

**T.C.**  
**KAFKAS ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**

**5,12- DİBROMOPERİLEN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE SPEKTRAL  
ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK HESAPLANMASI**

**Murat Emre AKMAN**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Danışman**  
**Prof. Dr. İsmail ÇAKMAK**

**HAZİRAN-2019**

**KARS**



**T.C.**  
**KAFKAS ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**



**5,12- DİBROMOPERİLEN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE SPEKTRAL  
ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK HESAPLANMASI**

**Murat Emre AKMAN**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Danışman**

**Prof. Dr. İsmail ÇAKMAK**

**HAZİRAN-2019**

**KARS**

T.C. Kafkas Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Murat Emre AKMAN'ın Prof. Dr. İsmail ÇAKMAK'ın danışmanlığında yüksek lisans tezi olarak hazırladığı "5,12- Dibromoperilen Sentezi, Karakterizasyonu ve Spektral Özelliklerinin Teorik Olarak Hesaplanması" adlı bu çalışma, yapılan tez savunması sınavı sonunda jüri tarafından Lisansüstü Eğitim Yönetmeliği uyarınca değerlendirilerek oy birliği ile kabul edilmiştir.

.... / ..... /2019

**Adı ve Soyadı**

**imza**

**Başkan** : Prof. Dr. İsmail ÇAKMAK  
(Tez danışmanı)



**Üye** :Dr. Öğr. Üy. Ümit YILDIKO



**Üye** :Dr.Öğr. Üy. Mehmet Harbi ÇALIMLI



Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun .... / ..... /2019 gün ve .... / ..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Doç. Dr. Fikret AKDENİZ

**Enstitü Müdürü**

## ETİK BEYAN

Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

**İmza**

**Murat Emre AKMAN**

**Tarih**

## ÖZET

(Yüksek Lisans Tezi)

### 5,12- DİBROMOPERİLEN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE SPEKTRAL ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK HESAPLANMASI

Öğrenci Adı ve SOYADI

Murat Emre AKMAN

Kafkas Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

**Danışman: Prof. Dr. İsmail ÇAKMAK**

Perilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik asit dimiidleri endüstriyel pigmentler olarak senelerden beri kullanılmaktadır. Son zamanlarda PDI türevleri için yeni uygulamalar organik fotovoltaiik ve alan etkili transistörleri de içeren alanlarda ortaya çıktı. Bu bakış açısıyla PDI Türevlerinin fiziksel özellikleri ve sentezlenmesi ve bu türevlerin organik elektronikteki uygulamaları tartışılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** PDI Türevleri, PTCDA, DFT.

**2019, 82Sayfa**

## ABSTRACT

(M. Sc. Thesis)

### SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND CALCULATIONS AS THEORETICAL OF 5,12- DIBROMOPERYLENE

Öğrenci Adı ve SOYADI

Murat Emre AKMAN

Kafkas University

Graduate School of Applied and Natural Sciences

Department of Chemistry

**Supervisor: Prof. Dr. İsmail ÇAKMAK**

Perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid diimides (perylene diimides,PDIs) have been used as industrial pigments for many years. More recently, new applications for PDI derivatives have emerged in areas including organic photovoltaic devices and field-effect transistors. This Perspective discusses the synthesis and physical properties of PDI derivatives and their applications in organic electronics

**Key Words:** PDI Derivatives, PTCDA, DFT.

**2019, 82 pages**

## ÖNSÖZ

Bu çalışma Kafkas Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. İsmail ÇAKMAK danışmanlığında hazırlanarak Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

Bilgi ve tecrübeleriyle beni yönlendiren, yüksek lisans öğrenimim boyunca her konuda desteğini gördüğüm değerli hocam Sayın Prof. Dr. İsmail ÇAKMAK'a ve tez çalışmam süresince sorunların aşılmasında bana yol gösterip yardımlarını esirgemeyen arkadaşım Doktora Öğrencisi Ahmet Çağrı ATA'ya teşekkürlerimi sunarım.

Öğrenim hayatım boyunca bana destek veren aileme teşekkür ederim.

**İmza**

**Murat Emre AKMAN**

# İÇİNDEKİLER

	<b>Sayfa</b>
<b>ÖZET</b>	iv
<b>ABSTRACT</b>	v
<b>ÖNSÖZ</b>	vi
<b>İÇİNDEKİLER</b>	vii
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b>	ix
<b>TABLolar DİZİNİ</b>	xi
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ</b>	xii
<b>1. GENEL BİLGİLER</b>	1
1.1. Giriş	1
1.2. PDI Türevlerinin Hazırlanması	2
1.2.1. İmidleştirme	2
1.2.2. Bay Pozisyonlarında Yer Değişirme	8
1.2.3. Diğer Pozisyonlardaki Yer Değişimler	11
<b>2. PDI'lerin FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ</b>	12
2.1. Emilim ve Floresans	12
2.2. Redoks Özellikleri	17
2.3. Katı Durum Yapılar ve Öztoplanma	18
2.4. Foto İndüklenmiş Elektron Transferi	20
<b>3. ORGANİK ELEKTRONİKLERDE PDI'LAR</b>	24
3.1. OFET'ler	24
3.2. Güneş Hücreleri	26
<b>4. TEORİK HESAPLAMA YÖNTEMLERİ</b>	28
4.1. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT)	28



<b>5. BULGULAR</b>	32
5.1. Geometri Optimizasyonu	32
5.2. <sup>13</sup> C-NMR ve <sup>1</sup> H-NMR Spektral Analizi	38
5.3. HOMO ve LUMO Analizi	44
5.4. Moleküler Elektrostatik Potansiyel Yüzey (MESP)	50
5.5. Mulliken Atomik Yükleri	52
5.6. NBO Analizi	55
<b>6. TARTIŞMA VE SONUÇ</b>	63
<b>7. KAYNAKLAR</b>	64
<b>ÖZGEÇMİŞ</b>	69



## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<b>Sayfa</b>	
Şekil 1.1.	PTCDA (sol) ve genel PDI (sağ)'nin kimyasal yapıları halka sisteminde konumları numalandırılarak gösterilmiştir.	3
Şekil 1.2.	Üç PDI'ler kimyasal yapıları yaygın olarak endüstriyel pigmentler olarak kullanılır.	3
Şekil 1.3.	PTCDA ve N,N'-Disubstituentlerin hazırlanması.	4
Şekil 1.4.	PTCDA'nın Dialkil ve Diaril PDI'lara (Üst) ve Perilen Benzoimidazol Türevlerine (Alt) Dönüştürülmesi.	6
Şekil 1.5.	Her bir imin pozisyonu üzerinde farklı substituentlere sahip asimetrik PDI'ların hazırlanması için iki yöntem.	7
Şekil 1.6.	Piridin'le kapatılan PDI'lerin hazırlanması.	9
Şekil 2.1.	Halkalı Ter (PDI) türevlerinin hazırlanması.	12
Şekil 2.2.	1,2,5,6,7,8,11,12-Oktakloro PDI hazırlanması.	13
Şekil 5.1.	Dibromo perilen bileşiğinin farklı açılardan optimize edilmiş yap.	32
Şekil 5.2.	Dibromo perilen bileşiğinin optimize bağ uzunlukları.	33
Şekil 5.3.	Dibromo perilen DFT <sup>1</sup> H-NMR spektrum.	39
Şekil 5.4.	Dibromo perilen DFT <sup>13</sup> C-NMR spektrum.	39
Şekil 5.5.	Dibromo perilen LanL2DZ <sup>1</sup> H-NMR spektrum.	40
Şekil 5.6.	Dibromo perilen LanL2DZ <sup>13</sup> C-NMR spektrum.	40
Şekil 5.7.	Dibromo Perilen'e ait <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu.	41
Şekil 5.8.	Dibromo Perilen'e ait <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu.	41
Şekil 5.9.	Dibromo perilen bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR kimyasal kayma grafiği.	43

Şekil 5.10.	Dibromo perilen bileşiğinin $^{13}\text{C}$ -NMR Deneysel ve Teorik sonuçların korelasyon grafiği.	43
Şekil 5.11.	Dibromo perilen molekülünün $\text{DFT}_{\text{HOMO}-1}$ molekülünün atomik orbitalbileşimi.	45
Şekil 5.12.	Dibromo perilen molekülünün $\text{DFT}_{\text{HOMO}}$ molekülünün atomik orbitalbileşimi.	45
Şekil 5.13.	Dibromo perilen molekülünün $\text{DFT}_{\text{LUMO}}$ molekülünün atomik orbitalbileşimi.	46
Şekil 5.14.	Dibromo perilen molekülünün $\text{DFT}_{\text{LUMO}+1}$ molekülünün atomik orbitalbileşimi.	46
Şekil 5.15.	Dibromo perilen molekülünün LanL2DZ $\text{HOMO}-1$ molekülünün atomikorbital bileşimi.	47
Şekil 5.16.	Dibromo perilen molekülünün LanL2DZ $\text{HOMO}$ molekülünün atomik orbital bileşimi.	48
Şekil 5.17.	Dibromo perilen molekülünün LanL2DZ $\text{LUMO}$ molekülünün atomik orbitalbileşimi.	48
Şekil 5.18.	Dibromo perilen molekülünün LanL2DZ $\text{LUMO}+1$ molekülünün atomik orbital bileşimi.	49
Şekil 5.19.	Dibromo perilen'in moleküler elektrostatik potansiyeli (kotur ve koturdik).	51
Şekil 5.20.	Dibromo perilen'in moleküler elektrostatik potansiyeli.	52
Şekil 5.21.	Dibromo perilen Mulliken atomik yükleri.	53
Şekil 5.22.	Dibromo perilen Mulliken atomik yüklerini karşılaştırılması.	54

## TABLolar DİZİNİ

	<b>Sayfa</b>
Tablo 2.1. Seçilmiş PDI'ların Emilim Ve Floresans Maksimum, Pik Absorpsiyonları ve Floresans Kuantum Verimleri.	14
Tablo 5.1. Molekülün teorik olarak elde edilen bağ uzunlukları ( $\text{\AA}$ ) vebağ açıları ( $^{\circ}$ ).	33
Table 5.2. Molekülün teorik olarak elde edilen dihedral bağ açıları ( $^{\circ}$ ).	35
Tablo 5.3. Dibromo perilen DFT-B3LPY / 6-311G (d,p) ve LanL2DZ $^{13}\text{C}$ -NMR teorik sonuçlar verilmiştir.	42
Tablo 5.4. Dibromo perilen DFT-B3LPY / 6-311G (d,p) ve LanL2DZ $^1\text{H}$ -NMR teorik sonuçlar verilmiştir.	42
Tablo 5.5. HOMO, LUMO, enerji boşlukları (HOMO – LUMO) ve ilgili Dibromo perilen (au) moleküler özelliklerinin karşılaştırılması.	47
Tablo 5.6. DFT ile LanL2DZ ait temel set B3LYP / 6-31G (d, p), elektrik Hesaplanandipol momentleri (Debye), (au) polarisability, $\beta$ bileşenlerive $\beta$ totdibromo perilen değerini.	50
Tablo 5.7. Mulliken atomik yükleri DFT ile LanL2DZ B3LYP / 6-31G (d,p) ile hesaplanmıştır.	53
Tablo 5.8. Seçilmiş NBO sonuçları, DFT B3LYP / 6-311 G++ (d, p) teori seviyesinikullanarak, Dibromo perilen için Lewis ve Lewis olmayan orbitallerinoluşumunu gösterir.	56

## SEMBOLLER ve KISALTMALAR DİZİNİ

PTCDA	:Perilene-3,4,9,10-tetrakarboksilik
PDI	:Perilen Diimid
HPLC	:Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
LUMO	: En Düşük Enerjili Moleküler Orbital
HOMO	: En Yüksek Enerjili Moleküler Orbital
OPV	: Organik Güneş Pili
UV	: Ultra-Viyole
(ZnPc)	: Çinko ftalosiyanın
THF	: Tetrahidrofuran
OFET	: Organik Fotovoltatik Güneş Pili
LC	: Sıvı-kristal
CuPc	: Bakır ftalosiyaninden
MEH-PPV	:Poli(2-metoksi-5-(20-etilhekziloksi)-1,4-fenilvinil
PPAV-HH-PPV	: Poli(fenilimin-1,4-fenil-1,2-etilen-2,5-dihekziloksi-1,4-fenil-1,2-etilen-1,4-fenil
SEM	: Tarama Elektron Mikroskopisi
DSSC	: Boya Duyarlı Güneş Hücresi
DFT	: Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi

## 1. GENEL BİLGİLER

### 1.1 Giriş

Perilene-3,4,9,10-tetrakarboksilik asit diimidtürevleri (genellikle perilen diimidleri olarak adlandırılır ve bu makalede kısaltma olarak PDI olarak kullanılacaktır) genel olarak endüstriyel renklendirici olarak hem dyes (çözümünebilir) hem de pigment(çözümünebilir) üzerinde çalışılmıştır. Şekil 1.1'de İlk olarak 1910'ların başında elde edilen, bu sınıf bileşiklerin akrabası sayılabilecek PDI dye'nin eşdeğeri olan PTCDA yapısının çeşitli pozisyonlardaki numaralandırılması gösterilmektedir. Farklı kimyasal ve fiziksel özellikli PDI'ler genellikle N,N' pozisyonlarındaki imid ve hidrokarbon çekirdeğinin 1,6,7 ve 12 numaralı pozisyonları("bay" pozisyonu) yer değişenlerin modifikasyonu ile elde edilmiştir[1].

PDI'ler önceleri endüstriyel pigmentler olarak kullanılmıştı, çığır açan kullanımı ise Harmon Colordaki oldu; kimyasal yapının ince detaylarına ve katı yüzey içindeki moleküler paketlemeye bağlı olarak bir grup siyahtan kırmızıya gölgelerle yüksek performanslı pigment ürettiler. Bu pigmentler mükemmel kimyasal, termal, foto ve hava kararlılığı gösterdiler. Dahası PDI bazlı materyallerden yapılan boyalar plastiklerin üzerine kaplamadan sonra iyi göç kararlılığı göstermiş ve diğer boyalı yüzeyler üzerine kolaylıkla kaplanmıştır. Dolayısıyla kırmızı 179, kırmızı 178 ve kırmızı 149 (Şekil 1.2'de gösterilen) pigmentleri gibi birçok PDI türevleri endüstriyel ölçekli üretimde ve kullanımda 1950'lerin başından beri kendi yollarını buldu. Kırmızı 149 pigmenti sarı gölgeli kırmızı materyal iken, kırmızı 178 ve 179 pigmentleri mavi gölgeli kırmızı renklidirler. Bugün PDI bazlı pigmentler büyük çoğunlukla fiber uygulamalarda ve özellikle, halı iplikleri ve otomobil endüstrisi gibi renklerin uzun ömürlü ve yüksek kalitede olması sebebiyle yüksek maliyetli yüksek dereceli endüstriyel boyalarda kullanılmaktadır[2, 3].

