях, проведено з використанням методу електронної мікроскопії СЕМ (Tescan VEGA3), склад і елементний аналіз зразків проводили за допомогою СЕМ з енергодисперсійним рентгенівським детектором (ЕДРС)

(Oxford Instruments). Аналіз CEM зображень проведено у програмі AmScope 4.8.

В результаті аналізу CEM - зображень (Рис.9 а,б,в.) встановлено, що утворюються наночастинки сферичної форми, тобто не фіксується утворення наночастинок інших форм. Спостерігається тільки ефект агрегації Ag-НЧ в процесі збільшення їх концентрації у композиті, на що вказує зростання розмірів сфер. Слід відмітити високу однорідність плівок Ch-Chn-AgНЧ, як видно з рівномірного розподілу Ag на ЕДРС мапах (Рис.9 г,д,е.) [104].

Аналізуючи CEM зображення, на прикладі двох окремих зразків з мінімальним вмістом Ag – 9% та значним вмістом Ag – 71 % помітним є агрегування наночастинок срібла із збільшенням вихідної концентрації срібла. Елементний склад (в атомних та вагових відсотках) вказує на присутність піків карбону і кисню, що належать органічній матриці, а також наявні відповідних піки аргентуму (Рис.10.) [103].

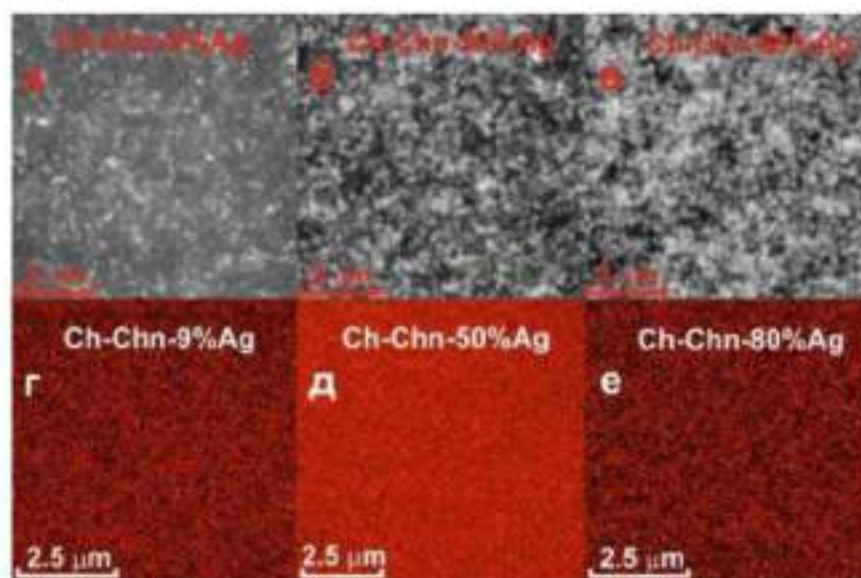


Рис.9. CEM зображення та ЕДРС мапи срібла на прикладі складів окремих композитів.

Залежність вихідних теоретично розрахованих концентрацій Ag^0 з експериментально отриманими за ЕДРС аналізом (Рис.10б.) носить монотонний майже лінійний характер, в області концентрацій Ag^0 , від

9 до 50 %, спостерігається позитивне відхилення від лінійності (Рис.10б.), що може бути пов'язаним з достатньо великими віддальми в композиті між наночастинками срібла. А вміст Ag^0 , у зразках з теоретично розрахованими значеннями 71–80 % є меншим, та знаходиться в межах похибки методу, що як відомо складає до $\pm 1\text{-}2\%$ (Рис.10б.).

Тобто такий концентраційний розподіл вмісту срібла в композиті є наслідком агрегаційних явищ. Близькі експериментальні значення вмісту Ag^0 до теоретично розрахованих підтверджують повноту відновлення $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^0$, в прямому процесі виготовлення композитів [103, 104].

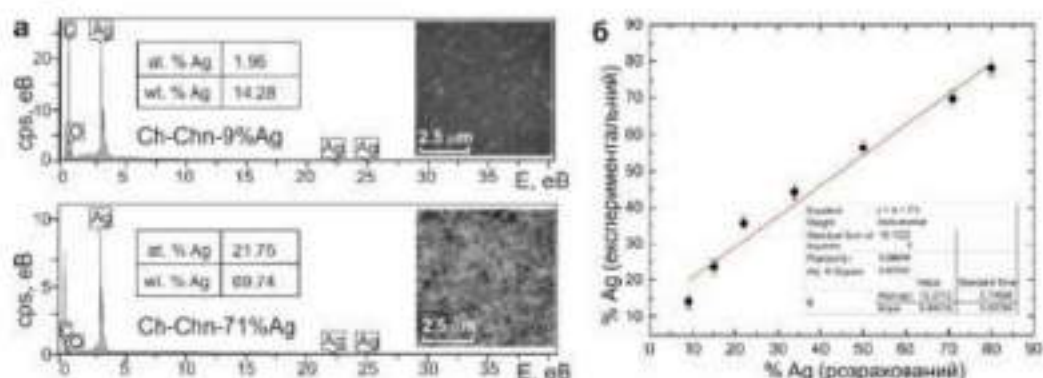


Рис.10. ЕДРС спектр із СЕМ зображення Ch-Chn-AgНЧ композитів (а), залежність вихідних теоретично розрахованих концентрацій Ag^0 з експериментально отриманими за ЕДРС аналізом.

Розглянемо детальніше вплив концентрації срібла на процес агрегації Ag-НЧ у композитах. Для цього необхідним є побудова гістограм розподілу розмірів Ag-НЧ (Рис.11.).

Встановлено, що при відносно невеликих концентраціях аргентуму (9-22 %) спостерігається суттєво вужчий діапазон розподілу розмірів частинок (~20-165 нм). Тоді як подальше зростання концентрації Ag^0 , (від 34 %) призводить до різкого розширення діапазону розподілу. Разом з тим спостерігається зменшення кількості або відсутність наночастинок з розміром < 50 нм та натомість поява частинок - діаметром до 300 нм (Рис.11.). Очевидно, що це є наслідком

агрегаційних явищ, які посилюються у зв'язку зі зменшенням відстаней між частинками Ag^0 в композиті внаслідок зростання їх концентрації [104].

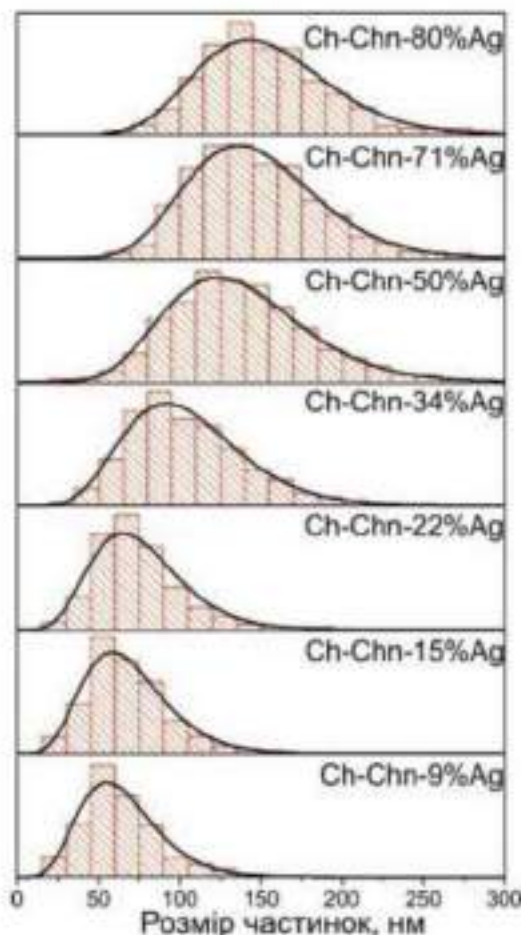


Рис. 11. Порівняння гістограм розподілу Ag^0 для Ch-Chn-AgНЧ композитів.

Також зростання концентарції Ag^0 призводить до зростання середнього розміру наночастинок (Рис. 11., 12.) від 55 нм до 143 нм. Встановлено, що концентраційна залежність середнього розміру кристалітів (Рис.12.) носить монотонний нелінійний характер [103, 104].

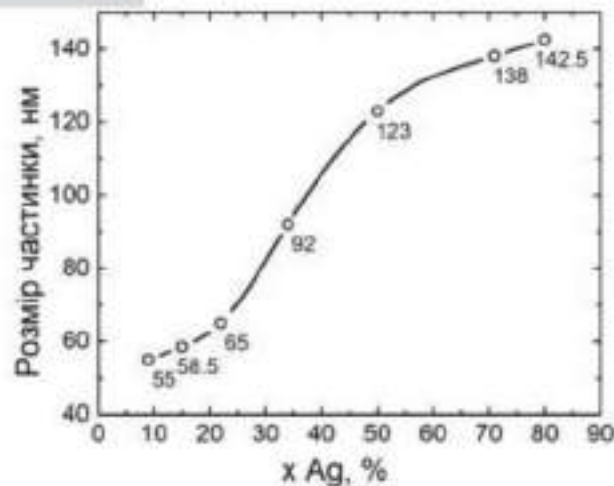


Рис.12. Концентраційна залежність середнього розміру Ag-НЧ у композитах.

При відносно невеликих концентраціях аргентуму (9-22 %) спостерігається незначна зміна середнього розміру частинок, в зв'язку достатньо великими віддальми в композиті між ними. Зменшення віддалей між частинками викликає більш різке зростання їх середнього розміру (22-50 %). Подальше сповільнення темпу збільшення розміру частинок у композитах з концентрацією 71-80 % пов'язано з утворенням значних агрегатів, що мають меншу вільну енергію поверхні ніж слабо агреговані.

3. Оптичні властивості

3.1. Еліпсометричні дослідження.

Дослідження дисперсії показника заломлення n та коефіцієнта екстинкції k плівок композитів Ch-Chn-AgНЧ проводились на спектральному еліпсометрі HORIBA Smart SE в спектральному діапазоні 440 – 1000 нм, при куті 70° .

Отримані експериментальні спектри показника заломлення n (Рис. 13а.) та коефіцієнта екстинкції k (Рис. 13б.) аналізувались використовуючи програмне забезпечення DeltaPsi2 з використанням моделі Друде та Тауц-Лоренца для шару наночастинок срібла та класичною

(Classical) моделлю для полімера, яка дає можливість описати спектральну залежність параметрів Δ і Ψ для тонких плівок металів та визначити інші оптичні параметри з високою точністю [107-110]. Модель складалась із шарів підкладка-полімер-наночастинки срібла-полімер (шорсткість).

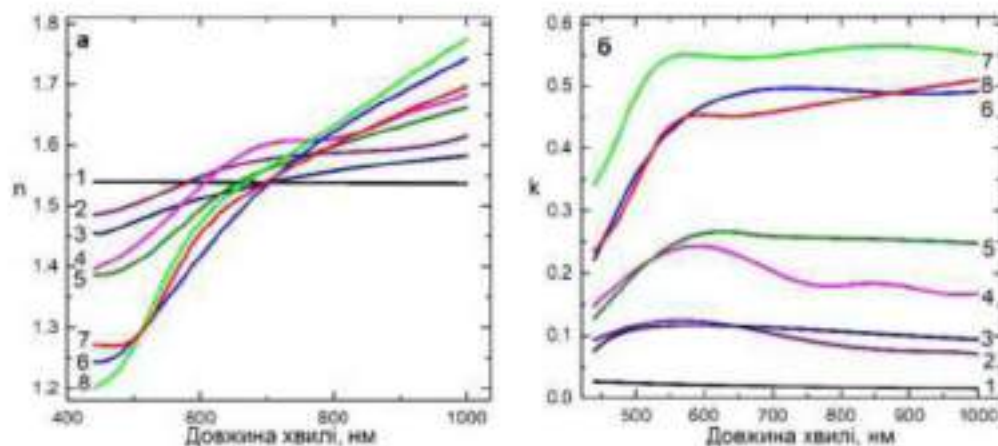


Рис13. Спектральна залежність дисперсії показника заломлення (а) та коефіцієнта екстинції (б): 1- Ch-Chn, 2- Ch-Chn-9%AgNC, 3- Ch-Chn-15%AgNC, 4- Ch-Chn-22%AgNC, 5- Ch-Chn-34%AgNC, 6- Ch-Chn-50%AgNC, 7- Ch-Chn-71%AgNC, 8- Ch-Chn-80%AgNC.

Встановлено, що дисперсія показника заломлення та коефіцієнта екстинції плівки полімера з різним вмістом срібла характеризується наявністю незначного максимуму в спектральній області 500-700 нм, тоді як для чистого полімеру, n та k змінюються практично лінійно у всьому досліджуваному спектральному діапазоні. Також можна спостерігати зростання значень показника заломлення та коефіцієнта екстинції зі збільшенням вмісту срібла в полімері [104].

В результаті аналізу дисперсії показника заломлення та коефіцієнта екстинції вищезгаданими моделями визначено товщини плівок Ch-Chn-AgNC композитів та оцінено вміст Ag-NC (%) в отриманих композитах (таблиця 1).

Таблиця 1. Товщини отриманих плівок Ch-Chn-AgHCl композитів/

Теоретичний вміст Ag^0 у композиті, %	0	9	15	22	34	50	71	80
Товщина плівки, мкм	8	34	44	24	35	30	10	10
Оцінений вміст Ag^0 , %	0	9.5%	14%	19%	36%	51%	69%	78%

Результати еліпсометричних досліджень підтверджують повноту відновлення $Ag^+ \rightarrow Ag^0$, в процесі виготовлення композитів [104].

3.2. Спектроскопія дифузного відбиття.

Дослідження оптичних властивостей методом спектроскопії дифузного відбиття є простим та надійним методом для порошкоподібних, кристалічних і наноструктурних матеріалів у різних спектральних діапазонах [111, 112]. При опроміненні матеріалу, що складається із значної кількості частинок (кристаліти, наночастинки), падаюче випромінювання фокусується на зразку, і може відбуватися дві форми відбиття, дифузне та дзеркальне. Енергія від падаючого променя, розглядається як дві компоненти, одна частина випромінювання проникає через зразок, а інша - відбивається від його поверхні в усіх напрямках. Дифузним відбиттям є та частина відбитого випромінювання, що повертається на поверхню зразка і виходить назовні. На грубій або нерівній поверхні матеріалу спостерігається дзеркальне відбиття, яке робить незначний внесок в загальний сигнал. Таким чином, прилади для фіксації відбиття оптимізовані для збільшення збору компонента дифузного відбиття та зменшення дзеркального компонента [112]. Дифузне відбиття (R_d) визначається як відношення інтенсивності випромінювання відбитого зразком $R_{\text{зразка}}$ по відношенню до стандарту $R_{\text{стандарт}}$, у даному випадку $BaSO_4$ [111-113].

Спектри дифузного відбиття отримані на плівках нанокompозитів на основі хітозан-хітинового сополімеру насичених Ag-НЧ в діапазоні 9 – 71 %, на скляних підкладках, відносно плівки хітозан-хітинового сополімеру без вмісту металевих наночастинок в діапазоні довжин хвиль 350–1400 нм. На Рис.14. представлені спектри відбиття UV-VIS як функції від довжини хвилі для досліджуваних плівок.

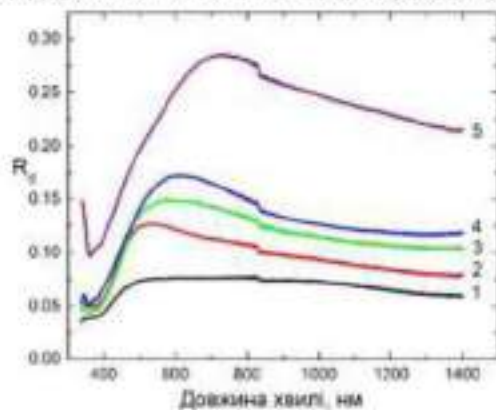


Рис. 14. Спектри дифузного відбиття Ch-Chn-AgNC ($X\%$ Ag-НЧ) композитів: 1- 9%, 2- 22%, 3- 34%, 4- 50%, 5- 71%.

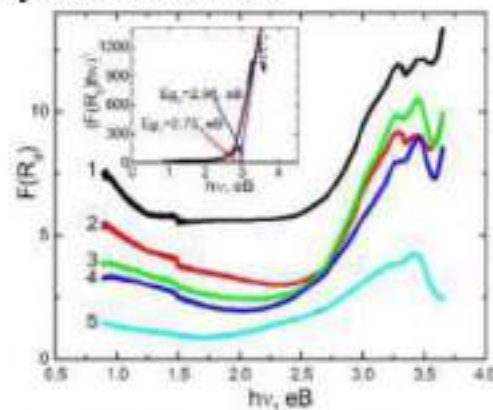


Рис.15. Спектральні залежності функції Кубелки-Мунка Ch-Chn-AgNC ($X\%$ Ag-НЧ): 1- 9%, 2- 22%, 3- 34%, 4- 50%, 5- 71%, на вставці представлено визначення енергій ЛППР E_{g1} та КППР E_{g2} .

Встановлено (Рис. 14.), що положення максимуму на спектрах дифузного відбиття для зразків нанокompозитів, із збільшенням концентрації Ag^0 в діапазоні від 9 до 71 %, зміщуються в більш довгохвильову область від 498 до 733 нм [103]. Згідно з теорією Міє, цей максимум відбивання пов'язаний із локальним поверхневим плазмонним резонансом (ЛППР) [114] Ag-НЧ. Крім того, спектри відбивання виявили утворення додаткової слабкої області при 370 нм, що належить квадрупольному плазмонному резонансу (Рис. 14) [115]. На спектрах зразків всіх досліджених нанокompозитів наявним є ефект при 829 нм, що є характерним ефектом переключення детекторів приладу Shimadzu

UV-2600.

Для оцінки значень енергії оптичного переходу за спектральною залежністю дифузного відбиття є необхідним застосування функції Кубелки-Мунка, що є однією з фундаментальних основ, яка використовується при аналізі спектрів дифузного відбиття для слабо абсорбуючих зразків [116-121]. У цьому випадку застосування функції Кубелки-Мунка використовується для перетворення спектру дифузного відбиття у спектр поглинання за формулою 1:

$$F[R_d(h\nu)] = \frac{[1-R_d(h\nu)]^2}{2R_d(h\nu)} \propto \frac{\alpha}{s} \propto \alpha, \quad 1$$

де R_d – дифузне відбивання, α – коефіцієнт поглинання, s – коефіцієнт розсіювання, останній є постійним при товщині зразка, що значно перевищує розміри за окремо взятого кристаліта, у даному випадку наночастинок [112, 113] (Рис. 15.).

В результаті аналізу спектральних залежностей функції Кубелки-Мунка (Рис. 15.) для плівок нанокмполімерів встановлено монотонне зменшення початку краю поглинання в бік більших енергій із збільшенням кількості Ag^0 в діапазоні від 9 до 71 %. При детальному розгляді спектральних залежностей функції Кубелки-Мунка $F[R_d(h\nu)]$ спостерігаються чіткі дві лінійні ділянки спектру, чіткість представлення яких зростає зі зменшенням концентрації срібла у композитах, що обумовлюється меншими розмірами наночастинок при малих концентраціях срібла (Рис. 10.) [103].

Добре відомо, що оптичні переходи в напівпровідникових матеріалах відбуваються шляхом прямих і непрямих переходів. Значення енергії оптичного переходу E_g можна розрахувати за допомогою основного поглинання, яке відповідає електронному збудженню від валентної зони до зони провідності. Як відомо для детальної оптичної характеристики наночастинок аргентуму з використанням спектроскопії дифузного відбивання застосовують функцію Кубелки-Мунка із викори-

станням графічного методу Тауца, для врахування енергетичної структури досліджуваних матеріалів (2) [112, 113, 122]:

$$(F(R_d)h\nu)^2 = A(h\nu - E_g), \quad 2$$

де R_d - абсолютна дифузна відбивна здатність на кожній довжині хвилі, h - стала Планка, ν - частота фотону, E_g – енергія оптичного переходу, A - константа пропорційності, степінь 2 вказує природу оптичного електронного переходу - прямий дозволений, що є характерним для наночастинок благородних металів [122]. На вставці Рис. 15. наведено графічну залежність Тауца функції Кубелки-Мунка та прикладі визначення енергій локального плазмонного E_{g1} та квадрупольного E_{g2} резонансу на прикладі композиту Ch-Chn-AgHЧ (34% Ag). Таким чином при поєднанні функції Кубелки-Мунка (для перетворення спектру дифузного відбиття у спектр поглинання) із використанням графічного методу Тауца (врахування енергетичної структури) та багаторівневою апроксимацією методом найменших квадратів встановлено енергії локального E_{g1} та квадрупольного E_{g2} плазмонних резонансів нанокompозитів на основі хітозан-хітинового сополімеру та Ag-HЧ (Рис. 16.) [103].

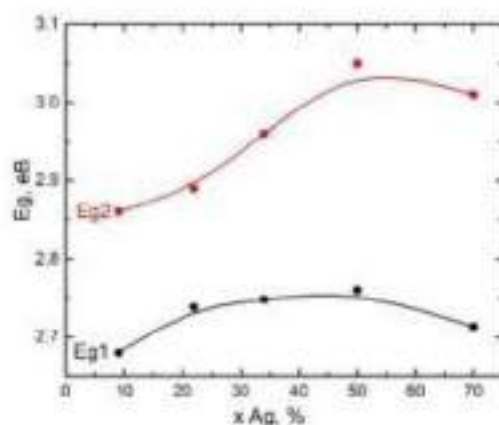


Рис. 16. Залежність енергій оптичних переходів локального (E_{g1}) та квадрупольного (E_{g2}) плазмонних резонансів від розміру наночастинок аргентуму.

Встановлено, що композиційна залежність оптичних переходів значень локального (E_{g1}) та квадрупольного (E_{g2}) плазмонних резонансів

для нанокompозитів Ch- Chn-AgHЧ носить монотонний нелінійний характер з наявністю максимуму при концентрації Ag^0 50 % ($E_{g1}=2.76$ eV та $E_{g2}=3.08$ eV). Подальше збільшення вмісту в композиті призводить до поступового зменшення енергій оптичних переходів, які становлять $E_{g1}=2.71$ eV та $E_{g2}=3.02$ eV для складу Ag^0 до 71 %, що може бути спричинено зменшенням відстаней між частинками Ag^0 в композиті, а також є наслідком агрегаційних явищ, що в подальшому процесі призводить до переходу вже від нано- до мікророзмірів (Рис.10.).

3.3. Спектроскопія оптичного поглинання.

Експериментальні дані спектрів поглинання плівок Ch-Chn-AgHЧ на кварцовій підкладці (відносно кварцова підкладка-Ch-Chn полімерна плівка) були отримані за допомогою UV-Vis спектрофотометру Shimadzu UV-2600 (детектори: фотопомножувач та напівпровідниковий InGaAs, спектральний діапазон: 190 – 1100 нм, крок сканування 1 нм., програмне забезпечення UVProbe, обладнаного інтегруючою сферою ISR-2600Plus).

UV-Vis спектроскопія є одним із найбільш зручних, надійних та поширених методів характеристики наночастинок, завдяки взаємозв'язку оптичних властивостей наночастинок з їх розмірами, формою, агрегацією [123-125]. Спектри UV-Vis більше застосовуються для характеристики наночастинок Au та Ag, оскільки особливістю оптичних властивостей металевих та метал-напівпровідникових наноструктур є локалізований поверхневий плазмонний резонанс [122], який проявляється у різкому зростанні поглинання та розсіювання електромагнітного випромінювання наноб'єктами при певній довжині хвилі падаючого світла, що потрапляє в резонанс із власною частотою коливань електронного газу на поверхні наноструктури. Відомо, що інтенсивність, півширина піку та положення на спектральній шкалі плазмонного резонансу наноструктур, в основному, залежать від матеріалу та геометричних параметрів (форми, розміру, структури).

На спектрах оптичного поглинання (Рис. 17.) композитів Ch-Chn-

AgНЧ характерним є наявність максимуму поглинання в області 458-525 нм. Область поглинання зумовлена характерним для благородних металів плазмонним резонансом Міє. Встановлено, що зі збільшенням діаметру наносфер аргентуму від 55 до 143 нм пік поглинання помітно розширюється. Очевидно, що в концентраційних межах 9-22 % Ag⁰ (Рис. 17 крива 1-3.), зміщення максимуму поглинання відбувається у низькоенергетичну (довгохвильову) область, тоді як подальше зростання вмісту срібла призводить до зміни положення даного максимуму у високоенергетичну (короткохвильову) область (Рис. 17 крива 3-7.). Відомо, що така поведінка, пропорційне зміщення максимуму поглинання в залежності від збільшення розміру наносфер в низькоенергетичну (довгохвильову) область (9-22 % Ag⁰) є характерним для спектрів нанокompозитів, в яких розмір наночастинок лежить в межах до ~ 100 нм. Це добре узгоджується з відносно вузьким діапазоном розподілу частинок (Рис. 10), їх середнім розміром (Рис 10, 11) та літературними даними дослідження спектрів поглинання наночастинок аргентуму невеликих концентрацій [126]. Зміщення піків поглинання у високоенергетичну (короткохвильову) область, що спостерігається на спектрах поглинання нанокompозитів з більшою концентрацією наночастинок аргентуму (> 22 %), можливо пов'язано з подальшим формуванням наноструктур на наявних зародках із частковою зміною морфології, що пояснює поступове розширення піку поглинання. Тобто можливим є формування більш складних (агрегованих) наноструктур [104].

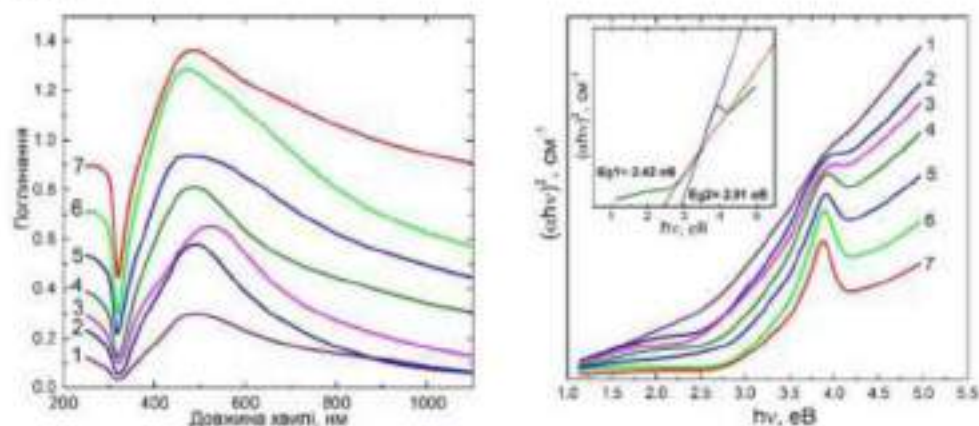


Рис.17. Спектри поглинання Ch-Chn-AgНЧ (Х% Ag-НЧ) композитів: 1- 9%, 2- 15%, 3- 22%, 4- 34%, 5- 50%, 6- 71%, 7- 80%.

Рис.18. Графічна залежність Тауца Ch-Chn-AgНЧ (Х% Ag-НЧ) композитів: 1- 9%, 2- 15%, 3- 22%, 4- 34%, 5- 50%, 6- 71%, 7- 80%.

Крім цього, на спектрах поглинання спостерігаємо утворення додаткової слабкої області поглинання близько 350 нм. Слід зазначити, що автори [123] пояснюють утворення додаткового максимуму поглинання за рахунок виникнення квадрупольного плазмонного резонансу зі збільшенням розміру наносфер аргентуму.

Для більш детального аналізу оптичних спектрів отриманих нанокompозитів доцільним є використання коефіцієнту поглинання (α), що визначався за співвідношення (3):

$$\alpha = -\ln \frac{1}{T\%} \times \frac{1}{d} \quad 3$$

де d – товщина зразка плівки у см, T – пропускання [124, 127]. Для розрахунків використано товщину зразків плівок композитів Ch-Chn-AgНЧ, визначену методом оптичної еліпсометрії (таблиця 1).

Для детальної оптичної характеристики наночастинок аргентуму використовували метод Тауца (2) [122]. Для розрахунку значення енергій оптичних переходів було побудовано графічні залежності Тауца для плівок нанокompозитів з різною концентрацією наночастинок срібла (Рис. 18.).

Аналізуючи спектральні залежності коефіцієнта поглинання (графічні залежності Тауца), спостерігається для Ch-Chn-AgНЧ з концентрацією 9 % Ag одна лінійна ділянка (Рис. 18 крива 2.). Зростання концентрації Ag-НЧ у композитах, починаючи зі складу 15 % Ag (Рис. 18 крива 2.), призводить до появи двох лінійних ділянок спектру, чіткість представлення яких зростає зі зростанням

концентрації срібла у композитах (Рис. 18 крива 2 – 7.). Поступове виникнення двох лінійних ділянок може бути обумовлено динамікою утворення Ag^0 агрегатів, зміною морфології композиту або наноструктури, та очевидно пов'язано зі зростанням середніх розмірів наночастинок (Рис.11.) разом з розширенням діапазону їх розподілу (Рис.10.) [104].

В результаті проведеного аналізу із застосуванням графічного методу Тауца та проведенням обробки лінійних частин спектрів функцією найменших квадратів знайдено значення енергій оптичних переходів локального (E_{g1}) та квадрупольного (E_{g2}) плазмонних резонансів (Рис. 19.).

Встановлено, що значення енергій оптичних переходів, які відповідають локальному (E_{g1}) та квадрупольному (E_{g2}) поверхневим плазмонним резонансам, в процесі зростання середнього розміру наночастинок від 55 до 143 нм характеризуються тенденцією до монотонного зростання [104].

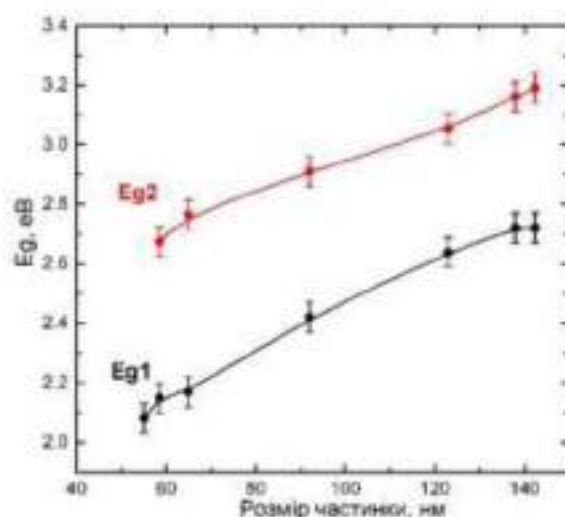


Рис. 19. Залежність енергій оптичних переходів локального (E_{g1}) та квадрупольного (E_{g2}) плазмонних резонансів від розміру наночастинок аргентуму.

Висновки

В результаті проведеного дослідження одержано якісні плівки хітин-хітозанового сополімеру з наночастинками срібла у широкому концентраційному інтервалі 9 – 80% Ag-НЧ - нанокompозити. Одержання Ag-НЧ проводили хімічним відновленням безпосередньо у попередньо приготовленому розчині хітозану аскорбіновою кислотою. За результатами досліджень методами РФА та ІЧ-спектроскопії, встановлено утворення хітин-хітозанового сополімеру, що виступає полімерною матрицею для Ag-НЧ. Методом РФА підтверджено повноту відновлення срібла та утворення Ag-НЧ з різними розмірами. За результатами аналізу мікроструктурних досліджень (SEM) вивчено морфологію та розподіл Ag-НЧ у полімерній матриці. Встановлено, що утворені металічні наночастинки є сферичної форми, розмір яких зростає при збільшенні концентрації іонів Ag^+ у вихідному розчині. Зміна розмірів Ag-НЧ підтверджується також зміною ширини дифракційних піків, що відповідають частинкам срібла. Усі плівки характеризуються рівномірним розподілом Ag-НЧ у полімерній матриці. Визначено, що середній розмір Ag-НЧ зростає від 55 нм (9 %) до 143 нм (80% %), а на концентраційній залежності середнього розміру кристалітів спостерігається монотонне нелінійне зростання розмірів частинок. Це пов'язано з різною схильністю до агрегації з ростом концентрації срібла та зумовлене зменшенням відстаней між частинками Ag в полімерній матриці.

Оптичні властивості плівок досліджено з використання спектральної еліпсометрії, спектроскопії дифузного відбиття та Uv-Vis спектроскопії поглинання. Спостерігається зростання значень показника заломлення та коефіцієнта екстинкції зі збільшенням вмісту срібла в полімері, а дисперсія показника заломлення та коефіцієнта екстинкції плівок характеризується наявністю незначного максимуму в спектральній області 500-700 нм. За спектрами дифузного відбиття встановлено наявність локального плазмонного резонансу, а положення максимуму

на спектрах зразків нанокompозитів зміщується в більш довгохвильову область від 498 до 733 нм із збільшенням концентрації Ag^0 . Також виявлено утворення додаткової області слабого відбиття близько 370 нм – квадрупольного плазмонного резонансу. Енергії значень оптичних переходів досліджуваних нанокompозитних зразків визначали за допомогою функції Кубелки-Мунка та графічної залежності Тауца, яка базується на дослідженні поглинання та переходу електронів і може бути використана для визначення енергії оптичних переходів. У результаті отримано значення енергії оптичних переходів локального (E_{g1}) та квадрупольного (E_{g2}) плазмонних резонансів.

Одержані спектри оптичного поглинання композитів характеризуються типовим максимумом поглинання в області 458-525 нм. Встановлено зростання площі піку зі збільшенням діаметру наносфер аргентуму від 55 до 143 нм. Встановлено, що у області низьких концентрацій Ag (9-22 %) відбувається зміщення максимуму поглинання у низькоенергетичну область, а у концентрованих розчинах (34-80 %) максимум поглинання зміщується у високоенергетичну область. Така поведінка нанокompозитів пов'язана зі зміною розмірів Ag -НЧ та утворенням більш складних наноструктурних агрегатів у висококонцентрованих зразках. Використовуючи метод Тауца здійснено розрахунок енергій оптичних переходів Ag -НЧ у отриманих плівках. Встановлено, що значення енергій оптичних переходів, які відповідають локальному та квадрупольному поверхневим плазмонним резонансам, в процесі зростання середнього розміру наночастинки від 55 до 143 нм характеризуються тенденцією до монотонного зростання.

При порівнянні результатів отриманих за спектрами дифузного відбиття та спектрами поглинання, встановлено, близькість отриманих результатів. Отже є можливим використання спектроскопії дифузного відбиття при оцінці оптичних характеристик нанокompозитів. Більш детальні і точніші результати отримані спектроскопією оптичного поглинання яке вимагає ретельнішої пробопідготовки для аналізу.

Acknowledgment

Наукове дослідження підтримано Національною стипендіальною програмою Словацької Республіки [ID 39133].

The scientific research was supported by the National Scholarship Program of the Slovak Republic [SAIA ID 39133].

Наукове дослідження частково підтримане проєктом МОН України (№ Державної реєстрації 0123U101738).

Автори висловлюють подяку Збройним Силам України за забезпечення безпеки та можливості проведення наукових досліджень.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. KHAN, I., SAEED, K., KHAN, I. Properties, applications and toxicities. *Arabian Journal of Chemistry*. 2019, **12**(7), 908-931
2. BAIG, N., KAMMAKAKAM, I., FALATH, W. Nanomaterials: a review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges. *Materials Advances*. 2021, **2**(6), 1821-1871
3. KOLAHALAM, L., VISWANATH, I., DIWAKAR, B., GOVINDH, B., REDDY, V., MURTHY, Y. Review on nanomaterials: Synthesis and applications. *Materials Today: Proceedings*. 2019, **18**(6), 2182-2190
4. TAN, C., CAO, X., WU, X. J., HE, Q., YANG, J., ZHANG, X., ZHANG, H. Recent advances in ultrathin two-dimensional nanomaterials. *Chemical reviews*. 2017 **117**(9), 6225-6331
5. SONG, J. H., MIN, S. H., KIM, S. G., CHO, Y., & AHN, S. H. Multifunctionalization strategies using nanomaterials: A review and case study in sensing applications. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology*, 2022, **9**(1), 323-347
6. SINGH, T., SHUKLA, S., KUMAR, P., WAHLA, V., BAJPAI, V. K., & RATHER, I. A. Application of nanotechnology in food science: perception and overview. *Frontiers in microbiology*. 2017, **8**, 268461

7. MITCHELL, M. J., BILLINGSLEY, M. M., HALEY, R. M., WECHSLER, M. E., PEPPAS, N. A., & LANGER, R. Engineering precision nanoparticles for drug delivery. *Nature reviews drug discovery*. 2021, **20**(2), 101-124
8. HARISH, V., TEWARI, D., GAUR, M., YADAV, A. B., SWAROOP, S., BECHELANY, M., & BARHOUM, A. Review on nanoparticles and nanostructured materials: Bioimaging, biosensing, drug delivery, tissue engineering, antimicrobial, and agro-food applications. *Nanomaterials*. 2022, **12**(3), 457
9. MCINTYRE, R. A. Common nano-materials and their use in real world applications. *Science progress*. 2012, **95**(1), 1-22
10. AFLORI, M. Smart nanomaterials for biomedical applications – a review. *Nanomaterials*. 2021, **11**(2), 396
11. LEE, J., MAHENDRA, S., & ALVAREZ, P. J. Nanomaterials in the construction industry: a review of their applications and environmental health and safety considerations. *ACS nano*. 2010, **4**(7), 3580-3590
12. AL FARUQUE, M. A., SYDUZZAMAN, M., SARKAR, J., BILISIK, K., & NAEBE, M. A review on the production methods and applications of graphene-based materials. *Nanomaterials*. 2021, **11**(9), 2414
13. YAQOOB, A. A., AHMAD, H., PARVEEN, T., AHMAD, A., OVES, M., ISMAIL, I. M., & MOHAMAD, I. M. N. Recent advances in metal decorated nanomaterials and their various biological applications: a review. *Frontiers in chemistry*. 2020, **8**, 341
14. JAMKHANDE, P. G., GHULE, N. W., BAMER, A. H., & KALASKAR, M. G. Metal nanoparticles synthesis: An overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications. *Journal of drug delivery science and technology*. 2019, **53**, 101174
15. BEYENE, H. D., WERKNEH, A. A., BEZABH, H. K., & AMBAYE, T. G. Synthesis paradigm and applications of silver nanoparticles (AgNPs), a review. *Sustainable materials and technologies*. 2017, **13**, 18-23

16. ZAHOOR, M., NAZIR, N., IFTIKHAR, M., NAZ, S., ZEKKER, I., BURLAKOV, J., & Ali KHAN, F. A review on silver nanoparticles: Classification, various methods of synthesis, and their potential roles in biomedical applications and water treatment. *Water*. 2021, **13**(16), 2216
17. YAQOOB, A. A., UMAR, K., & IBRAHIM, M. N. M. Silver nanoparticles: various methods of synthesis, size affecting factors and their potential applications—a review. *Applied Nanoscience*. 2020, **10**(5), 1369-1378
18. JEYARAJ, M., GURUNATHAN, S., QASIM, M., KANG, M. H., & KIM, J. H. A comprehensive review on the synthesis, characterization, and biomedical application of platinum nanoparticles. *Nanomaterials*. 2019, **9**(12), 1719
19. JAN, H., GUL, R., ANDLEEB, A., ULLAH, S., SHAH, M., KHANUM, M., & ABBASI, B. H. A detailed review on biosynthesis of platinum nanoparticles (PtH₄), their potential antimicrobial and biomedical applications. *Journal of Saudi Chemical Society*. 2021, **25**(8), 101297
20. HU, X., ZHANG, Y., DING, T., LIU, J., & ZHAO, H. Multifunctional gold nanoparticles: a novel nanomaterial for various medical applications and biological activities. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*. 2020, **8**, 990
21. XU, V. W., NIZAMI, M. Z. I., YIN, I. X., YU, O. Y., LUNG, C. Y. K., & CHU, C. H. Application of copper nanoparticles in dentistry. *Nanomaterials*. 2022, **12**(5), 805
22. AL-HAKKANI, M. F. Biogenic copper nanoparticles and their applications: A review. *SN Applied Sciences*. 2020, **2**(3), 505
23. ZHANG, X. F., LIU, Z. G., SHEN, W., & GURUNATHAN, S. Silver nanoparticles: synthesis, characterization, properties, applications, and therapeutic approaches. *International journal of molecular sciences*. 2016, **17**(9), 1534
24. WU, R., ZHANG, F., JI, X., LIU, Y., GUO, X., TIAN, G., & LIU, B. The mini-review for synthesis of core@ Ag nanocomposite. *Arabian Journal of Chemistry*. 2022, **15**(1), 103519

25. VARGHESE, A. K., TAMIL, P. P., RUGMINI, R., SHIVA, P. M., KAMAKSHI, K., & SEKHAR, K. C. Green synthesized Ag nanoparticles for bio-sensing and photocatalytic applications. *ACS omega*. 2020, **5**(22), 13123-13129
26. SHARMA, P., PANDEY, V., SHARMA, M. M. M., PATRA, A., SINGH, B., MEHTA, S., & HUSEN, A. A review on biosensors and nanosensors application in agroecosystems. *Nanoscale Research Letters*. 2021, **16**, 1-24
27. JOUYBAN, A., & RAHIMPOUR, E. Optical sensors based on silver nanoparticles for determination of pharmaceuticals: An overview of advances in the last decade. *Talanta*. 2020, **217**, 121071
28. BRUNA, T., MALDONADO-BRAVO, F., JARA, P., & CARO, N. Silver nanoparticles and their antibacterial applications. *International journal of molecular sciences*. 2021, **22**(13), 7202
29. CRISAN, C. M., MOCAN, T., MANOLEA, M., LASCA, L. I., TĂBĂRAN, F. A., & MOCAN, L. Review on silver nanoparticles as a novel class of antibacterial solutions. *Applied Sciences*. 2021, **11**(3), 1120
30. GADKARI, R. R., ALI, S. W., ALAGIRUSAMY, R., & DAS, A. Silver nanoparticles in water purification: opportunities and challenges. *Modern age environmental problems and their remediation*. 2018, 229-237
31. YU, Y., ZHOU, Z., HUANG, G., CHENG, H., HAN, L., ZHAO, S., & MENG, F. Purifying water with silver nanoparticles (AgNPs)-incorporated membranes: Recent advancements and critical challenges. *Water Research*. 2022, **222**, 118901
32. CHE, W., XIAO, Z., WANG, Z., Li, J., WANG, H., WANG, Y., & XIE, Y. Wood-based mesoporous filter decorated with silver nanoparticles for water purification. *ACS sustainable chemistry & engineering*. 2019, **7**(5), 5134-5141
33. ZORRAQUÍN-PEÑA, I., CUEVA, C., BARTOLOMÉ, B., & MORENO-ARRIBAS, M. V. Silver nanoparticles against foodborne bacteria. Effects at intestinal level and health limitations. *Microorganisms*. 2020, **8**(1), 132

34. CARBONE, M., DONIA, D. T., SABBATELLA, G., & ANTI-OCHIA, R. Silver nanoparticles in polymeric matrices for fresh food packaging. *Journal of King Saud University-Science*. 2016, **28**(4), 273-279
35. ISTIQOLA, A., & SYAFIUDDIN, A. A review of silver nanoparticles in food packaging technologies: Regulation, methods, properties, migration, and future challenges. *Journal of the Chinese Chemical Society*. 2020, **67**(11), 1942-1956
36. MONTES-HERNANDEZ, G., DI GIROLAMO, M., SARRET, G., BUREAU, S., FERNANDEZ-MARTINEZ, A., LELONG, C., & EYMARD VERNAIN, E. In situ formation of silver nanoparticles (Ag-HCl) onto textile fibers. *ACS omega*. 2021, **6**(2), 1316-1327
37. SHATERI-KHALILABAD, M., YAZDANSHENAS, M. E., & ETEMADIFAR, A. Fabricating multifunctional silver nanoparticles-coated cotton fabric. *Arabian Journal of Chemistry*. 2017, **10**, S2355-S2362
38. SYAFIUDDIN, A. Toward a comprehensive understanding of textiles functionalized with silver nanoparticles. *Journal of the Chinese Chemical Society*. 2019, **66**(8), 793-814
39. FERNANDES, I. J., AROCHE, A. F., SCHUCK, A., LAMBERTY, P., PETER, C. R., HASENKAMP, W., & ROCHA, T. L. Silver nanoparticle conductive inks: synthesis, characterization, and fabrication of inkjet-printed flexible electrodes. *Scientific reports*. 2020, **10**(1), 8878
40. MO, L., GUO, Z., WANG, Z., YANG, L., FANG, Y., XIN, Z., & LI, L. Nano-silver ink of high conductivity and low sintering temperature for paper electronics. *Nanoscale research letters*. 2019, **14**, 1-11
41. IBRAHIM, N., & MUSTAPHA, M. Electrical conductivity of silver conductive ink synthesized using chemical reduction method. *In AIP Conference Proceedings*. 2020, September, **2267**(1). AIP Publishing
42. IBRAHIM, N., AKINDOYO, J. O., & MARIATTI, M. Recent development in silver-based ink for flexible electronics. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*. 2022, **7**(1), 100395

43. ZHANG, J., AHMADI, M., FARGAS, G., PERINKA, N., REGUERA, J., LANCEROS-MÉNDEZ, S., & JIMÉNEZ-PIQUÉ, E. Silver nanoparticles for conductive inks: From synthesis and ink formulation to their use in printing technologies. *Metals*. 2022, **12**(2), 234
44. ZHOU, J., LIANG, Q., PAN, A., ZHANG, X., ZHU, Q., LIANG, S., & CAO, G. The general synthesis of Ag nanoparticles anchored on silver vanadium oxides: towards high performance cathodes for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*. 2014, **2**(29), 11029-11034
45. SU, C., HAN, B., MA, J., GUO, P., & XU, L. Effects of silver nanoparticle on electrochemical performances of poly (o-phenylenediamine)/Ag hybrid composite as anode of lithium-ion batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2020, **24**, 1007-1015
46. ZHANG, Y., GAO, P., SHU, H., YANG, X., LIANG, Q., LIU, L., & WANG, X. Ag nanoparticles promoted LiFePO₄F nanospheres cathode with superior cycling stability for lithium-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018, **751**, 12-19
47. KRAJEWSKI, M., MICHALSKA, M., HAMANKIEWICZ, B., ZIOLKOWSKA, D., KORONA, K. P., JASINSKI, J. B., & CZERWINSKI, A. Li₄Ti₅O₁₂ modified with Ag nanoparticles as an advanced anode material in lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*. 2014, **245**, 764-771
48. MENG, E., ZHANG, M., HU, Y., GONG, F., ZHANG, L., & LI, F. Solid-state attachments of Ag nanoparticles onto the surfaces of LiFePO₄ cathode materials for Li storage with enhanced capabilities. *Electrochimica Acta*. 2018, **265**, 160-165
49. ABBASI, E., MILANI, M., FEKRI AVAL, S., KOUHI, M., AKBARZADEH, A., TAYEFI NASRABADI, H., & SAMIEI, M. Silver nanoparticles: synthesis methods, bio-applications and properties. *Critical reviews in microbiology*. 2016, **42**(2), 173-180
50. ZHANG, Z., SHEN, W., XUE, J., LIU, Y., LIU, Y., YAN, P., & TANG, J. Recent advances in synthetic methods and applications of silver nanostructures. *Nanoscale Research Letters*. 2018, **13**, 1-18

51. JARA, N., MILÁN, N. S., RAHMAN, A., MOUHEB, L., BOFFITO, D. C., JEFFRYES, C., & DAHOUMANE, S. A. Photochemical synthesis of gold and silver nanoparticles-A review. *Molecules*. 2021, **26**(15), 4585
52. dos SANTOS, M. A., PATERNO, L. G., MOREIRA, S. G. C., & SALES, M. J. A. Original photochemical synthesis of Ag nanoparticles mediated by potato starch. *SN Applied Sciences*. 2019, **1**, 1-13
53. ZARE-BIDAKI, M., MOHAMMADPARAST-TABAS, P., PEYGHAMBARI, Y., CHAMANI, E., SIAMI-ALIABAD, M., & MORTAZAVI-DERAZKOLA, S. Photochemical synthesis of metallic silver nanoparticles using Pistacia khinjuk leaves extract (PKL@ AgNPs) and their applications as an alternative catalytic, antioxidant, antibacterial, and anti-cancer agents. *Applied Organometallic Chemistry*. 2022, **36**(1), e6478
54. RODRIGUEZ-SANCHEZ, L., BLANCO, M. C., & LÓPEZ-QUINTELA, M. A. Electrochemical synthesis of silver nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2000, **104**(41), 9683-9688
55. SINGARAVELAN, R., & BANGARU SUDARSAN ALWAR, S. Electrochemical synthesis, characterisation and phytogenic properties of silver nanoparticles. *Applied Nanoscience*. 2015, **5**, 983-991
56. KAABIPOUR, S., & HEMMATI, S. A review on the green and sustainable synthesis of silver nanoparticles and one-dimensional silver nanostructures. *Beilstein Journal of Nanotechnology*. 2021, **12**(1), 102-136
57. MARIYCHUK, R., GRULOVA, D., GRISHCHENKO, L. M., LINNIK, R. P., & LISNYAK, V. V. Green synthesis of non-spherical gold nanoparticles using Solidago canadensis L. extract. *Applied Nanoscience*. 2020, **10**(12), 4817-4826
58. FIZER, M. M., MARIYCHUK, R. T., & FIZER, O. I. Gold nanoparticles green synthesis with clove oil: spectroscopic and theoretical study. *Applied Nanoscience*. 2022, **12**(3), 611-620
59. KAKAKHEL, M. A., SAJJAD, W., WU, F., BIBI, N., SHAH, K., YALI, Z., & WANG, W. Green synthesis of silver nanoparticles and their shortcomings, animal blood a potential source for silver nanoparticles: A review. *Journal of Hazardous Materials Advances*. 2021, **1**, 100005

60. MARIYCHUK, R., SMOLKOVÁ, R., BARTOŠOVÁ, V., ELIAŠOVÁ, A., GRISHCHENKO, L. M., DIYUK, V. E., & LISNYAK, V. V. The regularities of the *Mentha piperita* L. extract mediated synthesis of gold nanoparticles with a response in the infrared range. *Applied Nanoscience*. 2022, **12**(4), 1071-1083
61. SIDDIQI, K. S., HUSEN, A., & RAO, R. A. A review on biosynthesis of silver nanoparticles and their biocidal properties. *Journal of nanobiotechnology*. 2018, **16**, 1-28
62. VANLALVENI, C., LALLIANRAWNA, S., BISWAS, A., SELVARAJ, M., CHANGMAI, B., & ROKHUM, S. L. Green synthesis of silver nanoparticles using plant extracts and their antimicrobial activities: A review of recent literature. *RSC advances*. 2021, **11**(5), 2804-2837
63. SARAVANAN, A., KUMAR, P. S., KARISHMA, S., VO, D. V. N., JEEVANANTHAM, S., YAASHIKAA, P. R., & GEORGE, C. S. A review on biosynthesis of metal nanoparticles and its environmental applications. *Chemosphere*. 2021, **264**, 128580
64. HUANG, C., CHEN, X., XUE, Z., & WANG, T. (. Effect of structure: A new insight into nanoparticle assemblies from inanimate to animate. *Science advances*, 6(20), eaba1321
65. MARKS, L. D., & PENG, L. Nanoparticle shape, thermodynamics and kinetics. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2016, **28**(5), 053001
66. ANDRIEVSKI, R. A. Review of thermal stability of nanomaterials. *Journal of materials science*. 2014, **49**, 1449-1460
67. KANG, H., BUCHMAN, J. T., RODRIGUEZ, R. S., RING, H. L., HE, J., BANTZ, K. C., & HAYNES, C. L. Stabilization of silver and gold nanoparticles: preservation and improvement of plasmonic functionalities. *Chemical reviews*. 2018, **119**(1), 664-699.
68. JAVED R., ZIA, M., NAZ, S., AISIDA, S.O., UL AIN, N., AO, O. Role of capping agents in the application of nanoparticles in biomedicine and environmental remediation: recent trends and future prospects. *J Nano-biotechnol*. 2020, **18**, 172

69. IBRAHIM, A.M., ALZHRANI, H.A.A., ABD EL-LATIF, M.M., SELIM, M.M. Influence of different stabilizers on the morphology of gold nanoparticles. *Bull Natl Res Cent.* 2019, **43**, 33
70. JINGRU, L., ZENGMING, W., HUI, Z., JING, G. & AIPING, Z. Progress in the development of stabilization strategies for nanocrystal preparations, *Drug Delivery.* 2021, **28**(1), 19-36
71. SHAMEEM, M. M., SASIKANTH, S. M., ANNAMALAI, R., & RAMAN, R. G. A brief review on polymer nanocomposites and its applications. *Materials Today: Proceedings.* 2021, **45**, 2536-2539
72. GRUBBS, R. B. Roles of polymer ligands in nanoparticle stabilization. *Polymer Reviews.* 2007, **47**(2), 197-215
73. M. AGUILAR, N., PEREZ-AGUILAR, J. M., GONZÁLEZ-CORONEL, V. J., SORIANO MORO, J. G., & SANCHEZ-GAYTAN, B. L. Polymers as versatile players in the stabilization, capping, and design of inorganic nanostructures. *Acs Omega.* 2021, **6**(51), 35196-35203
74. MADKOUR, M., BUMAJDAD, A., & AL-SAGHEER, F. To what extent do polymeric stabilizers affect nanoparticles characteristics. *Advances in Colloid and Interface Science.* 2019, **270**, 38-53
75. HUSSAIN, F., HOJJATI, M., OKAMOTO, M., & GORGA, R. E. Polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: an overview. *Journal of composite materials.* 2006, **40**(17), 1511-1575
76. OMANOVIĆ-MIKLIČANIN, E., BADNJEVIĆ, A., KAZLAGIĆ, A., & HAJLOVAC, M. Nanocomposites: A brief review. *Health and Technology.* 2020, **10**(1), 51-59
77. VINYAS, M., ATHUL, S. J., HARURSAMPATH, D., LOJA, M., & THOI, T. N. A comprehensive review on analysis of nanocomposites: from manufacturing to properties characterization. *Materials Research Express.* 2019, **6**(9), 092002
78. QADIR, A., LE, T. K., MALIK, M., MIN-DIANEY, K. A. A., SAEED, I., YU, Y., ... & PHAM, P. V. Representative 2D-material-based nanocomposites and their emerging applications: a review. *RSC advances.* 2021, **11**(39), 23860-23880

79. REDDY, M. S. B., PONNAMMA, D., CHOUDHARY, R., & SADASIVUNI, K. K. A comparative review of natural and synthetic biopolymer composite scaffolds. *Polymers*. 2021, **13**(7), 1105
80. BIRAJDAR, M. S., JOO, H., KOH, W. G., & PARK, H. Natural bio-based monomers for biomedical applications: a review. *Biomaterials Research*. 2021, **25**(1), 8
81. GUPTA, R. K., GUHA, P., & SRIVASTAV, P. P. Natural polymers in bio-degradable/edible film: A review on environmental concerns, cold plasma technology and nanotechnology application on food packaging-A recent trends. *Food Chemistry Advances*. 2022, **1**, 100135
82. MENG, Z., ZHENG, X., TANG, K., LIU, J., & QIN, S. Dissolution of natural polymers in ionic liquids: A review. *e-Polymers*. 2012, **12**(1), 028
83. MOHAMMED, A. S. A., NAVEED, M., & JOST, N. Polysaccharides; classification, chemical properties, and future perspective applications in fields of pharmacology and biological medicine (a review of current applications and upcoming potentialities). *Journal of Polymers and the Environment*. 2021, **29**, 2359-2371
84. SHAMSHINA, J. L., BERTON, P., & ROGERS, R. D. Advances in functional chitin materials: a review. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2019, **7**(7), 6444-6457
85. KUMAR, M. N. R. A review of chitin and chitosan applications. *Reactive and functional polymers*. 2000, **46**(1), 1-27
86. ZHONG, Y., CAI, J., & ZHANG, L. N. A review of chitin solvents and their dissolution mechanisms. *Chinese Journal of Polymer Science*. 2020, **38**, 1047-1060
87. BAKSHI, P. S., SELVAKUMAR, D., KADIRVELU, K., & KUMAR, N. S. Chitosan as an environment friendly biomaterial—a review on recent modifications and applications. *International journal of biological macromolecules*. 2020, **150**, 1072-1083
88. BROQUÁ, J., ZANIN, B. G., FLACH, A. M., MALLMANN, C., TABORDA, F. G. D., MACHADO, L. E. L., & DIAS, R. J. S. P. Methods

of chitin production a short review. *Am. J. Biomed. Sci. Res.* 2019, **3**, 307-314

89. ARANAZ, I., ALCÁNTARA, A. R., CIVERA, M. C., ARIAS, C., ELORZA, B., HERAS CABALLERO, A., & ACOSTA, N. Chitosan: An overview of its properties and applications. *Polymers*. 2021, **13**(19), 3256

90. JOSEPH, S. M., KRISHNAMOORTHY, S., PARANTHAMAN, R., MOSES, J. A., & ANANDHARAMAKRISHNAN, C. A review on source-specific chemistry, functionality, and applications of chitin and chitosan. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*. 2021, **2**, 100036

91. DIVYA, K., & JISHA, M. S. Chitosan nanoparticles preparation and applications. *Environmental chemistry letters*. 2018, **16**, 101-112

92. EL-HEFIAN, E. A., NASEF, M. M., & YAHAYA, A. H. Chitosan physical forms: A short review. *Aust. J. Basic Appl. Sci.* 2011, **5**(5), 670-677

93. KRAVANJA, G., PRIMOŽIČ, M., KNEZ, Ž., & LEITGEB, M. Chitosan-based (Nano) materials for novel biomedical applications. *Molecules*. 2019, **24**(10), 1960

94. KALAIVANI, R., MARUTHUPANDY, M., MUNESWARAN, T., BEEVI, A. H., ANAND, M., RAMAKRITINAN, C. M., & KUMARAGURU, A. K. Synthesis of chitosan mediated silver nanoparticles (Ag HCl) for potential antimicrobial applications. *Frontiers in Laboratory Medicine*. 2018, **2**(1), 30-35

95. LOU, C. W., CHEN, A. P., LIC, T. T., & LIN, J. H. Antimicrobial activity of UV-induced chitosan capped silver nanoparticles. *Materials Letters*. 2014, **128**, 248-252

96. BUI, V. K. H., PARK, D., & LEE, Y. C. Chitosan combined with ZnO, TiO₂ and Ag nanoparticles for antimicrobial wound healing applications: a mini review of the research trends. *Polymers*. 2017, **9**(1), 21

97. MORSI, R. E., ALSABAGH, A. M., NASR, S. A., & ZAKI, M. M. Multifunctional nanocomposites of chitosan, silver nanoparticles, copper

nanoparticles and carbon nanotubes for water treatment: antimicrobial characteristics. *International journal of biological macromolecules*. 2017, **97**, 264-269

98. BADAWEY, M. E., LOTFY, T. M., & SHAWIR, S. Preparation and antibacterial activity of chitosan-silver nanoparticles for application in preservation of minced meat. *Bulletin of the National Research Centre*. 2019, **43**(1), 1-14

99. BOTELHO, C. M., FERNANDES, M. M., SOUZA, J. M., DIAS, N., SOUSA, A. M., TEIXEIRA, J. A., & ZILLE, A. New textile for personal protective equipment - plasma chitosan/silver nanoparticles nylon fabric. *Fibers*. 2021, **9**(1), 3

100. QIN, H., LI, J., HE, B., SUN, J., LI, L., & QIAN, L. Novel wearable electrodes based on conductive chitosan fabrics and their application in smart garments. *Materials*. 2018, **11**(3), 370

101. TRINH, D. C., DANG, T. M. D., TRAN, K. H., & DANG, M. C. Preparation of conductive ink based on silver nanoparticles. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*. 2019, **10**(4), 045007

102. XING, L., ZHAO, Q., ZHENG, X., HUI, M., PENG, Y., ZHU, X., & YAN, Z. Porous Ag-chitosan nanospheres bridged by cysteine residues for colorimetric sensing of trace Hg^{2+} . *ACS Applied Nano Materials*. 2021, **4**(4), 3639-3646

103. MALAKHOVSKA, T. O., POGODIN, A. I., FILEP, M. J., POP, M. M., STUDENYAK, Y. I., NEMESH, K. M., & VOROBIOV, S. Optical characteristics of silver-based nanocomposites fabricated by an environmentally friendly method. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. 2023, **26**(1), 076-083

104. MALAKHOVSKA, T. O., POGODIN, A. I., FILEP, M. J., MARIYCHUK, R., POP, M. M., STUDENYAK, Y. I., & SABOV, M. Y. Structure and optical characterization of chitosan-chitin/Ag nanocomposite thin films. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. 2024, **27**(1), 040-053

105. ESSEL, T. Y., KOOMSON, A., SENIAGYA, M. P. O., COBBOLD, G. P., KWOFIE, S. K., ASIMENG, B. O., & TIBURU, E. K. Chitosan composites synthesized using acetic acid and tetraethylorthosilicate respond differently to methylene blue adsorption. *Polymers*. 2018, **10**(5), 466
106. ARGÜELLES-MONAL, W. M., LIZARDI-MENDOZA, J., FERNÁNDEZ-QUIROZ, D., RECILLAS-MOTA, M. T., & MONTIEL-HERRERA, M. Chitosan derivatives: introducing new functionalities with a controlled molecular architecture for innovative materials. *Polymers*. 2018, **10**(3), 342
107. HUANG, J., LU, Y., WU, W., LI, J., ZHANG, X., ZHU, C., & SONG, W. Amino-functionalized sub-40 nm ultrathin Ag/ZnO transparent electrodes for flexible polymer dispersed liquid crystal devices. *Journal of Applied Physics*. 2017, **122**(19), 195302
108. GONG, J., DAI, R., WANG, Z., & ZHANG, Z. Thickness dispersion of surface plasmon of Ag nano-thin films: Determination by ellipsometry iterated with transmittance method. *Scientific reports*. 2015, **5**(1), 9279
109. CARLBERG, M., POURCIN, F., MARGEAT, O., LE ROUZO, J., BERGINC, G., SAUVAGE, R. M., ... & ESCOUBAS, L. Spectroscopic ellipsometry study of silver nanospheres and nanocubes in thin film layers. *Optical Materials Express*. 2017, **7**(12), 4241-4248
110. WAN, D., CHEN, H. L., LIN, Y. S., CHUANG, S. Y., SHIEH, J., & CHEN, S. H. Using spectroscopic ellipsometry to characterize and apply the optical constants of hollow gold nanoparticles. *ACS nano*. 2009, **3**(4), 960-970
111. POGODIN A.I., MALAKHOVSKA T.O., FILEP M.J., KOKHAN O.P., SHENDER I.O., STUDENYAK Y.I., ZHUKOVA Y.P. Optical pseudogap of $\text{Ag}_7(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_5\text{I}$ solid solutions. *Ukrainian Journal of Physical Optics*. 2022, **23**(2), 77-85
112. POGODIN A.I., FILEP M.J., MALAKHOVSKA T.O., VAKULCHAK V.V., KOMANICKY V., IZAI V.Y., KÚŠ P. Microstructural, mechanical and electrical properties of superionic

Ag_{6+x}(P_{1-x}Ge_x)S₅I ceramic materials. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2022, **171**, 111042

113. AYDIN C., ABD EL-SADEK M.S., ZHENG K., YAHIA I.S., YAKUPHANOGLU F. Synthesis, diffused reflectance and electrical properties of nanocrystalline Fe-doped ZnO via sol-gel calcination technique. *Optics & Laser Technology*. 2013, **48**, 447-452

114. HONG E.J., KIM Y.S., CHOI D.G., SHIM M.S. Cancer-targeted photothermal therapy using aptamer-conjugated gold nanoparticles. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2018, **67**, 429-436.

115. AMIRJANI A., KOOCHAK N.N., HAGHSHENAS D.F. Synthesis of silver nanotriangles with tunable edge length: a promising candidate for light harvesting purposes within visible and near-infrared ranges. *Materials Research Express*. 2018, **6**(3), 036204

116. ШЕВЧУК В.Н., БЕЛЮХ В.М., ПОПОВИЧ Д.І., УСАТЕНКО Ю.М. Вплив d-іонів на спектри дифузного відбивання нанопорошків TiO₂. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2011, **12**(1), 95-100

117. KUBELKA P., MUNK F. Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche (Contribution to the optic of paint). *Zeitschrift für Technische Physik*. 1931, **12**, 593-601

118. YANG L., KRUSE B. Revised Kubelka–Munk theory. I. Theory and application. *Journal of the Optical Society of America A*. 2004, **21**, 1933-1941

119. MORALES A.E., MORA E.S., PAL U. Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures. *Revista Mexicana de Física*. 2007, **53**, 18.-22

120. SENTHILKUMAR V., VICKRAMAN P., RAVIKUMAR R. Synthesis of fluorine doped tin oxide nanoparticles by sol-gel technique and their characterization. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2010, **53**, 316-321

121. YAKUPHANOGLU F., MEHROTRA R., GUPTA A., MUNOZ M. Nanofiber organic semiconductors: The effects of nanosize on the electrical

charge transport and optical properties of bulk polyanilines. *Journal of Applied Polymer Science*. 2009, **114**, 794-799

122. MEIKHAIL M.S., ABDELGHANY A.M., ALDHABI A.A. Preparation and Characterization of Silver and Gold Nanoparticles and Study Influence on Physical Properties of PVA/PVP nanocomposites. *Journal of Advances in Physics*. 2017, **13**(1)

123. HU, X., LI, Y., TIAN, J., YANG, H., & CUI, H. Highly efficient full solar spectrum (UV-vis-NIR) photocatalytic performance of Ag₂S quantum dot/TiO₂ nanobelt heterostructures. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2017, **45**, 189-196

124. KHLEBTSOV, N. G. Determination of size and concentration of gold nanoparticles from extinction spectra. *Analytical chemistry*. 2008, **80**(17), 6620-6625

125. AMENDOLA, V., & MENEGHETTI, M. Size evaluation of gold nanoparticles by UV–vis spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2009, **113**(11), 4277-4285

126. AMIRJANI, A., KOOCHAK, N. N., & HAGHSHENAS, D. F. Synthesis of silver nanotriangles with tunable edge length: a promising candidate for light harvesting purposes within visible and near–infrared ranges. *Materials Research Express*. 2018, **6**(3), 036204

127. FILEP, M., MOLNÁR, K., SABOV, M., CSOMA, Z., & POGODIN, A. Structural, thermal, and optical properties of Co²⁺ and Mg²⁺ doped K₂Ni(SO₄)₂•6H₂O single crystals. *Optical Materials*. 2021, **122**, 111753

Розділ № 2 \ Chapter № 2

**Селен (IV), Телур (IV) арил-алкіл-тригалогеніди
в синтезі гетероциклічних сполук**

**КУТ Микола, КУТ Діана, ОНИСЬКО Михайло, КРИВОВ'ЯЗ Ан-
дрій, СЛИВКА Михайло, ЛЕНДЄЛ Василь**

*Ужгородський національний університет, м. Ужгород, Україна,
mykola.kut@uzhnu.edu.ua*

Надіслано: 17.10.2024

Прийнято до друку: 29.11.2024, протокол № 3 Вченої Ради ННІХЕ

Розміщено онлайн: 05.12.2024

Ключові слова: арил-алкіл- селен тригалогеніди, арил-алкіл- телур тригалогеніди, електрофільна циклізація, Se-,Te-вмісні гетероцикли.

1. Арил-алкід- селен (IV) тригалогеніди

1.1. Отримання фенілселенійтригалогенідів

Фенілселенійтригалогеніди вперше отримані ще напочатку 30-их років ХХ століття. Вихідною сполукою для синтезу таких речовин слугував дифенілдиселенід (1.1) [1], на який діяли надлишком галогену в середовищі діетилового етеру. Вихід продуктів структури (1.2) становив 65-72 %.

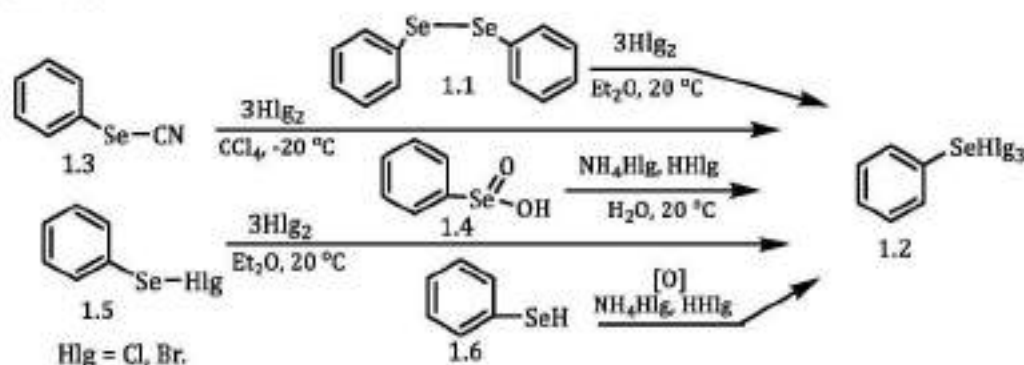


Рис. 1.1. Основні методи отримання фенілселентригалогенідів

Для отримання фенілселенійтригалогенідів можна використати ароматичне похідне селеноціаніду (1.3) та відповідного надлишку галогену [2]. Перспективним є синтез сполук (1.2) з селеновмісних ароматичних кислот (1.4) [3].

При дії надлишку галогену на фенілселененілгалогеніди (1.5) з кількісним виходом утворюються відповідні тригалогеніди [4]. Фенілселенійтригалогеніди, що не потребують додаткової очистки [5] утворюються при окисненні ароматичних селенілів (1.6) з подальшою дією галогеноводневої кислоти. Хімічні реакції, що відображають препаративні методи синтезу фенілселенійтригалогенідів представлено на рис. 1.1.

1.2. Реакції фенілселенійтригалогенідів з алільними похідними

При взаємодії гексادیєну-1,5 (1.7) з фенілселенійтригалогенідами (1.2) утворюється 1-галогено-1-феніл-2,5-ди(галогенометил)тетрагідроселенофен (1.8.) (рис. 1.2) [4, 5]:

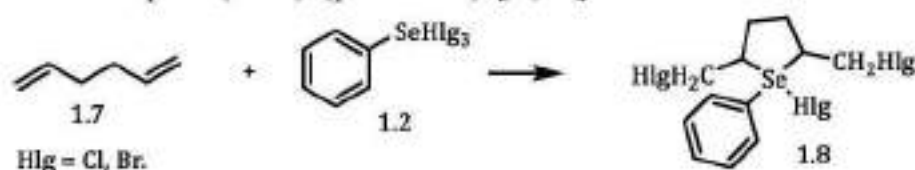


Рис. 1.2. Реакція гексادیєну-1,5 з фенілселенійтригалогенідами

Алілбензен (1.9) з фенілселенійтригалогенідами реагує нестереоспецифічно та нерегіоспецифічно з одночасним утворенням продукту приєднання реагенту (1.10) та 1-галогено-2-галогенометил-1-феніл-2,3-дигідробензо[*b*]селенофену (1.11) (рис. 1.3) [6, 7]:

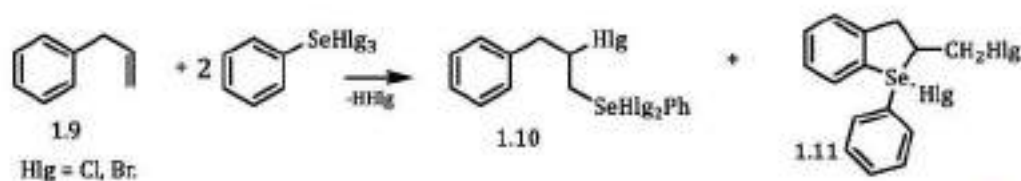


Рис. 1.3. Реакція алілбензену з фенілселенійтригалогенідами

Утворення сполуки (1.13) відбувається при взаємодії діалілового етеру (1.12) з фенілселенійтригалогенідами (рис. 1.4) [8, 9]. Для фенілселенійтрихлориду вихід становить 29 %, а для фенілселенійтриброміду – 47 %:

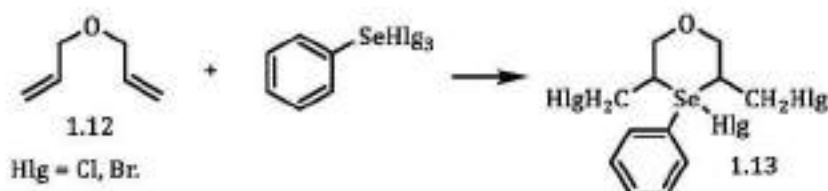


Рис. 1.4. Взаємодія діалілового етеру з фенілселенійтригілогенідами

Алілфенілові етери (1.14) утворюють продукти (1.15, 1.16) з фенілселенійтригалогенідами при $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, що свідчить про значний вплив температури на процес утворення кінцевих продуктів [10, 11]. Можливо, перша стадія перетворення – це стадія приєднання фенілселенійтригалогенідів до подвійного зв'язку (1.15), який надалі перетворюється в циклічний продукт (1.16) (рис. 1.5).

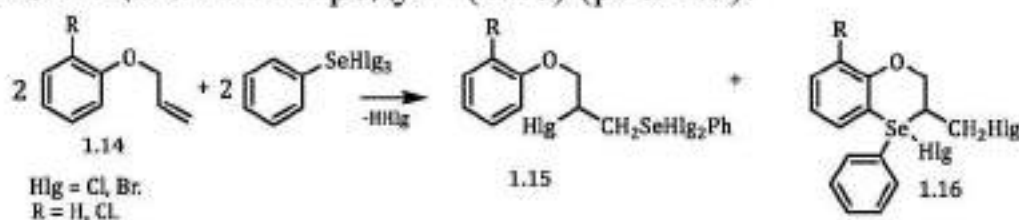


Рис. 1.5. Взаємодія похідних алілфенілового етеру з фенілселенійтригілогенідами

Реакція фенілциклопропану (1.17) з фенілселенійтригалогенідами проходить з утворенням похідних селенохроману (1.18) (рис. 1.6) [12, 13]:

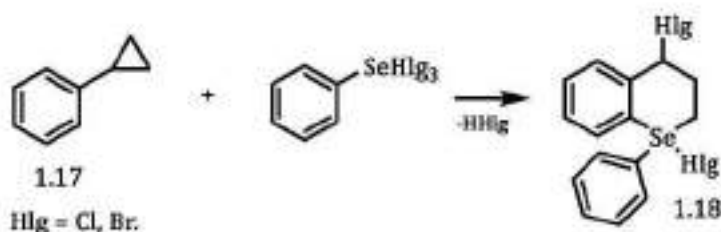


Рис. 1.6. Реакція фенілциклопропану з фенілселенійтригалогенідами

2,6-Ди(галогенометил)-1,4-селеназин-4-іл-метилфенілсульфон (1.20) утворюється внаслідок взаємодії *N,N*-діаліл-4-метил-1-бензенесульфаміду (1.19) з фенілселенійтригалогенідами (рис. 1.7) [14-15]. Для фенілселенійтрихлориду вихід кінцевого продукту склав 78 %, а для фенілселенійтриброміду – 63 %:

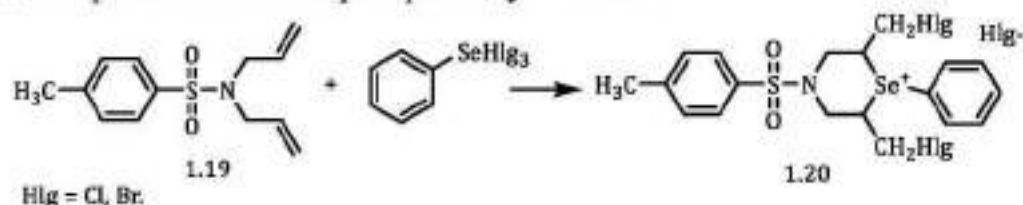


Рис. 1.7. Реакція ароматичних сульфамідних похідних з фенілселенійтригалогенідами

4-Аміно-2-(2-пропенілтіо)-1,6-дигідропіримідин-6-он (1.21), взаємодіючи з фенілселенійтрибромідом, утворює циклічний продукт (1.22) (рис. 1.8). Його будову підтверджено даними ІЧ та ЯМР ^1H спектроскопії. Протони двох метиленових груп тіаселеназинового циклу, в спектрі ЯМР ^1H , проявляються у вигляді чотирьох дублетів [16-18]:

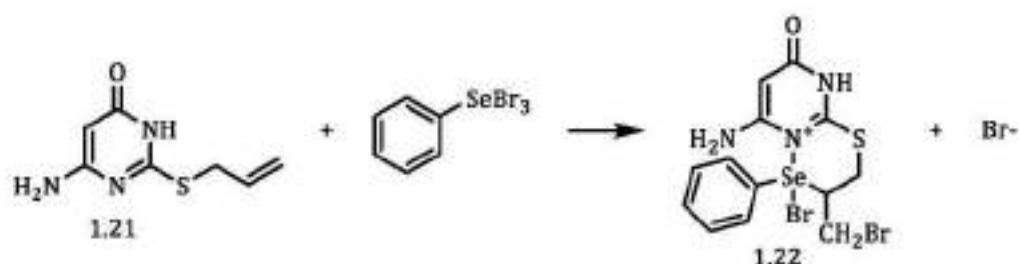


Рис. 1.8. Реакція 4-Аміно-2-(2-пропенілтіо)-1,6-дигідропіримідин-6-ону з фенілселенійтрибромідом

Взаємодію алільних похідних тісно[2,3-*d*]піримідинонів (1.23) з фенілселенійтрихлоридом проводять в діетиловому етері при температурі 0~+5 °С, а з PhSeBr₃ в хлороформі при тій самій температурі (рис. 1.9) [19-22]. Продукти (1.24) виявились стійкими на повітрі кристалічними сполуками. Стійкість одержаних сполук пояснюється делокалізацією позитивного заряду в тріаді $\text{N}^{10}=\text{C}-\text{N}^5$:

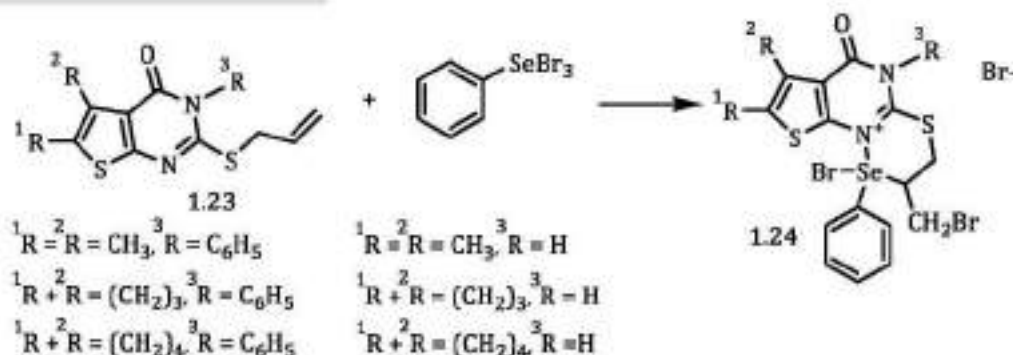


Рис. 1.9. Реакція алільних похідних тієно[2,3-*d*] піридинону з фенілселенійтрибромідом

Встановлено, що селеновмісні гетероцикли (1.24) є нестійкими і зазнають руйнування в ацетоні (рис. 1.10). Така деструкція супроводжується відщепленням молекули фенілселененілброміду, що підтверджено ЯМР ^1H спектрами, в яких були знайдені два мультиплети ароматичних протонів PhSeBr (δ 7.26 та 7.62 м.ч.). Після 20 хвилинної взаємодії з ацетоном були виділені продукти (1.25). Ангулярність сполук (1.25) підтверджена ІЧ спектрами. Область поглинання групи ($\text{C}=\text{O}$) в цих сполуках знаходиться при 1730–1725 cm^{-1} . В спектрах ЯМР ^1H сполук (1.25) спостерігаються розщеплення, що характерні для системи ABX [23-27].

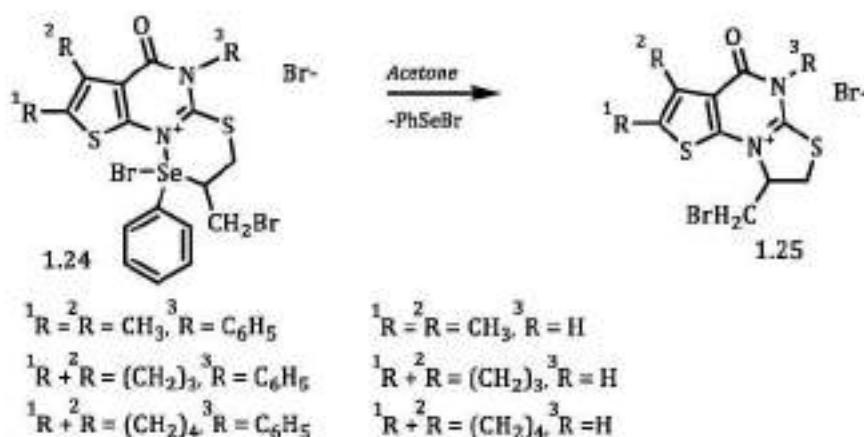


Рис. 1.10. Схематичне зображення взаємодії похідних селеновмісних гетероциклів з ацетоном

Алільні похідні тієно[2,3-*d*]піримідинонів (1.23) активно взаємодіють з бензилселенійтрибромідом (1.26) в середовищі безводного хлороформу з утворенням селеновмісної гетероциклічної системи (1.27) (рис. 1.11). Встановлено, що отримані селеновмісні продукти здатні

до деструкції з відщепленням бензилселененілброміду та сполук (1.25) [28-29].

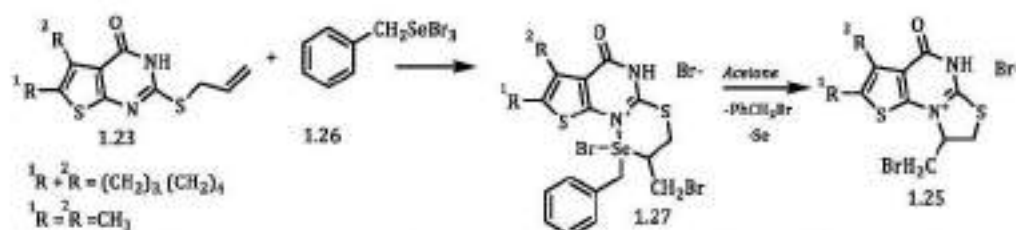


Рис. 1.11. Реакція алільних похідних тісно[2,3-*d*] піридинону з бензилселенійтрибромідом

Реакція 2-алілтїоїмідазолу (1.28) з фенілселенійтрибромідом приводить до утворення стійких гетероциклів будови (1.29) (рис. 1.12). Присутність селену у складі гетероциклу підтверджено даними ЯМР 1H -спектрами, якісними реакціями на бром та селен, даними ІЧ-спектрів. Можливість відщеплення фенілселененілброміду при дії ацетону підтверджено для кінцевої сполуки (1.29). При цьому встановлено утворення гетероциклу (1.30) [30].

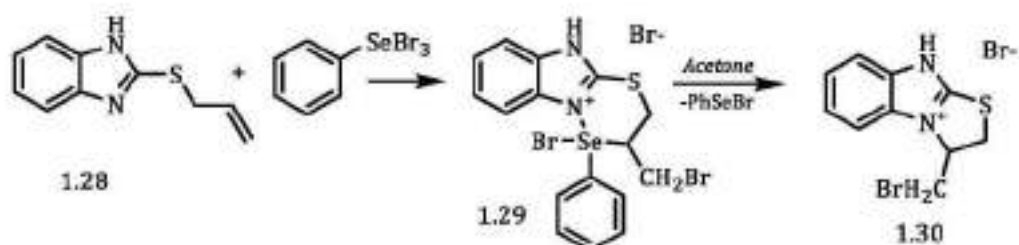


Рис. 1.12. Схема взаємодії 2-алілтїоїмідазолу з фенілселеній трибромідом

Похідні 5-заміщеного-2-(2-пропенілтіо)-1,3,4-оксадіазолу (1.31) під дією PhSeBr₃ в розчині хлороформу, оцтової кислоти або діетилового етеру утворюють селеновмісні гетероцикли (1.32, 1.33) з виходами 76-89 % (рис. 1.13). Продукти (1.32) мають жовтий колір і є стійкими на повітрі. Виділені вони з виходами 56-85 % [31-33].

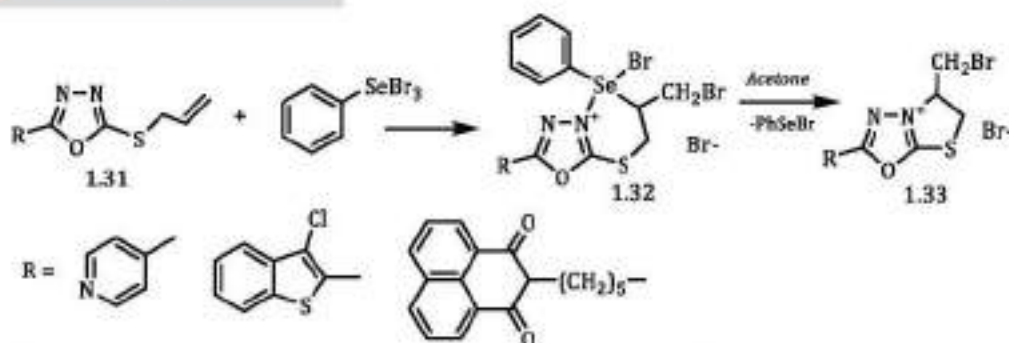


Рис. 1.13. Схема взаємодії 5-заміснених-2-(2-пропенілтїо)-1,3,4-оксадїазолів з фенїлселенїїтрибромїдом

Деструкція в середовищі ацетону сполук (1.32) проходить протягом 20 хвилин з відщепленням фенїлселененїлбромїду і збереженням циклічної будови (1.33).

1.3. Реакції фенїлселенїїтригалогенїдів з пропаргільними похідними

Фенїлселенїїтрибромїд здатен приймати активну участь в реакції з 4-амїно-2-(2-пропїнілтїо)-1,6-дїгїдропїримїдїн-6-оном (1.34) і з утворенням продукту (1.35) (рис. 1.14). Деструкція сполуки (1.35) в середовищі ацетону проходить з відщепленням фенїлселененїлбромїду і утворенням гетероциклу (1.36) [34]:

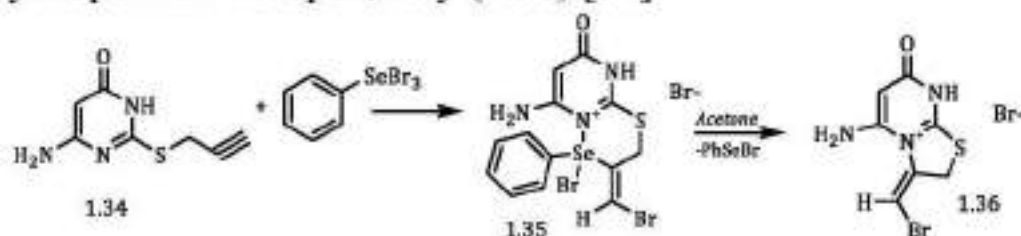


Рис. 1.14. Схема взаємодії 4-амїно-2-(2-пропїнілтїо)-1,6-дїгїдропїримїдїн-6-ону з фенїлселенїїтрибромїдом

Для дослідження бактерицидної та бактериостатичної активності синтезованої сполуки (1.35) [35-36] по відношенню до запатентованих музейних штамів мікроорганїзмів використали 9 культур бактерїї рїзних таксономїчних груп: грампозитивнї бактерїї *Staphylococcus albus*, *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, *Sarcina jlava*, *Bacillus subtilis* ATCC 6633, *Candida albicans* CCM 885 (музейнї культури) та грамнегативнї – (*Klebsiella pneumoniae* 5056, *Klebsiella oxytoca* ATCC 13182, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853), а також *E. coli* M-17.

Для визначення чутливості диско-дифузійним методом використовували стандартизовані диски з антибіотиками й протигрибковими засобами. При вимірюванні зон затримки росту орієнтувалися на зону повного пригнічення видимого росту. Результати дії розчинів сполуки (1.35 – проби 1-3) та стандартних розчинів порівняння (антибіотиків) (розчини 4-7) на ряди бактерій-представлено в таблиці 1.1.

Таблиця 1.1. Антимікробна активність сполуки (1.35 – розчини 1-3) та стандартних розчинів порівняння (антибіотики) (4-7)

Вид бактерій	Сполука (2.35) при різних розведеннях			Розчини антибіотиків			
	1	2	3	4	5	6	7
Грампозитивні мікроорганізми							
<i>St. aureus</i> ATCC 25923	8	9	2	11	21	-	-
<i>Staphylococcus albus</i>	0	11	5	7	12		-
<i>Sarcinaflava</i>	5	0	0	-	-	-	-
<i>Cand. albicans</i> CCM885	23	29	31	-	-	12	17
<i>Bacillus subtilis</i> 6633	4	5	10	-	-	-	-
Грамнегативні мікроорганізми							
<i>Kl. pneumoniae</i> 5056	2	10	15	-	-	-	-
<i>Kl. Oxytoca</i> ATCC 13182	0	7	5	-	-	-	-
<i>Ps. aeruginosa</i> ATCC 27853	5	1	0	-	-	-	-
<i>Esch. Coli</i> M-17	29	30	24	14	29	-	-

Примітка: як стандартні розчини порівняння використовували диски антибіотиків: 4 - пеніцилін, 5 - цефатоксим, 6 - нистатін, 7 - кло-тримазол.

Таблиця 1.2. Токсичність сполуки (1.35 – розчини 1-3) та препаратів порівняння (антибіотиків)

Аналіз токсичності сполуки (1.35 – розчини 1-3) при зіставленні з препаратами порівняння (таблиця 1.2) вказує на низьку токсичність досліджуваної сполуки (1.35 – розчини 1-3) при різних концентраціях, що обумовлює актуальність розробки комплексних лікарських препаратів на основі даної сполуки.

Для вивчення стереохімії присднання фенілселенійтригалогенідів до кратних карбон-карбонових зв'язків в умовах реакцій електрофільної внутрішньомолекулярної циклізації вивчено взаємодію PhSeHlg_3 з 5,6-дизаміщеними-2-(2-пропінілтіо)тісно[2,3-*d*]піримідин-4-онами (1.23) (рис. 1.15) [37-42].

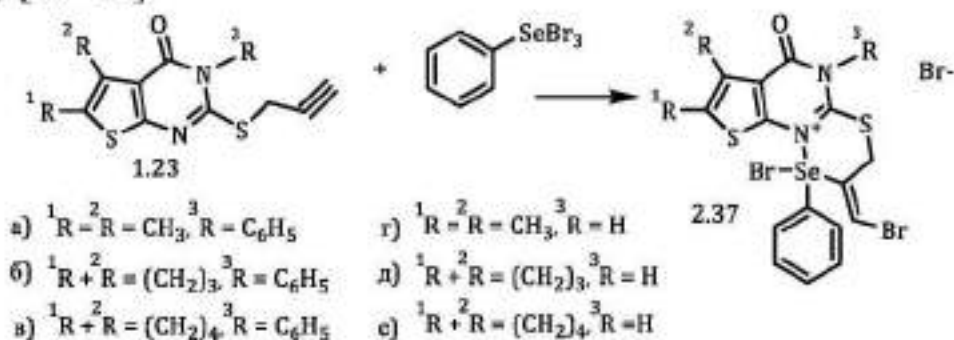


Рис. 1.15. Реакція пропаргільних похідних тієно[2,3-*d*] піридинону з
фенілселенітрибромідом

Для встановлення конфігурації замісників біля подвійного карбон-карбонового зв'язку продуктів (1.37), де молекула може мати *Z*- та *E*-орієнтацію атома галогену в олефіновому фрагменті, нами був отриманий двомірний NOESY спектр, що базується на ефекті Оверхаузера. У випадку, якщо б олефіновий протон був направлений в сторону до близькорозташованої метиленової групи тіаселеназинового кільця (*Z*-орієнтація), то між ними в спектрі повинен би виникнути відповідний крос-пик. Однак насправді, ні для сигналу олефінового протону, ні для сигналів метиленової групи крос-пиків не виявлено. Це свідчить про просторову віддаленість даних протонів, тобто про *E*-конфігурацію олефінового фрагменту молекули. Таким чином, приєднання фенілселенійтригалогенідів відбувається регіоспецифічно проти правила Марковнікова та стереоспецифічно – утворюється виключно *E*-ізомер [43].

Для дослідження бактерицидної та бактеріостатичної активності проведено бактеріологічне дослідження синтезованих сполук (1.37a-e) по відношенню до запатентованих музейних штамів грампозитивних і грамнегативних мікроорганізмів (*Staphylococcus aureus* ATCC 25923, *Sarcina flava*, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853, *Escherichia coli* ATCC 25922; *Bacillus subtilis* 934; *Klebsiella pneumoniae* 5056, *Klebsiella oxytoca* ATCC 13182, *Candida albicans* ATCC 663-885 та 34 клінічних ізолятів з множинною стійкістю до антибіотиків, серед яких 9 належали до *Staphylococcus spp.*, 17 - *Klebsiella spp.*, 5 - *Escherichia coli*, 3 - *Pseudomonas aeruginosa*).

Для визначення чутливості мікроорганізмів до нових синтезованих речовин використовували метод двократних серійних розведень в рідкому поживному середовищі, яке є оптимальним для росту тест-мікроорганізмів. Під час дослідів ставили контроль середовища на стерильність, контроль розчинника. Досліди проводили у 3-х повторях, отримані результати обробляли математично.

Результати порівняльної оцінки чутливості культур - представників грампозитивних і грамнегативних мікроорганізмів - представлені в таблиці 1.3.

Таблиця 1.3. Антимікробна активність сполук (1.37а-е) щодо грам-позитивних та грамнегативних мікроорганізмів (КУО)

Вид бактерій	Сполука					
	2.37а	2.37б	2.37в	2.37г	2.37д	2.37е
Грампозитивні мікроорганізми						
<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 25923	1	27	17	260	12	38
<i>Staphylococcus albus</i>	0	5	0	185	18	12
<i>Sarcina flava</i>	0	4	0	6	2	6
<i>Candida albicans</i> ATCC 653-885	18	42	13	92	34	10
<i>Bacillus subtilis</i> 934	CP	CP	CP	CP	CP	410
Грамнегативні мікроорганізми						
<i>Klebsiella pneumoniae</i> 5056	7	CP	159	57	5	2
<i>Klebsiella oxytoca</i> ATCC 13182	0	CP	92	32	2	11
<i>Pseudom. Aeruginosa</i> ATCC 27853	268	0	0	204	54	48
<i>Escherichia coli</i> ATCC 25922	21	CP	6	0	16	106

Примітка: у таблиці наведено зведені дані після висіву культури на 3-х чашках Петрі; концентрація сполук (2.37а-е) складає 300 мкг/мл; Е - еталон порівняння - ДМСО; CP - суцільний ріст бактерій.

Мінімальну інгібуючу концентрацію (МІК) сполук (1.37а-е) щодо грампозитивних та грамнегативних мікроорганізмів визначали методом розведень в агаризованому середовищі. Мінімальною пригнічувальною концентрацією вважали ту найменшу концентрацію сполук в середовищі, за якої ріст мікроорганізмів на МПА був відсутній. Результати обраховували через 24 години культивування бактерій за температури 37°C. Як контроль використовували середовище МПА без додавання синтезованих сполук (1.37а-е).

Як видно з таблиці 1.3, всі сполуки (2.37а-е) виявили високий анти-мікробний ефект по відношенню до сапрофітних мікроорганізмів - *Sarcina flava*. Для грибка роду *Candida*, який є стійким навіть до антибіотиків III-IV покоління, сполуки теж виявили високу активність [44].

Сполуки (1.37в та 1.37 д) проявили помірну бактерицидну дію, затримуючи ріст на одну добу і мікробне число (МЧ) становило відповідно 92 й 94 колонієутворювальних одиниць в 1 мл. *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853 – паличка синьо-зеленого гною, виявилась на 100 % чутливою до сполук (1.37б та 1.37в), бактериостатичну дію (МЧ 54) виявили або показали також речовини (1.37г-е), негативний результат відмічено при дії сполук (1.37а, 1.37в), де МЧ становило 268 та 204 колонієутворювальних одиниць в 1 мл. Речовина (1.37б) виявилась нейтральною для росту і розмноження *Escherichia coli* ATCC 25922, сполука (1.37г) повністю пригнітила ріст даних бактерій, а речовини (1.37а, 1.37в, 1.37д) виявили високу бактерицидну дію.

Капсульні бактерії роду *Klebsiella* виявилися стійкими до дії на них сполуки (1.37б); високочутливими з МЧ відповідно 2 та 0, виявились речовини (1.37а, 1.37д) для *Klebsiella oxytoca* з МЧ 15 та 7. Речовини (1.37д-е) проявили високу бактериостатичну дію і для *Klebsiella pneumoniae*. Для золотистого стафілокока (*Staphylococcus aureus* ATCC 25923) високу бактерицидну дію проявили сполуки (1.37а, 1.37е), а для білого стафілокока (*Staphylococcus albus*) аналогічну дію проявили сполуки (1.37а-в, 1.37г).

Як бачимо дія сполук (1.37а-е) на різні штами є неоднаковою за ступенем пригнічення життєдіяльності мікроорганізмів, але спостерігається загальна закономірність щодо дії даних речовин на збудники одного й того ж виду. Більшість з них має широкий спектр антимікробної активності, результативно пригнічує ріст музейних штамів і клінічних ізолятів умовно патогенних мікроорганізмів з множинною стійкістю до антибіотиків. В результаті цього постає питання про розробку комплексних лікарських препаратів, адже в медичних закладах дані мікроорганізми перебувають в основному в складі стійких мікробних ценозів, про що свідчать проведені нами дослідження [45-47].

Шляхом перемішування сполуки (1.37а-е) в ацетоні протягом 20 хвилин були виділені та ідентифіковані продукти (1.38) (рис. 1.16).

Відщеплення молекули фенілселененілброміду із сполук (1.37а-е) встановлено за допомогою ЯМР ^1H спектрів реакційної суміші, в яких були знайдені два мультиплети ароматичних протонів PhSeBr (δ 7.26 та 7.62 м.ч.) [48].

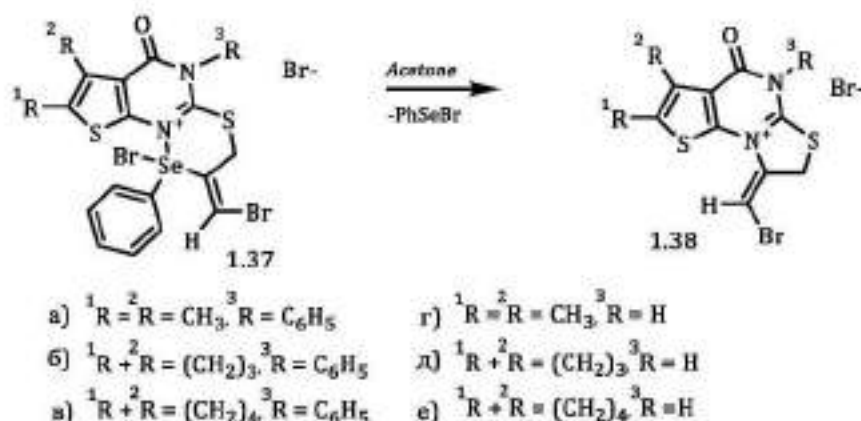


Рис. 1.16. Схема деструкції селеновмісних гетероциклів під дією ацетону

Ступінчате заміщення атомів бром у сполуці (1.37в) відбувається при дії аргентум тетрафлуороборату і залежить від часу контакту реагентів. Так, при дії двох молів реагенту на один моль речовини (1.37в), протягом 2 хвилин відбувається заміщення одного атому бром на тетрафлуороборат-аніон (1.39) (рис. 1.17). Наявність двох атомів бром визначено шляхом титрування сполуки (1.37в) нітратом аргентуму [49].

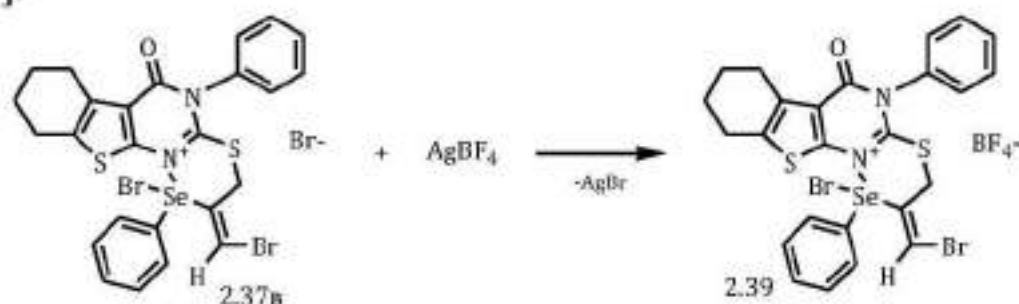


Рис. 1.17.

Схема взаємодії аргентум тетрафлуороборату з селеновмісним гетероциклом (1.37в)

При збільшенні часу взаємодії реагентів до 2 годин утворюється малостійкий продукт (1.39), в якому два атоми бром заміщені аніоном BF_4^- (рис. 1.18). Одержані результати свідчать про те, що всі три атоми

броду в сполуці (1.37в) нерівноцінні: один з них (йонний) реагує швидко, другий (очевидно зв'язаний з атомом селену ковалентним зв'язком) замінюється аніоном BF_4^- значно повільніше, а третій (розташований біля екзоциклічного подвійного зв'язку) з аргентум тетрафлуороборатом не реагує навіть при досить тривалій витримці реагентів [50].

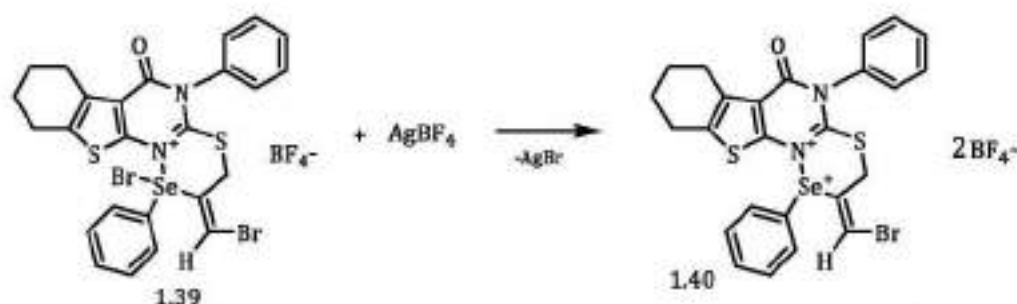


Рис. 1.18. Схема взаємодії аргентум тетрафлуороборату з сполукою 1.39

Похідні 2-заміщеного-5-(2-пропінілтію)-1,3,4-оксадіазолу (1.41) з фенілселенійтригалогенідами утворюють продукти (1.42) (рис. 1.19). В результаті проведених дослідів були виділені кристалічні речовини з виходами 43-74 % (1.42) [51-53].

