

Eurasian Journal of Biological and Chemical Sciences



Journal homepage: www.dergipark.org.tr/ejbcsc

Perilen Bazlı Serin Pigmentlerin Moleküler Dinamik Simülasyonu ve NIR Bölgesinin Yansımada Yapısal Özelliklerin İncelenmesi

Güray Kılınççeker^{1*} , Farhad Zarifi¹ 

¹Çukurova Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü 01330 Balcalı, Sarıçam, Adana, Türkiye

*Corresponding author : gkilinc@cu.edu.tr
Orcid No: <https://orcid.org/0000-0003-3030-4518>

Received : 03/07/2022
Accepted : 09/08/2022

Özet: Güneş ışığının etkisini azaltan özel boyalarda kullanılan serin pigmentler genellikle perilenler yardımıyla üretilir. Beyaz boyalar güneş ışığını geniş bir yelpazede yansıtırken, siyah ve diğer koyu renkler geniş bir spektrumu absorbe ettikleri için uygulandıkları malzemelerin ısınmasına etki ederler. “Serin pigmentler” (boyalar) olarak adlandırılan moleküller, koyu renkli olmalarına rağmen güneş ışınlarının NIR bölgesinde çok düşük absorpsiyon göstermeleri nedeniyle ilgi görmektedir. Bu çalışmada, 12 farklı perilen bazlı pigment kuantum hesaplamaları ile analiz edilmiş, yansımaları ve özellikleri arasındaki korelasyonlar incelenmiştir. Hesaplamalarda Hartree-Fock hesaplama yöntemi ve 3-21G temel seti kullanılarak Gaussian 9 Revision D.01 de yapılmıştır. Yardımcı ara yüzey yazılımı olarak Gaussview 5.0.8 kullanılmıştır. Sentezlenen perilenlerin karakterizasyonu FT-IR, NMR, XRD ile yapılmış ve daha önceki çalışmalarda yayınlanmıştır. Simülasyondan elde edilen entalpi, HOMO.LUMO aralığı, simetri ve dipol momentleri karşılaştırılmış ve sonuç olarak NIR yansımalarının pigmentlerin dipol momentleri ile ilişkili olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Serin boyalar, Perilen, Simülasyon, kuantum kimya

Molecular dynamics simulation of perylene-based cool pigments and investigation of structural properties in the reflection of the NIR region

Abstract: Cool pigments used in special paints that reduce the effect of sunlight are generally produced with the help of perylenes. While white paints reflect a wide range of sunlight, black and other dark colors absorb a wide spectrum, so they have an effect on the heating of the materials they are applied to. Molecules called “cool pigments” (dyes) are of interest because they exhibit very low absorption in the NIR region of the sun's rays, although they are dark in color. In this study, 12 different perylene-based pigments were analyzed with quantum calculations and the correlations of their reflections and properties were examined. Hartree-Fock method and 3-21G basis set were applied in the calculations and Gaussian 9 Revision D.01 and Gaussview 5.0.8 were used as interface. The characterization of the synthesized perylenes has been done with Ft-IR, NMR, XRD and has been published in previous studies. The enthalpy, HOMO.LUMO gap, symmetry and dipole moments obtained from the simulation were compared and as a result it was determined that the NIR reflection was related to the dipole moments of the pigments.

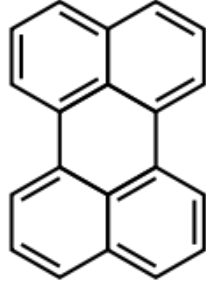
Keywords: Cool dyes, Perylene, Simulation, Computational chemistry

© EJBCS. All rights reserved.

1. Giriş

Perilen, yaklaşık bir asır önce tanımlanmış kahverengi bir katıdır ve türevleri küp boya olarak kullanılmıştır. Perilen şekil 1'deki kimyasal yapıya sahiptir. Görüldüğü gibi bu madde, tüm karbon atomlarının sp^2 formunda olduğu ve bunun sonucunda tüm molekülün bir düzlem şeklinde yatay olduğu polisiklik aromatik bir bileşiktir. Bu madde ısıya karşı çok yüksek bir stabilizasyona sahiptir ve aynı zamanda