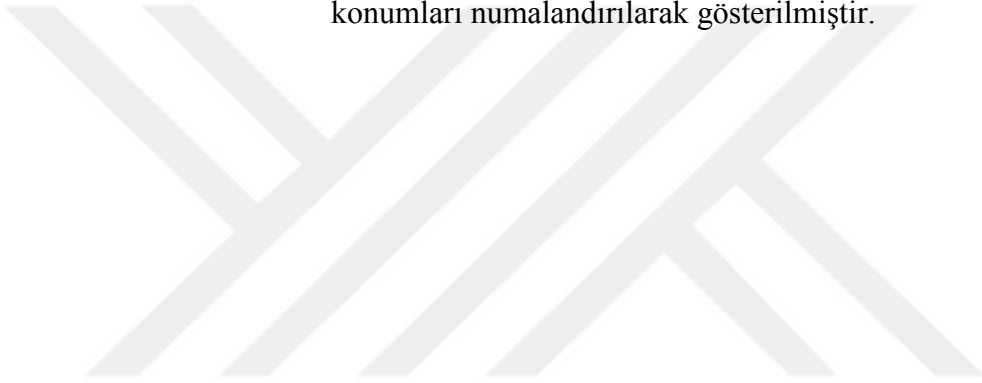
Bununla birlikte önemli endüstriyel pigment olarak kullanımına ilaveten PDI'ler, birçok yeni gelişmiş uygulamada kullanılmalarına imkân sağlayan yakın ünite ürünleri, yüksek fotokimyasal kararlılık ve yüksek elektron alıcılığı gibi birçok ilginç özellik göstermektedirler. Bugüne kadar monoimid türevleriyle bağlantılı olmalarının yanı sıra PDI'lerden özel fiziksel, optik ve elektronik özellikleri dolayısıyla floresansa güneş toplayıcıları, elektrofotografik aletler, boya lazerleri, organik fotovoltaiik hücreler ve optik enerji sınırlayıcıları gibi çeşitli elektronik ve optik uygulamalarda yararlanılmıştır[4]. Bu uygulamaların birçoğunda PDI'lerin görece saf ve tersinebilir indirgenmesinde kilit bir rol oynamaktadır. Bu saf indirgenmeler kolayca tanımlanabilir uyarılmış durum, anyon ve dianyon emilim spektrumlarının birleşimi fotoindüklenmiş enerji ve elektron transfer prosesleri üzerine temel araştırmalarda yaygın bir şekilde kullanılmalarına yol açmıştır. Bu makalede PDI türevlerinin sentezleri, fiziksel özellikleri ve organik elektronik uygulamaları değerlendirilmiştir[5-7].

## **1.2. PDI Türevlerinin Hazırlanması**

### **1.2.1. İmidleştirme**

Araştırmalar ve endüstriyel ayarlamaların her ikisinde de PDI türevlerinin hazırlanması için temel başlangıç materyali PTCDA (Şekil 1)'dir. PTCDA ve alkil ya da anilin arasındaki yoğunlaşma reaksiyonu genellikle yüksek ürünlerde uygun PDI türevlerinin oluşumuyla sonuçlanır. Şekil 1.3'de gösterildiği gibi sırasıyla naftalin dikarboksilik asit anhidridi vermesi için asenaftalinin oksitlenmesiyle başlayan bir dizi işlem sonucu endüstriyel olarak elde edilir, sonradan naftalin dikarboksilik asit imidesi sağlaması için ammonyumlanmasıyla birlikte uygulanır[8]. Perilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik dimid (PTCDI) naftalin imid moleküllerinin ikisinin oksidatif eşleşmesiyle; örneğin molten potasyum hidroksitin 200 °C de havada oksitlenmesiyle elde edilir. PTCDA daha sonra 220 °C de konsantresülfürik asit ile PTCDI hidrosillenmesiyle sentezlenir. Boya ve pigment endüstrilerinde yüksek erime noktasına sahip çözülmeyen simetrik organik perilen dimidleri PTCDA ve çeşitli alifatik aminler ya da anilinler arasındaki reaksiyonlardan oluşan yüksek ürünlerde kolaylıkla elde edilebilir. Örneğin,

**Şekil 1.1.** PTCDA (sol) ve genel PDI (sağ)'nin kimyasal yapıları halka sisteminde konumları numalandırılarak gösterilmiştir.



**Şekil 1.2.** Üç PDI'ler kimyasal yapıları yaygın olarak endüstriyel pigmentler olarak kullanılır.



kırmızı 179, kırmızı 178 ve kırmızı 149 pigmentleri gibi çoğu çözülemeyen PDI pigmentlerinin endüstriyel ölçekli sentezleri PTCDA ve ayrı ayrı aminler yada anilinlerden elde edilen ürünlerin %90'dan fazlasını karşılamaktadır[9].Çözülemeyen ve yüksek erime noktasına sahip PDI bazlı materyaller pigment endüstrisi için gerekli olmasına rağmen organik elektronikler, fotoindüklenmiş proses çalışmaları ve supramoleküler organizasyon için PDI'ler üzerine yapılan mevcut çalışmalarda genellikle genel çözücüler içindeki makul çözünürlüklü PDI'lere ihtiyaç duyulmaktadır. Sonuç olarak yüksek çözünürlüklü PDI'ler için sentetik metotlar imid pozisyonlarında ve/veya "bay" pozisyonlarında yerine koyulmasının kullanılmasıyla geliştirilmiştir. 1990 yılında organik çözünebilir simetrik PDI'ler için ilk ve en genel kullanılan yaklaşım PDI imid pozisyonlarında alkil ve aril substituentlerini çözme için kullanılmasıdır. Diğer bir deyişle "kırlangıç kuyruk substituentler" uzun alkil zincirleri merkezi pozisyonları boyunca imide nitrojen atomuna bağlanır Örneğin; "10 lu nonadesil ve orto yerdeğiştirmiş N-aril grupları özellikle efektif çözme gruplarıdır" iri

**Şekil 1.3.** PTCDA ve N,N'-Disubstituentlerin hazırlanması.

substituentler PDI kromor düzleminden çıkmaya zorlanır böylece PDI moleküllerinin yüz yüze  $\pi$ - $\pi$  yığılması sınırlandırılır. Diklorometan, kloroform ve klorobenzin gibi halojen çözücüler N-N'-diakil ve bu tip günlük PDI türevleri için tipik iyi çözücülerdir. Suda çözünen PDI'ler newkome-type karboksilatlar, fosfat sürfaktantlar, poligliserol dendronlar ve siklodekstrinleri içeren su emici moitey'lerin imid pozisyonlarındaki substituenler içerisinde birleşmesiyle elde edilir.

Dikkat edilmesi gereken husus neredeyse tüm PDI pigmentlerin konsantresülfürik asit ile pronotasyon içinde çözülebilmesi ve asit solüsyonun su ile sulandırılmasıyla yenilenebilmesidir.

N-N' ile simetrik olarak yer değiştirmiş çözülebilir PDI'lar genellikle katalizör olarak kullanılan (Şekil 1.4) susuz çinko asetatla (tipik olarak 10-30 mol%) molten imidazol ya da kuinolin gibi yüksek sıcaklıklarda anilinler ve alifatik ana aminlerle PTCDA'nın yoğunlaşma reaksiyonundan elde edilirler. Birçok durumda izole edilmiş ürünler %95'e yaklaşır ve ürünler görece daha kolay sadeleştirilir. Alternatif olarak sıcak alkoller (n-butanol gibi), karboksilik asitler(asetik asit ve propiyonik asit gibi) ya da alkol/su karışımlar( 1:1 n-butanol/su) içindeki temel aminlerle PTCDA'nın uygulanması %90'nın üzerinde izole edilmiş ürünler verebilir. Dahası benzoimidazol türevleri mükemmel yakın izole edilmiş ürünler içerisindeki PTCDA ve penilendiamin türevlerinin ya sütun kromatografi ya da gerikristallendirme yöntemiyle yoğunlaştırılması sonucunda ayrıca elde edilebilir ki bu ürünler kolaylıkla ayrılmayan iki regioizomerin karışımıdır[10].

Herbir imid pozisyonundaki farklı substituentlerle simetrik olmayan PDI'ler ayrıca rapor edilmişti.PTCDA'yla iki farklı iki aminin ani ya da sıralı olarak eklenmesinden bu tip bileşiklerin elde edilme girişimleri genellikle PTCDA ile farklı aminlerin reaktivitesindeki farklılar nedeniyle genellikle başarısızlıkla sonuçlanmaktadır. Tipik olarak iki simetrik PDI arasındaki baskın boşlukla sadece arzu edilen ürünlerin izleri gözlenmiştir. Görece bu tipin PDI'leri genellikle çok daha kompleks çok adımlı metot kullanılarak sentezlenmelidir. Bu metotlardan biri (Şekil 1.5 metot A) simetrik PDI'ların perilen monoimid monoanhidrid bileşiklerine kısmi hidrolizine dayanır ki bu reaksiyon %50 miktarında caürünü vermektedir. Karıştırılmış imid-anhidridin ikinci amin ya da anilinle imidizasyonu arzu edilen asimetrik PDI'ı sağlar.



**Şekil1.4.** PTCDA'nın Dialkil ve Diaril PDI'lara (Üst) ve Perilen Benzoimidazol Türevlerine (Alt) Dönüştürülmesi.



**Şekil 1.5.** Her bir imin pozisyonu üzerinde farklı substitüentlere sahip asimetric PDI'ların hazırlanması için iki yöntem.

Karıştırılmış bir imid-benzoimidazol ayrıca o-penilendiamin türeyle karıştırılmış bir imid-anhidridden hazırlanmıştır. PTCDA'nın imidizasyonundan perilen monoanhidrid monoimid bileşiklerinin direkt sentezlenmesinin uğraştırıcı olduğu not edilmelidir, genellikle dimidler temel aminin 1 eşdeğer ya da daha azı kullanılsa dahi muhtemelen PTCDA'nınkine göre orta derecede karıştırılmış imid-anhidridin arttırılmış çözünürlüğü nedeniyle baskın ürünlerdir. PDI sentezinde bir diğer pratik yaklaşım 1990'ların sonunda ilk olarak Tam-Chan ve iş arkadaşları tarafından tasvir edilmişti (Şekil 1.5, method B); PTCDA'nın karışmış bir anhidrid-dikarboksilat tuzuna kısmi hidrolizi başarılı imidizasyon reaksiyonlarıyla takip edilmişti. Bununla birlikte metot A daha yaygın bir şekilde kullanılır çünkü arzu edilen materyali daha yüksek oranda sağlamaktadır ve saflaştırma genellikle daha kolaydır[11].

### 1.2.2. Bay Pozisyonlarında Yer Değiştirme

PDI'lerin 1,6,7, ve/veya 12 (bay) pozisyonlarının içindeki aril ya da ariloksi gruplarının tanıtımları çözünebilirliğin artırılması için kullanılabilir, substituentler sterik etkileşimle PDI düzleminden dışarı atılabilir. Dahası daha küçük substituentlerin yanısıra bromo gibi bu gibi gruplar PDI'lar içindeki iki naftalin yarım ünitesinin burulmasına sebep olabilir.

Her iki etki de yüz yüze  $\pi$ - $\pi$  istiflenmesini sekteye uğratar ve PDI'lerin çözünebilirliğini geliştirir. Bay pozisyonu içerisindeki iri grupların birleşmesi çözünebilirliği birkaç kata kadar artırabilir; Örneğin unbromine edilmiş benzeri çoğu organik çözücülerde çözülmeyen 1,(6)7-dibromo N,N'-dioktil PDI genel organik çözücüler içinde makul çözünebilirlik gösterir. Bölüm 3'te ayrıntılı olarak tartışılacak bay substituentler ayrıca moleküler seviye elektronuğunu ve PDI'lerin optik özelliklerini önemli derecede modifiye etmek için kullanılabilir. Şekil 1.6'te gösterildiği gibi PDI'lerin tetrakloro ve dibromo türevleri diğer bay-substitude edilmiş türevlerinin geniş ölçüde sentezlenmesi için anahtar ara ürünlerdir ve genellikle eşleşmiş halojenize PTCDA türevlerinin imidizasyonu ile elde edilirler. PTCDA'nın sülfürik asit ve klorinle tetraklorinasyonu için prosedür literatürde 1980'lerde ortaya çıkmıştır. Çözünebilir substituentler 1980'lerin sonlarında BASF'de bay pozisyonlarında ortaya koyulmuştur; 1,6,7,12-tetrafenoksi PDI'ler N-metilpirolidon içindeki fenol ve potasyum karbonat ile karşılıklı tetrakloro türlerinin ısıtılmasından sonra elde edilir. Son zamanlarda bir katalizörün((N,N-dimetilimidazolidin) tetrametilguanidinium klorid ya da 18-crown-6) varlığı içinde 1,6,7,12-tetraklor PDI'lerin yükseltilmiş sıcaklıklardaki sülfolan içindeki potasyum floridle reaksiyonu karşılıklı tetrafloro türevlerinin sentezlenmesi için kullanılmıştır; imid substituentlere ve katalizör seçimine göre sıfırdan ortalama verimler elde edilmiştir. Sonuçta oluşan flor türevleri OFET'ler içinde elektron iletim materyalleri olarak kullanılmıştır[12, 13].



**Şekil 1.6.** Piridin'le kapatılan PDI'lerin hazırlanması.

PTCDA'nın brominozasyonu, dibromo ürünün (ham çözülmeyen reaksiyon ürünlerin çözünebilir PDI'lara dönüşüm işlemiyle belirtildiği gibi) belirtildiği gibi 1,6(minör, ca.10-20%) ve 1,7(major) regioizomerlerin baskın karışımını vermesi için işlemi için şartlar ayrıca geliştirilmiştir; mono ve tribromine edilmiş taraf ürünler ayrıca elde edilebilir. Mono-, di-, ve tribromine edilmiş PDI'ler sütun kromatografi ile ayrılabilirler fakat iki dibromo PDI regioizomerleri ayrılma için sık sık zorluk çıkarılır ve sadece bir diğer kullanılan yüksek-alan (>400MHz) <sup>1</sup>H-NMR spektroskopiden ayırt edilebilir. Bununla birlikte bazı türevler çoklu geri kristallendirme işlemlerinden sonra saf 1,7-dibromo izomerleri olarak düşük verimlilikte de olsa elde edilir. PTCDA için çok daha agresif brominozasyon şartları tetrabromo-PDI'leri için imidize edilebilen 1,6,7,12-tetrabromo türevleri elde etmek için ayrıca kullanılmıştır. Son zamanlarda PTCDA'nın brominozasyonunda olduğu gibi hem 1,6- hem de 1,7-dibromo türevlerinin yanı sıra mono- ve tribromine edilmiş ürünler elde edilebilmesine rağmen PDI'lerindeki klorometan gibi çözücüler içinde oda sıcaklığında brom kullanılarak direkt bromine edilebileceği keşfedildi. Bu metot ayrıca monobromo-PDI'lerin hazırlanmasında başarılı oldu. Ca. 50 °C'ye kadar ısıtma gibi çok daha zorlayıcı brominozasyon şartları iyi verimlerde baskın ürünler ve daha kısa reaksiyon zamanları olarak dibromo-substitude edilmiş PDI'ler(izomerik karışım) verebilir[14].

Bay substituentlerin nükleofilik yer değişimi görece anlaşılabilir ve genellikle ürünler görece yüksek verimlerde izole edilebilir; Şema 4'te görüldüğü gibi florid-, siyanid-, fenol- ve amin bazlı nükleofiller dibromo PDI'lere çiftleşmişlerdir ki bu durum, substituentler ve PDI çekirdekleri (Bölüm 3'te) arasında önemli elektronik eşleşme nedeniyle çeşitli optik ve elektronik özellikleriyle PDI'lere yol açmıştır. Dahası dibromo-PDI'ler ayrıca çeşitli aril-, heteroaril- ve alkinil-fonksiyonalite edilmiş PDI'ler elde etmek için Suzuki, Stille ve Sonogashira reaksiyonları gibi katalize geçiş metal C-C eşleşmelerinde kullanılmıştır. Hem nükleofilik yer değişimlerden hem de paladyum-katalize reaksiyonlardan ürünler izomerlerin karışımları olarak 1,6- ve 1,7-dibromo PDI'lerin karışımının kullanımı nedeniyle tipik olarak elde edilir ve sıkça çalışılır ve kullanılır; bununla birlikte bazı durumlarda örneğin bay substituentler iritriphenilsililalkinil gruplar olduğunda, 1,6 – ve 1,7-izomerler sütun kromatografi ile ayrılabilirler[15].