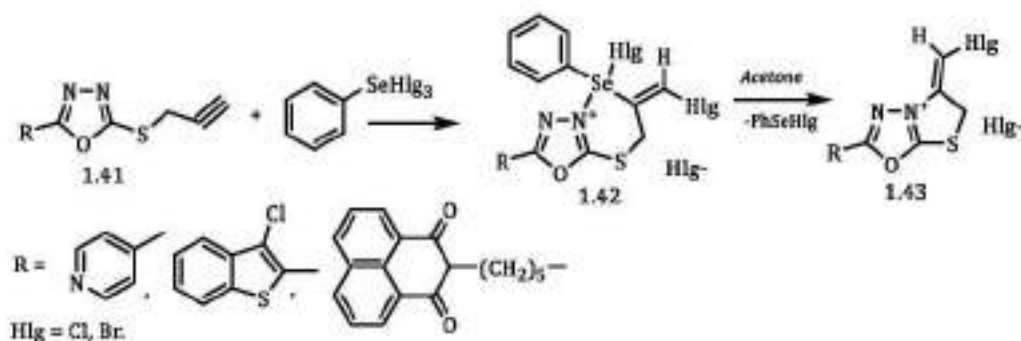


Рис. 1.19. Схема взаємодії похідних 2-заміщеного-5-(2-пропінілтію)-1,3,4-оксадіазолу з фенілселенійтригалогенідами

Для селеновмісних гетероциклів (1.42) встановлено можливість де-струкції під дією ацетону і утворенням сполук (1.43).

2. Арил-алкід-телур (IV) тригалогеніди

2.1. Синтез арил-алкід тригалогенідів

Арил-алкідтелур трихлориди одержують з тетрахлориду телуру наступними методами (Рис. 2.1.):

- реакціями конденсації з активними метиленовими сполуками;
- приєднанням до кратних карбон-карбонових зв'язків;
- електрофільним заміщенням в ароматичних вуглеводнях;
- реакціями з хлоридами ртуті.

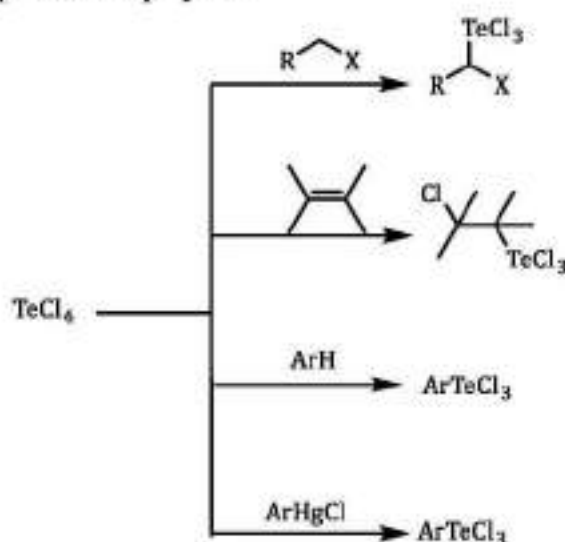


Рис. 2.1. Загальна схема одержання арил-алкідтелур трихлоридів.

Ще одним методом одержання арилтелуртригалогенідів є галогеноліз відповідних дителуридів (Рис 2.2.).

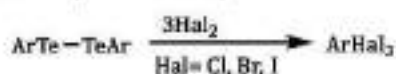


Рис. 2.2. Загальна схема одержання арилтелуртригалогенідів.

2.1.1. Конденсація тетрахлориду телуру з сполуками, які мають активну метиленову групу.

Реакції з атакою нуклеофільного атома вуглецю, активованого карбонільною групою, тетрахлоридом телуру належать до найстаріших методів одержання алкідтелуртригалогенідів в препаративній органічній хімії телуру.

Синтетично доступні алкілтелуртригалогеніди (2.2) одержують взаємодією тетрагалориду та тетраброміду телуру з ангідридом пропанової кислоти (2.1) в хлороформі [54] (Рис. 2.3.).

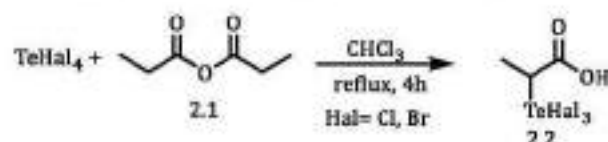


Рис. 2.3. Взаємодія тетрагалогенідів телуру з ангідридом пропанової кислоти.

У реакціях кетонів з тетрахлоридом телуру отримують різні регіозаміщені алкілтелур трихлориди. Так, взаємодією аліфатичних кетонів (2.3, 2.5) з тетрахлоридом телуру в хлороформі одержано ряд алкільних телуртрихлоридів (2.4, 2.6) з високими виходами (75-84%) [55] (Рис. 2.4). У випадку взаємодії ацетону з тетрахлоридом телуру утворюється 1-(трихлор- λ^4 -теланіл)пропан-2-он з кількісним виходом [56]. При кип'ятінні тетрахлориду телуру та пінаколіну протягом 40 хвилин одержують відповідний телуртрихлорид з виходом 21% [55], натомість використання діізопропілкетону в якості синтону для синтезу алкілтелуртрихлориду дозволяє одержати 2,3-диметил-3-оксо-2-пентилтелуртрихлорид з виходом 78% [57].

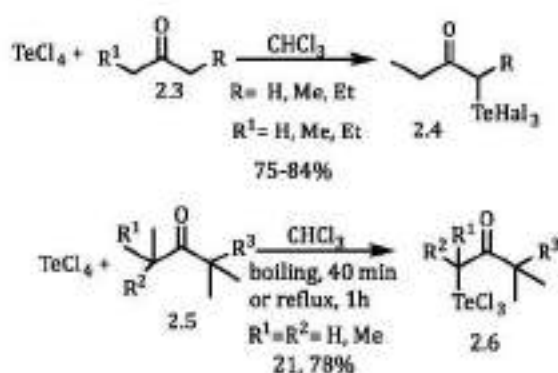
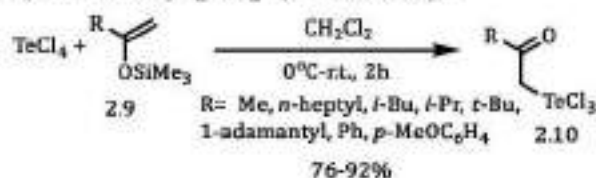


Рис. 2.4. Синтез алкілтелур трихлоридів конденсацією тетрахлориду телуру з аліфатичними кетонами.

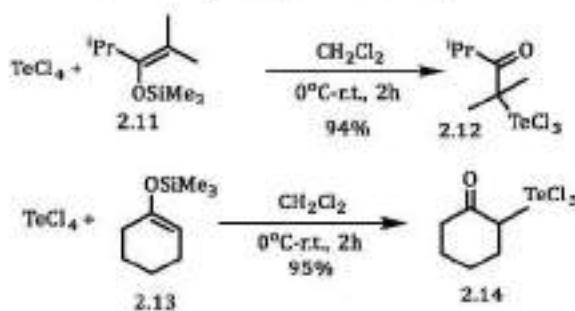
Введення в молекулу кетонів фенольних кілець дозволяє одержувати жирно-ароматичні телуртрихлориди (2.8) з помірними виходами

$$\text{TeCl}_4 + \text{Ph}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{CH}_2-\text{R} \xrightarrow[\text{R = H, Ph}]{\text{CHCl}_3, 60^\circ\text{C}, 61\%} \text{Ph}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\underset{\text{TeCl}_3}{\text{CH}}(\text{CH}_2)_2-\text{R}$$

Ще одним менш вивченим методом синтезу алкілтелуртрихлоридів є взаємодія силілових етерів (2.9) з тетрахлоридом телуру при 0°C. Цей метод дозволяє отримувати відповідні алкілтелуртрихлориди (2.10) з високими виходами (76-92%) [58] (Рис. 2.6).



Проведення реакції тетрачлориду телуру із стеричноутрудненими силіловими естерами (2.11, 2.13) в аналогічних умовах приводить до утворення вторинних та третинних алкілтелуртрихлоридів (2.12, 2.14) з майже кількісними виходами [58] (Рис. 2.7).



Тетрахлорид телуру реагує з дибутирил метаном [59] або ацети-
лпінаколіном [60] в хлороформі і утворює відповідні телуртрихлориди

(2.16) (Рис. 2.8). У випадку ацетилпінаколіну заміщення трихлоротелурового фрагменту відбувається по менш стеричноутрудненому атому карбону.

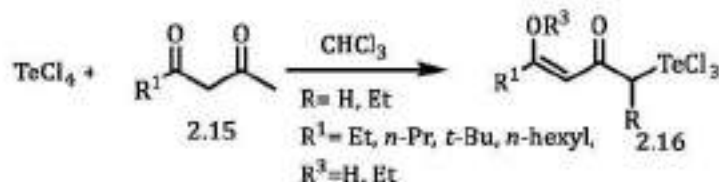


Рис. 2.8. Взаємодія тетрахлориду телуру з ацетилпінаколіном.

2.1.2. Приєднання тетрахлориду телуру до алкенів та алкінів.

Широко вживаним методом синтезу алкілтелуртрихлоридів є приєднання тетрахлориду телуру до алкенів. Так, в роботі [61] описано синтез цілого ряду алкільних телуртрихлоридів (2.19). Автори рукопису встановили, що при взаємодії (*Z*)-2-бутену (2.17) з тетрахлоридом телуру у вільному без етанолу хлороформі утворюється алкілтелуртрихлорид анти-приєднання (2.19) (Рис. 2.9). Проведення реакції в ацетонітрилі або хлороформі з додаванням бензохінону змінює напрямок реакції приєднання на протилежний і приводить до утворення алкілтелуртрихлориду [61] (Рис. 2.9). Телуроохлорування (*E*)-2-бутену (2.18) в ацетонітрилі або хлороформі з додаванням бензохінону приводить до утворення продукту син-приєднання — трихлоро(3-хлоробутан-2-іл)-λ⁴-телану (2.19) [61] (Рис. 2.9).

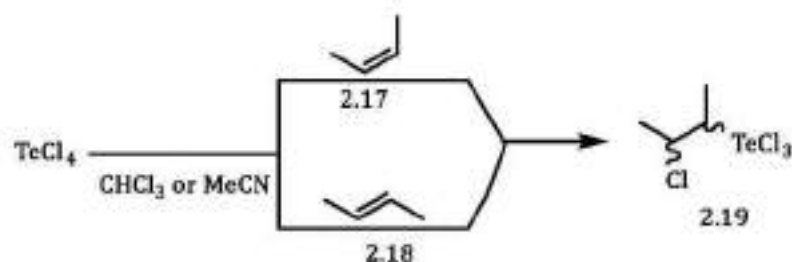


Рис. 2.9. Взаємодія тетрахлориду телуру з термінальнозаміщеними алкенами.

Аналогічно до (*E*)-2-бутену відбувається реакція телуроохлорування (*E*)-1-дейтеро-1-децену (2.20). Слід відмітити, що проведення реакції в

хлороформі з додаванням каталітичної кількості бензохінону дозволяє одержувати трихлоро(1-хлородекан-2-іл-1-*d*)- λ^4 -телан (2.21) з майже кількісним виходом (97%) (Рис. 2.10) [61].

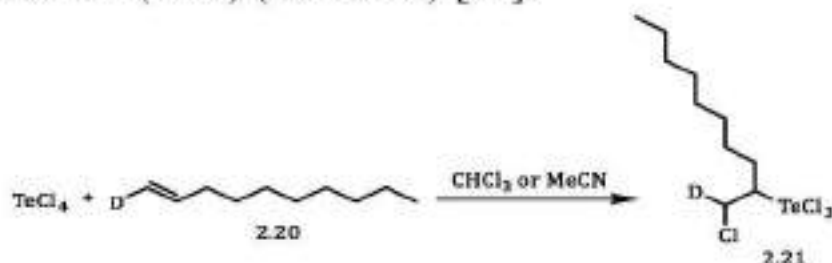


Рис. 2.10. Взаємодія тетрахлориду телуру з (*E*)-1-дейтеро-1-деценом.

Циклоалкілтелуртрихлориди (2.23) в одну стадію одержують взаємодією тетрахлориду телуру з циклоалкенами (2.22) (Рис. 2.11). У випадку циклопентену та циклооктену утворюється продукт син-приєднання, а введення в реакцію з тетрахлоридом телуру циклогексену змінює напрямок реакції електрофільного приєднання на протилежний. Слід відмітити, що виходи всіх циклоалкілтелуртрихлоридів (2.23) становлять 97% [61].

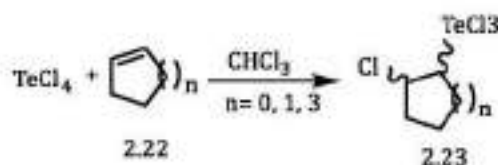


Рис. 2.11. Взаємодія тетрахлориду телуру з циклоалкенами.

Проведення реакції між циклоалкенами (2.24) та тетрагалогенідами телуру в середовищі спиртів дозволяє отримувати 2-алкоксициклоалкенітелур тригалогеніди (2.25) з помірними виходами [62] (Рис. 2.12).

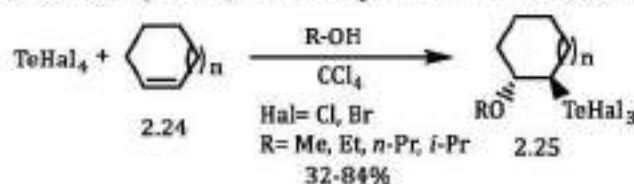


Рис. 2.12. Взаємодія тетрахлориду телуру з циклоалкенами.

Циклогексилтелуртригалогеніди (2.27) утворюються при взаємодії циклогексену (2.26) з телур(IV)оксидом та триметилхлоросиланом або

відповідним ацетилгалогенідом (Рис. 2.13). Слід відмітити, що кількісний вихід циклоалкілтелуртрихлоридів (2.27) спостерігався при використанні в якості розчинника метанолу, а ініціатора галогену – триметилхлоросилану [63].

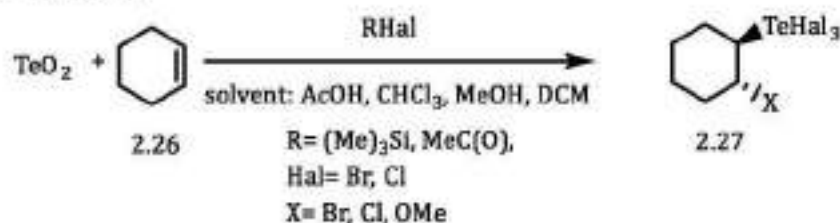


Рис. 2.13. Синтез циклогексилтелур трихлориду.

Алкілтелуртрихлориди (2.29) також синтезують із естерів карбонових кислот (2.28), які містять у своєму складі алільний фрагмент (Рис. 2.14). У роботі [64] одержано цілий ряд ациклічних телуртрихлоридів (2.29) з відповідних алільних естерів та тетрахлориду телуру в середовищі хлороформу. Найменший вихід телуртрихлориду спостерігали при використанні в якості синтону термінально-заміщеного алільного естеру (54%).

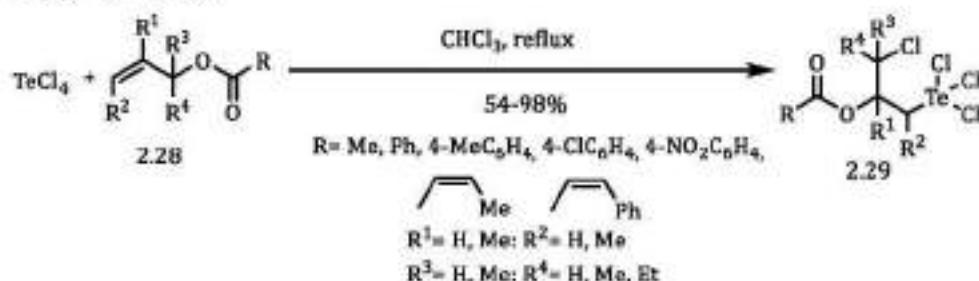


Рис. 2.14. Взаємодія тетрахлориду телуру з естерами.

Даний метод може бути використаний і для синтезу алкенітелуртрихлоридів. В роботі [65] описано взаємодію пропаргільного спирту (2.30) з тетрахлоридом телуру в результаті чого утворюється алкеніл телуртрихлорид (2.31) з виходом 51% (Рис. 2.15).

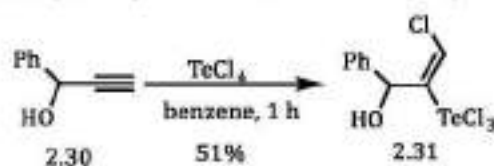


Рис. 2.15. Взаємодія тетрахлориду телуру з алкінами.

2.1.3. Галогенування біс-дителуридів.

Ще одним важливим методом синтезу алкіл-, арил-, гетерилтелуртригалогенідів є галогенування дителуридів. Зокрема, в роботі [66] описано одержання найпростішого представника телуртрихлоридів — метилтелуртрихлориду (2.33) пропусканням хлору через розчин диметилдителуриду (2.32).

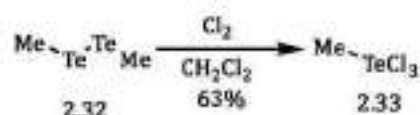


Рис. 2.16. Хлорування біс-диметилдителуриду.

Даний метод був використаний і на дителуридах (2.34, 2.36, 2.38), які містять алкоксигрупу в β -положенні до атома телуру [67] (Рис. 2.17). В якості хлоруючого реагенту використано сульфурилхлорид.

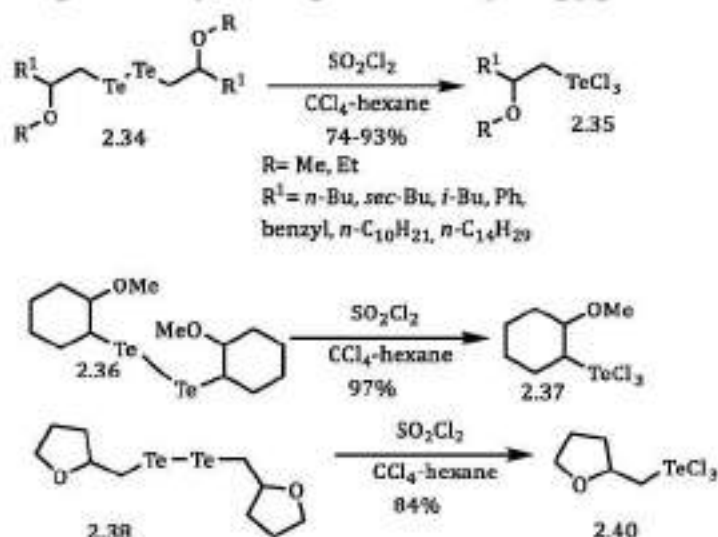


Рис. 2.17. Взаємодія біс-дителуридів з сульфурилхлоридом.

Відомі приклади синтезу і алкіл- (2.42) та циклоалкілтелуртрибромідів (2.44) заємодією відповідних симетричних ацетилоксиалкіл- (2.41) та циклоалкіл дителуридів (2.43) з бромом в хлороформі [68] (Рис. 2.18). Відповідні телуртриброміди виділено з майже кількісними виходами.

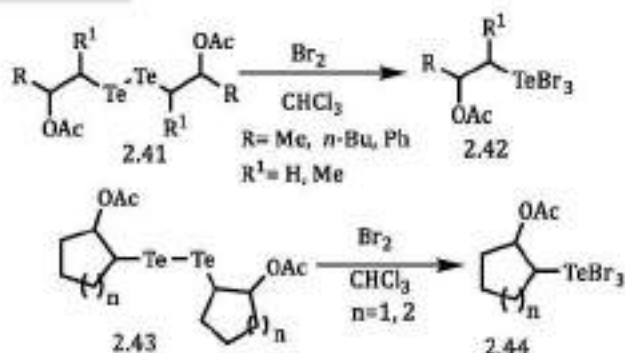


Рис. 2.18. Бромовання *bis*-дителуридів.

Виявилось, що даний метод є зручним у синтезі арилтелуртригалогенідів. При проведенні реакції арилдителуридів (2.45) з тіонілхлоридом або бромом в полярному розчиннику одержують цілий ряд арилтелуртригалогенідів (2.46) [69-74] (Рис. 2.19). У випадку нафтилтелуртрибромідів виходи зменшуються в порівнянні з їх моноциклічними аналогами.

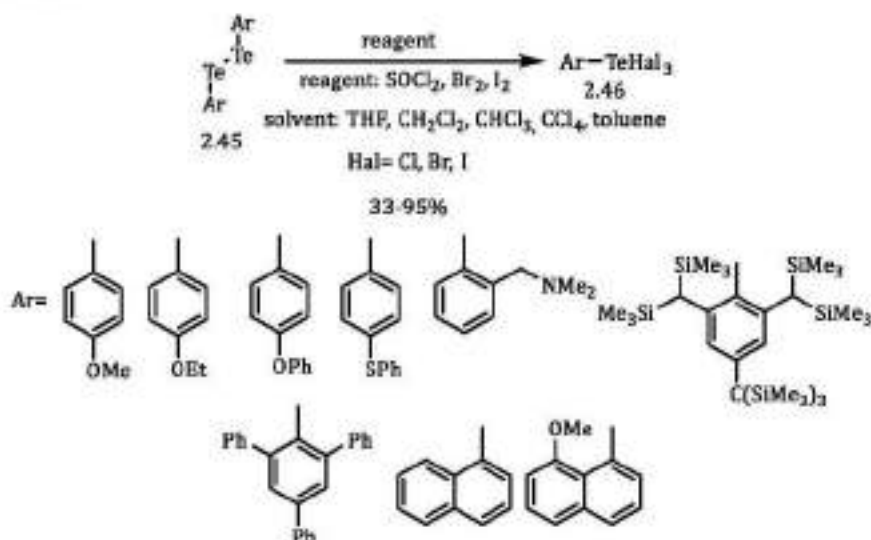


Рис. 2.19. Синтез арилтелуртригалогенідів галогенуванням дителуридів.

Проведення реакції галогенуючих реагентів з дителуридом (2.47), який містить оксазольний цикл дозволяє в одну стадію отримувати телуртригалогеніди (2.48) з високими виходами (Рис. 2.20). Слід відміти, що в наведеній роботі [75] вперше описано синтез телуртрийодиду йодуванням відповідного дителуриду, будову якого підтверджено РСД.

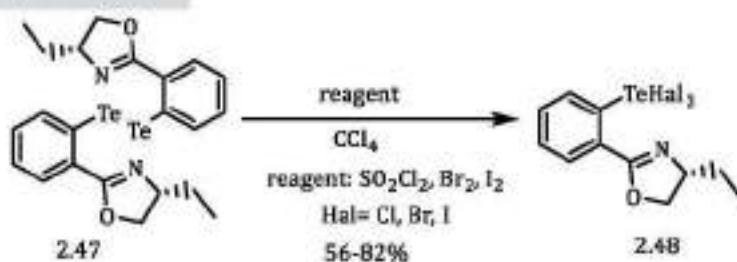


Рис. 2.20. Одержання арилтелуртригалогенідів, які містять оксазольний цикл.

Проведення реакції сульфурил хлориду чи йоду з 5-(2-хлорофеніл)-1*H*-піразол-1-іл)-3,5-динітрофеніл)дителуридом (2.49) в етанолі сприяє утворенню відповідних телуртрихлоридів та трийодидів (2.50) з високими виходами (70-82%) [76] (Рис. 2.21).

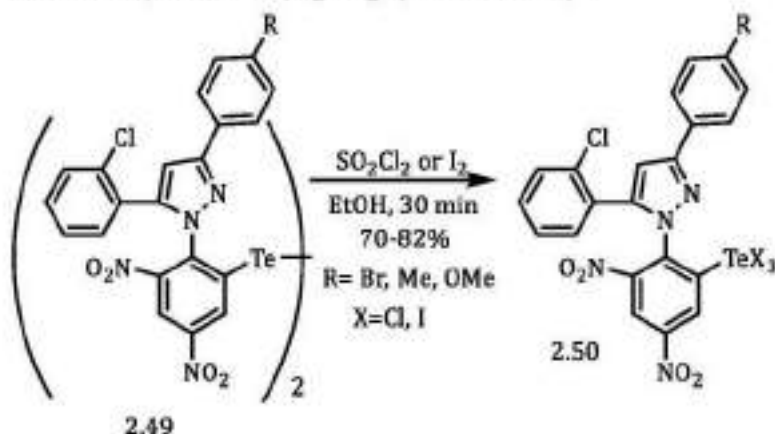


Рис. 2.21. Галогенування 5-(2-хлорофеніл)-1*H*-піразол-1-іл)-3,5-динітрофеніл)дителуридів.

Аналогічним чином одержують гетерилтелуртриброміди (2.52), але виходи цільових телуртрибромідів хіназолінового та тієнопіримідинового ряду зменшуються (66-77%) в порівнянні з алкіл- та циклоалкілтелуртрибромідами [77] (Рис. 2.22).

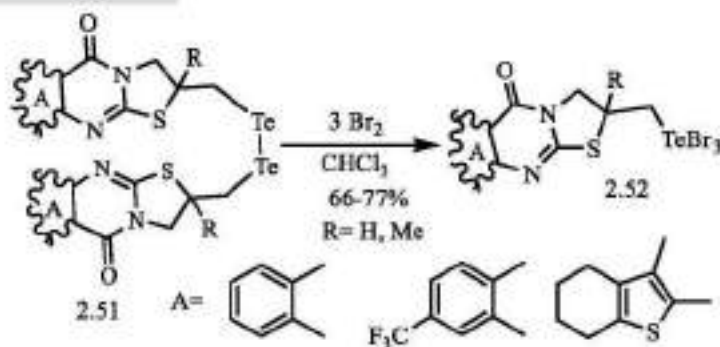


Рис. 2.22. Бромовання біс-гетерилдителуридів.

2.1.4. Взаємодія тетрагалогенідів телуру з органічними похідними галогенідів ртуті

Наступним важливим методом одержання телуртригалогенідів є взаємодія тетрагалогенідів телуру з органічними похідними галогенідів ртуті.

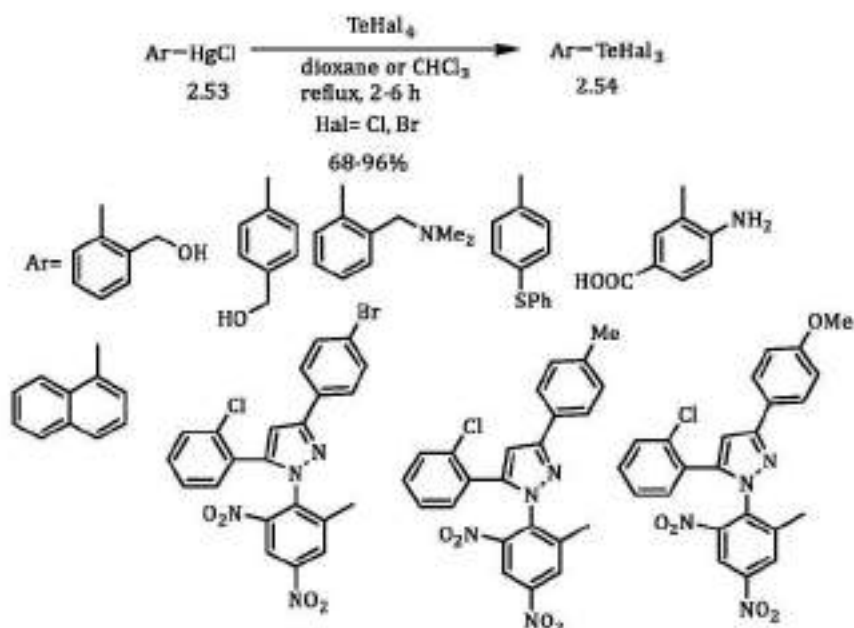


Рис. 2.23. Взаємодія тетрагалогенідів телуру з арил-хлоридом ртуті.

Зокрема, в роботах [70, 72, 76, 78, 79] наведено синтез цілого ряду арилтелуртригалогенідів (2.54) з високими виходами (Рис. 2.23). Використання різних за полярністю розчинників не впливає на результат реакції.

При взаємодії тетраброміду телуру з основами Шиффа чи азосполуками в аналогічних умовах утворюються відповідні телуртриброміди (2.56, 2.58), які містять азо- та імінофрагмент [80-84] (Рис. 2.24).

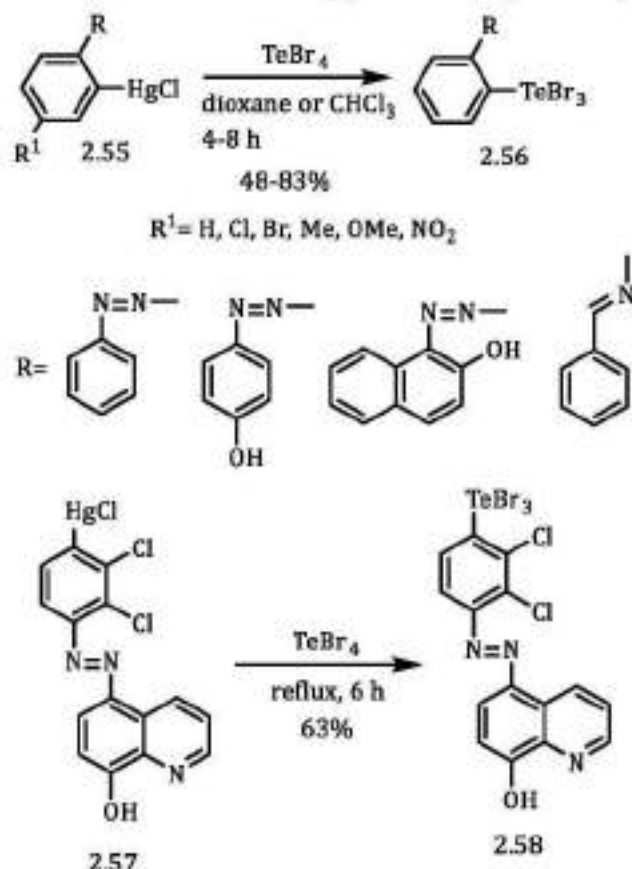


Рис. 2.24. Взаємодія тетраброміду телуру з азосполуками та основами Шиффа.

Хінолінтелуртрибромід (2.60) одержали в одну стадію взаємодією відповідного хінолінртуть хлориду (2.61) з тетрабромідом телуру в діоксані [85] (Рис. 2.25).

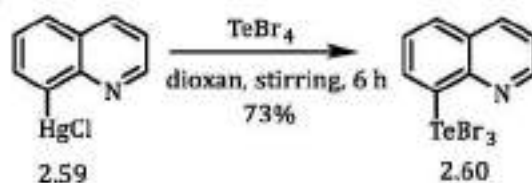


Рис. 2.25. Взаємодія тетраброміду телуру з хінолінртуть хлоридом.

2.1.5. Електрофільне заміщення аренів тетрахлоридом телуру

При одержанні арилтелуртригалогенідів широко використовуються реакції електрофільного заміщення тетрагалогенідів телуру з аренами. Наприклад, *n*-метоксифенілтелуртрихлорид (2.61) одержують нагріванням на водяній бані тетрахлориду телуру з анізолом у хлороформі [54] або чотирехлористому вуглеці [86] протягом 2 годин [87] (Рис. 2.26). Використання в якості розчинника тетрахлориду вуглецю дозволяє отримати цільови продукт з виходом 96%. Аналогічним чином одержують і інші арилтелуртрихлориди (2.62) [70, 86, 87].

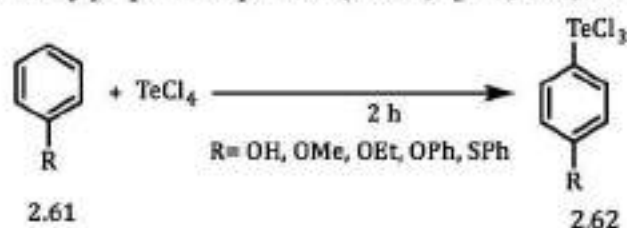


Рис. 2.26. Взаємодія тетрахлориду телуру з аренами.

Метод одержання 4-метоксифенілтелуртрихлориду (2.64) був удосконалений [88]. Мікрохвильове опромінення тетрахлориду телуру з анізолом (2.63) при 100 Вт протягом 3 хв приводить до утворення трихлориду з виходом 86% (Рис. 2.27).

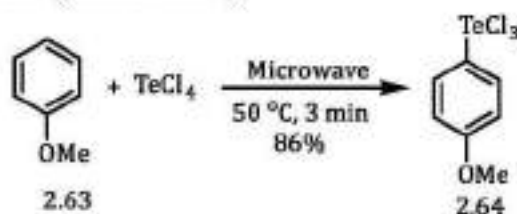


Рис. 2.27. Взаємодія тетрахлориду телуру з анізолом.

n-Бромфенілтелуртрихлорид (2.66) можна одержати нагріванням тетрахлориду телуру в бромбензені (2.65) без використання розчинника [89] (Рис. 2.28). Вихід арилтелуртрихлориду становить 38%.

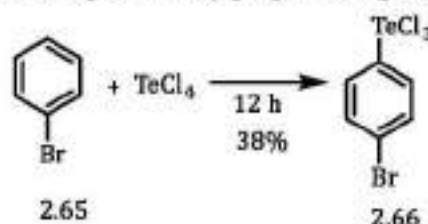


Рис. 2.28. Одержання *n*-бромфенілтелуртрихлориду.

Сплавлянням нафталену (2.67) та тетрахлориду телуру одержують 2-нафталентелуртрихлорид (2.68) з виходом 54% [90] (Рис. 2.29).

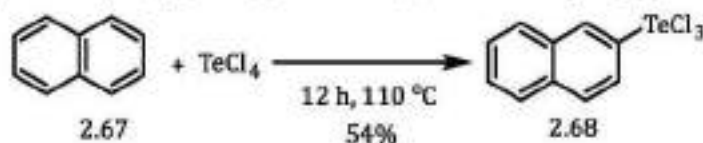


Рис. 2.29. Одержання 2-нафтилтелуртрихлориду.

2.1.6. Реакції обміну галогенів.

Реакції електрофільного заміщення між тетрахлоридом телуру та аренами придатний тільки для одержання арилтелуртрихлоридів, а відповідні триброміди та трийодиди, крім вищезгаданих методів, можуть бути одержаними реакціями обміну з відповідних телуртрихлоридів. У роботі [70] наведено синтез цілого ряду арилтелуртригалогенідів (2.70) даним методом (Рис. 2.30).

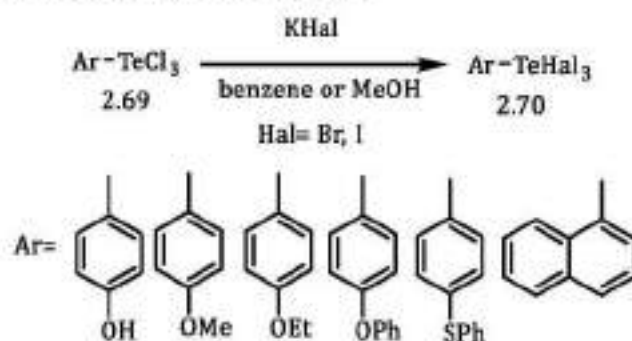


Рис. 2.30. Одержання арилтелуртригалогенідів реакціями обміну.

2.1.7. Одержання алкіл- та арилтелуртригалогенідів з органічних сполук стануму.

Менш широковживаним методом синтезу алкіл та арилтелуртригалогенідів є використання станум органічних сполук з відповідними тетрагалогенідами телуру [91] (Рис. 2.31).

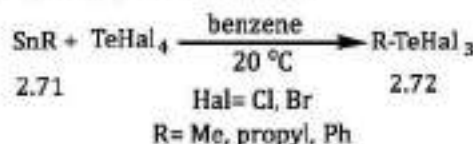


Рис. 2.31. Одержання арилтелуртригалогенідів з використанням стануморганічних сполук.

2.2. Використання арил- γ,δ -алкілтелур тригалогенідів в синтезі гетероциклічних сполук.

Арилтелуртригалогеніди знайшли широке використання як проміжні продукти та синтони в органічному синтезі [92, 93]. Одним із важливих шляхів їх використання є синтез гетероциклів. Широкий спектр використання сполук з чотирикоординованим атомом телуру обумовлено їх високою біологічною активністю [94-101]. В даному підрозділі розглянуті методи синтезу похідних фурану, пірану, тіазолу, тіазоло-триазолів та тіазолопіримідинів реакціями електрофільної внутрішньомолекулярної циклізації з використанням арилтелуртрихлоридів. Найбільш широке використання в синтезі гетероциклів знайшли *n*-метоксифенілтелуртрихлорид, *n*-етоксифенілтелуртрихлорид, *n*-етоксифенілтелуртрибромід.

2.2.1. Синтез похідних фурану.

Найбільш вивчені реакції арилтелуртригалогенідів із γ,δ -алкенільними спиртами, карбонільними сполуками, кислотами та їх похідними. Взаємодія *n*-алкокси(алкіл)фенілтелуртрихлоридів з термінально незаміщеними γ,δ -ненасиченими спиртами та естерами (2.73) в хлороформі дозволяє в одну стадію отримувати похідні тетрагідрофурану (2.74), які містять екзоциклічний арилтелуровий фрагмент (Рис. 2.32). Використання *n*-метоксифенілтелуртриброміду в синтезі телурфункціоналізованого фурану зменшує виходи продуктів [102]. Циклізація стерично утруднених алкенолів (2.73) арилтелуртрихлоридами з високими виходами (85-98%) утворює 2,3,5-заміщені тетрагідрофурани (2.74) [103] (Рис. 2.32). γ,δ -Алкеноли, які містять кратний зв'язок в аліциклах, під дією арилтелуртригалогенідів анелюють фурановий цикл з утворенням біциклічних фуранів (2.74) [102] (Рис. 2.32). Використання в реакції алкенільних гліколів або дибензилових естерів (2.73) з *n*-метоксифенілтелуртрихлоридом дозволяє одержувати 2,5-функціоналізовані тетрагідрофурани (2.74), які можуть бути використані для подальшої функціоналізації (Рис. 2.32). Вихід продуктів циклізації гліколів складає 96%, введення бензилових естерів зменшує вихід цільових

продуктів до 65% [103].

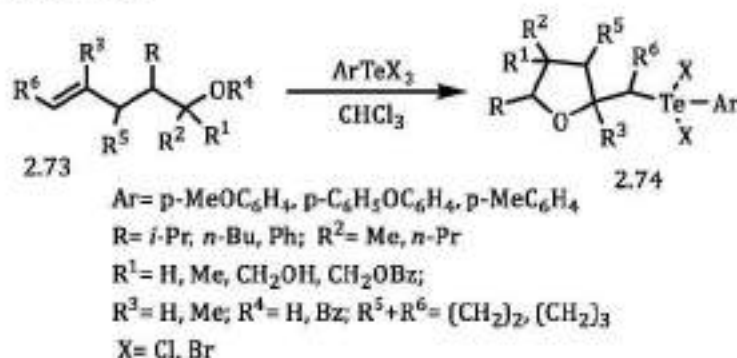


Рис. 2.32. Арилтелурогалогенування спиртів та етерів.

Конденсований функціонально заміщений тетрагідрофуран (2.76) з високими виходами можна отримати взаємодією *n*-метоксифенілтелуртрихлориду з 2-алілциклогексанолю (2.75) або *o*-алілфенолом (2.75) в хлороформі [102, 103] (Рис. 2.33).

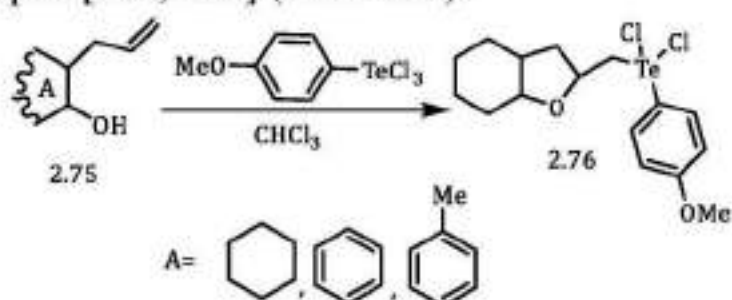


Рис. 2.33. Арилтелуроохлорування циклічних та ароматичних алілзаміщених спиртів.

Циклогексиловий спирт (2.77) в реакції з *n*-метоксифенілтелуртрихлоридом в у хлороформі утворює біциклічний спирт (2.78) з виходом 72% [104] (Рис. 2.34).

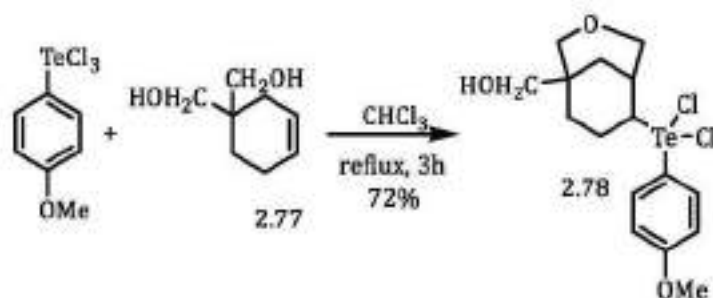
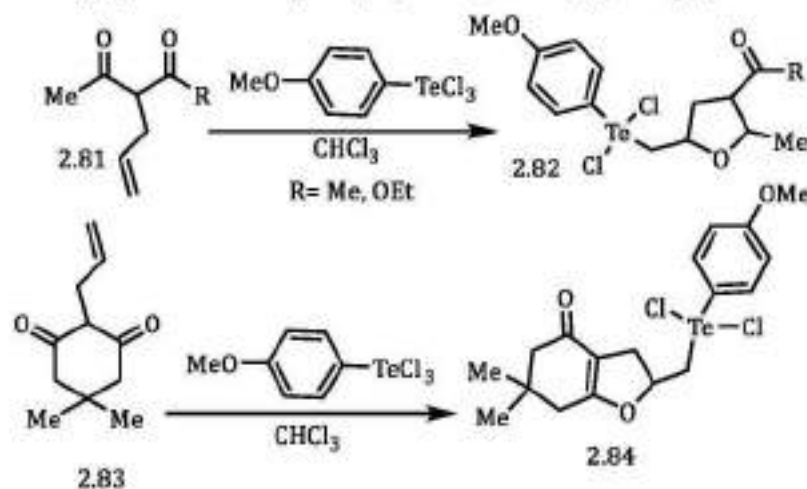


Рис. 2.34. Арилтелуроохлорування циклогексенових спиртів.

2.79 $\xrightarrow[\text{CHCl}_3]{\text{MeO-C}_6\text{H}_4\text{-TeCl}_3}$ 2.80

$\text{R}=\text{R}^1=\text{H}; \text{R}^2=\text{R}^3=\text{H, Ph, Me}$
 $\text{R}+\text{R}^1=(\text{CH}_2)_2, (\text{CH}_2)_3$

Дія *n*-метоксифенілтелуртрихлориду на α -алкенілзаміщені β -дикарбонільні сполуки відбувається з утворенням телурофункціоналізованих фуранів (2.82, 2.84) шляхом процесу циклізації енольної форми дикетонів [106] (Рис. 2.36). В той же час α -алкеніл оксоестери зазнають перетворення в аналогічних умовах у відповідні 2,3,5-заміщені похідні фуранового ряду (2.81, 2.83) [107] (Рис. 2.36).



77

Введення циклогексенового циклу в молекулу естеру дозволяє отримувати конденсовані фурани (2.86, 2.88) з арилтелуrowим фрагменту [108] (Рис. 2.37).

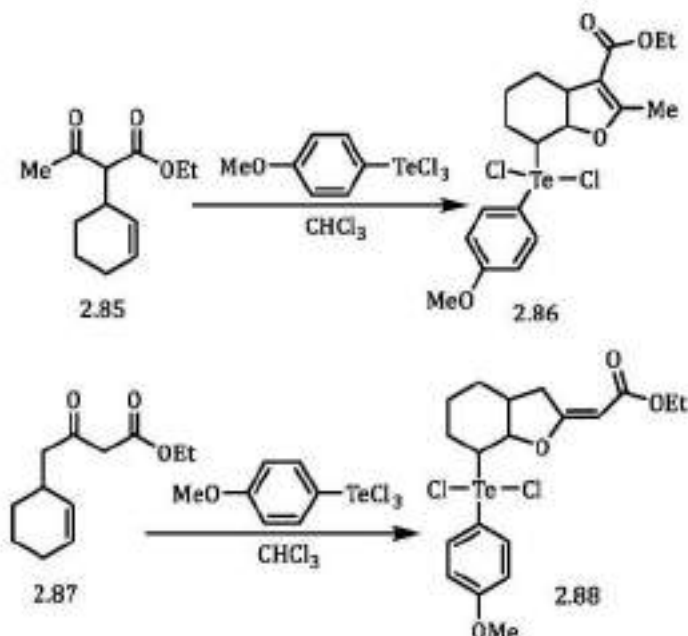


Рис. 2.37. Арилтелуроохлорування ненасичених естерів.

α,γ -Диаліл- β -оксоестери (2.89, 2.91) при дії *p*-метоксифенілтелуртрихлориду в середовищі хлороформу перетворюється в заміщені фурани (2.90). γ -Алкенілзаміщені β -дикарбонільні сполуки в тих самих умовах утворюють 2,5-заміщені тетрагідрофурани (2.92), які містять екзоциклічний подвійний зв'язок. [106, 107, 109] (Рис. 2.38).

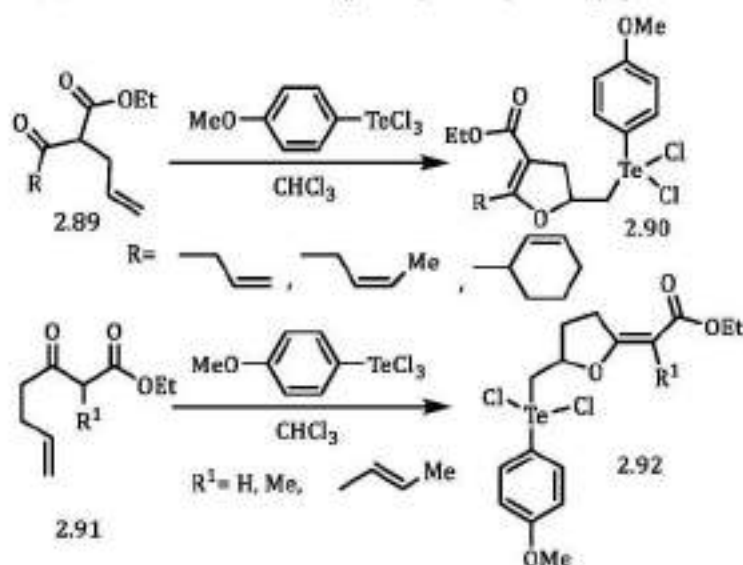


Рис. 2.38. Арилтелуроохлорування α,γ -диаліл- β -оксоестерів.

2.2.2. Синтез похідних пірану.

Використання 5-гексенолу (2.93) в реакції циклізації *n*-метоксифенітелуртрихлоридом дозволяє отримувати 2-арителурометилзаміщені похідні пірану (2.94) з виходом 93%. Сполуки (2.96) можна отримати також взаємодією бутенільних дикарбонільних сполук (2.95) з арителуртрихлоридом в середовищі хлороформу, вихід якого становить 90% [102, 106] (Рис. 2.39).

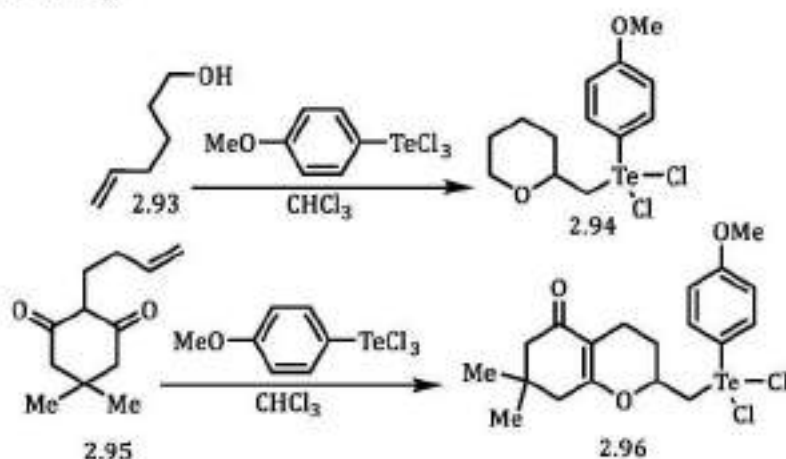


Рис. 2.39. Одержанн піранів.

Похідні пірану (2.98, 2.100) утворюються в результаті циклізації арителуртрихлоридом бутенільних та пентенільних похідних α -(γ)-кетоестерів у середовищі хлороформу. Вихід цільових продуктів складає 65% [107] (Рис. 2.40).

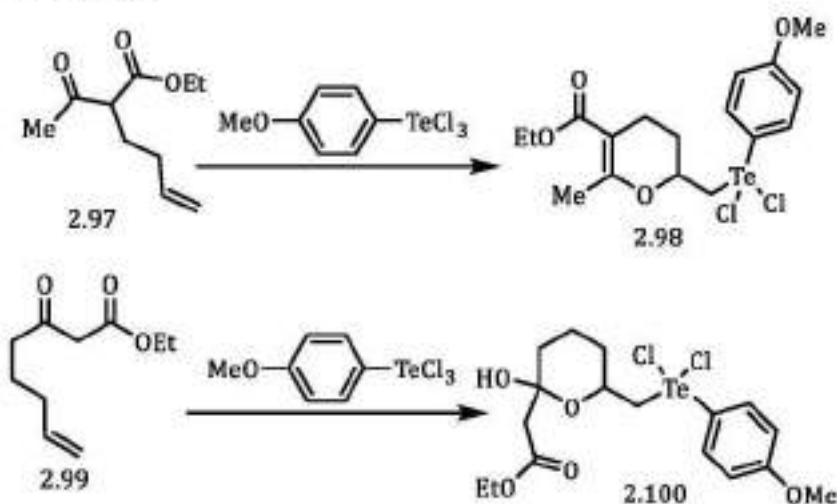


Рис. 2.40. Одержання піранів з бутенільних та пентенільних похідних α -(γ)-кетоестерів.

2.2.3. Синтез похідних тіазолу.

Арилтелуртрихлориди були успішно використані для синтезу п'яти та шестичленних гетероциклів з атомом оксигену та виявилися перспективними для синтезу функціонально заміщених похідних тіазолу. Так, взаємодією *N*-алкенільних тіосечовин (2.101) з *p*-алкоксифенілтелуртрихлоридом призводить до утворення гідрохлоридів тіазолу (2.102) з екзоциклічним чотирьохкоординованим атомом телуру [110].

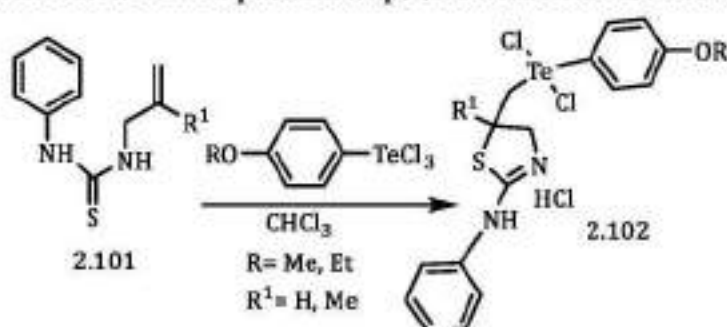


Рис. 2.41. Взаємодія арилтелуртрихлоридів з алкенільними тіосечовинами.

2.2.4. Синтез тіазолопіримідинів.

При використанні в реакції телуроциклізації *p*-метоксифенілтелуртрихлоридом *N,S*-алкенільних похідних тіоурацилу в середовищі льодяної оцтової кислоти в одну стадію утворюються ізомерні тіазолопіримідини (2.104, 2.106) з виходами 63-65% (Рис. 2.42). Введення в реакцію циклізації арилтелуртрихлоридом алкенільного селеноетеру тіоксопіримідинону дозволяє отримувати телурофункціоналізований селеназолопіримідинон (2.106) (Рис. 2.42). Слід відмітити, що в результаті телуроіндукованої циклізації *S*(Se)-алкенільних похідних тіоурацилу утворюється комплекс тіазоло(селеназоло)піримідинону з *p*-метоксифенілтелуртрихлоридом, що доведено спектроскопією ЯМР та мас-спектрометрією. Утворення комплексів не залежить від співвідношення реагентів. При циклізації *N*-алкенільних похідних тіоурацилу утворення комплексу не спостерігалось навіть при надлишку *p*-метоксифенілтелуртрихлориду [111].

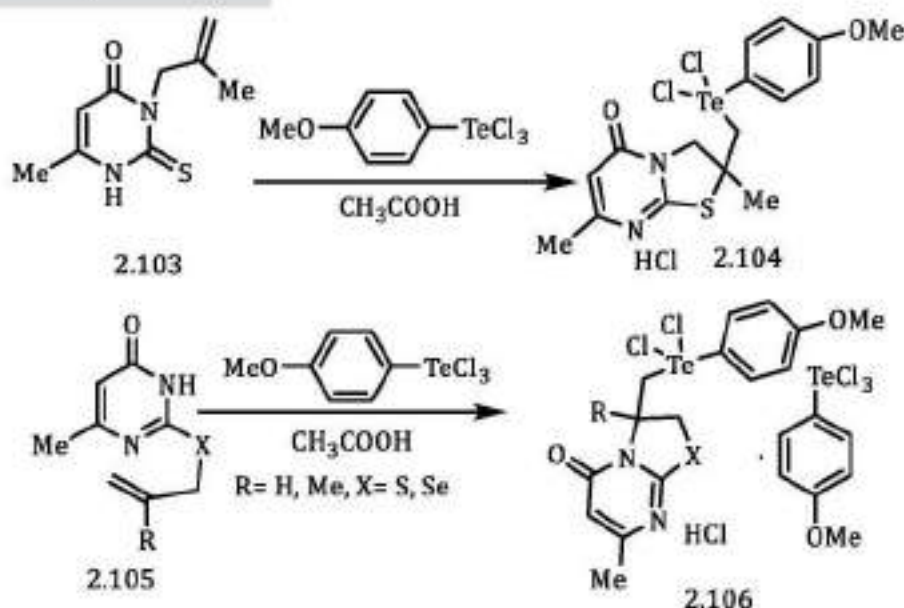


Рис. 2.42. Взаємодія *p*-метоксифенілтелуртрихлориду з алільними похідними піримідин-4-ону.

В аналогічних умовах N,S-алкенільні похідні конденсованих піримідину (хіназоліни [112-114], піразолопіримідини [112, 115-117], тієнопіримідини [113, 118]) циклізуються *p*-алкоксифенілтелуртригалогенідами з утворенням поліциклічних тіазолопіримідинів (2.108, 2.110) лінійної та ангулярної будови (Рис. 2.43). У випадку ангулярних тіазолопіримідинів, як і у випадку тіоурацилу, утворюється комплекс.

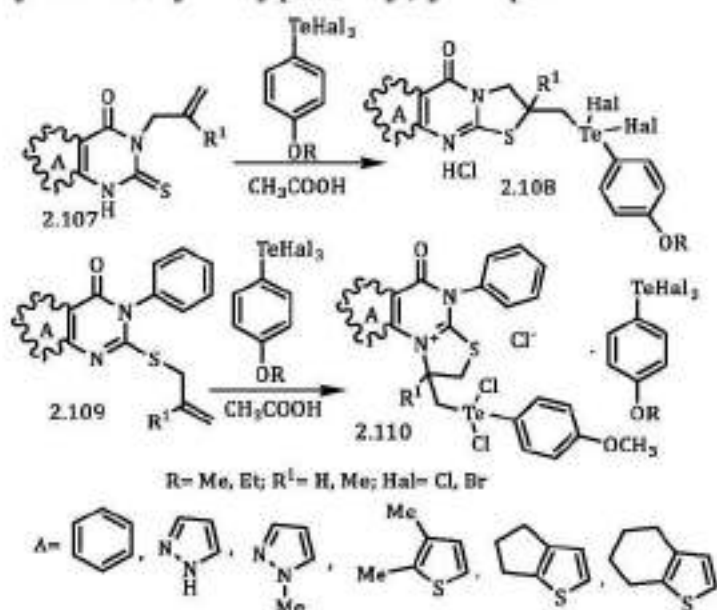


Рис. 2.43. Взаємодія арилтелуртригалогенідів з алільними похідними конденсованих піримідинів.

Також в реакції з *n*-метоксифенілтелуртрихлоридом були досліджені 2-алкенілтіо-3,4,5,6,7,8-гексагідробензотієно[2,3-*d*]піримідин-4(3*H*)-они (2.111), які містять два додаткових нуклеофільних центри для проходження циклізації — атоми нітрогену в положенні 1 і 3 піримідинового циклу. Взаємодія вихідних реагентів в оцтовій кислоті незалежно від співвідношення реагентів приводить до утворення продуктів циклізації лінійної будови (2.112) [119] (Рис. 2.44).

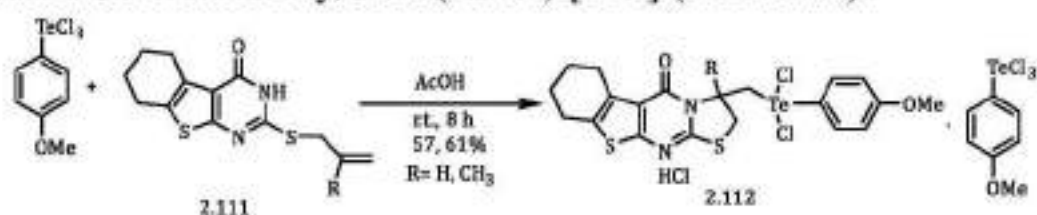


Рис. 2.44. Взаємодія *n*-метоксифенілтелуртрихлориду з алільними похідними N(1,3)-незаміщених похідних тієнопіримідину.

Для дослідження впливу природи ненасиченого фрагмента на регіоселективність електрофільної гетероциклізації *n*-метоксифенілтелуртрихлоридом в якості вихідного субстрату використано 5,6-диметил-2-(проп-2-ін-1-ілтіо)-3-фенілтієно[2,3-*d*]піримідин-4(3*H*)-он (2.113). Взаємодію пропаргільного тіоетеру з *n*-метоксифенілтелуртрихлоридом проводили в аналогічних умовах, які використовували при циклізації алільних тіоетерів. Встановлено, що у вказаних умовах пропаргільний тіоетер регіоселективно циклізується арилтелуртрихлоридом до ангулярного хлориду 8-((дихлоро(4-метоксифеніл)-таланіл)метиліден)-2,3-диметил-4-оксо-5-феніл-4,5,7,8-тетрагідротіазоло[3,2-*a*]-тієно[3,2-*e*]піримідин-9-ію (2.114) у вигляді комплексу з *n*-метоксифенілтелуртрихлоридом. Одержаний продукт (2.114) містить екзоциклічний подвійний зв'язок (Рис. 2.45). Слід відмітити, що в результаті телуро-індукованої циклізації арилтелуртрихлоридом виділено один геометричний ізомер. [120]

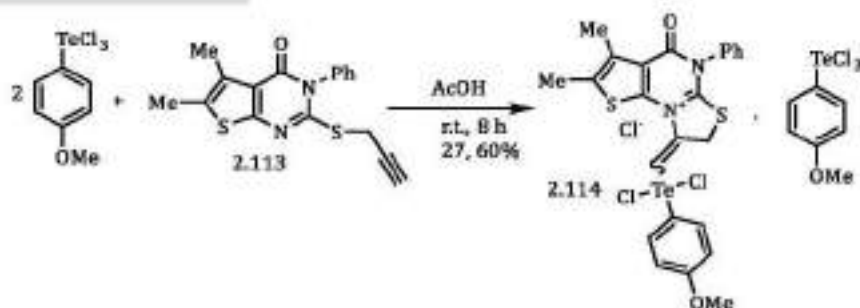


Рис. 2.45. Взаємодія *p*-метоксифенілтелуртрихлориду з пропаргільними похідними тієнопіримідину.

Продукти циклізації лінійної будови (2.116) одержано взаємодією *p*-метоксифенілтелуртрихлориду з 6-метил-2-пропаргилтіопіримідин-4(3*H*)-оном (2.115) в льодяній оцтовій кислоті [121] (Рис. 2.46).

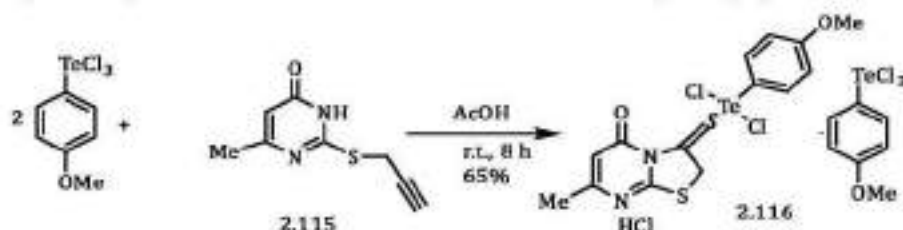


Рис. 2.46. Взаємодія *p*-метоксифенілтелуртрихлориду з пропаргільними похідними піримідин-4-ону.

2.2.5. Синтез тіазолопіридинів.

У реакції з *p*-метоксифенілтелуртрихлоридом використано 2-алілтїохінолін-3-карбальдегід. Проведення реакції циклізації в середовищі льодяної оцтової кислоти дозволяє регіоселективно анелювати тіазольний цикл до остову хіноліну. Слід відмітити, що поряд із продуктом телуроіндукованої циклізації *p*-метоксифенілтелуртрихлоридом 2-алілтїохінолін-3-карбальдегіду (2.117) регіоселективно одержано ангулярний хлорид 1-((дихлоро(4-метоксифеніл)-теланіл)метил)-4-форміл-1,2-дигідротіазоло[3,2-*a*]хінолін-10-ію (2.118) у вигляді комплексу з *p*-метоксифенілтелуртрихлоридом [122] (Рис. 2.47).

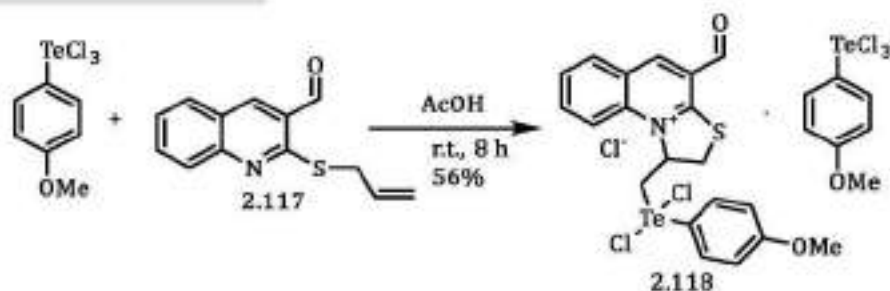


Рис. 2.47. Взаємодія *p*-метоксифенілтелуртрихлориду з 2-алілтїохінолінкарбальдегідом.

2.2.6. Синтез тіазолотріазолів.

На відміну від алкенільних похідних хіноліну та тієнопіримідину алільні тіоестери триазолу (2.119) з *p*-метоксифенілтелуртрихлоридом утворюють продукти циклізації тільки в присутності допінг-добавки натрій перхлорату. Встановлено, що в результаті телуро-індукованої циклізації в оцтовій кислоті утворюються перхлорати (2.120) з анелюваним тіазольним циклом [123] (Рис. 2.48).

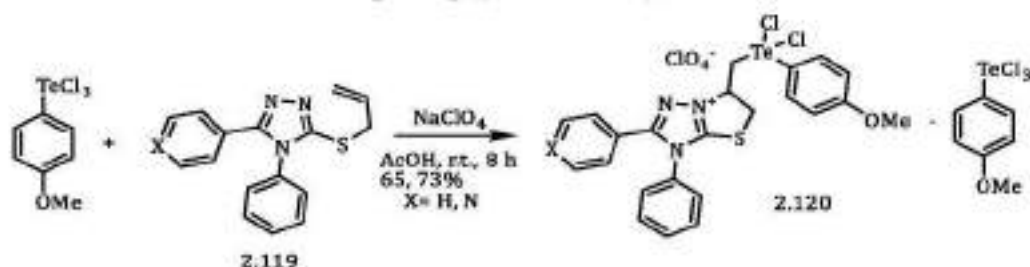


Рис. 2.48. Взаємодія *p*-метоксифенілтелуртрихлориду з похідними 3-алілтїо-1,2,4-триазолу.

У випадку 4-*N*-алільних похідних 1,2,4-триазол-3-тіону (2.121) реакція арилтелуроохлорування в льодяній оцтовій кислоті чи хлороформі відбувається з утворенням тіазолотріазолів (2.122) (Рис. 2.49).

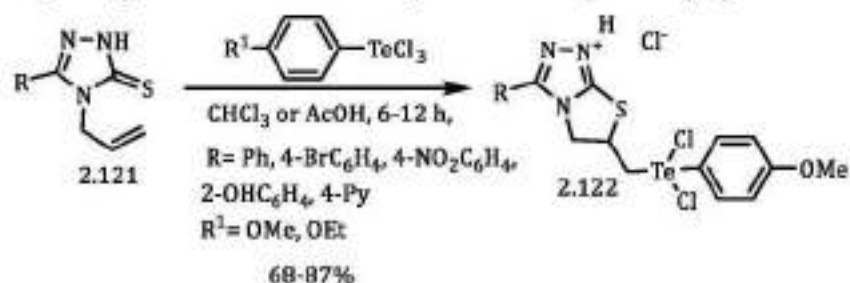


Рис. 2.49. Взаємодія *p*-метоксифенілтелуртрихлориду з похідними 4-алілтїо-1,2,4-триазолу.

Слід відмітити, що реакція в даному випадку (Рис. 2.49) не потребує використання допінг-добавки [124, 125].

2.2.7. Синтез тіазинохінолінів.

При використанні в реакції циклізації *n*-метоксифенілтелуртрихлоридом бутенільних тіоестерів можливе анелювання п'яти або шестичленного циклу. Для цього було досліджено регіоселективність процесу електрофільної внутрішньомолекулярної циклізації 2-бутенільного тіоестеру хінолін-3-карбальдегіду *n*-метоксифеніл-телуртрихлоридом. Взаємодію 2-(бут-2-ен-1-ілтіо)хінолін-3-карбальдегіду (2.123) з *n*-метоксифенілтелуртрихлоридом проводили в льодяній оцтовій кислоті. При перемішуванні вихідних реагентів протягом 8 годин за кімнатної температури виділено один продукт — хлорид 2-(дихлоро(4-метоксифеніл)-теланіл)-1-метил-5-форміл-2,3-дигідро-1Н-[1,3]тіазино[3,2-*a*]хінолін-11-ію (2.124) у вигляді комплексу з *n*-метоксифенілтелуртрихлоридом (Рис. 2.50). Утворення такого комплексу відбувається незалежно від співвідношення реагентів [126].

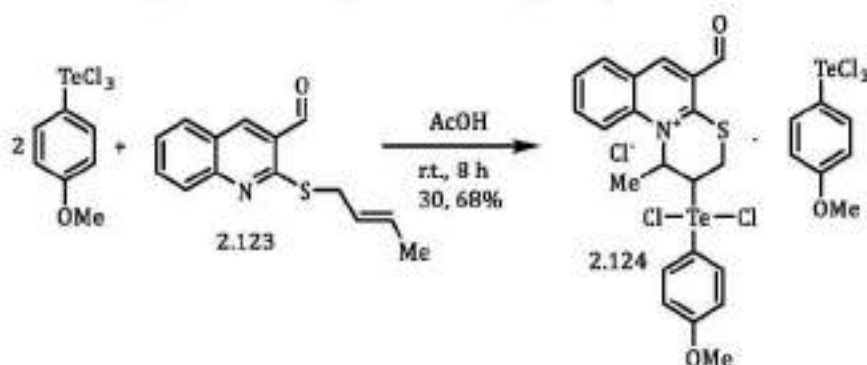


Рис. 2.50. Взаємодія *n*-метоксифенілтелуртрихлориду з 2-бутенільним тіоестером хінолін-3-карбальдегіду.

2.2.8. Синтез тіазинохінолінів.

Для дослідження впливу гетероциклу на регіохімію арилтелурохлаорування 2-бутенільних тіоестерів в реакції з *n*-метоксифенілтелуртрихлоридом використано 2-(бут-2-ен-1-ілтіо)-3-фенілхіназолін-4(3*H*)-он та 2-(бут-2-ен-1-ілтіо)-5,6-диметил-3-фенілтісно[2,3-*d*]піримідин-

4(3*H*)-ону (2.125). Взаємодію тіоетерів з *n*-метоксифенілтелуртрихлоридом проводили в аналогічних умовах, які використовували при циклізації хінолінового аналогу. Встановлено, що у вказаних умовах 2-бутенільні тіоетери (2.125) регіоселективно циклізуються арилтелуртрихлоридом до ангулярних солей (2.126) у вигляді комплексів з *n*-метоксифенілтелуртрихлоридом [120, 126] (Рис. 2.51).

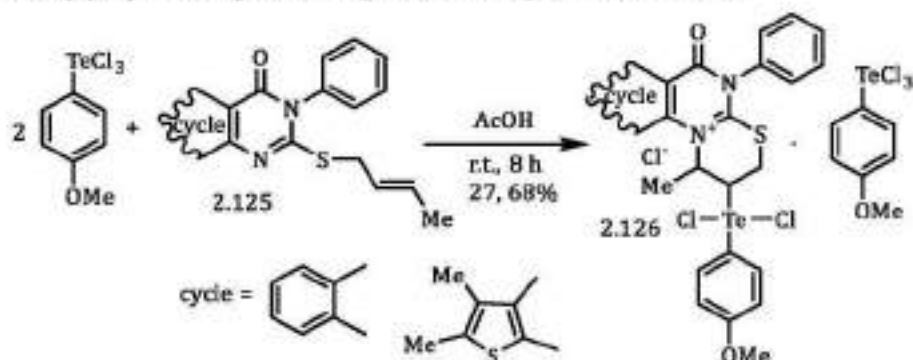


Рис. 2.51. Взаємодія *n*-метоксифенілтелуртрихлориду з бутенільними тіоестерами хіназоліну та тієнопіримідину.

У випадку термінально незаміщеного бутенільного тіоестеру тієнопіримідину (2.127) телуро-індукована циклізація арилтелуртрихлоридом відбувається аналогічно з анелюванням тіазинового циклу до остову піримідину та утворенням — хлориду 8-((дихлоро(4-метоксифеніл)-таланіл)метиле)-2,3-диметил-4-оксо-5-феніл-4,5,7,8-тетрагідротіа-зола[3,2-*a*]тієно[3,2-*e*]піримідин-9-ію (2.128) у вигляді комплексу з *n*-метоксифенілтелуртрихлоридом. Реакцію проводили в льодяній оцтовій кислоті при кімнатній температурі із різним співвідношенням вихідних реагентів [120] (Рис. 2.52).

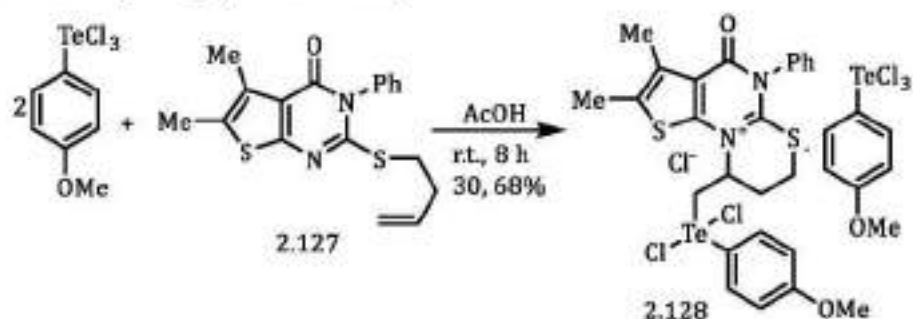


Рис. 2.52. Взаємодія *n*-метоксифенілтелуртрихлориду з бутенільним тіоестером тієнопіримідину.

2.2.9. Синтез телуродіазетидину.

У наведених вище реакціях циклізації описано утворення гетероциклів, які містять екзоциклічний атом телуру, але є роботи де описано методи синтезу циклічних сполук з ендациклічним гетероатомом. Зокрема, сечовина (2.129) реагує з *p*-метоксифенілтелуртрихлоридом з утворенням чотиричленного циклу (2.130), який містить ендациклічний атом телуру [127] (Рис. 2.53).

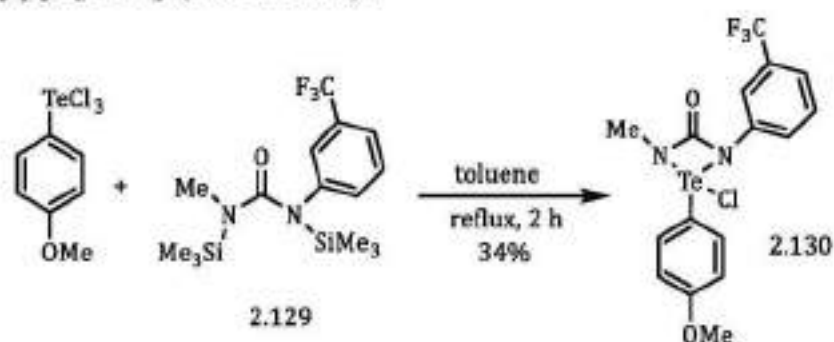


Рис. 2.53. Взаємодія *p*-метоксифенілтелуртрихлориду з сечовиною.

2.2.10. Синтез телуродіазафосфіт.

Чотиричленний гетероцикл (2.132) утворюється при взаємодії іліду фосфору (2.131) з арилтелуртрихлоридом [128] (Рис. 2.54).

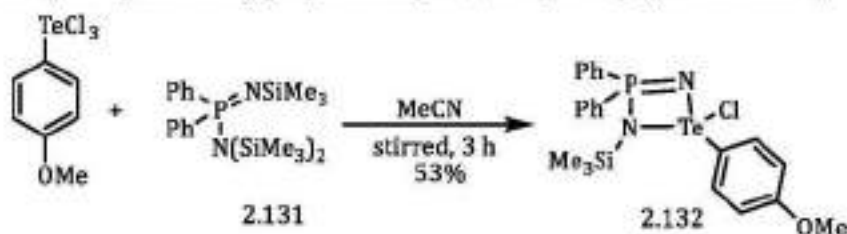


Рис. 2.54. Взаємодія *p*-метоксифенілтелуртрихлориду з сечовиною.

2.10. Синтез феноксителуринів.

Нагрівання *o*-фенілзаміщених телуртрихлоридів (2.133) приводить до утворення трициклічних похідних феноксителуринів (2.134) з чотирикоординованим атомом телуру [70] (Рис. 2.55).

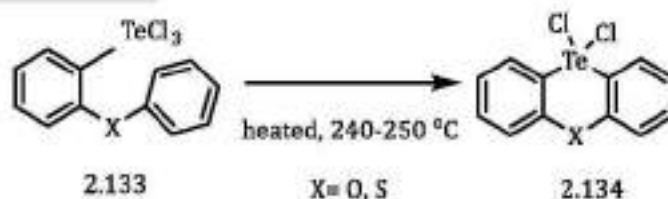


Рис. 2.55. Нагрівання *o*-заміщених арилтелуртрихлоридів.

Таким чином, показано, що арилтелуртригалогеніди являються зручними електрофільними реагентами для синтезу гетероциклічних сполук з екзо- та ендициклічним атомом телуру.... Для ефективного синтезу таких гетероциклів необхідна наявність кратного зв'язку та додаткового нуклеофільного центру – атома кисню, сульфуру та нітрогену.

Acknowledgment

Дослідження проводились за грантової підтримки НФДУ (проект № 216/0176).

Автори висловлюють подяку Збройним Силам України за забезпечення безпеки та можливості проведення наукових досліджень.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. WILLING, W. A. Eiwirkung von organomagnesiumverbindung auf die halogenide des selen, *Chemische Berichte*, 1915, vol. 48, p. 196-205.
2. BEHAGHEL, O.; SEIBERT, H. Zur Kenntnis von Arylselenhalogeniden (II. Mitteil). *Chemische Berichte*, 1933, vol. 66, p. 708-717.
3. FOSTER, D. G. Organic Selenium Compounds. II. A new type of aromatic selenium halide. *J. Am. Chem. Soc.* 1933. **Vol. 55**. P. 822–829.
4. PAULMIER, C.; OUTURQUIN, F.; PLAQUEVENT, J. Reactivity of α -arylseleno-aldehydes towards halogens and benzeneselenenyl chloride. *Tetrahedron Letters*, 1988, vol. 29, **46**, p. 5893-5896.

5. ENGMAN, L. Phenylselenium trichloride in organic synthesis. Reaction with unsaturated compounds. Preparation of vinylic chlorides via selenoxide elimination. *J. Org. Chem.* 1987. **Vol. 52**. P. 4086–4094.
6. MCKENZIE, L. C.; LAUREN, M. H. The Evolution of a Green Chemistry Laboratory Experiment: Greener Brominations of Stilbene. *Journal of Chemical Education* [online]. 2005, **82(2)**. doi:10.1021/ed082p306.
7. KRAWIECKA, B. Reaction of thio and seleno esters of phosphorus acids with halogens. 4. Halogenolysis of o,o-dineopentyl se-methyl (phenyl) phosphoroselenoates. *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements*, 1991, vol. 62, **14**, p. 199 – 210.
8. SOLOMONS, G. T.; CRAIG, B. *Organic chemistry*. 7th ed. New York: John Wiley and Sons, 2000. ISBN 0471190950.
9. ЛЕНДЄЛ, В. Г.; САНІ, А. Ю.; МИГАЛИНА, Ю. Ю.; ПАК, Б. Й.; БАЛОГ, І. М. Синтез пергідро-1,4-селен(телур)азинів, що містять сульфамідну групу. *ХГС*. 1989. **№ 4**. С. 564–567.
10. МИГАЛИНА, Ю. В.; ГРЯДІЛЬ, І. І.; СТАНІНЕЦЬ, В. І. Реакція фенілселентригалогенідів з алілбензолом та алілфеніловим ефіром як метод синтезу похідних дигідробензоселенофену та бензоселенноксану. *Тези Укр. респ. конф. з орг. хімії*. Одеса. 1982. С. 185.
11. Патент № 1031148 СРСР, SU C07C 163/00. Мигалина Ю.В., Гряділь І.І., Станінець В.І., Миговк І.М. 1-Феніл-1-галоген-2,6-дигало-

генметил-1,4-селеноксан або β,β 1-дибром- γ,γ 1-дифенілдібромселе-
нілдіпропіловий ефір, що проявляють антимікробну активність. Заяв-
ка 23-04/3217829; подано 29.10.80.

12. BARNES, N. A.; GODFREY, S. M.; HALTON, R. T. A. A comparison of the solid state structures of the selenium(IV) compounds PhSeX_3 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$). *Dalton Transactions*, 2005, **10**, p. 1759 – 1761. DOI: 10.1039/b504241k.
13. МИГАЛИНА, Ю. В.; ГРЯДІЛЬ, І. І.; СТАНІНЕЦЬ, В. І. Реакція фенілселентригалогенідів з гексادیєном-1,5 як метод синтезу п'яти-членного гетероциклу з атомом Se (IV) у кільці. *Тези Української респ. конф. з орг. хімії*. Одеса. 1982. С. 184.
14. Elemental Composition of the Human Body. 17 June 2016 [online]. - : The Wayback Machine, 2016, 17 June 2016 [cit. 2021-11-26].
15. Патент № 1031166 СРСР, SU C07D 345/00. Мигалина Ю.В., Гряділь І.І., Станінець В.І., Миговк І.М. 1-Феніл-1,4-дигалоген-1-селенохромани, що проявляють антимікробну активність. Заявка 23-04/3226818; подано 29.12.80.
16. КРИВОВ'ЯЗ, А. О.; КРИВОВ'ЯЗ, О.О.; ФАРИНЮК, Ю.І.; ЛЕНДЄЛ, В.Г. Реакції похідних тіо-1,6-піримідинонів з електрофільними реагентами. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія: Хімія*. 2008. Вип. 19. С. 11-15.
17. ЛЕНДЄЛ, В. Г.; КРИВОВ'ЯЗ, А. О. Реакції похідних тіо-1,6-піримідинонів з фенілселенійтрибромідом. *VI Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії* : зб.

- наук. праць, 1-4 червня 2009 р., м. Дніпропетровськ. Дніпропетровськ: Дніпропетровський національний університет ім. О. Гончара, 2009. С. 24.
18. КРИВОВ'ЯЗ, А. О.; ГОЦУР, М. П.; ЛЕНДЄЛ, В. Г. Синтез та застосування селеновмісних гетероциклів на основі похідного тіо-1,6-піримідинону. *Актуальні проблеми синтезу і створення нових біологічно активних сполук та фармацевтичних препаратів : матеріали доповідей та збірник наукових статей*, 23-25 квітня 2013 р., м. Львів.
 19. КРИВОВ'ЯЗ, А. О.; СЛИВКА, М. В.; КОВАЛЬ, Г. М.; ЛЕНДЄЛ, В. Г. Синтез селеновмісних гетероциклів на основі тісно[2,3-d]піримідину. *Синтез та шляхи використання нових хімічних речовин : зб. наук. праць IV науково-практичної конференції молодих вчених хіміків-органіків, 26-27 травня 2011 р., м. Херсон. Херсон: Херсонський національний технічний університет, 2011. С. 20.*
 20. СЛИВКА, М. В.; КОВАЛЬ, Г. М.; КРИВОВ'ЯЗ, А. О.; ЛЕНДЄЛ, В. Г. Одержання та перспектива селеновмісних гетероциклів тісно[2,3-d] піримідину. *IX Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії : тези доповідей*, 30 травня-2 червня 2011 р., м. Дніпропетровськ. Дніпропетровськ: Дніпропетровський університет ім. Олеся Гончара, 2011. С. 33.
 21. СЛИВКА, М. В.; КРИВОВ'ЯЗ, А. О.; РУСИН, І. Ф.; СЛИВКА, Мар. В. Синтез й бактерицидна активність селеновмісних конденса-

сованих похідних тісно [2,3-d] піримідину. *XXIII Українська конференція з органічної хімії : тези доповідей, 16-20 вересня 2013 р., м. Чернівці. Чернівці: Чернівецький національний університет ім. Юрія Федьковича, 2013. С. 255.*

22. ЛЕНДЄЛ, В. Г.; КРИВОВ'ЯЗ, А. О.; ЗБОРОВСЬКИЙ, Ю. Л.; СТАНІНЕЦЬ, В. І. Реакції похідних 2-алілоксотієно[2,3-d] піримідин-4-онів з фенілселентрибромідом. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія: Хімія. 2001. Вип. 6. С.171-173.*
23. ЛЕНДЄЛ, В. Г.; КРИВОВ'ЯЗ, А. О.; ЗБОРОВСЬКИЙ, Ю. Л.; СТАНІНЕЦЬ, В. І. Взаємодія 2-алілтіо-4-оксотієно[2,3-d] піримідинів з фенілтригалогенідами селену. *XIX Українська конференція з органічної хімії : зб. наук. праць, травень 2001 р., м. Львів. Львів: Львівська політехніка, 2001. С. 483.*
24. ЛЕНДЄЛ, В. Г.; КРИВОВ'ЯЗ, А. О.; ЗБОРОВСЬКИЙ, Ю. Л.; СТАНІНЕЦЬ, В. І. Гетероциклізація 2-алілтіотієно[2,3-d]піримідин-4-онів під дією фенілселентригалогенідів. *Укр.хім.ж.* 2002. Т.68, №3-4. С.111-114.
25. РУСИН, І. Ф.; СЛИВКА, Мих. В.; ТУРОВ, О. В.; ЛЕНДЄЛ, В. Г. Синтез Se(Те-)-вмісних конденсованих систем на основі 1,2,4-триазолу та тієно[2,3-d]-піримідину. *XXII Українська конференція з органічної хімії. Тези доповідей, Ужгород, 20-25 вересня 2010 р.–С.58.*
26. КРИВОВ'ЯЗ, А. О.; ЗОДУН, О.; ЛЕНДЄЛ, В. Г. Електрофільна циклізація 2-алілтіоєтеру тiazоло[4,5-d] піримідин-7-ону. *XXII Українська конференція з органічної хімії : тези доповідей, вересень 2010*

- р., м. Ужгород. Ужгород: Ужгородський національний університет, 2010. С. 202.
27. SLIVKA, Mar. V.; KRYVOVYAZ, A. O.; SLIVKA, Mikh.V.; LENDEL, V.G. Electrophile halogenoheterocyclization propargyl derivatives thieno[2,3-d]pyrimidines. *V International conference Chemistry of Nitrogen Containing Heterocycles: Book of Abstracts*, 5-9 oktober 2009, s.Kharkiv. Kharkiv: N.Karazinnationaluniversity, 2009. P.131.
 28. КРИВОВ'ЯЗ, А. О.; СЛИВКА, М. В.; ЛАЗОРИК, О. Й.; ЛЕНДЄЛ, В. Г. Реакції бензилселентриброміду з алілтіоетерами тієно[2,3-d]піримі-дин-4-онами. *XXII Українська конференція з органічної хімії: тези доповідей, вересень 2010 р.*, м. Ужгород. Ужгород: Ужгородський національний університет, 2010. С. 204.
 29. КРИВОВ'ЯЗ, А. О.; СЛИВКА, М. В.; ЛЕНДЄЛ, В. Г. Реакції бензилселентриброміду з похідними тієно[2,3-d]піримі-дин-4-онами. *VII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії: тези доповідей, 17-19 травня 2010 р.*, м. Дніпропетровськ. Дніпропетровськ: Дніпропетровський національний університет ім. Олеся Гончара, 2010. С. 20.
 30. КРИВОВ'ЯЗ, А. О.; КРИВОВ'ЯЗ, О. О., БАЛОГ, І. М.; ЛЕНДЄЛ, В. Г. Синтез функціональних похідних 2-меркаптобензімідазолу. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія: Хімія*. 2008. **Вип. 20**. С. 74-77.
 31. ЛЕНДЄЛ, В. Г.; КРИВОВ'ЯЗ, А. О.; ЗБОРОВСЬКИЙ, Ю. Л.; СТАНІНЕЦЬ, В. І.; ТУРОВ, О. В. Взаємодія 2-аліл-(2-пропаргіл)-

- тіо-5-R-1,3,4-оксодіазолів з фенілселентригалогенідами. *Укр. хім. ж.* 2002. **Т. 68**, № 11. С. 47-52.
32. ЛЕНДЕЛ, В. Г.; КРИВОВ'ЯЗ, А. О.; ЗБОРОВСЬКИЙ, Ю. Л.; СТАНІНЕЦЬ, В. І. Взаємодія фенілселентригалогенідів з похідними 2-пропенілтіо-5-заміщеними-1,3,4-оксодіазолами. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія: Хімія*. 2002. **Вип. 7**. С. 50-52.
 33. KRYVOVYAZ, A. O.; KOVAL, G.; LENDEL, V. Selenium-containing heterocycles on a 1,3,4-oxadiazole base. Advanced in Heterocyclic Chemistry : *Book of Abstract 2-nd International conference on Organic Chemistry*, 25-27 September 2011 y., s. Tbilisi. Tbilisi: Ivane Javakhishvili Tbilisi State University, Georgian Technical University, 2011. P. 138.
 34. ЛЕНДЕЛ, В. Г.; КРИВОВ'ЯЗ, А. О.; ЗБОРОВСЬКИЙ, Ю. Л.; СТАНІНЕЦЬ, В. І. Фенілселентригалогеніди, як циклізуючі агенти в синтезі селеновмісних гетероциклів. *Актуальні питання органічної та елементоорганічної хімії і аспекти викладання органічної хімії у вищій школі : зб. наук. праць*, вересень 2002 р., м. Ніжин. Ніжин: Ніжинський педагогічний університет, 2002. С. 17.
 35. Патент України № 72,113. Застосування 4-галогено-4-феніл-6-аміно-3-галогенометил-8Н-піримідо[2,1-*b*][1,4,3]-тіаселеназин-8-онів як бактерицидів і фунгіцидів. Кривов'яз А.О., Коваль Г.М., Сливка М.В., Лендел В.Г. August 10, 2012, Bull. № 15, 6р.

36. Патент України № 105,391. Застосування 4-галогено-4-феніл-6-аміно-3-галогенометил-8Н-піримідо[2,1-b][1,4,3]-тіаселеназин-8-онів як бактерицидів і фунгіцидів. Кривов'яз А.О., Коваль Г.М., Сливка М.В., Лендел В.Г. May 12, 2014, Bull. № 12, 6р.
37. KOVAL', G. M.; SLIVKA, Mar.V.; KRYVOVYAZ, A. O.; SLIVKA, Mikh.V.; LENDEL, V. G. Technology of the creation of selenium-, tellurium-containing heterocyclic bactericides. *Scientific Conference "BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES: Fundamental and Applied Problems"*. 2011. (Novy Svet, Crimea, Ukraine). P. 170.
38. ЛЕНДЕЛ, В. Г.; КРИВОВ'ЯЗ, А. О. Взаємодія 2-аліл-(пропаргіл-) тіо-3-феніл-4-оксо-5, 6-дизаміщених тісно [2, 3-d] піримідинів з фенілтрибромідом селену. *Полічка Карпатського краю*. 2000.
39. ЛЕНДЕЛ, В. Г.; КРИВОВ'ЯЗ, А. О. Реакції фенілтригалогенідів селену з похідними 2-аліл (пропаргіл-) тіо-4-оксотієно[2,3-d] піримідину. *Хімія азотовмісних гетероциклів : праці міжнар. конф., вересень 2010 р., м. Харків*. Харків: Харківський університет ім. Каразіна, 2000. С. 77.
40. КРИВОВ'ЯЗ, А. О. Реакції фенілселенійтригалогенідів з 2-(2-пропенілтіо)-, 2-(2-пропінілтіо) тієнопіримідин-4-(6)-онами та 1, 3, 4-оксадіазолами. Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата наук. 02.00. 03 ... дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата ..., 2005.
41. ЛЕНДЕЛ, В. Г.; КРИВОВ'ЯЗ, А. О.; ЗБОРОВСЬКИЙ, Ю. Л.; СТАНІНЕЦЬ, В. І. Взаємодія похідних 2-пропаргілтіотієно[2,3-

- d]піримідин-4-онів з фенілселентригалогенідами. *Укр. хім. ж.* 2002. Т. 68, № 9. С. 43-46.
42. LENDEL, V. G.; KRYVOVYAZ, A. O.; ZBOROVSKII, Yu. L.; STANINETS, V.I. Reactions of phenylseleniumtrihalo-genides with heterocyclic compounds that bear S-allyl- and S-propargyl fragments. *The international symposium devoted to the 100-th anniversary of academician A.V. Kirsanov : Book of Abstract*, s. Kyiv. Kyiv : Institut of Organic Chemisry NAS Ukraine, 2002. P. 87.
43. Патент України № 53,671 U, Кривов'яз А.О., Коваль Г.М., Сливка М.В., Лендэл В.Г. Солі тієно[3',2':5,6]піримідино[2,1-b][1,4,3] тіаселеназин-12-ію, що мають антимікробну активність. 11.10.2010, Бюл.№ 19, 2010 р. 8 с.
44. Патент України № 72113 u. МПК C07D 293/00 C12Q 1/18. Застосування 4-галогено-4-феніл-6-аміно-3-галогенометил-8Н-піримідо[2,1-b][1,4,3]тіаселен-азін-8-ону як бактерициду та фунгіциду. Кривов'яз А.О., Коваль Г.М., Сливка М.В., Лендел В.Г. Заявл. 06.01.2012, Опубл.10.08.2012, Бюл. № 15.
45. SLIVKA, M. V.; LENDEL, V. G.; KRYVOVYAZ, A. O.; SLIVKA, M. V. Reaction of selenium containing electrophiles with 2-allylthiotieno[2,3-d] pyrimidine. *Advanced in Heterocyclic Chemistry : Book of Abstract 2-nd International conference on Organic Chemistry*, 25-27 September 2011 y., s. Tbilisi. Tbilisi: Ivane Javakhishvili Tbilisi State University, Georgian Technical University, 2011. P. 103.

46. SHARGA, B. M.; KRIVOVJAZ, A. O.; SLIVKA, M. V.; LAMBRUCH, L. M.; CHEYPESH, A. V.; LENDEL, V. G. Synthesis and antimicrobial activity of phenylselenenyl tribromide and its fused thienopyrimidine derivatives. *FARMACIA*. 2016. **64** (4). 512-520.
47. SLIVKA, M.; KRIVOVJAZ, A.; SLIVKA, M.; LENDEL, V. Stereoselective Synthesis of (E)-Halogenmethylidene-[1,3]thiazolo[3,2-a]thieno[3,2-e]pyrimidinium and Analogous [1,3]oxazolo[3,2-a]thieno[3,2-e]pyrimidinium Halogenides from 3-N-Substituted 2-Propargylthio(oxy-)thieno[2,3-d]pyrimidin-4-ones. *Heterocyclic Communications*. 2013. **№ 19(3)**. P. 189-191.
48. СЛИВКА, М. В.; КРИВОВ'ЯЗ, А. О.; КОВАЛЬ, Г. М.; ФІЗЕР, М. М. Біологічна активність нових Se-, Te-вмісних триазолів. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія: Медицина*. 2013. **Вип. 3 (48)**. С. 64-68.
49. Патент України № 98166 с2. МПК C07D 293/00 C12Q 1/18. Застосування солі тієно[3',2':5,6]піримідино[2,1-b][1,4,3]тіаселеназин-12-ію як бактерицидного агента. Кривов'яз А.О., Коваль Г.М., Сливка М.В., Лендел В.Г. Заявл. 30.04.2010, Опубл. 25.04.2012, Бюл. №8.
50. Патент України № 114460. Застосування селено- й телуровмісних похідних 1,2,4-триазол-3-тіолу як бактерицидів та фунгіцидів. Король Н.І. Пантьо В.В. Кривов'яз А.О., Коваль Г.М., Сливка М.В., Лендел В.Г. Бюл. №11, 2017 р., 6с.

51. Патент України № 61,996. Солі [1,3,4]оксадіазоло[2,3-*b*][1,4,3]ті-аселеназин-4-ію і [1,3]тіазоло[2,3-*b*][1,4,3]оксадіазол-4-ію, що мають антимікробну активність. 10.08.2011, Бюл.№ 15, 2011 р. 10р
52. ЛЕНДЄЛ, В. Г.; КРИВОВ'ЯЗ, А. О.; ЗБОРОВСЬКИЙ, Ю. Л.; СТАНІНЕЦЬ, В. І.; ТУРОВ, О. В. Про характер зв'язку Se-Br у продуктах взаємодії фенілселентриброміду з похідними 2-аліл- та 2-пропаргілтїотїєно[2,3-*d*]піримідин-4(3H)-онів. *Укр. хім. ж.* 2003. Т. 69, № 2. С. 110-112.
53. КРИВОВ'ЯЗ, А. О.; КРИВОВ'ЯЗ, О. О.; ЛЕНДЄЛ, В. Г. Функціоналізація 6-(1,3-диоксо-2,3-дигідро-1H-бензо[*de*]ізохінолін-2-іл)гексанової кислоти. *Наук. вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*, 2011, №1(25). С. 59-62.
54. MORGAN, G. T.; KELLETT, R. E. CXL.—Interactions of tellurium tetrachloride and aryl alkyl ethers. Part II. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*. 1926, 1080-1088. doi: 10.1039/JR9262901080
55. MORGAN, G. T.; ELVINS, O. C. CCCLX.—Interactions of tellurium tetrachloride and monoketones. *Journal of the Chemical Society, Transactions*. 1925, **127**, 2625-2632. doi: 10.1039/CT9252702625.
56. HUANG Ch.-K.; MARHOLD H.; O'BRIEN D. H.; IRGOLIC K. J. The reactions of tellurium tetrachloride with acetone. *Heteroatom Chemistry*. 1994, **5** (5,6), 463-467.
57. O'BRIEN, D. H.; IRGOLIC, K. J.; HUANG, C.-K. The reactions of tellurium tetrachloride with aliphatic monoketones. *Heteroatom Chemistry*. 1990, **1**(3), 215-223. doi: 10.1002/hc.520010304

58. HAN, L.-B.; KAMBE, N.; IKURA, M.; RYU, I.; SONODA, N. Selective formation of trichloro(2-oxoalkyl)telluriums and dichlorobis(2-oxoalkyl)telluriums from tellurium tetrachloride and enol silyl ethers[†]. *Heteroatom Chemistry*. 1993, **4**(2-3), 229-234. doi: 10.1002/hc.520040217
59. MORGAN, G. T.; THOMASON, R. W. XC.—Interaction of tellurium tetrachloride and the higher β -diketones. Part II. *Journal of the Chemical Society, Transactions*. 1922, **125**, 754-759. doi: 10.1039/CT9242500754
60. MORGAN, G. T.; DREW, H. D. K. CVI.—Researches on residual affinity and co-ordination. Part VIII. Interaction of tellurium tetrachloride and β -diketones. *Journal of the Chemical Society, Transactions*. 1922, **121**, 922-940. doi: 10.1039/CT9222100922
61. BAECKVALL, J. E.; BERGAMAN, J.; ENGMAN, L. Stereochemistry and mechanism of chlorotelluration of olefins. *The Journal of Organic Chemistry*. 1983, **48**(22), 3918-3922. doi: 10.1021/jo00170a009
62. SABIR, M.E.A.; MALIK, M. A.; Smith, B.C. 2-Alkoxy-trans-cycloalkyltellurium(IV) trihalides. *Inorganica Chimica Acta*. 1989, **162**(2), 157-160. doi: 10.1016/S0020-1693(00)83135-7
63. FUKUZAWA, S.-I.; IRGOLIC, K. J.; O'BRIEN, D. H. Tellurium tetrachloride: Addition to cyclohexene and preparation from tellurium dioxide and trimethylchlorosilane. *Heteroatom Chemistry*. 1990, **1**(1), 43-47. doi: 10.1002/hc.520010107
64. ENGMAN Lars. Anomalous addition of tellurium tetrachloride to allylic esters. Short synthesis of trans-(2S,3S)-2,3-epoxybutane. *Journal*

- of the American Chemical Society. 1984, 106, **14**, 3977–3984. doi: 10.1021/ja00326a015
65. CUNHA, R. L. O. R.; ZUKERMAN-SCHPECTOR, J.; CARACELLI, I.; COMASSETO, J. V. Revisiting the addition reaction of TeCl_4 to alkynes: The crystal structure and docking studies of 1-chloro-2-trichlorotelluro-3-phenyl-propen-2-ol. *Journal of Organometallic Chemistry*. 2006, **691** (23), 4807–4815. doi: 10.1016/j.jorganchem.2006.05.055.
66. WYNNE, K. J.; PEARSON, P. S. Preparation and properties of methyltellurium trichloride. Factors affecting the state of aggregation of Group VI halides and organohalides. *Inorganic Chemistry*. 1970, **9**(1), 106–109. doi: 10.1021/ic50083a022.
67. ENGMAN, L. Alkoxytelluration of olefins for the preparation of bis(.beta.-alkoxyalkyl) ditellurides and (.beta.-alkoxyalkyl)tellurium trichlorides. *Organometallics*. 1989, **8**(8), 1997–2000. doi: 10.1021/om00110a026.
68. FUKUZAWA, S.; IRGOLIC, K. J.; O'BRIEN, D. H. Acetoxytelluration of alkenes with tellurium tetrachloride and lithium acetate. *Organometallics*. 1990, **9**(12), 3073–3080. doi: 10.1021/om00162a019.
69. WOHLTMANN, W.; MOSTAGHIMI, F.; BOLSINGER, J.; LORK, E.; MEBS, S.; BECKMANN, J. Synthesis and halogenation of bis(8-methoxynaphthyl)ditelluride. *Inorganica Chimica Acta*. 2018, **475**, 73–78. doi: 10.1016/j.ica.2017.08.011.