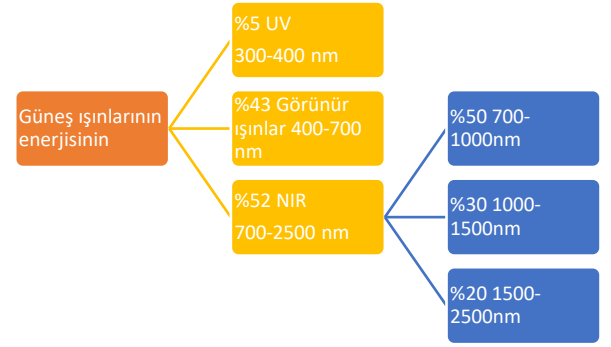
çevresel ve ışık stabilitesi de yüksektir. Bu maddenin türevleri de farklı tonlar oluşturabilir. Perilen diimidlerin tonları kırmızı ve şarap kırmızısıyla başlar ve mor, kahverengi ve siyah ile biter. Perilen pigmentleri, kimyasal inertlikleri ve yüksek stabiliteleri nedeniyle düşük toksisiteye sahiptir ve insanlara ve çevreye zarar vermeyen (veya çok az zararı olan) toksik olmayan maddeler olarak bilinirler (Kaur ve ark. 2012; Mazhar ve ark. 2016; Mazhar ve ark. 2017; Meymand ve ark. 2019; Mazhar ve ark. 2020).



Şekil 1. Perilenin moleküler yapısı

Perilen türevleri otomotiv boya ve elyaf boyama endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmasına rağmen, sadece bu endüstrilere sınırlı değildir. Perilen, son zamanlarda, henüz ticarileştirilmemiş olmasına rağmen, güneş pillerinde itme-çekme ve nispeten verimli yapılar oluşturma potansiyelini gösteren pigmentler olarak Boyaya Duyarlı Güneş Pili (DSSC'ler) kullanılmıştır. Pigmente duyarlı güneş pillerinde önemli performans gösteren pigmentler, itme-çekme yapısına sahiptir. Bu pigmentlerin molekülün bir tarafında bir elektron verici grubu ve diğer tarafında bir elektron çekici grubu vardır. Bu yapı, molekülün boşluk bandını azaltmakla birlikte, perilen boyalarının elektronlarını daha iyi verimle TiO₂ nanoparçacıklarına aktarmalarına neden olur. Böyle bir yapı, molekülün LUMO kısmının anhidrit elektron çekici grubuna yakın yerleştirilmesine neden olarak titanyum okside daha iyi aktarımı sağlar (Titanyum oksit nanoparçacıklarına pigment bağlanması anhidrit grubu tarafından yapılır)(Mazhar ve ark. 2016; Martini ve ark. 2020; Minei ve ark. 2020; Ferasat ve ark. 2021).

Serin boyalar, alt tabakalarının güneşte daha soğuk kalmasını sağlayan renkleri ifade eder. Güneş radyasyonu, ultraviyole (UV), görünür ışık ve yakın kızıl ötesi (NIR) oluşmaktadır ki insan gözünün yalnızca görünen kısmını algılayabilir. Nesnelere bu görünür ışığın bir kısmını emdiğinde, içlerinde renk belirir. UV ve NIR dalgalarının absorpsiyon veya yansıma miktarının malzemenin rengi üzerinde hiçbir etkisinin olmaması dikkat çekicidir. Başka bir deyişle, malzeme bu dalgaları emse de yansıtırsa da rengi aynı kalır. Bu bölgelerin absorpsiyon ve yansımasındaki fark, yalnızca o madde tarafından emilen enerji miktarında ortaya çıkar. Yani madde bu alanları emerse iç enerji miktarı artar ve ısınır. Ancak bu alanları yansıtırsa, malzeme tarafından emilen enerji miktarı azalır, bu da daha düşük iç enerji ve sıcaklık ile sonuçlanır. Bu nedenle, amaçlanan uygulamaya bağlı olarak, bu parametre maksimum enerjiyi absorbe etme veya minimum düzeyde absorbe etme kabiliyetine sahip renkleri tasarlamak ve sentezlemek ve yararlanmak için kullanılabilir. Güneş ışığı dalgalarının yaydığı enerji miktarı da Şekil 2'ye bölünmüştür(Mazhar ve ark. 2020).