1.6.7.12-tetrabromo-PDI'ler ayrıca floridiyonmediate edilmiş ve Ag<sub>2</sub>O-terfi ettirilmiş Suzuki eşleşme reaksiyonu kullanılarak 1,6,7,12-tetrafenil-PDI'lere dönüştürülmüştür. Sonogashira çiftleşmelerinden elde edilmiş 1,7-dialkinil-PDI'lerin katalize bazlı siklizasyonu PDI'leri koronen-2,3,8,9-tetrakarbolik asit dimidlerine yaymak için kullanılmıştır. Son zamanlarda mono- ya da dibromo-PDI'lerden piridin-halkalı PDI'lerin saf bir-pot sentezi Wang ve çalışma arkadaşları tarafından rapor edilmişti[15]; sentez daha sonra gelen fotoindüklenmiş siklizasyonla bir Suzuki eşleşmesini birleştirir. 1,6,7,10-tetrakloro- ya da tetrabromo-substitute edilmiş PDI'lerin bakır mediate edilmiş oligomerizasyonu prensip olarak grafenimsi merdiven polimerler verebilir. İki, üç ya da dört PDI (terminal PDI üniteleri açık bay pozisyonununun değişen derecelerde dehalojenasyonu ile) içeren sistemlerini kapsayan oligomerik türevler bu tip reaksiyonlardan düşük verimle izole edilmiştir. Şekil 1.7' de görüldüğü gibi trimerik türlerin durumları için değişik yapısal izomerler mümkündür bununla birlikte hem trimerik hem de tetramerik sistem izomerleri HPLC kullanılarak başarılı bir şekilde ayrıştırılmışlardır[16].

### 1.2.3. Diğer Pozisyonlardaki Yer Değişimler

2,5,8,11-Substitute edilmiş PDI'ların sentezleri, rutenyum-katalize C-H bağ aktivasyonu perilendimidlerinin bu pozisyonlardaki direkt arilasyon ya da alkilasyonu için etkili olduğu bulunduğu son zamanlara kadar rapor edilmemişti. Bu pozisyonlardaki alkil gruplarının tanıtımları ubstitute edilmiş benzerlerine oranla katı durum florans kuantum verimini önemli derecede artırır[17]. Organik çözücüler içindeki iyi çözünürlüğe ayrıca erişilebilir ve aksine bay substitution kanalıyla çözme düzlemsellikten PDI çekirdeklerinin ciddi bükülmesi tarafından eşlik edilmez; bu özellik güçlü pi-pi istiflenmesinin moleküller arasında efektif elektronik eşleşmelere yol açtığı çözeltiye tabi tutulmuş OFET'lerdeki uygulamalar için faydalı olabilir. Hem elektron açısından zengin hem de elektron açısından fakir aril gruplar tatmin edici verimlerde birleştirilebilirler. Son zamanlarda 1,2,5,6,7,8,11,12-octakloroperilen-3,4:9,10-tetrakarbolik asit dimidi 80 °C'deki klorosülfirik asit içindeki PTCDI klorasyonu ile yüksek verimde sentezlendi. Bununla birlikte bu materyallerin sınırlı çözünürlüğü nedeniyle çoklu geri kristallendirme ve damıtım eğimi OFET uygulamaları için gerekli saflıktaki materyali elde etmek için gerekiyordu[18].



## 2. PDI'lerin FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ

### 2.1 Emilim ve Floresans

Toplanma etkisinin yokluğunda perilen çekirdeği üzerinde tipik N,N'-dialkil ya da diaril substituentsiz PDI'ların en düşük enerji elektronik geçişleri ca. 525nm'de maksimum



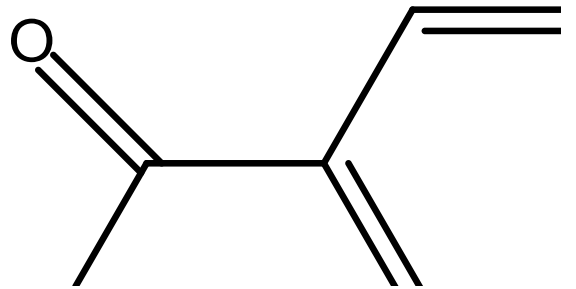
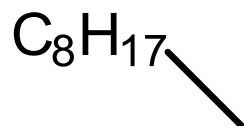
**Şekil 2.1.** Halkalı Ter (PDI) türevlerinin hazırlanması.

**Şekil 2.2.** 1,2,5,6,7,8,11,12-Oktakloro PDI hazırlanması.

güçlü titreşimli yapısal emilimlerdir ve en yüksek emilebilirlikler  $10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  e yaklaşıp. Sadece küçük bir Stoke değişimi gösteren ve toluen, kloroform gibi çözücüler içindeki emilim spektrumunun ayna görüntüsü gibi görünen karşılıklı floresan spektrumu boyunca tipik bir örnek göstermektedir. Birçok durumda floresans kuantum ürünleri neredeyse bütündür(örnekler için Tablo 1.1'e bakınız) ve tekli uyarık durum yaşam süreleri oldukça uzundur (genel organik çözücüler içinde yaklaşık olarak 4ns)[19]. Bu uzun uyarık durum yaşam sürelerinden NIR içindeki iki foton indüklenme optik sınırlama uygulamalarında yararlanılmıştır. INDO hesaplamaları  $S_0-S_1$  geçişlerinin HOMO-LUMO çıkışları olarak iyi tanımladığını işaret etmektedir. Basit PDI'ların DFT hesaplı HOMO ve LUMO'ları görülmektedir ve daha önceden çeşitli sayısal metotlar kullanılarak elde edilenlerle benzerdirler[20]. Bu orbitallerin simetrisi uzun moleküler(N-N') eksenleri boyunca optik geçişin polarize olduğu anlamına gelmektedir. Orbitaller ayrıca nitrojen atomlarının hem HOMO hem de LUMO boşluğu yüzeylerinde yerleştiğini göstermektedir; görece ön orbital enerjileri üzerindeki imid yer değişim etkilerinin doğada indüktif olması beklenmektedir ve bu nedenle optik özelliklerde küçük bir değişime yol açmaktadır ki bu durum hem HOMO hem de LUMO için benzerdir. Bu gerçekten böyledir; emilim ve emisyon maksimumu genellikle N,N' aril ve alkil substituent varyasyonu ile ca. < 5nm'ye kadar değişir. Şekil2.2'de gösterildiği gibi benzoimidazol-halkalanmış türev spektraları basit PDI'lerinkine göre önemli derece renk bathokromik olarak yer değiştirilmiş, terminal arilen grup üzerindeki HOMO'nun geniş delokalizasyonla tutarlılığı MO hesaplamalarıyla gösterilmiştir[21].

**Tablo 2.1.** Seçilmiş PDI'ların Emilim Ve Floresans Maksimum, Pik Absorpsiyonları Ve Floresans Kuantum Verimleri.

*Bileşik(Çözücü)*  $\lambda_{abs-max}/nm$   $\epsilon_{max}/M^{-1}cm^{-1}$   $\lambda_{em-max}/nm$   $\phi_F/\%$  *Ref*



Çekirdek yer değiştirmeler PDI'lerin hem emilim hem de emisyon özelliklerini önemli bir şekilde etkileyebilir. Şekil 2.1'te gösterildiği gibi bay pozisyonları (ve ayrıca 2,5,8 ve 11 pozisyonlarında) üzerinde önemli HOMO ve LUMO katsayıları vardır; görece HOMO pi-verici substituentleriyle destabilize olması beklenir ve LUMO pi-alıcılarıyla stabilize olur, her iki durumda da spektra'nın bathkloromik yer değişmelere yol açar. Birçok durumda bay substituentleri tarafından verilen sterik etkiler PDI çekirdeğinde burulmaya neden olabilmesine rağmen potansiyel olarak hipsokromik yer değişimlere neden olur, yukarıda bahsedilen etkiler sık sık baskın çıkar. Örneğin 1,7-difenoksi  $\pi$  verici substituentleriyle PDI'lerin emilim ve emisyon spektrası sırasıyla bay substituentler olmadan bathkromik olarak ca. 20 ve 40nm'ye kadar yer değiştirilmiş PDI benzerleri için görülen titreşimli yapıyı elde tutar. Görece floresanın rengi sarıdan ya da sarı-yeşilden turuncuya değişir. pirrolidin gibi daha güçlü pi-vericileri daha da fazla önemli yer değişikliklerine neden olur; 1,7-dipirrolidin PDI'ler unsubstituted benzerlerine göre 150nm üzerinde bathkromik bir yer değişimi nedeniyle hem katı durum hem de solüsyon içinde koyu yeşil görünür. Bu tipin bileşiklerinde optik geçiş aminden PDI'e önemli kuadropolar enerji transfer karakteri elde eder ve görece bu bileşikler oldukça solvatokromiktir; ayrıca floresan kuantum verimleri önemli derecede azalmıştır(Tablo 1.1). Flor, klor ve brom substituentleri çok az nanometreler için bathkromik yer değişmelere neden olur ve önemli enerji transfer karakteri gözlenmez, bu maddelerin zayıf pi-verici karakteri ile birbirini tutar. Siyan substituentleri ayrıca benzer davranışa neden olur,  $\pi$ -alıcı karakterlerine rağmen muhtemelen PDI- ve CN-lokalize olmuş boş orbitaller arasındaki geniş enerji uyumsuzluğu nedeniyle HOMO'nunkine göre LUMO'nun sadece küçük bir diferansiyel stabilizasyonuna yol açar. Tablo 1.1'de gösterildiği gibi floresan kuantum verimleri siyan türevleri için yüksek kalır[11].

Ayrıca bay pozisyonlarındaki genişlemiş konjuge grupların birleşmesi genellikle bathkromik olarak yer değiştirmiş spektraya neden olmaktadır. Titreşimli yapının muhafaza edilmesi aril durumunda görülür ve çeşitli yan substituent taşıyan arilethinil grupları  $\pi$ -alıcılarından kısmen  $\pi$ -verici alkoksi gruba değişiklik gösterir. Oldukça değişik spektra p-aminofenil,( p-aminofenil) etinil ve oligotiyopen bazlı kısımlar gibi daha güçlü verici substituentler durumunda görölmektedir; bu spektralar ca. 460-530 nm aralığında banttan, sıkça fark edilebilir titreşimli yapıdan ve oldukça geniş dalga

boyunda ( ca. 600-720 nm) oluşur[22].

Moleküler orbital hesaplamalar LUMO'lar basit PDI'lerinkine benzerken bu türlerin HOMO'ların öncelikle verici substituentleri üzerinde lokalize olduğunu işaret eder; böylece düşük enerji bantları muhtemelen daha yüksek enerjivibronik yapılı bantları PDI lokalize geçişlerine benzerken bis(pirrolidin) türlerinininkinden daha güçlü PDI'e verici enerji transfer karakterine sahiptir. Benzer spektra ayrıca bay pozisyonları boyunca çeşitli oligotiyofen tip köprülerle bağlanmış PDI'ler temelli alternatif konjuge alıcı-verici polimerler için de gözlenmiştir. Bu tip bileşikler ayrıca oldukça düşük floresan kuantum verimleri ve kısa uyarılmış durum yaşam süreleri göstermektedirler. 2,5,8,11 pozisyonlarındaki aril substituentlerin elektronik doğası ayrıca PDI'ların optik özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Örneğin 2,5,8,11 pozisyonlarındaki fenil gruplarıyla bir PDI 600-700 nm civarında geniş bir band sergilemektedir. Dahası 2,5,8,11 verici substitute edilmiş PDI'ların floresan kuantum verimleri benzer PDI ( örneğin tetrakis (p-(N,N-dimetilamin)) için sifıra yaklaşan fenil)-substitute edilmiş örneği ve unsubstitute edilmiş benzeri için birliğe yakın) için çok daha düşüktür[23].

Halka halka perilen çekirdekleri PDI bağlantılı türlerin optik özellikleri üzerinde çeşitli etkilere sahip olabilir; basit PDI'lerin spektrasına göre koronen dimilerinin ki önemli derecede hipsokromik olarak yer değiştirmiştir.Şekil 2.1'de gösterilen merdiven oligomerlerin spektrası önemli derecede barkromik olarak yer değiştirmiş olan en düşük enerji geçişleriyle komplekstir. Önceki bölümde belirtildiği üzere PDI'ler pi-istiflenmesine meyillidir. Çözelti içinde toplanma etkileri gibi tipik olarak emilimin titreşimli yapısında ve floresan emilim bantlarında değişikliklere yol açmaktadır. Sadece N,N' substituentlerletoplanmamış PDI'lerin spektrasında ca. 527nm'de 0,0 bandının emiliminin ca. 490nm'de 0,1 titreşimli bandıninkine oranı 1,6'dan büyüktür; toplanma bu değerde önemli bir azalmaya sebep olur ve ayrıca emisyon üzerine de benzer etkilere sahiptir. Toplanma için eğilimin bir sonucu olarak hem basit dye'leri hem de bay substitute edilmiş örnekleri de içeren PDI bazlı dye'lerin optik özellikleri genelde güçlü bir şekilde yoğunluk ve çözücü kutupluluğu ve sıcaklığı gibi çevresel şartlara bağlıdır[11, 24].

## 2.2. Redoks Özellikleri

Bazı temsili PDI'lar için elektrokimyasal veri özetlenmiştir. Görüldüğü gibi basit çekirdek yerdeğişimsiz N,N'-diakil ya da diarilPDI'lar için iki tersinebilir indirgeme dalgası(ca.-1.0 ve -1.2V vs FeCp<sup>2+/0</sup>) ve bir tersinebilir oksidasyon dalgası (ca.+1.2V) organik çözücü içinde gözlemlenebilir. N,N' substituentlerinin kimliği redoks potansiyelleri üzerinde ufak bir etkisi vardır; hatta elektron geri alan N,N'-di(pentaflorfenil) grupları tarafından yerdeğiştirilen N,N'-difenilsubstituentleri indirgeme kolaylığını sadece 0.11V'a kadar arttırabilirler. Bu substituentlerin optik veri üzerine etkilerinde olduğu gibi redoks potansiyelleri üzerine orta düzeyli etkileri de LUMO içindeki nodal yüzeyinde imide nitrojen atomlarının lokasyonu ile bağlantılı olabilir, orbital enerjileri imide nitrojen atomlarıyla aktarılmış indüktif etkilerle modifiye edilebilir. Aksine çekirdek üzerindeki substituentler redoks potansiyelleri üzerine belirgin etkileri olabilir.

Örneğin bay pozisyonlarındaki güçlü bir şekilde elektron geri alan siyan ya da flor substituentleri ile PDI'lar 0.3-0.4 V'da bay substituentless benzerlerine daha kolay indirgenebilir ve ayrıca daha zor oksidize edilebilir; redoks özelliklerindeki bu değişiklikler temel olarak daha önceki orbitaller üzerindeki grupların indüktif etkisi nedeniyle, her ikisi de direkt olarak bağlanmış karbon atomları üzerinde önemli katsayılara sahiptir. Bay pozisyonlarındaki  $\pi$ -verici pirrolidin substituentleriyle türevler 0.3 V civarında daha zor indirgenir ve bay substituentless benzerlerine göre ca. 1.0 V daha kolay oksidize edilebilir. Ariltil bay substituentli PDI türevleri unsubstituted perilendimidlerine kıyasla genellikle biraz daha kolay indirgenebilir, aril gruplarının  $\pi$ -verici ya da  $\pi$ -alıcı grupları taşıyıp taşıyamadıklarına bakmaksızın konjugesubstituentler üzerindeki bazı LUMO delokalizasyonunu işaret eder[25, 26].

2,5,8,11-pozisyonlarındaki substituentleri ayrıca PDI'ların redoks özelliklerini önemli derecede etkiler. Genelde alıcılar indirgeme potansiyelinin anotsal yer değiştirmesine neden olurken elektron veren aril gruplar indirgeme potansiyelinin katotsal yer değiştirmesine neden olur. Örneğin 2,5,8,11-pozisyonları üzerindeki p-(N,N'-dimetilamin) fenil grupların birleşmesi türdeş PDI'larınkine göre 0.2 eV civarında daha az azaltma potansiyelli ilk indirgeme potansiyeline yol açar. Diğer yandan bir p-(triflormetil) fenil benzeri türdeş PDI'dan 0.17eV civarında daha kolay indirgenir[27].