70. PETRAGNANI, N. Aryl tellurium trihalides—I. *Tetrahedron*. 1960, **11**(1-2), 15-21. doi: 10.1016/0040-4020(60)89003-5.
71. SASAMORI, T.; SUGAMATA, K.; TOKITOH, N. Halogenation reactions of a ditelluride having bulky aryl groups leading to the formation of organotellurium halides. *Heteroatom Chemistry*. 2010, **22**(3/4), 405-411. doi: 10.1002/hc.20698.
72. da SILVA, F.D.; SIMÕES, C. A. D. P.; dos SANTOS, S. S.; LANG, E. S. Synthesis of organytellanyl(IV) trihalides [2-(Me₂NCH₂)C₆H₄TeX₃] (X = Cl, Br, I) and their rare zwitterionic derivatives containing organytellanyl(II) groups. *Journal of Organometallic Chemistry*. 2017, **832**, 66-71. doi: 10.1016/j.jorganchem.2017.01.015
73. LEDESMA, G. N.; LANG, E. S.; ABRAM, U. 2,4,6-Triphenylphenyltellurium(IV) triiodide – supramolecular self-assembling in organotellurium triiodides. *Journal of Organometallic Chemistry*. 2004, **689**(12), 2092-2095. doi: 10.1016/j.jorganchem.2004.03.034.
74. SINGH, P.; CHAUHAN, A. K. S.; BUTCHER, R. J.; DUTHIE, A. Synthesis and structural aspects of 1-naphthyltellurium(IV) trichloride (1), bis(mesityl)tellurium(IV) dichloride (2) and bis(chlorobis(2-thiophenyl)tellurium)oxide (3). *Polyhedron*. 2013, **62**, 227-233. doi: 10.1016/j.poly.2013.06.044
75. RAKESH, P.; SINGH, H. B.; BUTCHER, R. J. Isolation and molecular structures of novel organotellurium(IV) halides, oxyhalide and mixed halide. *Dalton Transactions*. 2012, **41**, 10707-10714. doi: 10.1039/C2DT30645J

76. SABTI, A. B.; AL-FREGI, A. A.; YOUSIF, M.Y. Synthesis and Antimicrobial Evaluation of Some New Organic Tellurium Compounds Based on Pyrazole Derivatives. *Molecules*. 2020, **25**, 3439. doi: 10.3390/molecules25153439
77. KUT, D. Z.; KUT, M. M.; ONYSKO, Yu.; BALOG, I. M.; LENDEL, V. G. Synthesis and bromination of bis-heteryl ditellurides. Scientific Bulletin of the Uzhhorod University. Series «Chemistry». 2020, **2** (44), 51-57. doi: 10.24144/2414-0260.2020.2.51-57
78. AL-RUBAIE, A. Z.; AL-JADAAN, S. A. S. Synthesis and polycondensation of some new organotellurium compounds containing hydroxymethyl groups. *Applied Organometallic Chemistry*. 2002, **16** (11), 649-654. doi: 10.1002/aoc.369
79. AL-ASADI, R.H.; AL-MASOUDI, W. A.; ABDUAL-RASSOL, K.S. Synthesis, Biological Activity and Computational Study of Some New Unsymmetrical Organotellurium Compounds Derived from 2-Amino-5-carboxyphenyl Mercury(II) Chloride. *Asian Journal of Chemistry*. 2016, **28** (6), 1171-1176. doi: 10.14233/ajchem.2016.19139
80. SRIVASTAVA, K.; SHAH, P.; SINGH, H. B.; BUTCHER, R. J. Isolation and Structural Characterization of Some Aryltellurium Halides and Their Hydrolyzed Products Stabilized by an Intramolecular Te...N Interaction. *Organometallics*. 2011, **30** (3), 534- 546. doi: 10.1021/om1009022
81. AL-FREGI, A. A.; AL-SALAMI, B. K.; AL-KHAZRAGIE, Z. K.; AL-RUBAIE, A. Z. Synthesis, characterization and antibacterial studies

- of some new tellurated azo compounds. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*. 2019, **194** (12), 33-38. doi: 10.1080/10426507.2018.1470179
82. AL-RUBAIE, A. Z.; AL-FREGI, A. A.; AL-JADAAN, S. A. S. Synthesis of a New Series of 2-(2-Hydroxynaphthylazo)aryl tellurium Compounds. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*. 2011, **186** (1), 115-124. doi: 10.1080/10426507.2010.485154
 83. AL-MASOUDI, W. A.; AL-ASADI, R.H.; OTHMAN, R.M., AL-MASOUDI, N.A. Synthesis, antimicrobial activity, computational and modeling studies of some new organotellurium compounds containing azo moieties. *European Journal of Chemistry*. 2015, **6** (4), 374-380. doi: 10.5155/eurjchem.6.4.374-380.1254
 84. AL-RUBAIE, A. Z.; AL-MASOUDI, W. A.; AL-JADAAN, S. A. N.; JALBOUT, A. F.; HAMEED, A. J. Synthesis, characterization, and computational study of some new organotellurium compounds containing azomethine groups. *Heteroatom Chemistry*. 2008, **19**, 307-315. doi: 10.1002/hc.20437
 85. AL-FREGI, A.A.; JAID H. A.-S.; ABDULSAHIB, H.T. Synthesis and characterization of some new organotellurium compounds based on quinoline. *European Journal of Chemistry*. 2017, **8** (3), 218-223. doi: 10.5155/eurjchem.8.3.218-223.1578
 86. REICHEL, L.; KIRSCHBAUM, E. Über aromatische Tellurverbindungen. (I. Mitteilung über Organometallverbindungen).

- Justus Liebigs Annalen der Chemie*. 1936, **523** (1), 211-223. doi: 10.1002/jlac.19365230113
87. DREW, H. D. K. XXXIII.—Cyclic organo-metallic compounds. Part I. Compounds of tellurium. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*. 1926, **129**, 223-231. doi: 10.1039/JR9262900223
88. PRINCIVAL, C.; dos SANTOS, A. A.; COMASSETO, J. V. Solventless and Mild Procedure to Prepare Organotellurium(IV) Compounds under Microwave Irradiation. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 2015, **26** (5), 832-836. doi: 10.5935/0103-5053.20150059
89. BERGMAN, J. Tellurium in organic chemistry—I : A novel synthesis of biaryls. *Tetrahedron*. 1972, **28** (12), 3323-3331. doi: 10.1016/S0040-4020(01)93674-9.
90. BERGMAN, J.; ENGMAN, L. Synthesis and reactions of 2-naphthyltellurium trichloride. *Tetrahedron*. 1980, **36** (9), 1275-1276. doi: 10.1016/0040-4020(80)87030-X
91. SCHUMANN, H.; MAGERSTÄDT, M. ^{125}Te -NMR-spektren von organotellurhalogeniden. *Journal of Organometallic Chemistry*. 1982, **232** (2), 147-150. doi: 10.1016/S0022-328X(00)87641-X
92. PETRAGNANI, N.; STEFANI, H. A. Advances in organic tellurium chemistry. *Tetrahedron*. 2005, **61** (7), 1613- 1679. doi: 10.1016/j.tet.2004.11.076
93. ZENI, G.; LUDTKE, D. S.; PANATIERI, R. B.; BRAGA, A. L. Vinylic tellurides: from preparation to their applicability in organic

- synthesis. *Chemical Reviews*. 2006, **106** (3), 1032-1076. doi: 10.1021/cr0505730
94. CUNHA, R. L. O. R.; GOUVEA, I. E.; JULIANO, L. A glimpse on biological activities of tellurium compounds. *Annals of the Brazilian Academy of Sciences*. 2009, **81** (3), 393–407. doi: 10.1590/S0001-37652009000300006
 95. TIEKINK, E. R. T. Therapeutic potential of selenium and tellurium compounds: opportunities yet unrealised. *Dalton Transactions*. 2012, 41, 6390-6395. doi: 10.1039/C2DT12225A
 96. HALPERT, G.; SREDNI, B. The effect of the novel tellurium compound AS101 on autoimmune diseases. *Autoimmunity Reviews*. 2014, **13** (12), 1230-1235. doi: 10.1016/j.autrev.2014.08.003
 97. BA, L. A.; DÖRING, M.; JAMIER, V.; JACOB, C. Tellurium: an element with great biological potency and potential. *Organic & Biomolecular Chemistry*. 2010, **8**, 4203-4216. doi: 10.1039/c0Ob00086h
 98. CUNHA, R. L. O. R.; URANO, M. E.; CHAGAS, J. R.; ALMEIDA, P. C.; TRINDADE, C. B.; TERSARIOL, I. L. S.; COMASSETO, J. V. Tellurium-based cysteine protease inhibitors: evaluation of novel organotellurium(IV) compounds as inhibitors of human cathepsin B. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. 2005, **15** (3), 755–760. doi: 10.1016/j.bmcl.2004.11.012
 99. MALUF, S. E. C.; MELO, P. M. S.; VAROTTI, F. P.; GAZARINI, M. L.; CUNHA, R. L. O. R.; CARMONA, A. K. Hypervalent or-

- ganotellurium compounds as inhibitors of *P. falciparum* calcium-dependent cysteine proteases. *Parasitology International*. 2016, **65** (1), 20–22. doi: 10.1016/j.parint.2015.09.006
100. PIOVAN, L.; MILANI, P.; SILVA, M. S.; MORAES, P. G.; DEMASI, M.; ANDRADE, L. H. 20S proteasome as novel biological target for organochalcogenanes. *European Journal of Medicinal Chemistry*. 2014, **73**, 280–285. doi: 10.1016/j.ejmech.2013.12.011
101. SILBERMAN, A.; KALECHMAN, Y.; HIRSCH, S.; ERLICH, Z.; SREDNI, B.; ALBECK, A. The Anticancer Activity of Organotelluranes: Potential Role in Integrin Inactivation. *ChemBioChem*. 2016, **17** (10), 918–927. doi: 10.1002/cbic.201500614
102. COMASSETO, J. V.; FERRAZ, H. M. C.; PETRAGNANI, N.; BRANDT, C. A. Cyclofunctionalization of unsaturated alcohols with aryltellurium trihalides. *Tetrahedron Letters*. 1987, **28**(46), 5611 – 5614. doi: 10.1016/S0040-4039(00)96793-5
103. COMASSETO, J. V.; GRAZINI, M. V. A. Cyclization of Olefinic Benzyl Ethers with Aryltellurium Trichlorides. *Synthetic Communications*. 1992, **22** (6), 949-954. doi: 10.1080/00397919208020859
104. BORECKA, B.; CAMERON, T. S.; MALIK, M. A.; SMITH, B. C. Stereospecific reactions of aryltellurium(IV) trichlorides with 3-cyclohexene-1-methanol and 3-cyclohexene-1,1-dimethanol: the X-ray crystal structure of 2',4'-dimethoxyphenyl(trans-6-oxabicyclo[3.2.1]oct-4-yl)tellurium(IV) dichloride. *Canadian Journal of Chemistry*. 1995, **73** (2), 255-263. doi: 10.1139/v95-035

105. COMASSETO, J. V.; PETRAGNANI, N. Cyclofunctionalization with Aryltellurium Trichlorides. *Synthetic Communications*. 1983, **13** (11), 889-899. doi: 10.1080/00397918308059542
106. FERRAZ, M. H. C.; COMASSETO, J. V.; BORBA, E. B. Telurociclofuncionalizacao de compostos 2-alque-nil-1,3-dicarbonilicos. *Química Nova*. 1992, **15** (4), 298- 301.
107. FERRAZ, H. M. C.; SANO, V. K.; NUNES, M. R. S; BIANCO, G. G. Synthesis of Cyclic Enol Ethers from Alkenyl- β -dicarbonyl Compounds. *The Journal of Organic Chemistry*. 2002, **67** (12), 4122-4126. doi: 10.1021/jo011089
108. FERRAZ, M. H. C.; SANO, M. K.; SCALFO, A. C. Tellurium and Iodine Promoted Cyclofunctionalization of Alkenyl Substituted β -Keto Esters. *Synlett*. 1999, **5**, 567-568. doi: 10.1055/s-1999-2679.
109. STEFANI, H. A.; PETRAGNANI, N.; BRANDT, C. A.; RANDO, D. G.; VALDUGA, C. J. Seleno and Telluro Cyclofunctionalization of α,γ -Diallyl- β -ketoesters: Polysubstituted Furan Derivatives. *Synthetic Communications*. 1999, **29** (20), 3517-3531. doi: 10.1080/00397919908085985
110. KUT, M.; FIZER, M.; ONYSKO, M.; LENDEL, V. Reactions of N-alkenyl Thioureas with p-alkoxyphenyltellurium Trichlorides. *Journal of Heterocyclic Chemistry*. 2018, **55** (10), 2284-2290. doi: 10.1002/jhet.3281
111. KUT, M.; ONYSKO, M.; LENDEL, V. Electrophile cyclization of N (S, Se)-alkenyl derivatives of pyrimidinone with p-

- metoxyphenyltellurium trichloride. *Scientific Bulletin of the Uzhhorod University. Series «Chemistry»*. 2019, **42** (2), 63-72. doi: 10.24144/2414-0260.2019.2.63-72
112. KUT, M.; ONYSKO, M.; LENDEL, V. The Influence of Condensed Cycle on Regiochemistry of Electrophilic Heterocyclization of 3-Alkenyl-2-Thioxopyrimidin-4-One by p-Alkoxyphenyltellurium Trichloride. *Journal of Heterocyclic Chemistry*. 2018, **55** (4), 888-892. doi: 10.1002/jhet.3114
113. KUT, M.; FIZER, M.; ONYSKO, M.; LENDEL, V. Influence halogen in reaction aryltellur trihalohemide electrophilic cyclization of N-alkenyl of 2-tioxobenzo (thieno)pyrimidin-4-ones. *Scientific Bulletin of the Uzhhorod University. Series «Chemistry»*. 2018, **39** (1), 62-65. doi: 10.24144/2414-0260.2018.1.62-65
114. KUT, M.; ONYSKO, M.; LENDEL, V. Investigation of interaction of 2-s-alkenyl derivative quinasolone aryltellurium trichlorides. *SBUU. S: «Chemistry»*. 2019, **41**(1), 86-89. doi: 10.24144/2414-0260.2019.1.86-89
115. POVIDAYCHYK, M.; KUT, M.; SVALJAVYN, O.; ONYSKO, M.; LENDEL, V. Electrophilic heterocyclization of 5-methyl-6-tioxopyrazolo[3,4-d]pyrimidine-4-on. *SBUU. S: «Chemistry»*. 2018, **39** (1), 66-70. doi: 10.24144/2414-0260.2018.1.66-70
116. GEVCI, T.O., KUT, M.M., ONYSKO, M.Yu., LENDEL, V.G. Heterocyclization of 5-allyl-6-thioxo-1-methylpyrazolo[3,4-d]pyrimidin-4-one by metoxyphenyltellurium trichloride. *SBUU. S: «Chemistry»*. 2015, **34**(2), 67-70

117. KUT, M.; ONYSKO, M.; LENDEL, V. Electrophile cyclization of 6-methallythio-5-phenyl-1,5-dihydro-4H-pyrazolo[3,4-d]pyrimidin-4-one by p-methoxyphenyltellurium trichloride. *SBUU. S: «Chemistry»*. 2019, **41** (1), 90-93. doi: 10.24144/2414-0260.2019.1.90-93
118. KUT, M.; ONYSKO, M.; LENDEL, V. Heterocyclization of 5,6-disubstituted 3-alkenyl-2-thioxothieno[2,3-d]pyrimidin-4-one with p-alkoxyphenyltellurium trichloride. *Heterocyclic Communications*. 2016, **22** (6), 347-350. doi: 10.1515/hc-2016-0169.
119. KUT M.M.; ONYSKO, M.Y.; LENDEL, V.G. Tellurocyclization of fused S-alkenyl derivatives of 4-oxopyrimidin-2-thione. *Scientific Bulletin of the Uzhhorod University. Series «Chemistry»*. 2017, **37**(1), 86-88.
120. KUT, M.; KUT, D.; ONYSKO, M. Regioselectivity of the tellurium-induced cyclisation of terminally substituted allyl, butenyl and propargyl thioethers of thienopyrimidine. *SBUU. S: «Chemistry»*. 2022, **48** (2), 54-60. doi: 10.24144/2414-0260.2022.2.54-60
121. KUT, M.; ONYSKO, M.; LENDEL, V. Regio- and stereoselectivity of telluroinduced cyclization of 6-methyl-2-propargylthiopyrimidin-4(3H)-one on p-alkoxyphenyltellurium trichlorides. *SBUU. S: «Chemistry»*. 2020, **43** (1), 40-45. doi: 10.24144/2414-0260.2020.1.40-45.
122. SABO, T.; KUT, D.; KUT, M.; ONYSKO, M.; LENDEL, V. Telluro-induced cyclization of 2-allylthioquinolinecarbaldehyde. *SBUU. S: «Chemistry»*. 2021, **46**(2), 74-79. doi: 10.24144/2414-0260.2021.2.74-79.

123. KUT, D.; KUT, M.; ONYSKO, M.; LENDEL, V. Aryltellurochlorination of 4,5-diaryl-substituted 3-allylthio-1,2,4-triazoles. *Scientific Bulletin of the Uzhhorod University. Series «Chemistry»*. 2021, **47** (1), 88-92. doi: 10.24144/2414-0260.2022.1.88-92
124. KUT, M.M., SUKHAREV, S.M., ONYSKO, M.Yu., LENDEL, V.G. Aryltellurochlorination of 5-aryl(hetaryl)substituted N-allyl-1,2,4-triazole-3-thione derivatives. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2023, **89** (8), 109-116. doi: 10.33609/2708-129X.89.08.2023.109-116
125. RUSYN, I.F., STEBIVKA, L.V., KUT, M.M., ONYSKO, M.Yu., LENDEL, V.G. Interaction of propenyl derivatives of 1,2,4-triazole with 4-alkoxyphenyltellurium trichlorides. *Scientific Bulletin of the Uzhhorod University. Series «Chemistry»*. 2017, **38** (2), 112-115
126. SABO, T.; KUT, D.; KUT, M.; ONYSKO, M.; LENDEL, V. Telluro-induced cyclisation 2-(but-2-enylthio)quinolinecarbaldehyde and quinoline-4-one. *Scientific Bulletin of the Uzhhorod University. Series «Chemistry»*. 2022, **48** (2), 73-78. doi: 10.24144/2414-0260.2022.2.73-78
127. ROESKY, H.W.; MUENZENBERG, J.; BOHRA, R.; NOLTEMEYER, M. Syntheses and crystal structures of compounds containing short Te...N bonds. *Journal of Organometallic Chemistry*. 1991, **418** (3), 339-348. doi: 10.1016/0022-328X(91)80219-A
- CHIVERS, T.; RAO, M. N. S. Telluradiazaphosphetidines: preparation and spectroscopic characterization of the PN₂TE ring. *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements*. 1992, **69** (1-2), 197-199. doi: 10.1080/10426509208036870

Розділ № 3 \ Chapter № 3

Antimicrobial resistance: mechanisms and ways to combat

PANTYO Valeriy, DANKO Elvira, KOVAL Galina

Uzhhorod National University, Uzhhorod, Ukraine,

valerij.pantyo@uzhnu.edu.ua

Received: 22.10.2024

Accepted: 29.11.2024, protocol № 3 the Academic Council of ESICE

On line version: 05.12.2024

Keywords: antimicrobial resistance, opportunistic infections, small heterocycles

1. Introduction

Antibiotics play a key role in treatment and controlling bacterial infections. Resistance to antibiotics that are widely used in clinical practice is the global unsolved problem of healthcare that leads to the increase in morbidity and mortality of infections and causes significant economic loss. Despite different approaches taken in recent decades to tackle this issue, the trends of global antimicrobial resistance (AMR) spread show no signs of slowing down [1-3]. The consequences of AMR rise will be increasing use of older less effective techniques in controlling infections such as debridement, disinfection, amputation. The process of treating infections will take longer, be more invasive, and will be less successful [4]. The rapid growth of AMR infection rate and the lack of new antimicrobial medications being introduced to combat this issue are the main reasons that AMR has emerged as one of the greatest global concerns in the 21st century and has received favorable conditions for its development during any cataclysms, especially terrible war in Ukraine [5,6].

The proposed section of the monograph contains analysis of the antimicrobial resistance mechanisms, ways to combat resistant bacteria with focus on the use of newly synthesized chemical compounds and photochemical methods as well as their combination.

2. Mechanisms of antimicrobial resistance in bacteria

There are different mechanisms and types of resistance using which bacteria overcome the effectiveness of the antibiotics [7]. Understanding of these mechanisms in turn facilitates development and improvement of both the rational use of current antibiotics and new ways to combat infections caused by resistant microorganisms.

Antimicrobial resistance (AMR) can be defined as ability of bacteria or other microorganisms to withstand the impact of antibiotics to which they used to be susceptible [8]. This in turn allows resistant microorganisms to survive, spread, and gradually substitute susceptible ones. Last years of great concern is emergence of multi-drug resistant (MDR), extensively drug resistant (XDR), and even pan-drug resistant (PDR) bacteria. MDR – resistance to at least one antibiotic from three or more antimicrobial categories. XDR – resistance to at least one antibiotic from all but two (or fewer) antimicrobial categories. PDR – resistance to all antimicrobial categories [9].

Antibiotics, disinfectants, food preservatives or another antibacterial means mainly act on the bacterial cell wall (β -lactams and glycopeptides), cell membrane (polymixins), protein synthesis (tetracyclines, macrolides, aminoglycosides, lincosamides, etc.), DNA replication (fluoroquinolones), and metabolic pathways (sulfonamides) [7, 9, 10]. Despite these different mechanisms of antimicrobial action, the misuse and overuse of antibiotics as well as natural mechanisms of resistance development have led to the global spread of resistance.

Generally AMR can be divided on natural or innate and acquired. Former is associated with the absence of a receptor for the antibiotic, low affinity, cell wall impermeability, or enzyme production. Acquired resistance in turn

can be subdivided on primary and secondary. Primary is the result of spontaneous mutations and appear without contact with a drug. Secondary resistance mechanisms are more complex and develop after interaction of antibacterial mean and microorganism [12]. Besides, primary resistance is associated with chromosomal genes, while secondary – with extrachromosomal genetic elements – plasmids. Rapid spread of resistant microorganisms in particular is possible due to the horizontal gene transfer mechanisms which are conjugation, transduction, and transformation [8].

Mechanisms of drug resistance fall into several categories: inactivation or alteration a drug, modification of drug binding sites (targets), active drug efflux, changes in cell permeability (limiting uptake of a drug) [8-11]. Specified types also can be unified as biochemical resistance. Biofilm formation is another important aspect that facilitates the survival of bacteria and can be considered as the mode of AMR.

In this chapter will be described the above mentioned mechanisms of AMR with separately emphasized biofilm formation.

2.1. Biochemical resistance mechanisms

2.1.1. Destruction or alteration of drug

Inactivation of antibiotic is conducted by enzymes that are produced by bacterial cell [11]. There are two ways of antibiotic inactivation: destruction and chemical modification of the drug [8]. Process of inactivation is based on hydrolysis of antibiotics by microbial β -lactamases. These enzymes destroy β -lactamic ring of such antibiotics as penicillins, cephalosporins, monobactams and carbapenems, thus preventing their binding to penicillin binding proteins [8, 133]. About 300 different β -lactamases are known at present. They can be classified according to their structure (Ambler's classification) and functional peculiarities (Bush–Jacoby–Medeiros' classification) [11, 133]. Chemical modification of drugs is based on the transfer of phosphoryl, acetyl, and adenylyl groups to particular sites of antimicrobial means. This process is facilitated by the enzymes acyltransferase, phosphotransferases, and thioltransferases. By the chemical modification can be inactivated aminoglycosides, chloramphenicol,

streptogramins, and fluoroquinolones [8, 9].

2.1.2. Modification of drug binding sites

Modification of target sites allows resistant bacteria to avoid recognition by antimicrobial agents [11]. The most common example of this type of resistance is production by methicillin resistant *Staphylococcus aureus* (MRSA) strains modified penicillin-binding protein (PBP2a) that prevents β -lactam antibiotics from binding to the target site [12]. In the presence of PBP2a, β -lactam drugs are not able to bind effectively to their usual PBP targets. PBP2a is encoded by *mecA* gene which is a part of the staphylococcal chromosome cassette *SCCmec* genetic element [144].

Another example of drug binding sites modification is ribosomal methylase that modifies adenine at the target site of the antibiotics in the 23S rRNA subunit. This enzyme is encoded by *erm* genes (erythromycin ribosome methylase) and provides resistance to antibiotics that inhibit protein synthesis at the level of the 23S rRNA subunit – macrolides, lincosamides and streptogramin [8, 12].

Resistance to fluoroquinolones – drugs that interfere with DNA replication – takes place due to the mutation of topoisomerase II (gyrase) and topoisomerase IV. Mutations make impossible drug's ability to attach to these components [8, 12, 144, 155].

2.1.3. Drug efflux

Efflux pumps are membrane proteins that transport nutrients inside the cell and export toxic compounds including antibiotics from the cell maintaining their low intracellular concentration [9, 133]. There are five primary families of efflux pumps, which are classified according to their structure and energy supply. Pumps can be specific to single classes of antibiotics or extrude variety of different groups of antibiotics. Latter are known as multidrug efflux pumps [8, 9]. All classes of antibiotics except polymixins are susceptible to the efflux system. Major classes of antibiotics that can be effluxed by bacterial efflux systems are macrolides, β -lactams, fluoroquinolones, etc. [9, 133]. Efflux pumps are major determinants of the multidrug resistance phenotypes in *Pseudomonas aeruginosa* [155]. Thus

this mechanism provides resistance to almost all classes of antibiotics with different mechanisms of action.

2.1.4. Limiting uptake of a drug

Decreased permeability of the bacterial cytoplasmic membrane prevents antibiotics from reaching intracellular targets [9]. Due to the presence of outer membrane, Gram-negative microorganisms are naturally less permeable to some antibiotics comparing to Gram-positive ones. This is the reason of Gram-negative bacteria resistance to vancomycin and glycopeptide [8]. The natural resistance of Enterococci to low concentrations of aminoglycosides is based on the low permeability of bacterial cell membranes for molecules of the antibiotic. This precludes the use of these drugs in monotherapy of enterococcal infections. Reducing the number of porin channels in the outer membrane of Gram-negative bacteria limits the ability of β -lactam molecules to enter the cell space [12]. Modifications in the permeability of the outer membrane significantly decrease the ability of hydrophilic molecules including tetracyclines, and certain fluoroquinolones penetrate inside microbial cell [8]. Decreased antibiotic penetration is the reason of *Mycobacterium tuberculosis* natural resistance to a variety of antibiotics [9]. Recent studies suggest that reductions in porin expression lead to resistance to carbapenems in *Pseudomonas* and *Acinetobacter*. Thus, the functional loss of OprD porin results in imipenem resistance in otherwise beta-lactam-susceptible strains of *P. aeruginosa* [8, 15].

Table 1 summarizes the mechanisms of antibiotic action and mechanisms of AMR development to them [8, 9, 12].

Table 1

Mechanisms of the main antibiotic groups' action and AMR development to them

Antibiotic group	Targets	Mechanism of action	AMR mechanisms
β -lactams	Penicillin binding	Inhibition	Enzyme

Carbapenems Cephalosporins Monobactams Penicillins Glycopeptides	protein (PBP), peptidoglycan subunits	of cell wall synthesis	inactivation by β -lactamases; efflux pumps; production of altered PBP2a, reducing the number of porin channels
Aminoglycosides Tetracyclines Macrolides Lincosamides Streptogramins Chloramphenicol Oxazolidinones	30 S and 50 S ribosome subunits	Inhibition of protein synthesis	Decrease of intracellular concentration by efflux; enzymatic inactivation; drug binding sites modification

Continuation of Table 1

Antibiotic group	Targets	Mechanism of action	AMR mechanisms
Fluoroquinolones	DNA	Inhibition of nucleic acid synthesis	Modification of drug binding sites – topoisomerase II (gyrase) and topoisomerase IV
Polymyxins	Lipopolysaccharides of Gram-negative bacteria	Cell membrane disruption	Modification of lipid A of LPS

Sulfonamides	Enzymes taking part in synthesis of tetrahydrofolic acid	Anti-metabolites	Presence of dihydropteroate synthase with reduced affinity for sulphonamides
--------------	--	------------------	--

2.2. Biofilm formation as the mode of antimicrobial resistance exertion

According to the Costerton's definition, biofilms are matrix-enclosed bacterial populations adherent to each other and/or to surfaces or interfaces [166]. Biofilms can be formed on numerous substrates like indwelling medical devices, living tissues, aquatic systems, etc. Term 'biofilm' is used to distinguish aggregated microorganisms from the free living or planktonic [177, 188].

Biofilm has increased antibiotic resistance comparing to the planktonic form, and involved in many persistent disease – generalized periodontitis, chronic prostatitis, endocarditis, otitis media, etc. Inside biofilm, several mechanisms provide the multi-factorial resistance to antibiotics [188, 199]. The high resistance of biofilms is determined by the extracellular matrix which facilitates the adhesion of bacterial cells to each other and the surface. This decreases diffusion of antimicrobials inside biofilm as well as protects against host defensive mechanisms [188]. Matrix mainly consists of extracellular polymeric substances – polysaccharides, proteins, lipids, and extracellular DNA from the microbes that form glue-like substance for the attachment and colonization of substrate and for the three dimensional architecture of biofilms [11, 20]. Besides biofilms can be made of several different species of microorganisms, which increases the rate of horizontal gene transmission as cells may exchange resistance plasmids within biofilms [188].

There are two main theories that explain mechanisms of biofilms resistance to antibiotics: complicated penetration of antimicrobials through

extracellular matrix and decreased rate of the cell growth [188]. Another mechanism of antimicrobial tolerance is the depletion of the antimicrobial agent in the fluid bathing the biofilm. Antimicrobial penetration into a biofilm depends on biofilm thickness. Latter also correlates with the age of biofilm. Age or phase of microbial growth in turn impacts the susceptibility of bacteria to chemical and physical factors. The most susceptible are microorganisms at the beginning of the exponential phase. In the stationary phase microorganisms grow slowly, are less metabolically active, and thus are much less susceptible to environmental factors [21].

3. Strategies to combat antimicrobial resistance

Among numerous ways and methods to combat infections caused by resistant microorganisms, can be highlighted three main groups: designing of new antibiotics or improvement of known antibacterial means; discovering of new chemical compounds that on common or new targets in microbial cell; some alternative ways such as the use of bacteriophages, monoclonal antibodies, photochemical methods, etc. [22]. Undoubtedly, to overcome AMR complex and systemic multidisciplinary collaboration is needed. This approach requires appropriate measures at international, national, community, hospital, individual, or patient levels [2, 233-25].

3.1. Discovery of new antibiotic types.

As almost all microbial pathogens rapidly acquire resistance to currently active antibiotics, medicine urgently requires new antibiotics – either new classes with clinically validated modes of action, or new classes with different modes of action. After the first antibiotics discovering the main question that has been asked was “What is the ideal antibiotic?” Latter can be defined as an antibacterial agent that selectively inhibits a wide range of Gram-positive and Gram-negative bacteria without affecting beneficial gut microflora [266, 277].

Over the last few decades decline in the discovery of new and effective antibiotics can be stated. Pharmaceutical companies are facing several

challenges, such as short durations of treatment, high cost of clinical trials, a brief window before the products become generics, and rapid rate of antibiotic resistance acquisition [288].

Modern Antibiotic Discovery Platforms have yielded discoveries that failed in translation to the clinic. This dimmed the overly optimistic expectations created by developing of novel technologies throughout the genomics era. During last years the total antibiotic pipeline appears to be timidly increasing, although the number of drug candidates close to approval remains alarmingly low [299].

Chemical modifications of the antibiotic lead structures improve antibiotics that continue to be active and provide the current reservoir of clinical antibiotics. At the same time, this does not change the mode of resistance. Besides, additional improvements on existing chemical scaffolds are challenging [277]. It should be noted that over the last 30 years, none new drugs were produced using traditional screening environmental isolates or compound library methods [30].

Examples of successful discovering of novel antibiotic derivatives are tridecaptin A₅, tridecaptin D [31] and kibelomycin [277]. Formers are produced by bacteria *Paenibacillus* sp. and are active against Gram-positive and Gram-negative bacteria including ESKAPE (*Enterococcus faecium*, *Staphylococcus aureus*, *Klebsiella pneumoniae*, *Acinetobacter baumannii*, *Pseudomonas aeruginosa*, and *Enterobacter* species) pathogens by binding to lipid II on the surface of the inner membrane [31]. Kibelomycin is produced by the soil bacterium *Kibdelosporangium* sp. Chemical-genetic profiling technique was a key to the discovery of kibelomycin. Its mechanism of action is based on DNA inhibition by acting on type II bacterial topoisomerase [277].

Another successful direction is the discovery and development of novel inhibitors of β -lactamases – clavulanic acid and tazobactam that inhibit serine β -lactamases and are used in combination with amoxicillin and piperacillin, respectively [30].

Until recently, the main route for antibiotic discovery was to make new

antimicrobials that act on common microbial targets. In recent years several new antimicrobial means that act on principally new targets were discovered. An example is diaminopimelate aminotransferase pathway for lysine biosynthesis inhibitors. This pathway is characteristic for *Chlamydia*, *Leptospira*, and *Treponema* and thus drugs that affect this process can be considered as narrow-spectrum antibiotics. Another group of drugs with novel mechanism of action are quorum-sensing inhibitors. As about 80% of all microbial infections are associated with biofilms, disrupting quorum-sensing can prevent the formation of biofilms and clear chronic infections [32].

3.2. Novel antimicrobial compounds

There is a large amount of novel antimicrobial compounds both natural and synthesized in the laboratory. Their discovery and introduction into the clinical practice are undoubtedly of great relevance as drug-resistant infections have presented a serious challenge to antimicrobial therapies. In this chapter, some main groups of these means will be discussed with emphasis on antimicrobial peptides, newly synthesized chemicals, and essential oils.

3.2.1. Antimicrobial peptides.

Antimicrobial peptides (AMP) are natural and synthetic oligopeptides with a varying number (from five to over a hundred) of amino acids that have a broad spectrum of microbial targets including viruses, bacteria, fungi, and parasites [333, 34]. Natural AMPs are of microbial (gramicidin, tyrocidine), plant (purothionin), animal (defensin, bombinin, lactoferrin) origin. Besides human leucocytes contain own AMPs in lysosomes [333].

AMPs are considered as the first line of defense against pathogens in all multicellular organisms. Their main advantages are broad spectrum of activity, higher efficacy comparing to traditional antibiotics, and reduced possibility of bacterial drug resistance. AMPs can be used for the treatment of infections caused by drug-resistant microbes [355].

As natural AMPs are not stable with a short half-life period, it is necessary to synthesize the long-acting peptide to apply them in clinic [355]. To design

new AMPs is also important to understand their mechanism of action. The targets for AMPs in the bacterial cell are the cell wall (glycopeptides, lantibiotics), cell membrane (cationic peptides, bacteriocins, aureins), and nucleic acids (bofurins, defensins). Anti-biofilm activity possesses cathelicidins, pleurocidins, and cecropins. Cathelicidins and defensins have an immunomodulatory effect [366]. Despite the numerous advantages of AMPs, certain side effects limit their clinical application: toxicity, drug resistance, hemolytic activity, and immunogenicity [355].

3.2.2. Newly synthesized chemical compounds

Another perspective way to combat infections caused by resistant microorganisms is the use of newly synthesized chemicals, especially derivatives of small heterocycles [3, 37-42]. Also for this purpose thiazole-based heterocycles [43-45], nitro molecules [46], antioxidants [47], silver-containing compounds [48], etc., are used.

Antimicrobial activity of heterocyclic compounds varies and depends on the type of the heterocycle and the position of substituents [43]. These chemical means show high efficiency against both Gram-positive (*S. aureus*, including MRSA, *Bacillus spp.*) and Gram-negative (*E. coli*, *Proteus vulgaris*, etc.) and fungi (*C. albicans*, *A. niger*). Besides, promising is examination of anti-tumor and hepatoprotective activities of heterocycles [43-45].

At presence such thiazole-containing drugs as Abafungin, Alagebrium, Acotiamide, Amiphenazole, Brecanavir, Cefepime, Carumonam, and Cefmatilen are already commercially available [44].

The strategy of obtaining halide, chalcogenide, and chalcogen halide condensed azoles turned out to be quite promising for the synthesis of new perspective antimicrobial agents. (Fig. 1) [49-51]

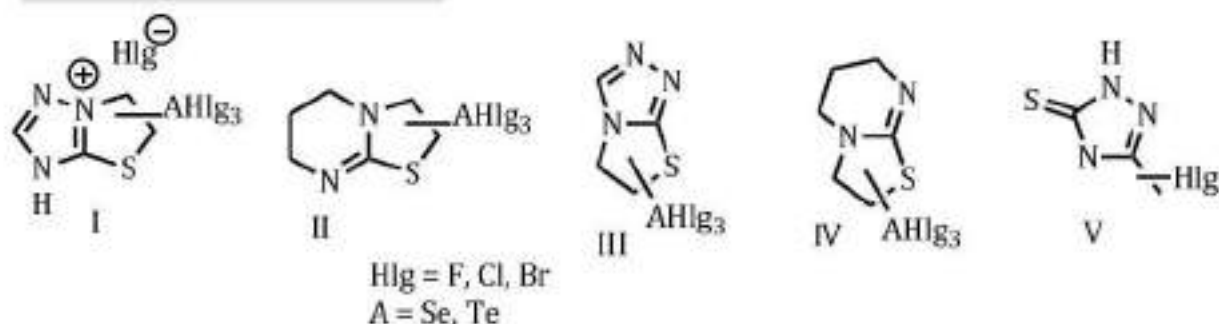


Fig. 1. General structures of halide and chalcogen halide condensed thiazoles

Authors shows that compounds of structure **V** exhibit substantial binding affinities towards their target enzymes, outperforming vancomycin and meropenem in several instances (Fig.2). This suggests that these compounds may possess superior binding capabilities, which could translate into enhanced therapeutic effectiveness [52].

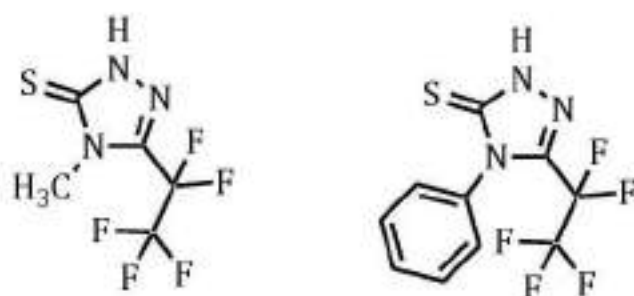


Fig. 2. Fluorine-substituted compounds of structure **V**

It should be noted that structurally similar triazole-3-thiones (Fig. 3), which did not contain fluorine atoms, exhibit only moderate fungicidal activity. [53].

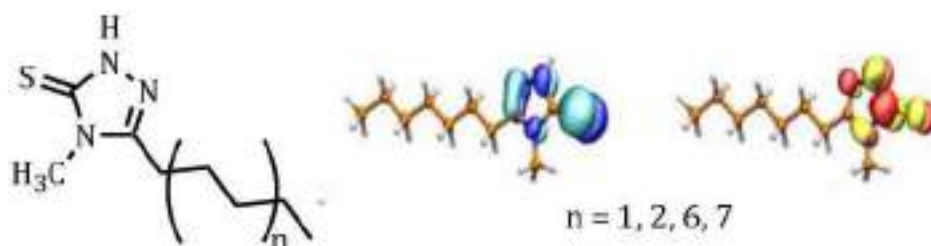


Fig. 3. Alkyl-substituted compounds of structure **V**

The authors observed similar trends for chalcogen halide condensed thiazolotriazoles of structures I and III (Fig. 4).

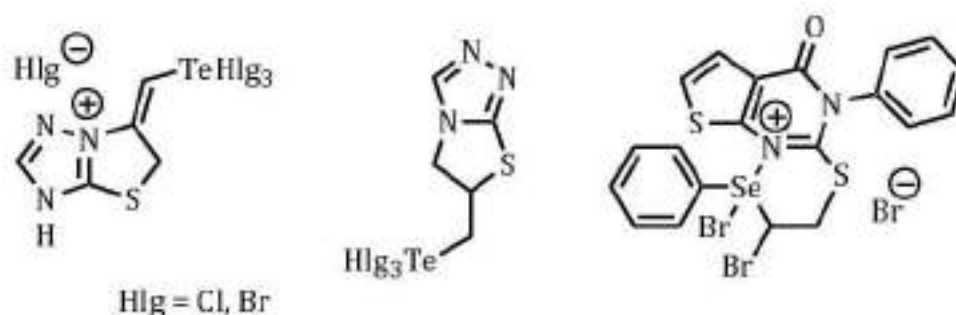


Fig. 4. Molecules of chalcogen halide condensed compounds that exhibit antimicrobial properties

In the case of introducing a tellurium halide fragment into the molecule in structures I, III, and IV (Fig. 4), high bactericidal and fungicidal activity was observed, while in the case of proton- or halogen-induced cyclization, the indicated biological activity was moderate, and in some cases absent [54-56].

It is also worth noting that the introduction of selenium-(tellurium) halide fragments into an organic molecule, on the one hand, dramatically increases the bactericidal and fungicidal effect of the latter [54-56], and on the other hand, the question of their toxicity arises. Therefore the question of their real application is relevant! On the one hand, recent studies of the mechanism of toxic action of tellurium-organic compounds have not given an unambiguous answer [57]. On the other hand, the calculation of the toxicity of such compounds shows a significant reduction in comparison with the corresponding inorganic precursors [58].

Abafungin is a member of a novel group of antifungal drugs – arylguanidines. Showing pronounced activity regarding actively growing and resting fungi, abafungin is considered as a promising antifungal agent [59]. Brecanavir particularly acts on human immunodeficiency virus (HIV) inhibiting viral protease, which is an important stage of viral replication [60]. Cefepime belongs to the fourth generation of cephalosporin. It is being stable to hydrolysis by different β -lactamases and thus can be used for the

treatment of infections resistant to earlier Cephalosporins [61].

Nitro compounds (NO_2 group) possess antimicrobial, antiparasitic, antineoplastic, and antihypertensive activities. Currently used antimicrobial compounds that contain some degree of nitration are metronidasol, chloramphenicol, and nitrofurantoin [46]. Pronounced antifungal activity of nitro-compounds is associated with their action on cell wall components – chitin and β -glucan, which increases the release of intracellular material [62].

Antioxidants are another compound that has pronounced activity against a wide range of microorganisms by themselves or in combination with antibiotics, enhancing their action [47]. Some antioxidants, particularly phenolic ones, can be used in food products such as in meat and its products, poultry and its products, milk and its products, seafood, rice, applesauce and food ingredients. The mechanism of antimicrobial action of phenolic antioxidants is affection of the cell membrane and nucleic acids synthesis [63].

Silver containing compounds constitute a promising approach in novel antimicrobial systems development. Silver has been in use for the treatment of burns, chronic wounds, and bacterial infections for many centuries [48]. Ag as antimicrobial agent can be used as ionic silver, chemically produced nanosilver, or so called biogenic silver which is produced by some species of bacteria [64-66]. Ionized silver inhibits bacterial cell by changing microbial cell wall structure [48]. Besides, it has recently been suggested that silver nanoparticles possess antiviral activity by binding with the external membrane of lipid-encased viruses. In this way was demonstrated activity on Human Immunodeficiency Virus [67]. Experimental data [65, 66] show that ionic and biogenic silver have equal antimicrobial activity on Gram-positive and Gram-negative bacteria which is much higher, comparing to chemically produced nanosilver. At the same time silver nanoparticles show much lower ecotoxicity on eukaryotic saprophytic protozoan representatives what obviously should be taken into account when using silver compounds.

3.3. *Alternative ways*

Among alternative ways to combat AMR can be highlighted the use of bacteriophages and photochemical methods [25].

3.3.1 Use of bacteriophages

Bacteriophages or simply phages are viruses that infect bacteria and, in the case of lytic phages, disrupt bacterial cells causing their lysis [68]. Phages as therapeutic agents were used 2 years before the first clinical use of an antibiotic drug, but due to widespread application of antibiotics, bacteriophages were displaced by them [68, 69]. High abundance and diversity of phages in the nature determines their use in decontamination, infection control, detection, diagnosis. Particularly specific bacteriophages can be applied for the establishing the source of infection in case of intrahospital, or other outbreaks. This method is known as phage typing [69].

There are several advantages of bacteriophage therapy over antibiotics. Phages are more specific to the pathogens, so they do not affect normal microflora. Also, phages replicate at the site of infection and do not spread through the body, which minimizes side effects. Lastly, bacteriophages are environmentally friendly and unlike antibiotics do not require high costs for their developing [70].

At the same time there are some disadvantages of the bacteriophages use. The major one is the need to determine the etiological agent before phage therapy. This problem can partially be solved by the use of phage cocktails that consist of several bacteriophages active against a variety of the most common bacterial pathogens. The ability to transfer genetic material between bacteria through phages or transduction is also worrying, as this process can be responsible for the acquisition of pathogenicity determinants and virulence factors by microorganisms [71]. Another major problem can be development of phage-resistant bacteria. Latter is associated with spontaneous mutations, adaptive mechanisms via the CRISPR-Cas system and DNA restriction-modification enzymes [72].

Despite some disadvantages and concerns, phage therapy is considered a

potential complement or even alternative to antibiotics [70-73]. Standardization of the quality of phage preparation, sensitivity testing, dosages, and access to the infection site should solve the main issues and promote wider use of bacteriophages in clinical practice [73].

3.3.2. Photochemical methods.

Photodynamic therapy (PDT) is a modern and non-invasive method, used in the treatment of both non-oncological and oncological diseases various types and locations [74]. The principle of PDT is based on a photochemical reaction, which is induced by light activation of a photosensitizer (PS) causing cell death [75-77]. Antimicrobial photodynamic therapy (APDT) is the area of photochemical methods that develops the most dynamically nowadays [76, 77]. APDT consists of using photosensitizers with the subsequent application of low-intensity radiation of appropriate wavelength, which triggers a photodynamic response resulting in the generation of reactive oxygen species [76].

The main advantages of APDT are its effective action on both Gram-positive and Gram-negative microorganisms, as well as fungi, protozoa and viruses, low invasiveness and lack of induction of resistant strains [78].

Although PDT in particular APDT is already widely used in many branches of medicine, some aspects are still not completely clear and require subsequent more detailed study. Particularly questions about the direct impact of polarization and coherence on biological objects remain open.

In some our works [79-81] we studied the complex impact of photosensitizers and different sources of low-power light – LED, laser, polarized radiation on the growth rate of some opportunistic bacteria. Figure 5 shows the irradiation of investigated microorganisms by specified types of low-power radiation.

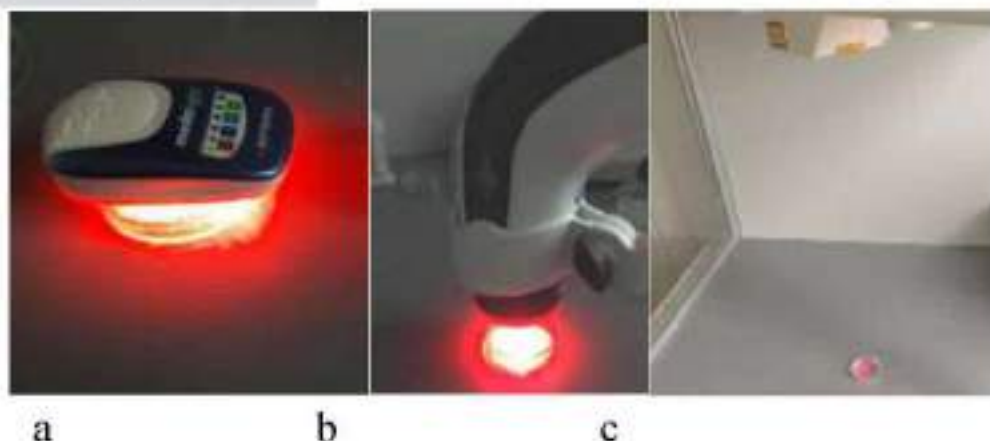


Fig.5. The use of different sources of low-intense radiation in combination with photosensitizers. a – LED radiation; b – PILER light c – laser radiation.

In these studies to examine the complex impact of photosensitizer and low-energy light, microorganisms were divided into 4 groups: the 1st – control group was subcultured on a solid nutrient medium in Petri dishes. Microorganisms of the 2nd group were irradiated with low-power radiation. To the inoculum of microorganisms of the 3rd group, photosensitizer was added in a ratio of 1:10, kept in the dark for 20 minutes, and subcultured on Petri dishes with nutrient agar. Finally, photosensitizer was added to the inoculum of the 4th group and irradiation was conducted after a dark phase. Growth intensity was determined by counting the number of colonies of microorganisms on Petri dishes after daily cultivation in a thermostat.

Obtained data showed that simple irradiation of microbial inoculum (2nd group) with low duration showed no significant effect on the growth rate of microorganisms. Adding of photosensitizers (3rd group) caused some decrease in colonies number, comparing to the control group. The most pronounced antimicrobial effect was described for the 4th group microorganisms. The biggest germicidal action was noticed in case of combined action of methylene blue and red spectrum light [79-81].

Described results correspond with similar studies by a number of authors [77, 82-85]. Comparing obtained results with different sources of low-power light, we can note their similarity [79-81]. Above mentioned allows

assuming that the most important light parameters that possess biological impact are wavelength and power density. At the same time polarization and coherence probably do not play a decisive role in interaction with biological objects.

3.3.3. Other alternative ways.

In this subparagraph, we discuss other alternative ways of combating AMR, such as ozone therapy, essential oils, and phototherapy.

Ozone has been used in medicine and dentistry since the middle of the XX century. It has a high oxidation potential, approximately 1.5 times that of chloride when used as an antimicrobial agent against bacteria, viruses, fungi, and protozoa [86]. At the same time O_3 is able to promote antioxidant enzymes [87]. Activity of ozone gas against microorganisms is related to its chemical properties. As being unstable molecule, it rapidly decays to molecular oxygen (O_2) and releases atomic oxygen. The oxygen atom reacts with the surface components of the microorganisms, and the latter are inactivated by osmotic lysis [88]. Thus, due to wide spectrum of action, ozone therapy is successfully used in many occupations of medicine, dentistry and veterinary [86-89]. Some contraindications that might limit its use are pregnancy, anemia, myasthenia, hyperthyroidism etc. [86].

Essential oils (EO) possess diverse biological activities including antimicrobial effect against a wide range of microorganisms [90]. In vitro studies [91] showed higher susceptibility to EOs of gram-positive bacteria comparing to gram-negative. Antimicrobial activity of EOs can be enhanced by the encapsulation into nanocapsules [90, 92]. Encapsulation increases antimicrobial properties of EOs mostly by facilitation of interaction with the microorganisms and controlling their sustained release [90]. Perspective occupation in which EOs can be applied is the food industry. By impeding the proliferation of food-borne pathogens EOs can be an alternative to synthetic food preservatives [93].

Sunlight treatment or heliotherapy as a therapeutic factor is known the ancient times and has been used for the treatment of a variety of diseases for many centuries [94]. The Discovery of the electric generator or the electric

lightbulb and later laser and LED radiation contributed transformation of heliotherapy into phototherapy [95].

Phototherapy is widely used in the treatment and diagnosis of diseases and various fields of medicine [96]. In particular, for the treatment of nervous system complications; skin and mucous membrane diseases, oncogenic diseases [97], dentistry [98], tissue repair processes [99] pain relief, inflammation process resolution [100]. Such a broad spectrum of phototherapy usage is determined by the almost complete absence of side effects on the human body. The beneficial effects of low-power radiation are based on its ability to increase cellular viability, proliferation rate, DNA integrity, and damaged DNA repair [101].

In vitro studies [102, 103] show the impact of low-power radiation on some biological properties of microorganisms. Results of own studies [104-107] show the dose-dependent effect of different types of low-power radiation on the growth rate and antibiotic susceptibility of opportunistic bacteria. Thus, low-intensity radiation is considered as promising complement to traditional antibiotic therapy.

Acknowledgment

The research was carried out with the grant support of NRFU (project No. 216/0176).

References

1. Dadgostar, P. Antimicrobial Resistance: Implications and Costs. *Infection and Drug Resistance* 2019, 12, pp 3903–3910. <https://doi.org/10.2147/IDR.S234610>
2. Cella, E.; Giovanetti, M.; Benedetti, F.; Scarpa, F.; Johnston, C.; Borsetti, A.; Ceccarelli, G.; Azarian, T.; Zella, D.; Ciccozzi, M. Joining Forces against Antibiotic Resistance: The One Health Solution. *Pathogens* 2023, 12, 1074. <https://doi.org/10.3390/pathogens12091074>

3. Gattu, R., Ramesh, S.S., Ramesh, S. Role of small molecules and nanoparticles in effective inhibition of microbial biofilms: A ray of hope in combating microbial resistance. *Microbial Pathogenesis* 2024, 188, 106543. <https://doi.org/10.1016/j.micpath.2024.106543>
4. Michael, C. A., Dominey-Howes, D., & Labbate, M. The antimicrobial resistance crisis: causes, consequences, and management. *Frontiers in public health*. 2014, 2, 145. <https://doi.org/10.3389/fpubh.2014.00145>
5. Tang, K. W. K., Millar, B. C., & Moore, J. E. Antimicrobial resistance (AMR). *British Journal of Biomedical Science*. 2023, 80, 11387. <https://doi.org/10.3389/bjbs.2023.11387>
6. Loban', G.; Faustova, M.; Dobrovolska, O.; Tkachenko, P. War in Ukraine: incursion of antimicrobial resistance. *Irish J Med Sci*. 2023, 192, 2905–2907. <https://doi.org/10.1007/s11845-023-03401-x>
7. Abushaheen, M. A., Fatani, A. J., Alosaimi, M., Mansy, W., George, M., Acharya, S., ... & Jhugroo, P. Antimicrobial resistance, mechanisms and its clinical significance. *Disease-a-Month*. 2020, 66(6), 100971. <https://doi.org/10.1016/j.disamonth.2020.100971>
8. Uddin, T. M., Chakraborty, A. J., Khusro, A., Zidan, B. R. M., Mitra, S., Emran, T. B., ... & Koirala, N. Antibiotic resistance in microbes: History, mechanisms, therapeutic strategies and future prospects. *Journal of infection and public health*. 2021, 14(12), 1750-1766. <https://doi.org/10.1016/j.jiph.2021.10.020>
9. Pulingam, T., Parumasivam, T., Gazzali, A. M., Sulaiman, A. M., Chee, J. Y., Lakshmanan, M., ... & Sudesh, K. Antimicrobial resistance: Prevalence, economic burden, mechanisms of resistance and strategies to overcome. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*. 2022, 170, 106103. <https://doi.org/10.1016/j.ejps.2021.106103>
10. Reygaert, W. C. An overview of the antimicrobial resistance mechanisms of bacteria. *AIMS microbiology*. 2018, 4(3), 482–501. doi: 10.3934/microbiol.2018.3.482

11. Santajit, S., & Indrawattana, N. Mechanisms of antimicrobial resistance in ESKAPE pathogens. *BioMed research international*. 2016, 2016(1), 2475067. <https://doi.org/10.1155/2016/2475067>
12. Urban-Chmiel, R.; Marek, A.; Stępień-Pyśniak, D.; Wieczorek, K.; Dec, M.; Nowaczek, A.; Osek, J. Antibiotic Resistance in Bacteria – A Review. *Antibiotics*. 2022, 11, 1079. <https://doi.org/10.3390/antibiotics11081079>
13. Kapoor, Garima; Saigal, Saurabh; Elongavan, Ashok. Action and resistance mechanisms of antibiotics: A guide for clinicians. *Journal of Anaesthesiology Clinical Pharmacology*. 2017, 33(3), 300-305. 10.4103/joacp.JOACP_349_15
14. Watkins, R. R., Holubar, M., & David, M. Z. Antimicrobial resistance in methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* to newer antimicrobial agents. *Antimicrobial agents and chemotherapy*. 2019, 63(12), 10-1128. <https://doi.org/10.1128/aac.01216-19>
15. Ruppé, É., Woerther, P.L. & Barbier, F. Mechanisms of antimicrobial resistance in Gram-negative bacilli. *Ann. Intensive Care*. 2015, 5, 21 (2015). <https://doi.org/10.1186/s13613-015-0061-0>
16. Costerton, J. W., Lewandowski, Z., Caldwell, D. E., Korber, D. R., & Lappin-Scott, H. M. Microbial biofilms. *Annual Review of Microbiology*, 2013, 49, 711-745. <https://doi.org/10.1146/annurev.mi.49.100195.003431>
17. Høiby, N. A short history of microbial biofilms and biofilm infections. *Apmis*. 2017, 125(4), 272-275. <https://doi.org/10.1111/apm.12686>
18. Donlan, R. M. Biofilms: microbial life on surfaces. *Emerging infectious diseases*. 2002, 8(9), 881. 10.3201/eid0809.020063
19. Singh S, Singh SK, Chowdhury I, Singh R. Understanding the Mechanism of Bacterial Biofilms Resistance to Antimicrobial Agents. *Open Microbiol J*. 2017, 11, 53-62. 10.2174/1874285801711010053.
20. Ghannoum, M., Parsek, M., Whiteley, M., & Mukherjee, P. K. *Microbial biofilms*. 2nd edition John Wiley & Sons, 2020

21. Stewart P. S. Antimicrobial Tolerance in Biofilms. *Microbiol Spectr.* 2015, 3, 10.1128. <https://doi.org/10.1128/microbiolspec.mb-0010-2014>
22. Ehud Banin, Diarmaid Hughes, Oscar P. Kuipers, Editorial: Bacterial pathogens, antibiotics and antibiotic resistance, *FEMS Microbiology Reviews.* 2017, 41(3), 450-452. <https://doi.org/10.1093/femsre/fux016>
23. Uchil, R. R., Kohli, G. S., KateKhaye, V. M., & Swami, O. C. Strategies to combat antimicrobial resistance. *Journal of clinical and diagnostic research: JCDR.* 2014, 8(7), ME01. 10.7860/JCDR/2014/8925.4529
24. Schrader, S. M., Vaubourgeix, J., & Nathan, C Biology of antimicrobial resistance and approaches to combat it. *Sci. Transl. Med.* 2020, 12, eaaz6992. 10.1126/scitranslmed.aaz69
25. Murugaiyan, J.; Kumar, P.A.; Rao, G.S.; Iskandar, K.; Hawser, S.; Hays, J.P.; Mohsen, Y.; Adukkadukkam, S.; Awuah, W.A.; Jose, R.A.M.; et al. Progress in Alternative Strategies to Combat Antimicrobial Resistance: Focus on Antibiotics. *Antibiotics.* 2022, 11, 200. <https://doi.org/10.3390/antibiotics11020200>
26. Singh, S. B., Young, K., & Silver, L. L. What is an “ideal” antibiotic? Discovery challenges and path forward. *Biochemical pharmacology.* 2017, 133, 63-73. <https://doi.org/10.1016/j.bcp.2017.01.003>
27. Singh, S. B. Discovery and development of kidelomycin, a new class of broad-spectrum antibiotics targeting the clinically proven bacterial type II topoisomerase. *Bioorganic & Medicinal Chemistry.* 2016, 24(24), 6291-6297. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2016.04.043>
28. Martens, E., Demain, A. L. An overview of the industrial aspects of antibiotic discovery. *Microbial resources.* 2017, 7, 149-168. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804765-1.00007-2>
29. Ribeiro da Cunha B, Fonseca LP, Calado CRC. Antibiotic Discovery: Where Have We Come from, Where Do We

- Go? Antibiotics. 2019, 8(2), 45.
<https://doi.org/10.3390/antibiotics8020045>
30. Lewis, K. The science of antibiotic discovery. *Cell*, 2020, 181(1), 29-45. 10.1016/j.cell.2020.02.056
31. Machushynets, N. V., Al Ayed, K., Terlouw, B. R., Du, C., Buijs, N. P., Willemse, J., ... & van Wezel, G. P. Discovery and Derivatization of Tridecaptin Antibiotics with Altered Host Specificity and Enhanced Bioactivity. *ACS Chemical Biology*. 2024, 19(5), 1106-1115. <https://doi.org/10.1021/acscchembio.4c00034>
32. Mantravadi, P.K.; Kalesh, K.A.; Dobson, R.C.J.; Hudson, A.O.; Parthasarathy, A. The Quest for Novel Antimicrobial Compounds: Emerging Trends in Research, Development, and Technologies. *Antibiotics*. 2019, 8(1), 8. <https://doi.org/10.3390/antibiotics8010008>
33. Bahar, A.A.; Ren, D. Antimicrobial Peptides. *Pharmaceuticals*. 2013, 6, 1543-1575. <https://doi.org/10.3390/ph6121543>
34. Zhang, L. J., Gallo, R. L. Antimicrobial peptides. *Current biology*. 2016, 26(1), R14-R19. 10.1016/j.cub.2015.11.017
35. Lei, J., Sun, L., Huang, S., Zhu, C., Li, P., He, J., ... & He, Q. The antimicrobial peptides and their potential clinical applications. *American journal of translational research*. 2019, 11(7), 3919-3931. PMCID: PMC6684887 PMID: 31396309
36. Browne, K., Chakraborty, S., Chen, R., Willcox, M. D, Black, D. S., Walsh, W. R., Kumar, N. A New Era of Antibiotics: The Clinical Potential of Antimicrobial Peptides. *International Journal of Molecular Sciences*. 2020, 21(19), 7047. <https://doi.org/10.3390/ijms21197047>
37. Marinescu, M. Benzimidazole-Triazole Hybrids as Antimicrobial and Antiviral Agents: A Systematic Review. *Antibiotics* 2023, 12 (7), 1220. <https://doi.org/10.3390/antibiotics12071220>

38. Ambade, S.S.; Gupta, V.K.; Bhole, R.P.; Khedekar, P.B.; Chikhale, R.V. A Review on Five and Six-Membered Heterocyclic Compounds Targeting the Penicillin-Binding Protein 2 (PBP2A) of Methicillin-Resistant *Staphylococcus aureus* (MRSA). *Molecules* 2023, 28 (20), 7008. <https://doi.org/10.3390/molecules28207008>
39. Hryhoriv, H.; Kovalenko, S.M.; Georgiyants, M.; Sidorenko, L.; Georgiyants, V. A Comprehensive Review on Chemical Synthesis and Chemotherapeutic Potential of 3-Heteroaryl Fluoroquinolone Hybrids. *Antibiotics* 2023, 12(3), 625. <https://doi.org/10.3390/antibiotics12030625>
40. Rusu, A.; Moga, I.-M.; Uncu, L.; Hancu, G. The Role of Five-Membered Heterocycles in the Molecular Structure of Antibacterial Drugs Used in Therapy. *Pharmaceutics* 2023, 15(11), 2554. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics15112554>
41. Tian, G.; Song, Q.; Liu, Z.; Guo, J.; Cao, S.; Long, S. Recent advances in 1,2,3- and 1,2,4-triazole hybrids as antimicrobials and their SAR: A critical review. *European Journal of Medicinal Chemistry* 2023, 259, 115603. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2023.115603>
42. Ungureanu, D.; Tiperciuc, B.; Nastasă, C.; Ionuț, I.; Marc, G.; Oniga, I.; Oniga, O. An Overview of the Structure–Activity Relationship in Novel Antimicrobial Thiazoles Clubbed with Various Heterocycles (2017–2023). *Pharmaceutics* 2024, 16(1), 89. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics16010089>
43. Sadek, B.; Al-Tabakha, M.M.; Fafelelbom, K.M.S. Antimicrobial Prospect of Newly Synthesized 1,3-Thiazole Derivatives. *Molecules* 2011, 16, 9386–9396. <https://doi.org/10.3390/molecules16119386>
44. Abu-Melha, S.; Edrees, M.M.; Salem, H.H.; Kheder, N.A.; Gomha, S.M.; Abdelaziz, M.R. Synthesis and Biological Evaluation of Some Novel Thiazole-Based Heterocycles as Potential Anticancer

- and Antimicrobial Agents. *Molecules*. 2019, 24, 539.
<https://doi.org/10.3390/molecules24030539>
45. Korol, N., Slivka, M., Fizer, M. et al. Halo-heterocyclization of butenyl(prenyl)thioethers of 4,5-diphenyl-1,2,4-triazol-3-thiole into triazolo[5,1-b] [1,3]thiazinium systems: experimental and theoretical evolution. *Monatsh Chem.* 2020, 151, 191-198.
<https://doi.org/10.1007/s00706-019-02545-w>
46. Noriega, S., Cardoso-Ortiz, J., López-Luna, A., Cuevas-Flores, M.D.R., Flores De La Torre, J.A. The Diverse Biological Activity of Recently Synthesized Nitro Compounds. *Pharmaceuticals*. 2022, 15, 717. <https://doi.org/10.3390/ph15060717>
47. Marković, B.A., Marinković, A., Stanković, J.A., Mijatović, S., Cvijetić, I., Simić, M., Arandjelović, I. Synthesis and Antimicrobial Activity of Newly Synthesized Nicotinamides. *Pharmaceutics*. 2024, 16, 1084.
<https://doi.org/10.3390/pharmaceutics16081084>
48. Rai, M., Yadav, A., & Gade, A. Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials. *Biotechnology advances*. 2009, 27(1), 76-83. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2008.09.002>
49. Slivka, M.V., Korol, N.I., Fizer, M.M. Fused bicyclic 1,2,4-triazoles with one extra sulfur atom: Synthesis, properties, and biological activity. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 2020, 57(9), pp. 3236–3254. <https://doi.org/10.1002/jhet.4044>
50. Slivka, M.V., Korol, N.I. Condensed pyridopyrimidines and pyridopyrazines containing a bridgehead nitrogen atom: Synthesis, chemical properties and biological activity. *Current Organic Chemistry*, 2021, 25(12), pp. 1429–1440.
<https://www.eurekaselect.com/article/115778>
51. Korol, N., Molnar-Babilya, D., Slivka, M., Onysko, M. A brief review on heterocyclic compounds with promising antifungal activity against *Candida* species. *Organic Communications*, 2022, 15(4), pp.

- 304–323. <https://www.acgpubs.org/doc/20221229214120A1-141-OC-2210-2609.pdf>
52. Korol, N., Holovko-Kamoshenkova, O., Mariychuk, R., Slivka, M. Insights into bacterial interactions: Comparing fluorine-containing 1,2,4-triazoles to antibiotics using molecular docking and molecular dynamics approaches. *Heliyon*, 2024, 10(17), e37538. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e37538>
53. Maksym Fizer, Oksana Fizer, Hanna Hryhorka, Mikhaïlo Slivka, Michal Šoral, Viera Dujnič, Mária Kopáčová, Valerii Pantyo, Ruslan Mariychuk. New 5-alkyl-1,2,4-triazole-3-thione surfactants with anti-fungal and silver nanoparticles stabilization activity. *Journal of Molecular Liquids*, 2024,
54. Mikhaïlo Slivka, Maksym Fizer, Ruslan Mariychuk, Marek Ostafin, Olexander Moyzesh, Galyna Koval, Oksana Holovko-Kamoshenkova, Ivan Rusyn and Vasil Lendel. Synthesis and Antimicrobial Activity of Functional Derivatives of thiazolo[2,3-c][1,2,4]triazoles. *Letters in Drug Design and Discovery*, 2022, 19(9), pp. 791–799. <https://www.eurekaselect.com/article/120070>
55. Mikhaïlo Slivka, Nataliya Korol, Valerij Pantyo, Vjacheslav Baumer and Vasil Lendel. Regio- and stereoselective synthesis of [1,3]thiazolo[3,2-b][1,2,4]triazol-7-ium salts via electrophilic heterocyclization of 3-S-propargylthio-4H-1,2,4-triazoles and their antimicrobial activity. *Heterocyclic Communications*, 2017, 23(2), pp. 109–113. <https://doi.org/10.1515/hc-2016-0233>
56. Sharga, Boris M.; Krivovjaz, Andrij O.; Slivka, Mikhaïlo V.; Lambruch, Larisa M.; Cheypesh, Antonina V.; Lendel, Vasil G.; Nikolaychuk, Vitaly I.; Markovich, Vladimir P. Synthesis and antimicrobial activity of phenylselenenyl tribromide and its fused thienopyrimidine derivatives. *Farmacia*, 2016, 64(4), pp. 512–520. <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-84983294384&origin=resultslist>

57. Vávrová, S.; Struhárňanská, E.; Turňa, J.; Stuchlík, S. Tellurium: A Rare Element with Influence on Prokaryotic and Eukaryotic Biological Systems. *Int. J. Mol. Sci.* 2021, 22, 5924. <https://doi.org/10.3390/ijms22115924>
58. M.M. Fizer; M.V. Slivka; R.T. Mariychuk; O.I. Fizer; N.I. Korol; A.O. Kryvoviaz; V.G. Lendel. Theoretical estimation of toxicity of new condensed heterocyclic cationic surfactants. *ICTEP 2019 - International Council of Environmental Engineering Education - "Technologies of Environmental Protection" - Proceedings*, 2019, pp. 87–90, 8968972. <https://ieeexplore.ieee.org/document/8968972>
59. Borelli, C., Schaller, M., Niewerth, M., Nocker, K., Baasner, B., Berg, D., ... & Korting, H. C. Modes of action of the new arylguanidine abafungin beyond interference with ergosterol biosynthesis and in vitro activity against medically important fungi *Chemotherapy*. 2008, 54(4), 245-259. <https://doi.org/10.1159/000142334>
60. Lalezari, J. P., Ward, D. J., Tomkins, S. A., & Garges, H. P. Preliminary safety and efficacy data of brexnavir, a novel HIV-1 protease inhibitor: 24 week data from study HPR10006, *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*. 2007, 60(1), 170–174. <https://doi.org/10.1093/jac/dkm122>
61. Barradell, L.B., Bryson, H.M. Cefepime. *Drugs*. 1994, 47, 471-505. <https://doi.org/10.2165/00003495-199447030-00007>
62. Andrade, J.T., Alves, S.L.G., Lima, W.G. et al. Pharmacologic potential of new nitro-compounds as antimicrobial agents against nosocomial pathogens: design, synthesis, and in vitro effectiveness. *Folia Microbiol.* 2020, 65, 393-405. <https://doi.org/10.1007/s12223-019-00747-7>
63. Raccach, M. The antimicrobial activity of phenolic antioxidants in foods: A review. *Journal of Food Safety*, 1984, 6(3), 141-170. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4565.1984.tb00479.x>

64. Le Ouay, B., & Stellacci, F. Antibacterial activity of silver nanoparticles: A surface science insight. *Nano today*. 2015, 10(3), 339-354. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2015.04.002>
65. Sintubin, L., De Gusseme, B., Van der Meeren, P. et al. The antibacterial activity of biogenic silver and its mode of action. *Appl Microbiol Biotechnol*. 2011, 91, 153-162 (2011). <https://doi.org/10.1007/s00253-011-3225-3>
66. Kvítek, L., Panacek, A., Prucek, R., Soukupova, J., Vanickova, M., Kolar, M., & Zboril, R. Antibacterial activity and toxicity of silver–nanosilver versus ionic silver. In *Journal of Physics: Conference Series*. 2011, 304(1), 012029. 10.1088/1742-6596/304/1/012029
67. Lara, H.H., Garza-Treviño, E.N., Ixtepan-Turrent, L. et al. Silver nanoparticles are broad-spectrum bactericidal and virucidal compounds. *J Nanobiotechnol*. 2011, 9, 30. <https://doi.org/10.1186/1477-3155-9-30>
68. Sulakvelidze, A., Alavidze, Z., & Morris Jr, J. G. Bacteriophage therapy. *Antimicrobial agents and chemotherapy*, 2001, 45(3), 649-659. <https://doi.org/10.1128/aac.45.3.649-659.2001>
69. Nikolich, M.P.; Filippov, A.A. Bacteriophage Therapy: Developments and Directions. *Antibiotics*. 2020, 9, 135. <https://doi.org/10.3390/antibiotics9030135>
70. Golkar, Z., Bagasra, O., & Pace, D. G. Bacteriophage therapy: a potential solution for the antibiotic resistance crisis. *The Journal of Infection in Developing Countries*. 2014, 8(02), 129-136. <https://doi.org/10.3855/jidc.3573>
71. Wittebole, X., De Roock, S., & Opal, S. M. A historical overview of bacteriophage therapy as an alternative to antibiotics for the treatment of bacterial pathogens. *Virulence*, 2013 5(1), 226–235. <https://doi.org/10.4161/viru.25991>

72. Oechslin, F. Resistance Development to Bacteriophages Occurring during Bacteriophage Therapy. *Viruses* 2018, 10, 351. <https://doi.org/10.3390/v10070351>
73. Walter, N., Mirzaei, M., Deng, L., Willy, C., Alt, V., & Rupp, M. The potential of bacteriophage therapy as an alternative treatment approach for antibiotic-resistant infections. *Medical Principles and Practice*, 2024, 33(1), 1-9. <https://doi.org/10.1159/000534717>
74. Kwiatkowski S., Knap B., Przystupski D., Saczko, J., Kędzierska E., Knap-Czop, K, & Kulbacka, J. Photodynamic therapy - mechanisms, photosensitizers and combinations. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 2018, 106, 1098-1107.
75. Kübler, A. C. Photodynamic therapy. *Medical Laser Application*, 2005, 20(1), 37-45. <https://doi.org/10.1016/j.mla.2005.02.001>
76. Piksa, M., Lian, C., Samuel, I. C., Pawlik, K. J., Samuel, I. D., & Matczyszyn, K. The role of the light source in antimicrobial photodynamic therapy. *Chemical Society Reviews*, 2023, 52(5), 1697-1722. [10.1039/D0CS01051K](https://doi.org/10.1039/D0CS01051K)
77. Mahmoudi, H., Bahador, A., Pourhajibagher, M., & Alikhani, M. Y. Antimicrobial photodynamic therapy: an effective alternative approach to control bacterial infections. *Journal of lasers in medical sciences*, 2018, 9(3), 154-160. [10.15171/jlms.2018.29](https://doi.org/10.15171/jlms.2018.29)
78. Polat E, Kang K. Natural Photosensitizers in Antimicrobial Photodynamic Therapy. *Biomedicines*. 2021, 9(6), 584. <https://doi.org/10.3390/biomedicines9060584>
79. Pantyo V.V., Koval G.M., Danko E.M., Pantyo V.I. Complex impact of polarized and non-polarized low intense light and methylene blue on growth rate of some opportunistic microorganisms. *Regulatory Mechanisms in Biosystems*, 2020, 11(4), 520-523. <https://doi.org/10.15421/022079>
80. Pantyo V. V., Danko E. M., Fizer M. M., Koval G. M., Pantyo V.I. Impact of polarized low-intense radiation and photosensitizers on

- growth of *Staphylococcus aureus*. Bulletin of problems biology and medicine, 2022, 2(165), 12-16. 10.29254/2077-4214-2022-2-2-165-12-16
81. Pantyo V. V., Danko E. M., Kostenko Y.Y., Pantyo V.I., Koval G. M. Antimicrobial activity of methylene blue and LED radiation in vitro and in vivo. 2024, 2, 66-70. <https://doi.org/10.32782/2786-7684/2024-2-11>
82. Soria-Lozano P, Gilaberte Y, Paz-Cristobal MP, Pérez-Artiaga L, Lampaya-Pérez V, Aporta J, et al. In vitro effect photodynamic therapy with different photosensitizers on cariogenic microorganisms. BMC microbiology 2015, 15(1), 1-8. <https://doi.org/10.1186/s12866-015-0524-3>
83. Fu, X. J., Fang, Y., & Yao, M.. Antimicrobial photodynamic therapy for methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* infection. BioMed research international, 2013, 2013(1), 159157. <https://doi.org/10.1155/2013/159157>
84. Gonçalves, A. S., Leitão, M. M., Fernandes, J. R., Saavedra, M. J., Pereira, C., Simões, M., & Borges, A. Photodynamic activation of phytochemical-antibiotic combinations for combatting *Staphylococcus aureus* from acute wound infections. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 2024, 258, 112978. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2024.112978>
85. Rajesh S, Koshi E, Philip K, Mohan A. Antimicrobial photodynamic therapy: An overview..Journal of Indian Society of Periodontology. 2011, 15(4), P. 323. <https://doi.org/10.4103/0972-124X.92563>
86. Nogales, C. G., Ferrari, P. H., Kantorovich, E. O., & Lage-Marques, J. L.. Ozone therapy in medicine and dentistry. J Contemp Dent Pract, 2008, 9(4), 75-84. PMID: 18473030
87. Sciorsci, R. L., Lillo, E., Occhiogrosso, L., & Rizzo, A. Ozone therapy in veterinary medicine: A review. Research in Veterinary

- Science, 2020, 130, 240-246.
<https://doi.org/10.1016/j.rvsc.2020.03.026>
88. Song, M., Zeng, Q., Xiang, Y., Gao, L., Huang, J., Huang, J., ... & Lu, J. The antibacterial effect of topical ozone on the treatment of MRSA skin infection. *Molecular medicine reports*, 2018, 17(2), 2449-2455. <https://doi.org/10.3892/mmr.2017.8148>
 89. Silva, E. J. N. L., Prado, M. C., Soares, D. N., Hecksher, F., Martins, J. N. R., & Fidalgo, T. K. S. The effect of ozone therapy in root canal disinfection: a systematic review. *International endodontic journal*, 2020, 53(3), 317-332. <https://doi.org/10.1111/iej.13229>
 90. Chouhan, S.; Sharma, K.; Guleria, S. Antimicrobial Activity of Some Essential Oils – Present Status and Future Perspectives. *Medicines* 2017, 4, 58. <https://doi.org/10.3390/medicines4030058>
 91. Murbach Teles Andrade, B. F., Nunes Barbosa, L., da Silva Probst, I., & Fernandes Júnior, A. Antimicrobial activity of essential oils. *Journal of Essential Oil Research*, 2014, 26(1), 34-40. <https://doi.org/10.1080/10412905.2013.860409>
 92. Donsi, F., Annunziata, M., Sessa, M., & Ferrari, G. Nanoencapsulation of essential oils to enhance their antimicrobial activity in foods. *LWT-Food Science and Technology*, 2011, 44(9), 1908-1914. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2011.03.003>
 93. Angane, M.; Swift, S.; Huang, K.; Butts, C.A.; Quek, S.Y. Essential Oils and Their Major Components: An Updated Review on Antimicrobial Activities, Mechanism of Action and Their Potential Application in the Food Industry. *Foods* 2022, 11, 464. <https://doi.org/10.3390/foods11030464>
 94. Barros, N. D. M., Sbroglio, L. L., Buffara, M. D. O., Baka, J. L. C. E. S., Pessoa, A. D. S., & Azulay-Abulafia, L. Phototherapy. *Anais brasileiros de dermatologia*, 2021, 96(4), 397-407. <https://doi.org/10.1016/j.abd.2021.03.001>

95. Grzybowski, A., Sak, J., & Pawlikowski, J. A brief report on the history of phototherapy. *Clinics in Dermatology*, 2016, 34(5), 532-537. <https://doi.org/10.1016/j.clindermatol.2016.05.002>
96. Khalkhal, E., Razzaghi, M., Rostami-Nejad, M., Rezaei-Tavirani, M., Beigvand, H. H., & Tavirani, M. R. Evaluation of laser effects on the human body after laser therapy. *Journal of Lasers in Medical Sciences*, 2020, 11(1), 91-97. [10.15171/jlms.2020.15](https://doi.org/10.15171/jlms.2020.15)
97. Mansouri, V., Arjmand, B., Tavirani, M. R., Razzaghi, M., Rostami-Nejad, M., & Hamdieh, M. Evaluation of efficacy of low-level laser therapy. *Journal of Lasers in Medical Sciences*, 2020, 11(4), 369-380. <https://doi.org/10.34172/jlms.2020.60>
98. Rajan, J. S., & Muhammad, U. N. Evolution and advancement of lasers in dentistry-A literature review. *International Journal of Oral Health Sciences*, 2021, 11(1), 6-14. https://doi.org/10.4103/ijohs.ijohs_2_21
99. Loreti, E. H., Pascoal, V. L. W., Nogueira, B. V., Silva, I. V., & Pedrosa, D. F. Use of laser therapy in the healing process: a literature review. *Photomedicine and Laser Surgery*, 2015, 33(2), 104-116. <https://doi.org/10.1089/pho.2014.3772>
100. de Souza da Fonseca, A., da Silva Sergio, L. P., Mencalha, A. L., & de Paoli, F. Low-power lasers on bacteria: stimulation, inhibition, or effectless?. *Lasers in Medical Science*, 2021, 36, 1791-1805. <https://doi.org/10.1007/s10103-021-03258-5>
101. Musstaf, R. A., Jenkins, D. F., & Jha, A. N. Assessing the impact of low level laser therapy (LLLT) on biological systems: a review. *International Journal of Radiation Biology*, 2019, 95(2), 120-143. <https://doi.org/10.1080/09553002.2019.1524944>
102. Wei, G., Yang, G., Wang, Y., Jiang, H., Fu, Y., Yue, G., & Ju, R. Phototherapy-based combination strategies for bacterial infection treatment. *Theranostics*, 2020, 10(26), 12241-12262. [10.7150/thno.52729](https://doi.org/10.7150/thno.52729)

103. Yoshimura, M., Namura, S., Akamatsu, H., & Horio, T. Antimicrobial effects of phototherapy and photochemotherapy in vivo and in vitro. *British Journal of Dermatology*, 1996, 135(4), 528-532. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2024.102327>
104. Pantyo, V. V., Koval, G. M., Pantyo, V. I., Danko, E. M., & Gulyar, S. A. Influence of led radiation on the *Staphylococcus aureus* sensitivity to antibiotics. *Photobiology and Photomedicine*, 2019, 26, 56-62. <https://doi.org/10.26565/2076-0612-2019-26-07>
105. Pantyo, V. V., Pantyo, V. I. & Danko, E. M. ANTIMICROBIAL ACTION OF LED RADIATION ON CAUSATIVE AGENTS OF OPPORTUNISTIC INFECTIONS. *Odesa National University Herald. Biology*, 2018, 23(1(42)), 69-77. [https://doi.org/10.18524/2077-1746.2018.1\(42\).118457](https://doi.org/10.18524/2077-1746.2018.1(42).118457)
106. Pantyo, V. V., Pantyo, V. I., & Danko, E. M. The impact of piler-radiation on the growth rate of opportunistic microorganisms. *Reports of Vinnytsia National Medical University*, 2018, 22(2), 272-275. [https://doi.org/10.31393/reports-vnmedical-2018-22\(2\)-07](https://doi.org/10.31393/reports-vnmedical-2018-22(2)-07)
107. 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. *Regulatory Mechanisms in Biosystems*, 2014, 15(2), 230-234. <https://doi.org/10.15421/022434>

Розділ № 4 \ Chapter № 4

Synthesis and biological activity of quinoid compounds

**AVDEENKO Anatoly¹, KONOVALOVA Svitlana¹, KOMAROVSKA-POROKHNYAVETS Olena², STADNYTSKA Natalya²,
LUBENETS Vira²**

¹*Donbass State Engineering Academy, Kramatorsk, Ukraine,
apavdeenko@gmail.com*

²*Lviv National Polytechnic University, Lviv, Ukraine, vira.i.lubenets@lpnu.ua*

Received: 08.11.2024

Accepted: 29.11.2024, protocol № 3 the Academic Council of ESICE

On line version: 05.12.2024

Keywords: 4-oxocyclohexa-2,5-dien, N-arylthio-1,4-benzoquinone imines, N-heterylthio- and N-ethylxanthogenato-1,4-benzoquinoneimines; antimicrobial activity, pesticides, acaricidal activity, acute toxicity, antioxidant activity.

Abstract

Quinone oximes and their salts are good bioactive compounds to attain this aim. The alkali metal salts of quinone mono- and dioxime have been synthesized by the reaction of the corresponding quinone oxime with alkali metal hydroxide. Copper {[2-methyl-4-oxo-5-(propan-2-yl)cyclohexa-2,5-dien-1-ylidene]amino}oxidanide shows good activity against *Phytophthora infestans*. Inhibition of the growth and development of the *P. infestans* is 80%. N-arylthio-1,4-benzoquinone imines and N-heterylthio- and N-ethylxanthogenato-1,4-benzoquinoneimines were synthesized. Using modern research methods their structures were investigated. A combinatorial library of perspective plant protection means, based on N-

arylthio-1,4-benzoquinone imines, was created and their antimicrobial, insecticidal and acaricidal activities were studied. Certain dependencies of the antimicrobial activity of the synthesized compounds on their structure have been established. Using the online ProTox3 platform, the determination of acute toxicity of the synthesized N-arylthio-1,4-benzoquinone imines *in silico* for rats using four types of substance administration was carried out. New N-heterylthio- and N-ethylxanthogenato-1,4-benzoquinoneimines were synthesized. As a result of the study of the antioxidant activity of these compounds by the absorption method 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl radical (DPPH), it was found that 2,6-dimethyl-4-[[ethoxymethanethioyl)sulfanyl]imino}cyclohexa-2,5-dienone exhibits high antioxidant activity.

Introduction

The development of antimicrobial drugs has been an actual task in recent years. A healthy person contains about 1000 types of bacteria. Most bacteria live in the intestines. They enhance intestinal immunity and synthesize some vitamins. But pathogenic bacteria are also present in the human body. They feed, multiply rapidly, and poison the body with their waste products [1].

Escherichia coli is a bacteria that lives in the intestines of humans and warm-blooded animals. When ingested with raw vegetables, they can cause severe food poisoning in humans and animals [2]. *Escherichia coli* infection is transmitted by consuming contaminated water and food (raw meat, raw fish, or raw milk) [3,4]. *Staphylococcus aureus* is a bacterial pathogen which causes various diseases: furunculosis, skin infections, osteomyelitis, endocarditis, pneumonia, meningitis, and toxic shock syndrome [5,6]. In addition, *Staphylococcus aureus* causes sepsis (bacteremia) [7], which often occurs due to skin infections in the presence of surgical wounds, pneumonia, and intravenous drug use. In 20-40% of bacteremia cases, it leads to death [8]. That is associated with staphylococcal enterotoxins (SE). *Mycobacterium luteum* are phytopathogens. In the course of evolution, mycobacteria

have developed various mechanisms for overcoming unfavorable environmental factors.

Fungi are present in the human body and under certain conditions, they become very aggressive. Fungi of the genus *Candida* live on the surface of human mucous membranes. They are opportunistic microbes, and certain species can cause disease. Yeast-like fungi of the genus *Candida* are often isolated from cancer patients. *Aspergillus niger* is one of the most common species of fungi of the genus *Aspergillus*. It can cause black mold on some fruits and vegetables, such as grapes, apricots, onions, and peanuts. *Aspergillus niger* is a common food contaminant, which can cause serious human disease aspergillosis [9-11].

Bioactive compounds were previously synthesized to fight the bacteria mentioned above and fungi [12-14]. However, bacteria and fungi eventually developed resistance to these antimicrobial drugs, particularly by forming biofilm consortia providing microorganisms with additional resistance to known drugs [15]. The problem of resistance of microorganisms to antimicrobial drugs can be solved by searching for new ways of synthesis of biologically active compounds [16-22], changing the active substance [23,24], and creating complex preparations that minimize the effective antimicrobial concentration [25-27]. Disinfection factors, particularly water disinfection [28-30], and the use of antimicrobial materials also affect the preservation of human health [31]. A prominent place among new biologically active substances is taken by quinoid compounds, which exhibit a wide spectrum of biological activity like antimicrobial activity in particular [32], specific biocidal and antibiofilm properties [33], have both trypanocidal action [34,35] and antitumor activity [36-39].

Last time, the biological activities of metal complexes and organometallic salts have been extensively studied [40,41]. They exhibit high biological activities, such as antibacterial, antifungal, antiviral, and antipyretic [14,42-47]. They are part of anticancer drugs.

A promising direction is the synthesis of new biologically active derivatives of quinone oximes and their salts. Some quinone mono- and dioximes

salts high biological, pesticide, and insecticidal activities [48-50]. However, the biological activity of salts of quinone mono- and dioximes, naphthoquinone oximes were studied insufficiently.

Thus, this work aims to obtain new alkali metal salts of quinone mono- and dioximes, naphthoquinone oximes, which have biological activity and can be used in the compositions of antifungal and bactericidal preparations.

Some recent forecasts show that until 2050, the planet's population will increase to about 9 billion [51]. At the same time, world food production is not able to grow at a rate that would satisfy the needs of the fast-growing population. One of the most significant obstacles to sufficient quantities of food production are the diseases of agricultural plants [52]. The reduction in losses to pests, pathogens, and environmental stresses is equivalent to expanding the land and water resources for greater agricultural production [51]. Today pesticides are used worldwide to combat plant diseases [53,54]. The use of the latter has a significant positive effect on the increase in the quantity and the quality of agricultural products, but it is often short-term. The cause of this phenomenon may be the emergence of resistant pathogens as a result of the long-term use of pesticides [53].

In this connection, the replenishment of the existing pesticide arsenal for successful pest control of agricultural and ornamental crops, the search for new effective plant protection means is an open and rather relevant issue of today. The screening of new compounds, primarily those with the structure close to the known biologically active substances, is aimed to address this issue. The latter compounds certainly include quinones, in particular, natural quinones and some synthetic derivatives, which attract attention as insecticidal, antifeedant and phytotoxic compounds [13, 54-60,].

Among the quinonimines, some compounds exhibit antitumor, cytotoxic activity, and also inhibit the development of the human immunodeficiency virus [61] Quinonimines in their structure contain a nitrogen atom and substituents near it, which influences the molecule symmetry and opens up wide possibilities for reactivity controlling. Therefore, the search for new herbicidal and fungicidal agents among the derivatives of quinonimines is prospective, as well as the possibility of the application of the latter for the synthesis of the compounds with better investigated pesticidal activity.

It is known that some sulfur-containing quinonimines, namely N-arylthio-1,4-benzoquinone imines, can be used as reagents for the synthesis of important sulfur-containing compounds with a wide spectrum of biological activity – thiosulfoesters [62], among which there are effective fungicides and plants protective compounds [63-72]. However, the pesticidal activity of N-arylthio-1,4-benzoquinone imines has still not been investigated. Therefore, the aim of this work is the synthesis of several N-arylthio-1,4-benzoquinone imines for the study of their antimicrobial, insecticidal and acaricidal activity, as well as the determination of the correlations between the structure of synthesized compounds and their pesticidal activity.

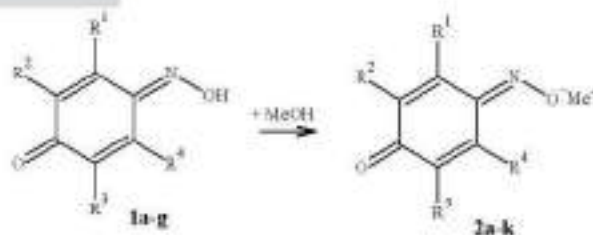
Synthesis and biological activity of quinoid compounds

The biological activity was determined in the laboratory of Department of Technology of Biologically Active Substances, Pharmacy & Biotechnology-Department of Technology of Biologically Active Substances, Pharmacy & Biotechnology laboratory of Lviv National Polytechnic University.

The antimicrobial activity was studied on test cultures of bacteria *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Mycobacterium luteum*, and fungi *Candida tenuis*, *Aspergillus niger* by diffusion of substances into agar (using sockets). The minimum inhibitory (MIC), bactericidal (MBC) and fungicidal (MFC) concentrations were determined by the method of serial dilutions of the substance in a liquid nutrient.

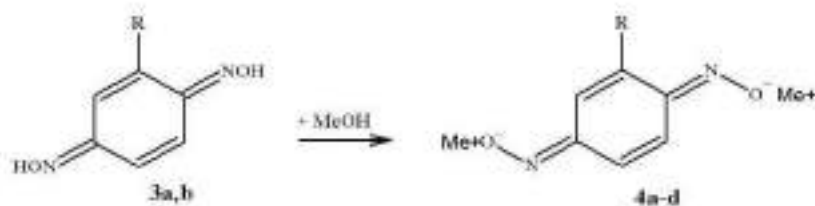
Alkali metal salts of quinone monooximes 2a-k were obtained according to the Scheme 1. To prove the structure of compounds 2a-k, elemental analysis was carried out, and the IR and ¹H NMR spectra were studied. In the IR spectra of compounds 2a-k, the absorption was observed in the range of 1620–1645cm⁻¹ (C=O) and 1549–1575cm⁻¹ (C=N).

Alkali metal salts 4a–d were obtained by the reaction of reacting N,N'-cyclohex-2,5-diene-1,4-diylidene dihydroxylamine 3a, b with alkali metal hydroxides (Scheme 2).



1: $R^1=R^2=R^3=R^4=H$ (**a**), $R^1=CH_3$, $R^2=R^3=R^4=H$ (**b**), $R^1=R^4=CH_3$, $R^2=R^3=H$ (**c**), $R^1=R^4=H$, $R^2=R^3=CH_3$ (**d**), $R^1=CH_3$, $R^2=R^4=H$, $R^3=i\text{-Pr}$ (**e**), $R^1=R^4=H$, $R^2=R^3=Br$ (**f**), $R^1=R^2=R^4=H$, $R^3=COOH$ (**g**); **2:** $R^1=R^2=R^3=R^4=H$, $Me=Li$ (**a**), $R^1=R^2=R^3=R^4=H$, $Me=Na$ (**b**), $R^1=R^2=R^3=R^4=H$, $Me=K$ (**c**), $R^1=CH_3$, $R^2=R^3=R^4=H$, $Me=Li$ (**d**), $R^1=CH_3$, $R^2=R^3=R^4=H$, $Me=Na$ (**e**), $R^1=CH_3$, $R^2=R^3=R^4=H$, $Me=K$ (**f**), $R^1=R^4=CH_3$, $R^2=R^3=H$, $Me=Na$ (**g**), $R^1=R^4=H$, $R^2=R^3=CH_3$, $Me=Na$ (**h**), $R^1=CH_3$, $R^2=R^4=H$, $R^3=i\text{-Pr}$, $Me=K$ (**i**), $R^1=R^4=H$, $R^2=R^3=Br$, $Me=K$ (**j**), $R^1=R^2=R^4=H$, $R^3=COONa$, $Me=Na$ (**k**).

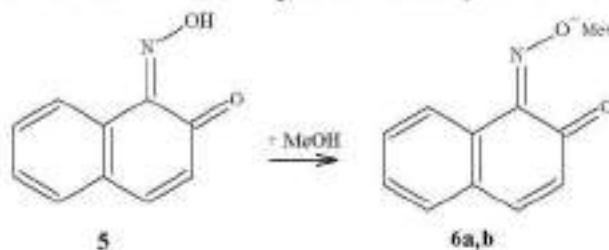
Scheme 1. Synthesis of compounds **2a-k**.



3: $R=H$ (**a**), $R=CH_3$ (**b**); **4:** $R=H$, $Me=Li$ (**a**), $R=H$, $Me=Na$ (**b**), $R=H$, $Me=K$ (**c**), $R=CH_3$, $Me=Na$ (**d**).

Scheme 2. Synthesis of compounds **4a-d**.

Alkali metal salts of [(2-oxonaphthalene-1(2*H*)-ylidene)amino]oxidanides **6a, b** were obtained by the reaction of 1-(hydroxyimino)naphthalene-2(1*H*)-one **5** with alkali metal hydroxides (Scheme 3).



6: $Me=Li$ (**a**), $Me=K$ (**b**).

Scheme 3. Synthesis of compounds **6a, b**.

The experiment showed that salt **6b** at a concentration of 0.5% has the greatest fungi bactericidal effect on *Staphylococcus aureus*, *Mycobacterium luteum*, *Candida tenuis*, and *Aspergillus niger*. At a concentration of 0.1%, this compound is active only against *Staphylococcus aureus* and *Mycobacterium luteum*. The salts **2i**, **4a**, **b** at a concentration of 0.5% also showed high bactericidal activity against *Mycobacterium luteum*. At a concentration of 0.1%, only salt **4b** was active.

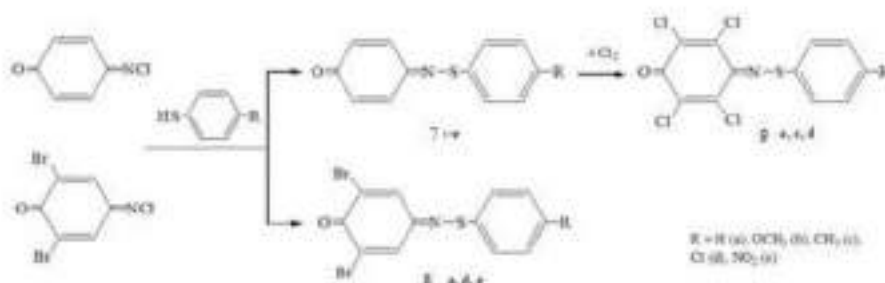
The compound **2b** was the most active in the study of minimum inhibitory concentrations (MIC). The minimum inhibitory concentration (MIC) against *Escherichia coli* of this compound was 31.2 µg/ml. Compounds **2b**, **6a**, **b**, and **2j** also showed good results against *Staphylococcus aureus*. The minimum inhibitory concentration (MIC) was 15.6 µg/ml (**2b**, **6a**, **b**) and 31.2 µg/ml (**2j**). The salts **4a**, **b**, **6a**, and **6b** showed the best MIC against *Mycobacterium luteum*.

The salts **2b**, **6a**, **b** has shown the best minimum bactericidal concentration (MBC) 31.2 µg/ml against *Staphylococcus aureus*. The best MBC against *Mycobacterium luteum* was in the case of compounds **2a**, **h**, **4a**, **6a**, and **6b**.

In the case of fungi, the good minimum inhibitory concentration (MIC) against *Candida tenuis* was for compounds **2b**, **e**, **4b**, **6b**. But the salts **6a** and **4a** showed the highest activities 3.9 µg/ml and 0.9 µg/ml, respectively. The salts **6a**, **b** showed good MIC against *Aspergillus niger* (7.8 µg/ml) and good minimum fungicidal concentration (MFC) against *Candida tenuis* (7.8 µg/ml and 3.9 µg/ml) and *Aspergillus niger* (15.6 µg/ml).

In general, N-arylthio-1,4-benzoquinone imines are produced by the following methods: 1) interaction of N-chloro-1,4-benzoquinone imines with thiophenols (method A) [73]; 2) reaction of N-chloro-2,6-dihalogeno-1,4-benzoquinone imines with disulfides (method B) [74]; 3) oxidation of N-arylthio-1,4-aminophenols (method C) [75]; 4) interaction of p-aminophenols with arylsulphonyl chloride (method D) [72]; 5) interaction of thionitrates with 1,4-aminophenols

(method E) [76.]. For the synthesis of the compounds presented in this work, the method A was used, and the methods, optimized by the authors and described in [62,73] were reproduced. The process can be represented by the following Scheme 4:



Scheme 4. Synthesis of N-arylthio-1,4-benzoquinone imines

Compounds **7a-e** were obtained by the interaction in the equivalent ratio of N-chloro-p-quinone imine with the corresponding thiol and the corresponding amount of 10% sodium carbonate in tetrahydrofuran at - 5 to 0°C [73]. Yields of compounds **7a-e** and their melting points correspond to the literature data [62,73], and the spectral characteristics (¹H and ¹³C NMR spectra data) are consistent with data for the abovementioned compounds reported in [62] 1,4-benzoquinone imines **8 a, d, e** were obtained using the method, similar to the method of obtaining the compounds.

It should be noted that to obtain compounds **8**, method B was mainly used. Thus, in the above-mentioned method, 2,6-dibromo-4 - [(phenylsulfanyl) imino] cyclohexa-2,5-dien-1-one (**8a**) was obtained with a 84,4% yield [74.]. It was shown that the method A is also sufficiently suitable for the synthesis of N-arylthio-2,6- dibromo-1,4-benzoquinone imines, and the target quinonimines **8a, d, e** were obtained with 58-72% yields. The structures, determined in the studies of N-arylthio-1,4-benzoquinone imines, have been confirmed using modern methods of investigation (¹H and ¹³C NMR spectroscopy).

An important part of the most widespread plant diseases are diseases caused by microorganisms. In general, from two to thirteen species of

microbial phytopathogens parasitize on one type of plant. The present paper presents the results of the study of antimicrobial activity concerning phytopathogenic bacterium *Xanthomonas malvacearum* and fungi *Fusarium moniliforme*, *Verticillium dahliae*, *Venturia inaequalis*, *Botrytis cinerea*, *Aspergillus niger*, *Sphacelotheca paniclemiliacei*, *Phytophthora infestans*, *Erysiphe graminis*, *Erysiphe cichoracearum*. As an example of the diseases caused by the above-mentioned microorganisms, several diseases can be mentioned, namely: black rust of cotton – causative agent *Xanthomonas malvacearum*; corn pink mold, stem elongation disease of rice – *Fusarium moniliforme*; powdery mildew of wheat, rye, barley, wild poaceae - the causative agent *Erysiphe graminis*; powdery mildew of melon, cucumber, pumpkin and zucchini - causative agent *Erysiphe cichoracearum*; head smut– causative agent *Sphacelotheca paniclemiliacei*; late blight, a disease that affects potatoes, tomatoes and other kinds of passover - causative agent *Phytophthora infestans*; apple scab – causative agent *Venturia inaequalis* [77-79].

The harmful effects of some fungus are not limited to one particular plant or plant species. For instance, *Verticillium dahliae* has a large range of hosts, consisting of more than 350 plant species, mainly root plants [80]. *Botrytis cinerea* causes diseases of grapes, pasterns, onions, citrus fruits, as well as beats, flax, gladioluses, greenhouse crops, peas, and salad. It is the causative agent of the clamp rot and gray rot of strawberries.

The study of the fungicidal activity of N-arylthio-1,4- benzoquinone imines was carried out by the method of estimating the percent of growth inhibition of pathogens.

The above data indicate that the studied N-arylthio-1,4- benzoquinone imines **7a-e**, **8a, d, e** and **9a, c, d** are characterized by mild antimicrobial activity. The best results were observed for compounds **7a, c, 9a, c** with respect to the fungi *Erysiphe graminis*, *Erysiphe cichoracearum* and compounds **7d, 9d** in relation to *Sphacelotheca paniclemiliacei*, *Phytophthora infestans*, which creates the prospects for the search for the agents for the protection of plants belonging to the *Cucurbitaceae*,

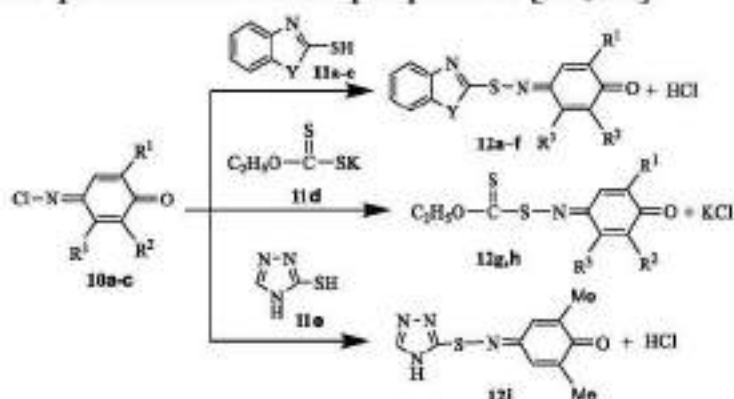
Solanaceae and *Gramineae* families among the specified class of compounds. The analysis of the results indicates the selectivity of the action of benzoquinone imines to various microorganisms. In particular, the compound (**7d**), which was active against the fungi *Sphacelotheca paniclemiliacei*, *Phytophthora infestans* (growth inhibition are 73 and 67 % respectively), turned out to be completely ineffective to *Erysiphe graminis* (growth inhibition – 0%). Also, the results of the studies have shown that the antimicrobial activity is influenced by the nature of the substituents in the arylthio group of N-arylthio-1,4-benzoquinone imines. For example, the introduction of chlorine atom into the arylthiol group of the compounds **9** increased their antimicrobial activity. Growth inhibition of microorganisms by benzoquinonine with phenyl group **9a** was within 0-25%, while compounds with 4-chlorophenyl group **9d** – 14-67%. Similarly, the presence of chlorine atom in the arylthio group of the structure **7** contributed to an increase in the activity of the compound to *Sphacelotheca paniclemiliacei*, *Phytophthora infestans* compared with benzoquinone imines **7**, containing other substituents in the same position. To create a combinatorial library of perspective compounds for plant protection based on N-arylthio-1,4-benzoquinone imines, a study of the insecticidal, nematocidal and acaricidal activity of the compounds **7a-e**, **8a, d, e**, and **9a, c, d** was also conducted.