Şekil 2. Güneş spektrumunun bileşenleri ve içerdikleri enerji miktarı

Şekil 2'de gösterildiği gibi, UV ışığı, güneş tarafından yayılan enerjinin küçük bir kısmını oluşturur ve güneş enerjisinin çoğu, görünür ve yakın kızılötesi bölgede bulunur. Belirtilendiği gibi, görünür bölgedeki manipülasyon, malzemenin rengini değiştirir ve sabit bir renk için, malzemenin görünür bölgedeki emdiği enerji miktarı değiştirilemez. Bu nedenle, güneş ışığına maruz kalan bir maddenin emdiği enerji miktarını kontrol etmenin tek yolu, güneşten yayılan enerjinin en fazla olduğu (%52) NIR bölgesindeki emilimini kontrol etmektir. Bir renk, bu alanda en az soğurma (veya en fazla yansıma) miktarına sahipse, güneşten mümkün olan en az miktarda enerjiyi (gölgesine göre) alır ve güneş ışığına maruz kaldığında sıcaklığı en düşüktür ve tersi. Bu alanda çok az emilen (veya bu alanda yüksek oranda yansıtılan) renklere serin renkler denir. Bu renkler güneş ışığına maruz kaldıklarında NIR dalgalarını yansıtarak enerjiyi yayarlar ve sıcaklıklarını düşük tutarlar(Mazhar ve ark. 2016).

Son yıllarda kuantum hesaplama yöntemleri, kimya alanında, çok etkili bir rol göstermiştir. Hesaplamalı kimya, moleküllerin ve malzemelerin yapılarını ve özelliklerini incelemek için kuantum kimyasına dayalı ab initio yaklaşımlar ve deneysel yaklaşımlar dahil olmak üzere bilgisayar modelleme ve simülasyonunun kullanımını tanımlar. Hesaplamalı kimya, moleküllerin ve malzemelerin yapısını ve özelliklerini anlamayı amaçlayan hesaplama tekniklerini tanımlamak için de kullanılır. Bu çalışmada önceden sentezlenmiş 12 farklı perilen bazlı boyar maddenin kuantum hesaplama yöntemi ile simülasyonu yapılmıştır. Bu boyar maddelerin sentezleme ve karakterizasyonu önceki makalelerde yayınlanmıştır(Ju ve ark. 2020; Wiebeler ve ark. 2021).

1. Materyal ve metot

Simülasyon için Gaussian 9 Revision D.01 ve model hazırlaması için GaussView 5.0.8 kullanılmıştır. Tüm moleküller OPT+FREQ işlemine alınarak optimize edilmiştir. Force Constant optimizasyon aşamasında bir kere hesaplanmıştır. Raman spektrumu incelenmemiştir ve dolayısıyla ROA hesabı da yapılmamıştır. Ayrıca VCD'de ele alınmamıştır. Metot olarak Grand State ve yöntem olarak Hartree-Fock tanımlı spin şeklinde yazılıma girilmiştir. Temel set 3-21G seçilmiş olup ama difüzyon ve hibritleşme seçenekleri hesaplamaya dahil edilmemiştir. Molekülün yükü sıfır ve spini singlet olarak tanımlanmıştır. Bilgisayarın hafıza limitinin 1GB' ı ve işlemcisinin 4 çekirdeği hesaplamada kullanılmıştır. Simülasyonların tamamı çözücüsüz olarak ele alınmıştır.

Simülasyonu yapılmış perilen türevlerinin kimyasal yapıları çizelge 1 de verilmiştir.