PDI'ların indirgenmesiyle oluşmuş radikal anyon ve dianyon optik spektraları genellikle iyi karakterize edilmiştir. Bu durum kısmen bu türlerin makul sabitlikleri ve kolaylıkla üretilebilmeleri nedeniyledir; örneğin PDI anyonları foto indirgeme boyuncatrietilaminin varlığıyla, elektrokimyasal indirgeme, hidrojenle katalize platinyum indirgemesi ve kobaltoken kullanımıyla üretilmiştir. Ek olarak aşağıda tartışıldığı gibi PDI türevleri foto indüklenmiş elektron transferi üzerine geçici emilim çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır(aşağıda görülmektedir) ve anyon ve dianyon spektrası geçici spektra içinde gözlemlenen türlerin kökeni hakkında fikir verebilir[28].

Bay bölgesindeki substituentler bant şekillerinde ve zirve noktalarında kayda değer değişikliğe neden olurken nötrPDI'lar gibi imide pozisyonlarındaki substituentler anyon emilim spektrasının pozisyonu ve gücü üzerinde kısıtlı etkiye sahiptir. Yine de PDI türevlerinin çok çeşitli radikal anyon spektraları görünebilir NIR bölgesi içindeki üç görece keskin geçiş varlığı sebebiyle tipik olarak tanınabilir, geçici emilim teknikleri kullanılarak fonksiyonalite edilmiş PDI'lar içindeki dinamik elektronik transfer süreçlerini kolayca takip ederek mümkün kılınabilir[29, 30].

### **2.3 Katı Durum Yapılar ve Öztöplene**

Katı durumda içindeki PDI'ların moleküler paketleme davranışı, endüstriyel uygulamalarda PDI pigmentlerinin nasıl kontrol edilebileceğini anlamak için 1980'lerin başına kadar kapsamlı şekilde çalışılmıştır. Kristal yapılar düz PDI çekirdeklerinin genelde molekülerin asal eksenlerinin bir diğerine paralel olduğu ve grafitte içindeki tabakalar arasındaki mesafeye benzer şekilde yüzeyler arasındaki mesafenin ca. 3.4 Å olduğu pi-istiflerinden oluştuğunu ortaya çıkardı. İmid pozisyonlarındaki substituentler boylamasına da dâhil olmak üzere istifleme davranışlarını ve katı durum içindeki komşu

dye'ler arasındaki çapraz sapmayı, kristal kafes içindeki pi-sistemlerinin molekülleri arasındaki etkileşimi önemli derecede etkileyebilir ve dolayısıyla katı durum içindeki renklerin kırmızıdan neredeyse siyaha değişmesine yol açar. Diğer taraftan bay yer değişimi molekül içi yapısal etkileşimler nedeniyle sık sık düzlemsellikten itibaren pi-sistemlerinde bozulmaya neden olur; bu durum özellikle katı durumlarda PDI'ların pi-istiflenmelerini aksatır[31].

Son zamanlarda katı PDI'ların paketlenmesi moleküller arası iyi orbital örtüşmesinin enerji taşıyıcı mobilite ile bağlantılı olduğu organik elektronik uygulamaların bağlamında ayrıca çalışılmıştır. Dahası tartışıldığı gibi yapı içindeki boşluğu dolduran N,N' substituentlerde görülen davranış floralkilimidesubstituentleriylePDI'lar içinde gözlemlenen hava dayanıklı elektron iletimini açıklamak için de ayrıca kullanılmıştır.

Artan ilginin diğer alanı fonksiyonel moleküler mimariler oluşturmak için pi-pi istiflenmesi, hidrojen bağlama ve/veya metal-ligand koordinasyon kullanan PDI türevlerinin çok moleküllü organizasyonu üzerine odaklanmaktadır. PDI temelli çok moleküllü yapıların oluşması içindeki metal-koordinasyon-yönlü ve hidrojen-koordinasyon-yönlü öztoplanma örnekleri görülmektedir. Şu anda fiziksel, kimyasal ve/veya biyolojik özellikleri ile cazip nanoyapılar ve hatta daha geniş birleşmelerfonksiyonalizePDI'ların kullanımında erişilebilir olmuştur. Daha da önemlisi görece daha basit moleküllerden bu nanomimariler hazırlamasında çok moleküllü organizasyonun kullanımı fonksiyonel materyaller için bir yol olarak çok adımlı organik sentezlere göre potansiyel olarak daha az vakit alır. Würthner tarafından PDI'ların çok moleküllü organizasyonu üzerine derinlemesine yapılmış mükemmel tartışma literatürde bulunabilir[2, 32].



## 2.4. Foto İndüklenmiş Elektron Transferi

Temel elektron alıcıları olarak PDI'ları kapsayan foto indüklenmiş elektron transferi (ET) kapsamlı bir şekilde çalışılmıştır. Hem PDI-temelli alıcılar hem de politiyofenlerelektron vericileri arasındaki moleküller arası ve kovalent bağlı verici-PDI molekülleri içindeki moleküller arası elektron transferi geçici emilim spektroskopisi kullanılarak kapsamlı bir şekilde çalışılmıştır, tipik olarak kolaylıkla tespit edilebilen PDI'ların radikal anyon ya da dianyonemilimlerinden faydalanılması tartışılmıştır. Bu araştırmalar OPV'ler ve enerji transfer temelli optik limitleme gibi PDI temelli materyaller için foto indüklenmiş elektron transferinin kullanan teknolojilerin gelişmelerini ortaya çıkarmasının yanı sıra foto indüklenmiş elektron transferinin temel fiziksel kimyası için de fikir sağlamaktadır.

Porprinler ve PDI'ları kapsayan sistemlerdeki foto indüklenmiş elektron transferi özellikle Wasielewski ve Lindsey tarafından 1990'larda kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. 1992 yılında Wasielewski ve çalışma arkadaşları tarafından rapor edilen PDI ve iki Porprin payını kapsayan verici-alıcı-verici göstermektedir. PDI radikal anyon emilim (ca. 713 nm'de geçici emilim spektroskopisi ile gözlemlenmiş) büyüme ve çürümesi 585 nm'de porprin paylarının fotoeksitasyonunun  $1.1 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$  oran sabitiyle  $D^{+} A^{-}$  D enerji ayrımlı durum oluşumu ve  $9.1 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$  oran sabitiyle daha sonraki enerji rekombinasyonu meydana gelmesiyle sonuçlandığını işaret eder.

Bu molekülün 580 nm'de çok daha yüksek yoğunluklu ışınmasıyla daha fazla eksitasyonu geçici emilim spektrasi içinde ca. 546 nm'deki PDI dianyon emiliminin gözlemlenmesi sonucu ispat edildiği gibi  $D^{+} A^{2-} D^{+}$  çift enerji ayrımlı durum oluşumuyla ve hem enerji ayrımı ( $5.6 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ ) hem de enerji rekombinasyon oranları ( $2.2 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ ) için oran sabitlerinin tekli enerji ayrımlı durumdan çok daha düşük oluşuyla sonuçlanabilir. Radikal anyon ve dianyonun oldukça farklı emilim davranışını göstermesinden beri üçlü grup, fotovoltaiik sistemler kapsamında tartışılan bi eksitonik durumlar için model işlevi gören prosesler gibi hafif yoğunluklu-bağımlı optik anahtar işlevi görebilmektedir[2, 33].

Tetraakis(PDI)-substitute edilmiş çinko tetrafenilporprin herbir nanopartikül için ortalama 12 molekülle nanopartiküllerin içine çözelti içinde kendiliğinden kurulur.  $1.4 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$  oran sabitli son enerji ayrımları yeniden birleşirken bu partiküller içindeki fotoindüklenmiş elektron transferi  $3.1 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$  oran sabitli yakın ünite etkinliği ile meydana gelir. Fotoindüklenmiş enerji ayırım oranı mono-PDI-fonksiyonalite çinko porprin model bileşiği için olandan 4 kat daha büyük ve parçacıkların şarz rekombinasyonu ca. 1.4 kat daha yavaştır. Nanoparçacıklar içindeki fotojenere PDI anyon geçici emilim spektrası tepe yoğunluğunda (ca. 720 nm'de) model bileşiği için olana göre daha geniş ve daha düşüktür; bu durumun nanoparçacıklar içinde van der Waals mesafeleri dahilinde olan diğer PDI üniteleri üzerine PDI'den gelen negatif yükün delokalizasyonu dolayısıyla olabileceği ileri sürülmüştü. Dikkat edilmesi gereken husus enerji ayrımlı durum sabitlemede (PDI) $n^-$  türlerinin olası rolünün uzun yaşam ömürlerinin faydalı bir rol oynayabilmesiyle enerji ayrımlı durumların olduğu OPV'ler ve optik enerji sınırlandırıcı diğer uygulamalar için potansiyel olarak keşfedilmiş olabileceğidir. Eşlenik bağlayıcılarla porprin-PDI materyallerinin fotofiziği üzerine araştırma yürütülmüştür. Porprinler ve PDI arasındaki elektronik eşleşme muhtemel perilen ve PDI ve/veya porprin üniteleri arasındaki önemli büküm açısı nedeniyle optik ve redoks özellikleriyle kanıtlandığı gibi üçlü grup içinde çok güçlü değildir. Toluen (%1 piridinle) içindeki hem fotoindüklenmiş enerji ayırım ve geri birleşim oranları oldukça hızlıdır (oran sabitleri sırasıyla  $1.0 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$  ve  $1.3 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ ). UV-vis-NIR emilim spektrası ve geçici emilim spektrası son zamanlarda çalışılan bay-etinilen-bağlı porprin-PDI-porprin üçlü grubun zayıf bir şekilde eşleşmiş türlerden ya da üçlü gruptan daha güçlü makul verici-alıcı etkileşim tarafından karakterize edildiğini ileri sürmektedir. Önemli enerji transferi karakterine sahip olduğu ileri sürülmüş geçici bir durum 10 ps fotoeksitasyon (çeşitli vis-NIR dalga boylarında) içinde oluşturulmuştu ve süresi üçlü grup tarafından oluşturulan enerji ayrımlı durumunkinden biraz uzun fakat literatürde rapor edilen bazı diğer alkin köprülü bis(verici) PDI sistemlerinkinden daha kısa olan 290 ps'de bir yaşam süresine sahipti [31].

Verici PDI sistemlerindeki fotoindüklenmiş süreçler haricinde porprin-PDI konjugeleri de ayrıca iyi çalışılmıştır. Çinko ftalosiyanın (ZnPc) bir çift bileşikli fotoeksitasyonu ve PDI'üçlü uyarılmış durumu sağlar, halbuki  $Mg^{2+}$  varlığındaki 12 numaranın fotoeksitasyonunun 240ns'ye kadar çıkan oldukça uzun yaşam süreli efektif (kuantum verimi %72) durum oluşumuna yol açtığı rapor edilmişti; bu durum yazarlar tarafından PDI radikal anyonun  $Mg^{2+}$  ile kompleks oluşturduğu ve enerji içinde  $ZnPc^+ \cdot PDI / Mg^{2+}$  kompleksine ( $T_{max}=ca. 500$  ve  $550nm$ ) dayanan emilim bandı bu izole edilmiş PDI radikal anyondan önemli derecede yer değiştirilmiştir ( $T_{max}=ca. 720nm$ ); bununla birlikte önerilen kompleks oluşumu için direkt kanıt yoktur. Daha güçlü bir şekilde eşleşmiş 13 numaralı üçlü grubun fotoeksitasyonu  $0.5$  ns ömürlü tek bir enerji ayrımlı durum üretir ve üçlü PDI (tipik PDI'ların üçlü-üçlü emilim spektrası  $500$  nm'de zirve durumu sergiler) oluşumu için delil olmadan geçici emilim spektrasında görülmektedir. Trifenilamin bazlı vericiler ve PDI payları arasındaki güçlü elektronik eşleşmeli 14 numaralı bis(verici)-PDI bileşiğinin başka türü, ayrıca makul enerji transfer karakteri gösteren PDI benzeri spektrum sergileyen durumun ani fotoindüklenmiş oluşumu ve ca.  $2$  ns yaşam süresi sergiler; bununla birlikte amin verici grup yapısı detaylarının çeşitliği uyarılmış durum sürelerinde geniş çeşitliliğe yol açmaktadır ( $82$  ps den  $2.1$  ns kadar). Efektif fotoindüklenmiş enerji transferi ayrıca çözelti içinde yüksek verimlilikle ( $> \%90$ ) olan oksoklorin-to-PDI elektron transferli PDI-(Mg) oksoklorin ( $PDI-MgO_x$ , 15 numara) içinde meydana gelir. 15 numara için bu enerji ayrımlı durum hem toulen hem de benzonitril içinde  $1$  ns'den daha uzun yaşam süresine sahiptir. Uyarılmış PDI türlerinden  $PDI^- MgO_x^+$  üretimi için yol oksiklorine hem çukur transferini hem de enerji transferini içerir, ikinci süreç ise sonra  $MgO_x$ 'den PDI'a elektron transferiyle takip edilir.  $MgO_x$ -to PDI elektron transferi toplam verimi toulen ve benzonitril için sırasıyla  $\%70$  ve  $\%80$  olarak bulunmuştu[2].

Çok kısa bir süre dyad 16 numara (TEMPO-PDI) fotoindüklenmiş enerji transferi Wasielewski ve ekip arkadaşları tarafından çalışılmıştı. Bu çalışmaların sonucunda enerji ayrımlı ve sırasıyla  $8.3 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$  ve  $2.2 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$  oran sabitlerinin rekombinasyonlu THF içindeki PDI eksitasyonu üzerinde PDI radikal anyon üretimi için efektif elektron transferinin 16 numarada meydana geldiği bulunmuştu. Bununla birlikte sistemler arası geçiş  $2.2 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$  oran sabiti ve toulen içindeki PDI eksitasyonunu takip eden TEMPO-3PDI üretimiyle meydana gelir.16 numaranın bağımlı çözücü sönüm mekanizmaları 16 numaranın farklı çözücüler (THF içinde -0.81 eV ve toluen içinde -0.31 eV) içindeki farklı serbest elektron transfer enerjilerine dayandırılmaktadır.Genelde verici PDI sistemleri, zayıfça eşleşmiş fotoeksitasyonu sırasıyla 720 nm ve /veya 550 nm'de güçlü emilim band zirveleri gösteren PDI radikal anyonlar ve/veya dianyonlarla görece uzun yaşayan enerji ayrımlı durumlar üretmektedir. Çünkü bay pozisyonlarındaki kimyasal modifikasyonsuz PDI'lar NIR içinde yüksek doğrusal saydamlık sergiler, bu fotoüretmiş iyonlar potansiyel olarak eğer verici-PDI konjuge yapıları içinden uygun moleküler vericiler seçilirse radikal anyonun güçlü emilim yaptığı dalga boylarında optik sınırlandırma uygulamaları için kullanılabilir[32, 33].