The results reveal that the highest efficacy of the studied substances was shown in the control of the red spider mite *Tetranychus urticae* Koch. Among them, N-arylthio-1,4- benzoquinone imines **1c** (pest death rate was 52,5%), **9c** (pest death rate – 100%) and **9d** (pest death rate – 100%) turned out to be especially active. As for other investigated pests, the results obtained for the compound **7e** demonstrate the death rate of the root-knot nematode *Meloidogyne* of 62,3%.

The assessment of the toxicity of compounds is an important aspect of research and development of new pesticides since it helps to prevent damage to human health and the environment. Such studies are mostly carried out on rodents, are quite expensive and constantly criticized for ethical reasons. The European Community Guidelines for Chemicals and Safe Use

(REACH) provide the development of computational methods for analyzing "structure-activity" interactions and the study of toxic effects. Nowadays there is a large amount of literature data of LD₅₀ for various compounds on rats, which allows evaluating LD₅₀ *in silico* using the ProTox3 platform [81]. We used the ProTox3 platform for modeling acute toxicity for rodents. Results of the acute toxicity prediction make it possible to assert that the synthesized N-arylthio-1,4-benzoquinone imines can be attributed to low-toxic compounds (4, 5 class of toxicity). Such results are a good argument for the feasibility of further experimental biological research of the above-mentioned compounds to find new effective pesticides.

N-Substituted 1,4-quinoneimines have a wide spectrum of biological activity [50]. The stabilizing property of N-substituted p-quinonemono- and diimines is known, which is related to their antioxidant activity. Derivatives of N-substituted 1,4-benzoquinoneimines are used as antioxidants and stabilizers. For example, stabilization of fats, oils, unsaturated compounds with N-phenyl-1,4-benzoquinonimine was proposed. [82,83].



10, R¹ = R³ = Me, R² = H (a), R¹ = R² = Me, R³ = H (b), R¹ = R² = *t*-Bu, R³ = H (c); 11, Y = O (a), S (b), NH (c); 12, Y = O, R¹ = R³ = Me, R² = H (a); Y = O, R¹ = R² = Me, R³ = H (b); Y = S, R¹ = R³ = Me, R² = H (c); Y = S, R¹ = R² = Me, R³ = H (d); Y = NH, R¹ = R² = *t*-Bu, R³ = H (e), Y = NH, R¹ = R² = Me, R³ = H (f); R¹ = R³ = Me, R² = H (g); R¹ = R² = Me, R³ = H (h).

Scheme 5. Scheme of obtaining N-heterylthio- and N-ethylksantogenato-1,4-benzoquinoneimines

N-Heterylthio-1,4-benzoquinonimines were synthesized by the reaction of N-chloro-1,4-benzoquinonimines with the corresponding heterocyclic

mercaptans in acetone. The reaction of quinonimines with mercaptobenzoxazole was difficult, so it was carried out with the sodium salt of mercaptobenzoxazole in ethyl alcohol Scheme 5.

The reaction products were bright orange crystals. The composition and structure of the synthesized compounds was established based on the results of elemental analysis and the study of NMR¹H spectra [84].

An *in vitro* method based on the reaction of 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) dissolved in ethanol was used to assess antioxidant activity (AOA). As a result of the reduction of DFPG● with an antioxidant, a gradual discoloration of the DFPG solution in ethanol was observed, which was determined by the change in optical density at 517 nm on a spectrophotometer. The radical-absorbing activity (RPA) of the compound was defined as the ratio of the difference in the value of the optical densities of the DFPG solution and the solution containing the test substance and DFPG to the optical density of the DFPG solution. High levels of antioxidant activity were found for compounds **12c, d, i, g, h**, neutralizes free radical by 91% after 20 minutes of interaction with the stable free radical DPPH. Compounds **12 b, e** show prooxidant properties.

Conclusions

The salts of quinone oximes were obtained in the reaction 4-(hydroxyimino)cyclohexa-2,5-dien-1-one, N,N'-cyclohexa-2,5-diene-1,4-diylidenedi-hydroxylamine and 1-(hydroxyimino)naphthalen-2(1H)-one with alkali metal hydroxides. The antimicrobial activity was studied on test cultures of bacteria *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Mycobacterium luteum*, and fungi *Candida tenuis*, *Aspergillus niger* by diffusion of substances into agar on a solid nutrient medium. The minimum inhibitory (MIC), bactericidal (MBC) and fungicidal (MFC) concentrations were determined by serial dilutions of the substance in a liquid nutrient medium. The alkali metal salts of 1-(hydroxyimino)naphthalene-2(1H)-one showing the most activity against bacteria *Staphylococcus aureus*, *Mycobacterium luteum* and fungi *Candida tenuis* and *Aspergillus niger*.

Thus, in the course of the studies, a combinatorial library of perspective compounds for plant protection based on N-arylthio-1,4-benzoquinone imines was created. In this case, methods of the synthesis of several N-arylthio-1,4-benzoquinone imines have been reproduced and the compounds' structures were determined using modern research methods (^{13}C and ^1H NMR spectroscopy). Antimicrobial, insecticidal and acaricidal activity of synthesized N-arylthio-1,4-benzoquinone imines was studied and some correlations of synthesized compounds' structure and their antimicrobial activity was revealed. The effectiveness of some N-arylthio-1,4-benzoquinone imines to fungus *Erysiphe graminis*, *Erysiphe cichoracearum*, *Sphacelotheca paniclei*, *Phytophthora infestans* was shown, which opens the prospects for the search among this class of compounds for the plant protection products for the plants from the *Cucurbitaceae*, *Solanaceae* and *Gramineae* families. Among the N-arylthio-2,3,5,6-tetrachloro-1,4-benzoquinone imines, two highly active compounds for the control of spider mite (*Tetranychus urticae* Koch) were identified, suggesting the feasibility of the further search for effective acaricides in this series. The prospect of finding new effective pesticides among N-arylthio-1,4-benzoquinone imines *in silico* was confirmed by studying their acute toxicity in rats using the ProTox3 platform.

High levels of antioxidant activity were found for 4-(benzo[d]thiazol-2-ylthioimino)-2,5-dimethylcyclohexa-2,5-dienone, 4-(1H-benzo[d]imidazol-2-ylthioimino)-2,6-dimethylcyclohexa-2,5-dienone, and 2,6-dimethyl-4-[(4H-1,2,4-triazol-3-ylsulfanyl)imino]cyclohexa-2,5-dienone. It was established that 2,6-dimethyl-4-[(ethoxymethanethioyl)sulfanyl]imino}cyclohexa-2,5-dienone neutralizes free radical by 91% after 20 minutes of interaction with the stable free radical DPPH. A detailed study of the antioxidant activity of N-heterylthio- and N-ethylksantogenato-1,4-benzoquinone imines is promising for their use as antioxidants.

Acknowledgment

The scientific research was supported by the Project № 0122U000969 of Ministry of Education and Science of Ukraine.

REFERENCES

1. MACIEL-FIUZA, M.F.; MULLER, G.C.; CAMPOS, D.M.S.; DO SOCORRO SILVA COSTA, P.; PERUZZO, J.; BONAMIGO, R.R.; VEIT, T.; VIANNA, F.S.L. Role of gut microbiota in infectious and inflammatory diseases. *Front. Microbiol.* **2023**, *14*, 1098386, Available from: <https://doi.org/10.3389/fmicb.2023.1098386>
2. LUNA-GUEVARA, J.J.; ARENAS-HERNANDEZ, M.M.P.; MARTÍNEZ DE LA PEÑA, C.; SILVA, J.L.; LUNA-GUEVARA, M.L. The Role of Pathogenic *E. coli* in Fresh Vegetables: Behavior, Contamination Factors, and Preventive Measures. *Int. J. Microbiol.* **2019**, *2019*, 2894328, Available from: <https://doi.org/10.1155/2019/2894328>
3. RAMIRES, T.; IGLESIAS, M.A.; VITOLA, H.S.; NUNCIO, A.S.P.; KRONING, I.S.; KLEINUBING, N.R.; FIORENTINI, Â.M.; da Silva, W.P. First report of *Escherichia coli* O157:H7 in ready-to-eat sushi. *J. Appl. Microbiol.* **2020**, *128*, 301–309, Available from: <https://doi.org/10.1111/jam.14456>
4. ABEBE, E.; GUGSA, G.; AHMED, M. Review on Major Food-Borne Zoonotic Bacterial Pathogens. *J. Trop. Med.* **2020**, *2020*, 4674235, Available from: <https://doi.org/10.1155/2020/4674235>
5. REDDY, P.N.; SRIRAMA, K.; DIRISALA, V.R. An Update on Clinical Burden, Diagnostic Tools, and Therapeutic Options of *Staphylococcus aureus*. *Infect. Dis. Res. Treat.* **2017**, *20*, 1179916117703999, Available from: <https://doi.org/10.1177/1179916117703999>
6. PARLET, C.P.; BROWN, M.M.; HORSWILL, A.R. Commensal Staphylococci Influence *Staphylococcus aureus* Skin Colonization and Disease. *Trends Microbiol.* **2019**, *27*, 497–507, Available from: <https://doi.org/10.1016/j.tim.2019.01.008>

7. WISPLINGHOFF, H.; BISCHOFF, T.; TALLENT, S.M.; SEIFERT, H.; WENZEL, R.P.; Edmond, M.B. Nosocomial Bloodstream Infections in US Hospitals: Analysis of 24,179 Cases from a Prospective Nationwide Surveillance Study. *Clin. Infect. Dis.* **2004**, 39, 309–317, Available from: <https://doi.org/10.1086/421946>

8. FOWLER Jr., V.G.; OLSEN, M.K.; COREY, G.R.; WOODS, C.W.; CABELL, C.H.; RELLER, L.B.; CHENG, A.C.; DUDLEY, T.; ODDONE, E.Z. Clinical Identifiers of Complicated *Staphylococcus aureus* Bacteremia. *Arch. Intern. Med.* **2003**, 163, 2066–2072, Available from: <https://doi.org/10.1001/archinte.163.17.2066>

9. WORKUM, J.D.; DE JONG, S.W.; GRESNIGT, M.S.; BECKER, K.L.; PICKKERS, P.; VAN DE VEERDONK, F.L.; HEIJDR, Y.F.; KOIWIJCK, E. Microbiological and immunological characteristics of a lethal pulmonary *Aspergillus niger* infection in a non-neutropenic patient. *Med. Mycol. Case Rep.* **2018**, 21, 4–7, Available from: <https://doi.org/10.1016/j.mmcr.2018.03.002>

10. LIMA, M.A.S.; DE OLIVEIRA, M.d.C.F.; PIMENTA, A.T.Á.; UCHÔA, P.K.S. *Aspergillus niger*: A Hundred Years of Contribution to the Natural Products Chemistry. *J. Braz. Chem. Soc.* **2019**, 30, 2029–2059, Available from: <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20190080>

11. SEYEDMOUSAVI, S.; GUILLOT, J.; ARNÉ, P.; DE HOOG, G.S.; MOUTON, J.W.; MELCHERS, W.J.G.; VERWEIJ, P.E. *Aspergillus* and aspergilloses in wild and domestic animals: a global health concern with parallels to human disease. *Med. Mycol.* **2015**, 53, 765–797, Available from: <https://doi.org/10.1093/mmy/myv067>

12. LUBENETS, V.; VASYLYUK, S.; MONKA, N.; BOLIBRUKH, K.; KOMAROVSKA-POROKHNYAVETS, O.; BARANOVYCH, D.; MUSYANOVYCH, R.; ZACZYNSKA, E.; CZARNY, A.; NAWROT, U.; NOVIKOV, V. Synthesis and antimicrobial properties of 4-acylaminobenzenethiosulfoacid S-esters. *Saudi Pharm. J.* **2017**, 25, 266–274, Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jsps.2016.06.007>

13. KURBAN, S.; DENIZ, N.G.; SAYIL, C.; OZYUREK, M.; GUCLU, K.; STASEVYCH, M.; ZVARYCH, V.; KOMAROVSKA-POROKHNYAVETS, O.; NOVIKOV, V. Synthesis, Antimicrobial Properties, and Inhibition of Catalase Activity of 1,4-Naphtho- and Benzoquinone Derivatives Containing N-, S-, O-Substituted. *Heteroat. Chem.* **2019**, 2019, 1658417, Available from: <https://doi.org/10.1155/2019/1658417>
14. KUT, D.; KUT, M.; KOMAROVSKA-POROKHNYAVETS, O.; KURKA, M.; ONYSKO, M.; LUBENETS, V. Antimicrobial activity of halogen- and chalcogen-functionalized thiazoloquinazolines. *Letters in Drug Design & Discovery* **2024**, 21,13, 2490–2496, Available from: <http://dx.doi.org/10.2174/1570180820666230726160348>
15. ZEINELDIN, M.; ESMAEL, A.; AL-HINDI, R.R.; ALHARBI, M.G.; ASHENAFI BEKELE, D.; TEKLEMARIAM, A.D. Beyond the Risk of Biofilms: An Up-and-Coming Battleground of Bacterial Life and Potential Antibiofilm Agents. *Life* **2023**, 13, 503, Available from: <https://doi.org/10.3390/life13020503>
16. RAYENKO G.F.; AVKSENTIEV, A.S.; SABEROV, V.S.; RUSANOV, E.B.; RYABITSKY, A.B.; SHISHKINA, S.V.; KOMAROVSKA-POROKHNYAVETS, O.Z.; LUBENETS, V.I.; KOROTKIKH, N.I. Synthesis and Antimicrobial Activity of Carbene Complexes of the Imidazole, Benzimidazole and 1,2,4-Triazole Series. *ChemistrySelect* **2023**, 8, e202203143, Available from: <https://doi.org/10.1002/slct.202203143>
17. HRYNYSHYN, Y.; MUSIICHUK, H.; KOMAROVSKA-POROKHNYAVETS, O.; IS'KIV, O.; MOSKALENKO, N.; STASEVYCH, M.; TSYZORYK, N.; VOVK, M. Synthesis and Antimicrobial Activity of 4-Arylthio- and 4 Alkylthiofunctionalized Pyrazolo[1,5-a]pyrazines. *Ukr. Chem. J.* **2019**, 85, 58–66, Available from: <https://doi.org/10.33609/0041-6045.85.1.2019.58-66>
18. BUCHKEVYCH, I.; KURKA, M.; KRVAVYCH, A.; MONKA, N.; NOVIKOV, V.; LUBENETS, V. Synthesis of New 6,7(N,O)-Heterocyclic 1,4- Naphthoquinones. *Biointerface Res. Appl. Chem.* **2021**,

11, 13903-13910, Available from:
<https://doi.org/10.33263/BRIAC116.1390313910>

19. TYAGI, P.K.; MISHRA, R.; KHAN F.; GUPTA, D.; GOLA, D. Antifungal Effects of Silver Nanoparticles Against Various Plant Pathogenic Fungi and its Safety Evaluation on *Drosophila melanogaster*. *Biointerface Res. Appl. Chem.* **2020**, *10*, 6587-6596, Available from: <https://doi.org/10.33263/BRIAC106.65876596>

20. DMITRYJUK, M.; SZCZOTKO, M.; KUBIAK, K; et al. S-methyl-(2-methoxycarbonylamino-benzimidazole-5) thiosulfonate as a potential antiparasitic agent – its action on the development of *Ascaris suum* eggs in vitro. *Pharmaceuticals (Basel)*. **2020**, *13*(11):332. Available from: <http://dx.doi.org/10.3390/ph13110332>

21. BOLIBRUKH, K.; POLOVKOVYCH, S.; KHOUMERI, O.; et al. Synthesis and anti-platelet activity of thiosulfonate derivatives containing quinone moiety. *Sci Pharm.* **2015**, *83* (2):221–31. Available from: <http://dx.doi.org/10.3797/scipharm.1411-14>

22. JULIANA MARTINS, F.; SAVACINI SAGRILLO, F.; JOSIANNE VINTURELLE MEDEIROS, R.; GONÇALVES DE SOUZA, A.; RODRIGUES PINTO COSTA, A.; SILVA NOVAIS, J.; ALVEZ MICELI, L.; CAMPOS, V.; SA FIGUEIREDO, A.M.; CUNHA, A.C.; LIDMAR VON RANKE, N.; LAMIM BELLO, M.; ABRAHIM-VIEIRA, B.; DE SOUZA, A.; RATCLIFFE, N.; DA COSTA SANTOS BOECHAT, F.; BASTOS VIEIRA DE SOUZA, M.C.; RANGEL, C.; CARLA CASTRO, H. Evaluation of Biological Activities of Quinone-4-oxoquinoline Derivatives against Pathogens of Clinical Importance. *Curr. Topics Med. Chem.* **2022**, *22*, 973-991, Available from: <http://doi.org/10.2174/1568026622666220504124710>

23. CHABAN, T.; MATIYCHUK, V.; MAHLOVANYI, A.; CHABAN, I.; OGURTSOV, V.; LELYUKH, M. Antitumor properties of thiazolo[4,5-*b*]pyridin-2-one derivatives. *Biointerface Res. Appl. Chem.* **2020**, *10*, 5944-5950, Available from: <https://doi.org/10.33263/BRIAC104.944950>

24. MATIICHUK, Y.; OGURTSOV, V.; OSTAPIUK, Y.; CHABAN, T.; MATIYCHUK, V. Synthesis, anti-inflammatory activity and molecular docking of 2-methyl-3-furamides. *Biointerface Res. Appl. Chem.* **2020**, *10*, 5809-5814, Available from: <https://doi.org/10.33263/BRIAC104.809814>
25. LUBENETS, V.; KARPENKO, O.; PONOMARENKO, M.; ZAHORIY, G.; KRYCHKOVSKA, A.; NOVIKOV, V. Development of New Antimicrobial Compositions of Thiosulfonate Structure. *Chem. Chem. Technol.* **2013**, *7*, 119-124, Available from: <https://doi.org/10.23939/chcht07.02.119>
26. ULLAH, F.; JAVED, F.; NAEEM KHAN, A.; HELMI ABDUL KUDUS, M.; JAMILA, N.; MINHAZ, A.; MD. AKIL, H. Synthesis and surface modification of chitosan built nanohydrogel with antiviral and antimicrobial agent for controlled drug delivery. *Biointerface Res. Appl. Chem.* **2019**, *9*, 4439-4445, Available from: <https://doi.org/10.33263/BRIAC96.439445>
27. POLISH, N.; NESTERKINA, M.; KARKHUT, A.; MARINTSOVA, N.; ZHURAKHIVSKA, L.; VOLIANIUK, K.; POKYNBRODA, T.; KRAVCHENKO, I.; KARPENKO, E. PHARMACOLOGICAL AND PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF COMPOSITIONS BASED ON BIOSURFACTANTS AND N-CONTAINING HETEROCYCLIC DERIVATIVES OF 1,4-NAPHTHOQUINONE. *J. Microbiol. Biotechnol. Food Sci.* **2022**, *12*, e5956, Available from: <https://doi.org/10.55251/jmbfs.5956>
28. UTHMAN, H.; NYAKUMA, B.B. Comparative Study of Moringa Oleifera and Citrus Paradisi as Disinfectants and Coagulants for Water Treatment. *Chem. Chem. Technol.* **2018**, *12*, 492-499, Available from: <https://doi.org/10.23939/chcht12.04.492>.
29. KOVAL, I. Correlation between Diameter of Microorganisms and Efficiency of Microorganisms Destruction under Gas/Cavitation Conditions. *Chem. Chem. Technol.* **2021**, *15*, 98-104, Available from: <https://doi.org/10.23939/chcht15.01.098>

30. KOVAL, I.; STARCHEVSKYY, V. Gas Nature Effect on the Destruction of Various Microorganisms Under Cavitation Action. *Chem. Chem. Technol.* **2020**, *14*, 264-270, Available from: <https://doi.org/10.23939/chcht14.02.264>
31. LIU, L.; JIN, T.; FINKENSTADT, V.L.; LIU, C.-K.; COOKE, P.; COFFIN, D.; HICKS, K.; SAMER, C. Antimicrobial Packaging Materials from Poly(Lactic Acid) Incorporated with Pectin-Nisaplin® Microparticles. *Chem. Chem. Technol.* **2009**, *3*, 221-230, Available from: <https://doi.org/10.23939/chcht03.03.221>
32. SUBHASHMITA SAHOO, P.M.; BEHERA, S.; BEHURA, R.; ACHARYA, A.; BISWAL, D.; KUMAR SUNA, S.; SHAOO, R.; SOREN, R.C.; JALI, B.R. A Brief Review: Antibacterial Activity of Quinone Derivatives. *Biointerface Res. Appl. Chem.* **2022**, *12*, 3247–3258, Available from: <https://doi.org/10.33263/BRIAC123.32473258>
33. DAHLEM JUNIOR, M.A.; NGUEMA EDZANG, R.W.; CATTO, A.L.; RAIMUNDO, J.-M. Quinones as an Efficient Molecular Scaffold in the Antibacterial/Antifungal or Antitumoral Arsenal. *Int. J. Mol. Sci.* **2022**, *23*, 14108, Available from: <https://doi.org/10.3390/ijms232214108>
34. BALLESTEROS-CASALLAS, A.; QUIROGA, C.; ORTIZ, C.; BENÍTEZ, D.; DENIS, P.A.; FIGUEROA, D.; SALAS, C.O.; BERTRAND, J.; TAPIA, R.A.; SÁNCHEZ, P.; MISCIONE, G.P.; COMINI, M.A.; PAULINO, M. Mode of action of *p*-quinone derivatives with trypanocidal activity studied by experimental and *in silico* models. *Eur. J. Med. Chem.* **2023**, *246*, 114926, Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2022.114926>
35. SEBASTIÁN-PÉREZ, V.; MARTÍNEZ DE ITURRATE, P.; NÁCHER-VÁZQUEZ, M.; NÓVOA, L.; PÉREZ, C.; CAMPILLO, N.E.; GIL, C.; RIVAS, L. Naphthoquinone as a New Chemical Scaffold for Leishmanicidal Inhibitors of *Leishmania* GSK-3. *Biomedicines* **2022**, *10*, 1136, Available from: <https://doi.org/10.3390/biomedicines10051136>

36. NAVARRO-TOVAR, G.; VEGA-RODRÍGUEZ, S.; LEYVA, E.; LOREDO-CARRILLO, S.; DE LOERA, D.; LÓPEZ-LÓPEZ, L.I. The Relevance and Insights on 1,4-Naphthoquinones as Antimicrobial and Antitumoral Molecules: A Systematic Review. *Pharmaceuticals* **2023**, *16*, 496, Available from: <https://doi.org/10.3390/ph16040496>
37. TAN, H.-Y.; LIANG, F.-M.; ZHANG, W.-J.; ZHANG, Y.; CUI, J.-H.; DAI, Y.-Y.; QIU, X.-M.; WANG, W.-H.; ZHOU, Y.; CHEN, D.-P.; LI, C.-P. Novel 2-Amino-1,4-Naphthoquinone Derivatives Induce A549 Cell Death through Autophagy. *Molecules* **2023**, *28*, 3289, Available from: <https://doi.org/10.3390/molecules28083289>
38. VALENTINI, F.; SABUZI, F.; FORCHETTA, M.; CONTE, V.; GALLONI, P. KuQuinones: a ten years tale of the new pentacyclic quinoid compound. *RSC Adv.* **2023**, *13*, 9065–9077, Available from: <https://doi.org/10.1039/d3ra00539a>
39. IVASECHKO, I.; LOZYNSKYI, A.; SENKIV, J.; ROSZCZENKO, P.; KOZAK, Y.; FINIUK, N.; KLYUCHIVSKA, O.; KASHCHAK, N.; MANKO, N.; MASLYAK, Z.; LESYK, D.; KARKHUT, A.; POLOVKOVYCH, S.; CZARNOMYSY, R.; SZEWCZYK, O.; KOZYTSKIY, A.; KARPENKO, O.; KHYLUK, D.; GZELLA, A.; BIELAWSKI, K.; BIELAWSKA, A.; DZUBAK, P.; GURSKA, S.; HAJDUCH, M.; STOIKA, R.; LESYK, R. Molecular design, synthesis and anticancer activity of new thiopyrano[2,3-*d*]thiazoles based on 5-hydroxy-1,4-naphthoquinone (juglone). *Eur. J. Med. Chem.* **2023**, *252*, 115304, Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2023.115304>
40. KHMARS'KA, L.; KYLYVNYK, K.; SHTEMENKO, O. Influence of Ni(II), Cu(II) and Zn(II) Complex Formation on Interaction with Model Cellular Membranes. *Chem. Chem. Technol.* **2011**, *5*, 1-5, Available from: <https://doi.org/10.23939/chcht05.01.001>
41. MEADOWS, M.; YANG, L.; TURNER, C.; BEREZIN, M.; TYUKHTENKO, S.; GERASIMCHUK, N. Synthesis and Characterization of Pt(II) and Pd(II) Complexes with Planar Aromatic Oximes. *Inorganics* **2023**, *11*, 116, Available from: <https://doi.org/10.3390/inorganics11030116>

42. SHEN, M.; FORGHANI, F.; KONG, X.; LIU, D.; YE, X.; CHEN, S.; DING, T. Antibacterial applications of metal–organic frameworks and their composites. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* **2020**, *19*, 1397–1419, Available from: <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12515>
43. SHETA, S.M.; EL-SHEIKH, S.M.; ABD-ELZAHER, M.M. Simple synthesis of novel copper metal–organic framework nanoparticles: biosensing and biological applications. *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 4847–4855, Available from: <https://doi.org/10.1039/c8dt00371h>
44. CAI, W.; WANG, J.; CHU, C.; CHEN, W.; WU, C.; LIU, G. Metal-Organic Framework-Based Stimuli-Responsive Systems for Drug Delivery. *Adv. Sci.* **2019**, *6*, 1801526, Available from: <https://doi.org/10.1002/advs.201801526>
45. LIU, X.; YAN, Z.; ZHANG, Y.; LIU, Z.; SUN, Y.; REN, J.; QU, X. Two-Dimensional Metal-Organic Framework/Enzyme Hybrid Nanocatalyst as a Benign and Self-Activated Cascade Reagent for in *Vivo* Wound Healing. *ACS Nano* **2019**, *13*, 5222–5230, Available from: <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b09501>
46. GALLIS, D.F.S.; BUTLER, K.S.; AGOLA, J.O.; PEARCE, C.J.; MCBRIDE, A.A. Antibacterial Countermeasures Via Metal-Organic Framework-Supported Sustained Therapeutic Release. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 7782–7791, Available from: <https://doi.org/10.1021/acsam.8b21698>
47. RAO, D.P. A review on versatile applications of novel Schiff bases and their metal complexes. *Lett. Appl. NanoBioScience* **2019**, *8*, 675–681, Available from: <https://doi.org/10.33263/LIANBS84.675681>
48. KONOVALOVA, S.; AVDEENKO, A.; BARANOVYCH, D.; LUBENETS, V. Synthesis and Bioactivity of Quinone Mono- and Dioxime Salts. *Biointerface Res. Appl. Chem.* **2020**, *10*, 6148–6156, Available from: <https://doi.org/10.33263/BRIAC105.61486156>
49. AVDEENKO, A.P.; KONOVALOVA, S.A. Quinone imines: from anti-cancer drugs to molecular computers: monograph. Donbas State Engineering Academy: Kramatorsk, Ukraine, **2018**; 238–388.

50. SOKOLOVA, K.V.; STAVYTSKYI, V.V.; KONOVALOVA, S.O.; PODPLETNYA, O.A.; KOVALENKO, S.I.; AVDEENKO, A.P. Design and search for prospective diuretics (CA II Inhibitors) among aroylhydrazones of esters quinone oxime using in silico and in vivo methodology. *Med. Perspekt.* **2022**, 27, 27-37, Available from: <https://doi.org/10.26641/2307-0404.2022.4.271120>
51. RONALD, P. Plant Genetics, Sustainable Agriculture and Global Food Security. *Genetics Society of America* **2011**, 188, 11, Available from: <https://doi.org/10.1534/genetics.111.128553>
52. AGRIOS, G.N. Responses of Maize Landrace Seedlings to Inoculations of Fusarium spp. *Plant Pathology. Elsevier Academic Press. San Diego* **2005**, 922, Available from: <https://doi.org/10.4236/oalib.1103687>
53. KHAMNA, S.; YOKOTA, A.; LUMYONG, S. Actinomycetes isolated from medicinal plant rhizosphere soils: Diversity and screening of antifungal compounds, indole-3-acetic acid and siderophore production. *World Journal of Microbiology and Biotechnology* **2009**, 25, 649, Available from: <https://doi.org/10.1007/s11274-008-9933-x>
54. BURGUEÑO-TAPIA, E.; CASTILLO, L.; GONZÁLEZ-COLOMA, A.; JOSEPH-NATHAN, J. Antifeedant and Phytotoxic Activity of the Sesquiterpene p-Benzoquinone Perezone and Some of its Derivatives. *J. Chem Ecol* **2008**, 34, 766, Available from: <https://doi.org/10.1007/s10886-008-9495-2>
55. LEE, C.H.; LEE, H.S. Acaricidal Activity and Function of Mite Indicator Using Plumbagin and Its Derivatives Isolated from Diospyros kaki Thunb. Roots (Ebenaceae). *J. Microbiol. Biotechnol.* **2008**, 18, 314, PMID: 18309277, Available from: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/18309277/>
56. TOKUNAGA, T.; TAKADA, N.; UEDA, M. Mechanism of antifeedant activity of plumbagin, a compound concerning the chemical defense in carnivorous plant. *Tetrahedron Letters* **2004**, 45, 7115, Available from: <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2004.07.094>

57. PAVUNRAJ, M.; MUTHU, C.; IGNACIMUTHU, S.; JANARTHANAN, S.; DURAI PANDIYAN, V.; RAJA, N.; VIMALRAJ, S. Antifeedant activity of a novel 6-(4,7-hydroxy-heptyl)quinone® from the leaves of the milkweed *Pergularia daemia* on the cotton bollworm *Helicoverpa armigera* (Hub.) and the tobacco armyworm *Spodoptera litura* (Fab.). *Phytoparasitica*, **2011**, 39, 145, Available from: <https://doi.org/10.1007/s12600-010-0141-5>
58. MOZAINA, K.; CANTRELL, C.L.; MIMS, A.B.; LAX, A.R.; TELLEZ, M.R.; WESTE, L.A. Osbrink Activity of 1,4-Benzoquinones Against Formosan Subterranean Termites (*Coptotermes formosanus*). *J. Agric. Food Chem.* **2008**, 56, 4021, Available from: <https://doi.org/10.1021/jf800331r>
59. BANERJEEL, S.; MAGDUM, S.; KALENA, G.P.; BANERJI, A. Insect growth regulatory activity of naturally occurring quinones and their derivatives in *Dysdercus koenigii* Fabr. (Hem., Pyrrhocoridae). *J. Appl. Ent.* **2001**, 125, 25, Available from: <https://doi.org/10.1111/j.1439-0418.2001.00489.x>
60. FAN, Z.; SHI, J.; BAO, X. Synthesis and antimicrobial evaluation of novel 1,2,4-triazole thioether derivatives bearing a quinazoline moiety. *Mol Divers.* **2018**, 22.3, 657, Available from: doi: 10.1007/s11030-018-9821-8
61. AVDEENKO, A.P.; KONOVALOVA, S.O.; Khinoniminy vid protyrakovykh preparative do molekulyarnykh kompyuteriv Kramatorsk. **2018**, 516 (in Ukrainian).
62. KUZ'MENKO, L.; AVDEENKO, A.; KONOVALOVA, S.; VASYLYUK, S.; FEDOROVA, O.; MONKA, N.; KRYCHKOVSKA, A.; LUBENETS V. Synthesis and study of pesticidal activity of some N-arylthio-1,4-benzoquinone imines. *Biointerface Research in Applied Chemistry*, **2019**, 9, 5, 4232 – 4238, Available from: <https://doi.org/10.33263/BRIAC95.232238>
63. VASYLYUK, S.; KOMAROVSKA-POROKHNYAVETS, O.; NOVIKOV, V.; LUBENETS, V. Modification of Alkyl Esters of 4-

Aminobenzenethiosulfonic Acid by s-Triazine Fragment and Investigation of their Growth-Regulative Activity. *Chemistry and Chemical Technology* **2018**, 12, 24, Available from: <https://doi.org/10.23939/chcht12.01.024>

64. LUBENETS, V.; STADNYTSKA, N.; BARANOVYCH, D.; VASYLYUK, S.; KARPENKO, O.; HAVRYLIAK, V.; NOVIKOV, V. Thiosulfonates: The Prospective Substances against Fungal Infections, Fungal Infection, Érico Silva de Loreto and Juliana Simoni Moraes Tondolo, *IntechOpen* **2019**, Available from: <https://doi.org/10.5772/intechopen.84436>

65. LUBENETS, V.; VASYLYUK, S.; MONKA, N.; BOLIBRUKH, K.; KOMAROVSKA-POROKHNYAVETS, O.; BARANOVYCH, D.; MUSYANOVYCH, R.; ZACZYNSKA, E.; CZARNY, A.; NAWROT, U.; NOVIKOV, V. Synthesis and antimicrobial properties of 4-acylaminothiobenzenesulfonic acid S-esters. *Saudi Pharmaceutical Journal* **2017**, 25, 266, Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jsps.2016.06.007>

66. ORIABINSKA, L.B.; STAROVOITOVA, S.O.; VASYLYUK, S.V.; NOVIKOV, V.P.; LUBENETS, V.I. Ethylthiosulfanilate effect on *Candida tropicalis*. *The Ukrainian Biochemical Journal* **2017**, 89, 70, Available from: <https://doi.org/10.15407/ubj89.05.070>

67. NÚÑEZ, L.C.; ARJONA, A.B.; GUILLAMÓN, A.E.; LÓPEZ, A.V.; CONCEPCIÓN, N. M.; ANA, S.R. Use of propyl propane thiosulfinate and propyl propane thiosulfonate for the prevention and reduction of parasites in aquatic animals *Patent No.:* US **2018/0014538 A1**, Date of Patent: Jan. 18, 2018

68. NUNEZ, L.C.; ALBERTO, B.A.; ENRIQUE, G.A.; ADELA, V.L.; CONCEPCION, N.M.; ANA, S.R. Use of propyl propane thiosulfinate and propyl propane thiosulfonate for the prevention and reduction of parasites in aquatic animals *U.S. Pat. Appl. Publ.* (**2016**), US 20160205930 A1 20160721

69. DOS SANTOS, E.D.A.; GONÇALVES, F.M.; PRADO, P.C.; SASAKI, D.Y.; DE LIMA, D.P.; MACEDO, M.L.R. Synthesis Method for

Thiosulfonate and Report of Its Insecticidal Activity in *Anagasta kuehniella* (Lepidoptera: Pyralidae). *Int. J. Mol. Sci.* **2012**, *13*, 15241-15251. Available from: <https://doi.org/10.3390/ijms131115241>

70. PILAR, M.; SANCHEZ-VAQUERO, A.E.; ALHENDIN, E. G.; AYALA, ALHENDIN, LOPEZ, F.M. Use of antimicrobial agents derived from alliaceous plants for the prevention and control of crop diseases, post-harvest rot and as environmental disinfectant products *Pub. No.*: US **2009/0018194A1**, Pub. Date: Jan. 15, 2009.

71. LUBENETS, V.I.; HAVRYLIAK, V.V.; PYLYPETS, A.Z.; NAKONECHNA, A.V. Changes in the spectrum of proteins and phospholipids in tissues of rats exposed to thiosulfanilates. *Regulatory mechanisms in biosystems* **2018**, *9*, 4, 52, Available from: <https://doi.org/10.15421/021874>

72. PYLYPETS, A.Z.; ISKRA, R.Ya.; HAVRYLIAK, V.V.; NAKONECHNA, A.V., NOVIKOV, V.P.; LUBENETS, V.I. Effects of thiosulfonates on the lipid composition of rat tissues. *Ukr. Biochem J.* **2017**, *89*, 6, 56, Available from: <https://doi.org/10.15407/ubj89.06.056>

73. KRAMER, D.N.; YAMSONN, R.M. NOTES: Preparation of Quinone Sulfenimines. *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 1154, Available from: <https://doi.org/10.1021/jo01090a623>

74. CUZZONI, M.T.; LISSI, P. New method for the detection and determination of organic disulfides. *Farmaco Ed. Scient.* **1964**, *19*, 981.

75. AVDEENKO, A.P.; PIROZHENKO, V.V.; KONOVALOVA, S.A.; SANTALOVA, A.A. Synthesis and structure investigations of N-arylsulfinyl-1,4-benzoquinonemonoimines. *Regional Issue "Organic chemistry in Ukraine"*, *Arkivoc* **2005**, 60-71, Available from: <https://doi.org/10.3998/ark.5550190.0006.805>

76. OAE, S.; SHINHAMA, K.; TUJIMORI, K.; KIM, G.H. Physical Properties and Various Reactions of Thionitrites and Related Substances. *Bull. Chem. Soc. Japan* **1980**, *53*, 775, Available from: <https://doi.org/10.1246/bcsj.53.775>

77. PATYKA, V.P.; PASICHNYK, L.A. Pathogenic bacteria: fundamental and applied aspects. *Visnyk umans'koho natsional'noho universytetu sadivnytstva* **2014**, 2, 7. (in Ukrainian)
78. SNOWDON, A.L. Color Atlas of Post-Harvest Diseases and Disorders of Fruits and Vegetables. *CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida*, **1992**, 448.
79. PERESYPKINA, V.F. Bolezni sel'skokhozyaystvennykh kul'tur.– K.: *Urozhay* **1990**, 2, 272.
80. SUBBARAO, K.; KOIKE, S. Broccoli residues can control *Verticillium* wilt of cauliflower. *California Agriculture* **2000**, 54, 30. Available from: <https://doi.org/10.3733/ca.v054n03p30>
81. KOPAK, N.A. Searching of biological activity of S-esters 4-acetylamino-benzenethiosulfoacid using methods of chemoinformatics. *Chemistry, Technology and Application of Substances* **2023**, 6 (2): 76-86, Available from: <http://dx.doi.org/10.23939/ctas2023.02.076>
82. TAIMR, L.; PRUSIKOVÁ, M.; HANUŠ, V.; POSPIŠIL, J. Antioxidants and Stabilizers, 107. Reaction of N-phenyl-1,4-benzoquinoneimine with the 1-cyano-1-methylethyl-radical. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, **1988**, 156, Available from: <https://doi.org/10.1002/apmc.1988.051560109>
83. PEDERSEN, C.J. Mechanism of antioxidant action in gasoline. *Ind. Eng. Chem.*, **1956**, 48, Available from: <https://doi.org/10.1021/ie50562a036/>
84. STADNYTSKA, N. Ye.; SEMENCHUK, Yu. M.; LUBENETS, V. I.; AVDIEIENKO, A.P.; KONOVALOVA, S.O.; SANTALOVA, H.O. Synthesis and study of antioxidant activity of n-heterylthio- and n-ethylxanthogenato-1,4-benzoquinoneimines. *Odesa National University Herald Chemistry*, **2023**, 28(3(86)):72-80, Available from: [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.3\(86\).297827](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.3(86).297827)

Розділ № 5 \ Chapter № 5

**Гетероциклічні сполуки як іонофори
у потенціометричних методах аналізу**

**КОРОЛЬ Наталія, ФІЗЕР Максим, ФІЗЕР Оксана, КУТ Микола,
СЛИВКА Михайло**

*Ужгородський національний університет, м. Ужгород, Україна,
nataliya.korol@uzhnu.edu.ua*

Надіслано: 31.10.2024

Прийнято до друку: 29.11.2024, протокол № 3 Вченої Ради ННІХЕ

Розміщено онлайн: 29.11.2024

Ключові слова: гетероцикли, іонофори, потенціометрія.

Органічні гетероциклічні сполуки відіграють важливу роль у сучасній аналітичній хімії [1, 2]. Завдяки своїй унікальній хімічній структурі та здатності до специфічної взаємодії з іонами різних елементів, ці сполуки широко застосовуються як іонофори — функціональні компоненти сенсорів, що забезпечують високу селективність та чутливість [3-7].

У потенціометричних методах визначення іонофори виконують ключову функцію, визначаючи селективність сенсорів щодо конкретних іонів, органічні гетероциклічні сполуки ідеально підходять для цієї задачі через:

1. **Поляризованість** і наявність гетероатомів, які сприяють утворенню міцних комплексів з іонами [8].
2. **Різноманіття структур** дозволяє налаштовувати їхні хімічні властивості для вирішення конкретних аналітичних завдань [9].
3. **Стабільність** у часі забезпечує довговічність сенсорів і надійність вимірювань [10].

Приклади успішного застосування включають використання функціональних похідних таких сполук як піразоли [11, 12], тіазоли [13, 14], триазоли [15, 16] та інші, які демонструють високу селективність до катіонів лужних, лужноземельних металів, важких металів, а також до деяких аніонів.

Дана монографія присвячена систематичному опису використання органічних гетероциклічних сполук у ролі іонофорів для потенціометричних методів аналізу, опублікованих за останні 10 років.

1. П'ятичленні моногетероциклічні сполуки з двома гетероатомами

1.1. Похідні піразолу

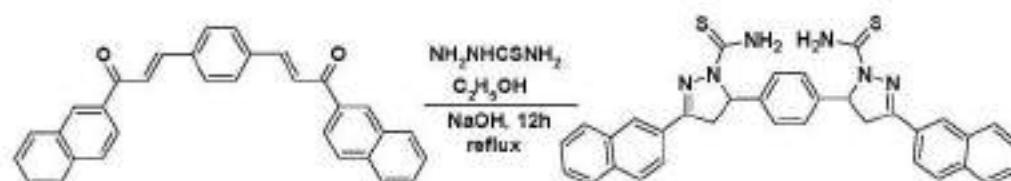
Групою авторів [17] розроблено новий мембранний потенціометричний датчик на основі полівінілхлориду (ПВХ) для визначення іонів хрому(III). В якості нейтрального іонофору було застосовано 5,5'-(1,4-фенілену)біс(3-(нафталін-1-іл)-4,5-дигідро-1H-піразол-1-карботіоамід. Оптимальний склад найефективнішої мембрани містив іонофор, тетракіс(4-хлорфеніл)борат калію (КТрСІРВ), дибутилфталат (ДВР) і ПВХ у співвідношенні 5,5:1,5:55:38 (мг). Сенсор має робочий діапазон концентрацій $1,0 \times 10^{-5}$ – $1,0 \times 10^{-1}$ моль/л, межу виявлення $1,7 \times 10^{-6}$ моль/л, час відгуку 8 с та працює в широкому діапазоні рН 5,0–11,0. Даний датчик продемонстрував найкращу селективність для іонів хрому (III) відносно ряду інших досліджених катіонів, включаючи лужні, лужноземельні, важкі та перехідні метали. Крім того, розроблений сенсор показує хорошу можливість повторного використання та стабільність.

Як показало дослідження, розроблений сенсор можна використовувати як індикаторний електрод у кількісному визначенні іонів Cr^{3+} шляхом потенціометричного титрування етилендіамінтетраоцтовою кислотою (ЕДТА). Титрування було успішно застосовано на зразках промислової води, дистильованої води, а також на прикладі стічних

ВОД.

Інофор, тобто 5,5'-(1,4-фенілен)біс(3-(нафталін-1-іл)-4,5-дигідро-1H-піразол-1-карботіоамід був синтезований згідно зі Схемою 1.

Схема 1



Цією ж дослідницькою групою [18] розроблено новий твердотільний контактний потенціометричний мембранний електрод на основі біс-1,5-диметил-2-феніл-1,2-дигідро-3H-піразол-3-ону (Рис. 1) в якості іонофору, який селективно діє на іон Hg^{2+} . В рамках дослідження вивчено потенціометричну поведінку електрода в діапазоні концентрацій від $1,0 \times 10^{-2}$ до $1,0 \times 10^{-6}$ моль/л іона ртуті і результати показали хорошу лінійність ($R^2 = 0,9997$) з межею виявлення $1,2 \times 10^{-7}$ моль/л та високою селективністю щодо іонів Hg^{2+} , не піддаючись впливу інших іонів. Електрод продемонстрував зміну потенціалу на $62,0 \pm 2,0$ мВ для кожного десятикратного збільшення концентрації іонів ртуті(II). Потенціометричний відгук електрода досліджували в діапазоні pH від 3,0 до 10,0. Як і у випадку з попереднім вищеописаним похідним піразолу, даний експеримент також проводили з метою визначення ртуті (II) у різних зразках води. Доведеним є і його використання з ЕДТА як індикаторного електрода у потенціометричному титруванні іонів ртуті (II).

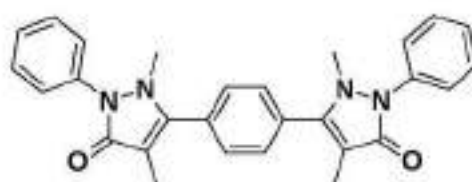


Рис. 1. Формула іонофору - 5,5'-(1,4-фенілен)біс-1,5-диметил-2-феніл-1,2-дигідро-3H-піразол-3-ону.

2. П'ятичленні моногетероциклічні сполуки з трьома гетероатомами

2.1. Похідні 1,2,4-триазолу

Конструкція, робочі характеристики та застосування нового мембранного ПВХ електрода для визначення іонів Bi^{3+} на основі 5-(3,4,5-триметоксифеніл)-4-аміно-1,2,4-тріазол-3-тіолу (Рис. 2) як іонофору та *o*-нітрофеніл-октиловий естер (*o*-NPOE) як пластифікатора описані в роботі [19]. Розроблений датчик продемонстрував Нернстівський відгук для іона Bi^{3+} в діапазоні від $5,0 \times 10^{-7}$ моль/л до $1,0 \times 10^{-2}$ моль/л з нахилом 19,8 мВ/декаду. Робочий діапазон рН датчика становить 3,0–6,0. Електрод демонструє час відгуку 6 с і може використовуватися щонайменше п'ять тижнів без будь-якої значної розбіжності у результатах. Він володіє хорошою селективністю щодо широкого спектру іонів лужних, лужноземельних, перехідних і важких металів. Запропонований електрод може бути використаний як електрод-індикатор при потенціометричному титруванні іонів Bi^{3+} з ЕДТА та при визначенні вмісту Bi^{3+} у шлункових препаратах.

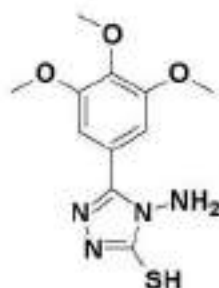


Рис. 2. Формула іонофору - 5-(3,4,5-триметоксифеніл)-4-аміно-1,2,4-тріазол-3-тіолу.

3. Шестичленні моногетероциклічні сполуки з одним гетероатомом

3.1. Похідні піридину

Гетероциклічні сполуки на піридину та сечовини (Рис. 3), що містять групи донорів/акцепторів водневих зв'язків, використовувалися як іонофори для виготовлення полімерних мембранних іон-селективних електродів для визначення гідросульфід-, гідросульфат-аніонів [20]. Оптимізація мембранного компонента, такого як ліпофільні добавки та пластифікатори, призвела до отримання іон-селективних електрода, що демонструють реакцію Нернста на гідросульфід/гідросульфат з покращеною селективністю щодо ліпофільних аніонів і галогенідів (Рис. 4). Для застосування з метою визначення гідросульфату в пробах води для гідросульфиду використовувалися оптимізовані іон-селективні електроди з хорошою оборотністю та покращеними межами виявлення (з лінійним діапазоном 5×10^{-5} М - 1×10^{-2} М та межею виявлення 1×10^{-6} М).

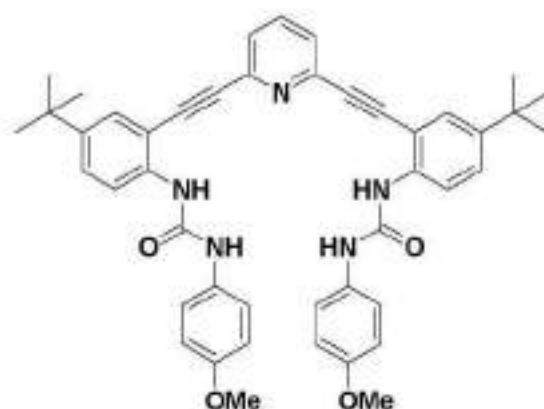


Рис. 3. Формула іонофору - N,N' -{піридин-2,6-диїлбіс[(етин-2,1-диїл)-4-*трет*-бутилфеніл-2,1-диїл]} біс(N' -(4-метоксифеніл)сечовини).

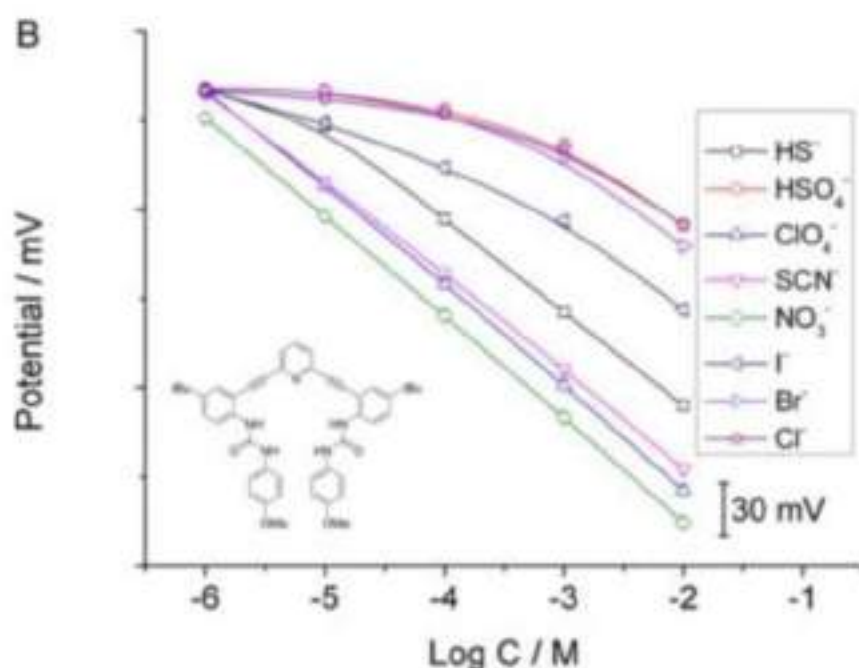
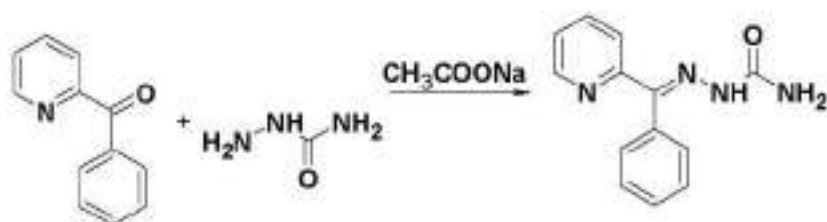


Рис. 4. Результати потенціометричного визначення аніонів при використанні іонофору - *N,N'*-{піридин-2,6-діїлбіс[(етин-2,1-діїл)4-*трет*-бутилфеніл-2,1-діїл]}біс(*N'*-(4-метоксифеніл)сечовини).

Авторами [21] було виготовлено та досліджено новий мембранний електрод із полівінілхлориду (ПВХ) із використанням 2-бензоїлпіридинсемікарбазону як іонофору з діоктилфталатом як пластифікатором і тетрафенілборатом натрію (NaTBP) для селективного визначення іонів Zn(II). Найращі результати показав електрод у масовому співвідношенні: ПВХ 30%, пластифікатор 58%, NaTBP 8% та 2-бензоїлпіридинсемікарбазону 4%. Синтез іонофору відбувався за реакцією, наведеною на Схемі 2. Встановлено, що датчик забезпечує лінійну реакцію в діапазоні концентрацій $1,0 \times 10^{-2}$ – $4,56 \times 10^{-6}$ М з межею виявлення $2,28 \times 10^{-6}$ М і часом відгуку <10 с. Електрод можна використовувати не менше шести місяців без розбіжності потенціалу. Апробацію проводилася на зразках фруктів і овочів.

Схема 2



4. Конденсовані гетероциклічні сполуки

4.1. Індол

Твердотільні потенціометричні сенсори для визначення кальцію були розроблені авторами роботи [22]. Сенсори були сконструйовані шляхом нанесення тонкої плівки суміші полімерних мембран на золоті електроди, які були попередньо покриті провідником – полі(3,4-етилендіокситіофеном) як перетворювачем іонів та електронів (Рис. 5). В роботі було досліджено більше 40 сенсорів, які містили різну кількість різних іонофорів з аніонною ліпофільною добавкою та без неї. В якості іонофорів були вивчені похідні індолу, наведені на Рис. 6.

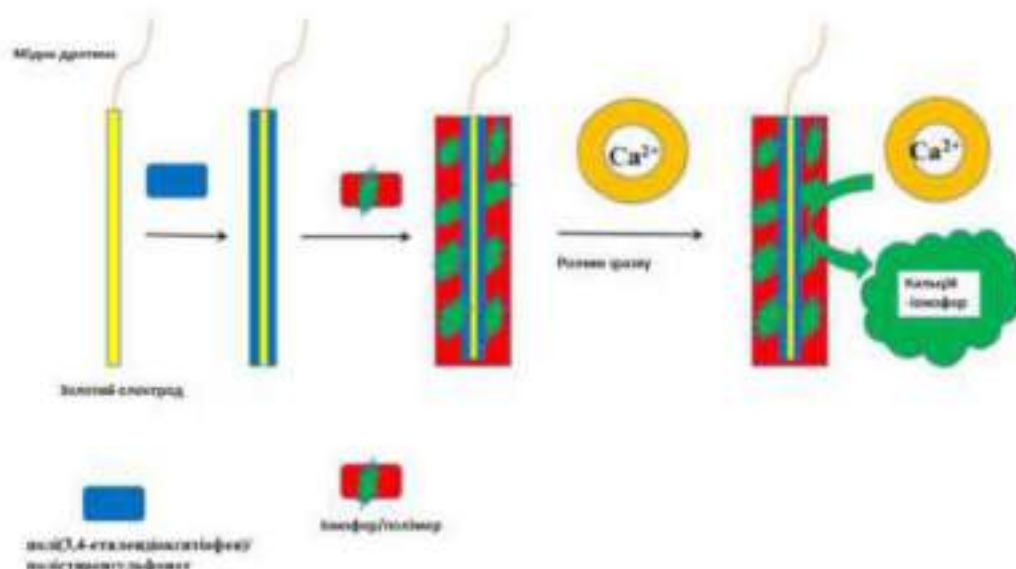


Рис. 5. Схема запропонованого у роботі [22] сенсора для визначення кальцію.

Сенсори були використані для визначення концентрації кальцію в сироватці крові. Результати порівнювали з результатами, отриманими за допомогою стандартного аналізатора електролітів, отриманих у клінічної лабораторії. Вміст кальцію корелював при визначенні обома методами.

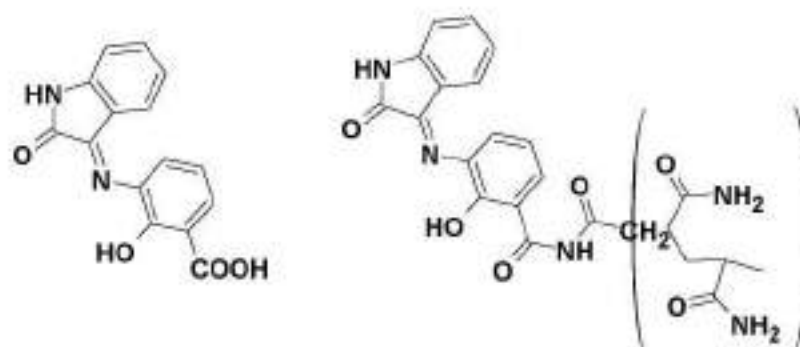


Рис. 6. Формули іонофорів – похідних 2-гідрокси-3-[(*E*)-(2-оксо-1,2-дигідро-3*H*-індол-3-іліден)аміно]бензойної кислоти.

4.2. Хіназолін

Дослідники виявили, що хіназоліни та їх похідні містять різні типи гетероциклічних молекул, які є важливими хромофорами з бажаними електрохімічними властивостями для застосування в сфері іон-селективних сенсорів [23]. Металокомплекси цих сполук продемонстрували значні електрохімічні властивості як іонофори або електродоактивні речовини для виготовлення іон-селективних електродів з різними полімерними мембранами (Рис. 7). Так, похідні хіназоліну були застосовані як іонофори у ПВХ матриці для виготовлення потенціометричних іон-селективних електродів для визначення бутраліну, гідроксиламіну і нітриту, а також для визначення іонів важких металів, таких як Fe^{3+} і Th^{4+} . Дослідження проводилося на зразках харчових продуктів, питної води, напоїв, добрив, ґрунтових промислових.

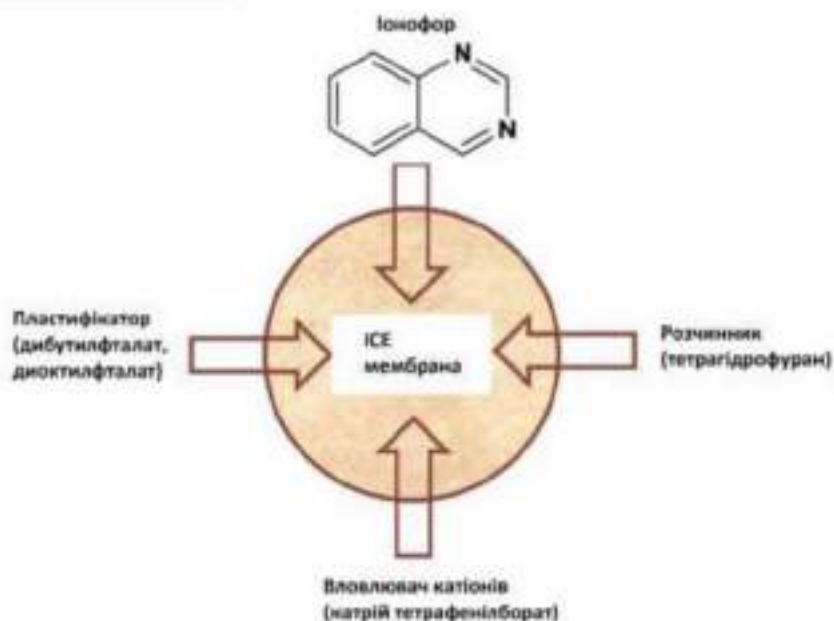


Рис. 7. Склад іон-селективної мембани, дослідженої в роботі [23].

4.3. Кукурбітурил

Авторами [24] описано визначення активованих біогенних амінів за допомогою іонно-парної хроматографії в поєднанні з потенціометричним детектуванням для контролю якості харчових продуктів. Для отримання аміноселективного електрода використовувався кукурбіт[6]урил (Рис. 8) в якості іонофору. Біогенні аміни були розділені із застосуванням колонки C18 в якості нерухомої фази. Цей метод включає градієнтне елюювання рухомою фазою, що містить літій-форміатний буфер, ацетонітрил і натрієву сіль бутансульфонової кислоти як агент іонної пари. Запропонований метод дозволив одночасно виявити десять біогенних амінів, а саме: метиламін, етиламін, путресцин, кадаверин, гістамін, спермідин, спермін, тирамін, фенілетиламін і триптамін. Аналіз зразків томатів показав показники вилучення від $85,8 \pm 0,0\%$ до $108,5 \pm 0,0\%$, що підтверджує високу точність запропонованого методу. Таким чином, запропонована система є привабливим і надійним підходом для простого, швидкого та екологічнішого визначення біогенних амінів у харчових продуктах.

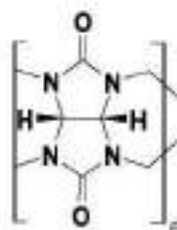


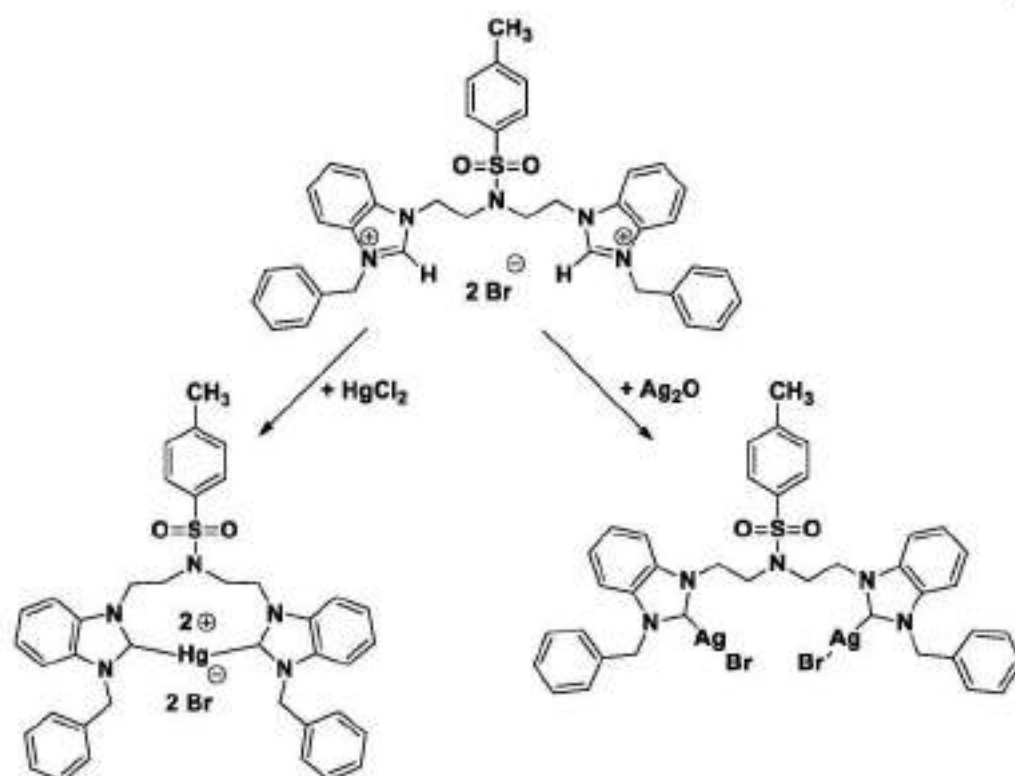
Рис. 8. Формула кукурбіт[6]урилу.

4.4. Бензімідазол

Групою авторів [25] було створено новий потенціометричний самопластифікуючий поліпірольний датчик на основі бідентатного біс-NHC ліганду для визначення катіонів Hg^{2+} . Іонофор, а саме біс[1-бензил-бензімідазолілметил]-4-метилбензолсульфонамід бромід (NHCL) (Схема 3) був успішно синтезований і охарактеризований за допомогою фізико-хімічних методів аналізу. Електрод із оптимальним мембранним складом продемонстрував хорошу реакцію Нернста на катіони Hg^{2+} в діапазоні від $1,0 \times 10^{-6}$ до $1,0 \times 10^{-2}$ М з межею виявлення $2,5 \times 10^{-7}$ М та часом відгуку приблизно 20 секунд при кімнатній температурі. Запропонований мембранний сенсор був успішно використаний для визначення різних концентрацій ртуті(II) в реальних зразках із задовільними результатами

В іншій роботі [26] даний іонофор був вперше успішно використаний для визначення іона Ag^+ . Взаємодію між NHCL та катіоном Ag^+ (Схема 3) досліджували спектрофотометрично визначаючи стехіометрію комплексу (1:2) $\text{NHCL}:\text{Ag}^+$ у розчиннику ДМСО. Потенціометрична відповідь електрода на катіон Ag^+ була лінійною від $2,5 \times 10^{-6}$ до $1,0 \times 10^{-1}$ М з межею виявлення $2,00 \times 10^{-6}$ М і часом відгуку приблизно 20 секунд при кімнатній температурі та робочому діапазоні pH 3,5–9,0. Запропонований електрод застосовувався для прямого визначення катіонів Ag^+ у водопровідній воді та стандартних пробах із достатньою точністю та прецизійністю.

Схема 3



4.5. Бензотіазол

Хелатні іонофори на основі бензотіазолу, такі як 1,3-біс[2-(1,3-бензотіазол-2-іл)-фенокси]пропан (L1) і 1,2'-біс[2-(1,3-бензотіазол-2-іл)-фенокси]2-етоксиетан (L2) (Рис. 9) були синтезовані та досліджені як нейтральні іонофори у виготовленні Cu^{2+} іон-селективних електродів [27]. В рамках дослідження було сконструйовано різноманітні електроди на основі ПВХ, електроди з графіту з покриттям та електроди з піролітичним графітом та покриттям. Встановлено, що електрод масового складу 1,2'-біс[2-(1,3-бензотіазол-2-іл)-фенокси]2-етоксиетан:ПВХ:1-хлоронафтален:натрій тетрафенілборат у співвідношенні 6:39:53:2 має найкращі потенціометричні характеристики. Порівняльні дослідження різних типів електродів на основі 1,2'-біс[2-(1,3-бензотіазол-2-іл)-фенокси]2-етоксиетану показують, що електрод з піролітичним графітом та покриттям показує найкращі результати з точки зору характеристик: низької межі виявлення $6,30 \times 10^{-9}$ моль/л,

нернстівським нахилом 29,5 мВ/декаду та часом відгуку 9 с, і може використовуватися протягом 5 місяців без будь-яких істотних розбіжностей у його потенціометричних характеристиках. Датчик використовувався для виявлення іонів Cu^{2+} у зразках води, ґрунту та лікарських травах, і, крім цього, датчик також використовувався як індикаторний електрод у потенціометричному визначенні Cu^{2+} з ЕДТА.

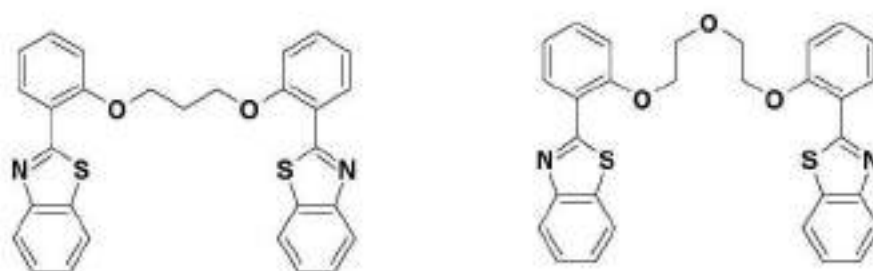
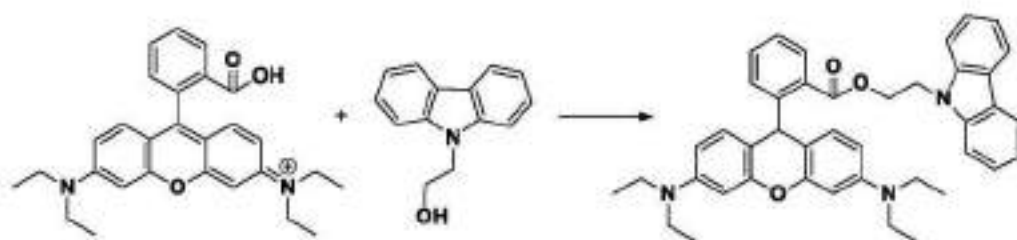


Рис. 9. Формули 1,3-біс[2-(1,3-бензотіазол-2-іл)-фенокси]пропану (зліва) та 1,2'-біс[2-(1,3-бензотіазол-2-іл)-фенокси]2-етоксиетану (справа)

4.6. Карбазол

Автори роботи [28] синтезували іонофор реакцією естерифікації між родаміном В і 9Н-карбазол-9-етанолом (Схема 4), а отриману сполуку піддавали електрополімеризації методом циклічної вольтамперометрії. Отриманий полімер наносили на скло ІТО та електрод із трафаретним друком. Робочий діапазон селективності даного полімерного іонофору до іонів ртуті (II) був відрегульований до діапазону 10^{-2} М- 10^{-9} М і 10^{-2} М- 10^{-11} М для системи ІТО/скло та електродної системи з трафаретним друком відповідно. Встановлено, що значення межі виявлення становлять $6,4 \times 10^{-9}$ М і $2,02 \times 10^{-12}$ М за системами електродів ІТО/скло та трафаретного друку відповідно.

Схема 4



4.7. Тіазин

У дослідженні [29] комплексоутворення 2,3-дигідро-1Н-фенотіазин-4(5аН)-ону (Рис. 10) з 14 різними катіонами було вивчено за допомогою теорії функціоналу густини. На початку структури ліганду, різних катіонів та їх похідних комплексів були оптимізовані геометрично. Потім на них були проведені ІЧ-розрахунки, щоб отримати значення ентальпії утворення та вільної енергії Гіббса. Отримані результати підтверджують, що 2,3-дигідро-1Н-фенотіазин-4(5аН)-он утворює найміцніший і найбільш стабільний комплекс з катіоном Cr^{3+} . Отримані значення зміни ентальпії утворення також були найнижчими для хрому (III), що доводить екзотермічну процедуру комплексоутворення (Рис. 11). Враховуючи, отримані результати встановлено, що дану гетероциклічну сполуку можна використовувати як електроактивну речовину для розробки Cr^{3+} селективного потенціометричного електрода. Усі розрахунки були застосовані на основі теорії функціоналу густини на рівні B3LYP/6-31G(d).

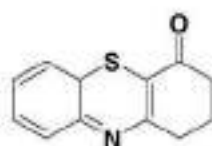


Рис. 10. Формула 2,3-дигідро-1Н-фенотіазин-4(5аН)-ону

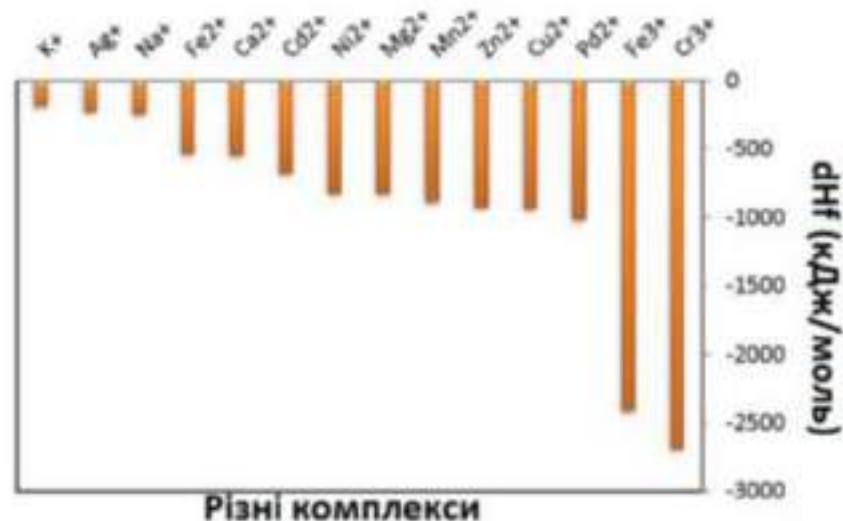


Рис. 11. Значення зміни ентальпії для досліджуваних комплексів.

5. Основи Шиффа

Похідні основи Шиффа, які містять псевдопорожнини з різними гетероатомами (O, N і S), були розроблені, синтезовані та досліджені щодо їх поведінки при виявленні різних іонів металів [30]. У дослідженнях ультрафіолетового випромінювання та флуоресценції всі три рецептори з досліджуваними речовинами (Рис. 12) показали чутливу реакцію на Cu^{2+} , тоді як тіофеновмісна сполука показала чутливість також до іонів Hg^{2+} . Електрохімічні експерименти показали межі виявлення Cu^{2+} $1,41 \times 10^{-7}$ М - $9,8 \times 10^{-7}$ М. Межа виявлення тіофеновмісного рецептора до Hg^{2+} становила $5,61 \times 10^{-8}$ М. Сенсори були сконструйовано на базі вугільних електродів і апробовані на зразках підземних вод.

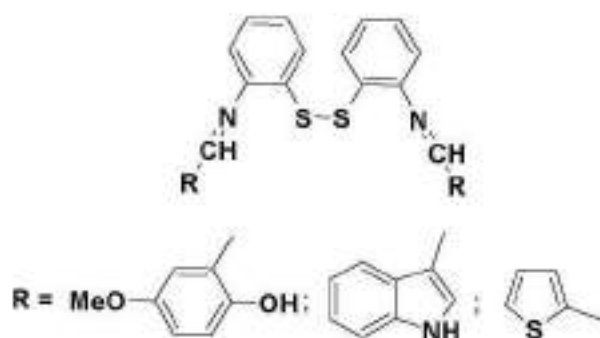


Рис. 12. Формули досліджених основ Шиффа.

6. Макрогетероциклічні сполуки та полімери

6.1. Діазациклооктадекан

На основі 4,13-дидецил-1,7,10,16-тетраокса-4,13-діазациклооктадекану (криптофікс22DD) (Рис. 13) як іонофору було виготовлено новий полівінілхлоридний (ПВХ) мембранний сенсор для кількісного визначення церію (III) [31]. Датчик демонструє лінійний діапазон концентрації $1,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ М, з нахилом Нернста $18,0 \pm 1,0$ мВ/декаду, межею виявлення $9,7 \times 10^{-7}$ М і часом відгуку 5 с. Даний сенсор може використовуватися протягом двох місяців без будь-яких значних розходжень у його потенціалі. Запропонований датчик виявив високу селективність до іона Ce^{3+} щодо деяких катіонів лужних, лужноземельних і перехідних металів, який можна використовувати в широкому діапазоні рН 2,0-11,0. Сенсор успішно використовувався як індикаторний електрод при потенціометричному титруванні іона Ce^{3+} розчинами ЕДТА і йодиду натрію.

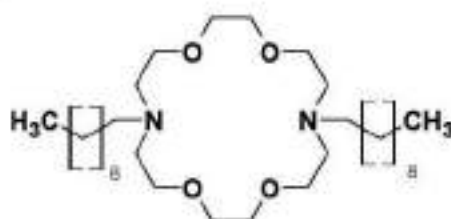


Рис. 13. Формули 4,13-дидецил-1,7,10,16-тетраокса-4,13-діазациклооктадекану (криптофікс22DD).

6.2. Хіральні ларіатні ефіри моноаза-15-краун-5

Хіральні ларіатні ефіри моноаза-15-краун-5 (Рис. 14), приєднані до ланки 1,2-О-ізопропіліден- α -D-глюкофуранозиду було синтезовано та досліджено в якості іонофорів та вивчено їхню екстрагувальну здатність цих макроциклів до пікратів лужних металів та амонію в системі дихлорметан-вода. Пластифіковані мембранні електроди з ПВХ були виготовлені з похідної трифенілметилового(тритилового) ефіру на основі α -D-глюкофуранозиду. Один з одержаних ларіатних ефірів на основі 1,2-О-ізопропіліден- α -D-глюкофуранозиду продемонстрував високу селективність щодо іонів срібла Ag^+ [32].

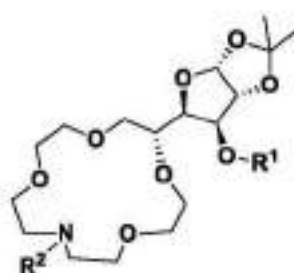


Рис. 14. Формули ларіатних ефірів моноаза-15-краун-5.

6.3. Калікспірол

Рецептор на основі арил-заміщеного калікс[4]піролу з монофосфонатним мостиком (Рис. 15) виявляє значну спорідненість до креатиніну та катіону креатиніну [33]. Рецептор працює, включаючи визначувану молекулу у свою полярну ароматичну порожнину та встановлюючи спрямовані взаємодії у трьох вимірах. При включенні у відповідну полімерну мембрану ця молекула діє як іонофор. Саме за цим принципом і був розроблений високочутливий і селективний потенціометричний сенсор, придатний для визначення рівня креатиніну в біологічних рідинах, таких як сеча або плазма, точним, швидким, простим і економічно ефективним способом.

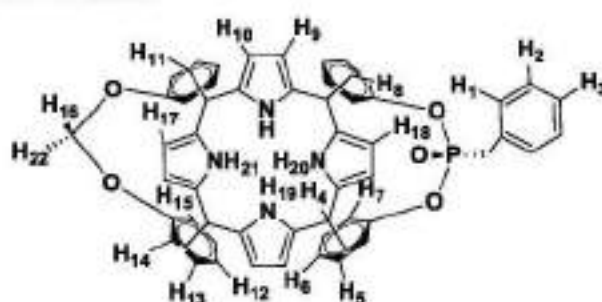


Рис. 15. Формула арил-заміщеного калікс[4]піролу з монофосфонатним мостиком.

6.4. Оксованадат (IV) гетеромакроциклічних сполук

Високоселективні мембранні електроди з ПВХ на основі комплексів оксованадату (IV) гетеромакроциклічних сполук (Рис. 16) як нових йодидселективних іонофорів для іонселективних електродів (ICE) були виготовлені з композицією ПВХ (28,1 мас.%), пластифікатори (69,3 мас.%), іонофори (2,6 мас.%), усувачі катіонів (15 мол.% відносно іонофору) [34]. Електрод, виготовлений з тетрафенілпорфірину оксованадію (IV) з 2-нітрофеніл октиловим ефіром (o-NPOE) як розчинником мембрани та тетрадециламоній хлоридом (TDDACl) як усувачем катіонів, виявив найкращу чутливість у широкому діапазоні концентрацій від $5,0 \times 10^{-7}$ до $2,1 \times 10^{-2}$ М з нахилом Нернста $-59,02$ мВ/декаду та найвища іонна селективність до іонів I^- порівняно з перхлорат-іонами ($I^-/ClO_4^- = 91$).

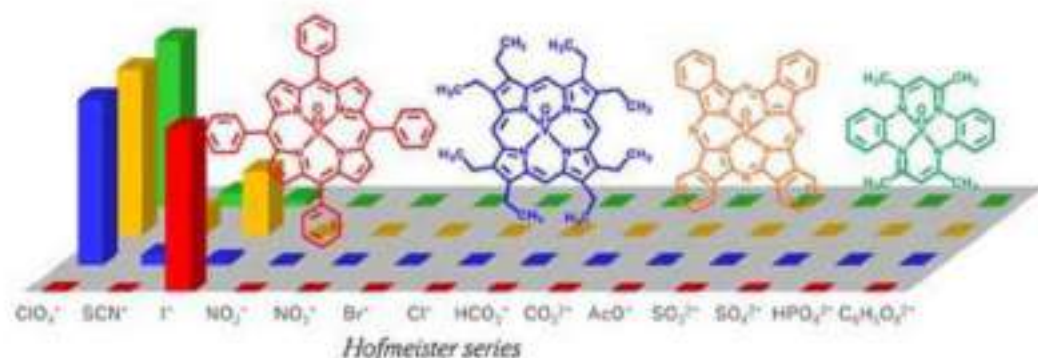


Рис. 16. Серія Гофмейстера досліджуваних аніонів та формули оксованадатів (IV) гетеромакроциклічних сполук.

Acknowledgment

Наукове дослідження підтримане проєктом МОН України (№ Державної реєстрації 0124U000364).

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Anderson R. G., Nickless G. Heterocyclic azo dyestuffs in analytical chemistry. A review. *Analyst*, 1967, 92, 207-238.

2. Machado M. E., Nascimento M. M., Bahia P. V. B., Martinez S. T., de Andrade J. B. Analytical advances and challenges for the determination of heterocyclic aromatic compounds (NSO-HET) in sediment: A review. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2022, 150, 116586.
3. Otazo-Sánchez E., Pérez-Marín L., Estévez-Hernández O., Rojas-Lima S., Alonso-Chamarro J. Aroylthioureas: new organic ionophores for heavy-metal ion selective electrodes. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 2, 2001, 2211-2218.
4. Otazo-Sánchez E., Ortiz-del-Toro P., Estévez-Hernández O., Pérez-Marín L., Goicoechea I., Cerón Beltran A., Villagómez-Ibarra J. R. Aroylthioureas: new organic ionophores for heavy metal ion selective electrodes. A nuclear magnetic resonance study. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2002, 58, 2281-2290.
5. Herges R., Dikmans A., Jana U., Köhler F., Jones P., Dix I., Fricke T., König B. Design of a Neutral Macrocyclic Ionophore: Synthesis and Binding Properties for Nitrate and Bromide Anions. *Eur. J. Org. Chem.*, 2002, 3004-3014.
6. Veljković J., Molčanov K., Kojić-Prodić B., Mlinarić-Majerski K. Thiamacrocyclic Lactones: New Ag(I)-Ionophores. Ines Vujasinović. *The Journal of Organic Chemistry*, 2008, 73, 9221-9227.
7. Jumal J., Yamin B. M., Ahmad M., Heng L. Y. Mercury Ion-Selective Electrode With Self-plasticizing Poly(n-buthylacrylate) Membrane Based On 1,2-Bis-(N⁺-benzoylthioureido)cyclohexane As Ionophore. *APCBEE Procedia*, 2012, 3, 116-123.
8. Choi H. S., Suh S. B., Cho S. J., Kim K. S. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 1998, 95, 12094-12099.
9. Ferdani R., Gokel G. W. Ionophores. In: *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry - Two-Volume Set (Print)*, 2004. CRC Press.
10. Buhlmann P., Umezawa Y. Lifetime of Ion-Selective Electrodes Based on Charged Ionophores. *Anal. Chem.*, 2000, 72, 1843-1852.

11. Colozza N., Casanova A., Fernández-Pérez B. M., Crespo G. A., Flores G. A., Kavallieratos K., de Gracia J., Ahlquist M., Cuartero M. Insights into Tripodal Tris(pyrazolyl) Compounds as Ionophores for Potentiometric Ammonium Ion Sensing. *ChemElectroChem*, 2022, 9, e202200716.
12. Săcărescu L., Chibac-Scutaru A. L., Roman G., Săcărescu G., Simionescu M. Selective detection of metal ions, sulfites and glutathione with fluorescent pyrazolines: a review. *Environ Chem Lett.*, 2023, 21, 561–596.
13. Kim H.-S., Kim D.-H., Kim K. S., Choi J.-H., Choi H.-J., Kim S.-H., Shim J. H., Cha G. S., Nam H. Cation selectivity of ionophores based on tripodal thiazole derivatives on benzene scaffold. *Talanta*, 2007, 71, 1986–1992.
14. Singhal D., Singh A. K., Upadhyay A. Highly selective potentiometric and colorimetric determinations of cobalt (II) ion using thiazole based ligands. *Materials Science and Engineering: C*, 2014, 45, 216–224.
15. Kumar P., Sharma H. K., Shalaan K.G. Development of Chromium(III) Selective Potentiometric Sensor by Using Synthesized Triazole Derivative as an Ionophore. *Journal of Chemistry*, 2013, 142752.
16. Zahran E. M., Hua Y., Li Y., Flood A. H., Bachas L. G. Triazolophanes: A New Class of Halide-Selective Ionophores for Potentiometric Sensors. *Analytical Chemistry*, 2010, 82, 368–375.
17. Isildak Ö., Özbek O., Gürdere, M. B. Development of Chromium(III)-selective Potentiometric Sensor by Using Synthesized Pyrazole Derivative as an Ionophore in PVC Matrix and its Applications. *J. Anal. Test.*, 2020, 4, 273–280.
18. Isildak O., Yildiz I., Erenler R., Dag B., Isildak I. Hg(II) Ion-Selective Electrodes with PVC Membranes Based on Bis-1,5-dimethyl-2-phenyl-1,2-dihydro-3H-pyrazol-3-one. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 2022, 95, 353–358.
19. Wang H.-X., Yan Z.-N., Wen X.-L., Kang Y.-X., Zhang S.-Y. A bismuth(III) PVC membrane ion selective electrode based on 5-(3,4,5-

- trimethoxyphenyl)-4-amino-1,2,4-triazole-3-thiol. *Chinese Chemical Letters*, 2015, 26, 1147-1149.
20. Li L., Du P., Zhang Y., Duan Y., Li Y., Qian Y., Zhang P., Guo Q. Deploying hydrogen bond donor/acceptor on arylethynyl scaffold I: PN-heterocycles and urea based cleft ionophores for hydrosulfide/hydrosulfate selective electrodes. *Sensors & Actuators: B. Chemical.*, 2021, 345, 130416.
 21. Suman S., Singh R. Zn(II)-selective poly (vinyl chloride) (PVC) membrane electrode based on Schiff base ligand 2-benzoylpyridine semicarbazone as an ionophore. *J Polym Eng.*, 2020; 40, 842–847.
 22. Abbas M. N., Magar H. S. Highly sensitive and selective solid-contact calcium sensor based on Schiff base of benzil with 3-aminosalicylic acid covalently attached to polyacrylic acid amide for health care. *J Solid State Electrochem.*, 2018, 22, 181–192.
 23. Mohan C., Robinson J., Negi A. Ion-Selective Electrode (ISE) Based on Polyvinyl Chloride Membrane Formed from Heterocyclic Quinazoline Compounds as Ionophore material. *Engineering Proceedings*, 2023, 48, 10.
 24. Gil R. L., Amorim C. G., Montenegro M. S. B. S. M., Araújo A. N. Determination of biogenic amines in tomato by ion-pair chromatography coupled to an amine-selective potentiometric detector. *Electrochimica Acta*, 2021, 378, 138134.
 25. Said N.R., Rezayi M., Narimani L., Manana N. S. A., Alias Y. A novel potentiometric self-plasticizing polypyrrole sensor based on a bidentate bis-NHC ligand for determination of Hg(II) cation. *RSC Adv.*, 2015, 5, 76263.
 26. Said N.R., Rezayi M., Narimani L., Al-Mohammed N. N., Manana N. S. A., Alias Y. A New N-Heterocyclic Carbene Ionophore in Plasticizer-free Polypyrrole Membrane for Determining Ag⁺ in Tap Water. *Electrochimica Acta*, 2016, 197, 10-22.
 27. Singh A. K., Sahani M. K., Bandi K. R., Jain A. K. Electroanalytical studies on Cu (II) ion-selective sensor of coated pyrolytic graphite electrodes based on N₂S₂O₂ and N₂S₂O₃ heterocyclic benzothiazol ligands. *Materials Science and Engineering*, 2014, C 41, 206–216.

28. Şahutoğlu A. K., Kaya I. Synthesis and a new mercury (II) ion sensor application of conductive polymer containing rhodamine B. *Reactive and Functional Polymers*, 2019, 141, 50-57.
29. Sarvestani M. R. J., Ahmadi R. Evaluating the performance of 2,3-dihydro-1H-phenothiazine-4(5aH)-one as an ionophore in construction of a cation selective electrode by density functional theory. *International Journal of New Chemistry*, 2018, 5, 1-10.
30. Kaur S., Kaur J., Sharma J., Kaur I. S-S bridged Schiff bases as versatile ionophores: Synthesis and application for electrochemical sensing of Copper(II) and Mercury(II). *Analytica Chimica Acta*, 2024, 1287, 342122.
31. Mehranfar F., Ghaemi A., Tavakkoli H. Highly selective and sensitive sensor based on 4,13-didecyl-1,7,10,16-tetraoxa-4,13-diazacyclooctadecane as a heterocyclic ionophore. *International Journal of Heterocyclic Chemistry*, 2016, 6, 1-70.
32. Rapi Z., Ozohanics O., Tóth G., Bako P., Hofler L., Nemcsok T., Kanya N., Keglevich G. Syntheses and complexing ability of α -D-glucopyranoside- and α -D-xylofuranoside-based lariat ethers. *J Incl Phenom Macrocycl Chem.*, 2016, 85, 19-32.
33. Guinovart T., Hernández-Alonso D., Adriaenssens L., Blondeau P., Martínez-Belmonte M., Rius F. X., Andrade F. J., Ballester P. Recognition and sensing of creatinine. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, 55, 2435.
34. Moriuchi-Kawakami T., Higashikado A., Hirahara M., Fujimori K., Moriuchi T. Oxovanadium(IV) heteromacrocyclic complexes as ionophores for iodide-selective electrodes. *Chemistry Letters*, 2024, 53, upad058.

Розділ № 6 \ Chapter № 6

**Селен (IV), Телур (IV) галогеніди в синтезі
гетероциклічних сполук**

**ОНИСЬКО Михайло, СЛИВКА Михайло, КУТ Микола,
КОРОЛЬ Наталія, КРИВОВ'ЯЗ Андрій, ЛЕНДЄЛ Василь**
*Ужгородський національний університет, Ужгород, Україна,
mikhajlo.onysko@uzhnu.edu.ua*

Надіслано: 04.11.2024

Прийнято до друку: 29.11.2024, протокол № 3 Вченої Ради ННІХЕ

Розміщено онлайн: 29.11.2024

Ключові слова: селен (IV) галогеніди, телур (IV) галогеніди, електрофільна циклізація, Se-, Te-вмісні гетероцикли.

1. Вступ

Хімія селен-/телур-органічних сполук є предметом постійної уваги дослідників. Серед них селен-/телурвмісні гетероциклічні сполуки вирізняються своїми цінними властивостями та широким застосуванням, що пояснює велику кількість публікацій по методам їх одержання. Пропонований розділ монографії містить аналіз синтетичних можливостей використання селен (IV), телур (IV) галогенідів при одержанні гетероциклічних сполук різної природи. Розглянуто основну методологію взаємодії селен (IV), телур (IV) галогенідів як класичних електрофільних реагентів із ненасиченими похідними гетероциклічних сполук. Методи добування класифіковані по типу реагенту; умови проведення реакцій, регіоселективність процесів та імовірні механізми процесів є також обговорені. Цей огляд узагальнює синтетичні дані по використанню чотирьох-координованих селен/телур галогенідів для одержання гетероциклів за останні 20 років.

2. Історична довідка по використанню галогенідних сполук чотирьохкоординованих атомів селену/телуру в органічному синтезі

2.1. Основні підходи синтезу селен-/телурвмісних гетероциклічних сполук

Хімія селен-/телурорганічних сполук є предметом постійної уваги дослідників в області органічної та фармацевтичної хімії, завдяки їх різноплановій біологічній активності, що підтверджується великою кількістю недавніх дослідницьких статей та оглядів [1-18]. Органічні сполуки селену/телуру відомі вже більше як 180 років, відколи Вохлер в 1840 році повідомив про синтез діалкіл телуридів [19], але інтенсивного розвитку хімія селен-/телурорганічних сполук набула з часу відкриття селену як важливого мікроелементу для людського організму [20].

Причому, бурхливий розвиток хімії селену зумовлював увагу дослідників і до аналогічних органічних сполук телуру, як до потенційних об'єктів, що можуть володіти біологічною активністю. Усе це зумовило розробку ефективних методологій синтезу цих сполук, які періодично узагальнюються оглядами та книгами [21-26]. В цьому контексті привертає увагу використання селен/телур галогенідів в синтезі гетероциклічних сполук, оскільки окрім введення в органічну молекулу атому селену чи телуру, також вводиться атом галогену, що підвищує реакційну здатність цільових продуктів.

Згідно нашим даним, в науковій літературі відсутні аналітичні оглядові статті по використанню тетрагалогенідів селену/телуру для синтезу гетероциклічних сполук, що містять у своєму складі атом селен/телур. Метою цієї монографії є узагальнення експериментальних даних наукових статей й патентів за останні 20 років по використанню селен (IV) / телур (IV) галогенідів в синтезі гетероциклічних сполук. Як правило, в реакціях циклізації зазначені галіди телуру й селену виступають як електрофільні реагенти, рідше – в якості окисників.

2.2. *Сполуки чотирьохкоординованих атомів селену/телуру, що міс-тять галоген*

2.2.1. *Селен (IV) хлорид. [27, 28]*

Селен (IV) хлорид (SeCl_4 , тетрахлорид селену, Selenium Tetrachloride, $M_r = 220.79$) – це яскраво-жовта кристалічна тверда речовина з різким часниковим запахом, яка сублімує при $196\text{ }^\circ\text{C}$. В твердій фазі переважно перебуває в стані $[\text{SeCl}_3]^+ \text{Cl}^-$. В газовій фазі Селен (IV) хлорид повністю дисоціює на Селен (II) хлорид та хлор. Селен (IV) хлорид швидко гідролізує під дією вологи, але є стійким в атмосфері сухого хлору. З безводним алюміній хлоридом утворює сіль типу $[\text{SeCl}_3]^+ [\text{AlCl}_4]^-$.

Селен (IV) хлорид в індивідуальному стані добувають хлоруванням елементного селену чи Селен (II) хлориду при кімнатній температурі.



2.2.2. *Селен (IV) бромід. [29]*

Селен (IV) бромід (SeBr_4 , тетрабромід селену, Selenium Tetrabromide, $M_r = 220.79$) – це темно-червона кристалічна тверда речовина, яка розкладається при $70\text{--}80\text{ }^\circ\text{C}$. Селен (IV) бромід розчинний в карбон дисульфіді, хлороформі, етилброміді, льодяній оцтовій кислоті, ацетонітрилі; сполука є чутлива до вологи і розкладається під дією води.

Селен (IV) бромід в індивідуальному стані добувають бромованням елементного селену в сухому карбон дисульфіді при кімнатній температурі.

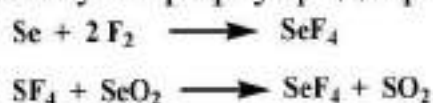


2.2.3. *Селен (IV) флуорид. [30, 31]*

Селен (IV) флуорид (SeF_4 , тетрафлуорид селену, Selenium Tetrafluoride, $M_r = 154.95$) – це безбарвна, димляча на повітрі рідина з

температурою кипіння 101 °С, яка необмежено розчинна в етанолі, діетиловому етері, хлороформі та тетрахлориді карбону. Селен (IV) флуорид бурхливо реагує з водою з утворенням діоксиду селену та плавикової кислоти.

Селен (IV) флуорид в індивідуальному стані добувають флуоруванням елементного селену при кімнатній температурі. Також описаний синтез з використанням більш доступних реагентів, який передбачає фторування діоксиду селену тетрафлуорид сірки.



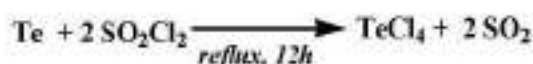
2.2.4. Телур (IV) хлорид. [32-34]

Телур (IV) хлорид (TeCl_4 , тетрахлорид телуру, Tellurium Tetrachloride, $M_r = 269.41$) – це від білого до світло-жовтого кристалічна тверда речовина, з температурою топлення при 224 °С. Телур (IV) хлорид є розчинним в етанолі, толуені, частково розкладається у воді.

Телур (IV) хлорид в індивідуальному стані добувають хлоруванням елементного телуру при нагріванні в запаяній сухій капсулі.



Також телур (IV) хлорид можна отримати з високим виходом шляхом кип'ятіння елементарного телуру в сульфурил хлориді протягом 12 годин.



2.2.5. Телур (IV) бромід. [35, 36]

Телур (IV) бромід (TeBr_4 , тетрабромід телуру, Tellurium Tetrabromide, $M_r = 447.22$) – це жовто-помаранчева кристалічна тверда речовина, з температурою топлення близько 380 °С (розклад). Телур (IV) бромід є розчинним в діетиловому етері, бензені, толуені, ацетонітрилі; вологочутливий, реагує з етанолом та водою. При розчиненні

в бензені, толуені телур (IV) бромід існує як іонний тетрамер: $\text{Te}_4\text{Br}_{16}$. В розчині ацетонітрилу чи інших розчинників з донорними властивостями телур (IV) бромід перебуває в стані іонних комплексів з розчинником:



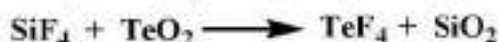
Телур (IV) бромід в індивідуальному стані добувають бромованням елементного телуру в сухій капсулі в інертному середовищі (азот, аргон) чи у вакуумі.



2.2.6. Телур (IV) флуорид. [37]

Телур (IV) флуорид (TeF_4 , тетрафлуорид телуру, Tellurium Tetrafluoride, $M_r = 203.59$) – це біла кристалічна тверда речовина у вигляді голок, з температурою топлення близько 129°C . Телур (IV) флуорид є розчинним в діетиловому етері, бензені, толуені, ацетонітрилі; сильно гігроскопічний, реагує з етанолом та водою. Телур (IV) флуорид є агресивний до скла, кремнію та міді при 200°C ; не реагує з платиною нижче 300°C .

Телур (IV) флуорид в індивідуальному стані добувають реакцією обміну між діоксидом телуру та тетрафлуоридом кремнію в сухій капсулі в інертному середовищі (азот, аргон) чи у вакуумі.



3. Реакції циклізації за участю селен (IV) галогенідів

В цьому розділі буде розглянуто різні галопохідні чотирьохкоординованого селену, дія яких приводить до утворення селенвмісних гетероциклічних сполук. В науковій літературі описано синтетичне використання наступних реагентів: селен (IV) хлорид, селен (IV) бромід. Використання в органічному синтезі селен (IV) флуориду в основному стосується реакції фторування алкільних та ароматичних фрагментів

[38], в той час як дані про застосування селен (IV) флуориду в синтезі гетероциклічних сполук в літературі відсутні.

3.1. Реакції циклізації при дії селен (IV) тетрагалогенідів

Тетрагалогеніди селену давно відомі як неорганічні електрофільні реагенти, але довгий час активно не використовувались в синтетичній органічній хімії, тому що, окрім високої токсичності, вони є вологочувливими, мають неприємний запах і нестабільні при зберіганні [38]. В літературі проаналізовані різної природи електрофільні реагенти, які використовуються для синтезу селенорганічних сполук [39-43], серед яких домінують алкіл-арилзаміщені реагенти чотирьохкоординатного селену.

З часу, коли Мигалина Ю. В. та співробітники повідомили в 1977-1978 роках [44-47] про синтез похідних селенолану, селеноксану, селенотіану та селеназину з використанням тетрагалогенідів селену, отриманого *in situ* в реакційному середовищі, почались різнопланові активні дослідження використання цих реагентів в якості електрофілів та окисників для одержання селенвмісних гетероциклічних сполук [48-52].

Так, згідно класичним канонам перебігу електрофільної гетероциклізації [53-57] вихідними сполуками мають слугувати алкен(-ін)ільні похідні, які містять додатковий нуклеофільний центр. Зручним об'єктом такого роду є ненасичений спирт **3.1**, що одночасно містить спряжені потрійний та подвійний зв'язки [58]. На першій стадії, імовірно, утворюється продукт приєднання тетрахлориду селену до потрійного зв'язку **A**, який при витримуванні в хлороформі, при кімнатній температурі, перетворюється на суміш полізаміщених селенофенів **3.2-3.4** (Рис. 3.1).

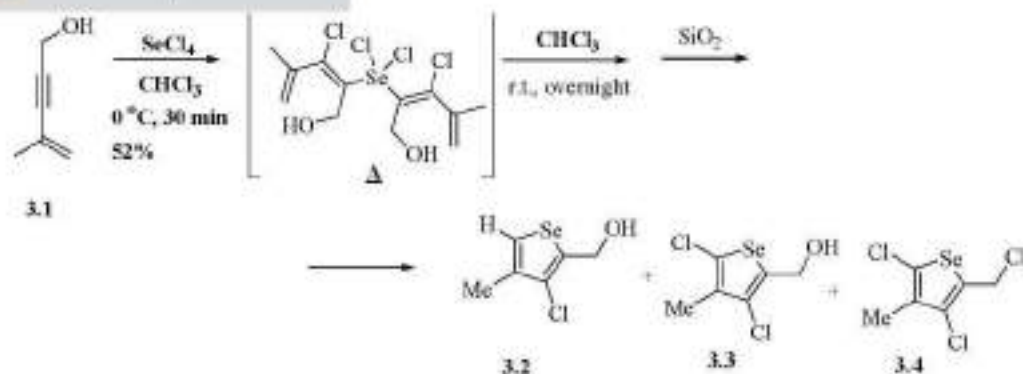


Рис. 3.1. Загальна схема одержання селенофенів **3.2-3.4**.

Ці ж самі автори [58] зазначають, що при заміні подвійного зв'язку на фенільний замісник, при тих самих умовах та дії тетрабромиду селену селективно утворюється бензоселенофен **3.6** (Рис. 3.2).

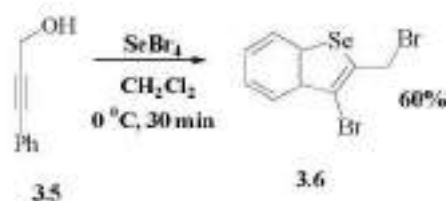


Рис. 3.2. Загальна схема одержання селенофенів **3.6**.

Цікаво відмітити, що заміна фенільного замісника в спирті **3.5** на карбетокси-групу (сполука **3.7**) та природи галогену в електрофільному реагенті (дія тетрахлориду селену) приводить до зміни регіохімії циклізації з утворенням селенвмісного спірогетероциклу **3.8** [59] (Рис. 3.3).

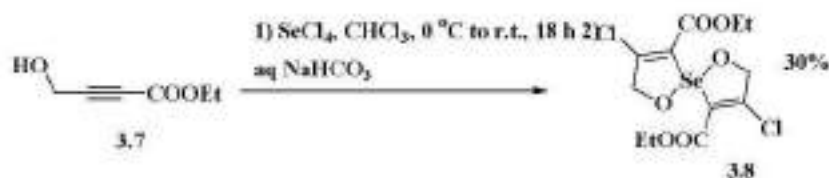


Рис. 3.3. Загальна схема селенхлорування етилового естеру 4-гідрокси-2-бутінової кислоти **3.7**.

Реакцію функціонально заміщених фенілацетиленів **3.9** з тетрабромідом селену було детально вивчено в роботі [60] (Рис. 3.4). Зокрема, була описана різна регіохімія процесу в залежності від розчинника реакції.

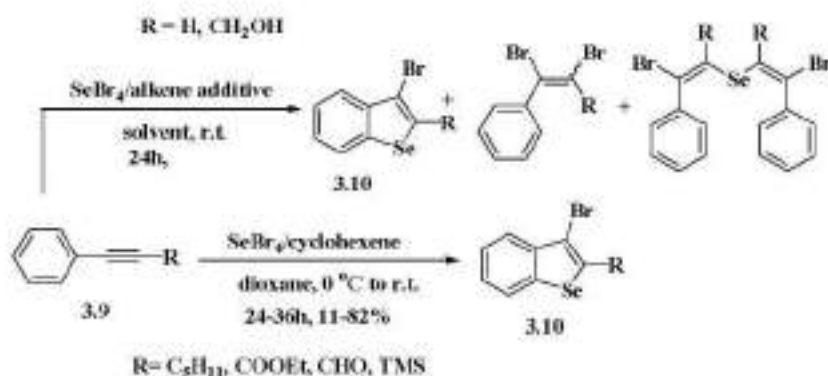


Рис. 3.4. Загальна схема одержання селенофенів **3.10**.

Присутність та природа замісника біля термінального ацетиленового атому карбону, а також умови проведення реакції сильно впливають та регіоселективність халькогенгалогенування.

Взаємодія фенілацетиленів **3.9** з тетрабромідом селену при витриманні, при кімнатній температурі протягом 24 годин, відбувається неселективно з утворенням як продукту циклізації **3.10**, так і продуктів приєднання у випадку **R = CH₂OH, H**, в усіх інших випадках заміщені фенілацетилени **3.9** селективно утворюють бензоселенофени **3.10** [60] (Рис. 3.4).