Tablo 1. Perilen türevlerinin kimyasal yapıları

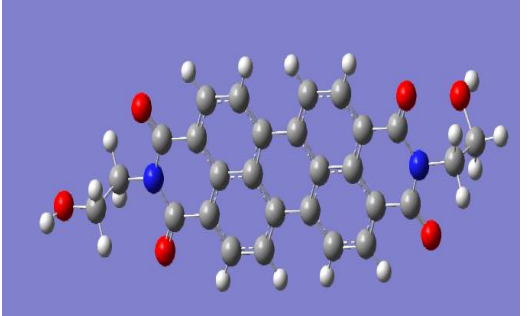
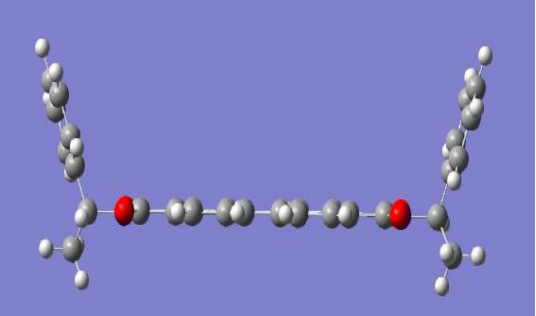
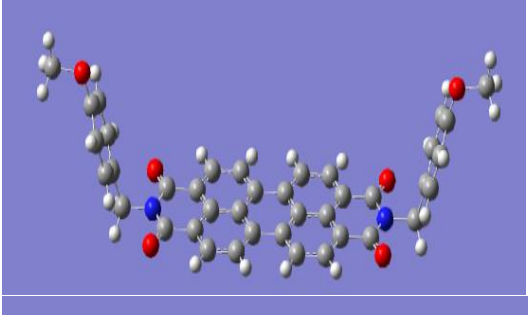
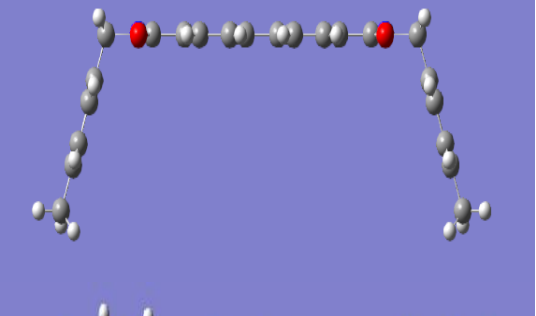
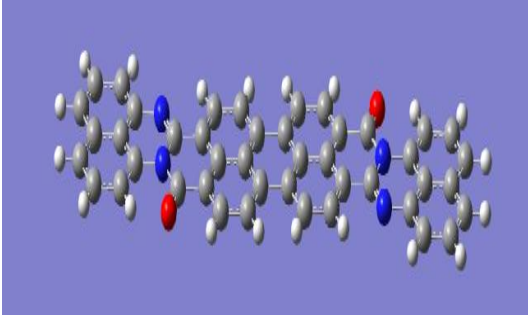
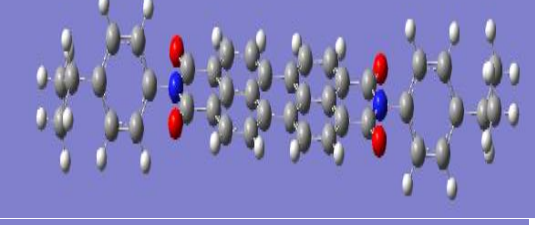
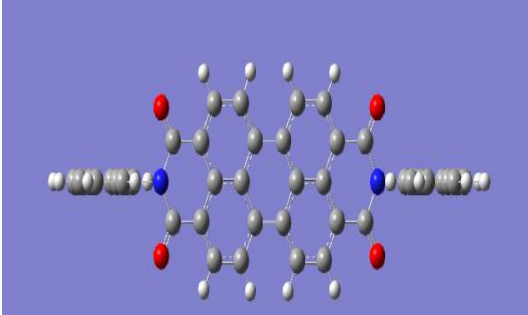
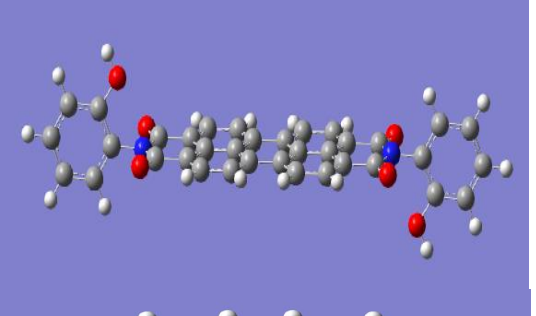
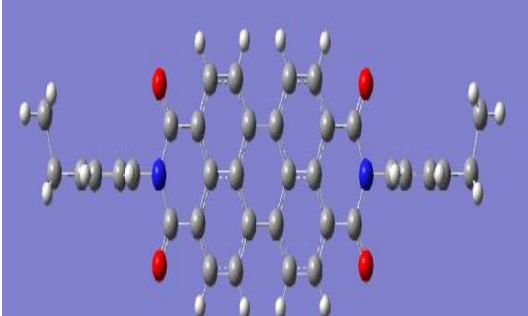
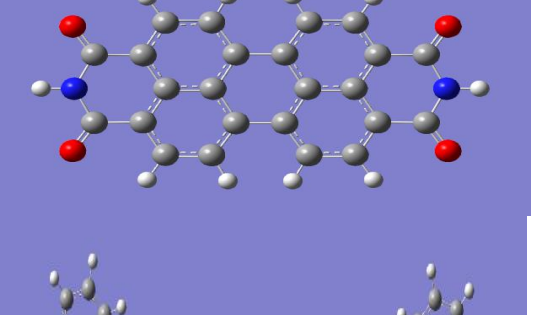
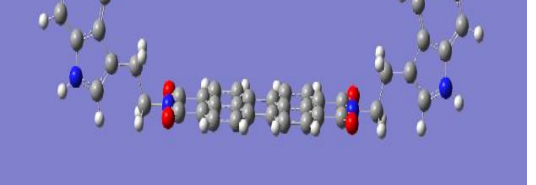
Simge	Kimyasal yapı
P1	
P2	
P3	
P4	
P5	