### 3. ORGANİK ELEKTRONİKLERDE PDI'LAR

#### 3.1. OFET'ler

PDI'lar n-kanallı alan etkili transistör aktif tabaka olarak kullanımı için etkileyici adaylardır; göreceli elektron yakınlıkları (kullanılan elektrokimyasal bilgi 1 katı durumda çekirdek yer değiştirmesiz basit N,N'-diakil ya da diarilPDI'lar için ca.-3.9eV değerinde hesaplanabilir ) olası saf elektron enjeksiyonu ve böylece potansiyel olarak düşük eşik voltajlarını ileri sürmektedir; çok düzenli  $\pi$ -istifli yapıları oluşturan bazı örneklerin yeteneği muhtemel yüksel taşıyıcı mobilitesi ve imide'nin üstesinden gelebilen yapısal modifikasyonların sırasını ileri sürmektedir ve bay pozisyonları uyumlu elektronik ve morfolojik özellikler için kullanılabilir. N,N'-alkil yer değiştirmiş PDI'lar (OFET'ler içinde ayrıca elektron taşıma materyalleri olarak araştırıldı. Yukarıda elektrokimyasal özelliklerdetartışıldığı gibi böylece muhtemelen bu florine-PDI-temelli materyallerin elektron yakınlıkları florine olmamış karıştırlarıninkine (yaklaşık EAs sadece ca. 0.1 eV daha eksergonik) oldukça benzerdir; OFET'lerin gelişmiş hava kararlılığı böylece oksijen ve suyla efektif bir şekilde nüfuz etmesi engellenmiş florine substituentlerle vakumda bırakılmış filmlerdeki florine PDI'ların daha iyi moleküler paketlenmesine bağlanmıştır. Benzer bir açıklama bileşikden uyarlanan aletlerin hava kararlılığı için de geçerlidir[34].

Bay pozisyonlarındaki yer değiştirmiş PDI'lar ayrıca n-kanallı OFET'ler içinde aktif materyal olarak çalışılmıştır. Üstten temaslı aletlerdeçevresel atmosfer içinde sırasıyla bileşiklerden elde edilen filmlerin kullanılmasında elektron mobilitesi $0.1$  ve  $0.64 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  olarak ve  $I_{on}/I_{off}$  değericca.  $10^5$  olarak bulundu. Damla döküm filmlerden yapılmış üstten bağlı aletlerin ayrıca hava kararlı olduğu ve bu aletler için  $10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 'ye kadar mobilite sergiledikleri bulundu. Bay-halojene PDI'lar son zamanlarda aynı grup tarafından araştırıldı. Çevresel atmosfer içinde kullanılan bu materyallerin aletlerinin benzer alet geometrileri içinde bileşiklerinkinden çok daha düşük elektron mobilitesine(ca.  $10^{-4} - 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) sahip olmasına rağmen vakum içinde kullanılanlar gibi benzer performans gösterildiği bulundu. Zayıf alet performansı için olası bir açıklama PDI çekirdeklerinin düzlemsel olmaması ve sonuç olarak bu materyaller içindeki zayıf  $\pi$ - $\pi$  istiflenmesidir[18].

Bununla birlikte diğer tetraklor-substitudeperilendimidi film morfolojisinin iyi kontrol edilebilmesi halinde bu tip materyallerin transistör uygulamaları için iyi adaylar olabileceğini ileri süren PR-TRMC kullanılarak  $0.14 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  enerji taşıma mobilitesine sahip olduğu bulundu. Bay halojenesubstituentlerdensterik etkileri azaltmak için, bay pozisyonları içinde florlu materyaller ayrıca test edilmiştir; çevresel atmosfer içinde  $\text{Ion}/\text{Ioff} > 10^5$  ile bileşiklerin vakumda bırakılmış elektron mobilitesi  $0.34$  ve  $0.031 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  olarak bulunmuştur. Bileşikten uyarlanmış aletin daha yüksek mobilitesiyle PDI çekirdeğinin düzlemden daha küçük sapmasına atfedilir. Son zamanlarda yüksek mobiliteliPDI'ların ıslak terbiyesi araştırılmış ve gösterilen materyallerden bazıları test edilmiştir. Sütunsal sıvı-kristal (LC) bir materyalin LC fazı içinde (ca.220 C'de)  $0.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  enerji mobilitesi ve PR-TRMC tekniği kullanan kristal fazı içinde  $0.2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  kadar yüksek enerji taşıma mobilitesi sergilediği bulundu. 2005 yılında oda sıcaklığında sütunsal LC materyalinin sabit durum boşluk-enerji-sınırlandırıcı akım tekniği kullanan çevresel atmosfer altında  $1.3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  kadar yüksek elektron mobilitesi sergilediği rapor edildi, bu elektron mobilitesi şekilsiz silikonun elektron mobilitesinden daha yüksektir. Bununla birlikte diğer teknikler kullanılarak ölçülen materyallerin eletronmobilitesi düşüktü; bu durum muhtemelen kısmen özgeniline göre pi-istifli sütunların gerekli hizalanmasına ulaşmadaki yansıma zorlukları sebebiyleydi. Bileşik kullanılarak üretilmiş yüksek sıralı Langmuir-Blodgett filmlerini kullanan alan etkitransistörlerWang ve çalışma arkadaşları tarafından üretilmiş ve çalışılmıştır; üstten bağlı aletler içinde moleküller arzu edilen yüz yüze  $\pi$ -istiflenme konfigürasyonunu tutmuş ve elektron mobiliteleri  $\text{Ion}/\text{Ioff} > 10^{33}$  ile  $0.05 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  kadar yüksek olduğu bulundu. PDI bazlı D-A konjuge polimerleri ayrıca OFET'ler içinde elektron taşıma materyali olarak araştırılmıştı; Bileşiğin spin kaplı filmlerinin nitrojen altındaki üstten bağlı OFET'ler içinde  $\text{Ion}/\text{Ioff} > 10^4$  ile  $0.013 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  kadar yüksek elektron mobilitesi sergilediği bulundu. Bu materyalin elektron mobilitesi bu zamana kadar konjuge polimerlerde rapor edilmiş en yüksek değer arasındadır[35, 36].

### 3.2 Güneş Hücreleri

PDI'lar potansiyel elektron taşıma materyali olarak yüksek elektron mobilite olanağı ve ekzergonik elektron yakınlıkları (ca. -3.9 eV basit PDI'lar için) dolayısıyla organik güneş hücrelerinde kullanım için caziptirler; PDI'ların bu özellikleri çok yaygın olarak kullanılan verici materyallerle kombinasyonunda kullanım için uygundur ve bulk-heterojunction güneş hücrelerinde alıcı olarak kapsamlı olarak kullanılan fulerininkine benzerdirler. Dahası PDI'ların fonksiyonalite kimyası güçlü ve ayarlanabilir görünür emilimleri salt taşıma materyalleri yerine ışık emici materyal olarak kullanım olasılığını önerirken fulerin bazı alıcılarınınkine göre daha kolay tamamlanır. Gerçekten de 1986 yılında ilk çift tabakalı organik güneş hücreleri benzoimidazol PDI türevinden alıcı olarak ve bakır fitalosiyaninden (CuPc) verici olarak (ITO/CuPc/3/Ag) faydalandı. Akabinde Pc ve PDI türevleri genel olarak ince film organik güneş hücrelerinde kullanıldı. Aletlerin güç dönüşüm verimliliği (PCE'ler) %1'e yaklaştı. Sonrasında Pc ve PDI türevleri genellikle ince film organik güneş hücrelerinde kullanıldı. Son zamanlarda temel alet yapısı, harici %2.4'lük PCE'ler, eksiton difüzyon uzunluğu ve optik emilim uzunluğunun yanlış eşleşmesini önlemek amacıyla uyarıcı fotonların ışık emici organik tabakalar içinden defalarca geçebildiği ince film güneş hücrelerinde ispat edilmiştir. Bu aletler içinde, organik tabakalar ve metal katot arasındaki eksiton-bloklama tabakasının (BCP) katot tortulaşması süresince hasarı engellemede ve organik/metal arayüzünde eksiton sönmüleme eliminasyonunda esas bir rolü oynadığı rapor edilir. (poli(2-metoksi-5-(20-etilhekziloksi)-1,4-fenilenvinil)(MEH-PPV) ve (poli(fenilimin-1,4-fenil-1,2-etilen-2,5-dihekziloksi-1,4-fenil-1,2-etilen-1,4-fenil) (PPAV-HH-PPV) gibi spin-cast hole-taşımali konjuge polimerlerden oluşan yapıyla ters çevrilmiş (evirtik) iki tabakalı güneş hücreleri, çözülmeyle bileşimin elektron taşıma tabakasının üstünde %0.4 PCEs gösterir. Dahası ITO ve Au elektrotları indium ve PEDOT içinde modifiye edildi; PSS, sırasıyla önemli bir biçimde gelişmiş güneş hücre verimliliği ile sonuçlanır. Dahası eksiton sınırlamasıyla geniş aralıklı emilimin kullanılması bu hücrelerin PCE'lerini %2'ye kadar önemli biçimde geliştirebildi [37, 38].

Fotovoltaikler için son zamanlardaki umut verici yaklaşımlardan birisi aletler içindeki fotoaktif tabakanın ince film nanomorfolojisini kontrol etmek için kendi kendini organize eden ya da çok moleküllü materyallerin kullanılmasıdır. Bloğun birinin elektron vericisini ve diğer bloğun elektron alıcısını kapsadığı öztoplanmalı blok-kopolimer, uygun maliyetli alet üretiminde arzu edilen film üretimi süresince yüksek oranda düzenli nanometrik ölçekte kendiliğinden yapı üretimi için prensipte mikrofaz ayrımı verebilir. Thekkat ve çalışma arkadaşları sırasıyla elektron taşıma ve hole taşıma gibi triarilamin ve PDI'larla alıcı-verici iki bloklu kopolimerler rapor etmiş ve arzu edilebilen domain boyutları vermesi için kendiliğinden mikrofaz ayrımını başaramışlardır. Kopolimerlerin kullanımı iki homopolimerin fiziksel karışım filmlerinin kullanımına kıyasla büyüklük sırasına göre alet verimliliklerinde bir artışa sebep olur. 48 numaralı bileşik polimerleri kullanan güneş hücreleri %0.3'lük en iyi PCE'yi gösterir; bulk-filmler içindeki uygun nanoölçekli faz ayrımı iletim elektron mikroskopisi kullanılarak gözlemlenmiştir. Periyodik nanometrik ölçekli morfoloji, P3HT-blok-PDI kopolimerleri (benzer yapıya kimyasal materyaller) kullanılarak ayrıca başarılabilmektedir; OPV hücrelerinde fotoaktif tabaka olarak kullanılan bu materyaller % 0.5 'in üstünde PCE'ler vermiştir. Blok kopolimer kullanan bu yaklaşım için son model, eksiton uzunlukları ile eşleşmiş uzunluk ölçekleri üzerindeki faz ayrım kontrolünü ve işlem sonrası için çapraz bağlı ve güneş ışık hasatını geliştirebilen dye'ler gibi daha fazla performans artışı için çeşitli fonksiyonel parçaları hepsi bir arada materyal yapımını kapsayan basit polimer karışımları üzerinde bazı etkileyici avantajlara sahiptir. Bununla birlikte iki blok kopolimer akımlı güneş hücrelerinin bütün PCE'leri gerçekçi uygulamalar için tatmin edici düzeyden (<1%) hala oldukça uzaktır[39, 40].



## 4. TEORİK HESAPLAMA YÖNTEMLERİ

### 4.1. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT)

DFT (Density Functional Theory) yaklaşımı, elektron yoğunluk fonksiyonu ile elektron korelasyon modelinin ilkelerine dayanır. Temel seviye enerjisinin elektron yoğunluğuyla belirtildiği bir fonksiyonunun var olduğunu açıklayan 1964’de yayınlanan Hohenberg-Kohn teoremi bu gibi metotların var oluş sebebidir.

Kohn ve Sham çalışmalarında elektronik enerjinin birkaç kısma ayrılabilceğini göstermişlerdir[41].

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (4.1)$$

$E^T$ : Elektronların hareketinden doğan kinetik enerji terimi.

$E^V$ : Çekirdek çiftleri arasındaki itmeyi ve çekirdek-elektron arasındaki çekimi ifade eden potansiyel enerji terimi.

$E^J$ : Elektron-elektron itme terimi (elektron yoğunluğunun Coulomb etkileşim terimi).

$E^{XC}$ : Exchange corelasyon terimi, geriye kalan elektron-elektron etkileşimlerini içerir.

Çekirdek-çekirdek itmesi dışındaki tüm terimler  $\rho$  elektron yoğunluğunun bir fonksiyonudur.

$E^J$  aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$E^J = \frac{1}{2} \iint \rho(\vec{r}_1) (\Delta r_{12})^{-1} \rho(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (4.2)$$

$E^T + E^V + E^J$ ,  $\rho$  yük dağılımının klasik enerji ifadesine uyar.

Hohenberg ve Kohn,  $E^{xc}$ 'nin  $\rho$  elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu gibi ifadeedilebileceğini göstermişlerdir.  $E^{xc}$  yalnızca spin yoğunluklarının ve bu spinlerin mümkün gradyentlerini içeren bir integral gibi yazılabilir.

$$E^{XC}(\rho) = \int f[\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r}), \nabla\rho_\alpha(\vec{r}), \nabla\rho_\beta(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (4.3)$$

$\rho_\alpha$ ;  $\alpha$  spin yoğunluğu

$\rho_\beta$ ;  $\beta$  spin yoğunluğu

$\rho_\alpha + \rho_\beta$ ; elektron yoğunluğudur.

$E^{XC}$  genelde iki kısma ayrılır. Bunlar aynı spin etkilemelerini gösteren “Exchange” ve karsıt spin etkilemelerini gösteren “correlation” kısımlarıdır.

$$E^{XC}(\rho) = E^X(\rho) + E^C(\rho) \quad (\text{Ermeç 2008, Lang et al. 2008}) \quad (4.4)$$

Buradaki üç terim de  $\rho$  elektron yoğunluğunun fonksiyonlarıdır. Exchange ve Correlation kısımları da “Local fonksiyonlar” ve “Gradient-corrected fonksiyonlar” olmak üzere ikiye ayrılır. Local fonksiyonlar, yalnızca  $\rho$  elektron yoğunluğuna bağlı olan fonksiyonlardır. Gradient-corrected fonksiyonlar ise  $\rho$  elektron yoğunluğuna ve  $D\rho$  gradientine bağlı fonksiyonlardır.

#### ***Local Exchange Fonksiyonlar;***

$$E_{LDA}^X = -\frac{3}{2} \frac{3^{\frac{1}{3}}}{4\pi} \int \rho^{\frac{4}{3}} d^3\vec{r} \quad (4.5)$$

$\rho$  elektron yoğunluğu  $\vec{r}$ 'nin bir fonksiyonudur. Bu denklem molekül sistemlerinin tanımının yapılmasında yetersiz kalmaktadır.

Becke; 1988'de LDA (Local Density Approximation) Exchange fonksiyonuna dayandırılan gradient-corrected exchange fonksiyonunu formülize etmiştir.

#### ***Gradient-corrected Exchange Fonksiyonları:***

$$E_{Becke88}^X = E_{LDA}^X - \gamma \int \frac{\rho^{\frac{4}{3}} x^2}{1 + 6\gamma \sin^{-1} x} d^3\vec{r} \quad (4.6)$$

$$x = \rho^{\frac{4}{3}} |\Delta\rho| \quad (4.7)$$

$\gamma$ , inert gaz atomlarının bilinen Exchange enerjilerini fit etmek için seçilen bir parametredir. Değeri Becke tarafından 0,0042 Hartree bulunmuştur. Yukarıdakidenkleme bakıldığında Becke fonksiyonunun, LDA exchange fonksiyonuna bir düzeltme gibi olduğu görülür ve bu fonksiyon, LDA fonksiyonun yetersizliğini giderir.

Aynı tür fonksiyonların korelasyon fonksiyonları için de verilebilir. Korelasyonfonksiyonunun local kısmı;

$$E^C = \int \rho \varepsilon_C[r_s(\rho(\vec{r}), \zeta)] d^3\vec{r} \quad (4.8)$$

$$r^s = \left[ \frac{3}{4\pi\rho} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.9)$$

$$\zeta = \frac{\rho_a - \rho_b}{\rho_a + \rho_b} \quad (4.10)$$

$$\varepsilon_C(r_s, \zeta) = \varepsilon_C(\rho, 0) + a_C(r_s) \frac{f(\zeta)}{f^{-1}(0)} (1 - \zeta^4) + [\varepsilon_C(\rho, 1) - \varepsilon_C(\rho, 0)] f(\zeta) \zeta^4 \quad (4.11)$$

$r_s$ : yoğunluk parametresi

$\zeta$ : relative spin polarizasyonu

$\zeta = 0$ : a ve b yoğunluklarına uyar.