Утворення лінійних побічних продуктів бромовання та продуктів електрофільного приєднання селен (II) броміду можна пояснити частковим розкладом тетраброміду селену в умовах реакції, що було обговорено в роботах [36, 38, 39].

З іншого боку, природа ароматичного замісника суттєво не впливає на регіоселективність селенбромовання – було виділено бензоселенофени **3.12** як єдиний продукт реакції у випадку селенбромовання ацетиленідів третинних спиртів **3.11** [60] (Рис. 3.5). Цікаво відмітити, що

зазначена селективність зберігається, і утворюються продукти **3.14a** та **3.14b**, при селенбромованні гетерилацетиленідів третинних спиртів **3.13** [59] (Рис. 3.5).

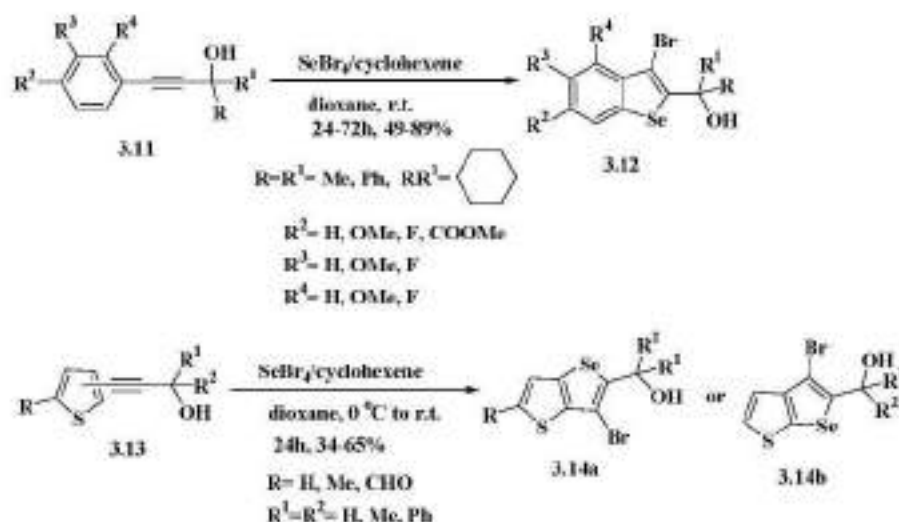


Рис. 3.5. Селенбромовання ацетиленідів третинних спиртів **3.11**, **3.13**.

При заміні ж ароматичного замісника в третинних спиртах **3.11** на аналогічний фрагмент третинного спирту (діол **3.15**) при дії тетрахлориду селену процес гетероциклізації відбувається нерегіоселективно з утворенням двох циклічних сполук **3.16** та **3.17** [59] (Рис. 3.6).

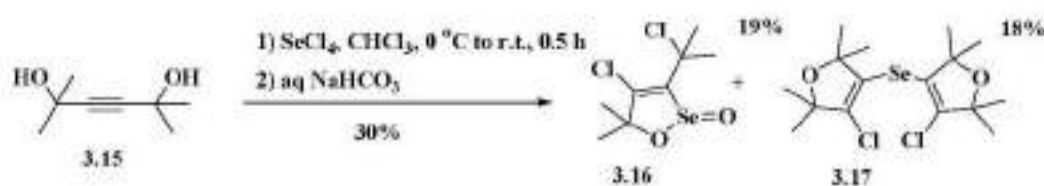


Рис. 3.6. Селенхлорування діолу **3.15**.

Lopes E. F. та співавтори повідомляють про ефективне використання тетрахлориду селену в процесі відновлюваної гетероциклізації на прикладі алілзаміщеного оксиму **3.18** [61] (Рис. 3.7).

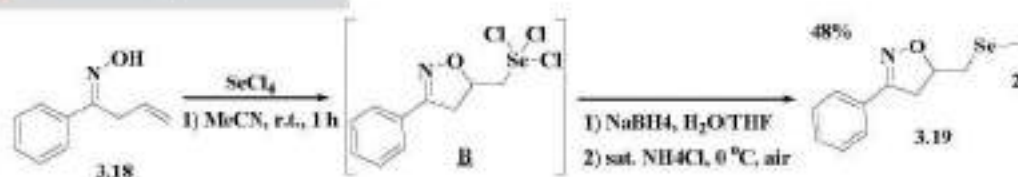


Рис. 3.7. Відновлювана гетероциклізація оксиму **3.18**.

На першій стадії відбувається електрофільна гетероциклізація алілзаміщеного оксиму **3.18**, в середовищі ацетонітрилу при кімнатній температурі. Продукт циклізації **B** без виділення з реакційної суміші при дії тетрагідроборату натрію перетворювали в диселенід **3.19** на наступній стадії [61] (Рис. 3.7).

Тетрагалогеніди селену виявились ефективними циклізуючими реагентами для синтезу поліконденсованих селеновмісних гетероциклів. Як вихідні субстрати було використано ненасичені похідні гетероциклічних сполук. Так, при дії тетрагалогеніду селену на пропаргілзаміщені кумарини **3.20** в діоксані, при кімнатній температурі, реалізується циклізація останніх, яка супроводжується дебромуюванням селену при дії соди з утворенням поліконденсованих кумаринів **3.21** [62, 63] (Рис. 3.8).

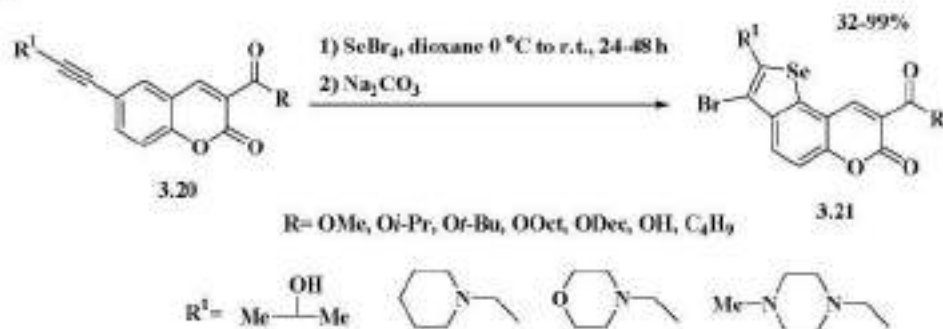


Рис. 3.8. Загальна схема з утворення поліконденсованих кумаринів **3.21**.

Також аналогічна регіохімія селенбромуювання спостерігається і для ізомерних ацетиленідних похідних кумарину **3.22**, **3.24** [64] (Рис. 3.9).

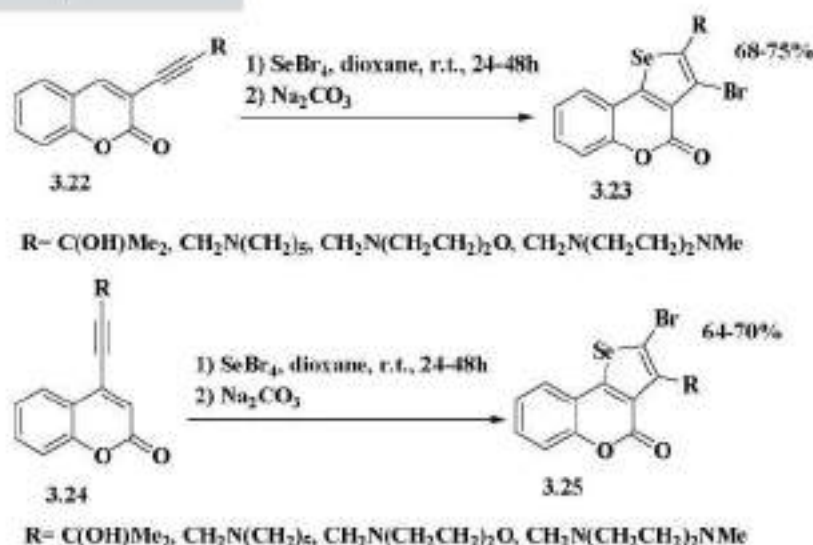


Рис. 3.9. Загальна схема селенбромовання кумаринів 3.22, 3.24.

В літературі описане ґрунтовне дослідження взаємодії тетраброміду селену з термінально арил/гетарилдизаміщеними ацетиленами [65] (Рис. 3.10). Електрофільний реагент в циклогексені прикапували до вихідного ненасиченого субстрату 3.26 при кімнатній температурі і реакційну суміш перемішували протягом 1-3 доби. Відмічено, що при заміні фенільного замісника на акленільний (дизаміщений ацетиленід 3.28) – час реакції скорочується до однієї години [65] (Рис. 3.10).

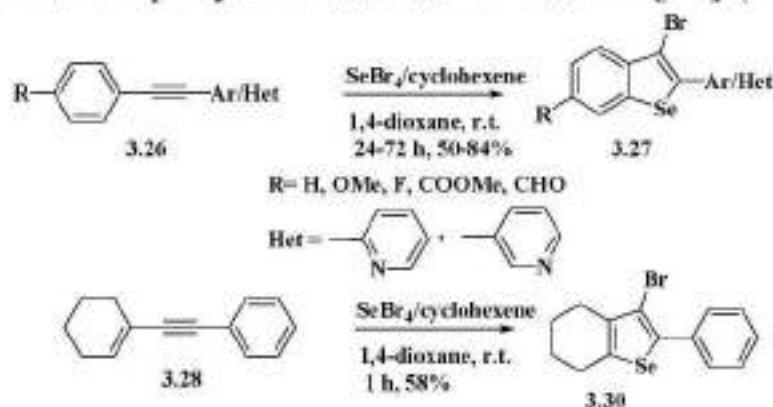


Рис. 3.10. Загальна схема селенбромовання ацетиленідів 3.26, 3.28.

Також відмічено, що селенбромовання тіофенацетиленідів відбувається подібно з регіоселективним утворенням тіноселенофенів 3.32, 3.34 [65] (Рис. 3.11), незалежно від положення ацетиленового фрагменту в тіофеновому циклі вихідних сполук 3.31, 3.33 відповідно.

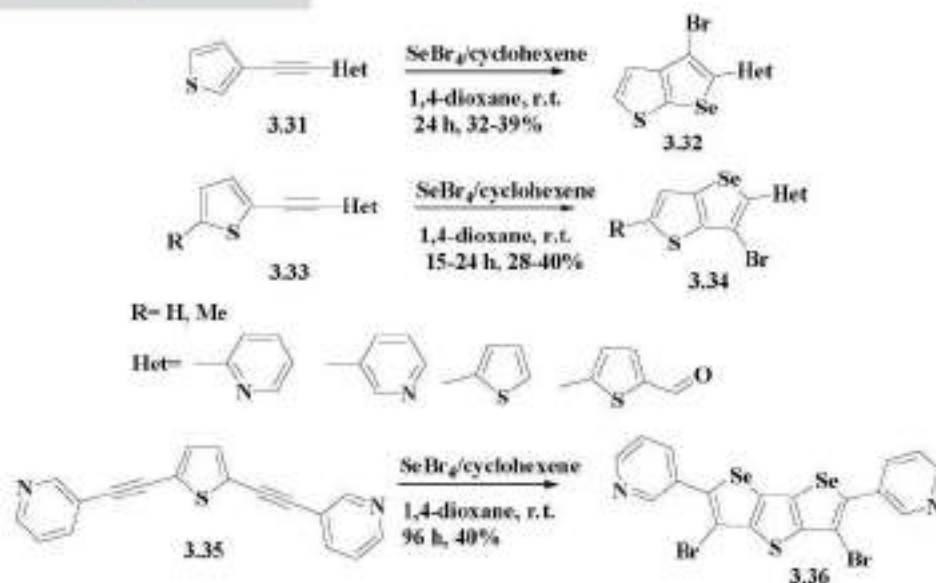


Рис. 3.11. Загальна схема синтезу тієноселенофенів **3.32**, **3.34**, **3.36**.

Цікаво відзначити, що при використанні в якості вихідної речовини 2,5-діацетиленіду тіофену **3.35** та збільшенні часу реакції до 4 діб, дія тетра-броміду селену приводить до формування трициклічної поліконденсованої системи **3.36** [65] (Рис. 3.11).

Аналогічну регіохімію циклізації відмічено при дії тетраброміду селену на ацетиленідні похідні хінолінів **3.37**, **3.39** [66] (Рис. 3.12).

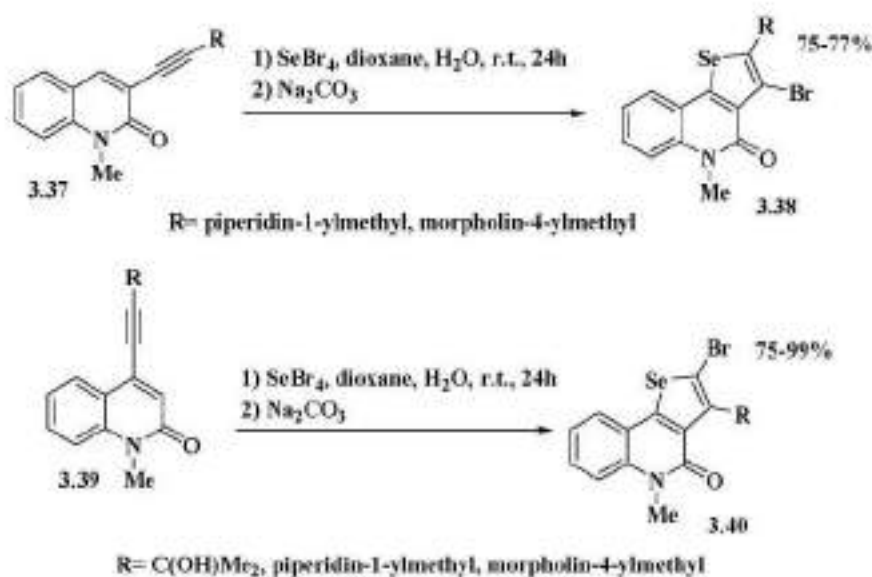


Рис. 3.12. Загальна схема селенбромовування хінолінів **3.37**, **3.39**.

Відмічено, що положення ацетиленідного фрагменту в хіноліновому циклі не впливає ні на регіохімію процесу, ні на вихід конденсованих продуктів реакції [66] (Рис. 3.12).

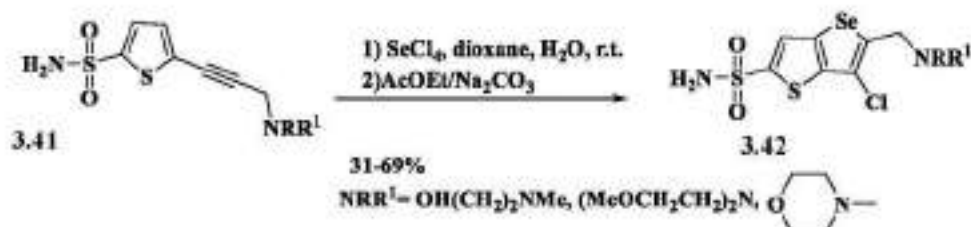


Рис. 3.13. Загальна схема селенхлорування тіофенів **3.41**.

У випадку селенхлорування сульфамідів **3.41** в діоксані, при кімнатній температурі, з наступною обробкою продуктів циклізації содою вдалось отримати аналогічні за будовою продукти циклізації **3.42** [67] (Рис. 3.13).

В цей же час, у випадку селенгалогенування ацетиленідів заміщених піридинів, імідазолів чи тіазолів, при кімнатній температурі, у водному діоксані протягом 1-3 діб, було відмічено зміну регіонаправленості циклізації з утворенням конденсованих гетероциклічних продуктів **3.44**, **3.45** та **3.47** [68, 69] (Рис. 3.14).

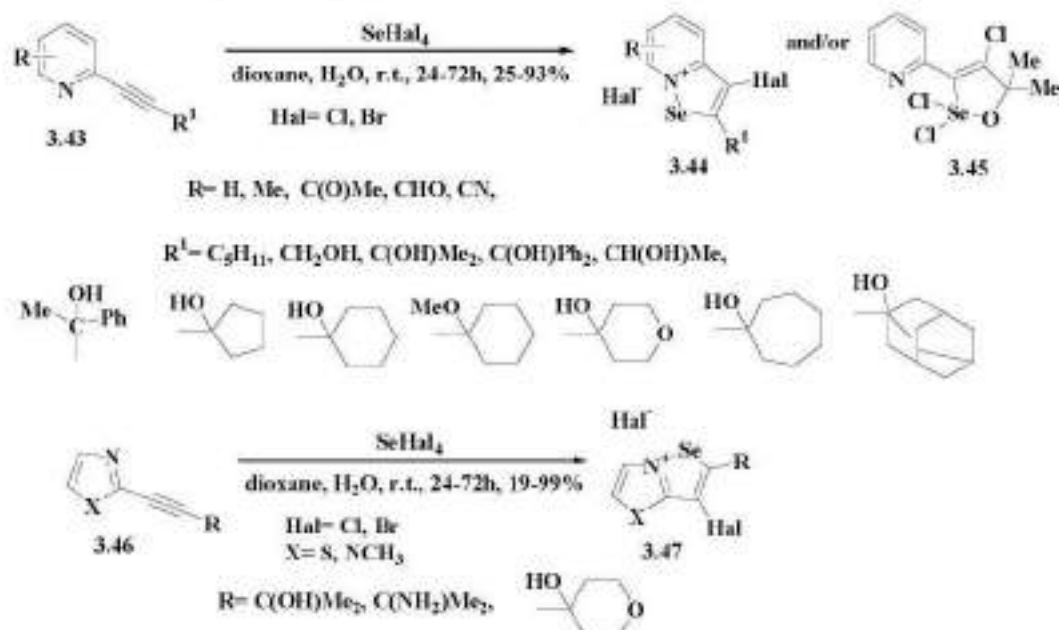


Рис. 3.14. Загальна схема селенгалогенування ацетиленідів **3.43**, **3.46**.

Так, автори [68, 69] відмічають, що утворення циклічних конденсованих продуктів відбувається не за участі активованого ароматичного ядра [59, 60, 62-67], а внаслідок електрофільної атаки на нуклеофільний центр, який локалізований на гетероатомі (атом Нітрогену) з утворенням аддукту **D**, дегалогенуванням якого при дії соди отримували цільові продукти **3.44**, **3.45** та **3.47**. Тобто, утворення конденсованих селенвмісних продуктів циклізації **3.44**, **3.45** та **3.47** відбувається згідно класичного механізму електрофільної гетероциклізації [54] (Рис. 3.15 – на прикладі утворення сполуки **3.44**).

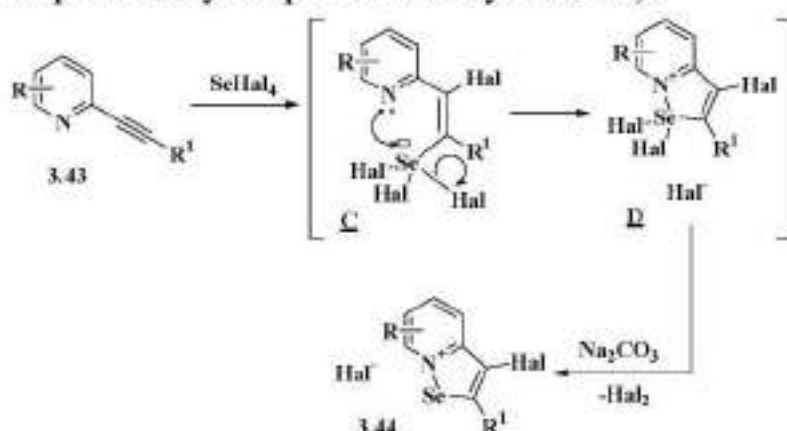


Рис. 3.15. Механізм селенгалогенування ацетиленідів **3.43**, **3.46**.

Аналогічний механізм циклізації із залученням внутрішнього нуклеофільного центру на гетероатомі було використано для пояснення утворення ряду конденсованих продуктів за участю азолів й діазинів. Так, при дії тетрагалогенідів селену на металітїотриазол **3.48** в оцтовій кислоті, при кімнатній температурі, з помірними виходами вдалося виділити конденсовані тіазолінотриазолій галогеніди **3.49** [70, 71] (Рис. 3.16).

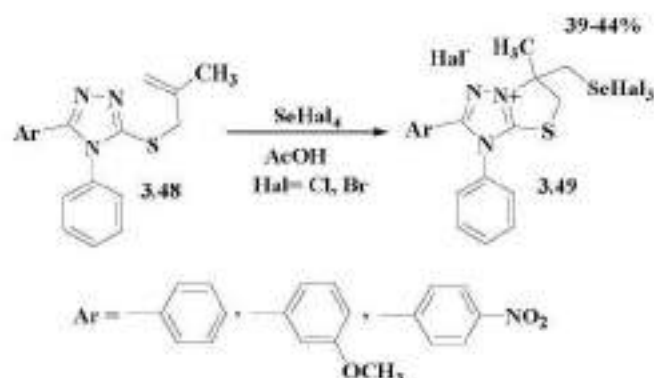


Рис. 3.16. Загальна схема селенгалогенування металіттріотриазолу **3.48**.

Реакція, імовірно, відбувається через стадію утворення σ -комплексу **E**, позитивний центр якого на наступній стадії атакує нуклеофільний центр на атомі Нітрогену триазольного циклу (Рис. 3.17).

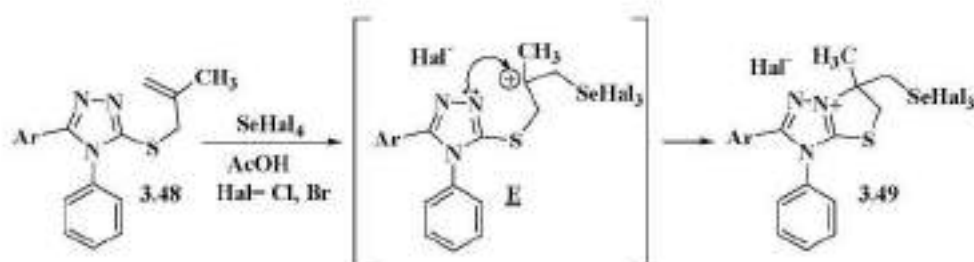


Рис. 3.17. Механізм селенгалогенування металіттріотриазолу **3.48**.

Цікаво відзначити, що проведення селенгалогенування в ідентичних умовах з використанням в якості вихідного субстрату циннамільного тіо-естеру 4,5-дизаміщеного 1,2,4-триазолу **3.50** не призводить до очікуваного продукту електрофільної гетероциклізації – натомість утворюються молекулярні комплекси **3.51** [70] (Рис. 3.18). Тобто, природа ненасиченого фрагменту, а саме, введення термінального замісника, суттєво впливає на регіохімію селенгалогенування ненасичених тіоестерів 1,2,4-триазолів.

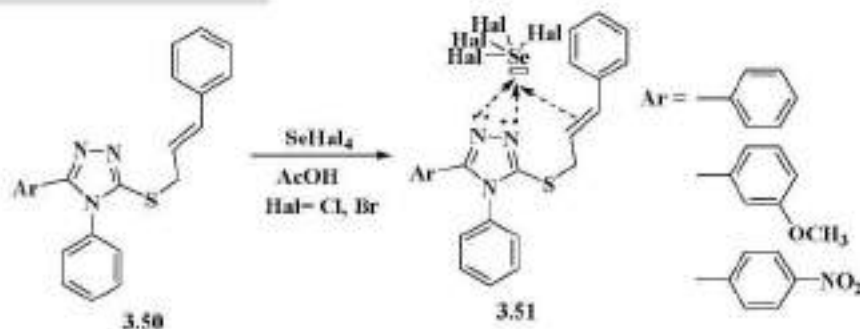


Рис. 3.18. Селенгалогенування циннамілтіотриазолу **3.50**.

В цей же час, проведення селенбромування циннамільного тіоетеру каптаксу **3.52** в хлороформі з використанням методики генерування електрофілу безпосередньо в реакційній суміші (дія розчину діоксиду селену в надлишку гідрогенбромідної кислоти) приводить до утворення суміші ізомерних продуктів гетероциклізації **3.53** та **3.54** [72] (Рис. 3.19). Синтез проводили при кімнатній температурі протягом 24 годин при постійному перемішуванні реакційної суміші.

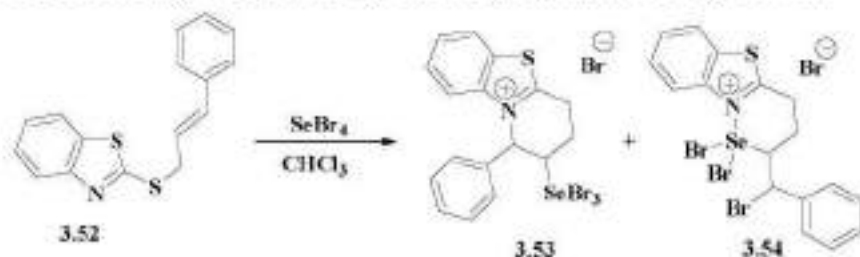


Рис. 3.19. Селенгалогенування циннамільного тіоетеру каптаксу **3.52**.

Селективне анелювання тіазольного кільця було відмічено при селенгалогенуванні N-алкеніл хіназолінів **3.55** розчином селен діоксиду в надлишку відповідної галогеноводневої кислоти при кімнатній температурі в середовищі хлороформу [73-75] (Рис. 3.20). Цільові поліконденсовані гетероцикли отримували з виходами від 63 до 83%. Автори зазначають [76], що отримані поліциклічні селенвмісні тіазолохіназоліни **3.56** володіють високою протимікробною й фунгіцидною активністю.

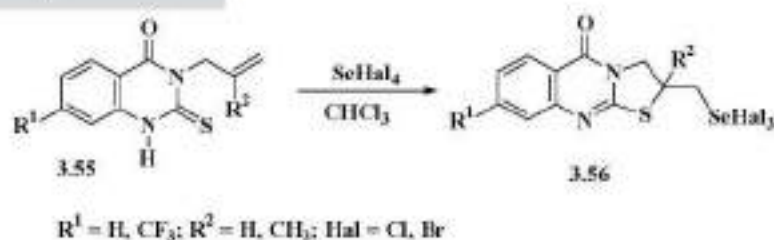


Рис. 3.20. Селенгалогенування 3-аліл\металіл заміщених хіназолінів **3.55**.

Було також відмічено, що введення додаткового ненасиченого замісника по екзоциклічному атому Сульфуру (сполука **3.57**) приводить до зміни регіохімії процесу селенбромовування [77] (Рис. 3.21) – відбувається утворення ізомерних ангулярних тіазолохіназолінів **3.58** з високим виходом. Реакцію проводили в середовищі хлороформу при кімнатній температурі.

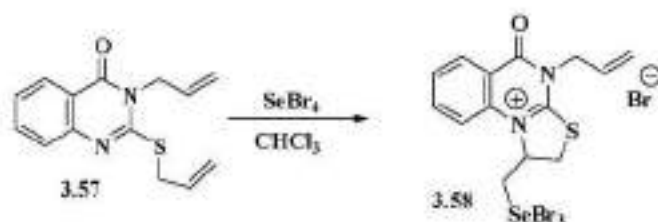


Рис. 3.21. Селективне селенгалогенування діалілзаміщених похідних хіназолінів **3.57**.

Було зазначено, що надлишок тетраброміду селену не впливає на напрямок електрофільної гетероциклізації – ненасичений замісник в третьому положенні хіназолінового циклу в реакцію не вступає.

4. Реакції циклізації за участю телур (IV) галогенідів

В цьому розділі буде розглянуто різні галопохідні чотирьохкоординованого телуру, дія яких приводить до утворення телурвмісних гетероциклічних сполук. В науковій літературі описано синтетичне використання наступних реагентів: телур (IV) хлорид, телур (IV) бромід. Використання в органічному синтезі телур (IV) флуориду в основному

стосується реакції фторування алкільних та ароматичних фрагментів [38], в той час як дані про застосування телур (IV) флуориду в синтезі гетероциклічних сполук в літературі відсутні.

4.1. Реакції циклізації при дії телур (IV) тетрагалогенідів

Тетрагалогеніди телуру давно відомі як неорганічні електрофільні реагенти, але довгий час активно не використовувались в синтетичній органічній хімії, тому що, окрім високої токсичності, вони є вологочувливими і нестійкими при зберіганні. В літературі проаналізовані різної природи електрофільні реагенти, які використовуються для синтезу телурорганічних сполук [33, 38, 39, 42, 43, 78, 79], серед яких домінують телургалогенування ароматичного \ гетероароматичного кільця. Синтез телурвмісних гетероциклічних сполук ґрунтовно проаналізований в огляді [80], але використання тетрагалогенідів телуру в цій праці наведено фрагментарно. Використання телур (IV) галогенідів можна знайти як окремі приклади в оглядах по електрофільній циклізації [54, 81], але систематизована інформація по реакціях тетрагалогенідів телуру в літературі відсутня.

Одними з перших робіт по використанню тетрагалогенідів телуру в синтезі гетероциклічних сполук була серія праць вчених Ужгородського університету, в яких описувались приклади використання суміші діоксиду телуру й надлишку гідрогенгалогенідної кислоти як джерела тетрагалогенідів телуру для електрофільної гетероциклізації олефіну **4.1** [49, 51, 52, 82].

Пізніше, структуру подібних продуктів циклізації однозначно підтвердили Laitalainen та колеги [83] за допомогою рентгеноструктурного аналізу на прикладі дії тетрахлориду телуру на діаліловий етер (Рис. 4.1). Автори пояснюють утворення циклічного продукту **4.2** через синхронне приєднання тетрагалогеніду телуру одразу до двох алкенільних замісників, причому, як проміжний продукт – пропонують молекулярний комплекс **Е**.

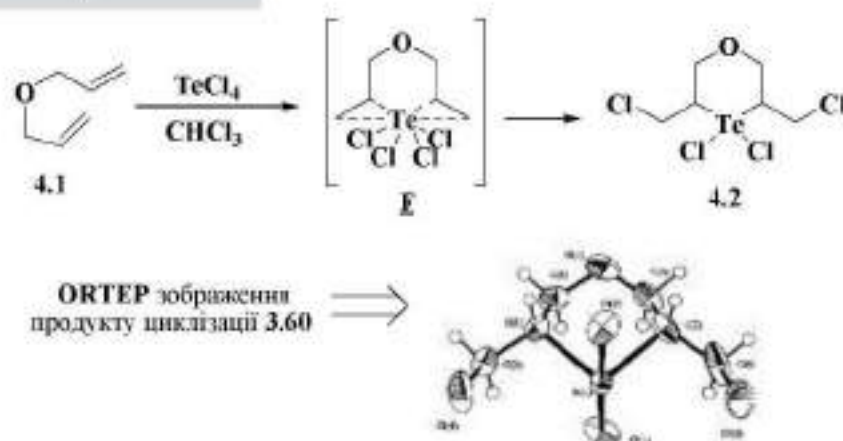


Рис. 4.1. Селективне телурхлорування діалілового етеру **4.1**.

Показано, що дія тетрагалогенідів телуру на ацетиленід **4.3** в хлороформі чи тетрахлорметані, при кімнатній температурі, приводить до селективного утворення з помірним виходом продукту циклізації **4.4** [84] (Рис. 4.2).

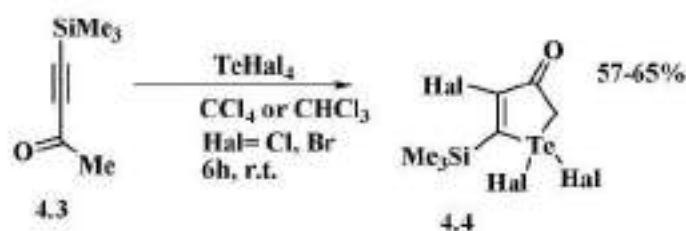


Рис. 4.2. Селективне телургалогенування ацетиленіду **4.3**.

Іншу регіохімію циклізації демонструють ароматично заміщені ацетиленіди, які містять *орто*-меркаптометильну-групу. Так, 2-ох кратний надлишок сполуки **4.5** при дії тетрахлориду телуру в середовищі дихлоретану, при помірному нагріванні, перетворюються в *біс*-бензотієнілдихлортелурид **G**, який в реакційній суміші було оброблено водним розчином натрій тіосульфату, що приводило до утворення цільового телурзаміщеного *біс*-бензотіофену **4.6** [85] (Рис. 4.3).

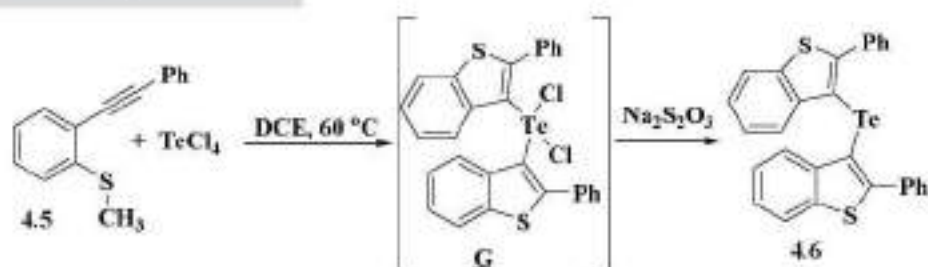


Рис. 4.3. Загальна схема синтезу *bis*-бензотієнілтелуриду **4.6**.

Зазначається, що у випадку використання в якості вихідної речовини симетричного *bis*-(*ortho*-меркаптометилфеніл)-діацетиленіду **4.7**, за тих самих умов, при дії тетрахлориду телуру одержується лінійна конденсована пентациклічна система, в якій два фрагменти бензотіофену симетрично конденсовані з телурофеновим циклом – сполуку **4.8** [85] (Рис. 4.4).

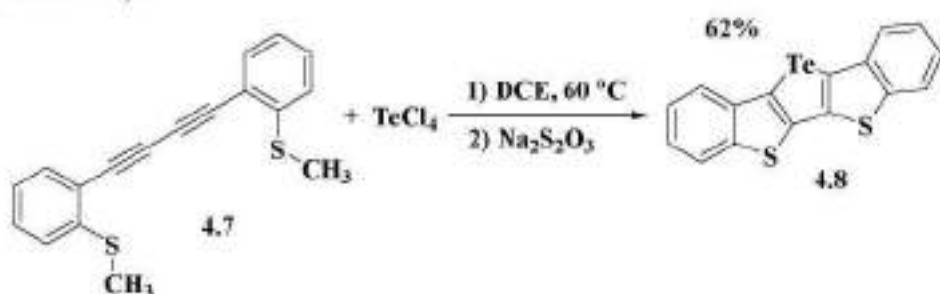


Рис. 4.4. Загальна схема селенхлорування діацетиленіду **4.7**.

Утворення класичного продукту електрофільної гетероциклізації за участю нуклеофільного центру на атомі Оксигену описане при дії тетрахлориду телуру в ацетонітрилі, при кімнатній температурі, на оксим **4.9** [61] (Рис. 4.5). На наступній стадії продукт циклізації **Н**, без попереднього виділення, відновленням натрій гідрогенборатом було перетворено на стійкий дителурид **4.10**. Цільові продукти були виділені насиченням реакційної суміші хлоридом амонію при 0 °С.

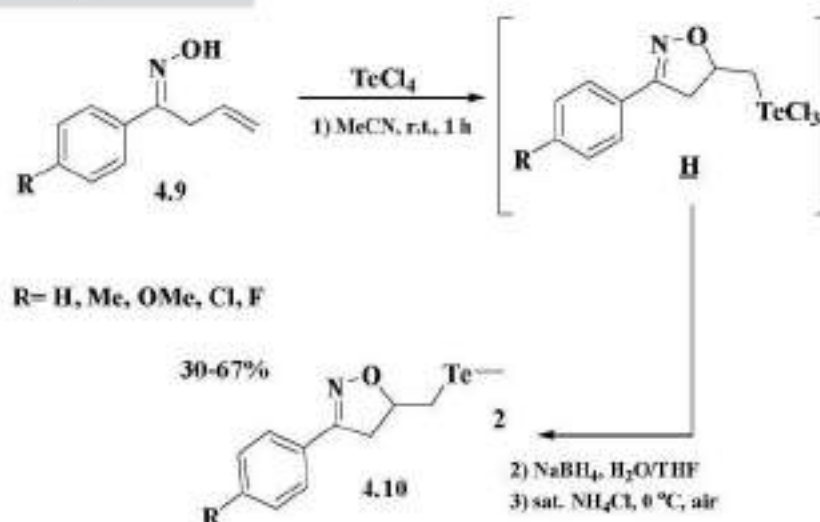


Рис. 4.5. Селективне телурхлорування оксиму **4.9**.

Цікавий альтернативний шлях циклізації подібних похідних кетонів було запропоновано японськими вченими Окіта та колегами [86]. Як вихідний субстрат було використано гідрозони **4.11**, які не містять алкенільний фрагмент (Рис. 4.6). В результаті з помірними виходами було отримано продукти окиснювальної гетероциклізації – діарилзаміщені телурофени **4.12**. Автори також стверджують, що методику успішно було адаптовано і для гетерилзаміщених гідрозонів **4.11** [86].

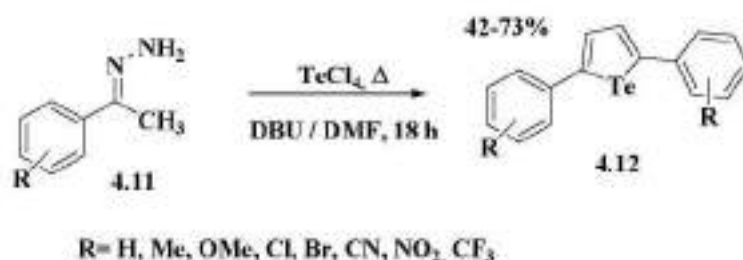


Рис. 4.6. Загальна схема синтезу телурофенів **4.12**.

Було запропоновано механізм вищеописаного процесу циклізації гідрозону **4.13** (Рис. 4.7).

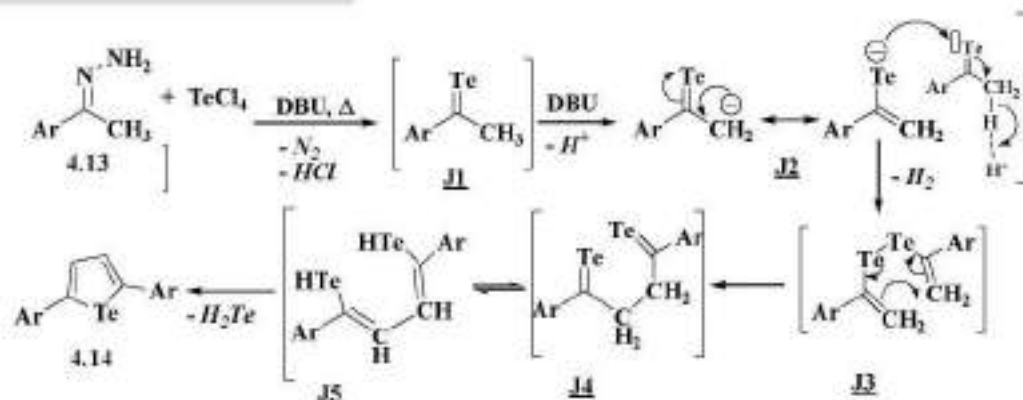


Рис. 4.7. Механізм утворення телурофенів 4.14.

На першій стадії відбувається відновлення тетрахлориду телуру з утворенням телуриду **J1**, який на другій стадії зазнає депротонування по метильній групі під дією **DBU** з утворенням аніону **J2**, який димеризується з ще однією молекулою телуриду **J1**, утворюючи дителурид **J3**; останній, шляхом ізомеризації з наступним прототропним перегрупуванням, утворює аддукти **J4**, **J5**, які після елімінування гідрогентелуриду утворюють цільовий телурофен **4.14** (Рис. 4.7).

Селективне анелювання тіазольного кільця було відмічено при телургалогенуванні N-алкеніл хіназолінів **4.15** розчином діоксиду телуру в надлишку відповідної галогеноводневої кислоти в середовищі оцтової кислоти [73-75, 87] (Рис. 4.8). Відмічено, що регіонаправленість телургалогенування є аналогічною до селенгалогенування (Рис. 3.20). Цілкові поліконденсовані гетероцикли отримували з виходами від 63 до 83%.

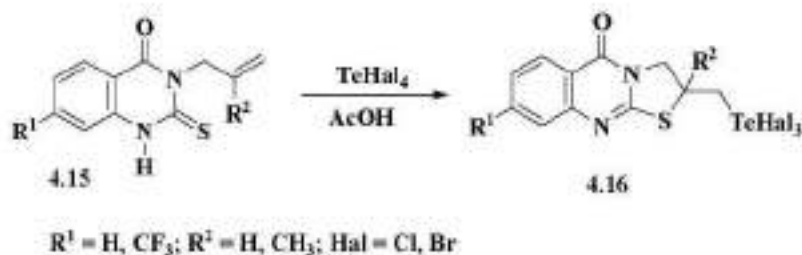


Рис. 4.8. Телургалогенування 3-аліл'металіт заміщених хіназолінів 4.15.

Автори також зазначають [76], що отримані поліциклічні телурвмісні тіазолохіназоліни **4.16** (Рис. 4.8) володіють високою протимікробною й фунгіцидною активністю.

Було також відмічено, що введення додаткового ненасиченого замісника по екзоциклічному атому Сульфуру (сполука **4.17**) аналогічно до селенгалогенування (Рис. 4.9) також приводить до зміни регіохімії процесу телургалогенування [77] (Рис. 4.9) – відбувається утворення ізомерних ангулярних телурвмісних тіазолохіназолінів **4.18** з високим виходом. Реакцію проводили в середовищі оцтової кислоти протягом 14 годин.

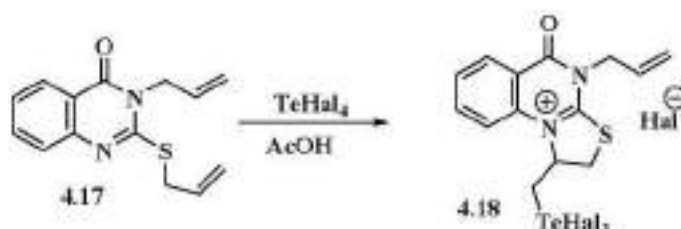


Рис. 4.9. Селективне телургалогенування діалілзаміщених похідних хіназолінів **4.17**.

Було зазначено, що надлишок тетрагалогенідів телуру не впливає на напрямок електрофільної гетероциклізації – ненасичений замісник в третьому положенні хіназолінового циклу в реакцію не вступає.

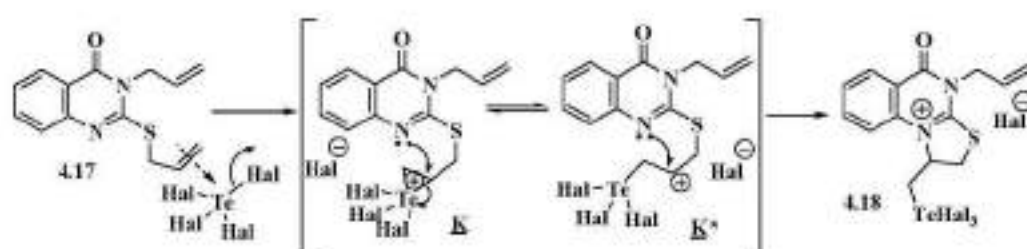


Рис. 4.10. Механізм телургалогенування хіназолінів **4.17**.

Авторами [77] запропоновано механізм електрофільної галотелурциклізації (Рис. 4.10), який включає класичну стадію утворення π -комплексу між тіоаліловим фрагментом сполуки **4.17** та тетрагалогенідом телуру, що на наступній стадії перетворюється на σ -комплекс $\underline{K}$, $\underline{K^*}$, які в свою чергу стабілізуються з утворенням цільових солей **4.18**.

Схожу регіохімію електрофільної циклізації демонструють тіопропаргільні аналоги **4.19** [88] (Рис. 4.11). Реакцію проводили дією еквімолярної кількості діоксиду телуру в 6-кратному надлишку.

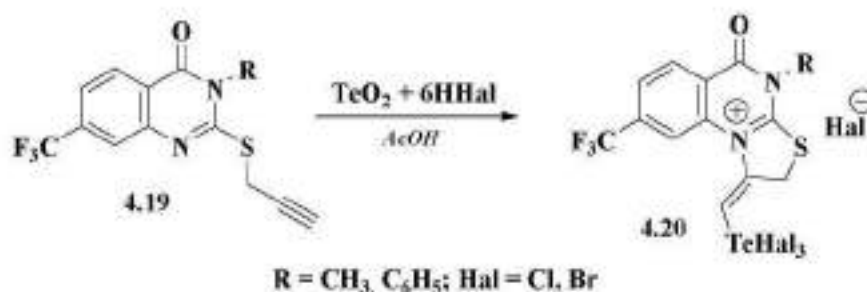


Рис. 4.11. Схема телургалогенування пропаргілтїохіназолінів **4.19**.

Кардинальну зміну регіонаправленості телургалогенування було відмічено при введенні метильного замісника в дипропенілхіназоліни **4.21** (Рис. 4.12). Так, при використанні як вихідної сполуки 2-металітїо-3-аліл-4-оксохіназоліну **3.75** було відмічено утворення молекулярних комплексів **4.22** (Рис. 4.12) [89].

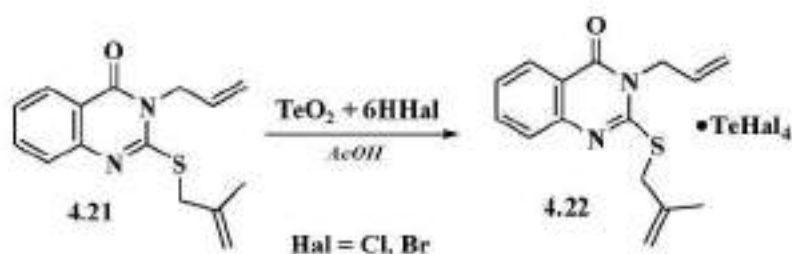


Рис. 4.12. Загальна схема утворення молекулярних комплексів **4.22**.

Подібний процес комплексоутворення було зафіксовано також при телургалогенуванні 4-алілокси-тієно[2,3-d]піримідинів **4.23** (Рис. 4.13) [90]. Реакцію проводили при кімнатній температурі в льодяній оцтовій кислоті з використанням суміші діоксиду телуру й 6-кратного надлишку гідроенгалогенідної кислоти – в результаті було отримано аддукти **4.24**.



Рис. 4.13. Загальна схема утворення молекулярних комплексів **3.78**.

Дія розчину діоксиду телуру в надлишку гідрогенгалогенідної кислоти було досліджено на ненасичених похідних симетричних триазолів. Так, при використанні як вихідних сполук металілових тіоестерів **4.25** було відмічено аналогічну до селенгалогенування (Рис. 4.14) циклізацію з анелюванням п'ятичленного циклу та введенням телуртригалогенідного замісника в цільові продукти **4.26** [70, 71] (Рис. 4.14).

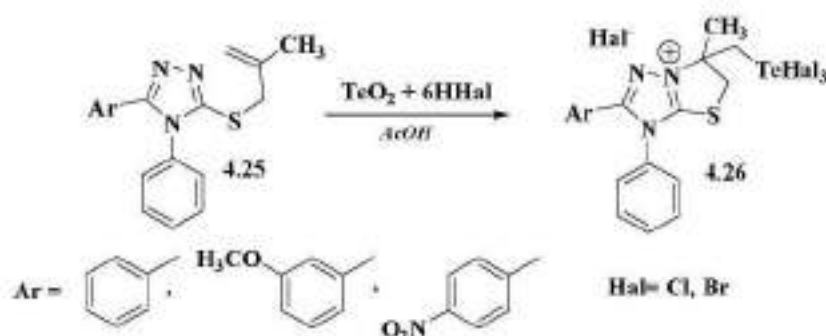


Рис. 4.14. Загальна схема телургалогенування металітїотриазолів **4.25**.

Також було досліджено взаємодію пропаргілових тіоестерів **4.27** з тетрагалогенідами телуру [91] (Рис. 4.15) у льодяній оцтовій кислоті при кімнатній температурі, яка аналогічна циклізації пропенільних похідних [70, 71] (Рис. 4.15) і приводить до регіоселективного анелювання тіазольного циклу та утворення солей **4.28**.

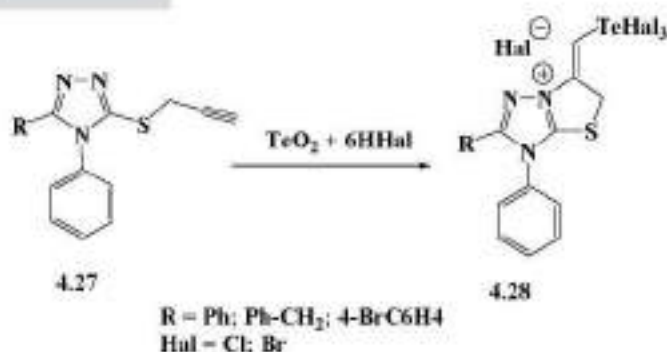


Рис. 4.15. Загальна схема телургалогенування пропаргілтїотриазолів **3.80**.

Було досліджено взаємодію 4-аліл-1,2,4-триазолів-3-тіонів **4.29** з тетрагалогенідами телуру [92] (Рис. 4.16) у льодяній оцтовій кислоті при кімнатній температурі, яка аналогічно циклізації алкенільних й пропаргільних тіоестерів **4.25**, **4.26** [70, 71, 91] (Рис. 4.14, 4.15) приводить до регіоселективного анелювання тіазольного циклу та утворення ангулярних тіазолотриазолів **4.30**.

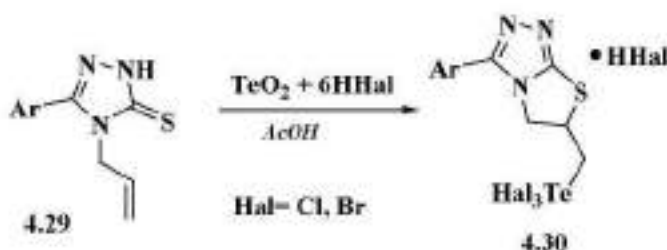


Рис. 4.16. Схема телургалогенування 4-аліл-1,2,4-триазол-3-тіонів **4.29**.

Авторами [91, 92] було відмічено високу фунгіцидну й бактерицидну активність синтезованих телурвмісних гетероциклів **4.28**, **4.30**.

При дослідженні умов перебігу телургалогенування елкенільних тіоестерів триазолів було відмічено критичний вплив природи замісника біля подвійного зв'язку на перебіг реакції.

Так, при введенні об'ємного фенільного замісника біля термінального sp^2 -гібризованого атому Карбону електрофільна внутрішньо-

молекулярна циклізація не відбувається при дії тетрагалогенідів селену й телуру – утворюються комплекси циннамільових тіоестерів **4.31** [70] (Рис. 4.17), аналогічно до селенгалогенування (Рис. 3.18).

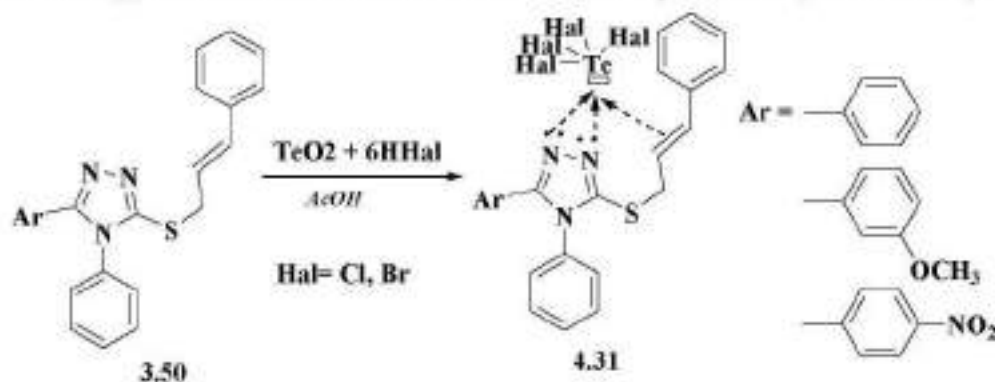


Рис. 4.17. Схема телургалогенування циннамільтіотриазолу **3.50**.

Несподіваний перебіг телургалогенування було виявлено при реакції термінальних алкенільних й алкінільних замішених піразолів **4.32** [93, 94] (Рис. 4.18) з розчином діоксиду телуру в надлишку гідрогенгалогенідних кислот.

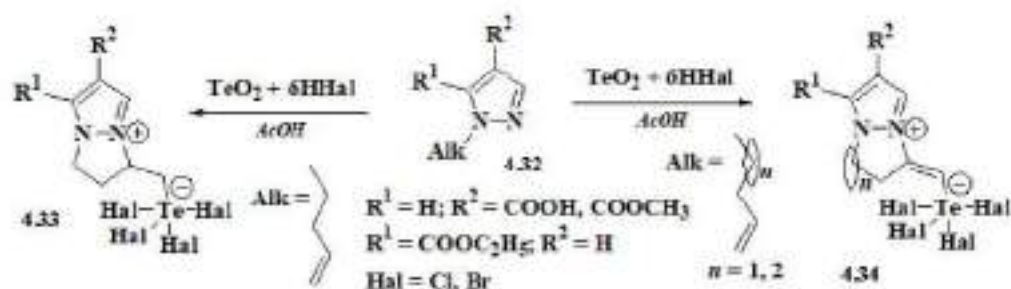


Рис. 4.18. Схема утворення внутрішніх солей **4.33**, **4.34**.

Синтез проводили при кімнатній температурі в середовищі оцтової кислоти при постійному перемішуванні. В результаті автори отримали з помірними виходами цільові продукти електрофільної гетероциклізації у вигляді внутрішніх солей **4.33**, **4.34** [93, 94] (Рис. 4.18), будову яких було підтверджено комплексом спектральних методів в поєднанні з рентгеноструктурним аналізом монокристалів.

Більш детальні дослідження телургалогенування за участі діоксиду

телуру та надлишку гідрогенгалогенідної кислоти встановили, що в рівноважній суміші (Рис. 4.19) при високих значеннях рН середовища може перебувати не лише тетрагалогенід телуру (діючий електрофіл), але й гексагалотелуридна кислота, яка є сильною кислотою і здатна протонувати гетероатоми в гетероциклічних сполуках, зокрема, в 1,2,4-триазолах.

Гіпотезу було успішно перевірено на прикладі синтезу триазоловмісних гексабромтелуридів **4.36** при телургалогенуванні триазолів **4.35** розчином діоксиду телуру в 1М розчині гідрогенбромідної кислоти [95-98] (Рис. 4.19). Для усіх триазолів **4.35** при взаємодії їх із гексабромтелуридною кислотою вдалося отримати кристалічні солі **4.36**, які є придатними для РСД. Аналіз даних рентгеноструктурного дослідження вказує на утворення солей **4.36** (Рис. 4.36) за рахунок протонування атома Нітрогену в першому положенні триазольного циклу.

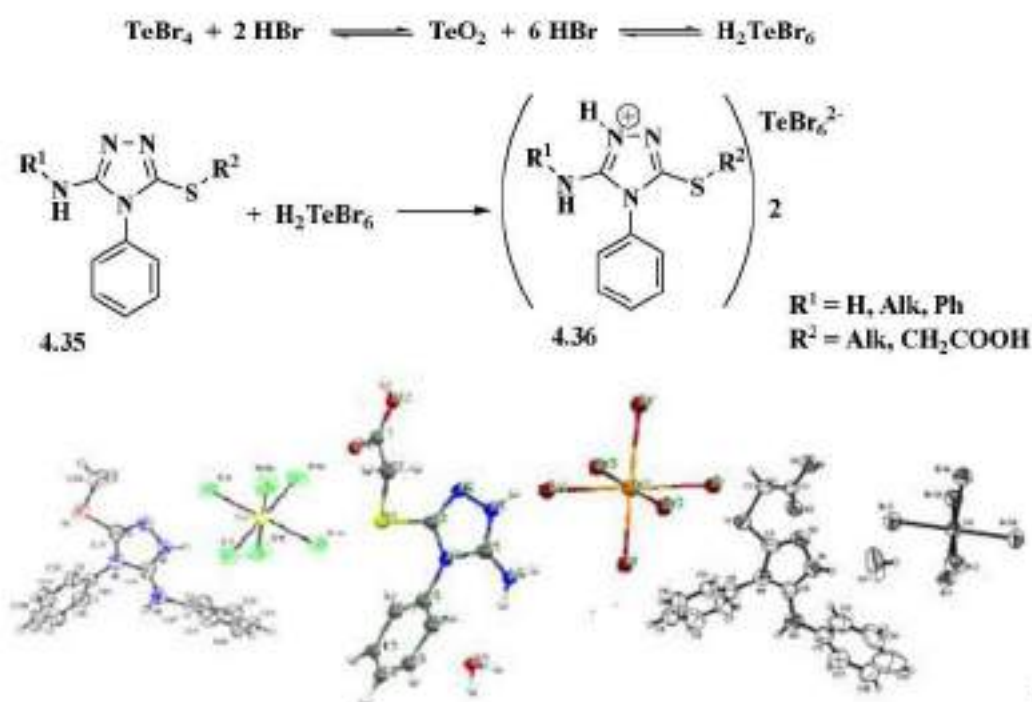


Рис. 4.19.

Схема утворення триазолій гексабромтелуридів **4.36**.

Також було відмічено, що при використанні як вихідних сполук алкенільних тіоестерів 1,2,4-триазолів **4.37** в зазначених вище умовах (високе значення рН) відбувається протон-індукована електрофільна гетероциклізація за участю гексабромтелуридної кислоти, яка утворюється безпосередньо в рівноважній реакційній суміші при змішуванні діоксиду телуру з 1М розчином гідрогенбромідної кислоти [99, 100] (Рис. 4.20). Структуру утворених солей **4.38** було підтверджено комплексом спектральних методів та даними рентгеноструктурного аналізу.

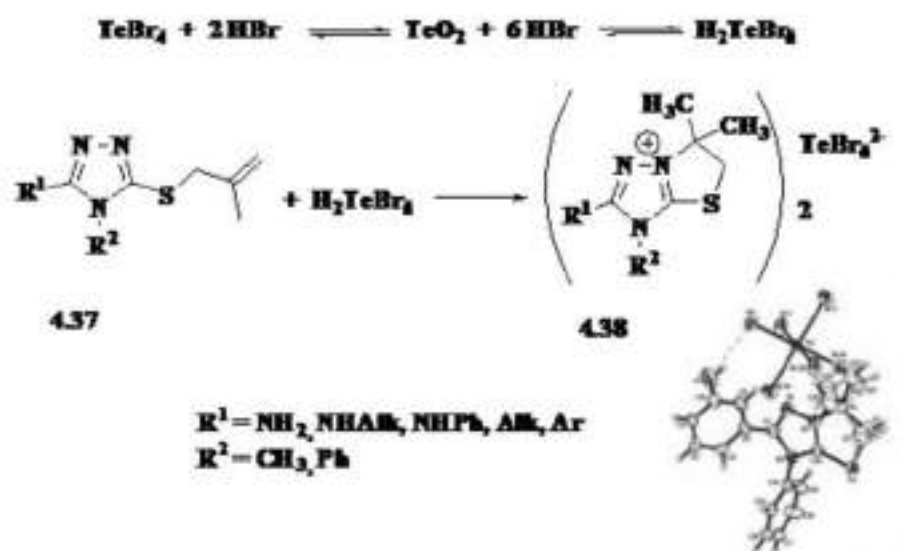


Рис. 4.20. Схема телургалогенування металілових тіоестерів **4.37**.

Авторами відмічено [96-100], що отримані сполуки **4.36**, **4.38** є структурними аналогами гібридних перовскітних матеріалів і є перспективні для вивчення їх оптичних й електричних властивостей з метою створення ефективних перетворювачів енергії.

Acknowledgment

Дослідження проводились за підтримки Проєкту МОН України № Державної реєстрації 0124U000364 та Проєкту МОН України № Державної реєстрації 0123U101738.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. CABRERA, N.; MORA, J. R.; MÁRQUEZ, E.; FLORES-MORALES, V.; CALLE, L.; CORTÉS, E. QSAR and molecular docking modelling of antileishmanial activities of organic selenium and tellurium compounds. *Sar and QSAR in environmental research*. 2021, **32**(1), 29-50. doi: 10.1080/1062936X.2020.1848914
2. CAPPERUCCIA, A.; CORONNELLO, M.; SALVINI, F.; TANINIA, D.; DEI, S.; TEODORIC, E.; GIOVANNELLI, L. Synthesis of functionalised organochalcogenides and in vitro evaluation of their antioxidant activity. *Bioorganic Chemistry*. 2021, **110**(5), 104812. doi: 10.1016/j.bioorg.2021.104812
3. NASCIMENTO, D.; MARIA, L. L.; BARRETO, L.; DOS REIS, A. Y. C.; SANTOS, J. V. O.; NEGREIROS, H. A.; DA SILVA, F. C. C.; FERREIRA, P. M. P.; GONÇALVES, J. C. R.; DITZ, D.; BRAZ, D. C.; NUNES, A. M. V.; CUNHA, R. L. O. R.; MELO-CAVALCANTE, A. C.; SOUSA de C.; MARCELO, J. Antiproliferative and Genotoxic Action of an Underexploited Organotelluran Derivative on Sarcoma 180 Cells. *Anti-Cancer Agents in Medicinal Chemistry (Formerly Current Medicinal Chemistry - Anti-Cancer Agents)*. 2021, **21**(8), 1019-1026(8). doi: 10.2174/1871520620666200918110152
4. HALPERT, G.; HALPERIN SHEINFELD, M.; MONTERAN, L.; SHARIF, K.; VOLKOV, A.; NADLER, R.; SCHLESINGER, A.; BARSHAK, I.; KALECHMAN, Y.; BLANK, M.; SHOENFELD, Y.; AMITAL, H. The tellurium-based immunomodulator, AS101 ameliorates adjuvant-induced arthritis in rats. *Clinical & Experimental Immunology*. 2021, **203**(3), 375-384. doi: 10.1111/cei.13553

5. ASMAA, B. S.; AL-FREGI, A. A.; YOUSIF, M. Y. Synthesis and Antimicrobial Evaluation of Some New Organic Tellurium Compounds Based on Pyrazole Derivatives. *Molecules*. 2020, **25**(15), 3439. doi: 10.3390/molecules25153439

6. LEITEMBERGERA, A.; SONEGOC, M. S.; GARCIA, F. D.; SANTOSA, C. F.; PICCOLIB, B. C.; SILVA, F. D.; Oliveira, C. S.; Seixasc F. K.; João L. D.; ROCHA, B. T.; NOGARA, B. T.; SCHACHT, K. M.; COLLARES S. T.; RODRIGUES, O. E. D. Synthesis and biological evaluation of new antioxidant and antiproliferative chalcogenobiotin derivatives for bladder carcinoma treatment. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. 2020, **28**(9), 115423. doi: 10.1016/j.bmc.2020.115423

7. MATSUMURA, M.; TAKAHASHI, T.; YAMAUCHI, H.; SAKUMA, S.; HAYASHI, Y.; HYODO, T.; OBATA, T.; YAMAGUCHI, K.; FUJIWARA, Y.; YASUIKE, L. Synthesis and anticancer activity of bis(2-arylimidazo[1,2-a]pyridin-3-yl) selenides and diselenides: the copper-catalyzed tandem C–H selenation of 2-arylimidazo[1,2-a]pyridine with selenium. *Beilstein J. Org. Chem.* 2020, **16**, 1075–1083. doi: 10.3762/bjoc.16.94

8. PASCHOALINA, T.; MARTENS, A. A.; OMORI, A. T.; PEREIRA, F. V.; JULIANO, L.; TRAVASSOS, L. R.; MACHADO-SANTELLI, G. M.; CUNHA, R. L. O. R. Antitumor effect of chiral organotelluranes elicited in a murine melanoma model. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. 2019, **27**(12), 2537-2545. doi: 10.1016/j.bmc.2019.03.032

9. KAMALA, A.; NAZARI, M. A.; YASEEND, M.; ADNAN, M.; MOHAMED, I. B.; AHAMEDE, K.; SHAH, A.; MAJIDF, A.; BHATTI, H. N. Green synthesis of selenium-N-heterocyclic carbene

compounds: Evaluation of antimicrobial and anticancer potential. *Bioorganic Chemistry*. 2019, **90**, 103042. doi: 10.1016/j.bioorg.2019.103042

10. YOSSIOF, T. E.; BAZAK, Z. R.; KENIGSBUCH-SREDNI, D.; CASPI, R. R.; KALECHMAN, Y.; SREDNI, B. Tellurium Compounds Prevent and Reverse Type-1 Diabetes in NOD Mice by Modulating $\alpha 4\beta 7$ Integrin Activity, IL-1 β , and T Regulatory Cells. *Frontiers in Immunology*. 2019, **10**, 979. doi:10.3389/fimmu.2019.00979

11. BANDEIRAA, P. T.; DALMOLINA, M. C.; Oliveira, M. O.; Nunes, K. C.; GARCIA, F. P.; NAKAMURA, C. V.; OLIVEIRA, A. B. M.; PIOVANA, L. Synthesis, Antioxidant Activity and Cytotoxicity of N-Functionalized Organotellurides. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. 2019, **27**(2), 410-415. doi: 10.1016/j.bmc.2018.12.017

12. AL-FREGI, A. A.; AL-SALAMI, B. K.; AL-KHAZRAGIE, Z. K.; AL-RUBAIE, A. Z. Synthesis, Characterization and Antibacterial Studies of Some New Tellurated Azo Compounds. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*. 2019, **194**(1-2), 33-38. doi: 10.1080/10426507.2018.1470179

13. SATHEESHKUMAR, K.; RAJU, S.; SINGH, H. B.; BUTCHER, R. J. Reactivity of Selenocystine and Tellurocystine: Structure and Antioxidant Activity of the Derivatives. *Chem. Eur. J.* 2018, **24**, 17513-17522. doi: 10.1002/chem.201803776

14. ÁLVAREZ-PÉREZ, M.; Ali, W.; MARĆ, M.; HANDZLIK, J.; DOMÍNGUEZ-ÁLVAREZ, E. Selenides and Diselenides: A Review of Their Anticancer and Chemopreventive Activity. *Molecules*. 2018, **23**(3), 628. doi:10.3390/molecules23030628

- 15.SANDS, K. N.; TUCK, T. A.; BACK, T. G. Cyclic Seleninate Esters, Spirodioxyselenuranes and Related Compounds: New Classes of Biological Antioxidants That Emulate Glutathione Peroxidase. *Chemistry - A European Journal*. 2018, **24**(39), 9714-9728. doi: 10.1002/chem.201800182

- 16.ROSA, R. M.; PICCOLI, B. C.; da SILVA, F. D.; DORNELLES, L.; ROCHA, J. B. T.; SONEGO, M. S.; BEGNINI, K. R.; COLLARES, T.; SEIXAS, F. K.; RODRIGUES, O. E. D. Synthesis, antioxidant and antitumoral activities of 5'-arylchalcogeno-3-aminothymidine (ACAT) derivatives. *Med. Chem. Commun.*, 2017. **8**, 408-414. doi: 10.1039/C6MD00640J

- 17.DARDIK, R.; LIVNAT, T.; HALPERT, G.; JAWAD, S.; NISGAV, Y., AZAR-AVIVI, S.; LIU, B.; NUSSENBLATT, R. B.; WEINBERGER, D.; SREDNI, B. The small tellurium-based compound SAS suppresses inflammation in human retinal pigment epithelium. *Mol. Vis.* 2016, **22**, 548-562. PMID: 27293373.

- 18.SILBERMAN, A.; KALECHMAN, Y.; HIRSCH, S.; ERLICH, Z.; SREDNI, B.; ALBECK, A. The Anticancer Activity of Organotelluranes: Potential Role in Integrin Inactivation. *Chem. Bio. Chem.* 2016, **17**(10), 918-927. doi: 10.1002/cbic.201500614

- 19.WOHLER, F. *Liebigs Ann. Chem.* 1840, **35**, 111-115. doi: 10.1002/jlac.18400350108

- 20.SCHWARZ, K.; FOLTZ, C. M. Selenium as an integral part of factor 3 against dietary necrotic liver degeneration. *J. Am. Chem. Soc.* 1957, **79**, 3292-3293. <https://doi.org/10.1021/ja01569a087>

21. RUBERTE, A. C.; SANMARTIN, C.; AYDILLO, C.; SHARMA, A. K.; PLANO, D. Development and Therapeutic Potential of Selenazo Compounds. *J. Med. Chem.* 2020, **63**(4), 1473–1489. doi: 10.1021/acs.jmedchem.9b01152

22. DI LEO, I.; MESSINA, F.; NASCIMENTO, V.; NACCA, F. G.; PIETRELLA, D.; LENARDAO, E. J.; PERIN, G.; SANCINETO, L. Synthetic Approaches to Organoselenium Derivatives with Antimicrobial and Anti-Biofilm Activity. *Mini-Reviews in Organic Chemistry.* 2019, **16**(6), 589-601. doi: 10.2174/1570193X16666181227111038

23. LENARDAO, E. J.; SANTI, C.; SANCINETO, L. New Frontiers in Organoselenium Compounds; Springer International Publishing AG: Cham, Switzerland, 2018; 189 p.

24. BARCELLOS, A. M.; ABENANTE, L.; SARRO, M. T.; LEO, I. D.; LENARDAO, E. J.; PERIN, G.; SANTI, C. New Prospective for Redox Modulation Mediated by Organo selenium and Organotellurium Compounds. *Current Organic Chemistry.* 2017, **21**(20), 2044-2061(18). doi: 10.2174/1385272820666161020162113

25. RAFIQUE, J.; CANTO, R. F. S.; SABA, S.; BARBOSA, F. A. R.; BRAGA, A. L. Recent Advances in the Synthesis of Biologically Relevant Selenium-containing 5-Membered Heterocycles. *Current Organic Chemistry.* 2016, **20**(2), 166-188(23). doi: 10.1002/chin.201615227

26. BRAGA, A. L.; RAFIQUE, J. I. . Synthesis of biologically relevant small molecules containing selenium. Part B. Anti-infective and anticancer compounds. In *Patai's Chemistry of Functional Groups.*

Organic Selenium and Tellurium Compounds; Rappoport, Z., Ed.; John Wiley and Sons: Chichester, UK. 2013, **4**, 1053-1117.

27. HENRY, G.; NOWAK, J.; SUTTLE, F.; PARKER, W. E.; KLEINBERG, J. Selenium (IV) Chloride. *Inorganic Syntheses*. 1957, **5**, 125-126. <https://doi.org/10.1002/9780470132364.ch33>

28. Онлайн ресурс: https://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB8852562_EN.htm. Дата звернення: 17.05.2025.

29. Онлайн ресурс: https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB9666537.htm. Дата звернення: 17.05.2025.

30. Онлайн ресурс: https://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB3347519_EN.htm. Дата звернення: 17.05.2025.

31. AYNSLEY, E. E.; PEACOCK, R. D.; ROBINSON, P. L. The preparation and properties of selenium tetrafluoride and oxyfluoride. *J. Chem. Soc.* 1952, 1231-1234. <https://doi.org/10.1039/JR9520001231>

32. Онлайн ресурс: https://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB5284429_EN.htm. Дата звернення: 17.05.2025.

33. KOROL, N.; SLIVKA, M. Tellurium Tetrachloride. *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*. 2018. John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/047084289X.rm02219>

34. PETRAGNANI, N.; MENDES, S. R.; SILVEIRA, C. C. Tellurium tetrachloride: an improved method of preparation. *Tetrahedron Letters*. 2008, **49**(15), 2371-2372. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2008.02.085>

35. Онлайн ресурс: https://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB1495676_EN.htm. Дата звернення: 17.05.2025.

36. WIBERG, E.; HOLLEMAN, A. F. Inorganic Chemistry, Elsevier. 2001. ISBN 0-12-352651-5.

37. Онлайн ресурс: https://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB41252787_EN.htm. Дата звернення: 17.05.2025.

38. KREBS, B.; AHLERS, F-P. Developments in Chalcogen-Halide Chemistry. *Advances in Inorganic Chemistry*. 1990, **35**, 235-317.

39. CHIVERS, T.; LAITINEN, R. S. Selenium- and Tellurium-Halogen Reagents. *Physical Sciences Reviews* [Online]. 2018. doi: 10.1515/psr-2018-0060

40. PAULMIER, C. Selenium Reagents and Intermediates in Organic Synthesis. 1st Edition, 1986. **29**. eBook ISBN: 9781483286402. Oxford: Pergamon. Джерело: https://api.pageplace.de/preview/DT0400.9781483286402_A23884493/preview-9781483286402_A23884493.pdf. Дата звернення: 17.05.2025.

41. PAULMIER, C. Organoselenium Chemistry. Liotta, D., Ed., New York: Wiley. 1987. Джерело: https://archive.org/stream/springer_10.1007-3-540-48171-0/10.1007-3-540-48171-0_djvu.txt. Дата звернення: 17.05.2025.

42. RITCH, J. Synthesis and Coordination Chemistry of Cyclic Seleno- and Telluroureas. *Physical Sciences Reviews* [Online]. 2018. doi: 10.1515/psr-2017-0128

43. SINGH, F. V.; WIRTH, T. Selenium and Tellurium Electrophiles in Organic Synthesis. *Physical Sciences Reviews* [Online]. 2018. doi: 10.1515/psr-2017-0131

44.MIGALINA, Yu. V.; STANINETS, V. I.; LENDEL, V. G.; BALOG, I. M.; PALLYULIN, V. A.; KOZ'MIN, A. S.; ZEFIROV, N. S. Organic compounds of selenium and tellurium - I. Reaction of selenium tetrahalides with 1,5 and 1,6-diolefins and their derivatives. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 1977, **13**(1), 49-53. <https://doi.org/10.1007/BF00479868>

45.LENDEL, V. L.; MIGALINA, Yu. V.; GALLA, S. V.; KOZ'MIN, A. S.; ZEFIROV, N. S. Organic compounds of selenium and tellurium - II. Synthesis of benzo[b]selenophene derivatives by reaction of dibenzal- and benzalacetone with selenium tetrabromide. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 1977, **13**(10), 1072-1074. <https://doi.org/10.1007/BF00480139>

46.MIGALINA, Yu. V.; STANINETS, V. I.; LENDEL, V. G.; KOZ'MIN, A. S.; ZEFIROV, N. S. Synthesis of halo derivatives of 2-selenaadamantane. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 1977, **13**(12), 1303-1305. <https://doi.org/10.1007/BF00469889>

47.MIGALINA, Yu. V.; LENDEL, V. G.; KOZ'MIN, A. S.; ZEFIROV, N. S. Synthesis of a new heterocyclic system – Selenathietane. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 1978, **14**(5), 584. doi: 10.1007/BF00673348

48.MIGALINA, Yu. V.; GALLA-BOBYK, S. V.; LENDEL, V. G.; STANINETS, V. I. Reactions of produced phenylacetylene with tetrachloride and tetrabromselene in a two-phase system. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 1981, **17**(9), 1283.

49.MIGALINA, Yu. V.; SANI, A. Yu.; BALOG, I. M.; PETRUS, V. V.; ERSHOVA, I. I.; LENDEL, V. G. Reactions of N-substituted

allylacetic acid amides with selenium and tellurium tetrahalides. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 1989, **25**(6), 610-612. <https://doi.org/10.1007/BF00470015>

50.LENDEL, V. G.; PAK, V. I.; PETRUS, V. V.; KIYAK, M. Yu.; MIGALINA, Yu. V. Preparative synthesis of benzo[b]thio-(seleno,telluro)phene derivatives. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 1990, **26**(10), 1106-1109. <https://doi.org/10.1007/BF00472178>

51.LENDEL, V. G.; PAK, B. I.; BALOG, I. M.; KIYAK, M. V.; MIGALINA, Yu. V. Electrophilic reactions of group six element halides. 11. Synthesis of the condensed system selen (tellur) azino-[2, 3-g, h] carbazole. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 1990, **26**(1), 108-110. <https://doi.org/10.1007/BF00506860>

52.LENDEL, V. G.; SANI, A. Yu.; MIGALINA, Yu. Yu.; PAK, B.I.; BALOG, I. M. Synthesis of perhydro-1,4-selenazines and perhydro-1,4-tellurazines containing a sulfamide group. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 1989, **25**(4), 474-476. <https://doi.org/10.1007/BF00480769>

53.SLIVKA, M.; KOROL, N. Synthesis of mononuclear heterocycles via electrophilic cyclization. *Monatshefte fur Chemie*. 2022, **153**, 1-8. <https://doi.org/10.1007/s00706-021-02869-6>

54.SLIVKA, M.; ONYSKO, M. The Use of Electrophilic Cyclization for the Preparation of Condensed Heterocycles. *Synthesis*. 2021, **53**(19), 3497-3512. <https://doi.org/10.1055/s-0040-1706036>

55. ANDRADE, V. S.; MATTOS, M. C. N-Halo Reagents: Modern Synthetic Approaches for Heterocyclic Synthesis. *Synthesis*. 2019, **51**(09), 1841-1870. <https://doi.org/10.1055/s-0037-1611746>
56. GODOI, B.; SCHUMACHER, R. F.; ZENI, G. Synthesis of Heterocycles via Electrophilic Cyclization of Alkynes Containing Heteroatom. *Chem Rev.* 2011, **111**(4), 2937-2980. <https://doi.org/10.1021/cr100214>
57. RODRIGUEZ, F.; FANANAS, F. J. In Handbook of Cyclization Reactions. Ma, S., Ed.; Wiley-VCH: New York, 2010, **2**, 951.
58. BRAVERMAN, S.; PECHENICK-AZIZI, T.; HUGO, E.; MILON SPRECHER G. Synthesis and Reactivity of Divinylselenium Dichlorides and Dibromides. *Synthesis*. 2011, **4**, 577–584. doi: 10.1055/s-0030-1258395
59. SRELEMNIDEAS, V.; CHERKINSKY, M.; KALENDAR, Y.; RANJAN, J.; SPRECHER, M.; GOLDBERG, I. Sapyenr thesis of Water-Soluble Vinyl Selenides and Their High Glutathione Peroxidase (GPx)-Like Antioxidant Activity. *Synthesis*. 2014, **46**, 0119–0125. doi: 10.1055/s-0033-1338555
60. PAEGLE, E.; BELYAKOV, S.; ARSENYAN, P. An Approach to the Selenobromination of Aryl(thienyl)alkynes: Access to 3-Bromobenzo[b]selenophenes and Selenophenothiophenes. *Eur. J. Org. Chem.* 2014, **18**, 3831-3840. doi: 10.1002/ejoc.201402095
61. LOPES, E. F.; PENTEADO, F.; THUROW, S.; PINZ, M.; REIS, A.; WILHELM, E. A.; LUCHESE, C.; BARCELLOS, T.; DALBERTO, B.; ALVES, D.; DA SILVA, M.; LENARDAO, E. J. Synthesis of isoxazolines by the electrophilic chalcogenation of β,γ -

unsaturated oximes: fishing novel anti-inflammatory agents. *J. Org. Chem.*, 2019, **84**(19), 12452–12462. doi: 10.1021/acs.joc.9b01754

62. ARSENYAN, P.; VASILJEVA, J.; DOMRACHEVA, I.; KANEPELAPSA, I.; GULBE, A. Selenopheno[2,3-f]coumarins: a novel scaffold with antimetastatic activity against melanoma and breast cancer. *New J. Chem.* 2019, **43**, 11851–11864. doi: 0.1039/C9NJ01682A

63. ARSENYAN, P.; VASILJEVA, J.; BELYAKOV, S. Synthesis and molecular structure of the methyl ester of 3-bromo-2-(2-hydroxy-2-propyl)-7-oxo-7H-selenolo[2,3-f]chromene-8-carboxylic acid. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 2011, **47**(2), 237–241. doi:10.1007/s10593-011-0746-8

64. ARSENYAN, P.; VASILJEVA, J.; SHESTAKOVA, I.; DOMRACHEVA, I.; JASCHENKO, E.; ROMANCHIKOVA, N.; LEONCHIKS, A.; RUDEVICA, Z.; BELYAKOV, S. Selenopheno[3,2-c]- and [2,3-c]coumarins: Synthesis, cytotoxicity, angiogenesis inhibition, and antioxidant properties. *C. R. Chimie*. 2015, **18**, 399–409. doi: 10.1016/j.crci.2014.09.007

65. PAEGLE, E.; BELYAKOV, S.; PETROVA, M.; LIEPINSH, E.; ARSENYAN, P. Cyclization of Diaryl(hetaryl)alkynes under Selenobromination Conditions: Regioselectivity and Mechanistic Studies. *Eur. J. Org. Chem.* 2015, **20**, 4389–4399. doi: 10.1002/ejoc.201500431

66. ARSENYAN, P.; VASILJEVA, J.; SHESTAKOVA, I.; DOMRACHEVA, I.; BELYAKOV, S. The synthesis and cytotoxic properties of seleno-pheno[3,2-c]- and selenopheno[2,3-c]quinolones. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 2014, **49**, 1674–1680. doi: 10.1007/s10593-014-1419-1

67. ARSENYAN, P.; RUBINA, K.; DOMRACHEVA, I. Synthesis and cytotoxicity of aminomethylselenopheno[3,2-b]thiophene sulfonamides. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 2016, **52**(8), 555–558. doi: 10.1007/s10593-016-1930-7
68. ARSENYAN, P.; VASILJEVA, J.; BELYAKOV, S.; LIEPINSH, E.; PETROVA, M. Fused Selenazolinium Salt Derivatives with a Se–N⁺ Bond: Preparation and Properties. *Eur. J. Org. Chem.* 2015, **26**, 5842–5855. doi: 10.1002/ejoc.201500582
69. VASILJEVA, J.; ARSENYAN, P. Synthesis of Se–N⁺ and Te–N⁺ bond-containing heterocycles. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 2017, **53**(10), 1061–1067. doi: 10.1007/s10593-017-2171-0
70. SLIVKA, M.; KOROL, N.; RUSYN, I.; LENDEL, V. Synthesis of [1,3]thiazolo[3,2-b][1,2,4]triazol-7-ium and [1,2,4]triazolo[5,1-b][1,3]thiazin-4-ium salts via regioselective electrophilic cyclization of 3-[(2-alken-1-yl)sulfanyl]-4H-1,2,4-triazoles. *Heterocycl. Commun.* 2015, **21**(6), 397–401. doi: 10.1515/hc-2015-0158
71. РУСИН, І. Ф.; СЛИВКА, М. В.; ЛЕНДЄЛ, В. Г. Дослідження регіоселективності взаємдії 3-(2-метил-2-пропеніл)-3-тіо-4,5-дифеніл-1,2,4-триазолу з тетрагалогенідами селену і телуру. *Журнал органічної та фармацевтичної хімії*. 2010, **8**(1), 67–70.
72. ГАЛЕГА, О. В.; ПОВІДАЙЧИК, М. В.; КОМАРОВСЬКА-ПОРОХНЯВЕЦЬ, О. З.; ОНИСЬКО, М. Ю.; СУХАРЕВ, С. М. Синтез та антимікробна активність слено(меркурій)галогеновмісних похідних бензотіазолу. *Наук. вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2023, **1**(49), 39–44. doi: 10.24144/2414-0260.2023.1.39-44

73. КУТ, Д. Ж.; КУТ, М. М.; ОНИСЬКО, М. Ю.; ПАНТЬО, В. В.; ДАНКО, Е. М.; КОВАЛЬ, Г. М. Протимікробна активність лінійних халькогенофункціоналізованих похідних тіазоло[2,3-*b*]хіназолінію. *Наук. вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2024, **2**(52), 59-66. doi: <https://doi.org/10.24144/2414-0260.2024.2.59-66>

74. КУТ, Д. Ж.; КУТ, М. М.; ОНИСЬКО, М. Ю.; БАЛОГ, І. М.; ЛЕНДЄЛ, В. Г. Халькогеноування *n*-алкенільних похідних 2-тіоксо-2,3-дигідрохіназолін-4(1*h*)-ону. *Наук. вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2021, **1**(45), 90-94. Джерело: <https://dspace.uzhnu.edu.ua/jspui/handle/lib/58599>

75. KUT, D. Z.; 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, and Silicon and the Related Elements*. 2024, **199**(7-9), 675–682. <https://doi.org/10.1080/10426507.2024.2416210>

76. KUT, D. Z.; KUT, M.; KOMAROVSKA-POROKHNYAVETS, O.; KURKA, M.; ONYSKO, M.; LUBENETS, V. Antimicrobial Activity of Halogen- and Chalcogen-Functionalized Thiazoloquinazolines. *Letters in Drug Design and Discovery*. 2024, **21**(13), 2490–2496. doi: [10.2174/1570180820666230726160348](https://doi.org/10.2174/1570180820666230726160348)

77. Kulya, D. Y.; KUT, D. Z.; KUT, M. M.; MARIYCHUK, R. T.; ONYSKO, M. Y. Regioselectivity of halo- and chalcogen-induced cyclization of diallylquinazolin-4-one. *Journal of Chemistry and Technologies*. 2024, **32**(4), 837-843. doi: [10.15421/jchemtech.v32i4.316035](https://doi.org/10.15421/jchemtech.v32i4.316035)

78. PETRAGNANI, N.; COMASSETO, J. V. Tellurium Reagents in Organic Synthesis. *Recent Advances. Part 2. Synthesis*. 1991, **1991**(11), 897-919. doi: 10.1055/s-1991-26605

79. PETRAGNANI, N.; COMASSETO, J. V. Tellurium Reagents in Organic Synthesis; Recent Advances. Part 1. *Synthesis*. 1991, **1991**(10), 793-817. doi: 10.1055/s-1991-26577

80. SAKTHIVEL, K.; GANA, R. J.; SINGH, F. V. Chapter Three - Recent advances in the synthesis and reactions of tellurium heterocycles. *Advances in Heterocyclic Chemistry*. 2025, **146**, 151-210. <https://doi.org/10.1016/bs.aihch.2025.01.005>

81. KUT, M. M.; ONYSKO, M. Y. Synthesis of functionalized azolo(azino)quinazolines by electrophilic cyclization (microreview). *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 2021, **57**(5), 528–530. <https://doi.org/10.1007/s10593-021-02937-z>

82. MIGALINA, Yu. V.; BALOG, I. M.; LENDEL, V. G.; KOZ'MIN, A. S.; ZEFIROV, N. S. Reactions of tellurium tetrahalides with 1,5- and 1,6-diolefins and their derivatives. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 1978, **14**(9), 976–979. <https://doi.org/10.1007/BF00509553>

83. LAITALAINEN, T.; SUNDBERG ROLF UGGLA, M. R.; BERGMAN, J. Stereoselective synthesis, molecular structure and NBO analyses of cis-3,5-di(chloromethyl)-1,4-oxatellurane(IV) 4,4=dichloride. *Polyhedron*. 1991, **16**(14), 2441-2445. doi: S0277-5387(96)00572-4

84. MISRA, S.; CHAUHANA, A. K. S.; SRIVASTAVA, R. C.; BUTCHER, R. J.; DUTHIE, A. Electrophilic addition/substitution of an alkynyl methyl ketone with tellurium tetrahalides: A novel synthetic

approach to telluracyclopentenones. *Journal of Organometallic Chemistry*. 2017, **832**, 36-41. doi: 10.1016/j.jorganchem.2017.01.012

85. GUPTA, A.; FLYNN, B. L. Linear and Angular Heteroacenes from Double-Electrophilic Cyclization (DEC) and DEC-Reductive Elimination of Diynes. *Org. Lett.* 2017, **19**(8), 1939-1941. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.7b00265>

86. OKUMA, K.; YAHATA, S.; NAGAHORA, N.; SHIOJI, K. Reaction of Acetophenone Hydrazones with TeCl₄: Novel Formation of 2,5-Diaryltelluophenes and Benzotelluophenes. *Chemistry Letters*. 2017. **46**(3), 405–407. <https://doi.org/10.1246/cl.161102>

87. КУТ, М. М.; ОНИСЬКО, М. Ю.; ЛЕНДЄЛ, В. Г. Телуроциклізація конденсованих п-алкенільних похідних 4-оксопіримідин-2-тіону. *Наук. вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2018, **2**(40), 46-48. doi: 10.24144/2414-0260.2018.2.46-48

88. KUT, D. Z.; KUT, M. M.; ONYSKO, M. Yu.; LENDEL, V. G. Electrophilic cyclization of propargyl thioethers of 3-methyl(phenyl)-2-(prop-2-yn-1-ylthio)-7-(trifluoromethyl)quinazolin-4(3h)-ones by tellurium tetrahalides. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2021, **6**, 40–44. <http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2021-139-6-40-44>

89. КУЛЯ, Д. Ю.; КУТ, Д. Ж.; КУТ, М. М.; ОНИСЬКО, М. Ю. Комплекси тетрагалогенідів телуру з 3-аліл-2-(2-метилтіо)хіназолін-4(3h)-оном. *Наук. вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2024, **1**(51), 70-75. doi: 10.24144/2414-0260.2024.1.70-75

90. КРИВОРУЧКО, А. Р.; КУТ, Д. Ж.; КУТ, М. М.; КРИВОВ'ЯЗ, А. О. Взаємодія 4-(алілокси)-5,6-диметил-2-(тіофен-2-іл)тієно[2,3-d]піримідину з телуровмісними електрофільними реагентами. *Наук. вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2024, **2**(52), 47-52. doi: 10.24144/2414-0260.2024.2.47-52

91. SLIVKA, M.; KOROL, N.; PANTYO, V.; BAUMER, V.; LENDEL, V. Regio- and stereoselective synthesis of [1,3]thiazolo[3,2-b][1,2,4]triazol-7-ium salts via electrophilic heterocyclization of 3-S-propargylthio-4H-1,2,4-triazoles and their antimicrobial activity. *Heterocyclic Communications*. 2017, **23**(2), 109–113. Джерело: <https://www.degruyterbrill.com/document/doi/10.1515/hc-2016-0233/html>

92. SLIVKA, M.; FIZER, M.; MARIYCHUK, R.; OSTAFIN, M.; MOYZESH, O.; KOVAL, G.; HOLOVKO-KAMOSHENKOVA, O.; RUSYN, I.; LENDEL, V. Synthesis and Antimicrobial Activity of Functional Derivatives of thiazolo[2,3-c][1,2,4]triazoles. *Letters in Drug Design and Discovery*. 2022, **19**(9), 791–799. Джерело: <https://www.eurekaselect.com/article/120070>.

93. POVIDAICHYK, M. V.; SHISHKINA, S. V.; OSTAPCHUK, E. M.; ONYSKO, M. Y. Unexpected Tellurohalogenation of Terminal N-Alkynyl (Alkenyl) Derivatives of 4-Functionalized Pyrazoles. *Chemistry Open*. 2025, Early View Online Version. <https://doi.org/10.1002/open.202400486>

94. POVIDAICHYK, M. V.; OSTAPCHUK, E. M.; ONYSKO, M. Yu. Regio- and stereoselective synthesis of 5-halogeno(tetrachlorotelluro)methylidene-1-ethoxycarbonyl-5,6,7,8-tetrahydropyrazolo[1,2-a]pyridazinium salts. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*.

2025, 2, 105–111. Джерело: <https://udhtu.edu.ua/public/userfiles/file/VHHT/2025/2/Povidaichyk.pdf>

95.FIZER, M.; SLIVKA, M.; MARIYCHUK, R.; BAUMER, V.; Lendel, V. 3-Methylthio-4-phenyl-5-phenylamino-1,2,4-triazole hexabromotellurate:X-ray and computational study. *Journal of Molecular Structure*. 2018, **1161**, 226-236. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.02.054>

96.FIZER, M.; SLIVKA, M.; SIDEY, V.; BAUMER, V.; MARIYCHUK, R. XRD, NMR, FT-IR and DFT structural characterization of a novel organic-inorganic hybrid perovskite-type hexabromotellurate material. *Journal of Molecular Structure*. 2021, **1235**, 130227. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130227>

97.FIZER, M.; SLIVKA, M.; SIDEY, V.; BAUMER, V.; FIZER, O. On the protonation of a polysubstituted 1,2,4-triazole: A structural study of a hexabromotellurate salt. *Journal of Molecular Structure*. 2021, **1241**, 130632. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130632>

98.ФІЗЕР М.М., СІДЕЙ В.І. Підбір оптимального базисного набору для моделювання гексабромотелурат аніону. *Наук. вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2021, 1(45), 53-57. doi: 10.24144/2414-0260.2021.1.53-57

99.FIZER, M.; SLIVKA, M.; SIDEY, V.; BAUMER, V. Efficient synthesis of substituted [1,3]thiazolo[3,2-b][1,2,4]triazol-7-ium hexabromotellurates. *Journal of Organometallic Chemistry*. 2021, **952**, 122044. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2021.122044>

100. Fizer, O.; Dujnič, V.; SIDEY, V.; BAUMER, V.; SLIVKA, M.; FIZER, M. New 2-amino-[1,3]thiazolo[3,2-b][1,2,4]triazol-7-ium hexabromotellurates: Experimental and computational structural studies. *Journal of Molecular Structure*. 2024, **1295**(2), 136632. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.136632>

Розділ № 7 \ Chapter № 7

**Гетеріловмісні гібридні перовскіти:
одержання, властивості та перспективи використання**

**СЛИВКА Марина, КОРОЛЬ Наталія, СЛИВКА Михайло,
ФІЗЕР Максим, СІДЕЙ Василь**

*Ужгородський національний університет, Ужгород, Україна
vasyl.sidey@uzhnu.edu.ua*

Надіслано: 24.04.2025

Прийнято до друку: 29.05.2025, протокол № 8 Вченої Ради ННІХЕ

Розміщено онлайн: 05.06.2025

Ключові слова: гібридні перовскіти, гетероциклічні сполуки, сонячна енергетика, оптоелектроніка.

1. Загальна інформація про перовскітні матеріали

1.1 Роль гібридних перовскітних матеріалів в сонячній енергетиці та електроніці.

Гібридні органічно-неорганічні перовскіти (ГОНП) є одними з найбільш перспективних матеріалів 21-го століття, оскільки цей клас сполук володіє низкою цінних властивостей та значним потенціалом для широкого спектру застосувань – від фотоелектричної техніки до оптоелектроніки та фотокаталізу, включаючи сонячні елементи, світлодіоди, детектори рентгенівського випромінювання, лазери, датчики, пристрої пам'яті, каталіз, гнучку електроніку, фотодетектори та оптичні модулятори. Легкість і простота, з якою металогалогенідні перовскіти можуть бути синтезовані, а також їх регульовані та цікаві в практичному сенсі оптичні та електронні властивості привабили дослідників з різних наукових галузей. Широке застосування ГОНП обумов-

лене можливістю регулювання їх властивостей (зокрема, ширини забороненої зони), унікальними фотофізичними характеристиками, простотою синтезу, сильною фотолюмінесценцією, хорошою мобільністю носіїв заряду, високою толерантністю до дефектів. Загальновизнаними особливостями перовскітів, що забезпечують їх конкурентоспроможність для виготовлення оптико-електронних пристроїв, є висока стійкість до дефектів, низька щільність пасток і тривалий термін служби носія, а також можливість виготовлення цих матеріалів низькотемпературною обробкою в розчині [1-7].

Сьогодні перовскітні матеріали розглядаються як перспективні й економічно ефективні альтернативи напівпровідникам III-V в оптоелектроніці, від сонячних елементів і фотодетекторів до світлодіодів (LED) [5]. Цікаво, що металогалогенідні перовскіти (МГП) одночасно добре розділяють заряд для вироблення електроенергії та агрегують заряд для випромінювання світла. Володіючи високим оптичним коефіцієнтом поглинання, пов'язаним з прямими переходами, і значною рухливістю носія заряду з великою довжиною дифузії, придатною для фотоелектричних і фотосенсорних застосувань, галогенідні перовскіти також демонструють високу ефективність випромінювання, відносно високу чистоту кольору та контрольовану смугу випромінювання, що є критично важливими характеристиками для світлодіодів [8].

Простота синтезу ГОНП також є однією з їх найбільших переваг. На відміну від класичних напівпровідників (таких як **Ge**, **Si**, **GaAs**, **CdS**, **CdSe**, **InP**), високоякісні перовскіти, завдяки властивому їм іонному характеру, можна одержати простим змішуванням відповідних вихідних розчинів при кімнатній температурі в умовах навколишнього середовища. Проста технологія виготовлення відкриває можливість інтеграції в промислове виробництво плівкових матеріалів, що дозволяє масове виробництво з низькими витратами. Застосування цих матеріалів не обмежується сонячними елементами з одним переходом: тонка хімічна настройка ширини забороненої зони матеріалу робить його особливо цікавим для застосування в тандемних сонячних елементах,

а також для виготовлення сучасних пристроїв пам'яті, дисплеїв електронних пристроїв тощо [9,10].

Більше того, здатність гібридної перовскітної структури легко вміщати широкий спектр іонів призвела до того, що ГОНП можуть проявляти широкий спектр інших перспективних для практичного застосування властивостей, таких як сегнетоелектрика, магнетизм, а також хіральність [11].

Цікаві характеристики згаданих матеріалів загалом пов'язані з їх унікальною електронною структурою, що поєднує ефективне оптичне поглинання, стійкість до дефектів та знижену рекомбінацію зарядів, що, у свою чергу, визначає їх довгу дифузію фотоносіїв та ефективне випромінювання світла.

Ще однією особливістю цих матеріалів є властива їм хімічна та структурна адаптовність, тобто можливість широко коригувати їх хімічний склад в рамках стійкої перовскітної структури. Це дозволяє легко отримувати складні структури, починаючи від об'ємних тривимірних (3D) монокристалів, шаруватих двовимірних (2D) нанолістів, (1D) волокон і нанодротів, аж до 0D-подібних квантових точок [7].

1.2. Історія розвитку перовскітних матеріалів.

Найперша дослідницька робота з МГП була проведена наприкінці 1800-х років *Уеллсом*, тоді як детальна структурна характеристика була проведена *Вебером* у 1900-х роках [1]. Їх потенційне застосування в електронних і оптичних пристроях привернуло увагу наприкінці 1990-х і на початку 2000-х, задовго до того, як захопило широке наукове співтовариство. Кількість дослідників, що працюють над ГОНП з роками суттєво зростає, що супроводжується значним збільшенням досягнень у цій галузі. За останнє десятиліття було досягнуто значних успіхів у фундаментальному розумінні, а також у потенційному застосуванні ГОНП [1, 5].

З моменту першої демонстрації в 2009 році своєї здатності перетворювати світло на струм в архітектурах сонячних елементів, сенсibilізованих барвниками, і вирішальної демонстрації в 2012 році при-таманних їм транспортних властивостей, галогенні перовскіти досягли безпрецедентного успіху, особливо в фотоелектричній галузі та світловому випромінюванні. У фотоелектричній промисловості ці матеріали відзначили вражаючу серію рекордів ефективності перетворення світлової енергії в електричну, причому найкращі показники однопере-хідних і тандемних елементів на основі перовскіту показали серти-фіковану ефективність у 25.2% і 29.1% відповідно, та 16.1% для невеликих модулів. Застосування МГП для випромінювання світла також продемонструвало значний успіх; з повідомленнями про те, що зовнішня квантова ефективність перевищила 20%, це кидає виклик давно встановленим тонкоплівковим технологіям [7].

У 2014 році *Тан з колегами* вперше продемонстрували світлодіоди високої яскравості на основі металоорганічних галогенідних перовскітів отриманих з розчину при кімнатній температурі [9]. Прогрес, якого ГОНП досягли за останнє десятиліття, не має собі рівних серед інших матеріалів, доступних в даний час для комерційних оптоелектронних пристроїв, такими як напівпровідники III-V, органічні матеріали та звичайні квантові точки (CdSe, CdS тощо) [5, 8]. ГОНП стали самостійним напрямом досліджень.

1.3. Загальна інформація про перовскітні матеріали.

Назва «перовскіт» походить від мінералу перовскіту CaTiO_3 , відкритого у 1839 році *Густавом Роузом* [9, 10, 12]. Ця мінералогічна цікавинка пізніше перетворилася на, вочевидь, найбільш різноманітний і важливий клас сполук в хімії твердого тіла. Термін «перовскіти» об'єднує групу матеріалів зі структурою, аналогічною мінералу CaTiO_3 . Основна структура галогенідного перовскіту описується узагальненою формулою ABX_3 , де **A** – катіон з великим йонним радіусом

(зазвичай метиламоній (MA^+), формамідиній (FA^+), Cs^+ або їх комбінація), B – двовалентний катіон металу з невеликим йонним радіусом (Pb^{2+} , Sn^{2+} , Ge^{2+} , ...), а X – галогенідний аніон (I^- , Cl^- , Br^-), що відіграє структурну роль O^{2-} в оксидних перовскітах. Йони B і X утворюють координаційні октаедри $[\text{BX}_6]$, в яких центральний катіон B оточений аніонами X , розміщеними у вершинах октаедра, тоді як катіон A розміщується у порожнинах між октаедрами, врівноважуючи заряд кристалічної структури. Як правило, симетрія елементарної комірки перовскітної структури може змінюватися в широких межах в залежності від температури, призводячи до низки структурних фазових переходів; при цьому загальна будова перовскітних фаз залишається топологічно незмінною, незважаючи на деформації [7, 8, 11, 13-15].

Слід особливо зауважити, що терміни "*перовскіт*" і "*структура перовскіту*" часто використовуються як взаємозамінні. Перовскітною структурою є будь-яка структура, що відповідає структурі мінералу перовскіту CaTiO_3 , або ж демонструє спорідненість зі структурою CaTiO_3 .

Перовскіти складу ABX_3 є найбільш вивченим, але далеко не єдиним класом перовскітів. На сучасному етапі поняття «перовскіт» розширилося і їхня загальна формула поступово розвинулася від первинного AB(II)X_3 до $\text{A}_2\text{B(I)B(III)X}_6$ (галогенідні подвійні перовскіти), $\text{A}_2\text{B(IV)X}_6$ (вакансійно-впорядковані перовскіти), $\text{A}_3\text{B(III)}_2\text{X}_9$ (потрійні перовскіти), $\text{A}_4\text{B(II)B(III)}_2\text{X}_{12}$ (чотирикратні перовскіти) та інші конфігурації, де A – одновалентні органічні або неорганічні катіони, такі як CH_3NH_3^+ , $\text{NH}_2\text{CHNH}_2^+$, Cs^+ , Rb^+ , K^+ (нещодавно до них приєднались метилгідразиній (MHy) та азиридіній (AZR) [14,16]); B(I) , B(II) , B(III) і B(IV) , відповідно, означають катіони металів з різними валентними станами, наприклад Ag^+ , Cu^+ , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Zn^{2+} , Sb^{3+} , In^{3+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} , Te^{4+} та Sn^{4+} ; X – одновалентний галогенід-аніон (Cl^- , I^- , Br^-) або змішані галогенід-аніони.