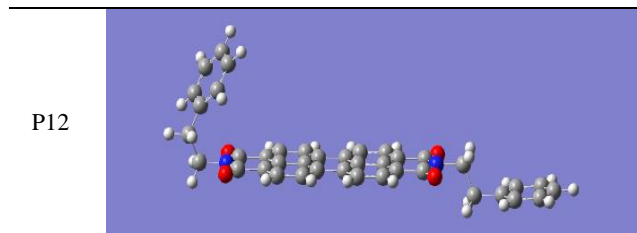
P6	
P7	
P8	
P9	
P10	
P11	
P12	

2. Bulgular ve tartışma

Perilen bazlı pigmentler metot bölümünde söylendiği şekilde optimize edildi. Elde edilen optimize moleküler yapılar çizelge 2 de verilmiştir. Daha kolay gözükme için pigmentler 1'den 12 ye kadar numaralanmışlar.

Tablo 2. Optimize edilmiş pigmentlerin moleküler yapıları
 Simge Optimize edilmiş moleküler yapı

P1		P6	
P2		P7	
P3		P8	
P4		P9	
P5		P10	
		P11	



Modellemenin sonunda elde edilen parametrelerin değeri çizelge 3 de verilmiştir.

Tablo 3. Perilen moleküllerinin kuantum hesaplamasının sonucu

Sim	Entalpi	D.M	HOMO	LUMO	Gap
p1	-1619,437	2,8116	-0,28974	-0,01725	0,27249
p2	-2075,7936	2,1177	-0,29237	-0,0203	0,27207
p3	-2033,495	0,001	-0,25392	-0,01421	0,23971
p4	-2075,254	0,0015	-0,29206	-0,0193	0,27276
p5	-1926,926	0,2106	-0,2898	-0,017	0,2728
p6	-1926,933	0,459	-0,2914	0,0194	0,3108
p7	-1926,946	0,4877	-0,2921	-0,0199	0,2722
p8	-2004,502	0,0009	-0,2898	-0,0169	0,2729
p9	-1920,64356	0,0006	-0,28411	-0,01099	0,27312
p10	-1315,44155	0,001	-0,29595	-0,02312	0,27283
p11	-2186,94010	3,158	-0,2841	-0,01967	0,26443
p12	-1926,94074	0,5273	-0,29095	-0,01861	0,27234

Perilen pigmentlerinin deneysel olarak hesaplanan yakın kızıl ötesi yansıtmaları çizelge 4 de belirlenmektedir.

Tablo 4. Perilen pigmentlerinin NIR yansıtmaları

Pigment	NIR yansıtma yüzdesi
p1	17,67
p2	48,72
p3	32,69
p4	48,18
p5	29,36
p6	55,77
p7	43,13
p8	49,12
p9	27,75
p10	29,53
p11	28,25
p12	50,55

Çizelge 4 de belirlendiği gibi P6, P12, P8, P2, P4 ve P7 en etkili olarak NIR yansıtma özelliğini göstermişler. Önceki yayınlanmış çalışmalarda bu etkinin kristalografı yapısından kaynaklanması açıklanmıştır (Mazhar ve ark. 2016; Mazhar ve ark. 2017). Bu çalışmada kuantum hesaplamaları yöntemini kullanarak simülasyondan elde edilen entalpi, dipol moment, HOMO ve LUMO enerji seviyeleri ve bu seviyeleri arasındaki enerji farkı ele