$\zeta = 1$ : tüm a yoğunluklarına uyar.

$\zeta = -1$ : tüm b yoğunluklarına uyar.

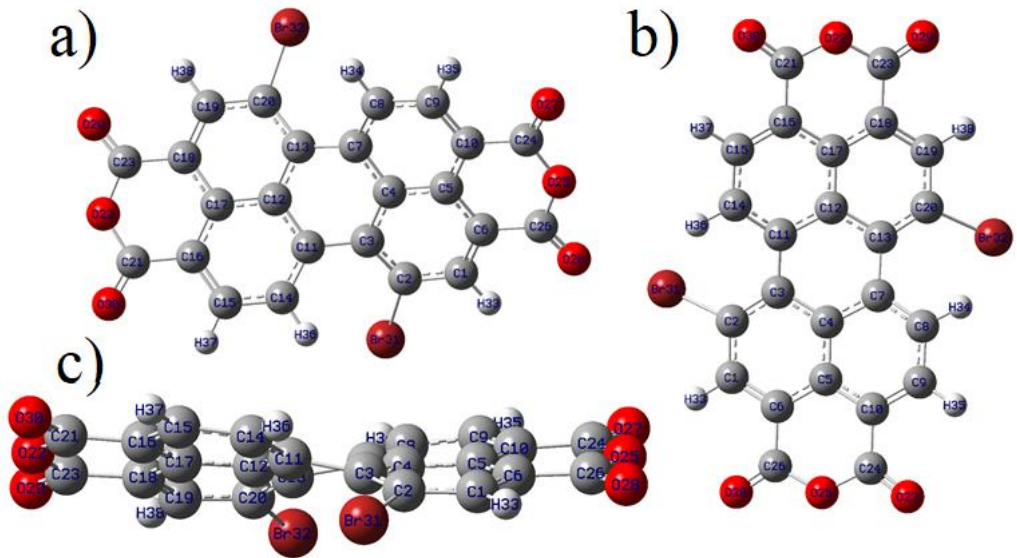
Bir korelasyon fonksiyonu ile bir exchange fonksiyonunun birleşimiyle saf DFTmetotları oluşmaktadır. Örneğin bilinen BLYP fonksiyonu Lee, Yang ve Parr'ın gradient-corrected korelasyon fonksiyonu ile Becke'nin gradient-corrected Exchange fonksiyon çifti ile oluşur[42].

DFT çok güvenilir bir metot olarak ortaya çıkmıştır. İmidazoltürevlerinin 1H-bağlı komplekslerinde deneysel matriks izolasyon FT-IR ve hesaplanmışDFT(B3LYP) verileri arasındaki korelasyonlar, H-bağı ile ilgili parametrelerde tahminler için DFT(B3LYP) yönteminin çok uygun olduğunu göstermiştir. Deneysel ve hesaplanmışfrekansların karşılaştırmasında DFT yöntemi, frekansları HF yönteminden daha iyi bir uyum içinde yorumlamıştır. DFT yönteminin hesaplamalı çözülebilirliği çok sayıda ağır atomları içeren sistemler için uygundur. Çok daha önemli olan ise DFT hesaplamalarının geçişmetali içeren sistemlerdeki sonuçları, HF hesaplamalarından elde edilen sonuçlardan birçok durumda deneysel verilerle daha uyumludur. Son yıllarda DFT ve MP2 yöntemleri moleküller arası yük transfer komplekslerinin bir kaçını çalışmak için uygulanmıştır. Büyük moleküllerin elektronik yapılarının hesabı için en çok kullanılan yöntem DFT' dir [43].

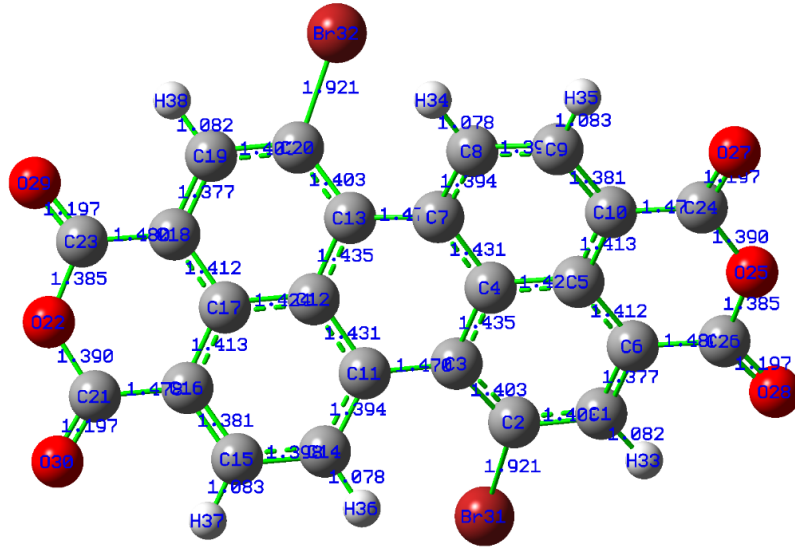
## 5. BULGULAR

### 5.1. Geometri Optimizasyonu

Dibromo perilen optimize edilmiş temel durum yapısı ve total enerji dönüşümü Şekil 5.1' de verilmiştir. DFT-B3LPY / 6-311G (d,p) ile LanL2DZ temel seti hesaplanan molekülün optimize edilmiş bağ uzunluğu parametreleri Tablo 5.1'de listelenmiştir. Dibromo perilen bileşiğinin optimize edilmiş geometriden teorik hesaplanan tüm değerler verilerek karşılaştırma yapılmıştır. Bu yapının minimum potansiyel enerjiye sahip olduğu anlamına gelir. Fenil halkalarındaki bütün bağ uzunlukları ve bağ açıları normal aralıktadır. C- C bağ mesafelerinin DFT için 1.37715-1.48005Å ve LanL2DZ için 1.39016 -1.48350Å aralığında, C-O için ise bu değerler için 1.19706 - 1.38958Å iki fenil halkası arasındaki oksijen atomuna aittir. Aromatik halkadaki C-H uzunlukları 1.07783 - 1.08274Å ve C-Br uzunluğu ise 1.92060 Å'dur. Tüm C-C-C açıları 118° - 126° arasındadır. Bileşikteki C-C-H açısı 118°-120°, C-C-O 116°-125°, C-C-Br 113°-124° ve O-C-O 118°'dir. DFT ve LanL2DZ değerleri arasında çok küçük farklar vardır. Bazı perilen bileşikleri teorik olarak hesaplanan değerler, molekül değişimlerinin geometrisi hakkında fikir verebilir.



Şekil 5.1. Dibromo perilen bileşiğinin farklı açılardan optimize edilmiş yapıları.



Şekil 5.2. Dibromo perilen bileşiğinin optimize bağ uzunlukları.

Tablo 5.1. Molekülün teorik olarak elde edilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).

Bağ Uzunlukları	6-311G	LanL2DZ	Bağ Açıları	6-311G	LanL2DZ
C1-C2	1.40276	1.41287	C1-C2-C3	121.87902	121.79513
C1-C6	1.37715	1.39016	C1-C2-Br31	113.47705	113.18623
C1-H33	1.08169	1.08493	C1-C6-C5	119.96614	119.95634
C2-C3	1.40269	1.41388	C1-C6-C26	119.49842	119.00333
C2-Br31	1.92060	1.97217	C2-C1-C6	120.46872	120.50160
C3-C4	1.43496	1.44660	C2-C1-H33	120.33833	120.63480
C3-C11	1.46999	1.47724	C2-C3-C4	116.95729	117.03723
C4-C5	1.42377	1.43324	C2-C3-C11	126.55221	126.27864
C4-C7	1.43137	1.44185	C3-C2-C1	121.87902	121.79513
C5-C6	1.41194	1.42387	C3-C2-Br31	124.54819	124.86472
C5-C10	1.41273	1.42510	C3-C4-C5	119.94349	120.05733
C6-C26	1.48007	1.48349	C3-C4-C7	121.49357	121.15648
C7-C8	1.39429	1.40624	C3-C11-C12	118.74682	119.09454
C7-C13	1.46999	1.40624	C3-C11-C14	122.88845	122.50627
C8-C9	1.39792	1.40929	C4-C3-C2	116.95729	117.03723
C8-H34	1.07783	1.07995	C4-C3-C11	116.46877	116.65040
C9-C10	1.38099	1.39355	C4-C5-C6	119.55361	119.50287
C9-H35	1.08274	1.08543	C4-C5-C10	120.47172	120.38240
C10-C24	1.47780	1.48164	C4-C7-C8	118.33539	118.37371
C11-C12	1.43138	1.44182	C4-C7-C13	118.74753	119.09369
C11-C14	1.39427	1.40624	C5-C4-C3	119.94349	120.05733
C12-C13	1.43493	1.44665	C5-C4-C7	118.56262	118.78522
C12-C17	1.42378	1.43324	C5-C6-C26	120.51033	121.01321
C13-C20	1.40271	1.41388	C5-C10-C24	120.30349	120.79505
C14-C15	1.39793	1.40927	C5-C10-C9	119.67142	119.68972

C14-H36	1.07783	1.07997	C6-C1-H33	119.18269	118.85481
C15-C16	1.38098	1.39357	C6-C5-C10	119.97449	120.11447
C15-H37	1.08274	1.08543	C6-C26-O25	116.71404	116.39006
C16-C17	1.41275	1.42510	C6-C26-O28	124.90317	125.31475
C16-C21	1.47781	1.48164	C7-C8-C9	122.01945	121.93468
C17-C18	1.41193	1.42387	C7-C8-H34	119.89010	120.04141
C18-C19	1.37717	1.39014	C7-C13-C20	126.55142	126.28543
C18-C23	1.48005	1.48350	C7-C13-C12	116.47088	116.64872
C19-C20	1.40273	1.41290	C8-C7-C13	122.88965	122.51218
C19-H38	1.08169	1.08493	C8-C9-C10	120.10478	120.12456
C20-Br32	1.92060	1.97218	C8-C9-H35	120.53065	120.64817
C21-O22	1.38958	1.42160	C9-C10-C24	120.01549	119.50579
C21-O30	1.19706	1.23045	C9-C8-H34	118.09042	118.02272
O22-C23	1.38496	1.41655	C10-C9-H35	119.34112	119.20788
C23-O29	1.19732	1.23084	C10-C24-O25	116.90499	116.55425
C24-O25	1.38960	1.42158	C10-C24-O27	125.05156	125.50130
C24-O27	1.19706	1.23045	C11-C12-C13	121.49357	121.15649
O25-C26	1.38494	1.41657	C11-C12-C17	118.56025	118.78103
C26-O28	1.19732	1.23084	C11-C14-C15	122.01928	121.93218
			C11-C14-H36	119.88852	120.03996
			C12-C13-C20	116.95604	117.03190
			C12-C11-C14	118.33748	118.37857
			C12-C17-C16	120.47253	120.38306
			C12-C17-C18	119.55301	119.50226
			C13-C12-C17	119.94585	120.06148
			C13-C20-C19	121.87893	121.79801
			C13-C20-Br32	124.54999	124.87465
			C14-C15-C16	120.10403	120.12309
			C14-C15-H37	120.53053	120.65025
			C15-C16-C17	119.67211	119.69098
			C15-C16-C21	120.01570	119.50427
			C15-C14-H36	118.09217	118.02667
			C16-C17-C18	119.97428	120.11439
			C16-C21-O22	116.90629	116.55389
			C16-C21-O30	125.04969	125.50226
			C17-C18-C19	119.96535	119.95526
			C17-C16-C21	120.30283	120.79521
			C17-C18-C23	120.51191	121.01311
			C18-C19-C20	120.46944	120.50349
			C18-C19-H38	119.18078	118.85492
			C18-C23-O22	116.71309	116.39006
			C18-C23-O29	124.90496	125.31381
			C19-C18-C23	119.49772	119.00466
			C19-C20-Br32	113.47520	113.17476
			C20-C19-H38	120.33954	120.63276
			C21-O22-C23	125.53698	125.11170
			O22-C21-O30	118.04399	117.94383

O22-C23-O29	118.38186	118.29606
C24-O25-C26	125.53681	125.11154
O25-C24-O27	118.04343	117.94444
O25-C26-O28	118.38271	118.29512

**Tablo 5.1.**DFT-B3LPY / 6-311G (d,p) ile LanL2DZ esasına göre seçilen bileşiğinin optimize edilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları gösterilmektedir.Aralarındaki fark çok azdır ve bu fark iki sistem arasında iyi bir uyumu göstermektedir.

**Table5.2.** Molekülün teorik olarak elde edilen dihedral bağ açıları (°).

Dihedral Angles	6-311G	LanL2DZ
C1-C2-C3-C4	9.29497	9.27679
C1-C2-C3-C11	-168.94056	-168.52963
C1-C6-C5-C4	1.20436	1.70608
C1-C6-C26-O25	-179.70499	179.39721
C1-C6-C26-O28	0.18758	-0.69970
C1-C6-C5-C10	-178.94833	-178.48016
C2-C1-C6-C5	-5.19777	-5.16564
C2-C3-C4-C5	-13.07896	-12.54483
C2-C1-C6-C26	176.61543	176.70930
C2-C3-C11-C12	-158.41150	-159.48174
C2-C3-C11-C14	23.52057	22.19796
C2-C3-C4-C7	167.13146	167.81703
C3-C4-C5-C6	8.11089	7.31134
C3-C2-C1-C6	-0.25079	-0.53046
C3-C2-C1-H33	178.57447	178.37931
C3-C4-C5-C10	-171.73565	-172.50192
C3-C4-C7-C8	169.25017	169.88180
C3-C4-C7-C13	-8.90052	-8.51608
C3-C11-C14-H36	3.77654	4.32008
C3-C11-C12-C17	171.30214	171.83928
C3-C11-C14-C15	-176.15848	-176.08592
C4-C5-C6-C1	1.20436	1.70608
C4-C5-C6-C26	179.37256	179.79273
C4-C5-C10-C24	178.42357	178.84157
C4-C7-C8-C9	5.76168	5.57385
C4-C5-C10-C9	-0.44990	-0.03520
C4-C7-C8-H34	-174.30095	-174.02293
C4-C7-C13-C12	23.33759	22.69549
C4-C7-C13-C20	-158.41668	-159.49771
C4-C3-C11-C14	-154.72253	-155.61595
C4-C3-C11-C12	23.34541	22.70435