Крім того, перовскіти та похідні перовскітів можна класифікувати на три-, дво-, одно- та нуль- вимірні на молекулярному рівні. Найпоширеніші тривимірні (3D) ГОНП відносяться до класу кристалічних сполук із загальною хімічною формулою ABX_3 , де катіони В мають шість найближчих аніонів X, утворюючи октаедри складу $[BX_6]$, які з'єднуються між собою вершинами. Кубооктаедричні порожнини (порожнечі між октаедрами) зайняті катіоном А, який повинен потрапляти у вузький діапазон іонних радіусів, щоб досягти перовскітної фази (позначається α -фазою). Це кількісно можна описати за допомогою фактора толерантності Гольдшмідта, який визначається згідно формули:

$$t = \left(\frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \right) [9-13,18],$$

де r_A , r_B та r_X – йонні радіуси частинок А, В та X; суми відповідних йонних радіусів визначають відстані А–Х та В–Х [13, 17].

Рисунок 1 ілюструє типову локацію координаційних октаедрів $[BX_6]$ та розміщення катіонів А у 3D перовскітній структурі.

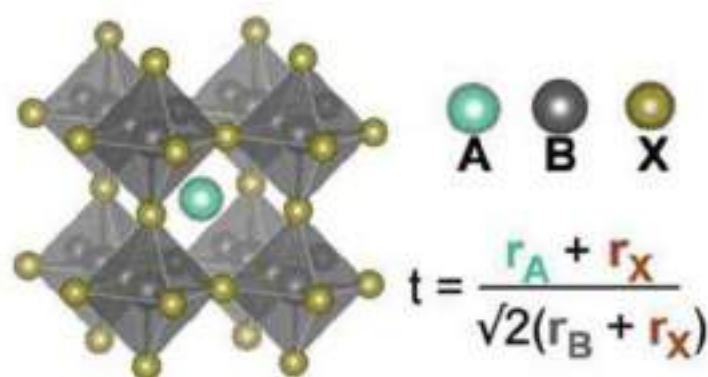


Рис. 1. Взаємне розміщення координаційних октаедрів $[BX_6]$ та катіонів А у структурі 3D перовскітів.

За допомогою цього рівняння можна визначити, чи придатний конкретний набір йонів **A**, **B** та **X** відповідних розмірів до утворення тривимірної перовскітної структури (в ідеальному випадку, $t = 1$). Ідеальна структура перовскіту базується на кубічній ґратці. Відхилення від ідеальної структури в матеріалах **ABX₃** можна передбачити через вищезгаданий фактор толерантності *Гольдшмідта* (t) [6, 9-11, 13-15]. Для стабільних перовскітних кристалів його величина коливається в межах 0.8-1.0 [13-15]. Виходячи з величини фактору толерантності, можна передбачити можливість утворення стабільної кубічної перовскітної фази певного конкретного хімічного складу [18].

Якщо йонний радіус **A** занадто малий ($t < 0.8$), він не може ефективно розділити (екранувати) дві частинки **B**, що призводить до утворення структури, де октаедри з'єднані між собою спільними ребрами, тоді як набагато більший **A** ($t > 1$) призведе до утворення октаедричних структур нижчої розмірності, які можуть не сприяти ефективному концентруванню сонячних фотонів через більшу ширину забороненої зони [19].

У ГОНП розмір катіону **A** визначає вимірність та стабільність сполуки в цілому. Вимірність перовскітів можна поділити на три окремі категорії – структурну, електронну та вимірність форм-фактора [14]. *Електронна вимірність* напівпровідникового матеріалу залежить від просторової свободи електронного заряду в ньому. Якщо один або кілька вимірів достатньо малі, щоб обмежити хвильову функцію електронного стану, активуються ефекти квантового обмеження. Утримання може відбуватися в одному напрямку, змушуючи заряд рухатись у площині (2D), носії заряду можуть бути змушені рухатись лише в одному напрямку (1D), коли два інші заборонені. Обмеження також може бути уздовж усіх трьох просторових напрямків, таким чином створюючи квантову точку (0D), де дозволені лише дискретні енергії. Зменшуючи вимірність, змінюються теплові, оптичні, електронні, хімічні та механічні властивості. Наприклад, 0D -матеріали мають проміжні властивості між типовими властивостями окремих (дискретних)

молекул і об'ємними напівпровідниками. Можливість легкого доступу до граничних випадків фізики напівпровідників зумовлює їх використання у широкому діапазоні технологічних застосувань [9].

Низьковимірні перовскіти можна отримати або шляхом проектування геометрії кристалів (нанопластики, нанодропи та нанокристали), або шляхом налаштування складу та стехіометрії для переведення кристалічної структури в низьковимірну.

Структурна вимірність характеризується особливостями кристалічної структури (об'ємна, плоска, лінійна або кластерна). Не всі матеріали, які є структурно низьковимірними, також є електронно низьковимірними, хоча часто структурна й електронна вимірність співпадає, як, наприклад, у галогенідно-свинцевих перовскітів, оскільки атомні орбіталі Pb та аніонів галогену з'єднуються тривимірно, утворюючи 3D електронну вимірність. Висока (3D) електронна вимірність важлива для малої ширини забороненої зони та ізотропної високої мобільності носіїв заряду. Фотогенеровані екситони зв'язані слабо і можуть вільно рухатись у всіх напрямках всередині неорганічної ґратки з великою довжиною дифузії (~1 мкм). Завдяки цим властивостям, 3D перовскіти є високоефективними для використання в ролі світлопоглинаючого шару для сонячних елементів [9].

Типові 3D сонячні елементи, створені на їх основі, забезпечують високу ефективність перетворення енергії (PCE), проте їх практичне впровадження гальмується двома основними проблемами: токсичністю атомів Pb та нестабільністю при дії вологи, температури, УФ-випромінювання [20, 21]. Щоб подолати проблему стабільності, були зроблені спроби різних стратегій, таких як інженерія інтерфейсу, пасивація дефектів, допінг, а також інкапсуляція. Хоча ці методи успішно модифікували властивості перовскітних матеріалів, вони не можуть докорінно змінити властиву йому структуру. Як наслідок, потенціал для покращення стабільності залишався обмеженим [20, 22].

Одним з найефективніших шляхів підвищення стабільності є введення великих органічних гідрофобних катіонів в октаедричний неорганічний каркас. Проте, використання катіонів, радіуси яких не задовільняють вимоги щодо фактору толерантності Гольдшмідта ($t \neq 0.8-1.0$), спричинює розпад 3D перовскітної структури шляхом її розщеплення уздовж кристалографічних площин, утворюючи 2D структури, квазі-2D, 1D і 0D структури [20]. Молекулярні низьковимірні перовскіти утворюються в результаті періодичного розподілу металогалогенідних октаедрів, з'єднаних за допомогою вершин, ребер або граней, оточених іншим катіонним (A) компонентом. Октаедри можуть розташовуватися у площинах (шарами), у вигляді дроту або ізольованих кластерів, утворюючи відповідно 2D, 1D або 0D структури. Спільне поєднання октаедрів за допомогою вершин є найбільш поширеним варіантом і може існувати в 0D, 1D, 2D і 3D структурах. Поєднання ж їх за допомогою ребер відбувається лише в сполуках 0D, 1D та 2D, тоді як за допомогою граней – може існувати лише в 0D та 1D [9].

Зменшення вимірності від 3D до 0D впливає на три фактори, критичні для технологічних застосувань. Збільшується ширина оптичної забороненої зони і енергія зв'язку екситонів. У той же час рухливість носіїв заряду та їх дифузійна довжина мають дедалі сильнішу залежність від кристалографічних напрямків. Ці ефекти можна контролювати та використовувати, адаптуючи їх до вимог технологічного застосування, для якого вони розроблені [9].

Низьковимірні перовскітні матеріали продемонстрували значне покращення стабільності пристроїв порівняно з 3D перовскітами завдяки їх підвищеній гідрофобності та пригніченій міграції йонів [23]. Примітно, що введення гідрофобних органічних катіонів покращує не лише стійкість перовскіту до дії вологи – одночасно покращується термостабільність, фотостабільність і фазова стабільність. Великі органічні катіони утворюють додатковий захисний бар'єр, що перешкоджає проникненню молекул H_2O в неорганічний шар, тим самим перешкоджаючи швидкому розкладанню перовскітів. Крім

того, в 2D перовскітах існують різні сили взаємодії: сильний йонний і ковалентний зв'язок в неорганічному шарі, слабкі сили Ван-дер-Ваальса в органічних шарах, а також зв'язки між органічним та неорганічним шарами (координаційні зв'язки між амонієвою групою і **Pb**, водневий зв'язок між галогеном і амонієвою групою), що може додатково поліпшити фазову стабільність 2D перовскіту. Таким чином, 2D перовскіти мають чудову структурну та екологічну стабільність порівняно з 3D аналогами. [20, 23].

Крім того, на відміну від традиційних 3D перовскітів, 2D перовскіти характеризуються структурним різноманіттям, зумовленим тим, що різні методи органічного синтезу можуть бути використані для отримання й вивчення великої кількості різноманітних органічних катіонів. Отже, вибір органічних катіонів надає високий ступінь гнучкості в налаштуванні фотоелектричних характеристик 2D перовскітів. Додатково, маніпулюванням кількістю неорганічних шарів (вимірна інженерія) можна досягти різних бажаних оптоелектронних властивостей [17, 23, 24].

Вимірна інженерія передбачає змішування 3D перовскіту під час чи після процесу виготовлення з гібридними металогалогенідними видами, що містять решітки нижчої структури (наприклад, 2D, 1D або навіть 0D), з утворенням 3D/2D (квазі-2D), 3D/1D чи 3D/0D перовскітів. Також кількість неорганічних шарів (n), розділених одним шаром органічних катіонів, можна налаштовувати, змінюючи стехіометричне співвідношення вихідних компонентів [17]. Переваги такої структурної модуляції подвійні. По-перше, у порівнянні з їхніми 3D-аналогами, покращується стабільність в результаті включення внутрішньо більш гідрофобних, відносно громіздких органічних катіонів. По-друге, це надає значний простір для інженерії та дослідження матеріалів, оскільки стеричні обмеження, накладені на органічні катіони, для формування 3D-перовскітів (що зазвичай оцінюються фактором толерантності Гольдшмідта) більше не актуальні [20, 25].

Регулювання кількості неорганічних шарів (n) між двома шарами

органічних компонентів приводить до зміни вимірності від 3D через квазі-2D до 2D структури. [14], $n = 1$ для 2D фази, $n = 2-7$ для квазі-2D фаз і $n = \infty$ для 3D фази [8]. При цьому, ширина забороненої зони, енергія зв'язку екситонів, термічна стійкість і стійкість до зовнішніх впливів можуть бути налаштовані в широкому діапазоні. Вони мають унікальні оптичні та транспортні властивості заряду, але також високі втрати напруги розімкнутого ланцюга (V_{oc}) [3]. Поєднання 3D з низьковимірними перовскітами часто використовується як підхід для досягнення балансу між ефективністю та стабільністю [25]. Вимірна інженерія перовскітних плівок вимагає тонкого балансу 2D і 3D складу перовскіту, щоб скористатися специфічними властивостями кожної фази матеріалу [26].

1.4. Низьковимірні перовскіти.

Двовимірні (2D) перовскіти складаються з низки поперемінно розташованих неорганічних і органічних шарів. Вони мають структуру квантової ями: неорганічний шар «колодязь» складається з галогенідів металів, а ізоляційний шар органічного катіона діє як «бар'єр» [24]. 2D галогенідні перовскіти, структурно більш різноманітні і тому створюють функціональні можливості набагато ширші, ніж 3D-перовскіти. Вони поєднують електронну функціональність органічних напівпровідників з м'якою та динамічною галогенідною перовскітною решіткою, пропонуючи можливості для адаптації енергетичного ландшафту, динаміки решітки та носіїв заряду, а також властивостей транспорту електрон/йон для різних фундаментальних досліджень та для застосування в оптоелектронних пристроях [21]. У таких сполуках неорганічні шари утворюють природні квантові структури, і ця особливість сильно збільшує енергію зв'язування екситонів і покращує квантовий вихід фотолюмінесценції (PLQY) [16]. В загальному випадку, завдяки квантовому і діелектричному утриманню, шаруваті перовскіти поведуться, як множинні квантові структури, заборонена зона й енергія зв'язування екситонів зменшується зі збільшенням значення (n) [27].

2D перовскіти можна описати, як похідні від 3D структури шляхом розрізання неорганічних шарів уздовж кристалографічних площин (100), (110) або (111) [16, 19, 24].

Найпоширенішими класами низковимірних перовскітів є двовимірні перовскіти типів *Радлессдена-Поппера* / *Ruddlesden-Popper* (2D **RP**) та *Діона-Джакобсона* / *Dion-Jacobson* (2D **DJ**) з розрізом уздовж (100) [14, 17].

Двовимірні (2D) шаруваті перовскіти відповідають стехіометрії A'_2BX_4 чи $A'BX_4$ в яких перовскітні шари розділені органічними одновалентними або двовалентними (A') катіонами. Більш загальна формула, що описує 2D і квазі-2D перовскіти – $(A')_m(A)_{n-1}B_nX_{3n+1}$, де A' вказує на двовалентний ($m = 1$) або одновалентний ($m = 2$) катіон, n – кількість шарів 3D структури між сусідніми шарами громіздких органічних катіонів, A – органічний катіон невеликого розміру, (зазвичай Cs^+ , FA , чи MA), X – галогенідний аніон, M – катіон двовалентного металу (зазвичай Pb^{2+} або Sn^{2+}) [11, 14].

Одним з найбільш досліджених класів 2D і квазі-2D перовскітів є вже згадані перовскіти *Радлессдена-Поппера* / (2D, **RP**) з загальною формулою $A'_2A_{n-1}M_nX_{3n+1}$, де A' – великий одновалентний органічний катіон. Міжшарова область 2D RP складається з громіздких йонів (A'), таких як довголанцюгові алкіл-, арил-, адамантил-, алкілфеніл-, амонієві катіони, похідні тіофену, фурану і гетероциклічні нітрогенвмісні катіони (найчастіше використовують бутиламін (**BA**) і фенілетиламін (**PEA**)) [14, 17, 27].

Інший класом 2D перовскітів, який привертає значну увагу дослідників, є родина перовскітів *Діона-Джакобсона* (2D, **DJ**) (*Dion-Jacobson family*). Загальна формула DJ перовскітів $A'A_{n-1}M_nX_{3n+1}$. Найпоширенішими A' – катіонами є 4-(ammoniomethyl)piperidinium (**AMP** чи **4AMP**); **3AMP**, 1,4-phenylendi-methan ammonium (**PDMA**). Основна відмінність між **RP** і **DJ** перовскітами полягає в тому, що неорганічні шари в 2D **DJ** перовскіті розділені одним шаром двовалентного великогабаритного органічного катіону, а у **RP** перовскітах –

двома шарами одновалентного великогабаритного органічного катіону [14, 21, 24]. У перовскітах 2D **RP** органічний і неорганічний шари з'єднані між собою за допомогою йонних та водневих зв'язків, тоді як сили Ван-дер-Ваальса зв'язують два шари йонів амонію в органічному шарі. У зв'язку з нахилом октаедрів $[\text{PbI}_6]$ відбувається фіксоване зміщення між неорганічними шарами в 2D **RP** перовскітах. Октаедричні шари в фазі **RP** мають шахову конфігурацію зі зсувом $(1/2, 1/2)$ в *ab*-площині. Перевага діамонієвих катіонів полягає в тому, що кожен йон діамонію може утворювати водневі зв'язки з сусідніми октаедричними шарами з обох боків і ефекту Ван-дер-Ваальса не має, тож відстань між неорганічними шарами зменшується. Крім того, лінійність катіонів діамонію в перовскітах 2D **DJ** призводить до відсутності бічного відносного зсуву між сусідніми неорганічними шарами $((0.0)$ зсув) [20]. Завдяки досягненню високої ефективності перетворення енергії, що супроводжується вражаючою стабільністю, квазі-2D **DJ** перовскітні сонячні елементи (PSCs) останнім часом привернули велику увагу в цій галузі [21].

Третім видом двовимірних перовскітів є перовскіти зі змінними катіонами в міжшаровому просторі (**ACI**), тобто гофровані (110) перовскіти й перовскіти, що є частково гофрованими – (100) . Вони можуть бути виготовлені шляхом поєднання двох різних органічних компонентів [17]. У перовскітах **ACI** є $(1/2.0)$ зсув. Вони не поширені серед галогенідних перовскітів [20], відомо лише біля десятка сполук галогенідного типу з загальним складом $\text{AA}'\text{BX}_4$, однак інтерес до гофрованих (110) перовскітів зростає і їх кількість постійно збільшується, оскільки через великий ступінь структурної деформації в цих сполуках вони часто демонструють широкосмугову емісію з високим PLQY, що пояснюється самозахопленими екситонами (STE). Наявність цього випромінювання породило надії на пошук нових люмінофорів, привабливих для дисплеїв, світлодіодів білого світла та освітлення [12]. Гофровані 2D перовскіти дозволяють отримувати матеріали що проявля-

ють фотолюмінесцентні властивості у більш широких діапазонах довжин хвиль і температур, охоплюючи вузьке випромінювання. Такі перовскіти є привабливими оптоелектронними матеріалами. У порівнянні з традиційними двовимірними перовскітами **RP** та **DJ**, **ACI**-фазні перовскітні сонячні елементи досягли відносно вищої ефективності перетворення енергії до 19.3%, що має різну електронну структуру щодо налаштування забороненої зони. Завдяки альтернативному розташуванню катіонів, наприклад, **GA** (гуанідин) та **MA**, структура перовскіту **ACI** має найменшу міжшарову відстань та екваторіальні кути **Pb-I-Pb** в октаедрах наближені до 180°. Сильне антизв'язуюче зчеплення **Pb-I** перовскіту **ACI** збільшує валентну зону максимуму і, таким чином, зменшує його заборонену зону [20].

Рисунок 2 схематично ілюструє взаємне розміщення координаційних октаедрів та органічних катіонів у 2D та квазі-2D (quasi-2D) гібридних перовскітах типу **DJ**, **RP** та **ACI** при розрізанні неорганічних шарів уздовж кристалографічної площини (100).

Подальше зменшення вимірності приводить до утворення 1D перовскітів, що являють собою ланцюги металогалогенідних октаедрів, оточених з усіх сторін органічними катіонами. У 1D перовскітах металогалогенідні октаедричні елементи **[BX₆]** можуть бути з'єднані спільними вершинами, ребрами або гранями, що веде до утворення 1D нанодоту, оточеного органічними катіонами [11, 19]. Вся конфігурація може мати як лінійну, так і зигзагоподібну будову. Варто зазначити, що не існує універсальної хімічної формули 1D перовскітів, співвідношення компонентів у 1D перовскітах може змінюватися в залежності від способів з'єднання та залучених органічних катіонів.

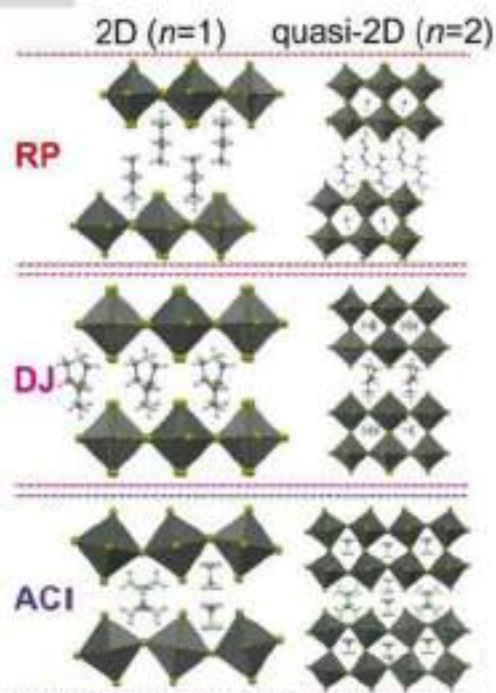


Рис. 2. Взаємне розміщення координаційних октаедрів та органічних катіонів у 2D та квазі-2D (quasi-2D) гібридних перовскітах типу **DJ**, **RP** та **ACI** при розрізанні неорганічних шарів уздовж кристалографічної площини (100)

Зниження розмірності, спричинене розміром органічного ліганду (2D, 1D, 0D), обмежує екситон через квантове та діелектричне обмеження з високими енергіями зв'язування екситонів. Низьковимірні перовскіти мають недоліки у вигляді широкої оптичної забороненої зони та обмеженого перенесення заряду, що є двома несприятливими умовами для фотоелектричних пристроїв [4]. Але, у свою чергу, це є перевагою для застосування у сучасних пристроях пам'яті, мемристорах [11]. Велика ширина забороненої зони неорганічних ґраток 1D та електронна ізоляція неорганічних ланцюгів забезпечують чудові характеристики резистивного перемикавання порівняно з 3D перовскітами – нижчі струми вимкнення, вище співвідношення ввімкнення/вимкнення між станами мемопору, а також операції зчитування та виведення наднизької потужності [28].

Низьковимірні 1D перовскіти значно менш досліджені порівняно з 2D і 3D перовскітами. На думку деяких вчених, ці типи галогенідів, особливо 1D і 0D, мають мало спільного з 3D-структурою перовскіту, і тому їх не слід ідентифікувати як перовскіти. Попри це, термін "перовскіт" для цих низьковимірних структур є широковживаним у літературі [15].

1D галогенні перовскіти можуть використовуватися у фотоприймачах і лазерах, у сонячних елементах у вигляді 1D/3D перовскітів [3, 29], однак їх використання в інших пристроях є складним через їх грубу структуру та неповне покриття поверхні, що призводить до погіршення продуктивності [3].

0D-структури також мають різні стехіометрії, наприклад, A_4PbX_6 , і вони складаються з повністю ізольованих октаедрів $[BX_6]$ або кластерів галогенідів свинцю чи інших металів. У більшості випадків ізоляція досягається за рахунок використання великих органічних катіонів [15]. Ця ізоляція ділянки частково пригнічує утворення електропровідної зони між металогалогенідними октаедрами, забезпечуючи властивості 0D. Ступінь електронної ізоляції залежить від двох основних факторів: розміру катіона A , який регулює міжвузловий простір (налаштування октаедрової ізоляції), і молярного співвідношення B і X , що визначає стехіометрію [9].

Як правило, у 0D перовскітах металогалогенідна одиниця (квадратна, пірамідальна, октаедрична, дифеноїдальна) ізольована та оточена громіздкими органічними лігандами, що підтримують сильно зв'язані екситони, які можуть радіаційно розслаблятися через край зони. Знижена вимірність цих матеріалів додатково дозволяє вловлювати утворені екситони в ділянки решітки за рахунок перехідних структурних деформацій. Таке самозахоплення екситонів полегшується завдяки м'якій природі матеріалу та сильному електрон-фононному зв'язку. Рекombінація цих самозахоплених екситонів (STE) призводить до широкої смуги випромінювання з загальом довшим часом життя [4].

Участь гратчастих фононних мод ще більше розширює профіль випромінювання з супутнім розсіюванням енергії збудження (зсув Стокса) через значну структурну реорганізацію збудженого стану [4]. 0D гібридні перовскіти часто засновані на нетоксичних елементах і показали вищу стабільність в умовах навколишнього середовища в порівнянні зі своїми 3D аналогами. Всі ці особливості роблять їх привабливими для виготовлення наступного покоління фотоелектричних пристроїв [4], однак їх продуктивність поки відстає від характеристик 3D-галогенідів через їх випадкову орієнтацію та надлишок органічних лігандів на їх поверхні, які зменшують рухливість носіїв [3].

1.5 Синтетична універсальність та оптико-електронне налаштування ГОНП.

Стрімкий розвиток сучасних технологій вимагає нових багатофункціональних матеріалів. Висока ефективність фотоперетворення та можлива низька вартість матеріалів зробили гібридні перовскіти гідним конкурентом для кремнієвої або іншій напівпровідникової фотоелектрики [10]. ГОНП є унікальною динамічною системою, структурні та хімічні процеси якої мають значний вплив на її фізичні властивості та продуктивність на рівні пристрою. Змінюючи склад, кристалічну структуру і вимірність гібридних перовскітів можна регулювати їх властивості з оптимальними значеннями для конкретної області практичного застосування [14]. Модуляція вимірності від 3D до 0D структур зумовлює значні варіації їхніх оптичних та електричних властивостей: стабільність, транспорт носіїв заряду, ширину забороненої зони, процеси рекомбінації, толерантність до дефектів. Відповідні характеристики можуть бути точно налаштовані для реалізації різноманітних оптоелектронних застосувань, що пропонує потенціал для індивідуальних властивостей і конкретного використання за допомогою структурного дизайну. Зміна кожного компонента структури буде впливати на властивості, а кількість неорганічних шарів у кінцевому матеріалі

регулюється стехіометричним співвідношенням компонентів реакції. [24]

Особливо привабливою для дослідників є можливість впливати на оптоелектронні властивості низьковимірних перовскітів шляхом підбору відповідних катіонів. Структурний дизайн за допомогою введення органічних катіонів різноманітної структури зумовлює одержання нових сполук із властивостями, що задовільняють різноманітні потреби оптоелектроніки. Розробка мультифункціональних матеріалів із комбінованими властивостями сприяє комплексному і різноманітному застосуванню гібридних матеріалів у сучасній електроніці [8, 9]. Загалом більші енергії зв'язування екситонів, регульована довжина хвилі випромінювання, вузьке випромінювання, низькі нерадіаційні втрати і каскадні енергетичні структури сприяють швидкій радіаційній рекомбінації, як це вимагається, наприклад, у світлодіодах. Менші енергії зв'язку приводять до ефективної екситонної дисоціації на вільні носії, як це необхідно у фотовольтаніці і фотодетекторах. Октаедричні деформації і нахили в межах 2D шарів породжують п'єзо- і сегнетоелектричні ефекти. Хіральність органічних катіонів дозволяє випромінювати або виявляти поляризоване світло і нелінійні оптичні реакції. Статичні та динамічні структурні дефекти мають глибокий вплив на ширину лінії фотолюмінесценції та PLQY (енергетичне безладдя, екситон-фононний зв'язок тощо) [27]. Часто для синтезу низьковимірних перовскітів використовують органічні шари, котрі містять функціональні групи, що збільшує функціональність кінцевих матеріалів [24]. Крім цього, нещодавно відбулося зміщення фокусу на введення органіки, що бере участь у транспортуванні та розподілі заряду в гібридному матеріалі, а не лише впливає на вимірність і стабільність перовскіту [4]. Залежно від того, які атоми чи молекули використовуються в структурі, перовскіти можуть мати вражаючий спектр цікавих властивостей, включаючи надпровідність, гігантський магнітоопір, спин-залежний транспорт (спінтроніка) і каталітичні властивості. У різних

сферах застосування ГОНП практично можуть бути використані в різних формах, починаючи від об'ємних монокристалів (наприклад, у гамма- та рентгенівських детекторах) до полікристалічних плівок (наприклад, у фотоелектричних системах, фотодетекторах та світлодіодах) та колоїдних нанокристалів (наприклад, у рідкокристалічних дисплеях та майбутніх квантових джерелах світла). Тому перовскіти представляють захоплюючий простір для фізиків, хіміків і вчених-матеріалознавців [27, 30].

1.6. Роль теоретичного моделювання у створенні перовскітних матеріалів.

Через величезну різноманітність органічних амінів, що можуть розглядатись у якості потенційних спейсерів для низьковимірних гібридних перовскітів, та можливість їх комбінування з різними металами та галогенідами, пошук ефективних фотоелектричних сполук схожий на пошук голки у копиці сіна. Багато досліджень проводилось шляхом підбору випадкових так званих спейсерів (крупних катіонів-заповнювачів міжоктаедричного простору в перовскітних структурах) методом «проб і помилок» з обмеженою здатністю передбачити результуючу структуру цих синтетичних експериментів [14]. Щоб зменшити витрати експериментальних ресурсів і часу, дослідникам слід попередньо проводити теоретичні комп'ютерні дослідження для пошуку потенційно ефективних сполук. Використовуючи великий набір даних від спільноти дослідників перовскітів як основу, композиційна інженерія в поєднанні з сучасними системами машинного навчання може забезпечити швидший перехід перовскітної науки та технології до комерціалізації. Ґрунтуючись на багатьох існуючих експериментальних та обчислювальних даних, технологія машинного навчання поступово відіграла важливу роль у дослідженні перовскітів. Також ефективною є стратегія використання моделі машинного навчання, побудованої на

основі експериментальних перовскітів та неперовскітів, для прогнозування ймовірності утворення великих кількостей невідомих потенційних перовскітів [31]. Незважаючи на те, що відкриття величезного простору нових матеріалів пропонує багато потенційних переваг не тільки для вдосконалення мобільності носіїв заряду, але й, наприклад, для погоні за безсвинцевими матеріалами, воно також пропонує нові виклики. Тут обчислювальний скринінг, заснований на розрахунках (FPC та DFT), допоможе звужити величезний простір параметрів. З теоретичної точки зору, точний опис ГОНП є дуже вимогливим. Виражені багаточастинкові ефекти, значний спін-орбітальний зв'язок і сильна взаємодія носіїв заряду з коливаннями решітки вимагають методології, що виходить за рамки стандартної DFT, навіть для суто структурних властивостей [32].

Безперервний розвиток обчислювальних систем, цілеспрямоване і систематичне дослідження величезної групи першопринципних методів і зростаюча потужність суперкомп'ютерних інфраструктур тепер дозволяють проводити швидкий скринінг матеріалів, сприяючи швидкому виявленню потенційних матеріалів-кандидатів. Подальші поліпшення в цій галузі також можуть в кінцевому підсумку впливати з більш широкого використання машинного навчання або «штучного інтелекту» в таких спробах відбору. У той час як такі підходи швидкого скринінгу вже дозволяють оцінити відносно прості параметри, такі як хімічна стабільність, зонна структура та результуючі маси носіїв заряду, більш складні розрахунки все ще створюють труднощі. Зокрема, повна оцінка рухливості носіїв заряду спирається на точний розрахунок електрон-фононних зв'язків, які ще необхідно привести в доступність справжніх підходів швидкого скринінгу [10].

Підходи до композиційного проектування можуть бути зроблені шляхом вибору катіона металу, галогенідного аніона, органічного спейсерного (або ж розпірного) катіона та товщини неорганічного шару для розробки ефективного матеріалу на основі 2D-галогенідних перовскітів. Одним із основних факторів, що може суттєво вплинути

на електронні та оптичні властивості кінцевого матеріалу є органічний спейсерний катіон. Геометрія розпірних катіонів має значний вплив на структурні спотворення та октаедричний нахил металогалогенідного неорганічного шару, які визначають ширину забороненої зони та енергію зв'язування екситонів. Крім того, обмеження руху носіїв може бути зменшено шляхом включення розпірних катіонів, які мають кращу здатність транспортування заряду і здатні зменшувати відстані між неорганічними шарами. Введення катіона, який має спряжені електронні системи та здатність утворювати міцні Н-зв'язки, збільшує можливість перенесення заряду між неорганічним та органічним шарами з покращеним вирівнюванням забороненої зони. Крім того, розпірні катіони, що мають компакту структуру, можуть зменшити розділення неорганічного шару та спотворення геометрії координаційних октаєдрів. Отже, катіонна інженерія може бути точним та ефективним способом зробити правильний вибір 2D-ГОНП, що призводить до покращення продуктивності фотоелектричних пристроїв. Однак необхідне ефективне теоретичне дослідження для розуміння керуючих факторів, що стоять за впливом спейсера на геометрію металогалогенідного шару та властивості системи перовскіту. Очікується, що теоретичні дослідження зроблять значний внесок у з'ясування взаємозв'язків між вибором катіона-спейсера, і властивостями отриманого перовскіту [33].

2. Переваги і недоліки використання гетероциклів для створення перовскітних матеріалів

Низьковимірні перовскіти демонструють чудову стабільність, структурну різноманітність і регульовані заборонені зони, що робить їх дуже перспективними для застосування в різних галузях оптоелектроніки. Незважаючи на свої переваги, ізоляційна природа органічних катіонів знижує поглинаючі та провідні властивості, що призводить до нижчої ефективності пристрою. Дієвим способом обійти подібного роду проблеми є інтеграція молекул, що містять

функціональні групи чи властивості напівпровідників, що допомагає пом'якшити вищезгадані обмеження [24, 34]. Нещодавно відбулося зміщення фокусу на введення органічних компонентів, що беруть участь у транспортуванні та розподілі заряду в гібридному матеріалі, а не лише впливають на вимірність і стабільність перовскітної фази [4]. Вибір катіонів може суттєво вплинути на електронні та оптичні властивості 2D перовскітів, оскільки геометрія розпірних катіонів має значний вплив на структурні деформації та нахил координаційних октаедрів неорганічного метало-галогенідного шару, що визначає ширину забороненої зони та енергію зв'язування носіїв заряду. Крім того, за допомогою введення катіону з кращою здатністю до переносу заряду можна зменшити обмеження руху заряду та ізоляцію неорганічного шару: введення органічного катіону із кон'югованою системою та здатністю утворювати водневі зв'язки збільшує можливість переносу заряду між неорганічними та органічними шарами з покращеним вирівнюванням забороненої зони, а катіони компактної структури можуть зменшити розділення неорганічного шару та деформацію октаедричної структури [33]. Показано, що висока енергія зв'язування екситонів, яка утримує носії заряду в неорганічних шарах, може бути зменшена шляхом введення органічних катіонів з високою поляризаційною здатністю, які впливають на діелектричне середовище в 2D перовскіті. Цікавою альтернативою для отримання вільних носіїв заряду є введення функціональних органічних сполук, які можуть або приймати, або віддавати електрони для дисоціації екситонів. Теоретично досліджено, що введення сильних функціональних органічних молекул у 2D гібридні перовскіти призводить до локалізованих електронних зон як у неорганічному октаедричному шарі, так і в органічних молекулах. Це може призвести до поділу заряду та подальшого транспортування вільних носіїв заряду [35]. Багато дослідників використовують регульовану електронну структуру органічних сполук, щоб регулювати енергетичні рівні HOMO–LUMO органічних катіонів,

дозволяючи їм брати участь у транспортуванні та розподілі заряду [36-38].

Останнім часом частіше зустрічається введення у склад 2D перовскітів гетероциклів із спряженими системами для покращення переносу заряду між органічним і неорганічним шарами. Саме введення гетероциклічних сполук у якості ліганду R зумовлює значний вплив на оптоелектронні властивості 2D перовскітів. Міжшарові взаємодії між сусідніми шарами перовскітів 2D **RP** відіграють ключову роль у контролі зв'язування шарів перовскіту та транспортування носія через ці сегменти. Зокрема, катіон органічного спейсера зі значним спряженням корисний для покращення провідності та міжфазного переносу носіїв, маючи, таким чином, вирішальний вплив на фотоелектричні характеристики [36].

Введення ароматичних і гетероциклічних катіонів зумовлює взаємодію молекулярних орбіталей неорганічної й органічної компонент новоутворених сполук, в результаті чого полегшуються електронні переходи, покращується перенос заряду, що при хорошій стійкості до впливу зовнішнього середовища значно покращує якість оптичних приладів на основі ГОНП. Шляхом заміни діелектричних органічних катіонів на комплексні катіони, здатні переносити заряд, можна покращити ефективність оптичних перовскітних пристроїв [35].

Компактні розміри та полярність гетероциклічних амонійних катіонів здатні пом'якшити недоліки, спричинені зменшенням вимірності.

Важливо відзначити, що в порівнянні з аліфатичними спейсерами, ароматичні гетероциклічні спейсери володіють наступними перевагами:

(а) Демонструють більшу діелектричну проникність через їх високий дипольний момент, що сприяє зменшенню ефекту квантового утримання між органічними та неорганічними шарами, підвищуючи здатність міжшарового перенесення заряду.

(b) Володіють здатністю індукувати перпендикулярне зростання перовскітної решітки, сприяючи ефективному перенесенню електронів і дірок між підкладкою та поверхнею плівки.

(c) Властива структурна жорсткість і великий об'єм ароматичних амонійних катіонів, на відміну від аліфатичних ланцюгових амонійних йонів, ефективно обмежують ковзання між органічними шарами 2D перовскітів, тим самим підвищуючи загальну стабільність.

Також відмічено, що внутрішні властивості ароматичних спейсерів (структурна жорсткість, об'єм, гідрофобність, дипольний момент, спряженість тощо), впливають на різні аспекти, такі як закономірності розподілу різних n-фаз, напрямки росту зерен, ступінь деформації неорганічних октаедрів і тип укладки органічних амонійних катіонів. Ці фактори сильно впливають на ефективність і стабільність пристрою на основі ГОНП [39].

Хоча останнім часом з'являється чимало нових ґрунтовних оглядів, що стосуються низьковимірних ГОНП [1, 14, 16, 39], вони в основному сфокусовані на методах синтезу, оптичних властивостях, комерціалізації чи застосуванні для конкретної галузі [2, 3, 6, 16, 31, 40, 41], досліджують вплив структури на властивості [9, 13, 18, 42] або ж акцентують свою увагу на конкретних оптоелектронних властивостях [2, 5, 7, 13, 34, 43], чи присвячені пошуку безсвинцевих аналогів [5, 35, 42, 44] і не розглядають конкретно перовскіти, що містять гетероцикли.

Частково гетероциклічні спейсери описані у праці [39]. Цей огляд зосереджений на фенілетиламонії (PEA) як репрезентативному ароматичному спейсерному катіоні. Він класифікує еволюцію цих катіонів на чотири траєкторії: модифікація алкільного ланцюга, заміщення атомів гідрогену на ароматичному кільці специфічними замісниками, заміна бензольних кілець ароматичними гетероциклами та використання кількох ароматичних кілець замість моноароматичного кільця

В наступному розділі будуть розглянуті й проаналізовані джерела за *останні 5 років* щодо гібридних перовскітних матеріалів, що містять гетероцикли, оскільки це відносно свіжий тренд в пошуку нових перовскітних матеріалів з оптимальними властивостями.

3. Гібридні органічно-неорганічні перовскіти, що містять у своєму складі халькогеновмісні гетероцикли

Ароматичні гетероциклічні сполуки мають великий потенціал застосування в ГОНП перовскітах. Використання спейсерних катіонів на основі тіофен-, фуран- та селенофен- метиламонію (**ThMA**, **FuMA** та **SeMA**) як органічного шару в перовскітах 2D **RP** покращує морфологію перовскітних плівок та орієнтацію росту зерен. Зокрема, вони можуть сприяти утворенню великих кристалічних зерен і викликати переважний вертикальний напрямок росту, що призводить до підвищення транспортної здатності носія та зменшення нерадіаційної рекомбінації, тим самим підвищуючи продуктивність пристроїв. Перовскітні матеріали, що містять халькогеновмісні гетероароматичні цикли, залежно від природи гетероатому, можна поділити на кілька структурних розділів.

3.1. Гібридні органічно-неорганічні перовскіти, що містять у своєму складі S-вмісні гетероцикли

Тіофенове кільце привернуло значну увагу завдяки своїм перспективним властивостям у різних галузях, таких як органічна хімія, органічні напівпровідникові матеріали з електронною і дірковою провідністю. Вважається, що включення тіофенових кілець та їх похідних у 2D **RP** перовскітах регулює розташування енергетичних зон, наявність атомів S підсилює взаємодію між неорганічним і спейсерним органічним шарами, сприяючи стабілізації 2D перовскітних структур [39].

Тіофен є одним з найбільш часто використовуваних функціональних гетероциклів. Аналогічно, 3D-перовскітні сонячні елементи (PSCs) на основі формамідинію (FA) були широко вивчені, і вони демонструють зменшену заборонену зону, підвищену стабільність і покращену ефективність порівняно з пристроями на основі MAPbI₃. Тим не менше, спейсери на основі FA рідко використовувались для виготовлення 2D **RP** перовскітних плівок. Автори [45] вперше успішно поєднали тіофен і формамідиній, використавши 2-тіофенформамідиній (ThFA), як органічний спейсер для 2D **RP** перовскітних сонячних елементів (PSCs). Для отримання високоякісних 2D (ThFA)₂(MA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1} (n = 3) перовскітних плівок, що демонструють переважно вертикальні орієнтації росту, високу рухливість носіїв заряду та знижену щільність пастки, використано метод вирощування кристалів за допомогою органічної солі (OACG) [а саме, 4-(трифторметил)бензиламонію йодиду], який може індукувати ріст і орієнтацію кристалів, налаштовувати рівні поверхневої енергії та пригнічувати втрати на рекомбінацію заряду [45, 46]. В результаті сконструйовані 2D **RP** PSC з перевернутою плоскою *p-i-n* структурою, ефективність перетворення енергії (PCE) яких значно зросла (з 7.23% до 16.72%) з незначним гістерезисом, що є одним з найвищих показників PCE ефективності для 2D **RP** PSC з низьким значенням (n). Важливо, що оптимізовані 2D-PSC володіють високою стабільністю – з деградацією менше ніж 1% після зберігання в середовищі азоту протягом 3000 годин без інкапсуляції [45].

Використовуючи формамідиній (FA) в якості внутрішнього катіону, а 2-тіофенметиламоній (ThMA) як спейсер, сконструйовано перовскітні сонячні елементи, з яких пристрій на основі квазі-2D **RP** (ThMA)₂(FA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1} з номінальним значенням n = 5 продемонстрував високі фотоелектричні характеристики. Включення FA у квазі-2D **RP** перовскіти зменшує заборонену зону та покращує здатність поглинання світла, що призводить до збільшення фотоструму та збільшення PCE до 16.18%, що вище, ніж у

zareestrovanoogo analoģičnoogo pristroju na osnovi **MA** (15.42% [47]). Dodatkovogo zbilšennja efektyvnosti možna dosjagti vykorystovujuči vže zhadaniy metod viroščuvannja kristaliv za dopomogoju organičnoji soli (OACG). U rezul'tatі oderžano visokojakiśni 2D plivki skladu $(\text{ThMA})_2(\text{FA})_4\text{Pb}_5\text{I}_{16}$, što demonstrujut perevažno vertikal'ni oriєntacii rostu, visoku ruхlivist' nosiiv zarjadu, zniženu ŗil'niť pastki z efektyvniťu 19.06%. Ŗe bil'sh važljivoju osoblivist'ju c'ogo metodu є te, što pristroji na osnovi kvazi-2D **RP** perovskitiv, виготовлених з використанням методу OACG, demonstrujut чудову екологічну й термічну стабільність, зберігають 96% початкової ефективності після зберігання при 80 °C протягом 576 годин [46].

Takozh oderžano 2D perovskit tipu **DJ** z vykorystannjam ob'ємного dikatіonnoho 2,5-tіofendimetilamonіju (**ThDMA**) v yakosti organičnoho spejsera. Visokojakiśnij 2D **DJ** perovskit, $(\text{ThDMA})(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ ($n = 5$), z pokraščenoju kristalіčniťju, kraščoju vertikal'noju oriєntacією ta zbil'shenim prostorovo rozpodіlenim časom žittja nosiiv zarjadu možе buti sintetizovaniy odnoetapnim metodom z vykorystannjam zmіshanogo rozčinnika **DMF/DMSO** (v/v, 9:1). Optimizovaniy pristrіj demonstruє visokij KKD 15.75%, što buv na toj čas (2020-й рік) rekordom dlia 2D **DJ** perovskitnih sonjačnih elementiv (PSCs) na osnovi aromatичnoho spejsera. Krim togo, nekapсульovani pristroji zберегли понад 95% svoєї початкової ефективності після зберігання в середовищі азоту протягом 1655 годин. Vажливо, што фото- і термостабільність ($T = 80$ °C) pristroiv na osnovi 2D **DJ** perovskitu značno pokraščilis' porivnjanu z іхніми 3D-analogami. Ci rezul'tati vказують na te, што шляхом розробки ароматичних spejseriv na osnovi тіофену, a takozh оптимізації pristroiv možna отримати високоефективні та стабільні сонячні PSC елементи на основі 2D **DJ** perovskitiv [48].

ThMA ta **ThFA** zastosovano takozh dlia vdoskońalennja neorganіčnih 3D perovskitiv. Xozha neorganіčnij perovskit **CsPbI₃**

показав високу ефективність у високостабільних перовскітних сонячних елементах через відсутність летких органічних компонентів, нижча фазова стабільність в умовах навколишнього середовища була наслідком порівняно невеликого радіусу Cs^+ , що обмежувало практичне застосування цього матеріалу. 2D (**RP**) перовскіти на основі **CsPbI₃** з ароматичними тіофеновими спейсерами **ThMA** та **ThFA** володіють суттєво вищою фазовою стабільністю за рахунок вивільнення великої внутрішньої напруги **CsPbI₃**. Оптимізований пристрій із 2D **RP** перовскіту на основі **ThFA** ($n = 5$, **ThFA-Cs**) досягає ефективності 16.00%. Важливо, що пристрої **ThFA-Cs** можуть зберігати в середньому 98% своєї початкової ефективності після зберігання в середовищі азоту при кімнатній температурі протягом 3000 годин і 92% від початкового значення при 80 °C протягом 960 годин [49].

Однією з основних проблем при виготовленні 2D **RP** перовскітних сонячних елементів є складність керувати розподілами фаз у 2D перовскітах, виготовлених зі стехіометричних сумішей розчинів вихідних речовин. Автори [50] описали утворення критичного колоїдного розчину монокристалічного прекурсора, проводячи координаційну інженерію з раціонально підбраною системою розчинників для налаштування колоїдних властивостей. У неполярних середовищах з системи двох розчинників отриманий колоїдний шаблон дозволяє кристалам **RP** перовскіту рости переважно вертикально і з вузькою варіацією фазового складу навколо цільового значення, що призводить до ефективного транспортування та екстракції заряду. В результаті було продемонстровано рекордну величину PCE 14.68% для фотоелектричного пристрою **(ThEA)₂(MA)₂Pb₃I₁₀** ($n = 3$) з незначним гістерезисом. Примітно, що зберігається 93% початкової ефективності після 500 годин роботи без капсуляції в умовах навколишнього середовища [50].

Автори [51] за допомогою теоретичних розрахунків та експериментальних досліджень демонструють різницю в

продуктивності та стабільності двох перовскітів на основі катіонів **ThMA** та тіофенетиламіну (**ThEA**). Використовуючи DFT-розрахунки, було виявлено, що, в порівнянні з $(\text{ThMA})_2\text{PbI}_4$, $(\text{ThEA})_2\text{PbI}_4$ демонструє більш виражені деформації октаедрів $[\text{PbI}_6]^{4-}$ і має ширшу заборонену зону та більшу ефективну масу. Результати експериментів на 2D-перовскітах на основі **ThMA** та **ThEA** також показують, що при використанні **ThEA** як міжшарового катіона процес кристалізації має тенденцію до утворення більш низьких n фаз, що перешкоджає перенесенню заряду та знижує поглинання світла. Натомість при використанні **ThMA** в якості міжшарового катіона не спостерігається надмірних низьких n фаз, а тонка плівка проявляє відмінну якість при значно поліпшеній рухливості електронів. Перовскітний пристрій на основі $(\text{ThMA})_2(\text{FA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ ($n = 5$) демонструє чудову ефективність перетворення енергії у 16.56%, що набагато вище, ніж у пристроїв на основі **ThEA** (PCE = 2.58%). Більш того, некапсульовані пристрої на основі **ThMA** зберігали 88% своєї початкової ефективності навіть під впливом умов навколишнього середовища (кімнатна температура, відносна вологість $30 \pm 5\%$) протягом 1080 год. Ці результати дають важливе розуміння відмінностей між катіонами на основі тіофену та вибору органічних міжшарових катіонів для 2D **RP** перовскітних сонячних елементів [51].

Для кращого розуміння структури та оптоелектронних властивостей, пов'язаних із взаємодією між органічним катіоном та свинцево-галогенідним шаром, та розробки стратегій, які змінюють функціональні властивості бажаним чином, автори [52] дослідили та охарактеризували структурний фазовий перехід першого порядку між високо- та низькотемпературною фазою при 220 °K у 2D **RP** перовскіті **ThMA₂PbI**. Дослідження проводили за допомогою рентгенівської дифракції при змінній температурі, ультрафіолетової й видимої спектроскопії поглинання світла та фотолюмінесцентної спектроскопії. Вплив температури на шаруваті перовскіти має важливе значення для роботи пристроїв на їх основі в широкому діапазоні

температур і для з'ясування впливу структурних змін на оптоелектронні властивості. Автори [52] визначили коефіцієнт теплового розширення і виявили значення, подібні до відповідного коефіцієнта 3D-металогалогенідного перовскіту — кубічного MAPbI_3 , тобто більші, ніж у типових підкладок, таких як скло. Це дозволяє використовувати $\text{ThMA}_2\text{PbI}_4$ як покривний шар для 3D перовскітів. Виявлений структурний фазовий перехід змінив характер нахилу шару неорганічних октаедрів, змінивши спектри поглинання та фотолюмінесценції (PL). Механізм структурного фазового переходу пояснювався переорієнтацією органічних спейсерних катіонів, що призводило до зміни кута нахилу неорганічних октаедрів та міжшарової відстані [52]. Змінений кут нахилу змінив перекриття атомних орбіталей Pb і I та електронну зонну структуру, що у свою чергу змінило вищезгадані оптоелектронні властивості. Крім того, спостерігався додатковий вузький пік фотолюмінесценції, що виникає при температурах нижче 220 °K, який був зміщений у бік червоної ділянки спектру по відношенню до міжзонного екситонного піку на 200 meV і пояснювався випромінюванням від екситонів, пов'язаних з дефектами.

Ці результати демонструють, що органічний спейсер відіграє критичну роль у контролі температурно-залежних структурних та оптоелектронних властивостей 2D перовскітів, і в більш широкому сенсі свідчать про те, що для їх повного використання у пристроях можуть знадобитися ретельно розроблені стратегії управління деформаціями. У свою чергу, здатність змінювати емісійні властивості PL шляхом зміни температури може бути застосована в перовскітних лазерах і світлових випромінювачах [52].

Ping-Ping Sun з колегами [36] також використали ThMA у якості зовнішнього катіона (спейсера). Але оскільки токсичність свинцю перешкоджає розробці та широкому впровадженню $(\text{ThMA})_2(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_{10}$ у фотоелектричних пристроях, вони спрямували свої теоретичні дослідження у напрямку пошуку нових безсвинцевих

тіофенвмісних 2D перовскітів. За допомогою DFT розрахунків з метою виявлення безсвинцевих альтернативних сполук з високими фотоелектричними характеристиками вони дослідили й описали перовскіти складу $(\text{ThMA})_2(\text{MA})_2\text{M}_3\text{I}_{10}$, де $\text{M} - \text{Cd}, \text{Cu}, \text{Ge}, \text{Ni}, \text{Sn}, \text{Yb}$ чи Zn . Результати дослідження показали, що заміною Pb на Cd, Cu чи на Zn можна точно налаштувати заборонену зону $(\text{ThMA})_2(\text{MA})_2\text{M}_3\text{I}_{10}$ до оптимального діапазону, необхідного для застосування у фотовольтаїці (0.9–1.6 eV). Зокрема $(\text{ThMA})_2(\text{MA})_2\text{Cd}_3\text{I}_{10}$ та $(\text{ThMA})_2(\text{MA})_2\text{Cu}_3\text{I}_{10}$ продемонстрували сильну широко-емісійну природу та здатність до фотолюмінесценції, $(\text{ThMA})_2(\text{MA})_2\text{Ge}_3\text{I}_{10}$ та $(\text{ThMA})_2(\text{MA})_2\text{Sn}_3\text{I}_{10}$ володіють найкращою здатністю для перенесення заряду, що значно вища, ніж у $(\text{ThMA})_2(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_{10}$. За результатами дослідження для $(\text{ThMA})_2(\text{MA})_2\text{Cu}_3\text{I}_{10}$ прогнозована найвища ефективність перетворення світла (22.97 %), через що ця сполука вважається потенційним кандидатом для застосування у фотовольтаніці [36].

Для покращення стабільності при збереженні високої ефективності 3D ГОНП складу $\text{Cs}_{0.05}(\text{FA}_{0.83}\text{MA}_{0.17})_{0.95}\text{Pb}(\text{I}_{0.83}\text{Br}_{0.17})_3$, автори [53] сконструювали 2D/3D **RP** перовскітні плівки з гетеропереходом, пасивовані 2-тієнілметиламонієм (TMA^+) у якості спейсера (TMA_2PbI_4), та часто використовуваним органічним спейсером PEA^+ (PEA_2PbI_4). Вони порівняли характеристики вихідного 3D перовскіту з характеристиками тієніл- та феніл- вмісних 2D/3D **RP** перовскітів. Результати показали, що перовскітна плівка, пасивована TMA^+ , має нижчу щільність стану пастки, довший термін служби носія, покращене вирівнювання енергетичного рівня, тобто демонструє підвищення як продуктивності, так і стабільності пристрою. Ефективність 3D/2D тієнілвмісного перовскіту в порівнянні з контрольним 3D перовскітом зросла з 19% до 21%, при тому, що термо- та вологостійкість значно покращилась [53].

Шляхом розробки органічних напівпровідникових міжшарових катіонів можна значно покращити ефективність та стабільність

перовскітних сонячних елементів. Автори [54] отримали серію кристалічних структур 2D ГОНП складу $(\text{BThPA})_2\text{PbX}_4$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ та I), що містять 2,2-бітіюфенпропіламоній (**BThPA**) як модельну молекулу, та дослідили їх оптичні властивості, кристалічну структуру, термічну стабільність та фазову поведінку. В тонкій плівці йодиду виявлено наявність гібридів нижчої вимірності, в той час як хлорид і бромід мали 2D електронну вимірність. При заміщенні йодиду на бромід і хлорид молекулярні ступені свободи катіонів амонію **BThPA** зменшуються за рахунок просторового обмеження меншого неорганічного каркасу, обмежуючи таким чином формування гібридів нижчої розмірності, крім цільового 2D ГОНП. Крім того, від типу використаного свинцево-галогенідного каркасу залежить термічна стабільність кінцевого матеріалу. Це дослідження ілюструє важливість ефективного використання простору, що забезпечується неорганічним каркасом, в якому органічні амонійні катіони можуть знаходитися в 2D перовскіті, що, у свою чергу, визначає, як катіони органічного амонію розташовуються в органічному шарі, і впливає на кристалічну структуру сполуки в цілому [54].

BThPA-йодид також ефективний для пасивації поверхні 3D перовскіту. Встановлено, що обробка **BThPA**-йодидної поверхні перовскіту має незначний вплив на його морфологію, але вона може викликати ефект пасивації дефектів та полегшити вилучення носія заряду, сприяючи посиленню напруги розімкнутого ланцюга (V_{oc}) та коефіцієнта заповнення. В результаті PCE інвертованих модулів збільшується з 20.0% до 22.0%. Найголовніше, що обробка **BThPA**-йодиду може значною мірою полегшити або навіть усунути процес вигорання під час вимірювання максимальної точки відстеження, покращуючи стабільність роботи пристроїв при підвищеній температурі [53].

Авторами роботи [37] запропоновано концепцію «*розриву квантового ув'язнення*» («*quantum confinement breaking*») у 2D **RP** перовскітах завдяки використанню органічних напівпровідникових

спейсерів з відповідними енергетичними рівнями на основі теоретичних розрахунків та експериментальних результатів. Цікавим відкриттям є те, що існує інтенсивний орбітальний зв'язок між спейсером бітіофенметиламонію (**BThMA**) та сусідніми неорганічними шарами в (**BThMA**)₂**PbI₄**, що призводить до розриву структури множинної квантової ями. Це впливає з того, що його НОМО розташовується в неорганічних шарах. Натомість, LUMO в основному розташовувався в молекулярних шарах. Для порівняння, в (**BPhMA**)₂**PbI₄** не існує орбітальних взаємодій через широку заборонену зону спейсера **BPhMA**, його і НОМО, і LUMO були розташовані в шарах неорганічних октаєдрів. Завдяки такому орбітальному зв'язку, (**BThMA**)₂**PbI₄** показав підвищену провідність і рухливість електронів і дірок у порівнянні з (**BPhMA**)₂**PbI₄** у напрямку, вертикальному до підкладки. У дослідженні перовскітів з більш високими значеннями *n* 2D-плівки перовскіту на основі **BThMA** продемонстрували чудову кристалічність і однорідні поверхні з великими зернами. Використовуючи покращену якість плівки, збільшену діелектричну проникність і знижену енергію зв'язування екситонів, пристрій на основі перовскіту (**BThMA**)₂**MA_{n-1}Pb_nI_{3n+1}** (*n* = 5) демонструє видатну ефективність перетворення енергії (PCE) 18.05%, що набагато вище, ніж у пристрою на основі **BPhMA** (PCE = 12.69%). Отримані результати дають важливий висновок про вплив орбітальних взаємодій між органічними напівпровідниковими спейсерами та прилеглим шаром [PbI₆]⁴⁻ на продуктивність 2D-перовскітних сонячних елементів та інших оптоелектронних пристроїв [37].

Кон'юговані (спряжені) органічні напівпровідникові катіони є дуже перспективними спейсерами для 2D перовскітних оптоелектричних пристроїв. Так, формування квазі-2D гібридного перовскіту з використанням катіонів амонію бензотієно[3,2-*b*]бензотіофену (**BTBTh**) веде до стабілізації чорної фази цезій-плюмбум(II) йодиду. Бажана фотоактивна чорна фаза **CsPbI₃** є

метастабільною в умовах навколишнього середовища і спонтанно перетворюється на фотонеактивну жовту δ -фазу. Завдяки утворенню квазі-2D перовскіту, що містить великий органічний катіона **ВТВTh**, чорна фаза стабілізується. Термічний аналіз показує, що деградація квазі-2D перовскіту **(BA)₂CsPb₂I₇** на основі бутиламонію (**BA**) настає при температурі ≈ 130 °C, тоді як фаза **(ВТВTh)₂CsPb₂I₇** залишається стабільною до ≈ 230 °C. Крім того, плівка **(ВТВTh)₂CsPb₂I₇** не демонструє жодних ознак деградації після впливу 77% відносної вологості повітря в темряві протягом 152 діб, тоді як **(BA)₂CsPb₂I₇** руйнується за одну добу. Детектори фотопровідникового типу на базі **(ВТВTh)₂CsPb₂I₇** демонструють підвищену зовнішню квантову ефективність і аналогічну питому детективність у порівнянні з еталонними детекторами на базі **BA**. Отже, використання катіону **ВТВTh** значного підвищує стабільність 3D перовскіту при збереженні оптоелектронних характеристик [56].

ВТВTh та його похідні часто використовуються в електроніці органічних сполук, головним чином через значну рухливість носіїв заряду. Проте існують труднощі в отриманні добре сформованих тонких плівок 2D перовскітів, що містять великогабаритні органічні молекули, за допомогою звичайного процесу термічного відпалу. Комбінування методу відпалу та методу обробки паром розчинника (**DMCO**) значно підвищило кристалічність плівок, оптичне поглинання, емісію 2D свинцево-хлоридного перовскіту порівняно зі звичайним методом термічного відпалу. Порівнювались плівки, отримані методом відпалу при обробці паром розчинника, з плівками, отриманими за допомогою звичайного термічного відпалу, з вимірюваннями мікрохвильової провідності з роздільною здатністю фотопровідності. Встановлено, що максимальна фотопровідність плівок, відпалених у присутності пари розчинника, значно вища, ніж у еквівалентних термічно відпалених плівках [57].

Автори [58] розробили два спейсери для 2D **RP** PSCs на основі **FA**, що містять конденсований тісно[3,2-*b*]тіофен (**TTh**) та ковалентно

з'єднаний 2,2-бітіофен (**BTh**), а саме **TThFA** та **BThFA** відповідно. Вони також дослідили кінетику зародження та кристалізації **TThFA-Pb** та **BThFA-Pb** від золь-гелю до плівки за допомогою оптичної мікроскопії *in situ* та вимірювання частоти ширококутного розсіювання рентгенівських променів (GIWAXS) *in situ*. Виявлено, що спейсер **TThFA** може зменшувати енергетичний бар'єр зародження та індукує вертикальну орієнтацію кристалів 2D перовскіту шляхом формування більших кластерів у розчині прекурсора, що призводить до значного покращення якості плівки. Використовуючи збільшені кристалічні зерна, зменшену енергію екситонного зв'язку та знижений коефіцієнт електрон-фононного зв'язку, фотоелектричний пристрій на основі $(\text{TThFA})_2\text{MA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ ($n=5$) досяг ефективності 19.41 % [58].

Ці ж гетероцикли із двома **MA** замісниками, а саме **TThDMA** та **BThDMA** були використані для розробки 2D **DJ** перовскітів [58, 59]. Встановлено, що **DJ**-перовскіт з використанням спейсера **TThDMA** (тієнотіофендиметиламонію) зі збільшеною довжиною π -спряження демонструє високу якість плівки, великий розмір кристалів і переважну вертикальну орієнтацію кристалів, індуковану великими кристалічними ядрами в розчині прекурсора, що призводить до зниження щільності пасток, зниження енергії зв'язування екситонів і орієнтованого транспорту заряду. В результаті оптимізований 2D **DJ** перовскітний пристрій на базі **TThDMA** ($n = 4$) видає ефективність перетворення енергії до 18.82%. Важливо, що некапсульований пристрій на основі **TThDMA** може зберігати в середньому 99% від початкової ефективності після зберігання в середовищі азоту протягом 4400 годин (понад 6 місяців). Крім того, світло-, тепло-, екологічно- та експлуатаційна стабільність значно покращені порівняно з відповідними 3D перовскітами [59].

Дослідження властивостей 2D **DJ** перовскіту на основі **BThDMA** у порівнянні з аліфатичним октан-1,8-діамінієвого спейсером **ODA** аналогічної довжини показало, що існують сильні орбітальні взаємодії між спряженим гетероароматичним спейсером **BThDMA** та сусідніми

неорганічними шарами, тоді як у **DJ**-перовскіті з **ODA** таких взаємодій не існує. Спейсер **BThDMA** зі спряженими ароматичними кільцями також може індукувати ріст кристалів з великим розміром зерен і кращою вертикальною орієнтацією, що призводить до зниження щільності пастки та покращення рухливості носіїв заряду. В результаті оптимізований пристрій на базі **(BThDMA)MA_{n-1}Pb_nI_{3n+1}** ($n = 5$) показує відмінну ефективність перетворення енергії PCE 18.1% з незначним гістерезисом, що свого часу було рекордною ефективністю для 2D **DJ** PSC з використанням спейсера з двома і більше ковалентно з'єднаними ароматичними кільцями [60].

Великі спряжені (кон'юговані) органічні ліганди користуються попитом завдяки своїм напівпровідниковим властивостям і потенціалу для подальшого поліпшення стабільності матеріалів. Автори роботи [61] повідомили про розробку та синтез нового набору більших спряжених діамінових лігандів та їх включення у 2D-перовскіти типу **DJ**. Спочатку вони розробили симетричну спряжену лінкерну структуру [1,1''-біфеніл]-4,4''-дііл-диметиламін (**PP**), а потім симетрія була порушена шляхом підстановки послідовності атомів флуору для досягнення структури (2-флуор-[1,1'-біфеніл]-4,4'-дііл)-диметиламін (**FPP**). Зрештою, гетероциклічне заміщення було використано для отримання структури (5-(4-(амінометил)-2-флуорфеніл)тіофен-2-іл)метанаміну (**FPTTh**). У порівнянні з аналогічними 2D-перовскітами типу **RP**, **DJ** 2D перовскіти, про які тут повідомляється, демонструють звуження ділянки випромінювання, зміщеного в блакитну ділянку спектру, та значно покращену стабільність. Велика внутрішньоплощинна деформація октаедра визначалася силою електростатичних взаємодій між позитивно зарядженими кінцями органічного ліганду і негативно зарядженим неорганічним шаром. Ця деформація призвела до збільшення забороненої зони, яка була представлена синіми зсуnutими піками поглинання та випромінювання. Аналіз структури монокристалів та розрахунки DFT вказують на те, що ці зміни зумовлені сильними електростатичними

взаємодіями між органічними та неорганічними шарами, а також жорсткою структурою та сильною взаємодією π - π між самими органічними лігандами. Ці результати ілюструють, що цілеспрямована інженерія діамінових лігандів може покращити стабільність та ефективність 2D перовскітів [61].

Автори [62] розробили та синтезували серію функціоналізованих органічних лігандів бітіофену з кінцевими групами **FA**, **Im** та **BIm** та дослідили вплив різних анкерних груп на кристалічні структури, фазоутворення та продуктивність пристроїв. Вони запропонували стратегію проектування нових структур і функціональних можливостей перовскітів, що містять напівпровідникові органічні ліганди шляхом адаптації групи прив'язки. Показано, що кінцеві групи лігандів мають значний вплив на взаємодію між лігандами та октаедрами в перовскітах, тим самим визначаючи формування кристалічних структур. Таким чином, отримано серію нових низьковимірних OSiP (органічних перовскітів з інкорпорованими напівпровідниками) на основі **Pb** та **Sn**, які були проаналізовані за допомогою досліджень монокристалів. Ліганди з термінальними групами **Im** і **BIm** здатні успішно формувати 1D або 2D перовскіти, в той час як ліганд з термінальною групою **FA** призводить до деформацій октаедрів перовскіту й утворює «східчасті» структури. Важливість кінцевих груп у формуванні низьковимірних перовскітів безпосередньо виявляється на пристрої (сонячному елементі), пасивованому цими лігандами на поверхні 3D перовскіту. Тільки пристрої, пасивовані **2TImI** і **2TBImI**, демонструють покращену продуктивність. Це поліпшення продуктивності пристрою безпосередньо корелює з низьковимірною кристалічною структурою, що досягається за допомогою цих лігандів [62].

3.2. Гібридні органічно-неорганічні перовскіти, що містять у своєму складі Se-вмісні гетероцикли

Селен, що є хімічним елементом сімейства халькогенів, володіє більшим атомним радіусом, ніж його аналоги *S* і *O*. Це призводить до більшого дипольного моменту в селеновмісних п'ятичленних кільцях, зокрема в селенофені. Примітно, що селенофен демонструє виражену взаємодію Se-Se у різних органічних електронних матеріалах. Завдяки цим властивостям, селенофен є перспективним як спейсерний катіон у 2D **RP** перовскітах. Обчислювальний аналіз показав, що катіон селенофенметиламонію (**SeMA**) має дипольний момент 9.21 D, що перевершує дипольний момент спейсера на основі тіофену (**ThMA**) у 8.51 D і спейсера на основі фурану (**FuMA**) у 7.73 D з використанням того ж методу розрахунку. Вважається, що цей вищий дипольний момент зменшує вплив квантового утримання між органічними та неорганічними шарами в перовскітних матеріалах [62].

Для покращення фотоелектричних характеристик 2D **RP** PSC завдяки зменшенню енергії зв'язування екситонів автори [63] розробили спейсер **SeMA**, що підвищило стабільність та ефективність 2D **RP** перовскітних сонячних елементів. 2D перовскітна плівка з використанням **MA** як *A*-катіона ($n = 5$) демонструє чудову якість плівки з великим розміром зерен і кращою вертикальною орієнтацією щодо підкладки. Завдяки цьому оптимізовані сонячні елементи на основі перовскіту $(\text{SeMA})_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ ($n = 5$) досягли ефективності перетворення енергії 17.25%, яка була додатково збільшена до 19.03% при використанні **FA** як *A*-катіона. Це є рекордною ефективністю для 2D **RP** PSC з використанням спейсера на основі селенофену. Крім того, дані сонячні елементи володіють значно покращеною термо-, волого- та світлостійкістю.

Аналіз морфології поверхні за допомогою SEM показав компактні та гладкі поверхні, тоді як аналізи XRD та GIWAX підтвердили вертикальний напрямок росту кристалічних зерен.

Акцентом цього дослідження було використання методів передосаджувального транспортного шару (PDTL) на основі нещодавно розроблених катіонів для пом'якшення поверхневих дефектів у перовскітних плівках на основі 2D **RP SeMA**. Такий підхід дозволив значно підвищити рухливість носіїв заряду і знизити рівень нерадіаційних рекомбінаційних процесів в перовскітних плівках. Отже, PCE перовскітних сонячних елементів на основі **SeMA** досяг високих значень 17.25 % і 19.03 %, використовуючи **MA** і **ФА** у якості **A**-катіону відповідно [63].

3.3. Гібридні органічно-неорганічні перовскіти, що містять у своєму складі O-вмісні гетероцикли

Попри те, що 2D шаруваті $(\text{ThMA})_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ ($n = 1-4$) перовскіти мають високу поляризованість атому сірки та π -спряжену багату електронами ароматичну кільцеву структуру, такі сполуки демонструють деяку нестабільність в умовах навколишнього середовища. Автори роботи [64] представили кисневмісні 2D перовскіти, котрі мають два види катіонів між неорганічними шарами (містять одночасно тіофенметиламін та тетрагідрофуранметиламін) $((\text{ThMA})_x(\text{THFMA})_{1-x})_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ ($\text{THFMA} = \text{C}_4\text{OH}_7\text{CH}_2\text{NH}_3$, $x = 0.5$ або 0.75 , $n = 1-4$). 2D $(\text{ThMA})_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ ($n = 1-4$) перовскіти включали оксигеновмісну молекулу **THFMA**, яка має високу стійкість до впливу факторів навколишнього середовища. Методами монокристалного рентгеноструктурного аналізу встановлено, що перовскіти $((\text{ThMA})_x(\text{THFMA})_{1-x})_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ демонструють незначну структурну деформацію кутів екваторіальних зв'язків **Pb–I–Pb** порівняно з такими в перовскітах $(\text{ThMA})_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ ($n = 1-4$). Однак їх ширини забороненої зони практично однакові, тому що міжшарова відстань між неорганічними шарами для сполук **ThMA** і **THF** має приблизно однакову відстань. Крім того, було помічено тривалий час випромінювання в серії

перовскітів $((\text{ThMA})_x(\text{THFMA})_{1-x})_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ завдяки STE. Сконструйовані фотоелектричні пристрої на основі цих матеріалів проявляють багатообіцяючі характеристики з максимальною ефективністю перетворення енергії в 10.01% для пристроїв на основі перовскітних матеріалів складу $(\text{ThMA}_{0.75}\text{THFMA}_{0.25})_2(\text{MA})_3\text{Pb}_4\text{I}_{13}$ [64].

Для вивчення впливу структури органічного зовнішнього катіону на фотофізичні властивості 2D **RP** перовскітів, автори [65] розробили два структурно схожі органічні спейсери зі спряженими та неспряженими системами: **FuMA** (фуранметиламін) та **THFMA** (тетрагідрофуранметиламін). Дуже важливим відкриттям є те, що 2D-перовскітна плівка ($n = 4$) на основі **FuMA** зі спряженою фурановою одиницею демонструє надтривалий середній час життя носія 18.03 мкс, що можна пояснити збільшеною діелектричною проникністю, зменшеною енергією зв'язування екситонів та зниженими коефіцієнтами електрон-фононного зв'язку 2D **RP** перовскітів на основі **FuMA**. Оптимізований пристрій на основі спейсера **FuMA** досягає високого PCE 18.00% з незначним гістерезисом, що набагато вище, ніж у пристрою на базі **THFMA** (PCE = 13.79%). Ця робота відкриває новий шлях для розробки 2D **RP** перовскітних плівок з надтривалим терміном служби носіїв для фотовольтаїки та інших оптоелектронних пристроїв [65].

Автори роботи [66] розробили новий спейсерний катіон для 2D **RP** перовскітів 2-фурфурілметиламоній (**FfMA**). Отримано тонкі плівки $(\text{FfMA})_2(\text{MA})_4\text{Pb}_5\text{I}_{16}$ зі збільшеним розміром кристалів і покращеною вертикальною орієнтацією методом формування плівки за допомогою добавок, що значно підвищує ефективність 2D перовскітних сонячних елементів (з 4.90% до 15.66%). Крім того, перовскітні плівки на основі **FfMA**⁺ можуть бути виготовлені в атмосферному повітрі, а пристрої на основі перовскітних плівок, виготовлених в навколишньому повітрі з відносною вологістю 30%, мають ефективність перетворення енергії (PCE) 15.24% [66].

Також ефективною є стратегія модифікації поверхні перовскіту шляхом пасивації поверхневих дефектів та модуляції електричних властивостей інвертних сонячних елементів. Автори [67] розробили 2D/3D перовскіт шляхом включення морфолін- (MORI) та тіоморфолін (SMORI) гідройодидів у 3D гібридні свинцево-йодидні перовскіти. У порівнянні з покриттям 1D перовскітом зі спейсером піперазин гідройодидом (PI), розробленого ними раніше, покриття 2D перовскітом (з MORI або SMORI) забезпечує регулювання вимірності. Показано, що шар покриття перовскітом 2D SMORI індукує більш міцну поверхневу пасивацію та сильніші $n-N$ гомотипні 2D/3D зв'язки, що призвело до створення інвертованого сонячного елемента $p-i-n$ з ефективністю 24.55%, який зберігає 87.6% від початкової ефективності після 1500 годин роботи в точці максимальної потужності (MPP). Також представлені міні-модулі з перовскіту 5×5 см², що досягають ефективності активної зони 22.28%. Крім того, структура квантової ями в шарі 2D перовскітного покриття підвищує вологостійкість, пригнічує міграцію йонів і покращує структурну та екологічну стабільність PSCs [67].

Таблиця 1. PCE для халькогенвмісних гетероциклічних ГОНП.

Склад	n	PCE (%)	тип	джерело
(ThMA) ₂ (MA) ₂ Pb ₃ I ₁₀	3	15.42	<u>RP</u>	[47]
(ThFA) ₂ (MA) _{n-1} Pb _n I _{3n+1}	3	16.72	<u>RP</u>	[45]
(ThMA) ₂ (FA) _{n-1} Pb _n I _{3n+1}	5	16.18 19.06 (OACG-proc)	<u>RP</u>	[46]
(ThDMA)(MA) _{n-1} Pb _n I _{3n+1}	5	15.75	<u>DJ</u>	[48]
(ThFA) ₂ (CsPbI ₃) _n	5	16.00	<u>RP</u>	[49]
(ThMA) ₂ (CsPbI ₃) _n	5	12.62	<u>RP</u>	[49]

$(\text{ThEA})_2(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_{10}$	3	14.68	<u>RP</u>	[50]
$(\text{ThMA})_2(\text{FA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$	5	16.56	<u>RP</u>	[51]
$(\text{ThMA})_2(\text{MA})_2\text{Cu}_3\text{I}_{10}$	3	22.97 теор	<u>RP</u>	[36]
$(\text{BThMA})_2\text{MA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$	5	18.05	<u>RP</u>	[37]
$(\text{TTFA})_2\text{MA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$	5	19.41	<u>RP</u>	[58]
$(\text{TTDMA})_2\text{MA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$	4	18.82	<u>DJ</u>	[59]
$(\text{BThDMA})(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$	5	18.10	<u>DJ</u>	[60]
$(\text{SeMA})_2\text{FA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$	5	19.03	<u>RP</u>	[63]
$(\text{SeMA})_2\text{MA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$	5	17.25	<u>RP</u>	[63]
$(\text{ThMA}_{0.75}\text{THFMA}_{0.25})_2(\text{MA})_3\text{Pb}_4\text{I}_{13}$	4	10.01	<u>RP</u>	[64]
$(\text{FuMA})_2\text{MA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$	4	18.00	<u>RP</u>	[65]
$(\text{THFMA})_2\text{MA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$	4	13.79	<u>RP</u>	[65]
$(\text{FfMA})_2(\text{MA})_4\text{Pb}_5\text{I}_{16}$	5	15.66	<u>RP</u>	[66]

4. Гібридні органічно-неорганічні перовскіти, що містять у своєму складі N-вмісні гетероцикли

Нітрогеновмісні гетероцикли є дуже перспективними для утворення низьковимірних перовскітів. Їх використання в ролі спейсерів сприяє послабленню діелектричного обмеження, зменшенню міжшарових відстаней, сповільненню плівкоутворення і, як наслідок, значному покращенню оптоелектронних властивостей. Завдяки наявності меншого числа первинних амонійних функціональних груп і структурній жорсткості катіона-спейсера, октаедричний шар низьковимірних ГОНП залишається менш деформованим і спостерігається звуження забороненої зони [15, 33, 39].

4.1. Гібридні органічно-неорганічні перовскіти, що містять у своєму складі 5-ти членні N –вмісні гетероцикли

У роботі [68] було представлено новий спейсер, а саме 2-тіазолометил амоній (АМТ) з тіазолом як ядром, що володіє

невеликим розміром молекули, делокалізованими π -електронами та сильними електроно-акцепторними властивостями. Завдяки сильному орбітальному зв'язку між спейсером **AMT** та неорганічними шарами, 2D **DJ** перовскіт складу **(AMT)MA₃Pb₄I₁₃** має структуру квантової ями типу II, що є сприятливим для розділення екситонів. Ця орбітальна взаємодія не проявляється в аналогічному 2D **DJ** перовскіті **(PDA)MA₃Pb₄I₁₃** із аліфатичним спейсером пропілендіамонієм **(PDA)** такої ж довжини. Спейсер **AMT** також може покращувати кристалізацію, що призводить до зниження щільності дефектів і покращення транспортної здатності заряду. Оптимізований пристрій на основі **(AMT)MA₃Pb₄I₁₃** демонструє високу ефективність перетворення заряду (19.69%) [68].

Останнім часом значну увагу дослідників привертають похідні імідазолу (**Im**) завдяки своїй унікальній структурі та хімічним властивостям. **Im** завдяки делокалізованим π -зв'язкам може проявляти низьку реакційну здатність, додаткову електропровідність та додаткові водневі зв'язки з октаедричним каркасом. У порівнянні з катіонами амонію і з термінальними аміно-групами $-\text{NH}_3^+$, водневий зв'язок між катіоном імідазолію та металогалогенідними шарами є набагато симетричнішим, що призводить до менших деформацій у площині та поза нею. Однак **Im** має несприятливий йонний радіус у 258 пм, що дає величину коефіцієнта толерантності $< t >$, близьку до верхньої межі утворення 3D перовскітів. Через це **Im** не вважається оптимальним спейсером для формування 2D-перовскітів [69]. Він може утворювати 2D або 3D перовскіти. Наприклад, при синтезі свинцевобромідних перовскітів із поєднанням **Im** та **MA** або **FA** утворюється 3D перовскіт складу **(Im)(MA)Pb₂Br₆**, та 2D (110) зигзагоподібний перовскіт **(Im)(FA)PbBr₄** [70].

Похідні імідазолу часто використовують для пасивації поверхні 3D перовскітів, що сприяє вирівнюванню енергетичних рівнів та покращенню стабільності, завдяки формуванню 2D/3D гетеропереходу. Так, обробка **FA_{0.9}Cs_{0.1}PbI₃** імідазолій бромідом з

утворенням 2D/3D гетероструктури, зумовлює зниження невідновлюваної рекомбінації, що веде до мінімізації дефіциту напруги, притаманного пристроям, що не містять **MA**. Ця стратегія призводить до значного підвищення ефективності перетворення енергії (з 20.72% до 23.25%) для перовскітних сонячних елементів складу **FA_{0.9}CS_{0.1}PbI₃** разом з оптимальним дефіцитом напруги 0.384 V. Крім того, пристрій зберігає 86% ефективності при зберіганні протягом 30 діб [71].

Сполуки імідазолу володіють високою йонною провідністю та відмінною електрохімічною та термічною стабільністю. Цей вид йонних рідин придатний для поверхневої пасивації дефектів перовскітних сонячних елементів, оскільки він має гідрофобний алкільний ланцюг і атом *N* як донор. Крім того, ці йонні рідини зазвичай мають низьку летучість і можуть забезпечити рівномірний ефект пасивації на досить великій площі. Пристрій пасивований йонною рідиною на основі імідазолу 1-децил-3-метилімідазолію броміду (**DMImB**) продемонстрував посилення властивостей переносу заряду, що призвело до високої ефективності та стабільності. Утворений між перовскітом і шаром транспорту отворів (HTL) 2D прошарок зменшив втрати нерадіаційної рекомбінації за рахунок пасивації дефектів на поверхні перовскітної плівки. Ці плівки, показали меншу щільність пастки, більш прийнятний рівень Фермі, що призвело до підвищення ефективності до 22.40%. Крім того, **DMImB** дозволяє використовувати масштабовані PSCs, в результаті чого досягнуто PCE 18.43% для перовскітних сонячних модулів з активною зоною 22.6 см² [72].

1-Гексил-3-метилімідазолій (**HMIm**) також є йонною рідиною і має властивості напівпровідника із забороненою зоною 2.85 eV. Сонячний 3D/1D елемент **(Cs/FA/MA)PbI_{3-x}Br_x/(HMIm)PbI₃** досягає PCE майже 20% і зберігає 80% своєї початкової ефективності після 1700 годин використання, значно перевершуючи відповідний 3D-еталонний пристрій. **(HMIm)PbI₃** пасивує поверхню абсорбера шляхом зниження щільності станів пастки, посилюючи таким чином випромінювальну

рекомбінацію та напругу розімкнутого ланцюга. Крім того, гідрофобний характер алкільного ланцюга перешкоджає проникненню вологи і в той же час перешкоджає міграції йонів з основного 3D перовскіту і до нього [73].

2D **RP** перовскіт на основі йонної рідини 1-бутил-3-метилімідазолію (**BMI**m) демонструє різке зменшення міжшарової відстані до 3.5 Å, що зумовлює сильніші взаємодії між неорганічними плитами та слабший ефект квантового утримання матеріалу. Крім того, комбінація катіонів **BMI**m⁺ та **BA**⁺ дозволяє легко регулювати екситонні структури та оптичні властивості 2D-перовскіту. Завдяки такій конструкції гібридні перовскітні сонячні елементи на основі (**BMI**m)_{2-x}(**BA**)_xMA_{n-1}Pb_nI_{3n+1} досягають ефективності 17.3% та демонструють високу термічну стабільність (до 85 °C) [74].

Пасивація 3D перовскіту іншими похідними імідазолу (метиламіно-, гідроксиметил- чи карбоксиметил-) також покращує стабільність та ефективність [75]. Сполуки на основі катіону імідазолію не тільки індукують міжфазну рекристалізацію при вторинному відпалі, але й регулюють процес міжфазної реконструкції та здатність до пасивації дефектів 2D-шарів перовскіту. Модифікована перовскітна плівка на основі гідрохлориду 2-(1*H*-імідазол-5-іл)оцтової кислоти (**ImAc**) з найвищою адсорбційною енергією демонструє збільшені розміри зерен, вищу кристалічність та нижчу шорсткість поверхні, що призводить до покращення транспорту носія заряду та пригнічення нерадіаційної рекомбінації. Пристрої на основі **ImAc** досягли високої ефективності (24.59%) та чудової стабільності [75].

Автори роботи [76] синтезували та дослідили три низьковимірні ГОНП із різним співвідношенням імідазолію та броміду: вже відомий на момент дослідження **ImPbBr₃** та дві нові сполуки **Im₂PbBr₄** та **Im₃PbBr₅**. Усі сполуки демонструють широкосмугове фотолюмінесцентне випромінювання. Монокристалічний рентгеноструктурний аналіз показав, що кристалічні структури даних сполук серйозно змінюються в залежності від хімічного складу. Так,

ImPbBr₃ кристалізується в структурі перовскіту 4H (просторова група $R\bar{6}_3/mmc$) з октаедрами **[PbBr₆]**, що з'єднуються спільними гранями і вершинами, та з неупорядкованими катіонами **Im⁺**. При охолодженні в ньому проявляються фазові переходи при 240 і 200 К, пов'язані з упорядкуванням катіонів **Im⁺**. **Im₂PbBr₄** має 1D дволанцюгову структуру, **Im₃PbBr₅** демонструє 1D одноланцюгову структуру. Найцікавіше те, що **ImPbBr₃** проявляє значну «ступінчасту» діелектричну аномалію при 200 К, що дозволяє класифікувати цей бромід як діелектрик, що перемикається, а **Im₃PbBr₅** є неправильним сегнетоелектриком [71].

У роботі [77] успішно застосовано спейсерний катіон з імідазольним кільцем, 2-(1H-імідазол-2-іл)метиламоній для побудови 2D **DJ** перовскіту **(Im)(MA_{0.75}FA_{0.25})₄Pb₅I₁₆**. Встановлено, що висока полярність спейсера підсилює взаємодію між органічним і неорганічним шарами і знижує енергію зв'язування екситонів до 67.8 меВ, що призводить до підвищеної дисоціації заряду у порівнянні з аліфатичним 1,4-бутандіамонієвим (**BDA**) спейсером з аналогічною довжиною. Імідазол збільшує розмір міцели в розчині прекурсора і пригнічує утворення фаз з низьким значенням *n*. Як наслідок, отримана перовскітна плівка демонструє кращу якість, ніж плівка на основі **(BDA)(MA_{1-x}FA_x)₄Pb₅I₁₆**, і характеризується меншою щільністю дефектів та довшим терміном служби носія. Оптимізований пристрій на основі **(Im)(MA_{0.75}FA_{0.25})₄Pb₅I₁₆** володіє покращеною термо- та вологостійкістю та досягає **PCE** у 18.40%, що набагато вище, ніж ефективність аналогічного **BDA**-вмісного пристрою (15.03%) [77].

Оскільки радіус **Im⁺** має розміри, близькі до катіонів, що утворюють 3D перовскіти, свинцево-галогенідні перовскіти, що містять імідазол, часто набувають рідкісної гофрованої структури. Автори роботи [78] використали катіон імідазолію для утворення 2D перовскітів типу **ACI** (110), що містять альтернативні катіони імідазолію **Im⁺** та метилгідразинію (**MHy⁺**) — **ImMHyPbX₄** ($X = Br, Cl$). У цьому перовскіті **Im⁺** знаходиться у міжшарових ділянках, а **MHy⁺** — у внутрішньшарових ділянках. Так як оптичні властивості

свинцево-галогенідних перовскітів сильно залежать від довжин зв'язків **Pb-X**, деформацій неорганічного каркасу (кути **Pb-X-Pb**) і динаміки органічних катіонів, важливо досліджувати ці сполуки в широких діапазонах температур і тиску. Встановлено, що **ImMHyPbBr₄** зазнає структурно фазового переходу при 344.5 K при охолодженні. У результаті сильного нахилу октаедричного шару **ImMHyPbBr₄** демонструє широкосмугову PL зі значним зсувом Стокса, теплий жовтий при 80 K і холодний білий колір при кімнатній температурі. Цей перовскіт володіє фотолюмінесцентними властивостями у більш широких діапазонах довжин хвиль і температур, охоплюючи вузьке випромінювання [16, 78]. Дослідження фотолюмінесценції показують чудову стабільність широкосмугового випромінювання при стисненні, що робить цей матеріал привабливим для застосування в широких діапазонах температур і тиску. Також при стисненні відбувається звуження ширини забороненої зони за рахунок комбінованого ефекту укорочення зв'язку **Pb-Br** і зменшення діелектричних втрат. Вивчення оптичних властивостей **ImMHyPbBr₄** та аналогічного хлориду **ImMHyPbCl₄** з використанням лінійних оптичних вимірювань показало, що обидві сполуки демонструють широкосмугове випромінювання з великим зсувом Стокса, пов'язаним із самозахопленими екситонами. Колір випромінювання змінюється з температурою. **ImMHyPbBr₄** є першим прикладом перовскіту типу **ACI**, який демонструє випромінювання білого світла при 200 K [78].

Науковий інтерес до гофрованих (110) перовскітів неухильно зростає, оскільки, через великий ступінь структурної деформації в цих сполуках, вони часто проявляють широкосмугову емісію з високим фотолюмінесцентним квантовим виходом (PLQY), що пояснюється самозахопленими екситонами (STE). Наявність цього випромінювання породило надії на успішний пошук та розробку нових люмінофорів.

Гібридні перовскіти **(Im)(Gu)PbBr₄** та **(Tz)(Gu)PbBr₄** (**Im** - імідазолій, **Gu** - гуанідиній, **Tz** - 1,2,4-триазолій) також мають (110)-орієнтовані гофровані структури. Цікавим є те, що катіон **GuH⁺** займає

різні кристалографічні позиції в структурах цих двох сполук (внутрішньосарові та міжсарові): у **(Im)(Gu)PbBr₄** внутрішньосаровий простір займає **GuH⁺**, а **Im** міжсаровий; у **(Tz)(Gu)PbBr₄**, навпаки, **Gu** займає міжсаровий простір, а **Tz** внутрішньосаровий. Це можна пояснити різницею розмірів органічних катіонів та різницею їх систем водневих зв'язків. У результаті цих внутрішньоструктурних відмінностей, у **(Tz)(Gu)PbBr₄** відсутній нахил октаедричного каркасу, але кути і довжини зв'язків більш деформовані порівняно з **(Im)(Gu)PbBr₄**. Також є значні відмінності у їх спектрах PL: вузький пік при 563 нм спостерігається для **(Im)(Gu)PbBr₄** і широкий пік при 701 нм — для **(Tz)(Gu)PbBr₄** [79].

Ще один (110)-орієнтований гібридний органо-неорганічний перовскіт **(C₆H₁₃N₃)PbBr₄** був отриманий шляхом реакції *N*-(3-амінопропіл)імідазолу (**APIm**) з **PbBr₂** у бромоводневій кислоті. Введення оптично активного органічного ліганду **APIm** в гібридний перовскіт призводить до червоного зсуву та значного посилення фотолюмінесценції в перовскіті в порівнянні з самим органічним лігандом **APIm** [80].

У роботі [76] одержано й досліджено серію нових 2D гібридних свинцево-бромідних перовскітів, шаблонованих близькими за структурою органічними дикатіонами: 2-(4*H*-імідазол-4-іл)етан-1-аміном, 2-(піридин-3-іл)етан-1-аміном, 2-(піридин-4-іл)етан-1-аміном, 2-(1*H*-імідазол-1-іл)етан-1-аміном та 2-(2*H*-імідазол-2-іл)етан-1-аміном. Із серії п'яти нових сполук зі структурно схожими дикатіонами імідазолію та піридинію з етиламіном (**EA**) у різних позиціях, лише сполука, що утворюється між 2-(1*H*-імідазол-1-іл)етан-1-аміном, **EA** та **PbBr₄**, має гофровану (110)-орієнтовану структуру й демонструє власне випромінювання білого світла, більш «холодного» за раніше виявлене для даного класу сполук. Інші чотири перовскіти мають негофровану (100)- структуру [81].

Автори роботи [82] також синтезували **ACI** перовскіт, використавши одночасно імідазолій та триазолій катіони. Вони представили нові гібридні свинцево-бромідні перовскіти загального складу A_2PbBr_4 або $AA'PbBr_4$, що набувають різних структурних типів. Так, Tz_2PbBr_4 являє собою 2D **RP** перовскіт (001)-орієнтованої шаруватої структури; $ImTzPbBr_4$ належить до рідкісних (110)-орієнтованих гофрованих перовскітів типу **ACI** з посиленням рифлення (3x3). Таким чином, було продемонстровано можливість одержувати різноманітні шаруваті свинцево-галогенідні перовскіти комбінацією двох дископодібних малих амінів [81].

Комбінуванням метилімідазолу, гуанідину та 1,2,4-триазолу також синтезовано безсвинцеві ГОНП із упорядкованими органічними фрагментами, складу $Gu_{1.5}MIm_{0.5}SnI_4$ та $Gu_{0.5}Tz_{0.5}SnI_3$. Сполуки були синтезовані методом повільного випаровування на повітрі із додаванням гіпофосфорної кислоти (HPA) для попередження окиснення Sn^{2+} до Sn^{4+} у розчині. Впорядковане розташування двох органічних складових на різних кристалографічних ділянках приводить до утворення нових типів 3D і 2D структур відповідно [83].

При різному співвідношенні 4-метилімідазолію, імідазолію та свинцю бромід утворюються сполуки з поліедричною структурою: два нових приклади 1D-типу ланцюгової структури, що складається з октаедрів, з'єднаних ребрами, $[4-MIm]PbBr_3$ та $[4-MIm]_{0.6}[Im]_{0.4}PbBr_3$; перший приклад 2D шаруватого матеріалу, що містить 7-координований *Pb* – $[4-MIm]Pb_2Br_5$, а також два приклади матеріалів, що складаються з октаедрів, з'єднаних кутами та гранями; $[ImX]PbBr_3$, який має структуру 4H-перовскіту, та $[4-MIm]_4[Im]_5Pb_6Br_{21}$, який має структурну схожість з 4H-перовскітом, але включає кінцеві ліганди *Br*, що призводять до складної шаруватої структури. Структурно-спрямовуючі ефекти 4-метилімідазолу зумовлені оптимізацією водневого зв'язку [84].

Інші катіони на основі імідазолію, такі як бензімідазолій (**BIm**) та бензодимідазолій (**BdIm**), мають більші іонні радіуси та сильніші

ефекти π -спряження, що робить їх більш придатними для утворення 2D/3D гетеропереходів [69].

У роботі [85] досліджено серію із десяти 2D свинцево-хлоридних перовскітів, що містять імідазолій, бензімідазолій та піперазиній, і виявлено, що всі вони демонструють широке жовте випромінювання, яке є різке інваріантним незалежно від спостережуваних для всієї серії сполук різних деформацій в неорганічній структурі. Незважаючи на широке випромінювання, воно не є білим. Додаючи **Br** до перовскітів типу **Pb-Cl**, отримано як вузьке, так і широке випромінювання – таким чином, що комбінований колір випромінювання плавно змінюється від жовтого до теплого білого та холодного білого в залежності від співвідношення **Br** : **Cl**. Отже, легування свинцево-хлоридних перовскітів бромом виявляється простою і загальною стратегією для надійного отримання білого світла при кімнатній температурі [85].

Автори роботи [86] розробили методику утворення 2D фази **(BIm)₂PbI₃Br** ($n = 1$) безпосередньо на поверхні 3D перовскіту шляхом включення бензімідазолій йодиду (**BImI**) у 3D перовскіт складу **CsPbI₂Br**. Комбіновані спектроскопічні результати показують, що формування 2D **(BIm)₂PbI₃Br** перовскіту не тільки покращує вологостійкість 3D **CsPbI₂Br** перовскіту, але й призводить до пасивації дефектів та ефективного блокування дірок на інтерфейсі **CsPbI₂Br** / PC61BM. **(BIm)₂PbI₃Br** продемонстрував покращення фотоелектричних характеристик та вологостійкості 3D перовскіту, що збільшило ефективність оберненого (*p-i-n*) 2D/3D сонячного модуля з 10.33 % до 13.93 % [86].

Флуоресценція при кімнатній температурі (RTP) привернула значну увагу завдяки своєму потенційному застосуванню в світловипромінюючих, біовізуальних та хімічних сенсорних пристроях, але вона потребує нових молекулярних систем для ефективної RTP. При цьому три похідні імідазолу, що включають триплетні екситони як органічні катіони, використовуються для

синтезу трьох ізоструктурних 1D-галогенідів свинцю з різними характеристиками випромінювання, в яких **(2-MBIm)PbBr₃** і **(2-PIm)PbBr₃** (MBIm – метилбензімідазолій катіон, PIm – фенілімідазолій катіон) демонструють синю та широкосмугову білу флуоресценцію відповідно, тоді як **(5-MBIm)PbBr₃** демонструє ефективну зелену RTP, досягаючи піку 520 нм при ультрафіолетовому збудженні. Основний фотофізичний регуляторний механізм полягає в тому, що позамолекулярні «важкі атомні ефекти» та спин-орбітальний зв'язок з **[PbBr₃]** підсилюють міжсистемне перетинання та перенесення електронів типу Декстера з неорганічних одиниць у триплетні стани катіонів **5-MBIm**. Шаблон шифрування інформації реалізується шляхом поєднання різної фотолюмінесценції цих 1D ГОНП. Це дослідження пропонує реалістичну стратегію модуляції фотолюмінесценції для досягнення ефективної RTP у низьковимірних гібридних галогенідах металів [87].

Катіон бензімідазолію може бути включений у синтез безсвинцевих гібридних сполук з важливими оптичними та мікробіологічними властивостями. Розроблено новий гібридний матеріал, що включає гексахлортелурат як неорганічну частину та бензімідазол як органічну — **(BIm)₂TeCl₆·(H₂O)₂**. Сполука стабілізується завдяки водневим зв'язкам. Експериментальні результати супроводжено теоретичними розрахунками DFT, котрі підтвердили сильну взаємодію між компонентами гібридного перовскіту та ідеальну стабільність матеріалу. Ультрафіолетовий спектр **(BIm)₂TeCl₆·(H₂O)₂** має три сигнали поглинання при 245, 321 і 380 нм як основні особливості його оптичної поведінки, що відповідають електронним переходам в органічній частині (245 нм), між органічними і неорганічними частинами (321 нм), а також усередині неорганічного комплексу (380 нм). Крім того, дана сполука виявляє *in vitro* досить сприятливі антибактеріальні властивості та хороші діаметри зон інгібування проти штамів *Escherichia coli* та *Staphylococcus aureus* у різних концентраціях та розчинниках [88].

Загалом, для зменшення кількості токсичного свинцю в перовскітах і створення екологічно безпечніших металогалогенідних перовскітів існує два популярних підходи. Один з підходів полягає в частковій заміні свинцю катіонами безпечних металів; інший – в повному заміщенні **Pb** на **Sn, Ge, Ti, Ag, Te, Bi** або **Sb**. Фундаментальні принципи хімічного проєктування можуть допомогти звузити пошук елементів, які варто використовувати замість свинцю [89]. Інтенсивний пошук безсвинцевих варіантів викликав величезний дослідницький інтерес до галогенідів металів основної групи з $5s^2$ неподіленою парою (а саме **Sn²⁺, Sb³⁺, Bi³⁺**). Галогенантимонати (III) та галогенобісмутати (III) є дуже універсальним класом органічно-неорганічних гібридних матеріалів, що застосовуються в оптоелектроніці як діелектрики-перемикачі [42].

Галогенідні органічно-неорганічні гібридні сполуки із **Sn(IV)** є важливим класом матеріалів через їхню цікаву структурну топологію та широкий спектр оптичних властивостей, таких як люмінесценція, нелінійна активність та напівпровідність. Також останнім часом для побудови цікавих структур часто використовувалися гнучкі та жорсткі органічні шаблони через їх вплив на організацію неорганічного каркасу. 1-Алілімідазол є хорошим шаблоном, який демонструє одночасно як жорсткість, так і гнучкість. Комплекси з імідазолом демонструють привабливі структурні, хімічні та фізичні властивості, що можуть використовуватись для фотолюмінесценції, магнетизму, сегнетоелектрики та провідності [90, 91].

Автори роботи [90] отримали новий 0D ГОНП біс[1-(проп-2-ен-1-іл)-1H-імідазол-3-іум] гексахлоростаннат (IV), **(C₆H₉N₂)₂[SnCl₆]**, та дослідили його властивості за допомогою монокристалічної рентгенівської дифракції, аналізу поверхні Гіршфельда та УФ-видимої спектроскопії. Структура складається з ізольованих **[SnCl₆]²⁻** октаедричних аніонів, розділених шарами органічних катіонів 1-(проп-2-ен-1-іл)-1H-імідазол-3-ію. Оптичні властивості кристалу, вивчені за допомогою УФ-видимої абсорбційної спектроскопії, показали одну

інтенсивну смугу при 208 нм, що відповідає $\pi-\pi^*$ переходам в катіонах. Варто зазначити, що супрамолекулярне розташування контролюється різними видами електростатичних взаємодій, такими як водневі зв'язки, взаємодії $\pi-\pi$ та галоген-галогенові взаємодії [90].

Також синтезовано алілімідазолій йодобісмутат складу $\text{Bi}_4\text{I}_{16} \cdot 4(\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_2) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ шляхом повільного випаровування при кімнатній температурі. Він демонструє нульвимірну (0D) тетрамерну структуру, що включає деформовані октаедри $[\text{Bi}_4\text{I}_{16}]^{4-}$ з сильними $I \cdots I$ взаємодіями між сусідніми аніонними кластерами. Міжмолекулярні взаємодії були описані за допомогою поверхневого аналізу Гіршфельда. Виявлено, що основну роль у стабільності кристалічної структури відіграють водневі зв'язки $\text{H} \cdots \text{I}$ (56.3%), $\pi-\pi$ спряження (11.7%) та взаємодія $I \cdots I$ (5.9%). Морфологія кристалів, змодельована за допомогою методів Браве-Фріделя, Доннея-Харкера (BFDH) і морфології росту (GM), показує значну схожість із експериментальною [91].

Автори роботи [92] розробили поліфункціональний гетероциклічний катіон на основі 2-(метилтіо)-4,5-дигідро-1H-імідазолу (MTIm^+) для досягнення синхронного покращення ефективності та стабільності 2D/3D перовскітних сонячних елементів (PSCs). Завдяки наявності імідазол- і метилтіо- груп було виявлено сильну взаємодію між MTIm^+ і 3D-компонентом перовскіту, що призводить до чудового ефекту пасивації. Що ще важливіше, на початковому етапі кристалізації створюється рівномірний розподіл зародження навколо катіона-спейсера, що сприяє поліпшенню кристалічності та зменшення дефектів росту кристалів. Зменшення міжшарової відстані у порівнянні з катіонами на основі ароматичних вуглеводнів зумовлює ефективне перенесення носіїв заряду між неорганічними шарами у 2D/3D перовскітах. В результаті, 2D/3D ($n = 30$) елементи на основі MTIm демонструють високу ефективність (21.25%) та значно підвищену волого- і термостабільність (94%

початкової ефективності при відносній вологості близько 50% протягом 2880 год і при 85 °C протягом 360 год відповідно) [92].

Рідкісними прикладами 3D перовскітів, що включають великий А-катіон – 1,2,4-триазолій (Tz), є 3D вакансійний перовскіт (Tz)₃Sn₂I₇ [93] та стабілізований водневими зв'язками перовскіт складу (iPA)₂(Tz)_{n-1}Pb_nBr_{3n+1} (n = 1–3) (iPA = ізопропіламоній), який може утворювати як n = 2, так і 3 фази. Tz демонструє подвійну роль: діє як А-катіон, однак його надлишок може розщепити n = 2 шари, діючи як спейсер. Tz також може з'єднатися з іншим спейсером РА (РА – пропіламоній) або ВА (ВА – бутиламоній), утворюючи структури (РА)(Tz)PbBr₄ і (ВА)(Tz)PbBr₄, (n = 1) [94].

Сполуки триазолу проявляють цікаві оптичні властивості. Крім того, 1,2,4-триазол привертає увагу біологічною активністю: протигрибковою, антибактеріальною, противірусною, протипухлинною та проявляє хелатні властивості. Зазвичай 1,2,4-триазоли містять як «піроловий», так і «піридиновий» типи атомів азоту. Вільна електронна пара останніх визначає основні властивості 1,2,4-триазольних систем [95].