alınmıştır. Çizelge 3 de gözüktüğü gibi HOMO, LUMO ve enerji seviye farkı çok değildir ve dolayısıyla NIR yansıtmasına etkili bir parametre olmadığı tespit edilmiştir. Ayrıca entalpi farkıyla NIR yansıtma arasında doğrusal korelasyon bulunmamaktadır. Pigmentlerin dipol momentleri ve geometrileri NIR yansıtmasında etkili parametre olarak kabul edilebilirler (Weyer. 2007). Çizelge 3 de gözüktüğü gibi dipol momentin düşük olması pozitif etki sağlayarak, NIR yansıtmasının artışına sebep olmaktadır. P1 ve P11'in dipol momentinin yüksek olması, NIR yansıtmasının düşüşüyle sonuçlanmıştır. Sadece P2 pigmenti 2.1177 Debye dipol momentine sahip olarak %48,72 NIR yansıtmasını gösteriyor. P2 de moleküler geometri sonucu etkilemiş ola bilirligi düşünülmektedir. Başka deyişle moleküler geometri ne kadar düz sayfa şekline yaklaştıkça NIR yansıtması da o kadar düşüyor. P2, P6 ve P7 kayık geometrisi göstermesinden dolayı NIR yansıtma yüzdesi yüksektir.

3. Sonuç

Bu çalışmada 12 ayrı perilen bazlı pigment kuantum hesaplamaları ile simülasyonu yapılmıştır. Yazılımın çıktısı olarak dipol moment, HOMO ve LUMO ve enerji seviyesi farkı, moleküler geometri ve entalpi verileri değerlendirilmiştir. Perilen pigmentlerinin NIR yansıtmasıyla bu parametrelerin korelasyonu olup olmadığı incelenmiştir. Sonuç olarak NIR yansıtması, dipol moment ve moleküler geometriyle daha çok korelasyonda olduğu anlaşılmıştır.

Teşekkür

Çalışmamıza maddi destek sağlayan Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine (Proje No: FDK-2021-14278) teşekkürlerimizi sunuyoruz.

Kaynaklar

- Ferasat E, Golshan M, Salami-Kalajahi M & Roghani-Mamaqani H. 2021. Synthesis and properties of fluorescent coumarin/perylene-3, 4, 9, 10-tetracarboxylic diimide hybrid as cold dye. Mater Res Bull. 144: 111500. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111500>
- Ju L, Li M, Tian L, Xu P & Lu W. 2020. Accelerated discovery of high-efficient N-annulated perylene organic sensitizers for solar cells via machine learning and quantum chemistry. Mater Comm. 101604. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101604>
- Kaur B, Quazi N, Ivanov I & Bhattacharya S. 2012. Near-infrared reflective properties of perylene derivatives. Dyes Pig. 92: 1108-1113. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2011.06.011>
- Martini F, Minei P, Lessi M, Contiero L, Borsacchi S, Ruggeri G, Geppi M, Bellina F & Pucci A. 2020. Structural order and NIR reflective properties of perylene bisimide pigments: Experimental evidences from a combined multi-technique study. Dyes Pig. 179: 108401. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2020.108401>
- Mazhar M, Abdouss M, Gharanjig K & Teimuri-Mofrad R. 2016. Synthesis, characterization and near infra-red properties of perylenebisimide derivatives. Prog Org Coat. 101: 297-304. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.08.018>

- Mazhar M, Abdouss M, Gharanjig K, Teimuri-Mofrad R & Zargaran M. 2017. Effects of isomerism on near infrared properties of perylene bisimide derivatives. *J Coat Tech.* 14: 207-214. <https://doi.org/10.1007/s11998-016-9843-z>
- Mazhar M, Abdouss M, Zarifi F & Zargaran M. 2020. Effectiveness of perylene pigment on the reduction of energy demand of a building. *Pig Resin Tech.* <https://doi.org/10.1108/PRT-08-2019-0076>
- Meymand F M, Mazhar M & Abdouss M. 2019. Investigation of substituent effect on cool activity of perylene bisimide pigments. *J Coatings Tech.* 16: 439-447. <https://doi.org/10.1007/s11998-018-0122-z>
- Minei P, Lessi M, Contiero L, Borsacchi S, Martini F, Ruggeri G, Geppi M, Bellina F & Pucci A. 2020. Boosting the NIR reflective properties of perylene organic coatings with thermoplastic hollow microspheres: Optical and structural properties by a multi-technique approach. *Sol Energ.* 198: 689-695. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.02.017>
- Weyer L (2007). *Practical guide to interpretive near-infrared spectroscopy*, CRC press.
- Wiebeler C, Vollbrecht J, Neuba A, Kitzerow H-S & Schumacher S. 2021. Unraveling the electrochemical and spectroscopic properties of neutral and negatively charged perylene tetraethylesters. *Sci Rep.* 11: 1-11. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-95551-0>