C4-C3-C2-Br31	-166.91181	-165.90146
C5-C6-C1-H33	175.96350	175.90540
C5-C6-C26-O25	2.11829	1.29264
C5-C6-C26-O28	-177.98914	-178.80428
C5-C10-C24-O25	2.22711	1.35794
C5-C10-C24-O27	-177.71215	-178.59800
C5-C10-C9-H35	177.13008	177.19572
C5-C4-C3-C11	165.33769	165.47671
C5-C10-C9-C8	-4.62147	-4.39547
C5-C4-C7-C8	-10.54222	-9.76084
C5-C4-C7-C13	171.30709	171.84129
C6-C1-C2-Br31	176.34344	175.16669
C6-C5-C10-C24	-1.42232	-0.97054
C6-C5-C4-C7	-172.09340	-173.04199
C6-C26-O25-C24	-1.28692	-0.88182
C7-C8-C9-C10	1.92980	1.58722
C7-C4-C5-C10	8.06006	7.14475
C7-C8-C9-H36	-179.84283	179.97283
C7-C4-C3-C11	-14.45188	-14.16142
C7-C13-C12-C11	-14.44375	-14.15292
C7-C13-C12-C17	165.34208	165.47873
C7-C13-C20-Br32	14.85469	16.26393
C7-C13-C20-C19	-168.94127	-168.53731
C8-C9-C10-C24	176.50177	176.71318
C8-C7-C13-C12	-154.72394	-155.63285
C8-C7-C13-C20	23.52178	22.17395
C9-C10-C5-C6	179.70421	-179.84731
C9-C8-C7-C13	-176.16921	-176.08633
C9-C10-C24-O25	-178.90331	-179.76325
C9-C10-C24-O27	1.15744	0.28081
C10-C5-C6-C26	-0.78013	-0.39351
C10-C24-O25-C26	-0.82339	-0.39992
C11-C14-C15-H37	-179.84902	179.97396
C11-C12-C13-C20	167.13722	167.83171
C11-C12-C17-C16	8.05381	7.14887
C11-C12-C17-C18	-172.10123	-173.04300
C11-C14-C15-C16	1.92523	1.58651
C12-C11-C14-C15	5.76608	5.58230
C12-C11-C14-H36	-174.29889	-174.01170
C12-C17-C16-C15	-0.44409	-0.03221
C12-C17-C16-C21	178.44325	178.83900
C12-C13-C20-Br32	-166.90708	-165.93671
C12-C17-C18-C19	1.20688	1.69390
C12-C17-C18-C23	179.37852	179.78593
C12-C13-C20-C19	9.29696	9.26205
C13-C20-C19-H38	178.57135	178.38402
C13-C20-C19-C18	-0.25487	-0.52314
C13-C12-C17-C18	8.10669	7.31665

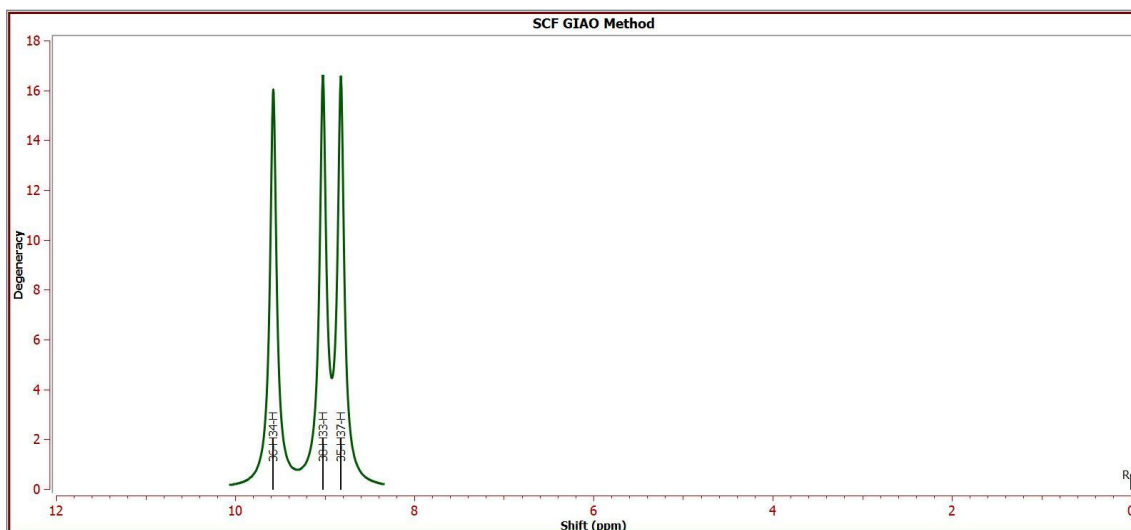
C14-C15-C16-C17	-4.62206	-4.40039
C14-C15-C16-C21	176.48737	176.71372
C14-C11-C12-C17	-10.54112	-9.77073
C14-C11-C12-C13	169.24759	169.86553
C15-C16-C21-O22	-178.92924	-179.75788
C15-C16-C21-O30	1.13367	0.28576
C15-C16-C17-C18	179.71161	-179.83916
C16-C17-C18-C19	-178.94738	-178.49745
C16-C17-C18-C23	-0.77574	-0.40541
C16-C21-O22-C23	-0.78851	-0.41614
C17- C18-C19-C20	-5.19603	-5.15952
C17- C18-C19-H38	175.96425	175.91412
C17-C18-C23-O22	2.10753	1.29983
C17-C18-C23-O29	-178.00944	-178.79723
C17-C16-C21-O30	-177.74983	-178.58754
C18-C23-O22-C21	-1.29716	-0.87435
C18-C17-C16-C21	-1.40105	-0.96795
C18-C19-C20-Br32	176.33702	175.19319
C19-C18-C23-O22	-179.71233	179.40969
C19-C18-C23-O29	0.17070	-0.68737
C20-C19-C18-C23	176.61373	176.71019
C21-O22-C23-O29	178.81187	179.21560
C21-C16-C15-H37	-1.75946	-1.69695
C23-O22-C21-O30	179.15313	179.54364
C23-C18-C19-H38	-2.22598	-2.21617
C24-O25-C26-028	178.81323	179.20799
C24-C10-C9-H35	-1.74668	-1.69563
C26-C6-C1-H33	-2.22329	-2.21965
H33-C1-C2-Br31	-4.83131	-5.92354
H38-C19-C20-Br32	-4.83676	-5.89966
H34-C8-C9-H35	0.21872	-0.42258
H37-C15-C14-H36	0.21484	-0.42420

**Tablo 5.2.**DFT-B3LPY / 6-311G (d,p) ile LanL2DZ esasına göre seçilen bileşiğinin optimize edilmiş dihedral bağ açıları gösterilmektedir.Aralarındaki fark çok azdır ve bu fark iki sistem arasında iyi bir uyumu göstermektedir.

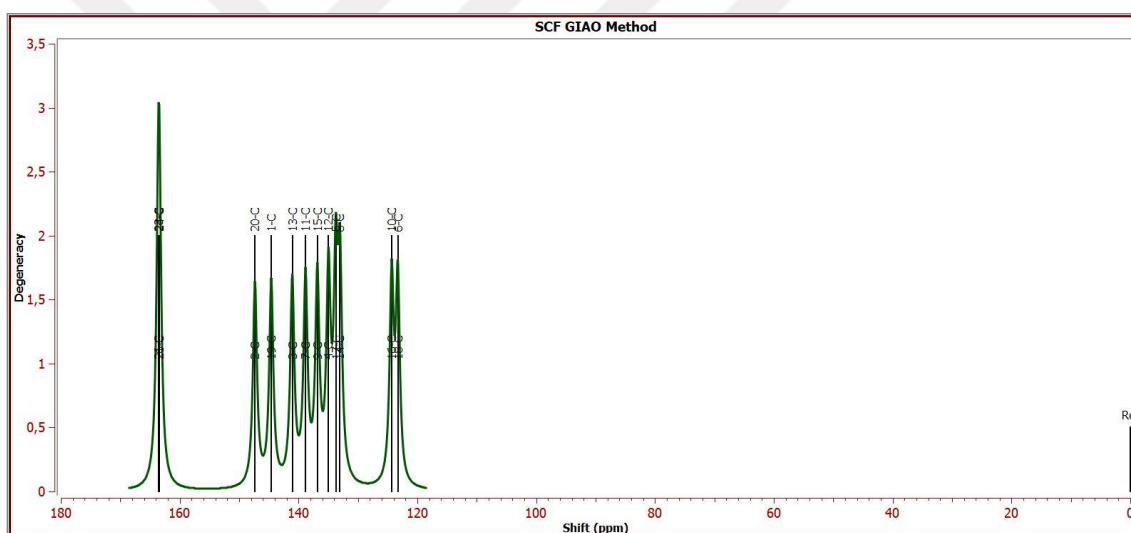
## 5.2. <sup>13</sup>C-NMR ve <sup>1</sup>H-NMR Spektral Analizi

NMR spektroskopisi, bir numunenin içeriğini ve saflığını belirlemek için kullanılır. Ayrıca moleküler yapıyı, konformasyonu, çözünürlüğü, vb. parametreleri de tahmin etmek için de kullanılabilir. <sup>13</sup>C-NMR ve <sup>1</sup>H-NMR kimyasal kaymaları başlıktaki bileşiğin en dengeli konformerlerin hem gaz hem de kloroform aşamalarında yer 6-311 ++ G (d,s) esasına göre DFT-B3LPY / 6-311G (d,p) ve LanL2DZ yöntemlerle hesaplanmıştır

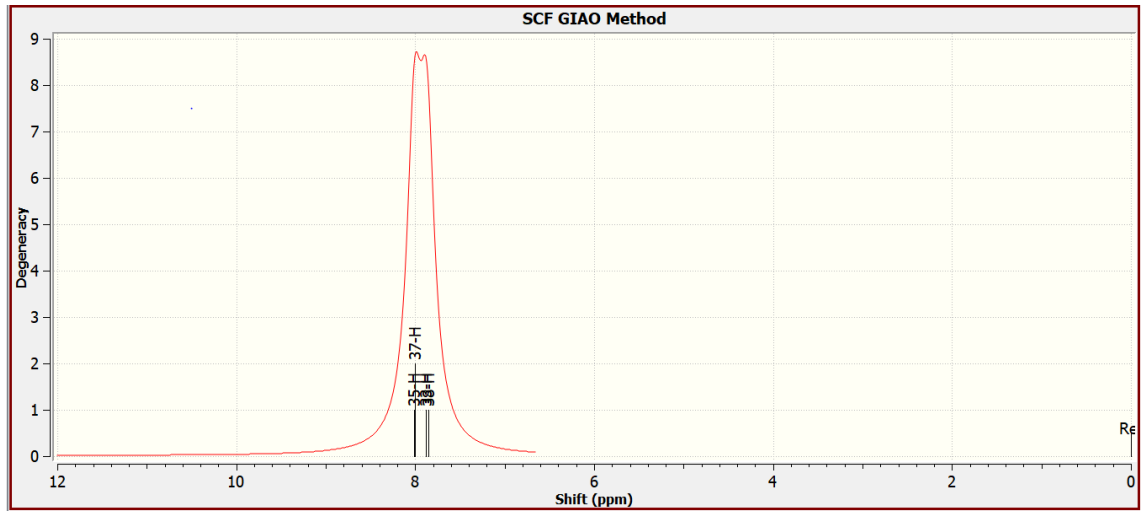
Bu çalışmada NMR kimyasal kaymaları GIAO-B3LYP metodu ve 6-311G + (d, p) baz seti kullanılarak hesaplanmıştır. Deneysel olarak elde edilen <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumu, Şekil 5.7-5.8'de sunulmuştur. Hesaplama sonuçlarından elde edilen teorik spektrumlar, Şekil 5.3, 5.4, 5.5 ve 5.6 'da gösterilmiştir. Tablo 5.3 ve 5.4 'teki deneysel ve teorik olarak <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR kimyasal kaymaları (ppm) listelenmiş ve karşılaştırılmıştır. Karşılaştırma sonuçlarının korelasyon grafiği, Şekil 5.10'da verilmiştir. Dibromo Perilen molekülü, fenil halkasına bağlı 6 hidrojen atomuna sahiptir. Bu hidrojenlerin kimyasal kayması 8.91-9.57 ppm aralığında gözlemlendi. 6-311G hesaplaması (H35-H37), (H38-H33) ve (H36-H34) 8.91-8.00, 9.02-7.85 ve 9.57-13.4 ppm olarak bulundu. Hesaplama gaz aşamasında olduğu için gerçek değerden sapmalar olabilir. Hidrojenlerin C-H gruplarındaki kimyasal kayma değerleri 8.91-8.00 ppm'dir. Protonun elektronik ortamının kimyasal kaymaya büyük etkisi olabilir. NMR sonuçları önceki çalışmalarda elde edilen sonuçlarla tutarlıdır. Regresyon grafiği Şekil 5.10 'da gösterilmiş <sup>13</sup>C-NMR için iyi bir eşleşme olduğu bulunmuştur. Korelasyon sonucu R = 0,9735 (6-311G) ve R = 0,6508(LanL2DZ) olarak hesaplandı.



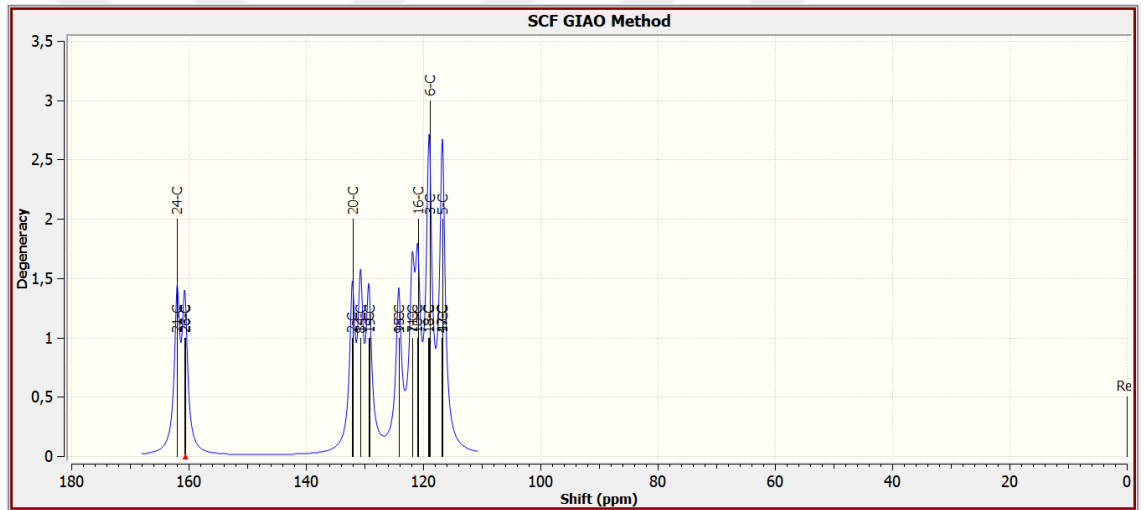
Şekil5.3. Dibromo perilen DFT  $^1\text{H}$ -NMR spektrum.



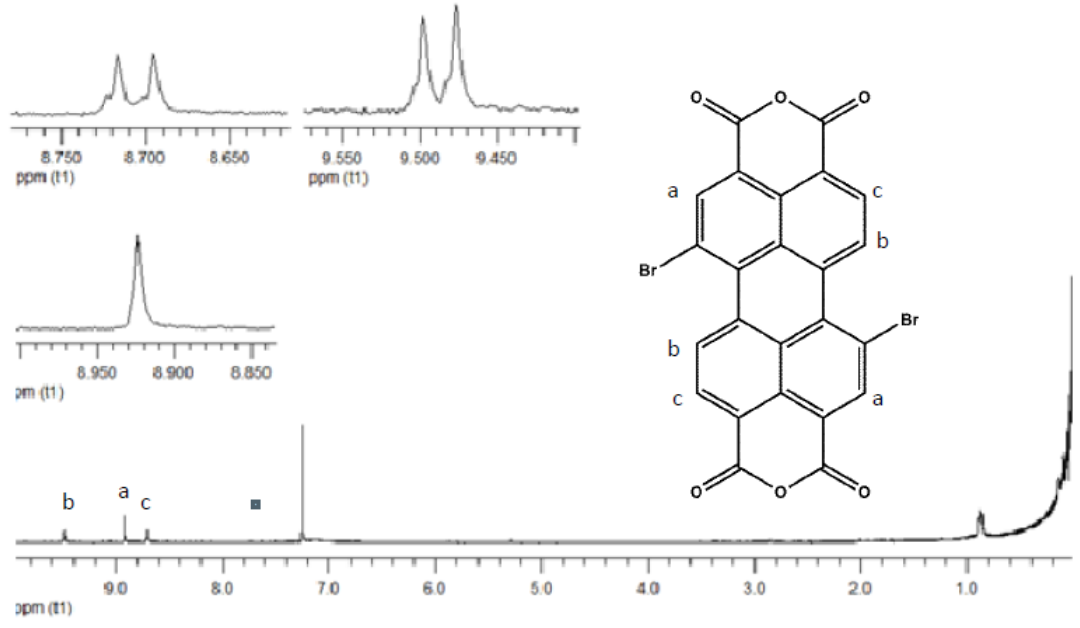
Şekil5.4. Dibromo perilen DFT  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrum.