У роботі [96] представлено структурні варіації нових гібридних свинцево-галогенідних 2D **RP** перовскітів (Tz)₂PbX₄ ([Tz⁺] = 1,2,4-триазолій, X = Cl, Br). Монокристалічна рентгенівська дифракція зі змінною температурою виявила для сполуки (Tz)₂PbCl₄ структурний фазовий перехід в діапазоні температур 125 K < T < 173 K. Ширина забороненої зони хлориду складає 3.30 eV. Вивчення структурних змін та оптоелектронних характеристик Tz₂PbBr₄ під впливом зміни тиску й температури демонструє три фазові переходи, викликані тиском, і різке збільшення інтенсивності PL при стисненні до 7.77 ГПа. Таким чином, застосування зовнішнього тиску є ефективним способом для інженерії забороненої зони та підвищення ефективності PL перовскітів [96, 97].

2D перовскіт (TzH)₂PbCl₄ викликав значний інтерес дослідників завдяки структурним переходам та оптичним властивостям. Він

демонструє подвійне променезаломлення з тепловим перемиканням, що може бути корисним для подальшої розробки оптичних поляризаційних приладів, які реагують на зміну зовнішніх факторів. Зареєстрований структурний фазовий перехід призводив до чудового перемикання з подвійним променезаломленням. Цей ефект пояснювався зміною ступеня деформації неорганічної структури [98]. Продовження досліджень кристалічної структури Tz_2PbCl_4 при різних температурах, з поєднанням диференціальної скануючої калориметрії, монокристалічної рентгенівської дифракції, а також лінійної та нелінійної оптичної спектроскопії виявило послідовність оборотних переходів при $T1 = 361$ К (фаза I–II), $T2 = 339$ К (фаза II–III) і $T3 = 280$ К (фаза III–IV). Спектри фотолюмінесценції Tz_2PbCl_4 виявляють інтригуючу взаємодію вузькосмугового та широкосмугового випромінювання, пов'язаного, відповідно, з вільними екситонами та самозахопленими екситонами (STE). Примітно, що при зниженні температури від 300 К до 16 К в обох смугах випромінювання спостерігаються характерні сині та червоні зсуви, що свідчить про збільшення внутрішньоплощинних октаедричних деформацій. Ця динамічна поведінка перетворює фотолюмінесценцію Tz_2PbCl_4 із зеленувато-синього (при 300 К) до жовтувато-зеленого (при 13 К) випромінювання, що додатково підкреслює оптоелектронний потенціал перовскітів на основі триазолію [99].

При використанні похідних триазолу (1*H*-1,2,4-триазол-1-карбоксиімідаміду (**1-TzCACl**)) як спейсера для розробки 2D/3D перовскітів отримано широкосмуговий перовскіт із забороненою зоною 1.69 eV. Він демонструє кращу якість плівки, підвищену кристалічність, пригнічену нерадіаційну рекомбінацію та значно покращену фазову стабільність. Початкова ефективність (21.58 %) залишається вище 87% після 1560 год безперервного освітлення за рахунок введення Cl^- в перовскітну решітку. Монолітний подвійний тандемний сонячний елемент перовскіт/кремній досягає PCE 25.66 % з високою світлостабільністю [100].

Спейсер на основі триазолію також застосовано для синтезу безсвинцевого телурвмісного гібриду, а саме 6,6-диметил-3-феніл-2-(феніламіно)-5,6-дигідро-3H-[1,3]тіазоло[3,2-b][1,2,4]триазол-7-іум гексабромотелурату $(PPTT)_2TeBr_6$ [95]. Замикання тіазолінієвого циклу відбулося шляхом протон-індукованої електрофільної гетероциклізації. Ця сполука має 0D структуру перовскітного типу. Дослідження антибактеріальної активності катіону [1,3]тіазоло[3,2-b][1,2,4]триазол-7-ію за допомогою молекулярного докінгу вказує на те, що синтезовані катіони є потенційними інгібіторами гліюми [95].

На відміну від Sb^{3+} , висока щільність заряду в центрі Te^{4+} підтримує більшу кількість галогенідних лігандів і генерує виключно октаедричні одиниці, що робить його перспективним для пошуку нових безсвинцевих ГОПН. Телур (IV) ($5s^2$) утворює 0D гібридні перовскіти з напівпровідниковою октаедричною одиницею металогалогеніду в матриці органічного ліганду. Гібридні матеріали, що містять телур, демонструють хелатність, атоми *Te* здатні взаємодіяти з іншим металом або з атомами галогенів. Враховуючи цю структурну простоту (порівняно з Sb^{3+}), високу окислювальну стабільність та конфігурацію $5s^2$ (подібну до Sb^{3+}), галогеніди *Te*(IV) прогнозовано демонструють відмінні оптичні характеристики [4, 101, 102]. Тому вони підходять для синтезу органічно-неорганічних гібридних матеріалів і часто саме гетероцикли використовують для утворення низьковимірних перовскітів на основі Телуру [88, 95, 101-104].

Як триазоловмісні, так і телурвмісні сполуки демонструють біологічну активність, а синтез органічних гексабромотелуратів і триазолів є простим і енергоощадним. Гібридні органічно-неорганічні гексалотелурати є перспективним варіантом у розробці ефективних безсвинцевих оптоелектронних матеріалів [104]. Для розширення спектру триазоловмісних перовскітів було синтезовано серію нових 0D безсвинцевих телурбромідних ГОПН на основі полізаміщених конденсованих триазолів, а саме 3-[(карбоксиметил)сульфаніл]-4-феніл-5-феніламіно-4H-1,2,4-триазолій гексабромтелурат [101], 5-

аміно-3-(карбоксиметил)сульфаніл-4-феніл-1,2,4-триазолій-1-гексабромтелурат [102] та 3-метилтіо-4-феніл-5-феніламіно-1,2,4-триазолій гексабромтелурат [103]. Наявність різних функціональних груп дозволяє також використовувати полізаміщені 1,2,4-триазоли як тридентатні ліганди *SNO* до йонів металів.

Використовуючи ізомерний цикл 1,2,3-триазолу, синтезовано серію свинцево-галогенідних 2D **RP** перовскітів на основі бензо-1,2,3-триазол-*N*-стиламонієвих катіонів, впорядкованих за допомогою π - π взаємодії та водневих зв'язків. Досліджено монокристали та тонкі плівки чотирьох похідних перовскіту: $(\text{BTz})_2\text{PbBr}_4$, $(\text{F}_2\text{BTz})_2\text{PbBr}_4$, $(\text{BTz})_2\text{PbI}_4$ та $(\text{F}_2\text{BTz})_2\text{PbI}_4$ за допомогою оптичної спектроскопії та рентгенівської дифракції і підтверджено розрахунками DFT [105].

4.2. Гібридні органічно-неорганічні перовскіти, що містять у своєму складі 6-ти членні *N*-вмісні гетероцикли

Похідні піридину активно використовуються для створення гібридних сполук завдяки їх унікальним властивостям. Функціональні похідні піридину є перспективними для контролю процесу кристалізації перовскітних плівок, пасивації дефектів (зменшують порожнечі та об'ємні дефекти) для ефективного транспортування заряду. Ці молекули можуть діяти як розчинники, пасиватори та шари транспортування зарядів у перовскітних сонячних елементах, сприяючи підвищенню ефективності та стабільності пристрою. Також перспективними є стратегії проєктування функціональних мультидентатних лігандів піридину. Довголанцюгові полімери з піридином або первинною аміногрупою можуть ефективно пасивувати дефекти та забезпечувати ефективний і стабільний пристрій. NH_2 -хвости можуть зв'язуватися з Pb^{2+} для полегшення пасивації дефектів та заповнювати вакансії А-катіонів у 2D/3D перовскітах [39, 106]. За допомогою оптичної діагностики *in situ* встановлено, що 2D перовскіти можуть забезпечити скелет для росту 3D-плівок, уникаючи об'ємного колапсу та зменшуючи об'ємні дефекти [107].

Піридиновмісні ГОНП використовуються в різних напрямках, таких як оптоелектроніка, передача даних, пристрої перемикачів середовищ і перезаписуване оптичне зберігання даних [108].

Для утворення спейсерних катіонів зазвичай використовують амінопохідні піридину. У порівнянні з аміногрупою, атом нітрогену на піридиновому кільці важче піддається протонуванню. В звичайних умовах протонується лише аміногрупа з утворенням монокатіонів, найчастіше використовують **PyMA** (піридинілметиламоній) та **PyEA** (піридинілетиламоній). Утворення дикатіонів **AMP** (амонійметилпіридинію) та **AEP** (2-амонійетилпіридинію) проходить при нагріванні [39].

Приклади найбільш поширених моно- та дикатіонів на основі піридину згруповані в таблиці 2.

Таблиця 2. Найбільш поширені моно- та ди-катіони на основі піридину

4-PyMA	4-AMP	3-PyMA	3-AMP	2-PyMA	2-AMP
4-PyEA	4-AEP	3-PyEA	3-AEP	2-PyEA	2-AEP

Спейсерний катіон на основі піридину **4-PyEA** може модулювати швидкість кристалізації 2D **RP** перовскітних плівок. Аналізи з використанням методів FTIR і XPS показали, що атоми нітрогену в піридиновому кільці можуть ефективно координуватися з катіонами **Pb** в **PbI₂**, утворюючи проміжний стан, який уповільнює швидкість кристалізації перовскіту, що сприяє формуванню високоякісних плівок із щільною та гладкою поверхнею [109].

Інвертований сонячний елемент на основі $(\text{PyEA})_2\text{MA}_8\text{Pb}_9\text{I}_{28}$ ($n = 9$) із забороненою зоною 1.65 eV забезпечує ефективність 9.05 %. Підвищення ефективності та хороша стабільність пояснюються покращеною міжмолекулярною взаємодією між молекулами **PyEA** за допомогою водневого зв'язку, що забезпечує транспортування заряду між неорганічними шарами в 2D перовскіті [110].

Автори [109] підготували серію перовскітних плівок складу $(4\text{-PyEA})_2\text{MA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ ($n = 1\text{-}5$). Пристрій на основі $(4\text{-PyEA})_2\text{MA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ ($n=5$) продемонстрував покращену вологостійкість та ефективність 11.68% що набагато краще, ніж у спейсера PEA (7.95%) за аналогічних умов [109].

Порівняння впливу **4-PyEA** та фенілетиламонію (**PEA**) при утворенні низьковимірної кристалічної фази в 3D перовскіті MAPbI_3 на продуктивність відповідних сонячних елементів виявлено, що катіон **4-PyEA** індукує 2D кристалічну фазу (низьке $\langle n \rangle$) на межах 3D зерен, тоді як **PEA** індукує квазі-2D (високе $\langle n \rangle$). В результаті, 2D/3D сонячний елемент $(4\text{-PyEA})_2\text{MAPbI}_3/\text{MAPbI}_3$ демонструє вищу ефективність перетворення енергії (PCE, 20.7%), кращу стабільністю та більший термін експлуатації ніж квазі-2D/3D пристрій на основі **PEA** [111].

Автори [112] розробили подвійно оптимізований 2D@3D/2D перовскіт шляхом введення молекул **2-PyEA**. При використанні **2-PyEA** в якості добавки, він сприяє виробленню 2D@3D перовскіту; як модифікатор після обробки, **2-PyEA** сприяє утворенню 2D@3D/2D перовскіту. Таким чином, межа зерен і інтерфейс подвійно оптимізовані в 2D@3D/2D перовскіті за допомогою **2-PyEA**. Знижується щільність дефектів, знімається залишкова напруга, генерується енергія градієнта, поліпшується передача заряду, продовжується термін служби носія. В результаті, подвійно оптимізований PSC досягає максимальної ефективності перетворення енергії 23.2% з незначним гістерезисом і хорошою стабільністю [112].

Інший спейсер на основі піридину, **4-PyMA** в поєднанні з аліфатичним катіоном **BA** (бутиламонієм) використано для отримання змішаного спейсера для 2D **RP** перовскіту, а саме $(\text{BA}_{1-x}\text{4-PyMA}_x)_2\text{MA}_3\text{Pb}_4\text{I}_{13}$ ($x = 0.1, 0.2, 0.4$). Еталонним зразком послужив чистий 2D **RP** перовскіт на основі **BA**. Морфологічна характеристика виявила очевидні тріщини в 2D-перовскітній плівці на основі **BA**, які при додаванні **4-PyMA** в співвідношенні $x=0.1$ зникли, і отримані рівномірно гладкі 2D перовскітні плівки [113].

Включення будь якого ізомерного катіону **PyMA** пригнічує агрегацію реагентів і знижує енергію перетворення золь-гелю в спрямовану тривимірну фазу, що призводить до утворення крупнозернистих 2D **RP** перовскітних плівок. Перовскіт 2D **RP** на основі **BA** та **PyMA** демонструє ефективне перенесення носіїв завдяки меншій кількості дефектів та пригніченій нерадіаційній рекомбінації і досягає хорошої стабільності та ефективності в 13.01%. Ці пристрої зберігають 98 % своєї початкової ефективності після зберігання в атмосфері азоту протягом 1200 годин без інкапсуляції [39, 113].

Автори [114] представили серію 2D **DJ** перовскітів складу $\text{A}'\text{A}_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ ($\text{A}' = \text{4-AMP}, \text{3-AMP}, \text{A} = \text{метиламоній (MA)}, n = 1-4$). У порівнянні з (амінометил)піперидинієвим катіоном (**AMPip**) такого ж розміру, ароматичні спейсери володіють збільшеною жорсткістю катіона, зменшують міжшарову відстань і зменшують діелектричну невідповідність між неорганічним шаром і органічним спейсером, демонструючи непрямий, але потужний вплив органічних катіонів на структуру, а отже і на оптичні властивості перовскітів. Усі сполуки $\text{A}'\text{A}_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ виявляють сильну фотолюмінесценцію (PL) при кімнатній температурі. Сонячні елементи на основі $(\text{3-AMP})(\text{MA})_3\text{Pb}_4\text{I}_{13}$ демонструють ефективність перетворення енергії – 9.20%, що вище, ніж у пристроїв на основі $(\text{4-AMP})(\text{MA})_3\text{Pb}_4\text{I}_{13}$ та відповідного насиченого аналога $(\text{3-AMPip})(\text{MA})_3\text{Pb}_4\text{I}_{13}$ [114].

Багатофункціональний ліганд на основі піридину 4-гідрокси-піколінова кислота (**4HPA**) може бути ефективно використаний для

хімічної пасивації тонких плівок, складу FAPbI_3 при постсинтетичній обробці. **4HPA** проявляє значні властивості делокалізації електронів завдяки унікальній спряженій системі, що підвищує ефективність перенесення заряду через ліганд. π -Спряжена ароматична система **4HPA** зумовлює значну стеричну перешкоду. Сильна взаємодія між йонами **4HPA** та Pb^{2+} збільшує стабілізований фазово-чистий перовскіт FAPbI_3 шляхом ефективного інгібування утворення δ -фазного неперовскіту. Крім того, утворення водневих зв'язків між йонами **4HPA** та I^- додатково посилює зв'язування та уповільнило розкладання FAPbI_3 . Дія **4HPA** на перовскіт покращує якість плівки, зменшує щільність стану пастки та пригнічує нерадіаційну рекомбінацію. Це сприяє зростанню термо- і вологостійкості, а також ефективності (до 23.28% у комірках 0.12 cm^2 та 19.26% для модулів 36 cm^2) [115].

З метою отримання рідкісних 0D тримерних бромоплюмбатів, які демонструють ефективну широкосмугову **PL**, здійснено систематичний підбір катіонів *N*-алкілпіридинію. Вивчення їх впливу на структуру неорганічної решітки показало, що порівняно короткі та гнучкі *N*-алкільні замісники (етил, 2-гідроксіетил та пентил) утворюють 1D перовскіти, а більш жорсткі замісники (бензил, ацетамідил та ціанометил) дозволяють отримати гібриди, що складаються з тримерів $[\text{Pb}_3\text{Br}_{12}]^{6-}$. З вивчених жорстких замісників виявлено, що бензильні групи забезпечують найвищий рівень деформацій октаедрів $[\text{PbBr}_6]^{4-}$, що утворюють тримерну 0D структуру. Під впливом ультрафіолетового (УФ) світла бромід свинцю *N*-бензилпіридинію $\text{BP}_6[\text{Pb}_3\text{Br}_{12}]$ демонструє широкосмугове випромінювання з центром 571 нм, яке охоплює від 400 до 800 нм. Зменшені розміри та вимірність його неорганічної решітки також призводять до значно вищого квантового виходу [116].

Натомість дикатіони **2-AEP** (**3-AEP**, **4-AEP**) сприяють утворенню 2D йодоплюмбату. Ароматичність дикатіонів у поєднанні з короткими відстанями між неорганічними шарами, які вони

викликають, призводить до зменшення діелектричного утримання та заборонених зон [117]. Це, у свою чергу, покращує фото- та електропровідність, порівняно з іншими 2D йодоплюмбатами. Систематичне налаштування шаблонів катіонів на основі піридинію вводить міжмолекулярні взаємодії, які забезпечують доступ до серії нових 2D свинцево-йодидних перовскітів зі зменшеними міжоктаедричними спотвореннями (найбільші кути зв'язку **Pb-(μ-I)-Pb** 170–179°) і дуже короткими неорганічними міжшаровими відстанями (найкоротші контакти **I...I** ≤ 4.278–4.447 Å), що проявляється в зменшенні заборонених зон (2.35–2.46 eV) і розслабленні діелектричного утримання (екситонні енергії зв'язку 130–200 meV). Як наслідок, 2D **DJ** перовскіти на основі дикатіонів **2-AEP** (**3-AEP**, **4-AEP**) демонструють покращену (більш ніж у десять разів) фото- та електропровідність порівняно зі звичайними 2D-перовскітами, наприклад, з 2-(1-нафтил)етиламонієм [117].

Хоча традиційно для синтезу **RP** та **DJ** 2D перовскітів використовують у ролі спейсерних катіонів різні органічні аміни, автори [118] синтезували та порівняли властивості **RP** та **DJ** перовскітів, що містять однаковий органічний спейсер. За різницею значень *pKa* між спряженими кислотами монокатіону (**4-PyEA**) та дикатіону (**4-AEP**) утворюють **RP** (**4-PyEA**)₂PbI₄ та **DJ** (**4-AEP**)PbI₄ 2D перовскіти, які можуть взаємно перетворюватись при обробці **HI** і **NH₃** відповідно. Водневий зв'язок між сусідніми органічними молекулами в (**4-AEPy**)₂PbI₄ призводить до згинання конформації етиламінних груп, що веде до зменшення відстані між шарами на 2.4 Å порівняно з (**PEA**)₂PbI₄. Етиламінні групи органічних шарів в (**4-AEP**)PbI₄ глибоко проникають в октаедричні порожнини і беруть безпосередню участь в побудові мінімуму зони провідності, що призводить до зменшення енергії зв'язування екситонів (до 27.3 meV) з утворенням вільних зарядів. Тому пристрій на основі (**4-AEP**)PbI₄ проявляє кращі оптоелектронні властивості, стабільність та високу

чутливість до рентгенівського випромінювання ($5627 \mu\text{C Gy}_{\text{air}}^{-1} \text{ cm}^{-2}$) з низькою дозою виявлення ($20 \text{ nGy}_{\text{air}} \text{ s}^{-1}$) [118].

Аналогічні результати отримано щодо структурної різноманітності гібридів на основі 2-аміноетилпіридину, в залежності від умов синтезу через наявність двох конкуруючих фаз **2-AEP**. При низькотемпературному синтезі утворюється 2D **RP** перовскіт (**2-PyAE**)₂**PbI₄**, а при високотемпературному – 2D **DJ** перовскіт (**2-AEP**)**PbI₄**. Це має важливі наслідки для виготовлення плівки, що містить двоосновні органічні катіони, оскільки досягнення однофазної плівки сильно залежить від оптимізації умов синтезу [38, 39].

Теоретичні дослідження серії 2D ГОНП, що включає три одновалентні (**BA**, **3-APN** – 3-амінопропіонітрил, **PEA**) та усі ізомерні амонійетилпіридинієві бі-катіони (**2-AEP**, **3-AEP**, **4-AEP**) як органічні спейсери, показало, що нековалентна взаємодія між органічним катіоном та неорганічним свинцево-галогенідним октаедричним шаром відбувається в основному через утворення *H*-зв'язків. У випадку двовалентних органічних гетероциклічних катіонів (**2-AEP**)**PbI₄**, (**3-AEP**)**PbI₄** та (**4-AEP**)**PbI₄** природа піридинієвого кільця, що містить діамонійні ароматичні спейсери, менше деформує структуру свинцево-йодидного неорганічного шару і не сильно збільшує відстані між сусідніми неорганічними шарами. Ступінь деформації залежить від сили взаємодії і довжини *H*-зв'язку. (**2-AEP**)**PbI₄**, (**3-AEP**)**PbI₄** та (**4-AEP**)**PbI₄** 2D **DJ** перовскіти мають кути зв'язку *Pb–I–Pb* 170° , 165° та 177° відповідно. Таким чином, істотне перекриття між *Pb* і *I* атомними орбіталями може легко зменшити заборонену зону систем на основі дикатіонів [33]. Варіація спейсера в основному модулює ступінь октаедричних спотворень у системах та ефективну рухливість маси і носіїв. Нижчі ефективні маси систем означають хорошу мобільність носія, що є ключовою властивістю матеріалу сонячної батареї. Перовскіт з найменш спотвореними свинцево-йодидними октаедрами та зменшеною відстанню *I–I*, може призвести до найкращого вибору матеріалу [33].

Також, спектри з роздільною здатністю в часі та залежні від температури спектри, отримані для 2D DJ перовскітів з різними катіонами **(3-AMP)PbI₄**, **(4-AMP)PbI₄** та **(1,6-HDA)PbI₄** (гексаметилендіамін), підтвердили, що навіть незначна різниця в положенні функціональної групи катіону і різниця між циклічними і аліфатичними вуглецевими ланцюгами мають критичний вплив на структурні деформації, міцність зв'язку *ex-ph* і навіть тенденцію варіації ширини забороненої зони в залежності від температури [119].

Встановлено, що сильніші внутрішньооктаедричні деформації зумовлюють погіршення оптоелектронних властивостей, оскільки структурна деформація має тенденцію забезпечувати відповідні середовища для формування внутрішньощілинних станів, які, в свою чергу, виступають центрами рекомбінації для фотогенерованих носіїв заряду в матеріалах. Менш деформовані матеріали, ефективні для світлопоглинаючих пристроїв, володіють кращими характеристиками (більше 19 % **PCE**) та кращою термічною стабільністю [25].

Натомість, сполуки з більш деформованими структурами є перспективніші для інших галузей застосування: LED, мемристорів, полярних фотокаталізаторів для фотокаталітичного добування водню [28, 120, 121].

Деформації октаедрів **Pb-I** сприяють більш ширшому випромінюванню білого світла у LED на основі 2D **DJ** перовскітів [120]. Зниження вимірності перовскітів з 3D до 1D підвищує інтенсивність широкосмугового випромінювання за рахунок посиленій емісії самозахоплених екситонів (STE), які генерує деформована структура завдяки сильній кореляції «електрон-фонон». Так, зигзагоподібні 1D перовскіти, **(4-AMP)PbBr₄** та **(4-AMP)PbCl₄** демонструють незвичне широкосмугове випромінювання саме завдяки деформаціям решітки, викликане фотогенерованими носіями через електрон-фононний зв'язок. При порівнянні двох сполук, **(AMP)PbCl₄** дає більш ефективне випромінювання білого світла, ніж **(AMP)PbBr₄**, оскільки неорганічна структура **(AMP)PbCl₄** має набагато більше

спотворень\деформацій, ніж у $(\text{AMP})\text{PbBr}_4$, що призводить до високого індексу передачі кольору. Тобто, шляхом точного налаштування кристалічних структур 1D перовскітів можна систематично проектувати матеріали, що випромінюють біле світло [120].

Свинцево-йодидні 2D **DJ** перовскіти з ароматичними дикатіонами аміноетилпіридинію володіють вираженою спонтанною поляризацією. $(2\text{-AEP})\text{PbI}_4$ та $(4\text{-AEP})\text{PbI}_4$ кристалізуються в полярних просторових групах з п'єзоелектричними константами (d_{33}) приблизно 40 pm V^{-1} і **3-AEP** приймає центросиметричну структуру. Завдяки поділу фотогенерованих носіїв за допомогою спонтанної поляризації, полярні $(2\text{-AEP})\text{PbI}_4$ та $(4\text{-AEP})\text{PbI}_4$ демонструють відповідно 3.9 та 2.8-кратне збільшення фотокаталітичного виходу H_2 порівняно з центросиметричним **3-AEP** PbI_4 [121].

1D Свинцево-йодидна структура має певні переваги перед 3D та 2D аналогами за рахунок посиленого електронного обмеження, що передається неорганічній решітці і призводить до локалізації носіїв заряду в одному напрямку. Таке обмеження проявляється не тільки в збільшенні забороненої зони, але і в повільному, більш резистивному переносі носіїв заряду всередині матеріалу, що зумовлює бажану нижчу електропровідність при використанні цих перовскітів у якості мемристивних матеріалів для штучних нейронних мереж.

1D **ГОНП** демонструють значно покращені характеристики резистивного перемикавання з вищими коефіцієнтами ввімкнення/вимкнення, підвищеною витривалістю та високими характеристиками. Автори [28] використали піридинієві шаблони для створення мемристорів. При порівнянні двох 1D **ГОНП**, $(\text{PrPyr})[\text{PbI}_3]$ (**PrPy** – (пропілпіридиній), та $(\text{BnPy})[\text{PbI}_3]$ (**BnPy** – бензилпіридиній), встановлено, що відсутність спряжених електронодонорних замісників у **PrPy**⁺ запобігає π -спряженню, що призводить до посиленої електронної ізоляції 1D свинцево-йодидних ланцюгів в $(\text{PrPy})[\text{PbI}_3]$, і, отже, кращих показників резистивного перемикавання в

порівнянні з $(\text{BnPy})[\text{PbI}_3]$. На основі $(\text{PrPy})[\text{PbI}_3]$ створено найбільший гнучкий мемристор, що включає 50 000 пристроїв на значній площі (16×16), володіє відмінними характеристиками: високе співвідношення включення/вимкнення (>105), довгострокове утримання (105 с) і висока витривалість (2000 циклів) [28].

Повідомляється [122], що 1D гібридний перовскіт 4-PyMAPbI_4 з лінійними октаедричними свинцево-йодидними ланцюгами проявляє цінні зворотні термохромні властивості. Серед матеріалів, що реагують на подразники, термохромні матеріали викликають величезну наукову увагу. Однак традиційні органічні або неорганічні термохромні матеріали потребують складного процесу підготовки і мають єдину продуктивність. 4-PyMAPbI_4 володіє чудовими зворотними термохромними властивостями (перехід між лимонно-жовтим та карміново-червоним). Крім того, результати експериментальних і теоретичних розрахунків ілюструють, що він є напівпровідником з непрямою забороненою зоною, а зонні структури вносять неорганічні ланцюги [122].

Автори [123] продемонстрували 2D-перовскітоїдні монокристали сантиметрового розміру складу $(\text{ZAP})\text{PbX}_4$ ($\text{ZAP} = 3\text{-амідинопіридин}$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ та I) та можливість їх використання для рентгенівської фотореакції. Детальні дослідження виявили унікальну кристалічну структуру з неорганічних октаедричних каркасів та катіонів ZAP , що лежать між сусідніми неорганічними шарами паралельним та антисиметричним чином. Ці 2D сполуки володіють низькою щільністю дефектів, низькою міграцією іонів та високою внутрішньою стабільністю, і можуть стати ідеальними матеріалами для напівпровідникових детекторів кімнатної температури (RTSD). Зміна галогенідів з I на Br і Cl призводить до збільшення кутів Pb-X-Pb і сильнішого водневого зв'язку в перовскітах, кращого відновлення пружності під напругою, ефективнішого перенесення заряду в неорганічному шарі та меншої міграції йонів. Шляхом варіативного заміщення галогенідів досягається ефективна рентгенівська

фотовідповідь з чутливістю до $791.8 \mu\text{C Gy}_{\text{air}}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ для $(3\text{AP})\text{PbCl}_4$ та низькою межею виявлення $1.54 \mu\text{Gy}_{\text{air}} \text{ s}^{-1}$ [123].

2D **DJ** перовскіт на основі 4-амідинопіридину дозволяє створити ефективну та стабільну 2D/3D гетероструктуру на основі FAPbI_3 як для жорстких, так і для гнучких пристроїв. Плоскі перовскітні 2D/3D сонячні елементи $(4\text{AP})\text{FAPbI}_3$ досягли ефективності 24.9% та 22.3% на жорстких та гнучких основах відповідно. Крім того, було продемонстровано покращену стабільність: 97% початкової ефективності зберігається для жорстких сонячних елементів без інкапсуляції після 1 000 годин зберігання в умовах навколишнього середовища та 92% для гнучких сонячних елементів після 3 000 циклів згинання. посилання [107].

Автори [124] створили гібридний 2D перовскіт **DJ** складу $(3\text{AMP})(\text{EA})\text{Pb}_2\text{I}_7$, який демонструє великі коефіцієнти увімкнення/вимкнення струму $\sim 10^4$ при освітленні 520 та 637 нм. Зокрема, монокристалічний пристрій на основі $(3\text{AMP})(\text{EA})\text{Pb}_2\text{I}_7$ демонструє відмінну детективність $7.4 \times 10^{12} \text{ Jones}$ та високу чутливість 0.89 А/Вт при опроміненні 637 нм, що значно краще за характеристики свинцево-бромідних систем, які використовуються для фотодетекції і не сприяють побудові широкосмугових пристроїв фотодетектування через обмеження внутрішнього поглинання [124].

За допомогою молекулярної інженерії змодельовано й розроблено технологію одержання конденсованих напівпровідникових матеріалів на основі електрон-акцепторних органічних А-катіонів – біпіридинію ($2,2'\text{-bPy}^{2+}$ та $4,4'\text{-bPy}^{2+}$). Завдяки нижчій енергії НОМО (LUMO) катіона $4,4'\text{-bPy}^{2+}$, відповідний $(4,4'\text{-bPy})\text{PbI}_4$ володіє меншою забороненою зоною (1.44 eV), ніж еталонний 3D MAPbI_3 (1.57 eV). Внутрішньомолекулярне вирівнювання зони II типу між неорганічними аніонами октаедра Pb-I та катіонами bPy^{2+} сприяє розділенню фотогенерованих електрон-діркових пар. Крім того, скорочення відстані між неорганічними октаедричними ланцюгами Pb-I в монокристалі $(4,4'\text{-bPy})\text{PbI}_4$ може

ефективно сприяти перенесенню носіїв заряду. В результаті, фотоприймач з автономним живленням на основі $(4,4'\text{-bPy})\text{PbI}_4$ демонструє в 131 раз вище коефіцієнт включення/вимкнення (3807), ніж аналог $(2,2'\text{-bPy})_2\text{Pb}_3\text{I}_{10}$ [125].

Цікавими в пошуку компромісу між хорошими оптичними властивостями, стабільністю та екологічною безпекою є леговані (Pb/Sn) галогенідні перовскіти, аномальна заборонена зона яких залежить від стехіометрії складників.

Так, введення дийодиду 3-(амінометил)піридинію (3-AMPI_2) у 3D перовскіт складу $\text{FA}(\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})\text{I}_3$ приводить до утворення зигзагоподібних 2D перовскітів **DJ** типу. Ці сполуки мають низькі заборонені зони (1.44 – 1.53 eV) при концентрації 3-AMPI_2 5 моль% - 20 моль%. Завдяки 3-AMPI_2 збільшується провідність носія та утворюється високоякісна перовскітна плівка. Сонячні елементи, що використовують в якості поглинача світла $\text{FA}(\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})\text{I}_3$ з додаванням 10 моль% 3-AMPI_2 , досягають ефективності перетворення енергії 5.46% [126].

При порівнянні серії легованих Pb/Sn двовимірних бромідних перовскітів **RP** типу – $(\text{BA})_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_x\text{Sn}_{n-x}\text{Br}_{3n+1}$ ($n = 1-3$) та **DJ** типу – $(3\text{AMP})(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_x\text{Sn}_{n-x}\text{Br}_{3n+1}$ ($n = 1-3$), виготовлених на основі розчину, встановлено, що 2D **DJ** $(3\text{AMPY})(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_x\text{Sn}_{n-x}\text{Br}_{3n+1}$ ($n = 1-3$) демонструють набагато вузьчі оптичні заборонені зони, нижчі піки випромінювання PL та довший термін служби носіїв порівняно з **RP** аналогами на основі **BA**. Розрахунки DFT показують, що збагачені свинцем сплави, $(\text{Pb}:\text{Sn} \sim 4:1)$ для сполук $n = 1$, мають термодинамічну перевагу перед матеріалами зі складом 50:50 $(\text{Pb}:\text{Sn} \sim 1:1)$ [127].

Піридин часто використовують і для створення безсвинцевих ГОНП. Автори [128] повідомили, що *tBP* (*tert*-бутилпіридиній) може утворювати стабільні органо-металічні комплекси з солями станум йодиду в розчинах, що не містять ДМСО, сповільнюючи та покращуючи процес кристалізації тонких плівок завдяки утворенню стабільного проміжного стану, уникаючи ризику окислення Sn(II) до

Sn(IV). Ці тонкі плівки вищої якості продемонстрували вищу рухливість отворів і нижчу щільність дефектів. **tBP** значно підвищує рухливість носіїв діркового заряду за рахунок поліпшення морфології, зниження щільності дефектів і самолегуювання. Було продемонстровано відтворюваний процес виробництва ефективних безсвинцевих пристроїв, отриманих без використання ДМСО; при цьому найкращий пристрій показав ефективність 7.3% [120].

Автори [108] успішно синтезували новий перовскіт $[\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_2]_2\text{SnCl}_6$ (біс (2-аміно-5-метилпіридиній) гекса-хлоростаннат) за допомогою методу повільного випаровування при кімнатній температурі, та вивчили і проаналізували кристалографію, морфологію BFDH, спектроскопію Гіршфельда та комплексну імпедансну спектроскопію. Встановлено, що шарувата кристалічна структура органічно-неорганічних шарів стабілізується багатим водневим зв'язком $N-H\cdots Cl$ (67.1%) між йонами $[\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_2]^+$ і $[\text{SnCl}_6]^{2-}$.

Автори [129] повідомили про серію з восьми похідних перовскіту галогеніду стибію, синтезованих з кислих водних розчинів оксиду стибію та піридиній галогенідів. Ці матеріали містять аніонні 1D стрічкоподібні галогеніди стибію (SbX ; $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), врівноважені катіонами органічного *para*-галопіридинію (XPy ; $X = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}$), $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})[\text{SbCl}_4]$, $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NBr})_3[\text{Sb}_2\text{Cl}_9]$, $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NBr})_6[\text{Sb}_4\text{Cl}_{18}]$, $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})[\text{SbBr}_4]$, $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NCl})[\text{SbBr}_4]$, $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})[\text{SbI}_4]$, $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NCl})[\text{SbI}_4]$, $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NBr})[\text{SbI}_4]$, які утворюють тривимірні мережі за допомогою галогенних і водневих нековалентних взаємодій між парами йонів. Для картографування структури зони, а також кількісної оцінки та класифікації сили та типу нековалентної взаємодії, використано DFT розрахунки на основі NBO та DOS методів. Крім того, автори визначили наявність гібридизованих проміжних зон, які відповідають за малі енергії забороненої зони в цьому сімействі та виникають внаслідок змішування галогенідних *p*-станів та *s*-станів **Sb**. Встановлено, що ступінь гібридизації, а отже й оптичні властивості,

залежать насамперед від змін зв'язку у внутрішній сфері та не залежні від взаємодії другої сфери [129].

Автори [130] синтезували і дослідили чотири монокристали 2D **DJ** перовскітів на основі *Sn*: **3-AMPipSnI₄**, **4-AMPipSnI₄**, **3-AMPSnI₄** та **4-AMPSnI₄** (**AMPip** = (амінометил)-піперидиній). Структурні відмінності між ними впливають на результуючі оптичні властивості. Сильніші деформації октаедрів призводять до вищої смуги поглинання. Крім того, вони виявляють унікальні анізотропні властивості переносу заряду завдяки ефекту структурного утримання. FET транзистор на базі **4-AMPipSnI₄** володіє хорошою рухливістю дірок $0.57 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, що вимагає низької порогової напруги всього -2.5 V при напрузі стоку -40 V [130].

Автори [131] отримали новий напівпровідниковий безсвинцевий матеріал **(CMP)₂BiI₅**, (**CMP** - 4-карбокси-1-метилпіридиній), у вигляді темно-червоних кристалів. Для **(CMP)₂BiI₅** характерний температурний фазовий перехід: при кімнатній температурі (орторомбічна фаза) 1D неорганічний каркас, який складається з *цис*-з'єднаних октаедрів **BiI₆**, демонструє синусоїдальну деформацію вздовж осі ланцюга, тоді як регулярний ланцюг, що веде до підкомірки, знаходиться у фазі високої температури ($T > 390 \text{ K}$). Оригінальною структурною особливістю є взаємне розташування послідовних 1D-ланцюгів у площинах, що обумовлює шаруватий характер цього перовскіту [131].

За допомогою високопродуктивних розрахунків DFT та моделювання *ab initio* молекулярної динаміки можуть бути ефективно налаштовані заборонені зони 2D перовскітів [132]. Предметом дослідження було обрано атомарно тонкий гібридний перовскіт з гідрофобними суперлужними катіонами **(C₅NH₆)₂MX₄** (**M** = *Ge*, *Sn*, *Pb*; **X** = *Cl*, *Br*, *I*). Виявлено, що електронний перехід між атомами *M* і *X* був замінений на перехід між піридином та галогеном через зміну *X* у 2D **(C₅NH₆)₂MX₄** перовскітах. Для 2D перовскітів отримано негативну енергію утворення, стабільні термодинамічні та кінетичні властивості,

вузькі валентні зони та регульовані прямі заборонені зони. Теоретично розрахована ефективність перетворення енергії для пасивованого кубічного перовскіту FAPbI_3 , що містить 2D перовскіт $(\text{C}_5\text{NH}_6)_2\text{PbI}_4$ становить 32.54%. А безсвинцевий перовскіт $(\text{C}_5\text{NH}_6)_2\text{SnI}_4$ з прямою забороненою зоною 1.56 eV може розглядатися як потенційний матеріал для пасивації перовскітних пристроїв [132].

Автори [133] синтезували високоякісний одношаровий монокристал 2D перовскіту складу $[\text{CHPz}]\text{PbBr}_4$ (CHPz – 1-циклогексилпіперазин) та дослідили його активність як виняткового детектора рентгенівського випромінювання та люмінесцентного матеріалу. Отримані результати свідчать про вражаючий потенціал $[\text{CHPz}]\text{PbBr}_4$ в галузі рентгенівського детектування, з високою рентгенівською чутливістю, довгостроковою стабільністю та низькою межею виявлення $1.72 \text{ nGy}_{\text{air}} \text{ s}^{-1}$. Примітно, що $[\text{CHPz}]\text{PbBr}_4$ також випромінює яскраве широкосмугове жовте світло з квантовим виходом 30.3%, а виготовлений білий світлодіод досягає високого індексу передачі кольору 94.1, що перевершує комерційно доступний білий світлодіод на основі YAG:Ce^{3+} (< 80) [133].

Дж. Біян та колеги [134] запропонували нову органічну катіонну сіль, 4-(амінометил)піперидин (**4AMPip**), як потужний засіб для обробки перовскітних фотоелектричних плівок. Використовуючи техніку відпалу при ретельному контролі температури, розроблено структуру 2D/3D перовскіту, яка значно підвищує продуктивність передачі заряду, одночасно зв'язуючи надлишок йодиду свинцю, спричинений об'ємними дефектами. На відміну від традиційних 3D-архітектур, окреслені перовскітні гетеропереходи з 2D/3D структурою демонструють чудове покращене розділення зарядів і зменшують фотоелектричні втрати за рахунок майстерної пасивації внутрішніх дефектів. В результаті ефективність перетворення енергії досягла 23.08%, ($V_{\text{oc}}=1.17 \text{ V}$). Примітно, що капсульований модифікований пристрій зберігає 92% свого початкового PCE після 3000-годинного перебування в умовах навколишнього середовища [134].

4.3. Гібридні органічно-неорганічні перовскіти, що містять у своєму складі природні, хіральні оптично-активні та/чи біологічно-активні сполуки

Молекулярна асиметрія зустрічається на всіх рівнях і масштабах у природі, охоплюючи органічні та неорганічні ліміти з наслідками високої значущості. Останніми роками все більшу увагу привертають хіральні гібридні органічно-неорганічні перовскіти, в яких хіральні органічні ліганди зазвичай індукують порушення симетрії. Вони здатні генерувати циркулярно поляризоване випромінювання без необхідності використання дорогих феромагнетиків або екстремально низьких температур [11]. Асиметричні перовскіти також проявляють структурну гнучкість, сегнетоелектричні та фероеластичні властивості [135, 136].

Хіральні гібридні перовскіти нещодавно стали актуальним класом асиметричних матеріалів через їх помітне циркулярно поляризоване випромінювання. Хіральні перовскіти з винятковою структурною гнучкістю та оптоелектричними властивостями розглядаються як перспективні матеріали для оптоелектронних та спінтронних приладів. Автори [135] представили чотири 1D свинцевобромідні перовскіти $R/S\text{-(AMPir)}_2\text{Pb}_3\text{Br}_{10}$ з монокатіоном та $R/S\text{-AMPir(DMA)PbBr}_5$ зі змішаним катіоном, шаблоном якого є хіральний R/S -2-амінометилпіролідін ($R/S\text{-AMPir}$) та ахіральний диметиламоній (**DMA**). Усі чотири сполуки демонструють широкосмугове випромінювання від самозахоплених екситонів (STE). $R/S\text{-AMPir(DMA)PbBr}_5$ проявили сильні батохромічно зміщені сигнали кругового дихроїзму та сильні теплі білі циркулярно поляризовані випромінювання, в порівнянні з аналогами з монокатіоном, через сильнішу передачу хіральності, синергічно індуковану ахіральним **DMA**. Рентгеноструктурні дослідження показали, що міжланцюгова відстань нижча у випадку зразків зі змішаним катіоном, що забезпечує сильнішу взаємодію між ахіральними блоками та хіральними молекулами. За допомогою вимірювань UV-Vis

було визначено ширини заборонених зон, тобто 3.43 eV для $(R/S\text{-AMP})_2\text{Pb}_3\text{Br}_{10}$ та 3.38 eV для $R/S\text{-AMP(DMA)PbBr}_5$, тоді як спектри PL показали два піки для монокатіонних зразків, один при 440 нм, а інший при 520 нм, і один широкий пік при 550 нм для змішаного катіона. Розрахований квантовий вихід PL показує вищі значення для монокатіонного перовскіту. Це спостереження може бути пов'язане зі структурою цих зразків, оскільки перовскіт зі змішаним катіоном має вищі октаедричні деформації, що обернено корелюють з **PLQY**. Автори пояснюють цей результат сильнішими взаємодіями водневих зв'язків у супрамолекулярній мережі, що призводить до більш ефективної передачі хіральності, що зрештою посилює хіральність всієї структури [135].

Сіренко та співробітники [136] повідомили про нові низьковимірні свинцевогалогенідні гібридні перовскіти, які включають енантіочисту хіральну α -амінокислоту *L*-пролін. Два гібридні перовскіти $(L\text{-proH})\text{PbBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**Pro-PbBr₃**) та $(L\text{-proH})_4\text{Pb}_3\text{Br}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**Pro-Pb₃Br₁₀**) були синтезовані з використанням різних співвідношень органічних і неорганічних вихідних сполук. Згідно зі структурним аналізом, неорганічна підґратка сполуки **Pro-PbBr₃** побудована з одновимірних (1D) $[\text{PbX}_3]_{\infty}^{n-}$ свинцевих галогенідних ланцюгів, тоді як неорганічна підґратка сполуки **Pro-Pb₃Br₁₀** побудована на рідкісному двовимірному (2D) $[\text{Pb}_3\text{Br}_{10}]_{\infty}^{4n-}$ неорганічному каркасі стільникового типу. Аналіз поверхні Гіршфельда виявив важливу роль різних взаємодій водневих зв'язків у забезпеченні зв'язку між органічними та неорганічними частинами цих гібридних перовскітів. Значення оптичної забороненої зони нових гібридних перовскітів, оцінені за допомогою підходу Tauc plot, становлять 4.19 eV для (**Pro-PbBr₃**) та 4.13 eV (**Pro-Pb₃Br₁₀**). Крім того, нові сполуки демонструють низькотемпературну широкосмугову фотолюмінесценцію, завдяки STE. Ці результати показують потенціал α -проліну для створення нових і дуже затребуваних хіральних

гібридних перовскітів, які матимуть великі перспективи для подальших оптоелектронних застосувань [136].

На основі фероеластичного $[\text{EQ}]\text{PbI}_3$ ($\text{EQ} = \text{N}$ -етил-хінуклідин) було введено гідроксильну групу до N -етил-хінуклідинового остову та успішно синтезовано гомохіральний свинцево-йодидний перовскіт ($[\text{R-EQ}]\text{PbI}_3$) [137]. $[\text{R-EQ}]\text{PbI}_3$ зазнає фазового переходу при 380 К від 622 до 2 точкових груп, і, таким чином, він є багатовісним повним сегнетоелектриком, а також багатовісним повним фероеластиком у фазі кімнатної температури. Кілька еквівалентних сегнетоелектричних /фероеластичних осей можуть наділяти $[\text{R-EQ}]\text{PbI}_3$ більшою поляризацією / деформацією в полікристалічних зразках. Ця робота представляє першу багатовісну повну мультифероїку в свинцево-йодидних перовскітах, яка надихне на подальші дослідження хіральних перовскітних мультифероїків для таких застосувань, як високоточні пристрої мікропереміщення та лінії затримки акустичних хвиль зі змінною поверхнею [137].

Автори [138] описали хіральний перовскіт на основі теофіліну та станум(IV) хлориду. Теофілін часто використовується як фармацевтичний засіб через його вплив на дихальну систему. Нещодавно його також застосовували в терапії SARS-CoV-2. При взаємодії теофіліну (1,3-диметил-3,7-дигідро-1H-пурин-2,6-діону) з HCl в присутності SnCl_4 отримано безбарвні блокові кристали $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_8\text{O}_8\text{SnCl}_6$, $(\text{TheoH})_2\text{SnCl}_6$, стабілізовані за рахунок водневих зв'язків. Показано, що зустрічний аніон може впливати на схему водневого зв'язку підсистеми теофіліній катіону. Характерним для цього класу сполук є псевдосиметричне розташування аніонної субструктури аніонів гексахлоридостаннату (IV) [138].

Автори [139] представили серію хіральних матеріалів на основі 2-метилпіперазину із дзеркальними оптичними сигнальними відгуками що випромінюють світло білого кольору. Отримано чотири пари гібридних свинцевобромідних перовскітів, а саме: $(\text{R/S})\text{-(H}_2\text{MPz)PbBr}_4$ ($\text{R/S-MPz}=(\text{R-})/(\text{S+})\text{-2-метилпіперазин}$), $(\text{R/S})\text{-}$

$(\text{H}_2\text{MPz})_3\text{Pb}_2\text{Br}_{10} \cdot 2\text{DMAc}$, $(R/S)-(\text{H}_2\text{MPz})\text{PbBr}_4 \cdot 0.5\text{MeCN}$ та $(R/S)-(\text{H}_2\text{MPz})_2\text{Pb}_2\text{Br}_8 \cdot \text{DCM}$. Примітно, що всі вони демонструють ультраширокопосмугове випромінювання та хірооптичні сигнали. Перовскіти із **DMAc** та **MeCN** навіть досягають білого кругово поляризованого випромінювання з високим дисиметричним коефіцієнтом. Цей новий тип гібридних перовскітів привертає увагу та знаходить застосування в хірооптичних полях завдяки широко та легко налаштованим фотофізичним властивостям [139].

Acknowledgment

Дослідження проводились за підтримки Проєкту МОН України № Державної реєстрації 0123U101738 та Проєкту МОН України № Державної реєстрації 0124U000364.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. DEY, A.; YE, J.; DE, A.; DEBROYE, E.; HA, S. K.; BLADT, E.; KSHIRSAGAR, A. S.; WANG, Z.; YIN, J.; WANG, Y.; QUAN, L. N.; YAN, F.; GAO, M.; LI, X.; SHAMSI, J.; DEBNATH, T.; CAO, M.; SCHEEL, M. A.; KUMAR, S.; STEELE, J. A.; GERHARD, M.; CHOUHAN, L.; XU, K.; WU, X.-G.; LI, Y.; ZHANG, Y.; DUTTA, A.; HAN, C.; VINCON, I.; ROGACH, A. L.; NAG, A.; SAMANTA, A.; KORGEL, B. A.; SHIH, C.-J.; GAMELIN, D. R.; SON, D. H.; ZENG, H.; ZHONG, H.; SUN, H.; DEMIR, H. V.; SCHEBLYKIN, I. G.; MORASERÓ, I.; STOLARCZYK, J. K.; ZHANG, J. Z.; FELDMANN, J.; HOFKENS, J.; LUTHER, J. M.; PÉREZ-PRIETO, J.; LI, L.; MANNA, L.; BODNARCHUK, M. I.; KOVALENKO, M. V.; ROEFFAERS, M. B. J.; PRADHAN, N.; MOHAMMED, O. F.; BAKR, O. M.; YANG, P.; MÜLLER-BUSCHBAUM, P.; KAMAT, P. V.; BAO, Q.; ZHANG, Q.; KRAHNE, R.; GALIAN, R. E.; STRANKS, S. D.; BALS, S.; BIJU, V.; TISDALE, W. A.; YAN, Y.; HOYE, R. L. Z.; POLAVARAPU, L. State

of the Art and Prospects for Halide Perovskite Nanocrystals. *ACS Nano* 2021, **15** (7), 10775-10981. <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c089032>

2. FAROOQ U, WANG J., PAN ZH., LI ZH. Empowering Indoor Photo-voltaics: Stable Lead-Free Perovskites and Beyond. *Solar RRL* 2018, **7**, 2400028. <https://doi.org/10.1002/solr.202400028>

3. JONATHAN L., DIGUNA L.J., SAMY O., MUQOYYANAH M., BAKAR S.A., BIROWOSUTO M.D., AMINE EL MOUTAOUAKIL. Hybrid Organic-Inorganic Perovskite Halide Materials for Photovoltaics towards Their Commercialization. *Polymers* 2022, **14**(5), 1059. <https://doi.org/10.3390/polym14051059>

4. BISWAS A., BAKTHAVATSALAM R., BAHADUR V., BISWAS CH., MALI B.P., KUMAR S.S. RAAVI, RAJESH G. GONNADE, JANARDAN KUNDU Lead-free zero dimensional tellurium(iv) chloride-organic hybrid with strong room temperature emission as a luminescent material. *J. Mater. Chem. C*, 2021, **9**, 4351-4358. <https://doi.org/10.1039/D0TC05752E>

5. TAO HUANG T., ZOU B. Luminescent Behavior of Sb³⁺-Activated Luminescent Metal Halide. *Nanomaterials* 2023, **13**(21), 2867. <https://doi.org/10.3390/nano13212867>

6. WU H., · GE Y., · NIU G., NIU G., TANG J. Metal Halide Perovskites for X-Ray. *Detection and Imaging Matter* 2021, **4** (1), 144-163. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2020.11.015>

7. QUARTI C., KATAN C., EVEN J. Physical properties of bulk, defective, 2D and 0D metal halide perovskite semiconductors from a symmetry perspective. *J. Phys. Mater.* 2020, **3**, 042001. <https://doi.org/10.1088/2515-7639/aba6f6>

8. DO Q.-H., RÉMI A., RATIER B., BOUCLÉ J. Improving Device-to-Device Reproducibility of Light-Emitting Diodes Based on Layered Halide Perovskites. *Electronics*. 2024, **13**(6), 1039. <https://doi.org/10.3390/electronics13061039>

9. TRIFILETTI V., ASKER C., TSEBERLIDIS G., RIVA S., ZHAO K., TANG W., BINETTI S., FENWICK O. Quasi-Zero Dimensional Halide Perovskite Derivates: Synthesis, Status, and Opportunity *Front. Electron.*, 2021, **11**, 2. <https://doi.org/10.3389/felec.2021.758603>

10. LUKAS SCHMIDT-MENDE, VLADIMIR DYAKONOV, SELINA OLTROF, FERAY ÜNLÜ, KHAN MORITZ, TRONG LÊ, SANJAY MATHUR, ANDREI D. KARABANOV, DORU C. LUPASCU, LAURA M. HERZ, ALEXANDER HINDERHOFER; FRANK SCHREIBER, ALEXEY CHERNIKOV, DAVID A. EGGER OLEKSANDRA SHARGAIEVA, CATERINA COCCHI, EVA UNGER, MICHAEL SALIBA, MAHDI MALEKSHAHI BYRANVAND, MARTIN KROLL; FREDERIK NEHM; KARL LEO, ALEX REDINGER, JULIAN HÖCKER, THOMAS KIRCHARTZ, JONATHAN WARBY; EMILIO GUTIERREZ-PARTIDA; DIETER NEHER, MARTIN STOLTERFOHT, ULI WÜRFEL, MORITZ UNMÜSSIG, JAN HERTERICH, CLEMENS BARETZKY, JOHN MOHANRAJ, MUKUNDAN THELAKKAT, CLÉMENT MAHEU, WOLFRAM JAEGERMANN; THOMAS MAYER, JANEK RIEGER, THOMAS FAUSTER, DANIEL NIESNER, FENGJIU YANG, STEVE ALBRECHT, THOMAS RIEDL, AZHAR FAKHARUDDIN, MARIA VASILOPOULOU, YANA VAYNZOF, DAVIDE MOIA, JOACHIM MAIER, MARIUS FRANCKEVIČIUS, VIDMANTAS GULBINAS, ROSS A. KERNER, LIANFENG ZHAO, THOMAS BEIN, FABIO MATTEOCCI, LUIGI ANGELO CASTRIOTTA, ALDO DI CARLO, MATTHIAS SCHEFFLER, CLAUDIA DRAXL Roadmap on organic–inorganic hybrid perovskite

semiconductors and devices. *APL Mater.* 2021, **9**, 109202.
<https://doi.org/10.1063/205.0047616>

11. PIETROPAOLO A., MATTONI A., PICA G., FORTINO M., SCHIFINO G., GRANCINI G. Rationalizing the design and implementation of chiral hybrid perovskites. *Chem.* 2022, **8**, 5, 1231-1253.
<https://doi.org/10.1016/j.chempr.2022.01.014>

12. ZHU T., GONG X. Low-dimensional perovskite materials and their optoelectronics *InfoMat.* 2021, **3**(10) 1039-1069.
<https://doi.org/10.1002/inf2.12211>

13. McNULTY J.A., LIGHTFOOT PH. Structural chemistry of layered lead halide perovskites containing single octahedral layers. *CHEM. CRYSTENG.* 2021, **8**, 4, 485-513.
<https://doi.org/10.1107/S2052252521005418>

14. HOYE R.L.Z., HIDALGO J., JAGT R.A., CORREA-BAENA J.-P., FIX T., MACMANUS-DRISCOLL J.L. The Role of Dimensionality on the Optoelectronic Properties of Oxide and Halide Perovskites, and their Halide Derivatives. *Advanced Energy Materials.* 2021, **12** (4), 2100499.
<https://doi.org/10.1002/aenm.202100499>

15. MAZUMDAR S., ZHAO Y., ZHANG X., Stability of perovskite solar cells: degradation mechanisms and remedies. *Front. Electron. Sec. Optoe.* 2021, **2**. <https://doi.org/10.3389/felec.2021.712785>

16. MACZKA M., SILVA J.A.S., GOMES W.P., LINHARES D., VASCONCELOS M., DYBAŁA F., HERMAN A.P., KUDRAWIEC R., TARSO P., FREIRE C. Temperature- and Pressure-Dependent Raman and Photoluminescence Studies of Corrugated Imidazolium-Methylhydrazinium Lead Bromide *J. Phys. Chem. C.* 2024, **128**, 21, 8698–8707. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.4c01662>

17. CHEN CH., XU J., WANG X., PALGRAVE R.G. Two-dimensional complex metal halides: influence of restricted dimensionality on functional properties *J. Mater. Chem. A*. 2024, **12**, 5055-5079. <https://doi.org/10.1039/D3TA04742>

18. СІДЕЙ В.І. Спрощена схема розробки факторів толерантності для деяких кристалічних структур. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія «Хімія»*. 2024. **51(1)**. 24-27. <https://doi.org/10.24144/2414-0260.2024.1.24-27>

19. SIMENAS M., GAGOR A., BANYS J., MACZKA M. Phase Transitions and Dynamics in Mixed Three- and Low-Dimensional Lead Halide Perovskites. *Chem.Rev.* 2024, **124(5)**, 2281–2326. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.3c00532>

20. LU ZH., XU X., GAO Y., WU ZH., LI A., ZHAN ZH., QU Y., CAI Y., HUANG X., HUANG J., ZHANG ZH., LUO T., PENG L., LIU P., SHI T., XIE W. The effect of spacer cations on optoelectronic properties of two-dimensional perovskite based on first-principles calculations. *Surfaces and Interfaces Volume 34, November.* 2022, 102343. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.102343>

21. CHEN J., ZHAI Z., LIU Q., ZHOU H. The rise of quasi-2D Dion–Jacobson perovskites for photovoltaics. *Nanoscale Horiz.* 2023, **8**, 1628-1651. <https://doi.org/10.1039/D3NH00209H>

22. LI X., HOFFMAN J.M., KANATZIDIS M.G. The 2D Halide Perovskite Rulebook: How the Spacer Influences Everything from the Structure to Optoelectronic Device Efficiency. *Chem. Rev.* 2021, **121**, 4, 2230–2291. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c01006>

23. LEUNG, T.L., AHMAD, I., SYED, A.A., MAN A. CHING N.G., J. POPOVIĆ, A.B. DJURIŠIĆ. Stability of 2D and quasi-2D perovskite

materials and devices. *Commun Mater.* 2022, **3**, 63. <https://doi.org/10.1038/s43246-022-00285-9>

24. GAO X., ZHANG X., YIN W., WANG H., HU Y., ZHANG Q., SHI SH., COLVIN V.L., YU W.W., ZHANG Y. Recently, 3D organometallic halide perovskites with a general formula of ABX_3 *Advanced Science*. 2019, **6**, 22, 1900941. <https://doi.org/10.1002/advs.201900941>

25. FEBRIANSYAH B., LI Y., GIOVANNI G., SALIM T., HOOPER T.J.N., SIM Y., MA D., LAXMI SH., LEKINA Y., KOH T.M., SHEN Z.H., PULLARKAT S.A.A., SUM T.S., MHAISALKAR S.G., AGER J.W., MATHEWS N. Inorganic frameworks of low-dimensional perovskites dictate the performance and stability of mixed-dimensional perovskite solar cells. *Mater. Horiz.* 2023, **10**, 536-546. <https://doi.org/10.1039/D2MH00868H>

26. MAHMUD M.A., DUONG TH., PENG J., WU Y., SHEN H., WALTER D., NGUYEN H.T., MOZAFFARI N., TABI G.D., CATCHPOLE K.R., WEBER K.J., WHITE T.P. Origin of Efficiency and Stability Enhancement in High-Performing Mixed Dimensional 2D-3D Perovskite Solar Cells: A Review. *Advanced Functional Materials*. 2020, **32**, 3, 2009164. <https://doi.org/10.1002/adfm.202009164>

27. PIVETEAU L., MORAD V., KOVALENKO M.V. Solid-State NMR and NQR Spectroscopy of Lead-Halide Perovskite Materials. *J. Am. Chem. Soc.* 2020, **142**, 46, 19413-19437. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c07338>

28. VISHWANATH S.K., FEBRIANSYAH B., SI EN NG, DAS T., ACHARYA J., JOHN R.A., SHARMA D., DANANJAYA P.A., JAGADEESWARARAO M., TIWARI N., KULKARNI M.R.CH., LEW W.S., CHAKRABORTY S., MATHEWS A.B.N. High-performance one-dimensional halide perovskite crossbar memristors and synapses for neuromorphic computing. *Mater. Horiz.*, 2024, **11**, 2643-2656. <https://doi.org/10.1039/D3MH02055J>

29. MEI A., PENG X., LI X., ZHANG G., LIN SH., FU N. Anions Regulation of 1D Perovskite Intrusion-Behavior for Efficient and Stable Perovskite Solar Cell. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2024, **16**, 24, 31209–31217. <https://doi.org/10.1021/acsami.4c06087>
30. HOOPER T.J.N., FEBRIANSYAH B., KRISHNAMOORTHY TH., WONG W. P. D., XUE K., AGER J.W., MATHEWS N. Multinuclear solid-state NMR investigation of structurally diverse low-dimensional hybrid metal halide perovskites. *J. Mater. Chem. A*, 2024, **12**, 23461-23474. <https://doi.org/10.1039/D4TA02833C>
31. TAO, Q., XU, P., LI, M. et al. Machine learning for perovskite materials design and discovery. *npj Comput Mater*. 2021, **7**, 23. <https://doi.org/10.1038/s41524-021-00495-8>
32. SAIDI, W.A., SHADID, W., CASTELLI, I.E. Machine-learning structural and electronic properties of metal halide perovskites using a hierarchical convolutional neural network. *npj Comput Mater*. 2020, **6**, 36. <https://doi.org/10.1038/s41524-020-0307-8>
33. MAHAL E., MANDAL SH.CH., PATHAK B. Understanding the role of spacer cation in 2D layered halide perovskites to achieve stable perovskite solar cells *Mater. Adv.*, 2022, **3**, 2464-2474. <https://doi.org/10.1039/D1MA01135A>
34. LIN CH.J., TANG YU., XU W., KUMAR P., DOU L. Charge Transfer in 2D Halide Perovskites and 2D/3D Heterostructures *CS Energy Lett*. 2024, **9**, 8, 3877–3886. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.4c01530>
35. GÉLVEZ-RUEDA M.C., VAN GOMPEL W.T.M., HERCKENS R., LUTSEN L., VANDERZANDE D., GROZEMA F.C. Inducing Charge Separation in Solid-State Two-Dimensional Hybrid Perovskites through the Incorporation of Organic Charge-Transfer Complexes *J. Phys. Chem. Lett*. 2020, **11**, 3, 824–830. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.9b03746>

36. PING-PING SUN, DEVESH R. KRIPALANI, WEIJIE CHI Temperature-Dependent Structural and Optoelectronic Properties of the Layered Perovskite 2-Thiophenemethylammonium Lead Iodide *J of Alloys and Comp.* 2023, **937**, 168464. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.168464>
37. XIYUE DONG, MINGQIAN CHEN, RUI WANG, QIN LING, ZIYANG HU, HANG LIU, YUFEI XIN, YANG YANG, JIAN WANG, YONGSHENG LIU Quantum Confinement Breaking: Orbital Coupling in 2D Ruddlesden–Popper Perovskites Enables Efficient Solar Cells *Adv. Energy Mater.* 2023, **13** (29), 2301006. <https://doi.org/10.1002/aenm.202301006>
38. Yang G. Goh, Megan A. Cassingham, Peter Y. Zavalij, Peter I. Djurovich, Mark E. Thompson, Brent C. Melot. Structural Diversity in 2-(2-Aminoethyl)pyridine-Based Lead Iodide Hybrids. *Inorg. Chem.* 2024, **63**, 22, 10160–10166. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.4c00155>
39. SHEN YI, HU S., MENG YO, YIP S., HO J.C. Aromatic spacer engineering for 2D halide perovskites and their application in solar cells *Materials Today Electr.* 2024, **8**, 100100. <https://doi.org/10.1016/j.mtelec.2024.100100>
40. ZHAO X., LIU T., LOO YU.-L. Advancing 2D Perovskites for Efficient and Stable Solar Cells: Challenges and Opportunities *Adv Mat.* 2021, **34**, 3, 2105849. <https://doi.org/10.1002/adma.202105849>
41. SAIJI SH.JA., TANG YI., WU SH.-T., STAND L., TRATSIK YA., DONG YA. Metal halide perovskite polymer composites for indirect X-ray detection *Nanoscale.* 2024, **16**, 17654-17682. <https://doi.org/10.1039/D4NR02716G>
42. JAKUBAS R., ROK M., MENCEL K., BATOR G., PSECHA-BISIOREK A. Correlation between crystal structures and polar (ferroelectric)

properties of hybrids of haloantimonates(III) and halobismuthates(III) *In-
org. Chem. Front.* 2020, **7**, 2107-2128.
<https://doi.org/10.1039/D0QI00265H>

43. ZHANG YI., ABDI-JALEBI M., LARSON B.W., ZHANG F. What Matters for the Charge Transport of 2D Perovskites? *Adv. Mat.* 2024, **36**, 31, 240451. <https://doi.org/10.1002/adma.202404517>

44. COCCIA C., MORONI M., MALAVASI L. Chiral Metal Halide Perovskites: Focus on Lead-Free Materials and Structure-Property *Molecules.* 2023, **28**(16), 6166.
<https://doi.org/10.3390/molecules28166166>

45. DONG YI, LU D., XU ZH., LAI H., LIU YO. 2-Thiophenformamidinium-Based 2D Ruddlesden–Popper Perovskite Solar Cells with Efficiency of 16.72% and Negligible Hysteresis. *Adv.En.Mat.* 2020, **10**(28), 2000694. <https://doi.org/10.1002/aenm.202000694>

46. LAI H., LU D., XU ZH., ZHENG N., XIE Z., LIU YO. Organic-Salt-Assisted Crystal Growth and Orientation of Quasi-2D Ruddlesden–Popper Perovskites for Solar Cells with Efficiency over 19%. *Adv.Mat.* 2020, **32**(33), 2001470. <https://doi.org/10.1002/adma.202001470>

47. LAI H., KAN B., LIU T., ZHENG N., XIE Z., ZHOU T, WAN X., ZHANG X., LIU Y., CHEN YI. Two-dimensional ruddlesden–popper perovskite with nanorod-like morphology for solar cells with efficiency exceeding 15%. *J.Am.Chem.Soc.* 2018, **140**, 11639-11646.
<https://doi.org/10.1021/jacs.8b04604>

48. LU D., LV G., XU ZH., DONG YI., JI X., LIU YO. Thiophene-Based Two-Dimensional Dion–Jacobson Perovskite Solar Cells with over 15% Efficiency. *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, **142**(25), 11114-11122.
<https://doi.org/10.1021/jacs.0c03363>

49. ZHIYUAN XU, LING LI, XIYUE DONG, DI LU, RUI WANG, WAN-JIAN YIN, YONGSHENG LIU. CsPbI₃-Based Phase-Stable 2D Ruddlesden–Popper Perovskites for Efficient Solar Cells. *Nano Lett.* 2022, **22**(7), 2874–2880. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.2c00002>

50. YUAN QIN, HONGJIE ZHONG, JEREMY J. INTEMANN, SHIFENG LENG, MINGHUA CUI, CHAOCHAO QIN, MIN XIONG, FENG LIU, ALEX K.-Y. JEN, KAI YAO. Coordination Engineering of Single-Crystal Precursor for Phase Control in Ruddlesden–Popper Perovskite Solar Cells. *Adv.En.Mat.Vol.* 2020, **10**(16), 1904050. <https://doi.org/10.1002/aenm.201904050>

51. KEGUI LI, XIAOYAN GAN, RUOJIN ZHENG, HAORAN ZHANG, MALING XIANG, SIQI DAI, DINGJIN DU, FENG ZHANG, LILING GUO, HANXING LIU. Comparative Analysis of Thiophene-Based Interlayer Cations for Enhanced Performance in 2D Ruddlesden–Popper Perovskite Solar Cells. *ACS Appl.Mater.Interfaces.* 2024, **16**(6), 7161-7170. <https://doi.org/10.1021/acsami.3c16640>

52. JUSTAS DEVEIKIS, MARCIN GIZA, DAVID WALKER, JIE LIU, CLAIRE WILSON, NATHANIEL P. GALLOP, PABLO DOCAMPO, JAMES LLOYD-HUGHES, REBECCA L. MILOT. Temperature-Dependent Structural and Optoelectronic Properties of the Layered Perovskite 2-Thiophenemethylammonium Lead Iodide. *J.Phys.Chem.C.* 2024, **128**(31), 13108-13120. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.4c03221>

53. ZHEN HE, YI ZHOU, CAI XU, YINGJIE SU, ANMIN LIU, YANQIANG LI, LIGUO GAO, TINGLI MA. Mechanism of Enhancement in Perovskite Solar Cells by Organosulfur Amine Constructed 2D/3D Heterojunctions. *J.Phys.Chem.C.* 2021, **125**(30), 16428-6434. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c04343>

54. PAUL-HENRY DENIS, MARTIJN MERTENS, WOUTER T. M. VAN GOMPEL, KRISTOF VAN HECKE, BART RUTTENS, JAN D'HAEN, LAURENCE LUTSEN, DIRK VANDERZANDE. Directing the Self-Assembly of Conjugated Organic Ammonium Cations in Low-Dimensional Perovskites by Halide Substitution. *Chem.Mater.* 2021, **33**(13), 5177-5188. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c01221>

55. XIN ZHANG, STIJN EURELINGS, ANDREA BRACESCO, WENYA SONG, STIJN LENAERS, WOUTER VAN GOMPEL, ANURAG KRISHNA, TOM AERNOUTS, LAURENCE LUTSEN, DIRK VANDERZANDE, MARIADRIANA CREATORE, YIQIANG ZHAN, YINGHUAN KUANG, JEF POORTMANS SURFACE. Modulation via Conjugated Bithiophene Ammonium Salt for Efficient Inverted Perovskite Solar Cells. *ACS Appl.Mater.Interfaces.* 2023, **15**(40), 46803-46811. <https://doi.org/10.1021/acsami.3c08119>

56. PAUL-HENRY DENIS, MARTIJN MERTENS, WOUTER T. M. VAN GOMPEL, ARTHUR MAUFORT, SIGURD MERTENS, ZIMU WEI, MELISSA VAN LANDEGHEM, SAM GIELEN, BART RUTTENS, DAVY DEDUYTSCHÉ, CHRISTOPHE DETARVERNIER, LAURENCE LUTSEN, FERDINAND GROZEMA, KOEN VANDEWAL, DIRK VANDERZANDE. Quasi-2D Hybrid Perovskite Formation Using Benzothieno[3,2-*b*]Benzothiophene (BTBT) Ammonium Cations: Substantial Cesium Lead(II) Iodide Black Phase Stabilization. *Adv.Opt.Mat.* 2022, **10** (18), 2200788. <https://doi.org/10.1002/adom.202200788>

57. WOUTER T. M. VAN GOMPEL, ROALD HERCKENS, PAUL-HENRY DENIS, MARTIJN MERTENS, MARÍA C. GÉLVEZ-RUEDA, KRISTOF VAN HECKE, BART RUTTENS, JAN D'HAEN, FERDINAND C. GROZEMA, LAURENCE LUTSEN, DIRK VANDERZANDE. 2D layered perovskite containing functionalised benzothieno-benzothio-

phene molecules: formation, degradation, optical properties and photoconductivity. *J.Mater.Chem.C.* 2020, **8**, 7181-7188. <https://doi.org/10.1039/D0TC01053G>

58. RUI WANG, XIYUE DONG, QIN LING, ZIYANG HU, YUPING GAO, YU CHEN, YONGSHENG LIU. Nucleation and Crystallization in 2D Ruddlesden-Popper Perovskites using Formamidinium-based Organic Semiconductor Spacers for Efficient Solar Cells. *Ang Chem Int. Ed.* 2023, **62**(50), e202314690. <https://doi.org/10.1002/anie.202314690>

59. ZHIYUAN XU, DI LU, XIYUE DONG, MINGQIAN CHEN, QIANG FU, YONGSHENG LIU. Highly Efficient and Stable Dion–Jacobson Perovskite Solar Cells Enabled by Extended π -Conjugation of Organic Spacer. *Adv.Mat.* 2021, **33**(51), 2105083. <https://doi.org/10.1002/adma.202105083>

60. YIXIN DONG, XIYUE DONG, DI LU, MINGQIAN CHEN, NAN ZHENG, RUI WANG, QIAOHUI LI, ZENGQI XIE, YONGSHENG LIU. Orbital Interactions between the Organic Semiconductor Spacer and the Inorganic Layer in Dion–Jacobson Perovskites Enable Efficient Solar Cells. *Adv.Mat.* 2022, **35**(3), 2205258. <https://doi.org/10.1002/adma.202205258>

61. RUYAN ZHAO, RANDY P. SABATINI, TONG ZHU, SASA WANG, AMIN MORTEZA NAJJARIAN, ANDREW JOHNSTON, ALAN J. LOUGH, SJOERD HOOGLAND, EDWARD H. SARGENT, DWIGHT S. SEFEROS. Rigid Conjugated Diamine Templates for Stable Dion–Jacobson-Type Two-Dimensional Perovskites. *J.Am.Chem.Soc.* 2021, **143**(47), 19901-19908. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.1c09515>

62. AIHUI LIANG, KE MA, YAO GAO, LETIAN DOU. Tailoring Anchoring Groups in Low-Dimensional Organic Semiconductor-Incorporated Perovskites. *Small Structures.* 2021, **3**(3), 2100173. <https://doi.org/10.1002/ssstr.202100173>

63. Q.FU, M. CHEN, Q. LI, H. LIU, R. WANG, Y. LIU. Selenophene-based 2D ruddlesden-popper perovskite solar cells with an efficiency exceeding 19%. *J.Am.Chem.Soc.* 2023, **145**, 21687-21695. <https://doi.org/10.1021/jacs.3c08604>
64. MI-HEE JUNG. Highly Stable Thiophene Perovskite Enabled by an Oxygen-Containing Moiety for Efficient Photovoltaics. *J.Phys.Chem.C.* 2021, **125**(46), 25430-25445. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c08095>
65. RUI WANG, XIYUE DONG, QIN LING, QIANG FU, ZIYANG HU, ZHIYUAN XU, HAO ZHANG, QIAOHUI LI, YONGSHENG LIU. Spacer Engineering for 2D Ruddlesden–Popper Perovskites with an Ultralong Carrier Lifetime of Over 18 μ s Enable Efficient Solar Cells. *ACS Energy Lett.* 2022, **7**(10), 3656-3665. <https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.2c01800>
66. YI ZHENG, SHAN-CI CHEN, YUNLONG MA, QINGDONG ZHENG. Furfurylammonium as a Spacer for Efficient 2D Ruddlesden–Popper Perovskite Solar Cells. *Solar RRL.* 2022, **6**(8), 2200221. <https://doi.org/10.1002/solr.202200221>
67. TING WANG, LEYU BI, LIU YANG, ZIXIN ZENG, XIAOFEI JI, ZIYANG HU, SAI-WING TSANG, HIN-LAP YIP, QIANG FU, ALEX K.-Y. JEN, YONGSHENG LIU. Dimensional Regulation from 1D/3D to 2D/3D of Perovskite Interfaces for Stable Inverted Perovskite Solar Cells. *J.Am.Chem.Soc.* 2024, **146**(11), 7555–7564. <https://doi.org/10.1021/jacs.3c13576>
68. LIN ZHANG , YIQING ZHANG, HAOTIAN WU, FEI WANG, KANGRONG YAN, YING ZHOU, XIAOYI XU, WEIFEI FU, HANLIN HU, GANG WU, MIAO DU, HONGZHENG CHEN. A Novel Thiazole-Core Spacer Based Dion–Jacobson Perovskite with Type II Quantum Well Structure for Efficient Photovoltaics. *Adv.EnergyMat.* 2024, **14**(34), 2401907. <https://doi.org/10.1002/aenm.202401907>

69. YU ZOU, YUPING GAO, YONGSHENG LIU. The role of organic spacers in 2D/3D hybrid perovskite solar cells. *Mat.Chem.Frontiers*. 2024, **8**, 82-103. <https://doi.org/10.1039/D3QM00726J>
70. GARCÍA-ESPEJO G., KONIDARIS K. F., GUAGLIARDI A., MASCIOCCHI N. Using Imidazolium in the Construction of Hybrid 2D and 3D Lead Bromide Pseudoperovskites. *Chemistry*. 2023, **5**(2), 1329-1342. <https://doi.org/10.3390/chemistry5020090>
71. WANG CH., WANG X., HE ZH., ZHOU B., QU D., WANG Y., HU H., HU Q., TU Y. Minimizing voltage deficit in Methylammonium-Free perovskite solar cells via surface reconstruction. *Chem.Eng.J.* 2022, **444**, 136622. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136622>
72. JUN YOUNG KIM, GILL SANG HAN, JAE MYEONG LEE, SEUNGU MUN, OH YEONG GONG, CHANGHWUN SOHN, GYUNA PARK, IN SUN CHO, YUNSEOK KIM, DONG HOE KIM, HYUN SUK JUNG. In situ formation of Imidazole-Based 2D interlayer for efficient perovskite solar cells and modules. *International J. of Energy Research*. 2022, **46**(11), 15419-15427. <https://doi.org/10.1002/er.824>
73. CHRISTOPOULOS E., ELSENETY M.M., KALTZOGLU A., STOUMPOS C.C., GABOARDI M., PLAISIER J. R., TSIPAS P., STATHATOS E., VITORATOS E. J., DIMOULAS A., FALARAS P. 3D/1D Architecture Using a 1-Hexyl-3-methylimidazolium Lead Triiodide Interlayer for Robust and Highly Performing Perovskite. *Solar Cells ACS Appl. Electron. Mater.* 2023, **5**(4), 2093-2105. <https://doi.org/10.1021/acsaelm.2c01783>
74. CHANG LIU, ZHI FANG, JINGSONG SUN, QIANG LOU, JINFENG GE, XIA CHEN, ERJUN ZHOU, MING-HUI SHANG, WEIYOU YANG, ZIYI GE. Imidazolium Ionic Liquid as Organic Spacer for Tuning the Excitonic Structure of 2D Perovskite Materials. *ACS Energy Lett.* 2020, **5**(11), 3617-3627. <https://doi.org/10.1021/acsenrgylett.0c01784>

75. FEIFAN CHEN, GUOZHEN LIU, CHAOYANG WU, CHAO WANG, XINHE DONG, HAIYING ZHENG, XU PAN. Imidazole derivative spacers functional-group-induced regulation of interfacial recrystallization and defect passivation ability for high-performance perovskite solar cells. *Chem. Eng. J.* 2024, **497**, 154638. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.154638>

76. SZYMON SMÓŁKA, MIROSLAW MACZKA, DAWID DROZDOWSKI, DAGMARA STEFAŃSKA, ANNA GAĞOR, ADAM SIERADZKI, JAN K. ZARĘBA, MACIEJ PTAK. Effect of Dimensionality on Photoluminescence and Dielectric Properties of Imidazolium Lead Bromides. *Inorg. Chem.* 2022, **61**(38), 15225-15238. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c02496>

77. YING ZHOU, YIQING ZHANG, LIN ZHANG, HAOTIAN WU, YU ZHOU, XIAOYI XU, JINYANG YU, XIAOLING WU, JIAMIN XIE, WEIFEI FU, GANG WU, HONGZHENG CHEN. Aromatic Imidazole Diammonium-based 2D Dion-Jacobson Perovskites with Reduced Exciton Binding Energy. *Adv. Funct. Mater.* 2024, **34**, 2408774. <https://doi.org/10.1002/adfm.202408774>

78. DAWID DROZDOWSKI, KATARZYNA FEDORUK, ADAM KABANSKI, MIROSLAW MACZKA, ADAM SIERADZKI, ANNA GAGOR. Broadband yellow and white emission from large octahedral tilting in (110)-oriented layered perovskites: imidazolium-methylhydrazinium lead halides. *J. Mater. Chem. C.* 2023, **11**, 4907-4915. <https://doi.org/10.1039/D3TC00401E>

79. YUAN-YUAN GUO, JASON A. MCNULTY, NATALIE A. MICA, IFOR D. W. SAMUEL, ALEXANDRA M. Z. SLAWIN, MICHAEL BÜHL, PHILIP LIGHTFOOT. Structure-directing effects in (110)-layered hybrid perovskites containing two distinct organic moieties. *Chem. Commun.* 2019, **55**, 9935-9938. <https://doi.org/10.1039/C9CC04964A>

80. Y. Y. Li, C. K. Lin, G. L. ZHENG, Z. Y. CHENG, H. YOU, W. D. WANG, J. LIN, Novel, <110>-Oriented Organic-Inorganic Perovskite Compound Stabilized by *N*-(3-Aminopropyl)imidazole with Improved Optical Properties. *Chem. Mater.* 2006, **18**(15), 3463-3469. <https://doi.org/10.1021/cm060714u>

81. BENNY FEBRIANSYAH, DAVID GIOVANNI, SANKARAN RAMESH, TECK MING KOH, YONGXIN LI, TZE CHIEN SUM, NRIPAN MATHEWS, JASON ENGLAND. Inducing formation of a corrugated, white-light emitting 2D lead-bromide perovskite via subtle changes in templating cation. *J. Mater.Chem. C.* 2020, **8**, 889-893. <https://doi.org/10.1039/C9TC05357C>

82. YUAN-YUAN GUO, LIN-JIE YANG, SIMON BIBERGER, JASON A. McNULTY, TENG LI, KONSTANTIN SCHÖTZ, FABIAN PANZER, PHILIP LIGHTFOOT. Structural Diversity in Layered Hybrid Perovskites, A_2PbBr_4 or $AA'PbBr_4$, Templated by Small Disc-Shaped Amines. *Inorg. Chem.* 2020, **59**(17), 12858-12866. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c01807>

83. JASON A. McNULTY, PHILIP LIGHTFOOT. Unprecedented tin iodide perovskite-like structures featuring ordering of organic moieties. *Chem. Commun.* 2020, **56**, 4543-4546. <https://doi.org/10.1039/D0CC00549E>

84. CLEMENT ELLIOTT, JASON A. McNULTY, DAVID B. CORDES, ALEXANDRA M.Z. SLAWIN, PHILIP LIGHTFOOT. Structural diversity in hybrid lead halides templated by 4-methylimidazolium. *J. of Solid State Chem.* 2021, **303**(11), 122466. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122466>

85. ETHAN J. CRACE, ALEXANDER C. SU, HEMAMALA I. KARUNADASA. Reliably obtaining white light from layered halide

perovskites at room temperature. *Chem. Sci.*, 2022, **13**, 9973-9979.
<https://doi.org/10.1039/D2SC02381D>

86. QIAOYAN LI, QIANWEN SHU, YU WANG, DONG-YING ZHOU, FENG WANG, QUAN YUAN, SIWEI YI, HAIBO WANG, LAI FENG. Interfacial Engineering by In Situ Building of a 3D/2D Heterojunction for Inverted CsPbI₂Br Solar Cells: Beyond Moisture Proof. *ACS Appl. Energy Mater.* 2021, **4**, 10081-10090. <https://doi.org/10.1021/acsaem.1c02005>

87. YING HAN, YIWEI DONG, HAO GU, TENG CHENG, YIPENG XIE, YUFAN LIN, GUICHUAN XING, JUN YIN, BIN-BIN CUI. Efficient Room-Temperature Phosphorescence of 1D Organic-Inorganic Hybrid Metal Halides. *Small Structures*. 2022, **3**(11), 2200110. <https://doi.org/10.1002/ssstr.202200110>

88. FATMA BENTAHAR, MOHAMMED S.M. ABDELBAKY, M. ISABEL MENÉNDEZ, PEDRO HUIDOBRO, SANTIAGO GARCÍA-GRANDA, MOHAMED DAMMAK. A novel antibacterial benzimidazolium hexachlorotellurate hybrid compound: Experimental-theoretical characterization. *Polyhedron*. 2022, **228**(1), 116034. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2022.116034>

89. MUHAMMAD IKRAM, RUMESA MALIK, RIMSHA RAEES, MUHAMMAD IMRAN, FENG WANG, SALAMAT ALI, MAAZ KHAN, QASIM KHAN, MUHAMMAD MAQBOOL. Recent advancements and future insight of lead-free non-toxic perovskite solar cells for sustainable and clean energy production. *Sustainable Energy Technologies and Assessments. Part A*. 2022, **53**, 102433. <https://doi.org/10.1016/j.seta.2022.102433>

90. HELA FERJANI. Crystal structure, optical property and Hirshfeld surface analysis of bis-[1-(prop-2-en-1-yl)-1*H*-imidazol-3-ium] hexachloridostannate(IV). *Acta Crystallogr E*. 2020, **76**, 1624-1628. <https://doi.org/10.1107/S2056989020012177>

91. HELA FERJANI. Structural, Hirshfeld Surface Analysis, Morphological Approach, and Spectroscopic Study of New Hybrid Iodobismuthate Containing Tetranuclear 0D Cluster $\text{Bi}_4\text{I}_{16} \cdot 4(\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_2) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$. *Crystals* 2020, **10**(5), 397. <https://doi.org/10.3390/cryst10050397>
92. HAIYING ZHENG, XINHE DONG, WEIWEI WU, GUOZHE, XU PAN. Multifunctional Heterocyclic-Based Spacer Cation for Efficient and Stable 2D/3D Perovskite Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2022, **14**(7), 9183-9191. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c23991>
93. JASON A. MCNULTY, ALEXANDRA M. Z. SLAWIN, PHILIP LIGHTFOOT. Variable dimensionality in ‘hollow’ hybrid tin iodide perovskites. *Dalton Trans.* 2020, **49**, 15171-15174. <https://doi.org/10.1039/D0DT03449E>
94. XIAOTONG LI, HAO DONG, GEORGE VOLONAKIS, CONSTANTINOS C. STOUMPOS, JACKY EVEN, CLAUDINE KATAN, PEIJUN GUO, MERCOURI G. KANATZIDIS. Ordered Mixed-Spacer 2D Bromide Perovskites and the Dual Role of 1,2,4-Triazolium Cation. *Chem. Mater.* 2022, **34**(14), 6541-6552. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.2c01432>
95. OKSANA FIZER, VIERA DUJNIČ, VASYL SIDEY, VJACHESLAV BAUMER, MIKHAILO SLIVKA, MAKSYM FIZER. New 2-amino-[1,3]thiazolo[3,2-b][1,2,4]triazol-7-ium hexabromotellurates: Experimental and computational structural studies. *J. Mol. Structure*. 2024, **1295**, 136632. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.136632>
96. YUAN-YUAN GUO, LIN-JIE YANG, JASON A. MCNULTY, ALEXANDRA M. Z. SLAWIN, PHILIP LIGHTFOOT. Structural variations in (001)-oriented layered lead halide perovskites, templated by 1,2,4-triazolium. *Dalton Trans.* 2020, **49**, 17274-17280 <https://doi.org/10.1039/D0DT02936J>

97. MIROSLAW MACZKA, FILIP DYBAŁA, ARTUR P. HERMAN, WALDECI PARAGUASSU, ANTONIO JOSÉ BARROS DOS SANTOS, ROBERT KUDRAWIEC. Pressure-induced giant emission enhancement, large band gap narrowing and rich polymorphism in two-dimensional 1,2,4-triazolium lead bromide perovskite. *RSC Adv.* 2024, 14, 38514-38522. <https://doi.org/10.1039/D4RA07511K>

98. ZIYI WANG, XU CHEN, YIPENG SONG, ZHIPENG DU, YANG ZHOU, MINJUAN LI, WEIQI HUANG, QIANTING XU, YANQIANG LI, SANGEN ZHAO, JUNHUA LUO. A Two-Dimensional Hybrid Perovskite With Heat Switching Birefringence. *Angewandte Chemie International.* 2023, 62(46), e202311086. <https://doi.org/10.1002/anie.202311086>

99. MIROSLAW MACZKA, SZYMON SOBCZAK, MACIEJ PTAK, SZYMON SMÓŁKA, KATARZYNA FEDORUK, FILIP DYBAŁA, ARTUR P. HERMAN, WALDECI PARAGUASSU, JAN K. ZARĘBA, ROBERT KUDRAWIEC, ADAM SIERADZKI, ANDRZEJ KATRUSIAK. Revisiting a (001)-oriented layered lead chloride templated by 1,2,4-triazolium: structural phase transitions, lattice dynamics and broadband photoluminescence *Dalton Trans.*, 2024, 53, 6906-6919. <https://doi.org/10.1039/D4DT00406J>

100. AYI-AN DING, XIN YANG, XIAOTING WANG, YUANZHONG LIU, YIRAN YAN, XIANGRONG ZHU, JIN HUANG, LIYOU YANG, LINA LI, QIANG FU, LINFENG LU, XIAOFEI JI. Multifunctional Spacer in 2D/3D Wide-Bandgap Perovskite for Monolithic Perovskite/Silicon Tandem. *Solar Cells Solar RRL.* 2024, 8(11), 2400189 <https://doi.org/10.1002/solr.202400189>

101. MAKSYM FIZER, MIKHAILO SLIVKA, VASYL SIDEY, VYACHESLAV BAUMER, OKSANA FIZER. On the protonation of a polysubstituted 1,2,4-triazole: A structural study of a hexabromotellurate

salt. *J. Mol. Structure.* 2021, **1241**, 130632.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130632>

102. MAKSYM FIZER, MIKHAILO SLIVKA, VASYL SIDEY, VYACHESLAV BAUMER, RUSLAN MARIYCHUK. XRD, NMR, FT-IR and DFT structural characterization of a novel organic-inorganic hybrid perovskite-type hexabromotellurate material. *J. Mol. Structure.* 2021, **1235**, 130227. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130227>

103. MAKSYM FIZER, MIKHAILO SLIVKA, RUSLAN MARIYCHUK, VJACHESLAV BAUMER, VASIL LENDEL. 3-Methylthio-4-phenyl-5-phenylamino-1,2,4-triazole hexabromotellurate: X-ray and computational study. *J. of Mol. Struct.* Vol. 1161, 5 June Pages 226-236 <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.02.054>

104. MAKSYM FIZER, MIKHAILO SLIVKA, VJACHESLAV BAUMER. Efficient synthesis of substituted [1,3]thiazolo[3,2-*b*][1,2,4]triazol-7-ium hexabromotellurates. *Journal of Organometallic Chemistry.* 2021, **952**, 122044. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2021.122044>

105. ARTHUR MAUFORT, JESÚS CERDÁ, KRISTOF VAN HECKE, DAVY DEDUYTSCHÉ, ARNE VERDING, BART RUTTENS, WEI LI, CHRISTOPHE DETAVERNIER, LAURENCE LUTSEN, CLAUDIO QUARTI, DIRK VANDERZANDE, DAVID BELJONNE, WOUTER T. M. VAN GOMPEL. Elucidating the Non-Covalent Interactions that Trigger Interdigitation in Lead-Halide Layered Hybrid Perovskites. *Inorg. Chem.* 2024, **63**(12), 5568-5579. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c04536>

106. HAOLIANG CHENG, XUFENG ZANG, SHUNWU WANG, BIN CAI. Pyridine-Functionalized Organic Molecules in Perovskite Solar Cells: Toward Defects Passivation and Charge Transfer. *Solar RRL.* 2024, **9**(2), 2400736. <https://doi.org/10.1002/solr.202400736>

107. TINGHUA YANG, CHUANG MA, WEILUN CAI, SHIQIANG WANG, YIN WU, JIANGSHAN FENG, NAN WU, HAOJIN LI, WENLIANG HUANG, ZICHENG DING, LILI GAO, SHENGZHONG (FRANK) LIU, KUI ZHAO. Amidino-based Dion-Jacobson 2D perovskite for efficient and stable 2D/3D heterostructure perovskite solar cells. *Joule* 2023, **7** (3), 574-586. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2023.02.003>

108. GAROUI, S. HAJLAOUI, I. KAMMOUN, A. OUASRI, J. LHOSTE, H. ABID, A. OUESLATI. Synthesis, crystal structure, BFDH morphology, Hirshfeld surface analysis and electrical characterization of the new bi-(2-amino-5-methylpyridinium) hexa-chlorostannate compound. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2024, **158**, 115897. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2024.115897>

109. Y. LI, H. CHENG, K. ZHAO, Z.-S. WANG. 4-(Aminoethyl)pyridine as a Bifunctional Spacer Cation for Efficient and Stable 2D Ruddlesden–Popper Perovskite Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2019, **11**(41), 37804-37811. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b13951>

110. JUN LI, KANGRONG YAN, JIEHUA CHEN, YINGZHU ZHANG, WEITAO YANG, XIAOMEI LIAN, GANG WU, HONGZHENG CHEN. Hydrogen bond enables highly efficient and stable two-dimensional perovskite solar cells based on 4-pyridine-ethylamine. *Org. Electronics*. 2019, **67**, 122-127. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2019.01.017>

111. YARU LI, JIAWEN WU, YONG ZHANG, LUOZHENG ZHANG, XIA-YONG ZHOU, BIHUA HU, ZHENGYAN JIANG, JIE ZENG, DANYANG WANG, YANLIANG LIU, SHI CHEN, ZHIXIN LIU, CHANG LIU, XINGZHU WANG, BAOMIN XU. Whether organic spacer cations induced 2D/3D or quasi-2D/3D mixed dimensional perovskites?

Chem. Eng. Journal. 2022, **450**, 137887.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137887>

112. GUODONG LI, JING SONG, JIHUAI WU, ZEYU SONG, XIAOBING WANG, WEIHAI SUN, LEQING FAN, JIANMING LIN, MIAOLIANG HUANG, ZHANG LAN, PENG GAO. Efficient and Stable 2D@3D/2D Perovskite Solar Cells Based on Dual Optimization of Grain Boundary and Interface. *ACS Energy Lett.* 2021, **6**(10), 3614-3623.
<https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.1c01649>

113. RUI LIU, CHANG LIU, YUE YU, HUA YU, XUEQING XU. Aromatic Heterocyclic Organic Spacer Cation-Assisted Growth of Large-Grain-Size 2DRP Perovskite Film for Enhanced Solar Cell Performance. *J. Phys. Chem. Lett.* 2022, **13**(38), 8945-8952.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.2c01612>

114. XIAOTONG LI, WEIJUN KE, BOUBACAR TRAORÉ, PEIJUN GUO, IDO HADAR, MIKAËL KEPENEKIAN, JACKY EVEN, CLAUDINE KATAN, CONSTANTINOS C. STOUMPOS, RICHARD D. SCHALLER, MERCOURI G. KANATZIDIS. Two-Dimensional Dion-Jacobson Hybrid Lead Iodide Perovskites with Aromatic Diammonium Cations. *J. Am. Chem. Soc.* 2019, **141**(32), 12880–12890.
<https://doi.org/10.1021/jacs.9b06398>

115. FUQIANG LI, XIAOFENG HUANG, CHAOQUN MA, JUNPENG XUE, YING LI, DANBI KIM, HYUN-SEOCK YANG, YUANYUAN ZHANG, BO RAM LEE, JUNGHWAN KIM, BINGHUI WU, SUNG HEUM PARK. Tailoring the Interface with a Multifunctional Ligand for Highly Efficient and Stable FAPbI₃ Perovskite Solar Cells and Modules *Adv. Science.* 2023, **10**(21), 2301603.
<https://doi.org/10.1002/advs.202301603>

116. BENNY FEBRIANSYAH, CHONG SHERN DANIEL NEO, DAVID GIOVANNI, SHIVANI SRIVASTAVA, YULIA LEKINA, TECK

MING KOH, YONGXIN LI, ZE XIANG SHEN, MARK ASTA, TZE CHIEN SUM, NRIPAN MATHEWS, JASON ENGLAND. Targeted Synthesis of Trimeric Organic–Bromoplumbate Hybrids That Display Intrinsic, Highly Stokes-Shifted, Broadband Emission. *Chem. Mater.* 2020, **32**(11), 4431-4441. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b03925>

117. BENNY FEBRIANSYAH, YULIA LEKINA, BIPLAB GHOSH, PADINHARE CHOLAKKAL HARIKESH, DR. TECK MING KOH, YONGXIN LI, PROF. ZEXIANG SHEN, PROF. NRIPAN MATHEWS, PROF. JASON ENGLAND. Molecular Engineering of Pure 2D Lead-Iodide Perovskite Solar Absorbers Displaying Reduced Band Gaps and Dielectric Confinement. *ChemSusChem.* 2020, **13**, 2693-2701, <https://doi.org/10.1002/cssc.202000028>

118. WEIJUN LI, XIAOPENG FENG, KEKE GUO, WANTING PAN, MINGBIAN LI, LULU LIU, JINMEI SONG, YUHONG HE, HAOTONG WEI. Prominent Free Charges Tunneling Through Organic Interlayer of 2D Perovskites. *Adv. Mater.* 2023, **35**, 1-10, <https://doi.org/10.1002/adma.202211808>

119. WENLI SU, XIAOFAN JIANG, YUBO YANG, XIAOTIAN BAO, WENKAI ZHANG. The Role of Cations in Coherent Phonon Properties in Dion–Jacobson Type 2D Hybrid Organic–Inorganic Perovskites. *J. Phys. Chem. Lett.* 2024, **15**(48), 12034-12041. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.4c02773>

120. MI-HEE JUNG. Broadband white light emission from one-dimensional zigzag edge-sharing perovskite. *New J. Chem.*, 2020, **44**, 171-180. <https://doi.org/10.1039/C9NJ04758A>

121. YU PENG, YANG ZHANG, XING WANG, XIN YUAN SUI, MIAO YU LIN, YAN ZHU, CHANGFEI JING, HAI YANG YUAN, SHUANG YANG, PENG FEI LIU, SHENG DAI, ZHAOKE ZHENG, HUA GUI YANG, YU HOU. Polar Aromatic Two-dimensional

Dion-Jacobson Halide Perovskites for Efficient Photocatalytic H₂ Evolution. *Ang Chem Int Ed.* 2024, **63**(15), c:\Users\Sofiya\Desktop\монографія\ 63, Is 15e202319882. <https://doi.org/10.1002/anie.202319882>

122. QIANG-QIANG JIA, QING-FENG LUO, HAO-FEI NI, CHANG-YUAN SU, DA-WEI FU, LI-YAN XIE, HAI-FENG LU. High-Sensitivity Organic-Inorganic Hybrid Materials with Reversible Thermochromic Property and Dielectric Switching. *J. Phys. Chem. C.* 2022, **126**(3), 1552-1557. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c10347>

123. CHUANG MA, LILI GAO, ZHUO XU, XIAOTONG LI, XIN SONG, YUCHENG LIU, TINGHUA YANG, HAOJIN LI, YACHAO DU, GUANGTAO ZHAO, XINMEI LIU, MERCOURI G. KANATZIDIS, SHENGZHONG FRANK LIU, KUI ZHAO. Centimeter-Sized 2D Perovskitoid Single Crystals for Efficient X-ray Photoresponsivity. *Chem. Mater.* 2022, **34**(4), 1699-1709. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c03832>

124. DONGYING FU, LIN PAN, YANLI MA, YUE ZHANG. Bilayered Dion-Jacobson lead-iodine hybrid perovskite with aromatic spacer for broadband photodetection. *In PRESS.* <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2024.109621>

125. YU-HUA HUANG, XU-DONG WANG, WEN-GUANG LI, SU-YAN ZOU, XIN YANG, DAI-BIN KUANG. Band Structure Optimized by Electron-Acceptor Cations for Sensitive Perovskite Single Crystal Self-Powered Photodetectors. *Small.* 2023, **20**(15), 2306821. <https://doi.org/10.1002/smll.202306821>

126. MI-HEE JUNG. Diammonium spacer-induced stable zigzag type 2D Dion-Jacobson lead/tin-based perovskite solar cells. *Dalton Trans.* 2023, **52**, 17258-17272. <https://doi.org/10.1039/D3DT02041J>

127. PING FU, MICHAEL A. QUINTERO, EUGENIA S. VASILEIADOU, PARTH RAVAL, CLAIRE WELTON, MIKAËL KEPENEKIAN, GEORGE VOLONAKIS, JACKY EVEN, YUKUN LIU, CHRISTOS MALLIAKAS, YI YANG, CRAIG LAING, VINAYAK P. DRAVID, G. N. MANJUNATHA REDDY, CAN LI, EDWARD H. SARGENT, MERCOURI G. KANATZIDIS. Chemical Behavior and Local Structure of the Ruddlesden–Popper and Dion–Jacobson Alloyed Pb/Sn Bromide 2D Perovskites. *J. Am. Chem. Soc.* 2023, **145**(29). 15997-16014. <https://doi.org/10.1021/jacs.3c03997>

128. GIUSEPPE NASTI, MAHMOUD HUSSEIN ALDAMASY, MARION ALWINE FLATKEN, PELLEGRINO MUSTO, PIOTR MATCZAK, ANDRÉ DALLMANN, ARMIN HOELL, ARTEM MUSIIENKO, HANNES HEMPEL, ECE AKTAS, DIEGO DI GIROLAMO, JORGE PASCUAL, GUIXIANG LI, MENG LI, LUCIA VITTORIA MERCALDO, PAOLA DELLI VENERI, ANTONIO ABATE. Pyridine Controlled Tin Perovskite Crystallization. *ACS Energy Lett.* 2022, **7**(10), 3197-3203. <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.2c01749>

129. AARON D. NICHOLAS, LEAH C. GARMAN, NICOLINA ALBANO , CHRISTOPHER L. CAHILL Insight on noncovalent interactions and orbital constructs in low-dimensional antimony halide perovskites. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2022, **24**, 15305-15320. <https://doi.org/10.1039/D2CP01996E>

130. LIAO CH., BERNARDI S., BAILEY CH. G., HSIANG CHAO I., CHIEN S.-Y., WANG G., SUN Y.-H., TANG SH., ZHENG J., YI J., YU M.-H., RUSSO S. P., YEN H.-W., McCAMEY D. R., KENNEDY B. J., WIDMER-COOPER A., CHUEH CH.-CH., HO-BAILLIE A. W. Y. Piperidine and Pyridine Series Lead-Free Dion–Jacobson Phase Tin Perovskite Single Crystals and Their Applications for Field-Effect Transistors. *CS Nano.* 2024, **18**(22), 14176-14186. <https://doi.org/10.1021/acsnano.3c11125>

131. SKOROKHOD A., HLELI F., HAJLAOUI F., KAROUI K., ALLAIN M., ZOUARI N., MERCIER N. Layered Arrangement of 1D Wavy Chains in the Lead-Free Hybrid Perovskite (PyrCO₂H)₂BiI₅: Structural Investigations and Properties. *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2021, **15**, 1452-1458. <https://doi.org/10.1002/ejic.202100011>
132. ZHOU T., SHAO B. Atomically thin two-dimensional hybrid perovskites using hydrophobic superalkali cations with tunable electron transition type. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2023, **25**, 27409-27416. <https://doi.org/10.1039/D3CP03721E>
133. WANG Y.-Y., YAN J.-SH., QU H., ZHU L., ZHANG Y.-N., FENG Y., WANG H.-J., ZHANG J., LI Y.-Y. 2D organic-inorganic lead perovskite: Advancing X-ray detection capability. *J. of All.and Comp.* 2024, **998**, 175013. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.175013>
134. BIAN, J.; ZHANG, Y.; LIU, Y.; PAN, X. Leveraging Dion–Jacobson Interface Hierarchies for Defect Alleviation in High-Efficiency and Durable Perovskite Solar Cells. *Processes*. 2024, **12**, 233. <https://doi.org/10.3390/pr12010233>
135. LIU, HL., RU, HY., SUN, ME. *et al.* Mixed-cation chiral perovskites displaying warm-white circularly polarized luminescence. *Sci. China Chem.* 2023, **66**, 1425-1434. <https://doi.org/10.1007/s11426-022-1531-9>
136. V. Y. SIRENKO, O. I. KUCHERIV, I. O. FRITSKY, E. GUMIENNA-KONTECKA, I.-A.I DASCĂLU, S. SHOVA, IL'YA A. GURAL'SKIY. Structural diversity in proline-based lead bromide chiral perovskites. *Dalton Trans.* 2023, **52**, 10545-10556. <https://doi.org/10.1039/D3DT02056H>
137. D. FU, Z. HOU, Y. HE, J.-C. LIU, H.-P. LV, Y.-Y. TANG. Multiaxial Ferroelectricity and Ferroelasticity in a Chiral Perovskite. *Chem.*

Mater. 2022, **34**(7), 3518-3524.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.2c00546>

138. G. J. REISS, M. WYSHUSEK. The layered crystal structure of bis(theophyllinium) hexachloridostannate (IV), $C_{14}H_{18}N_8O_8SnCl_6$. *Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures*. 2021, **235**, 5.
<https://doi.org/10.1515/ncrs-2021-0185>

139. JIN K. H., ZHANG Y., LI K. J., M. E. SUN, X. Y. DONG, Q. L. WANG, S. Q. ZANG. Enantiomorphic Single Crystals of Linear Lead (II) Bromide Perovskitoids with White Circularly Polarized Emission. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2022, **134**, e202205317.
<https://doi.org/10.1002/ange.202205317>

Розділ № 8 \ Chapter № 8

**Зелені підходи синтетичного дизайну гетероциклічних сполук
з використанням цеолітів**

**МІЛЬОВИЧ Степан¹, СЛИВКА Михайло¹, КРИВОВ'ЯЗ Андрій¹,
МАРІЙЧУК Руслан²**

¹ДВНЗ «Ужгородський національний університет», Ужгород, Україна, stepan.milyovich@uzhnu.edu.ua

²Пряшівський університет, Пряшів, Словаччина

Надіслано: 29.10.2024

Прийнято до друку: 29.11.2024, протокол № 3 Вченої Ради ННІХЕ

Розміщено онлайн: 05.12.2024

Ключові слова: цеоліт, гетероциклічні сполуки, синтез, зелені підходи.

1. Вступна частина

Незаперечним є той факт, що гетероциклічні сполуки відіграють виняткову роль в органічній та медичній хімії завдяки своїй біологічній активності. Ось чому, розробка універсальних, ефективних, енергозберігаючих підходів до їх синтезу й функціоналізації є постійним предметом дослідження хіміків-синтетиків. Найбільш важливі, загальні й ефективні методи формування гетероциклічних сполук та їх властивості є належно проаналізовані в багатьох оглядах [1-16]. Серед них особливу увагу привертають синтетичні технології, які використовують екологічно спрямовані зелені підходи [11, 12, 17-19]. Ці реакції як правило протікають в м'яких умовах з використанням нетоксичних розчинників, а також характеризуються високими виходами й селективністю.

Специфічні методики й прийоми охоплені в літературі в переважній більшості оперують каталітичними реакціями та процесами, що потребують складного інструментального супроводу. Слід відзначити, що цеоліти та їх модифіковані форми часто використовують в згаданих методах. В цьому огляді ми хочемо зконцентрувати увагу саме на роль цеолітів в розробці зелених підходів до синтезу й функціоналізації гетероциклів. З одного боку останні досягнення в синтезі й використанні цеолітів та їх модифікованих форм постійно є в центрі уваги дослідників і вичерпно оглянуті в нещодавніх працях [20-25]. А з іншого боку, на скільки ми знаємо, за останні 10 років лише *Carolina and co-workers* [19] проаналізували використання цеолітів як гетерогенних зелених каталізаторів в мультикомпонентних реакціях, продуктами яких можуть бути також і гетероцикли – при цьому, зазначена праця обмежується аналізом виключно каталітичного застосування цеолітів в органічному синтезі. Водночас багато оглядових статей по синтезу того чи іншого гетероциклу містять фрагментарні відомості про реакції за участю цеолітів без систематизації та аналізу [26-29]. Метою цієї праці є висвітлення прогресу в зеленому синтезі гетероциклів з використанням цеолітів, і основна увага буде зосереджена на роботах останніх років для встановлення поточного стану справ у цій галузі.

2. Цеоліти та їх кислотні форми у каталізі

Цеоліти, як каталізатори, отримали значну увагу достатньо давно, завдяки своїм властивостям таким як регулярна структура, можливість модифікації, кислотність, термічну стабільність, тощо.

Одним з напрямків використання цеолітів у органічному синтезі є синтез гетероциклічних сполук.

Ще у 1997 році автори [30] дослідили гетерогенну каталітичну методологію синтезу деяких гетероциклів з використанням великопористих цеолітів, таких **HYZeolite**, **HEMT** і **HZeolite beta**, оскільки середньопористі цеоліти (**H-морденіт** і **HZSM-5** (Si/Al=4/5)), давали бажані продукти з низькими виходами [30].

У типовому експерименті суміш 3-амінобензотіазол **1** (0,25 г), надлишок свіжодистильованого ацетонітрилу (15 мл) і **HYZeolite** (2,0 г), як каталізатор нагрівали до 60 °C протягом 2 годин при перемішуванні. Через 2 год цеоліт відфільтровували, а розчинник випарювали, отримуючи продукт **2**, який далі очищали на хроматографічній колонці з використанням гексану/етилацетату, при цьому вихід складав 85% (рис. 1).

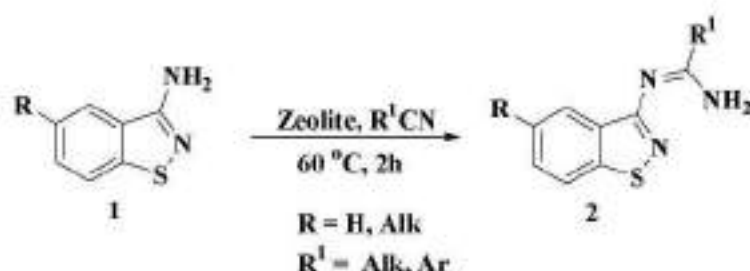


Рис. 1. Функціоналізація 3-амінобензотіазолів **1**.

При проведенні реакції з різними радикалами найкращі виходи отримані одержані для каталізаторів представлені у таблиці 1.

Таблиця 1. Оптимізація функціоналізації 3-амінобензотіазолів **1**.

№	Каталізатор	R	R ¹	Вихід
1	HYZeolite	CH ₃	CH ₂ Cl	92
2	HEMT	H	CH ₂ Cl	87
3	HZeolite beta	H	CH ₂ Cl	74

Найгірші виходи одержані для каталізатора **HZeolite beta**, але і для нього при будь яких радикалах, вихід не був меншим за 60%.

Ці ж каталізатори були досліджені для реакцій циклоконденсації різних похідні метил 2-бензоїлтіоуреїдобензоат і метил 3-ароїлтіоуреїдо-2-тіофенкарбоксилат. Гетеро- та карбоциклічні тіосечовини, що містять сусідню карбокси-, алкокси-карбонільну або карбонітрильну

групу, є важливим класом вихідних сполук для синтезу гетероциклічних сполук [30].

При кімнатній температурі на каталізаторі **HYZeolite** перетворення сечовини **3** до 2-амінобензотіазину **4** ($R^1 = \text{COOCH}_3$, $\text{Ar} = \text{Ph}$) протікає з виходом 94% через 4 години перемішування реакційної маси (рис. 2).

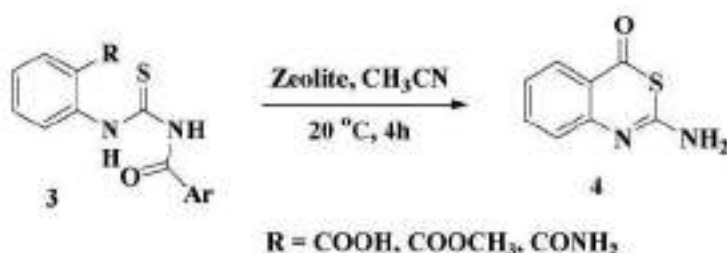


Рис. 2. Одержання 2-амінобензотіазину **4**.

У випадку тіофен-аналогів подібне перетворення сечовини **5** в тієнотіазин **6** (рис. 3) на каталізаторі **HYZeolite** характеризується виходом 84% у випадку $\text{Ar} = 4\text{-CH}_3\text{Ph}$ в аналогічних умовах.

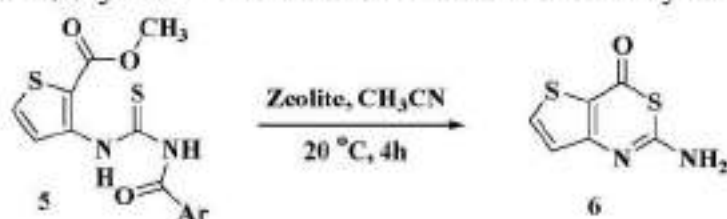


Рис. 3. Одержання тієнотіазину **6**.

У всіх випадках виходи в залежності від каталізатора можна розташувати у ряд **HYZeolite** > **HEMT** > **HZeolite beta**.

Ефективність **HYZeolite**, пояснюють великим розміром пор (0,74 нм), і більш високою концентрацією кислотних центрів. Як переваги використання цеолітів авторами наведено: процедура обробки надзвичайно проста, включає лише фільтрацію цеоліту і видалення розчинника для отримання продукту високого ступеня чистоти. Відновлений цеоліт можна повторно активувати для повторного використання, нагрівши його при 500 °C у присутності повітря. Екологічність процесу

та відмова від використання корозійних і забруднюючих кислотних каталізаторів [30].

В роботі [30] також показано використання **HY-zeolite**, як активного каталізатору при ацилюванні гетероциклічних сполук у м'яких умовах на прикладі перетворення бензофурану **7** у продукт ацилювання **8** (рис. 4).

Роль цеоліту, на думку авторів, полягає в активації ацилюючого реагенту на його протонних ділянках. Ця реакція супроводжується шляхом перенесення ацил-іонів по механізму Ріденля (рис. 4) для утворення кінцевого продукту **8**. При чому ацилювання може протікати як з кетонною так і з енольною формами вихідного бензофурану **7** (рис. 5).

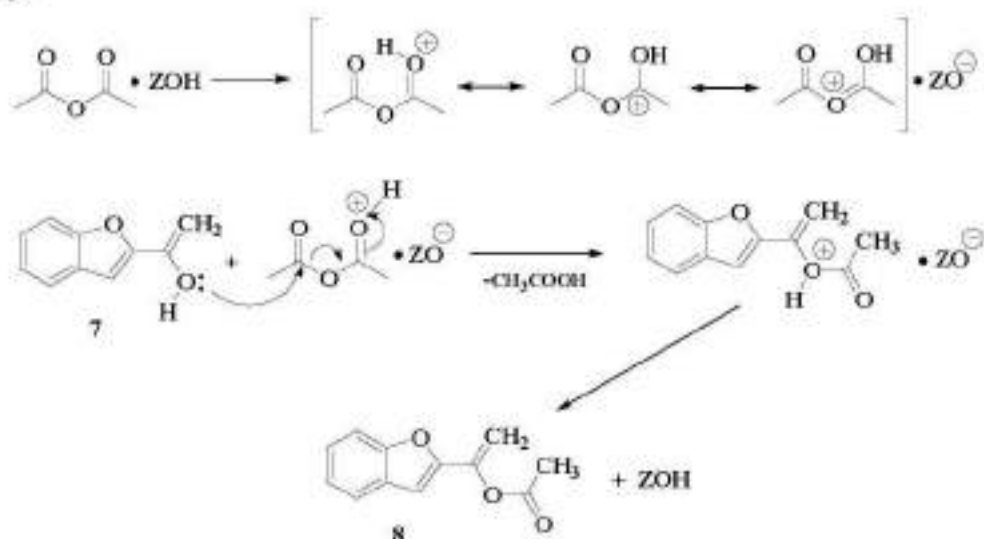


Рис. 4. Ацилювання бензофурану **7**.

Тобто, можливими продуктами реакції можуть бути як продукти *O*-ацилювання **8**, так і *C*-ацилювання **9**, **9'** (рис. 5).

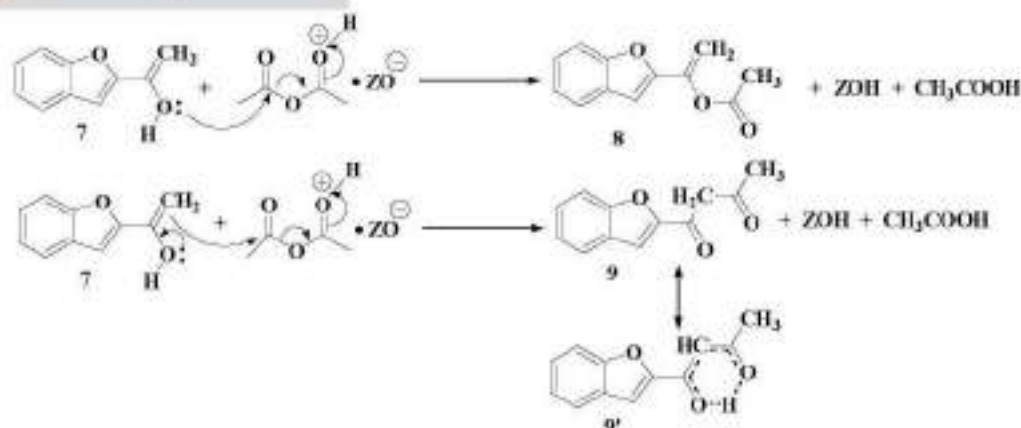


Рис. 5. Утворення продуктів *O*-ацилювання **8** та *C*-ацилювання **9**, **9'**.

Подальша естерифікація енольної форми сполуки **9** (**9'**) призводить до ацетатів **10**, які, ймовірно, є сумішшю просторових *E,Z*-ізомерів (рис. 6). В той час, як подальше *C*-ацилювання сполуки **9** (**9'**), приводить до β -трикетону **11** (рис. 6) [30].

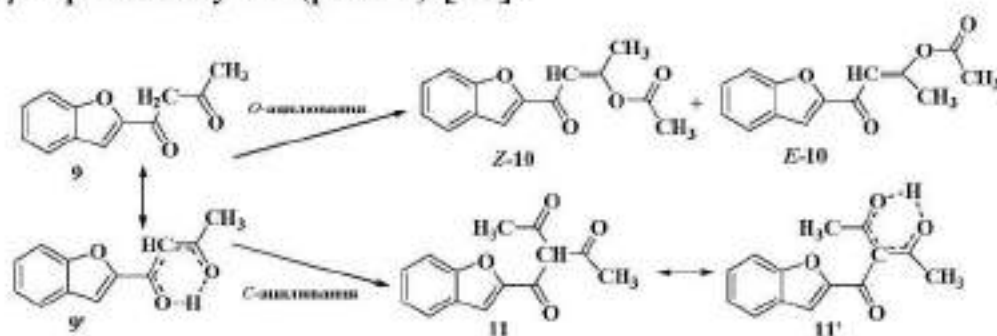


Рис. 6. Одержання бензофурановмісного β -трикетону **11**.

Автори відмічають, що β -трикетон **11** можна отримати в одну стадію (конверсія 50%, чистота 90%) реакцією 2-ацетилбензофурану **7** з надлишком оцтового ангідриду у присутності НУ-цеоліту. Реакція включає головним чином один проміжний β -дикетон **9**, який шляхом *O*-ацилювання призводить до побічних продуктів **10**, а шляхом *C*-ацилювання приводить до очікуваного кінцевого продукту **11** (рис. 5, 6) [30].

Дііндолілметан (**DIM**) (або *bis*-індоліл-метан) сприяє метаболізму естрогену у людському організмі. Кислоти Льюїса, які сприяють

синтезу біс(індоліл)метани, або є неекологічними, або дорогими чи потребують довгого часу реакції [31].

Автори [31] дослідили реакції індолу **12** з альдегідами/кетонами з утворенням вібриндолу А **13** і *біс*-індоліл-метанів **14** при кімнатній температурі. Реакцію двох еквівалентів індолу **12** та одного еквіваленту альдегідів/кетонів проводили в присутності цеоліту (активованого при 300°C протягом 3 годин) з використанням дихлорметану як розчинника при кімнатній температурі. За відсутності катализатора зазначена реакція не давала цільових продуктів (рис. 7).



Рис. 7. Одержання вібриндолу А **13** і *біс*-індоліл-метанів **14**.

Синтез вібриндолу А **13** проведений електрофільним С-Н заміщенням індолу. Вихід вібриндолу А **13** складав 85% при часі реакції 2 години [31]. Для синтезу *біс*-індоліл-метанів **14** реакцію індолу з бензальдегідом проводили на цеолітах **HY**, **ZnY**, **Hβ** і **HZSM-5**. Вихід *біс*-індоліл-метанів **14** зростає в порядку **HZSM-5** < **Hβ** < **HY** < **ZnY**, що відповідає щільності кислотних центрів катализаторів. Виходи цільового продукту складають 40%, 75%, 80% та 90% відповідно. Іонообмінний цеоліт **Zn²⁺** продемонстрував кращу каталітичну активність, ніж цеоліти з іонми **Ce³⁺**, **La³⁺** та **Fe²⁺** введеними методом іонного обміну. На думку авторів, реакція протікає на зовнішній поверхні цеоліту, оскільки розмір *біс*-індоліл-метанів **14** є більшим за розмір пор цеоліту **HY** (0.74 нм).

Автори [31] зазначають, що ароматичні альдегіди з електронодонорними замісниками дають чудовий вихід, тоді як використання ароматичних альдегідів з електроноакцепторними замісниками характеризується низькими виходами. Хлор- та нітрозаміщені альдегіди вимагають більшого часу реакції для отримання прийнятних виходів, ніж їхні електронодонорні аналоги. Альдегіди, такі як 4-метоксибензальдегід і 4-гідрокси-3-метоксибензальдегід (ванілін) швидко реагують з індолом **12** даючи відповідний продукт **14** із відмінним виходом вже за 1,5 год (рис. 7). Кетони реагують повільно з індолом **12**, даючи помірні виходи. Час, необхідний для завершення реакції, зменшується при використанні подвоєної кількості каталізатора. Ацетон і ацетофенон в зазначеній реакції давали приблизно 75% і 70% вихід відповідно, тоді як бензофенон не реагував з індолом **12** через стеричні перешкоди.

Автори [31] стверджують, що цеоліти можуть бути екологічно чистим і придатним для переробки твердим кислотними каталізаторами для синтез вібриндолу **A 13** та *bis*-індоліл-метанів **1**.

Ще однією групою гетероциклічних сполук, у синтезі яких як каталізатори використовують цеоліти є бензімідазоли **17** (рис. 8). Дану групу речовин використовують в агрохімікатах, барвниках і високотемпературних полімерних продуктах; бензімідазоли також мають біологічну та фармакологічну активність [32]. Основним недоліком методів синтезу 2-заміщених бензімідазолів, є низький вихід, використання дорогих і небезпечних реагентів і розчинників, складна процедура обробки. Автори дослідили синтез бензімідазолів **17** з використанням синтетичних і природних цеолітів, у якості каталізаторів, адже вони проявляють властивості як Бренстедівських так і Льюїсівських кислот [32].

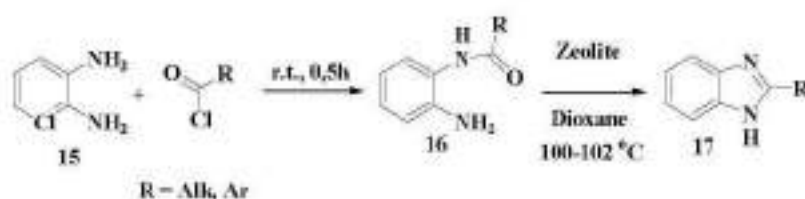


Рис. 8. Одержання бензімідалолів **17**.

Синтез 2-заміщених бензімідазолів **17** проводили реакцією 1,2-діамінобензолу **15** та хлорангідридів карбонових кислот у діоксані з використанням гейландиту (**HEU**) [32] протягом 30 хв при кімнатній температурі; цільові продукти були ізольовані з виходом 58-72%. Завдяки подвоєнню кількості цеоліту та збільшенню часу реакції вихід підвищувався несуттєво.

Для порівняння ефективності каталізатора з синтетичними цеолітами використовували **HY** і **HZSM-5**, **HEU-zeolite**. Так, **HY**, незважаючи на більшу кількість Льюїсівських кислотних центрів (*AI*) [32], виявився менш ефективним, ніж цеоліт **HZSM-5** для даного синтезу. Автори пояснюють цей факт наявністю сильних кислотних центрів, які сприяють цій реакції. Також автори зазначають, що проходженню гетероциклізації сприяє підвищення температури реакції та підвищення полярності розчинника (наприклад, в ацетонітрилі – вихід 82%) за сталих інших умов реакції. Виходи при різних розчинниках на каталізаторі **HZSM-5** в усіх опрацьованих випадках були більшими за 69%. Однією з головних особливостей цього методу (рис. 8) є те, що як електронозбагачені, та й електронозбіднені бензоїлхлориди, а також алканойлхлориди дають чудові виходи саме на каталізаторі **HZSM-5** (>70%) при прийнятній чистоті цільових продуктів. Каталізатор можна використовувати до 5 разів без втрати активності або помітних змін у виході гетероциклічного продукту **17**) [32].

1,2,4-Триазоли та їх конденсовані похідні є перспективними каркасами для створення протипухлинних препаратів, а саме корисні для профілактики раку грудей [33]. Автори [6, 33] дослідили можливість синтезу піразоло[1,2-а][1,2,4]триазол-1,3-діонів **19**, з використанням цеоліту **Natrolite** в якості каталізатора (рис. 9).

Реакцію проводили у багатокомпонентному виконанні (**MCR**), оскільки такий підхід має ряд переваг [33]. Суміш еквімолярних кількостей малонітрилу, альдегіду, 4-фенілуразолу **18** з додаванням цеоліту поміщали в реакційну посудину та нагрівали при 80 °C протягом

60 хв без використання розчинника. Після завершення реакції, реакційну суміш охолоджували, і твердий залишок розчиняли в ацетоні, фільтрували та розчинник випарювали під вакуумом, отримуючи продукт, який кристалізували з етанолу, отримуючи спектрально чисту цільову сполуку **19** (рис. 9).

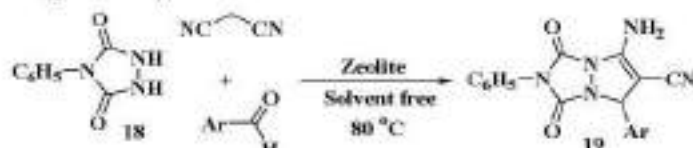


Рис. 9. Синтез піразоло[1,2-а][1,2,4]триазол-1,3-діонів **19**.

За механізмом, що пропонують автори (рис. 10, [33]) реакція, імовірно, ініційована реакцією конденсації по типу Кневенагеля між малононітрилом й ароматичним альдегідом під дією каталітичного ефекту цеоліту з подальшою дегідратацією для одержання похідної малононітту (**A**). Цей процес відбувається через активацію зв'язку C–H в малононітрилі киснем у каталізаторі, з одного боку, та через активацію карбонільної групи в альдегіді кислотною складовою каталізатора (катионного центру) з іншого боку. Внаслідок приєднання проміжного аддукту (**A**) до 4-фенілуразолу **18** під каталітичною дією природного цеоліту відбувається утворення другого проміжного продукту (**B**), який послідовно зазнає циклізації до (**C**) з наступною ізомеризацією в сполуку **19**. Автори зазначають, що природний цеоліт сприяє таутомеризації для отримання очікуваного цільового продукту **19**.

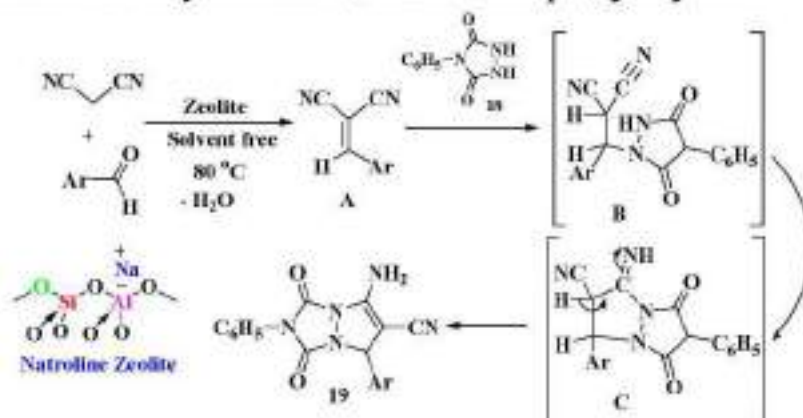


Рис. 10. Механізм синтезу піразоло[1,2-а][1,2,4]триазол-1,3-діонів **19**.

Одержані сполуки **19** досліджені на цитотоксичну та апоптотичну активність [33].

Відомо, що сполуки які містять 1,5-бензотіазепіновий фрагмент, проявляють широкий спектр біологічної активності, що спонукає дослідників до пошуку нових синтетичних протоколів для їх синтезу. Серед негативних моментів в синтезі зазначених сполук можна виділити такі: використання висококиплячих розчинників; надлишкові кількості кислоти чи основи; необхідність спеціального стійкого для корозії обладнання; небезпечні й токсичні реагенти (наприклад, піридин, піперидин, галогеновані вуглеводні) та складні для приготування каталізаторів. Автори [34] дослідили можливості синтезу похідних 1,5-бензотіазепіну **23**, **24** з використанням каталітичної кількості **H-FER** цеоліту, в умовах відсутності розчинника з використанням заміщених халконів **20** в якості вихідних сполук (рис. 11).

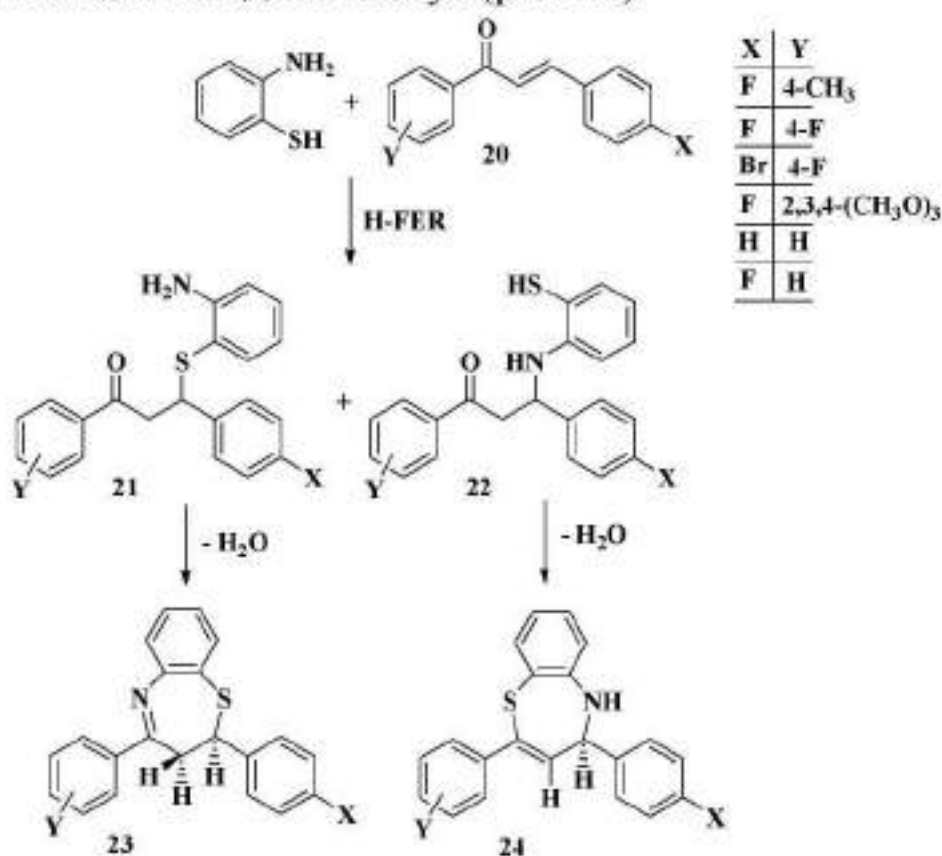


Рис. 11. Синтез 1,5-бензодіазепінів **23**, **24**.

Так, реакцію *o*-амінотіофенулу з α,β -ненасиченими кетонами **20** проводили варіюючи умовами реакції з отриманням цільових похідних 2,3-дигідро-1,5-бензотіазепіну **23**, **24** з відмінними виходами (80-90%), коротким часом реакції (8-15 хв) та прийнятною чистотою (рис. 11). Стосовно механізму дії каталізатора **H-FER** цеоліту, автори [34] припускають, що кислотні центри на цеоліті виконують роль активних центрів для цієї реакції. Емпірично встановлено, що каталізатор можна повторно використовувати кілька разів без втрати активності шляхом його фільтрації, промивання ацетоном, висушування.

1,4-Дигідропіридини також мають значне використання, зокрема завдяки своїй потужній різноплановій біологічній активності [35]. Одним із способів синтезу 1,4-дигідропіридинів є багатокомпонентні реакції *Ганча*. Як каталізатор для синтезу *Ганча*, автори [35] обрали ультрастабільний **USY** цеоліт. Автори [36] раніше повідомили про використання цеоліту **HY** як каталізатора для синтезу *Ганча* з виходами цільових продуктів 70-90%, хоча жодної інформації про рециркуляцію каталізатора не було повідомлено. В роботі [35] встановлено, що в **MCR** синтезу *Ганча* найбільш оптимальним виявився цеоліт **USY**, який забезпечив 96% вихід цільового продукту **25** (рис. 12). При використанні мікрохвильового опромінення піридин *Ганча* **25** було отримано в тих самих умовах на цеоліті **USY** з близьким виходом, але час реакції скоротився з 100 до 10 хвилин.

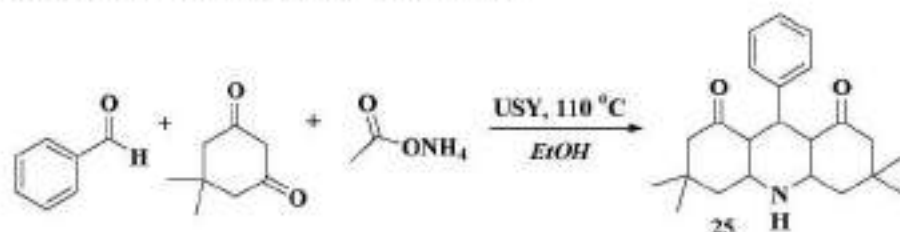


Рис. 12. Одержання піридину **25** синтезом Ганча.

Умови реакції досліджували з використанням бензальдегіду, 2-ох кратної кількості димедону та 3-кратного надлишку ацетату амонію в

етанолі при нагріванні на масляній бані при 110°C чи в умовах мікрохвильового опромінення (**MWI**, 110°C, 300 Вт). Після простої регенерації цеоліт **USY** можна повторно використовувати до 4 циклів з забезпеченням виходу цільової сполуки **25** більше 90%.

Описану вище реакцію було використано для розробки загальної методики синтез піридинів *Ганча* з використанням різної природи карбонільних сполук.

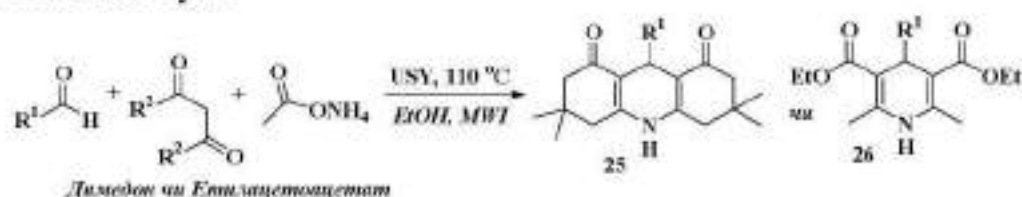


Рис. 13. Одержання бібліотеки піридинів **25**, **26**.

Так, проведення реакції з використанням різних альдегідів і димедону або етилацетоацетату (рис. 13) показує, що найкращі виходи було зафіксовано з димедоном, ймовірно, завдяки його вищій **C-H** кислотності [16, 35]. При використанні пентан-2,4-діону і гептан-3,5-діону бажані продукти не були отримані взагалі. Ароматичні альдегіди, що містять як електронодонорні, так і акцепторні групи, а також гетероароматичні альдегіди забезпечують хороший вихід піридинів *Ганча* (75-90%), за винятком 4-нітробензальдегіду (спостерігалися лише сліди бажаного продукту). Використання *p*-толуїдину замість ацетату амонію в синтезі пергідроакридиндіонів [16, 35] привело до утворення бажаного *N*-заміщеного продукту **27** із виходом 64% (рис. 14), як в при класичному нагріві при 110°C, так і в умовах **MWI**.

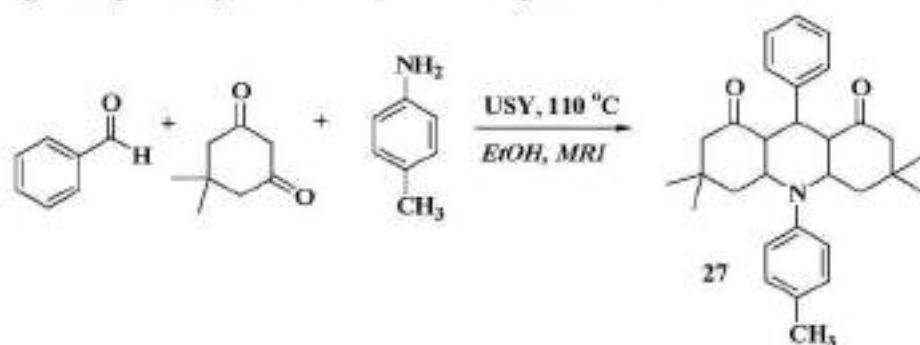


Рис. 14. Використання *p*-толуїдину в синтезі *Ганча* при одержанні *N*-заміщеного акридину **27**.

3. Цеоліти в *нано*-каталізі

Каталіз в органічній хімії з кожним роком привертає дедалі більший інтерес серед хіміків-синтетиків. Наночастинки, як відомо, [37] проявляють властивості, відмінні від речовин з стандартними розмірами. Це явище знайшло широке застосування і у каталізі. На даний час, нанокаталізатори широко використовують у багатьох каталітичних процесах, у тому числі і в синтезі гетероциклів. Так, багатокомпонентні реакції (**MCR**) є економічно кориснішим і екологічно безпечнішим типом реакції порівняно з багатостадійними методами через змішування трьох або більше реагентів в одній ємності та генерування одного продукту [6, 12, 38]. У присутності нанокаталізаторів такого роду синтези мають відмінний вихід і селективність продукту, у порівнянні з реакціями які проводять без каталізаторів [25, 26, 38]. Цеоліти – є новим перспективним матеріалом для виготовлення гетерогенних каталізаторів та носіїв каталізаторів, що обумовлено рядом їх властивостей: екологічність, термостабільність, стабільність у агресивних середовищах, пористість, кислотно-основні властивості, здатність до іонного обміну, тощо [27-38].

Автори [38] дослідили одержання конденсованих похідних піримідину **28** за допомогою багатокомпонентних реакцій (**MCR**) а у присутності нанокаталізатора **Cu@KF/CP** на основі цеоліту (рис. 15).

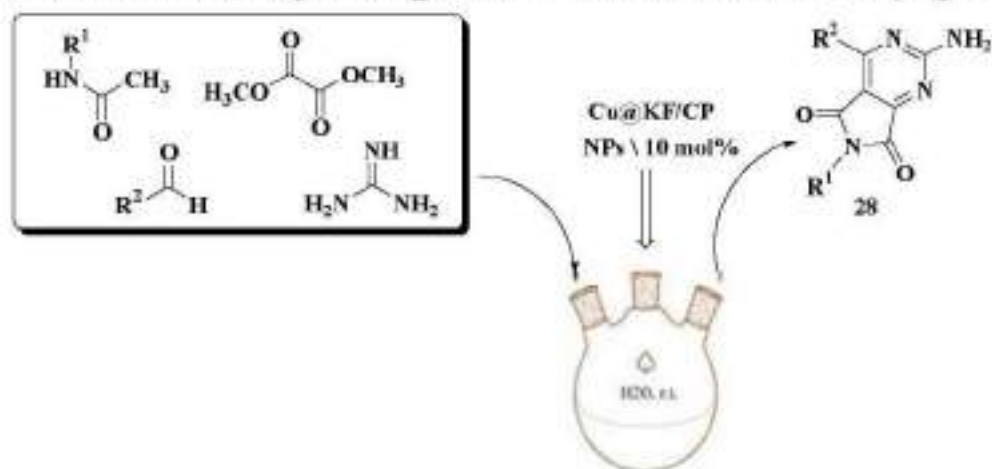


Рис. 15. Синтез піролопіримідинів **28**.

Каталізатор одержували з екстракту з апельсинових шкірок, до якого додавали розчин CuCl_2 , сухий KF і кліноптилоліт; суміш перемішують протягом 12 год при 100°C до повного відновлення міді апельсиновими шкірками на матриці цеоліту. Потім осад відокремлювали фільтрацією, промивають водою і сушать при 100°C у вакуумній печі 12 год (рис. 16) [38].

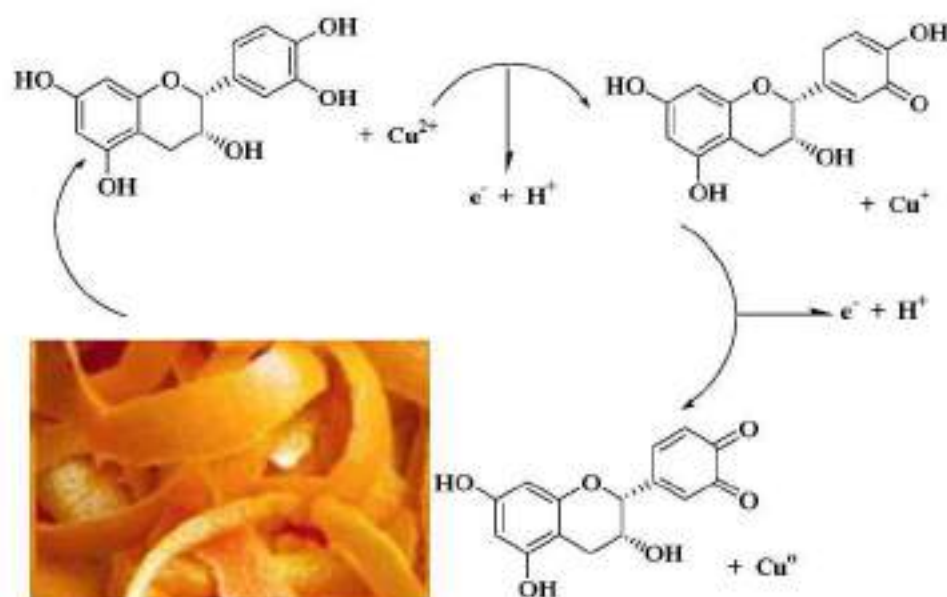


Рис. 16. Механізм утворення каталізатора Cu@KF/CP .

Розмір одержаних наночастинок міді, згідно з **ТЕМ** дослідженнями, становлять менше 35 нм. Запропонований авторами [38] механізм процесу, представлений на рис. 17, включає каталітичну генерацію карбаніону **D** на першій стадії, який утворює проміжний адукт **E**, що спричинює активацію фторид-аніону в складі каталізатора, який вибиває протон з термінальної метальної групи. Адукт **E**, який після подібного каталітичного елімінування протону, реагує з продуктом конденсації альдегіду й гуанідину, що приводить до інтермедіату **F**; останній внаслідок внутрішньої молекулярної циклізації перетворюється на піримідин **G**, в якому подібним чином відбувається каталітичне депротонування, яке супроводжується циклізацією та ароматизацією і утворенням цільовий піролопіримідин **28**.

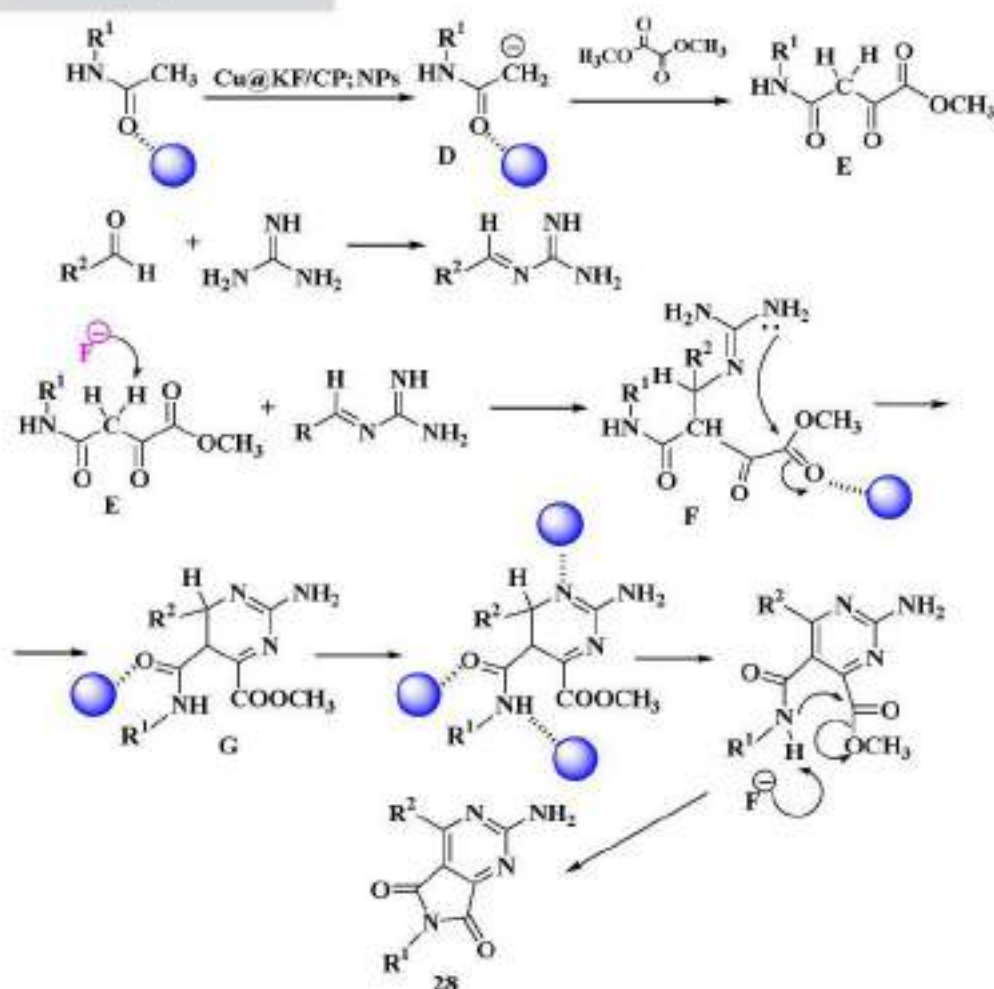


Рис. 17. Механізм утворення піролопіримідинів **28**.

Таким чином, каталізатор **Cu@KF /CP** дозволяє одержати функціоналізовані піримідини із хорошим або відмінним виходом за допомогою чотирьохкомпонентних **MCR** реакції (рис. 15) у водному середовищі при кімнатній температурі. Каталізатор **Cu@KF /CP** проявляє кращі каталітичні властивості у порівнянні **ZnO-nanorods**, **CuO-NP**, **KF/CP NPs, NPs, Et₃N**, **Fe₃O₄-MNPs**, **Fe₃O₄/ZnO** і **TiO₂-NP** (більший вихід цільових продуктів **28**; потребує менший час контактування реагентів).

Ще одним класом гетероциклічних сполук, що мають широке застосування у різних галузях є триазолі [39]. Автори [39] досліджували одержання 1,2,3-триазолів, використанням нанокompatитного ка-

талізатора на основі нікеля (**Ni-rGO-цеоліт**) в результаті азид-алкінового циклоприєднання (**AAC**). Реакція **[3+2]** **AAC** між термінальним алкіном й алкілазидом є відомою [39], але має і багато недоліків. Каталізатори на основі інших перехідних металів, мають теж ряд недоліків, зокрема, низьку регіоселективність, низький вихід цільового продукту, складністю виготовлення каталізатора, тощо [39]. Досліджуваний каталізатор **Ni-rGO-цеоліт** дає найкращий вихід цільового продукту **29** (90%) при використанні як розчинника ДМФ при 110°C і часі контактування 10 годин (рис. 18). Використання зазначеного полярного апротонного розчинника дає трохи кращу конверсію ніж протонного метанолу. Дослідження реакції за участю каталізатору **Ni(OAc)₂·4H₂O** показало можливість утворення циклоадукту з виходом 53%. При аналогічних умовах без каталізатору конверсія складає 16%, що свідчить про значну роль нікелевого каталізатора у трикомпонентному **[3+2]** **AAC**.

Використання каталізатору **Ni-rGO-цеоліт** у оптимізованих умовах [39], дає досить високі виходи триазолів **29** для аналогічних реакцій з широким спектром алкілгалогенідів та алкінів (рис. 18), що підкреслює універсальність методу.

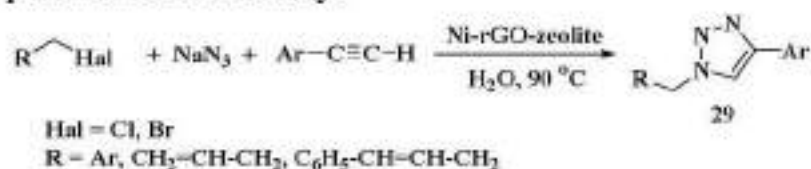


Рис. 18. Синтез 1,2,3-триазолів **29**.

Відносно високі виходи в більшості реакцій **AAC** на **Ni-rGO-цеоліті** (рис. 18), вказуюють на те, що належним чином розроблені та стабілізовані каталізатори *нано*-Ni(0) дуже ефективні у трьохкомпонентному азид-алкіновому циклоприєднанні, призводить до регіоселективного утворення 1,4- дизаміщених 1,2,3-триазолів **29**. Каталізатор **Ni-rGO-цеоліт** при чотирикратному використанні не втрачає каталітичної активності, і вихід продукту знижується з 94 до 85%. Регенерація ка-

талізатора є дуже простою і включає відділення за допомогою фільтрування, промивання етилацетатом та вакуумну сушку протягом 24 год.

Дослідження складу каталізатора (**Ni-rGO-цеоліт**) після реакції та проведення реакції з дейтерованим термінальним алкіном (утворюється продукт з повним утриманням дейтерію) дозволило авторам [39], запропонувати можливий механізм реакції (рис. 19).

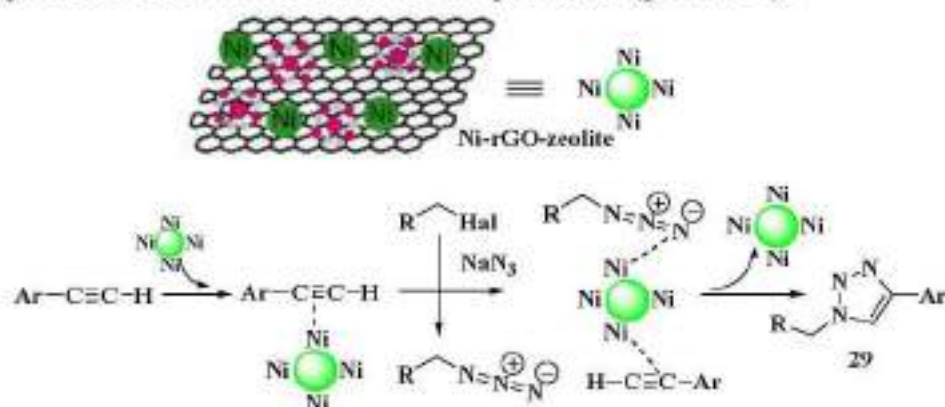


Рис. 19. Механізм синтезу 1,2,3-триазолів **29** за каталітичної участі **Ni-rGO-цеоліту**.

Вільні nano-частинки нікелю, закриті в порах цеоліту і підтримувані **rGO**, можуть бути активним каталізатором реакції циклоприєднання. На першій стадії реагують алкіни, координовані **Ni** (0), після чого утворювався алкілазиди з утворенням. Стабілізовані nano частинки **Ni(0)**, нанесені на цеоліт **rGO**, сприяють зближенню реагентів для реалізації регіоселективного циклоприєднання, яке призводить до утворення триазола **29**.

Пошуку усунення недоліків реакції [3+2] ААС між термінальним алкіном и алкілазидом на **Cu**-модифікованому каталізаторі [39], присвячена робота [40]. У дослідженнях показано, що ААС прискорюється шляхом іммобілізації наночастинок міді на різноманітних твердих носіях [40]. Автори розглядали використання магнітного каталізатора на основі цеоліту з наночастинок міді, при чому реакцію проводили під

дією ультразвуку. Особливостями ультразвукового впливу є підвищення швидкості реакції, утворення чистих продуктів із високим виходом, простота проведення реакції, тощо [40]. Магнітні властивості каталізатора дозволяють легко відокремити його від реакційної суміші [40]. Автори використовували каталізатор кліноптилоліту Fe_3O_4 -наноккомпозит, що містить іммобілізовані наночастинки Cu (0) (CuNPs/MZN) як каталізатор синтезу похідних триазолів **30** (рис. 20).

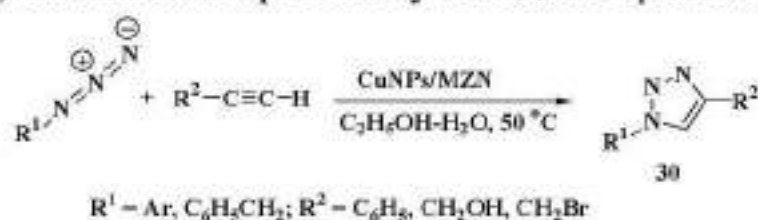


Рис. 20. Синтез 1,2,3-триазолів **30** на CuNPs/MZN каталізаторі.

Проведення реакції у полярних розчинниках дає кращі результати ніж у апротонних та неполярних розчинниках. Найвищий вихід був отриманий, коли реакцію проводили в суміші EtOH і H_2O зі співвідношенням 1:1 у присутності 10 мг каталізатора при 50°C (93%). Використання ультразвуку для модельної реакції підвищує вихід до 98% (рис. 20).

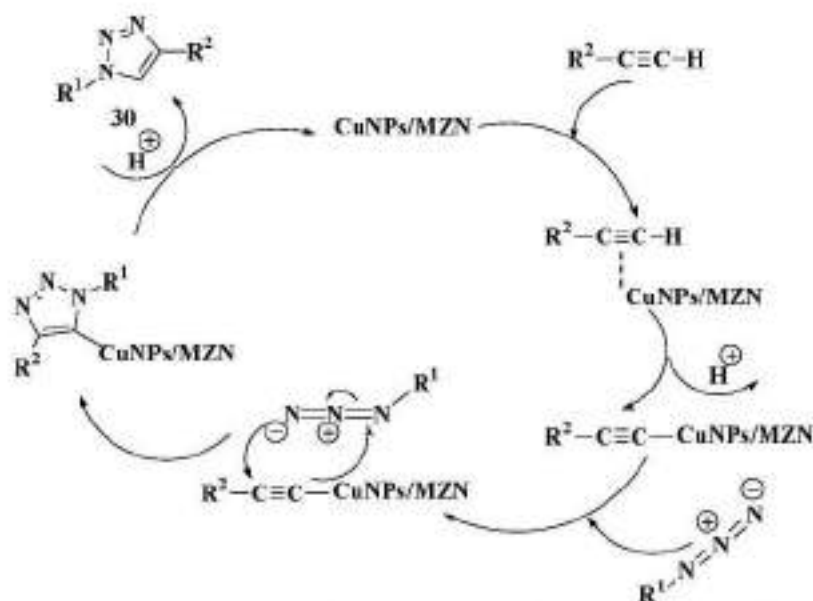


Рис. 21. Механізм синтезу 1,2,3-триазолів **30** на CuNPs/MZN каталізаторі.

При оптимальних умовах усі арилазидаи, що містять електронодо-
норні або електроноакцепторні групи, дають продукти з високим ви-
ходом протягом короткого часу реакції. Бензилазид порівняно з фені-
лазидами потребує значно меншого часу реакції (рис. 20).

Як ароматичні, так і аліфатичні кінцеві ацетилени дають відпові-
дні триазоли з високими виходами і високою чистотою. Каталізатор
CuNPs/MZN може бути використаний без втрати властивостей до 5
разів. На думку авторів [40] реакція протікає через поєднання арила-
зиду як проміжного продукту та **Cu**-ацетиленіду, який утворюється за
допомогою цеоліту (рис. 21).

У одностадійних реакціях синтезу 2-амінотіазолів **31** та 2-арилбен-
зімідазолів **32** хороші виходи продемонструвала багатофункціона-
льна нанокаталітична система на основі нікель заміщеного цеоліту
Ni@zeolite-Y (рис. 22) [41]. Для реакції синтезу 2-амінотіазолів **31** при
80 °C у ДМСО вихід складає 85–98%, а для реакції утворення 2-арил-
бензімідазолів **32** в етиловому спирті при кімнатній температурі – 90-
98%.

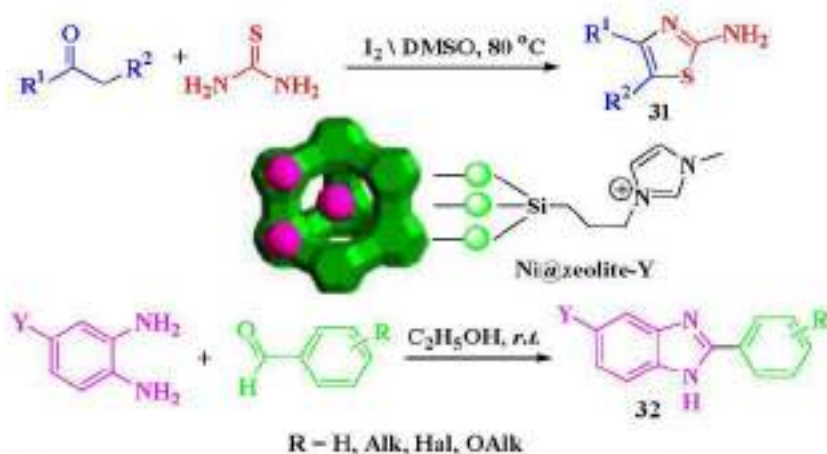


Рис. 22. Синтез 2-амінотіазолів **31** та 2-арилбензімідазолів **32**.

Крім високих виходів, до переваг синтезу 2-амінотіазолів **31** та 2-
арилбензімідазолів **32** з використанням **Ni@zeolite-Y** автори [41]
відносять вищу чистоту продуктів, вищу швидкість реакції, легку ізо-
ляцію продуктів, високу стабільність, активність та можливість по-
вторного використання каталізатора на основі цеоліту.

Для синтезу 4-ариліденізоксазолідонів **33**, які мають використання у багатьох галузях, добре проявив себе нанокаталізатор *n*- $\text{MnO}_2@\text{zeolite-Y}$ (NMOZ) [42] (рис. 23).

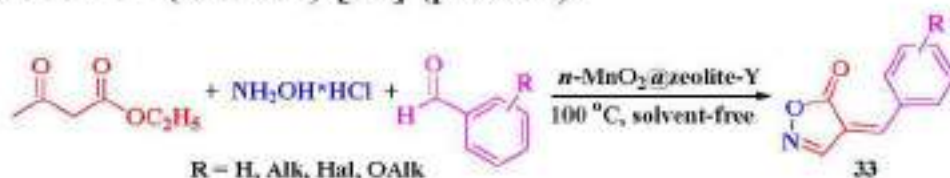


Рис. 23. MCR синтез 4-ариліденізоксазолідонів **33**.

Каталізатор було використано в MCR синтезі з використанням як вихідних сполук: гідрохлориду гідроксиламіну, етилацетоацетату та ароматичних альдегідів (рис. 23) [42]. При дослідженні оптимальних умов зазначеної реакції було виявлено, що найкращий результат був отриманий при проведенні реакції в присутності 5 мас.% NMOZ при 100 °C за умов відсутності розчинника. За таких умов вихід складав 97%, а час реакції – 5 хв.

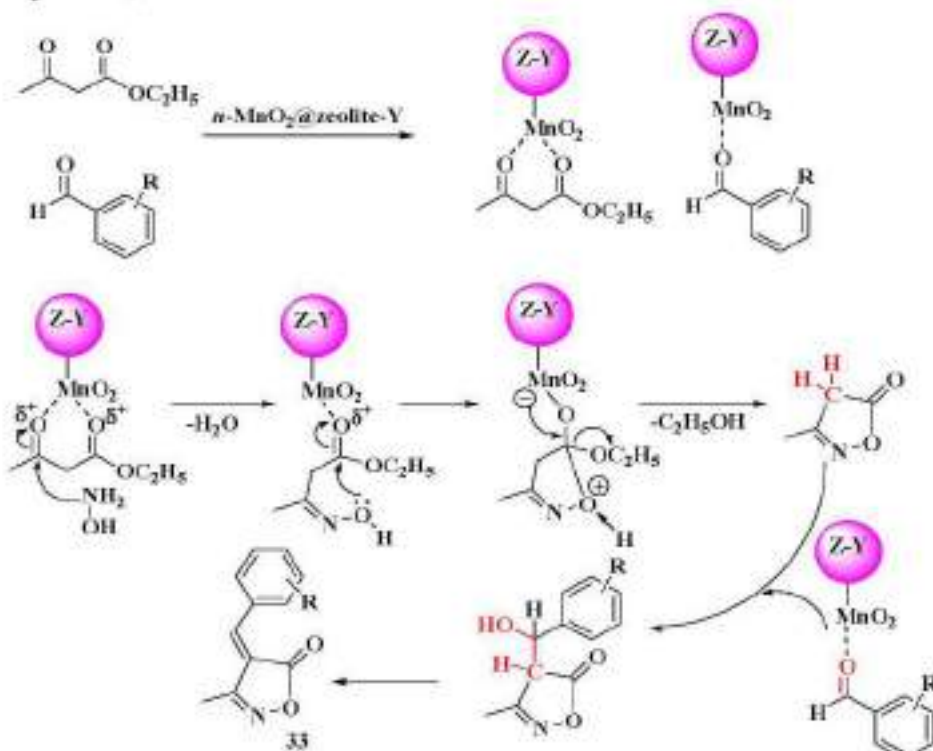


Рис. 24. Механізм синтезу ізоксазолідонів **33** на *n*- $\text{MnO}_2@\text{zeolite-Y}$.

Дослідження можливості повторного використання **NMOZ** показало зниження виходу реакції з 97% до 91% при чотирикратному використанні, що є прийнятним результатом [42]. У порівнянні з іншими каталізаторами, які використовуються для таких синтезів (нано-**MgO**, винна кислота, лимонна кислота, тощо [42]) **NMOZ** має один з найкращих виходів, та найменший час реакції.

Автори [42] вважають, що реакція проходить за наступним механізмом (рис. 24): центри кислот Льюїса (Mn^{4+}) у каталітичній системі активують карбонільний Оксиген вихідних дикарбонільних сполук та альдегіду. Спочатку реагує гідроксиламіну гідрохлорид з активованим Оксигеном дикарбонільної сполуки, що призводить до утворення оксиму. Потім шляхом внутрішньомолекулярної циклізації утворюється проміжний ізоксазол, який перетворюється на **C-H** кислоту шляхом відщеплення етанолу, яка потім реагує з активованим вихідним альдегідом за реакцією конденсації Кневенгаля. Нарешті, елімінування води приводить до утворення цільових продуктів **33**.

Ще одним класом гетероциклічних сполук, що мають біологічну активність є тiazолідинони. Їх використання можливе як антисудомні, протитуберкульозні, протимікробні та противірусні, протизапальні, протипухлинні засоби, а також як засоби проти ВІЛ [43].

Для синтезу тiazолідин-4-онових сполук використовують як каталітичні, так і некаталітичні методи [43]. Автори [43] дослідили можливість каталітичного одержання *N*-бензімідазоліл-1,3-тіазолідин-4-онів **34** з використанням нанокаталізатора **Ni/SO₃H@zeolite-Y** (рис. 25).

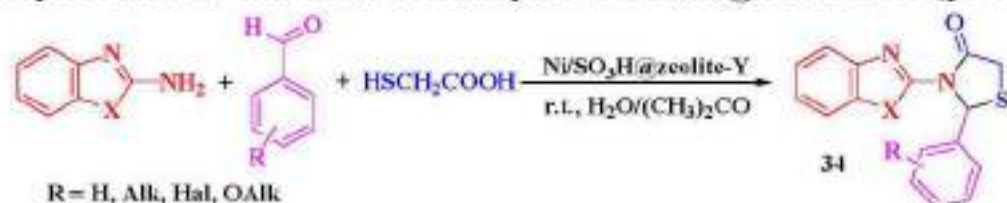


Рис. 25. Одержання *N*-бензімідазоліл-1,3-тіазолідин-4-онів **34** з використанням нанокаталізатора **Ni/SO₃H@zeolite-Y**.

В якості синтетичної технології використовували трикомпонентну MCR реакцію 4-нітробензальдегіду, 2-амінобензімідазолу та тіогліколевої кислоти при кімнатній температурі в присутності каталізатору Ni/SO₃H@zeolite-Y. Максимальний вихід цільового продукту **34** (97%) та найменший час реакції (15хв) одержано при використанні 5 мас.% нанокаталізатора в системі розчинників ацетон : H₂O = 1 : 1. Інші ароматичні альдегіди перетворюються у відповідні *N*-бензімідазоліл(тіазоліл)-1,3-тіазолідин-4-они **34** з високими виходами (84-97%) як у випадку електродонорних замісників (OH, OMe), так і з електроноакцепторних (Cl, Br, NO₂).

Повторне використання Ni/SO₃H@zeolite-Y показало, що навіть після п'яти циклів вихід цільового продукту **34** складає для модельної реакції складає 89%. У порівнянні з іншими каталізаторами Ni/SO₃H@zeolite-Y [43], дає найкращі виходи та швидкості реакцій; також було відмічено збільшення виходу реакції у випадку використання суміші апротонних і протонних полярних розчинників (найоптимальніше – вода/ацетон). Автори [43] пов'язують це з типом механізму (рис. 26).

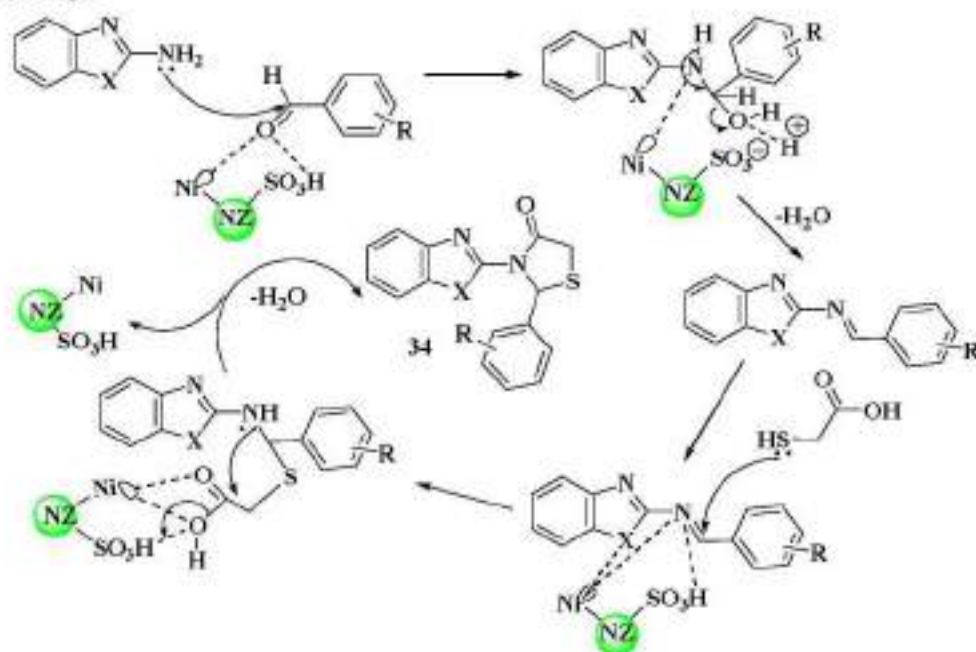


Рис. 26. Механізм одержання *N*-бензімідазоліл-1,3-тіазолідин-4-онів **34** при дії нанокаталізатора Ni/SO₃H@zeolite-Y.

На першій стадії цієї каталітичної реакції **нано-Ni/SO₃H@zeoliteY** активує карбонільну групу альдегіду за допомогою **SO₃H** функціональної групи та **Ni²⁺** на поверхні цеоліту. Потім 2-амінобензотіазол (2-амінобензотіазол) як нуклеофіл атакує активований альдегід, утворюючи інтермедіат, який внаслідок процесу каталітичного окиснення та відщеплення молекул H₂O з отриманням основи Шиффа, на наступній стадії зазнає нуклеофільної атаки тіогліколевою кислотою з утворенням з утворенням аддукту, який внаслідок міжмолекулярної нуклеофільної атаки перетворюється на цільовий продукт **34**.

Ще одними гетероциклічними сполуками, що мають застосування у сільському господарстві, синтетичній хімії та фармації [44] є конденсовані піримідини, а саме бензо[d,e]хіназоліни **35**. Автори [44] досліджували екологічно чистий підхід до синтезу піримідинових гетероциклів шляхом циклоконденсації ароматичних альдегідів з 1,8-діамінонафталіном і **Fe₃O₄@zeolite-SO₃H** як нанокаталізатора без використання розчинників (рис. 27).



Рис. 27. Синтез бензо[d,e]хіназолінів **35** на **Fe₃O₄@zeolite-SO₃H**.

Оптимізацію умов реакції проведено на модельній реакції конденсації 4-хлорбензальдегіду та 1,8-діамінонафталіну в присутності каталізатору **Fe₃O₄@zeolite-SO₃H**. Оптимальна температура процесу 80 °C, при якій вихід цільового продукту **35** складає 97%.

У порівнянні з іншими каталізаторами синтезу 2,3-дигідро-1*H*-піримідинів, використання **Fe₃O₄@zeolite-SO₃H** забезпечує найкращий вихід цільового продукту **35** та найбільшу швидкість синтезу [44]. Окремою перевагою є екологічність методу, низька вартість, легке ві-

докремлення каталізатора за рахунок магнітних властивостей. Нанокаталізатор $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{zeolite-SO}_3\text{H}$ містить кислотні центри Льюїса (Fe_3O_4) та Бренстеда-Лоурі (SO_3H). Шестикратне повторне використання каталізатору у модельній реакції не призводить до змін у його структурі, та несуттєво знижує вихід реакції (з 97% до 89%).

Автори [44] пропонують механізм реакції (рис. 28) синтезу 2-заміщених піримідинів.

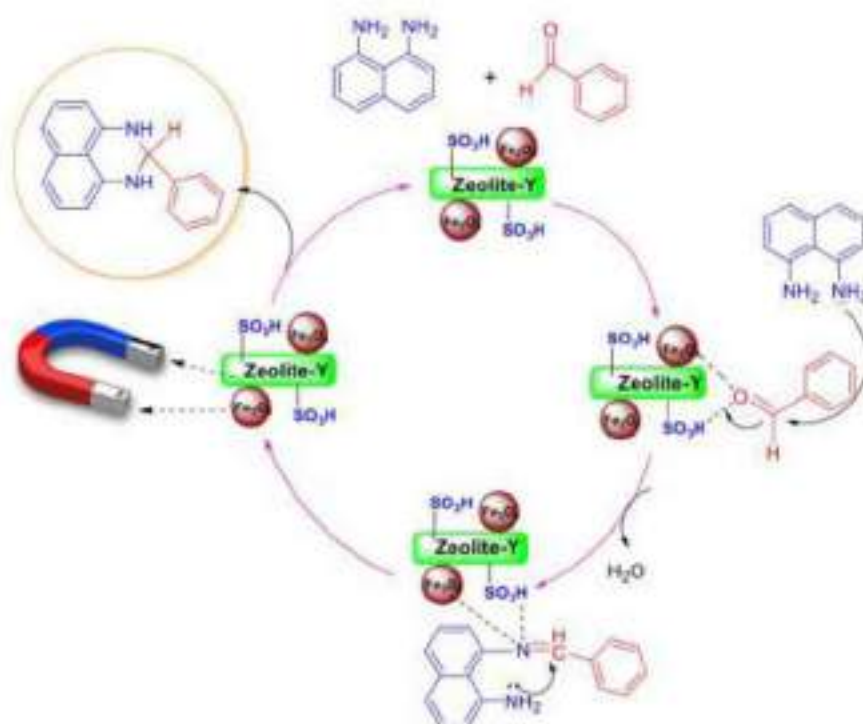


Рис. 28. Механізм синтезу бензо[d,e]хіназолінів **35** на $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{zeolite-SO}_3\text{H}$.

Каталізатор може активувати як реагенти, так і проміжні продукти в цій реакції. Нуклеофільна атака 1,8-діамінонафталіну на каталітично-активованій альдегід відбувається з утворенням імінного проміжного продукту та видаленням молекули води. Після чого в реалізується нуклеофільна атака другої аміногрупи на проміжну речовину іміну, активованого нанокаталізатором у процесі циклізації, з утворенням піримідинового продукту **35**.

Похідні 5-ізоксазолону **36** мають фармакологічну активність та використовуються в хімії барвників [45]. Для синтезу цих сполук автори [45] використовували цеоліт (клинотилоліт) та нанорозмірний (40nm) Fe_2O_3 . При використанні клинотилоліту виходи коливаються у межах 50-60%, для модифікованої Fe_2O_3 форми – цей показник складає 70-75%. Використання мікрохвильового випромінювання при синтезі похідних ізоксазолону **36** (рис. 29) дозволяє підвищити виходи цільових продуктів у деяких випадках до 97% для модифікованого Fe_2O_3 каталізатора та 80% - для клинотилоліту. Повторне п'ятикратне використання каталізаторів призводить до зниження виходів на 3-4%.

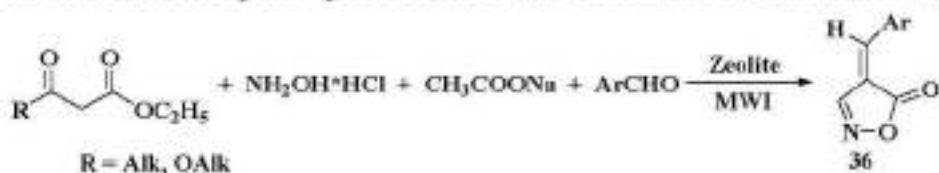


Рис. 29. MCR синтез 5-ізоксазолонів **36**.

Імовірний механізм синтезу ізоксазолонів **36** приведено на рис. 30.

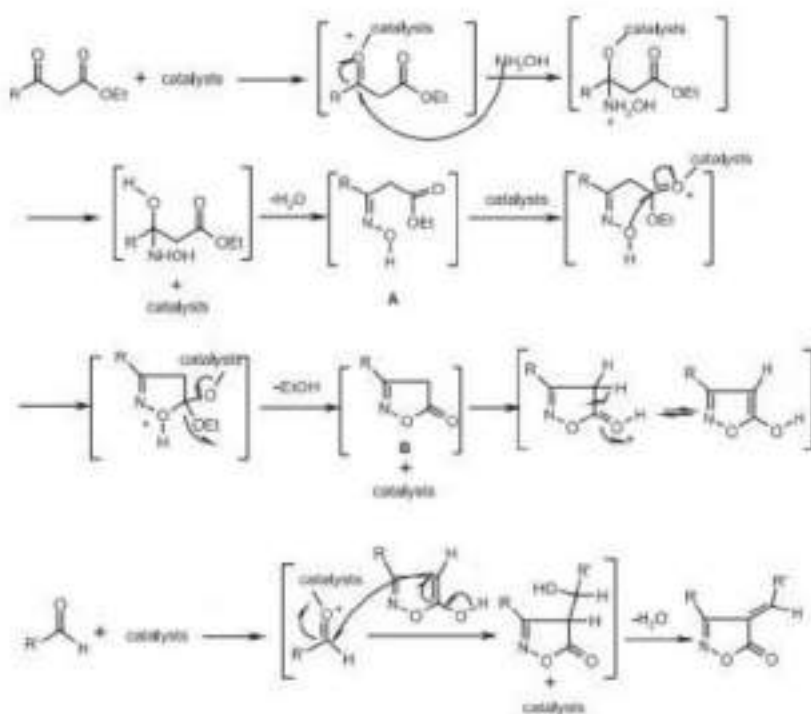


Рис. 30. Механізм MCR синтезу 5-ізоксазолонів **36**.

Ацетооцтовий ефір чм бензоїлооцтовий ефір спочатку активували в присутності каталізаторів. Реакція між цим проміжним продуктом і гідроксиламіном утворила оксим, активація якого каталізатором приводить до циклізації.

4. Цеоліти, як каркас в металокаталізі

Перехідні метали та їх сполуки здавна використовують, як каталізатори багатьох хімічних процесів. Використання чистих металів, особливо тих що мають високу вартість, не завжди виправдовує себе з економічної точки зору. Тому часто метали (сполуки металів), що мають каталітичні властивості, закріплюють на носіях (матрицях).

Як носії металокаталізаторів, добре зарекомендували себе цеоліти різних типів. Крім того, цеоліти і самі можуть виступати каталізаторами у багатьох хімічних процесах, а введення металів у структуру (чи на поверхню) цеолітів часто посилює каталітичну дію [46].

Синтези за допомогою реакцій «zeo-click», тобто органічний синтез, заснований на каталізі цеолітами, легованими металами, поєднуючи найкраще з гомогенних і гетерогенних каталізів. Такі гетерогенні каталізатори є простим у виготовленні, легким у використанні та придатним для переробки. Такі каталізатори можуть бути застосовані до багатьох типів реакцій для одержання різних гетероциклів шляхом регіо- та стереоселективного приєднання невеликих за розміром структурних одиниць [47]. Такі властивості каталізаторів відповідають більшості критеріїв зеленої хімії; вони також близькі до хімічної «філософії», представленої Шарплессом у 2001 році під назвою «хімія кліків» [47].

Синтез 1,4-дигідропіридинів **37**, які мають біологічну та фармакологічну активність можна провести по багатокомпонентній реакції Ганча [46]. Для даного процесу розроблено велику кількість каталізаторів [46]. У роботі [46] досліджено каталізатор **Zr-ZSM-5** для реалізації реакції Ганча (рис. 31)

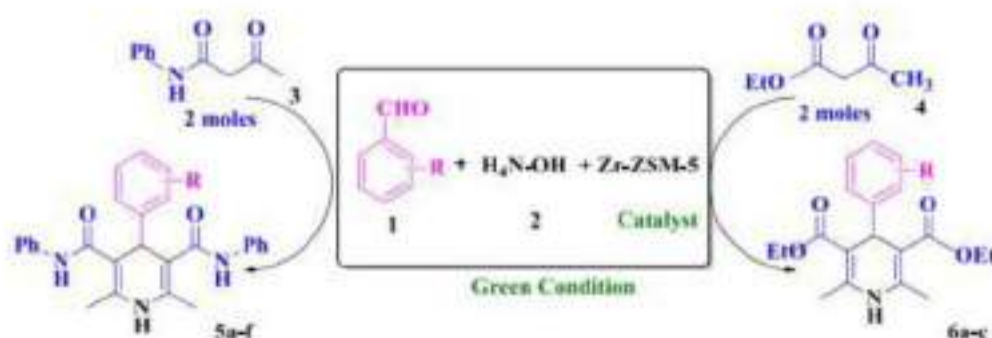


Рис. 31. Механізм **MCR** синтезу Ганча для 1,4-дигідропіридинів **37**.

Проведена оптимізація умов реакції Ганча (ацетоацетанілід/етилацетоацетату з ароматичними альдегідами та гідроксидом амонію або ацетатом амонію (молярне співвідношення: 2:1:1,5)), показала найкращий вихід цільового продукту **37** при використанні **Zr-ZSM-5** в розчиннику етанол/вода при та 40°C (рис. 31). За таких умов вихід цільового продукту **37** складає 94%, а час реакції є коротким. Каталізатор **Zr-ZSM-5** дає набагато кращі результати, ніж окремо аналогічні кількості **ZrO(NO₃)₂** та цеоліт **ZSM-5**, для яких виходи складають <1% та 40% відповідно. Відновлений каталізатор **Zr-ZSM-5** демонструє однакову ефективність навіть після чотирьох-п'яти циклів.

Утворення дигідропіридинів **37** по реакції Ганча з різних субстратів відбувається з виходами 93-97% та часом реакції 25-35 хв, а при проведенні реакції в умовах мікрохвильового випромінювання час реакції скорочується у 4-9 разів [46].

Автори пропонують 2 механізми процесу (рис. 32). По першому механізму каталізована реакція протікає через карбонільну сполуку, яку атакує енамін, утворений гідроксидом амонію, з подальшим додаванням за Мішеlem ацетоацетанілід. Другий механізм можна пояснити утворенням перехідного стану типу діаміну в міжкламелярному просторі каталізатору, якому сприяє його високоефективний кислотно-основний біфункціональний характер поверхні, здатний керувати реакцією Ганча карбонільних сполук.

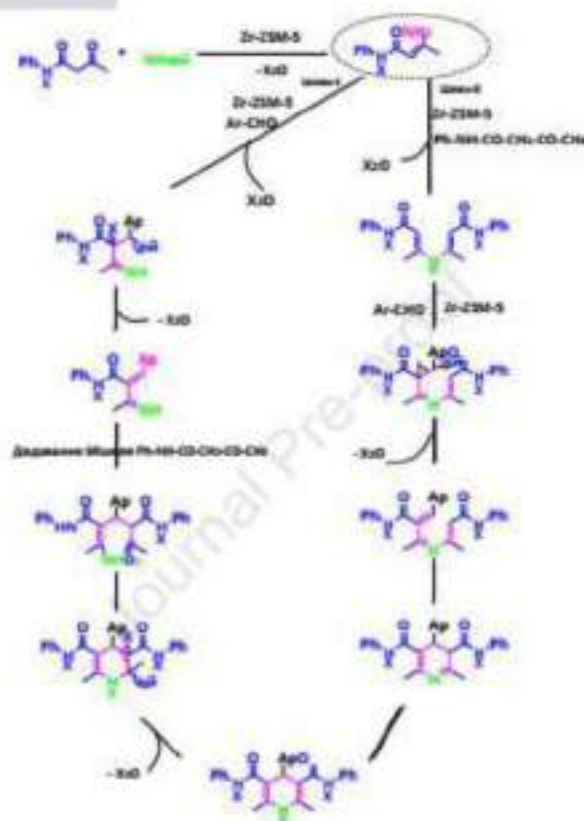


Рис. 32. Механізм **MCR** синтезу Ганча для 1,4-дигідропіридинів **37**.

Реакція полегшується, щоб отримати високі виходи продукту завдяки кислотно-основним центрам Льюїса, пов'язаним із **Zr-ZSM-5**. Автори [47] також запропонували аналогічний тип механізму для реакції Ганча на катализаторі на основі гідротальциту.

Піридини і піколіни широко використовують для синтезу фармацевтичних препаратів, пестицидів, тощо [48] Як катализатор у процесі синтезу цих речовин часто використовують цеоліти, а саме **ZSM-5** або його модифіковані металами форми [49].

У роботі [49] досліджено реакції конденсації альдегід-аміак з утворенням піридину і піколінів на катализаторі **HZSM-5** модифікованому кобальтом методом іонного обміну (**As**) та методом просочування (**Bs** - $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ та **Cs** – $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$). Всі модифіковані катализатори дають вищі виходи, ніж вихідний **HZSM-5**. Максимальний вихід бажаних продуктів (піридин, 2-піколін, 3-піколін) складає 67.9% а

каталізатори з однаковим вмістом кобальту по конверсії можна розташувати у ряд: $Cs > As > Bs$. Зразки Cs демонструють вищий вихід, на думку авторів, за рахунок перерозподілу кислотних центрів, що посилює перетворення реагентів. Іншим фактором є очевидна селективність форми до піридину та піколіну. Селективність важких продуктів поступово знижувалася від 11.5 до 3.0%, тоді як селективність піридину та піколінів зростала зі збільшенням вмісту Co , що пояснюється ефектом звуження пор та вибіркоким обмеженням утворення великих молекул під час реакції.

Одним з основних недоліків є зниження ефективності каталізатора при повторному використанні, що пов'язують з такими факторами: утворення коксу, зміна кислотності, термічне деалюмінівання, тощо [48].

Автори [48] показали підвищення загального виходу піридину та 3-піколіну від 61% до 83% після виконання кількох циклів реакції-регенерації каталізатора **Reg-ZnO/HZSM-5-At-acid** відносно початкового каталізатора у реакції конденсації діетилацеталю акролеїну та аміаку в реакторі з нерухомим шаром. Каталізатор регенерували в потоці повітря ($33.3 \sim 66.6$ мл / (хв $\times$ г)) і води ($1.3 \sim 2.0$ мл / (год $\times$ г)) з нагріванням від кімнатної температури до $450 \sim 500$ °C при лінійній швидкості нагрівання 10 °C /хв, і витримці при цій температурі протягом $2 \sim 10$ год. На думку авторів, більша мезопористість і нижча кислотність призводить до більшого загального виходу піридину та 3-піколіну відносно каталізатора **Reg-ZnO/HZSM-5-At-acid**, а основним фактором що призводить до зниження ефективності каталізатора є утворення коксу.

Однією з перших досліджених клік реакцій була *Cu-catalyzed* реакція Meldal–Sharpless [47] циклоприєднання Гюйсгена [47] між органічними азидами та кінцевими алкінами. З того часу почалося застосування таких каталізаторів у різних процесах [47] (рис. 33)

Автори [47] досліджували каскадні реакції отримання органічного азида з циклоприєднанням за одну операцію, каталізовану цеолітом, у безпечних розчинниках (вода) які найкраще каталізуються **Cu-USY**. Каскадні реакції з наночастинками **Cu** описані також у [47]



Рис. 33. Клік-реакція синтезу азолів на **Cu^I**-цеолітах.

Органічні азида зазвичай отримують з відповідних галогенідів або сульфонатів шляхом нуклеофільного заміщення азидом натрію. Як відомо нуклеофільне заміщення може бути прискорене в присутності різних солей, які є кислотами Льюїса по відношенню до вихідної групи у [47]. **Cu^I**-цеоліти, отже, можуть відігравати подвійну роль, допомагаючи на першому етапі нуклеофільного заміщення та каталізуючи другий етап циклоприєднання (рис. 34).

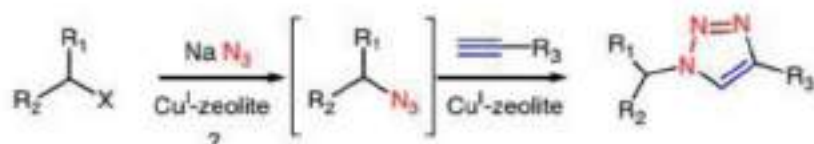


Рис. 34. Синтез 1,2,4-триазолів **38** на **Cu^I**-цеолітах.

Оптимізація параметрів процесу Cu^I -цеолітокаталізований однореакторний синтез триазолів **38** із галогенідів та алкінів (бензилбромід і фенілацетилен) показали, що реакція у аполярних або слабополярних розчинниках не протікає незалежно від температури. Зі збільшенням полярності вихід цільових продуктів **38** зростає, а вода виявилася найкращим розчинником. На каталізаторі при 90°C за 15 хв досягається конверсія у 98%.

Показники реакції відповідають співвідношенню Грюнвальда–Вінштейна [47], що вказує на S_N механізм. Крім того, чим вище іонізуюча здатність розчинника [47], тим вище ефективність каскадної реакції, що свідчить про $\text{S}_\text{N}1$ тип механізму для першої стадії.

За тих самих умов інші цеоліти були набагато менш ефективними (Cu^I -ZSM5), що підкреслили вплив внутрішньої структури цеоліту та співвідношення Si/Al на каталітичну активність.

При чотирикратному використанні Cu-USY ефективність каталізатора знижується не більше 5%. Інші триазоли, які одержували з використанням інших реагентів, одержані з хорошими або відмінними виходами аж до 98%. Винятки складають реакції у яких реагенти погано розчинні у воді, але цей аспект можна частково виправити додаванням етанолу, як співрозчинника [47].

Автори [50] дослідили процес каталітичного синтезу триоксану **39** (TOX) на модифікованих формах цеоліту ZSM-5, а саме вплив кислотності на селективність TOX. ZSM-5 модифікований галієм (Ga-MFI) має кращий вплив на селективність TOX порівняно з модифікованими алюмінієм. Зі збільшенням вмісту галію у каталізаторі, селективність зростає. Це пов'язано зі зміною співвідношення щільності кислотних центрів Бренстеда та Льюїса (співвідношення B/L). Селективність утворення TOX зростає пропорційно співвідношенню B/L . Каталізатор [Ga]-MFI-50 продемонстрував найкращу каталітичну ефективність серед досліджуваних [50] каталізаторів із селективністю 97,79% щодо TOX.

5. Цеоліти в процесах функціоналізації гетероциклів

Гібридні структури, що містять орґано-неорґанічні пористі матеріали, представляють великий інтерес як гетерогенні та придатні для переробки каталізатори для зеленого синтезу. Орґанічно-неорґанічний гібридний матеріал (цеоліт **HY@DETA**), одержаний шляхом функціоналізації поверхні цеоліту **HY**. Одержаний каталізатор проявляє каталітичну активність в однореакторному трикомпонентному синтезі 3-аміно-1-арил-5,10-діоксо-1H-піразоло[1,2-b]фталазин-2- карбонітрилу і деякі похідні біс-фталазин-діону в екологічно чистих умовах (рис. 35). Продукти були синтезовані з чудовим виходом протягом короткого часу реакції. Використання цеоліту **HY@DETA**, як каталізатора дозволяє уникнути використання шкідливих каталізаторів, токсичних розчинників та жорстких умов реакції. Протягом п'яти реакційних циклів каталізатор майже не втрачає каталітичної активності [51].



Рис. 35. Синтез 3-аміно-1-арил-5,10-діоксо-1H-піразоло[1,2-b]фталазин-2- карбонітрилу.

Одержаний функціоналізацією сульфогоною кислотою кислотного цеоліту **HY** каталізатор має мікрomezоструктуру без упорядкування в мезофазі. Синтез кумаринів по реакції *Пехмана* на мікрomezопористому **HY-N-SA** та перетворення амінів у формаміди в умовах відсутності розчинників показує є короткий час реакції, високий вихід, хорошу чистоту продуктів, м'які умови проведення синтезу та легку обробку каталізатора для відновлення у порівнянні з **NaY-N-SA** і **MCM-N-SA** і чистим пористим матеріалом **NaY** і **MCM-41** [52].

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. De Coen, L. M.; Heugebaert, T. S. A. ; García, D.; Stevens, C. V. Synthetic Entries to and Biological Activity of Pyrrolopyrimidines *Chemical Reviews*. 2016, 116 (1), 80-139. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00483>
2. Fizer M.M, Slivka M.V. Synthesis of [1, 2, 4] triazolo[1, 5-a]pyrimidine (microreview). *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 2016, 52 (3), 155-157. <https://doi.org/10.1007/s10593-016-1851-5>
3. Slivka, M.; Onysko, M. The use of electrophilic cyclization for the preparation of condensed heterocycles. *Synthesis Germany*, 2021, **53**(19), 3497-3512. <https://doi.org/10.1055/s-0040-1706036>
4. Stępień, M.; Gońka, E.; Żyła, M.; Sprutta, N. Heterocyclic Nanographenes and Other Polycyclic Heteroaromatic Compounds: Synthetic Routes, Properties, and Applications. *Chem. Rev.* 2016, **117**(4), 3479-3716. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00076>
5. Xuan, J.; Studer, A. Radical cascade cyclization of 1,n-enynes and diynes for the synthesis of carbocycles and heterocycles. *Chem. Soc. Rev.*, 2017, **46**, 4329-4346. <https://doi.org/10.1039/C6CS00912C>
6. Mamane V. Cascade reactions involving aromatic N-heterocycles: CN bond formation as key-step towards the synthesis of N-fused polycyclic heterocycles. *Curr Org Chem.* 2017; **21**(15), 1342–1392. <https://doi.org/10.2174/1385272820666160606155222>
7. Korol N.I., Slivka M.V. Recent progress in the synthesis of thiazolo[3,2-b][1,2,4]triazoles (microreview). *Chem. Heterocycl. Comp.* 2017, **53**(8), 852–854. <https://doi.org/10.1007/s10593-017-2136-3>

8. Oukoloff K.; Lucero B.; Francisco K. R.; Brunden K. R.; Ballatore C. 1,2,4-Triazolo[1,5-a]pyrimidines in drug design. *J. Med. Chem.* 2019, **165**, 332-346. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2019.01.027>
9. Passador K, Thorimbert S, Botuha C. "Heteroaromatic Rings of the Future": Exploration of Unconquered Chemical Space. *Synthesis*. 2019, **51**(02), 384-98. <https://doi.org/10.1055/s-0037-1611279>
10. Slivka M. V.; Fizer M. M.; Korol N. I. Three Heterocyclic Rings Fused (5-6-6) *Comprehensive Heterocyclic Chemistry IV*. 2022, **12**, 527-568. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.14921-2>
11. Machado I. V., Dos Santos J. R., Januario M. A., Corrêa A. G. Greener organic synthetic methods: Sonochemistry and heterogeneous catalysis promoted multicomponent reactions. *Ultrasonics sonochemistry*. 2021, **78**, 105704. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2021.105704>
12. Nishanth Rao R., Jena S., Mukherjee M., Maiti B., Chanda, K. Green synthesis of biologically active heterocycles of medicinal importance: A review. *Environmental Chemistry Letters*. 2021, **19**, 3315-3358
13. Slivka M. V., Korol N. I. Condensed pyridopyrimidines and pyridopyrazines containing a bridgehead nitrogen atom: synthesis, chemical properties and biological activity. *Current Organic Chemistry*. 2021, **25**(12), 1429-1440. <https://doi.org/10.2174/1385272825666210525154330>
14. Ma Y. T., Liu M. C., Zhou Y. B., Wu H. Y. Synthesis of organoselenium compounds with elemental selenium. *Advanced Synthesis & Catalysis*. 2021, **363**(24), 5386-5406. <https://doi.org/10.1002/adsc.202101227>

15. Slivka M., Korol N. Synthesis of mononuclear heterocycles via electrophilic cyclization. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*. 2022, **153**(1), 1-8. <https://doi.org/10.1007/s00706-021-02869-6>
16. Wang Z., Zhao B., Liu Y., Wan, J. P.. Recent advances in reactions using enaminone in water or aqueous medium. *Advanced Synthesis & Catalysis*. 2022, **364**(9), 1508-1521. <https://doi.org/10.1002/adsc.202200144>
17. Saranya S., Radhika S., Afsina Abdulla C. M., Anilkumar G. Ultrasound irradiation in heterocycle synthesis: An overview. *Journal of Heterocyclic Chemistry*. 2021, **58**(8), 1570-1580. <https://doi.org/10.1002/jhet.4261>. 6.1
18. Pagadala R., Kasi V., Shabalala N. G., Jonnalagadda S. B. 2022. Ultrasound-assisted multicomponent synthesis of heterocycles in water—A review. *Arabian Journal of Chemistry*. 2022, **15**(1), 103544. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103544>
19. Lima C. G., Moreira N. M., Paixao M. W., Correa A. G. Heterogenous green catalysis: Application of zeolites on multicomponent reactions. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*. 2019, **15**, 7-12. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2018.07.006>
20. Xu H., Zhu J., Zhu L., Zhou E., Shen C. Advances in the synthesis of ferrierite zeolite. *Molecules*. 2020, **25**(16), 3722. <https://doi.org/10.3390/molecules25163722>
21. Shi D., Yu X., Fan W., Wee V., Zhao D.. Polycrystalline zeolite and metal-organic framework membranes for molecular separations. *Coordination Chemistry Reviews*. 2021, **437**, 213794. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.213794>
22. Narayanan S., Tamizhdurai P., Mangesh V. L., Ragupathi C., Ramesh A Recent advances in the synthesis and applications of mordenite

- zeolite–review. *RSC advances*. 2021, **1**(1), 250-267.
<https://doi.org/10.1039/D0RA09434J>
23. Collins F., Rozhkovskaya A., Outram J. G., Millar G. J. A critical review of waste resources, synthesis, and applications for Zeolite LTA. *Microporous and mesoporous Materials*. 2020, **291**, 109667.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109667>
24. Verdoliva V., Saviano M., De Luca S. Zeolites as acid/basic solid catalysts: recent synthetic developments. *Catalysts*. 2019, **9**(3), 248.
<https://doi.org/10.3390/catal9030248>
25. Yongkang Sun; Yong Wang ; Fusheng Huang; Tingting Wang; Yong Guo; Jiangbing Li; Yongsheng Li; Bin Dai. 1,10-Phenanthroline complexes derived N-doped Pd nanoparticle encapsulated in TS-1 zeolite for acetylene dialkoxycarbonylation. *Molecular Catalysis*, 2025. 584(9), 115255. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2025.115255>
26. Golunski S. E., Jackson D. Heterogeneous conversion of acyclic compounds to pyridine bases-a review. *Applied catalysis*. 1986, **23**(1), 1-14. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)81447-5](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)81447-5)
27. Li M. Y., Liu J., Gao R., Lin D. Y., Wang F., Zhang J. Design and synthesis of zeolitic tetrazolate-imidazolate frameworks. *Materials Today Advances*. 2021, **10**, 100145.
<https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2021.100145>
28. Burange A. S., Gadam K. G., Tugaonkar P. S., Thakur S. D., Soni R. K., Khan R. R., Gopinath, C. S. Green synthesis of xanthene and acridine-based heterocycles of pharmaceutical importance: a review. . *Environ Chem Let*. 2021, **19**(4), 3283–3314.
<https://doi.org/10.1007/s10311-021-01223-w>
29. Arlan F. M., Marjani A. P., Javahershenas R., Khalafy J. Recent developments in the synthesis of polysubstituted pyridines via

- multicomponent reactions using nanocatalysts. *New Journal of Chemistry*. 2021, **45**(28), 12328-12345. <https://doi.org/10.1039/D1NJ01801A>
30. Sreekumar R., Rugmini P., Padmakumar R. Zeolite: An efficient catalyst for the synthesis of various heterocyclic compounds. *Tetrahedron letters*. 1997, **38**(18), 3179-3182. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(97\)00606-0](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(97)00606-0)
31. Karthik M., Palanichamy M., Murugesan, V. A mild, eco-friendly and efficient zeolite catalyzed synthesis of vibrindole A and bis (indolyl) methanes. *Studies in Surface Science and Catalysis*. 2005, **156**, 873-878. Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(05\)80299-X](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(05)80299-X)
32. Heravi M. M., Tajbakhsh M., Ahmadi A. N., Mohajerani B. Zeolites. Efficient and eco-friendly catalysts for the synthesis of benzimidazoles. *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly*. 2006, **137**, 175-179. <https://doi.org/10.1007/s00706-005-0407-7>
33. Neja, R., Mahjoub M. A., Hekmatian Z., Javidi M. A., Babashah S.. Zeolite-catalyzed synthesis of pyrazolo [1, 2-a][1, 2, 4] triazole-1, 3-dione derivatives as anti-breast cancer agents. *Journal of the Iranian Chemical Society*. 2018, **15**, 1133-1143. <https://doi.org/10.1007/s13738-018-1310-6>
34. Farghaly T. A., Hassaneen H. M. H-ferrierite zeolite: As an effective and reusable heterogeneous catalyst for synthesis of 1, 5-benzothiazepine under solvent free condition and 1, 3-dipolar cycloaddition in water. *Arabian Journal of Chemistry*. 2017, **10**, S3255-S3262.. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.12.024>
35. Alponi L. H., Picinini M., Urquieta-Gonzalez E. A., Correa A. G. USY-zeolite catalyzed synthesis of 1, 4-dihydropyridines under microwave irradiation: Structure and recycling of the catalyst. *Journal*

- of Molecular Structure. 2021, 1227, 129430.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129430>
36. Nikpassand M, Mamaghani M, Tabatabaeian K. An efficient one-pot three-component synthesis of fused 1, 4-dihydropyridines using HY-zeolite. *Molecules*. 2009, 14(4), 1468-1474.
<https://doi.org/10.3390/molecules14041468> \
37. Henry C. Size effects on structure and morphology of free or supported nanoparticles. In *Nanomaterials and nanochemistr*. 2008, p. 3-34. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
https://doi.org/10.1007/978-3-540-72993-8_1
38. Ahmadi N., Sayyed-Alangi S. Z., Varasteh-Moradi A. Cu@KF/Clinoptilolite Nanoparticles Promoted Green Synthesis of Pyrimidine Derivatives: Study of Antioxidant Activity. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 2021, 42(7), 4019–4033.
<https://doi.org/10.1080/10406638.2021.1912124>
39. Choudhury P., Chattopadhyay S., De G., Basu B. Ni-rGO-zeolite nanocomposite: an efficient heterogeneous catalyst for one-pot synthesis of triazoles in water. *Materials Advances*. 2021, 2(9), 3042-3050.
<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2021/ma/d1ma00143d>
40. Khakzad Siuki M. M., Bakavoli M., Eshghi H. Cu nanoparticles immobilized on modified magnetic zeolite for the synthesis of 1, 2, 3-triazoles under ultrasonic conditions. *Applied Organometallic Chemistry*. 2019, 33(4), e4774. <https://doi.org/10.1002/aoc.4774>
41. Kalhor M., Zarnegar, Z. 1-Methylimidazolium ionic liquid supported on Ni@ zeolite-Y: fabrication and performance as a novel multi-functional nanocatalyst for one-pot synthesis of 2-aminothiazoles and

- 2-aryl benzimidazoles. *Research on Chemical Intermediates*. 2021, 48, 519–540. <https://doi.org/10.1007/s11164-021-04630-4>
42. Kalhor M., Samiei S., Mirshokraie S.A. MnO₂@Zeolite-Y Nanoporous: Preparation and Application as a High Efficient Catalyst for Multi-Component Synthesis of 4-Arylidene-Isoxazolidinones. *Silicon*. 2021, 13, 201–210. <https://doi.org/10.1007/s12633-020-00413-5>
43. Kalhor M., Banibairami, S. Design of a new multi-functional catalytic system Ni/SO₃H@ zeolite-Y or three-component synthesis of N-benzo-imidazo-or-thiazole-1, 3-thiazolidinones. *RSC advances*. 2020, 10(68), 41410-41423. <https://doi.org/10.1039/d0ra08237f>
44. Kalhor M., Zarnegar Z., Janghorban F., Mirshokraei S. A. Fe₃O₄@zeolite-SO₃H as a magnetically bifunctional and retrievable nanocatalyst for green synthesis of perimidines. *Research on Chemical Intermediates*. 2020, 46(1), 821-836. <https://doi.org/10.1007/s11164-019-03992-0>
45. Fozooni S., Hosseinzadeh N. G., Hamidian H., Akhgar M. R. Nano Fe₂O₃, clinoptilolite and H₃PW₁₂O₄₀ as efficient catalysts for solvent-free synthesis of 5 (4H)-isoxazolone under microwave irradiation conditions. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 2013, 24, 1649-1655. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20130211>
46. Kusampally U., Dhachapally N., Kola R., Kamatala C. R. Zeolite anchored Zr-ZSM-5 as an eco-friendly, green, and reusable catalyst in Hantzsch synthesis of dihydropyridine derivatives. *Materials Chemistry and Physics*. 2020, 242, 122497. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122497>
47. Bénéteau V., Olmos A., Boningari T., Sommer J., Pale P. Zeo-click synthesis: CuI-zeolite-catalyzed one-pot two-step synthesis of

- triazoles from halides and related compounds. *Tetrahedron Letters*. 2010, 51(28), 3673-3677. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2010.05.036>
48. Luo C. W., Feng X. Y., Liu W., Lia X. Y., Chao Z. S. Deactivation and regeneration on the ZSM-5-based catalyst for the synthesis of pyridine and 3-picoline. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2016, 235, 261-269. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.03.008>
 49. Liu Y., Yang H., Jin F., Zhang Y., Li Y. Synthesis of pyridine and picolines over Co-modified HZSM-5 catalyst. *Chemical Engineering Journal*. 2008, 136(2-3), 282-287. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.03.073>
 50. Wu W., Lei Q., Liang L., Wei R., Chen H. Synthesis of trioxane catalyzed by [Ga]-MFI zeolites. *Journal of Porous Materials*. 2023, 30(1), 247-258. <https://doi.org/10.1007/s10934-022-01340-z>
 51. Hamidinasab M., Ghasemi M., Bodaghifard M. A. Zeolite-based hybrid material as an efficient promoter in the green synthesis of mono/bis-phthalazinones. *Synthetic Communications*. 2021, 51(22), 3435-3448. <https://doi.org/10.1080/00397911.2021.1975750>
 52. Zendehdel M., Tavakoli F. Functionalizing HY zeolite with sulfonic acid, a micro-meso structure reusable catalyst for organic transformations. *Journal of the Iranian Chemical Society*. 2022, 19(4), 1095-1107. <https://doi.org/10.1007/s13738-021-02372-z>

Наукове видання

***ChemHub – потужний науковий та освітній
українсько-вишеградський інструмент
для розвитку зелених підходів***

Колективна монографія

Електронне видання

Програмне забезпечення для читання файлів PDF
Обсяг даних: 7.29 Мб

Видавець і виготовлювач ТДВ «Патент»
88006 м. Ужгород, вул. Карпінської України, 101
Тел.: (0312) 64-70-03
e-mail: upatent@gmail.com

Свідчення суб'єкта видавничої справи
ДК № 4078 від 31 травня 2011 р.