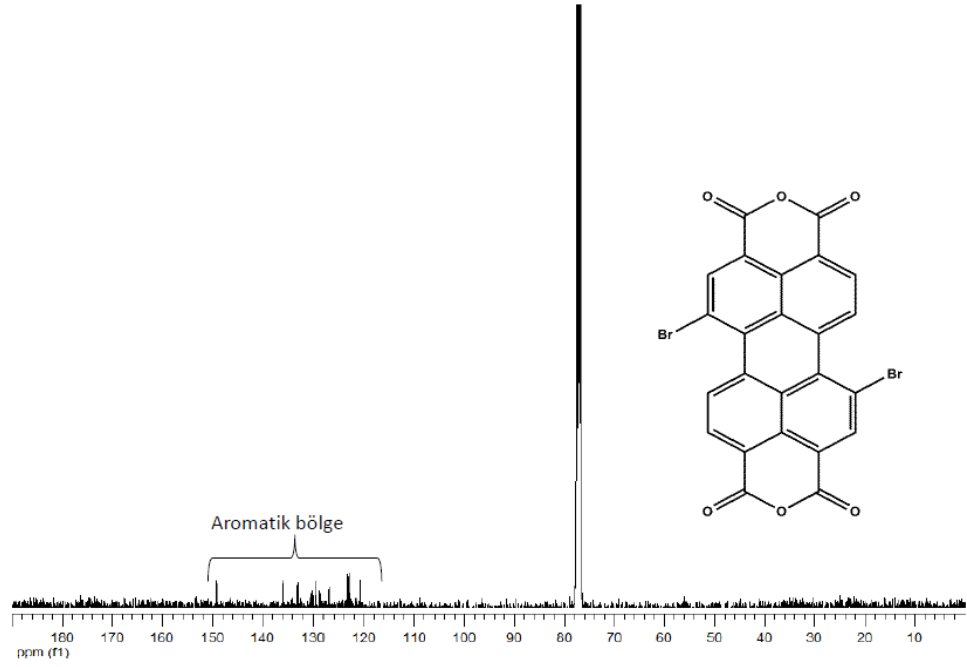
Şekil 5.5. Dibromo perilenLanL2DZ  $^1\text{H}$ -NMR spektrum.



Şekil 5.6. Dibromo perilenLanL2DZ  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrum.



Şekil 5.7. Dibromo Perilen'e ait  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu.



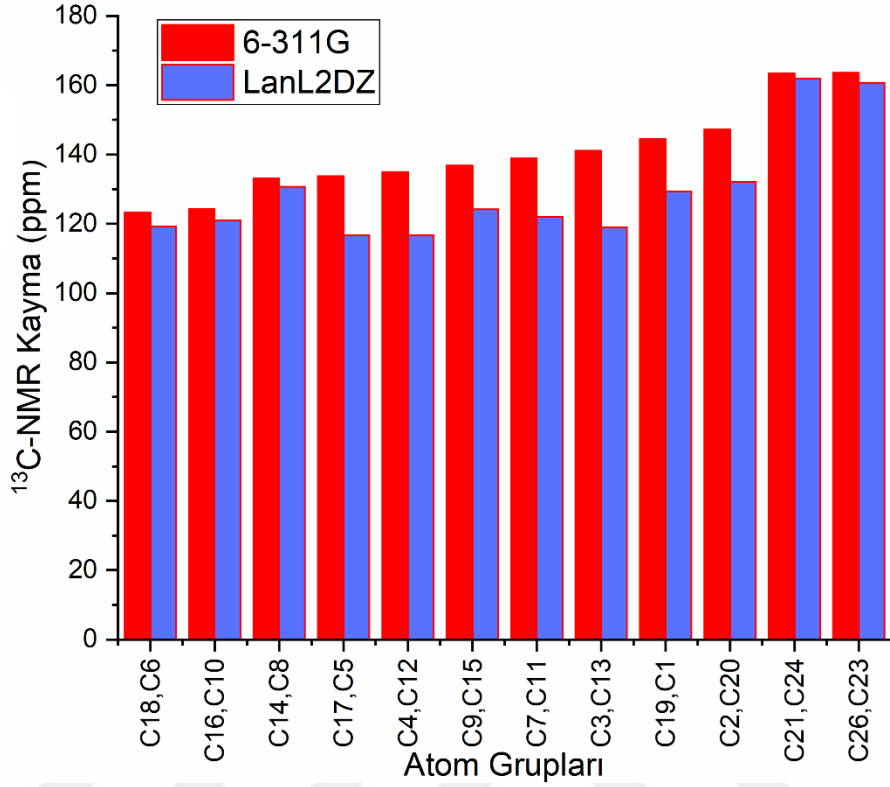
Şekil 5.8. Dibromo Perilen'e ait  $^{13}\text{C-NMR}$  Spektrumu.

**Tablo 5.3.**Dibromo perilen DFT-B3LPY / 6-311G (d,p) ve LanL2DZ <sup>13</sup>C-NMR teorik sonuçlar verilmiştir.

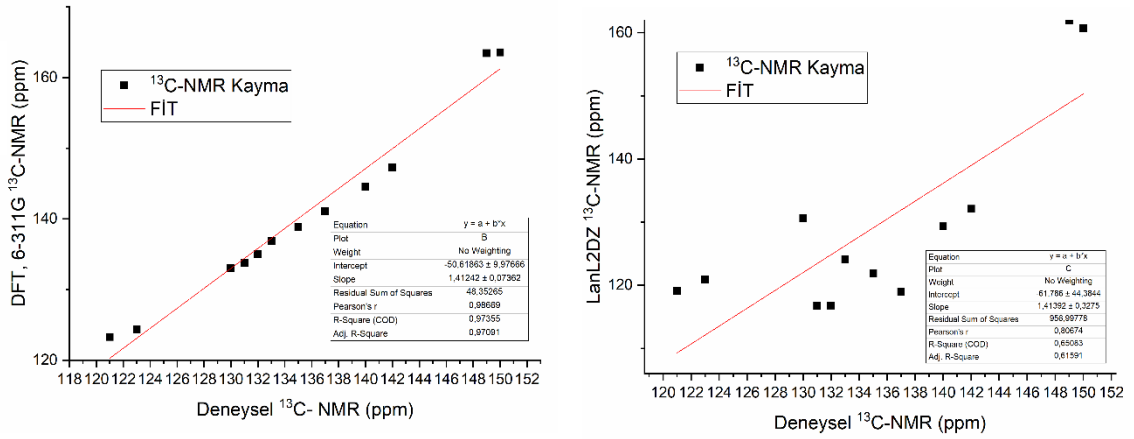
Atoms	Deneysel Shift(ppm)	6-311G	LanL2DZ
		Shift(ppm)	Shift(ppm)
C18, C6	121	123.29	119.15
C16,C10	123	124.32	120.91
C14,C8	130	133.02	130.65
C17,C5	131	133.73	116.73
C4,C12	132	134.96	116.80
C9,C15	133	136.83	124.14
C7,C11	135	138.82	121.90
C3,C13	137	141.05	118.95
C19,C1	140	144.59	129.33
C2,C20	142	147.33	132.10
C21,C24	149	163.43	161.97
C26,C23	150	163.57	160.73

**Tablo 5.4.**Dibromo perilen DFT-B3LPY / 6-311G (d,p) ve LanL2DZ <sup>1</sup>H-NMR teorik sonuçlar verilmiştir.

Atoms	Deneysel Shift(ppm)	6-311G	LanL2DZ
		Shift(ppm)	Shift(ppm)
35,37	8.70-8.92	8.91	8.00
38,33	9.45-9.50	9.02	7.85
36,34	9.51	9.57	13.4



Şekil 5.9. Dibromo perilen bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR kimyasal kayma grafiği.



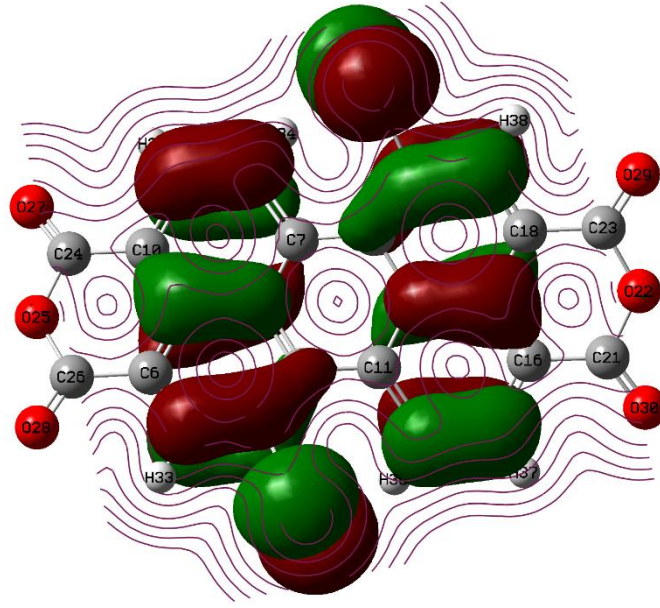
Şekil 5.10. Dibromo perilen bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR Deneysel ve Teorik sonuçların korelasyon grafiği.



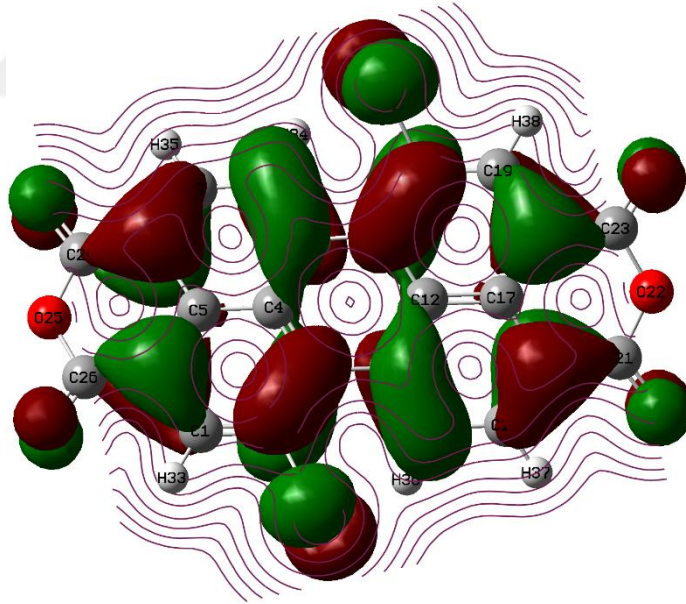
### 5.3. HOMO ve LUMO Analizi

Bir moleküldeki orbitallerle ilgili temel elektronik parametreler en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ve en düşük boş moleküler orbitaldir (LUMO) ve bunların enerji açığından oluşmaktadır. HOMO, bir elektron donörü olarak işlev görebilecek en dıştaki (en yüksek enerji) orbitaldaki elektronlardır. LUMO, elektronları kabul etmek için yeterli alana sahip olan ve elektron akseptör olarak hareket edebilen en içteki (en düşük enerji) orbitaldir. Şekiller 5.11.-5.18. Dibromo perilen için HOMO ve LUMO'nun yoğunluk orbital gösterimidir. Ayrıca bileşiğin  $E_{LUMO+1}$  ve  $E_{HOMO-1}$  grafikleride alınmıştır. Şekilden moleküle ait DFT metodu için  $E_{HOMO}-6,9659\text{eV}-E_{LUMO}-4,4211\text{eV}$  değeri, LanL2DZ metodu için  $E_{HOMO}-7,0974\text{ eV} -E_{LUMO}-4,6015\text{ eV}$  değeri hesaplanmıştır. Diğer orbitaller için; DFT metodu için  $E_{HOMO-1}-8,0631\text{eV}-E_{LUMO+1}3,0251\text{ eV}$  değeri, LanL2DZ metodu için  $E_{HOMO-1}-8,1965\text{eV}-E_{LUMO+1}3,1952\text{ eV}$  değeri hesaplanmıştır.

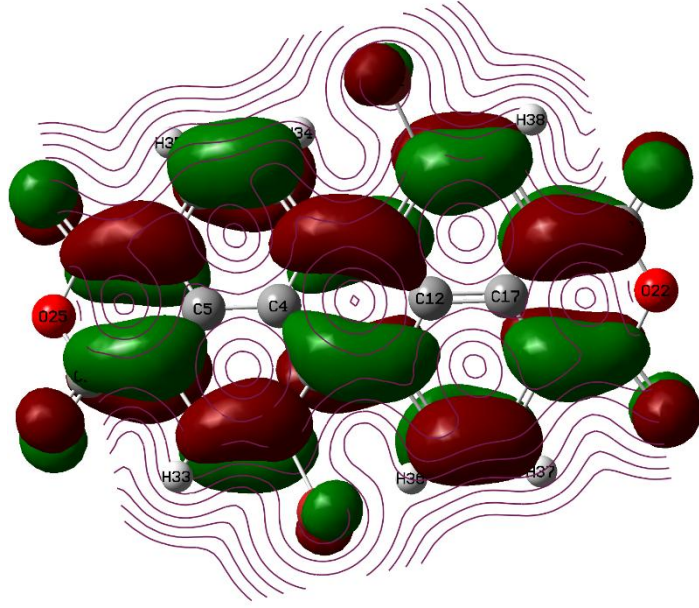
HOMO ve LUMO orbitalleri, molekülün diğer türlerle etkileşime girme şeklini belirler. Aynı zamanda band boşluğu, kimyasal reaktivitesini ve kinetik stabilitesini karakterize etmeye yardımcı olur. Küçük bir sınır orbital boşluğu olan bir molekülün polarizasyon, sertlik, elektronegatiflik ve diğer reaktive endekslerini de gösterir. **Tablo 5.5** kimyasal reaktivite endekslerini gösterir.



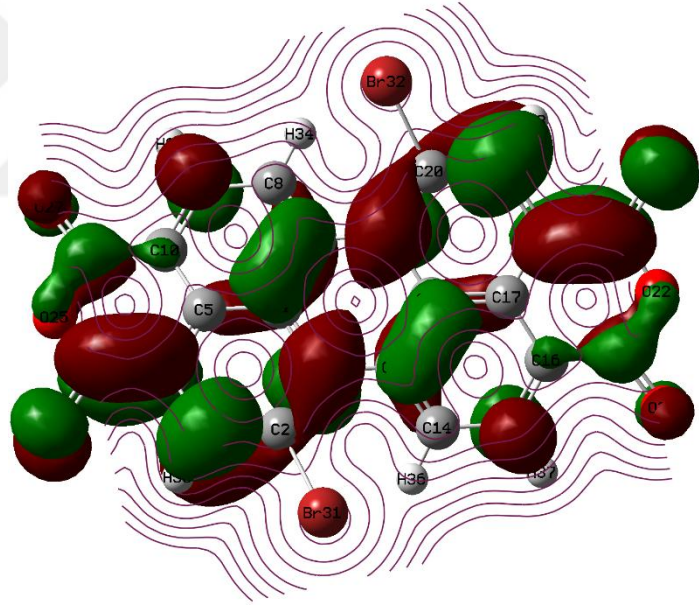
Şekil 5.11. Dibromo perilen molekülünün  $DFT_{HOMO-1}$  molekülünün atomik orbitalbileşimi.



Şekil 5.12. Dibromo perilen molekülünün  $DFT_{HOMO}$  molekülünün atomik orbitalbileşimi.



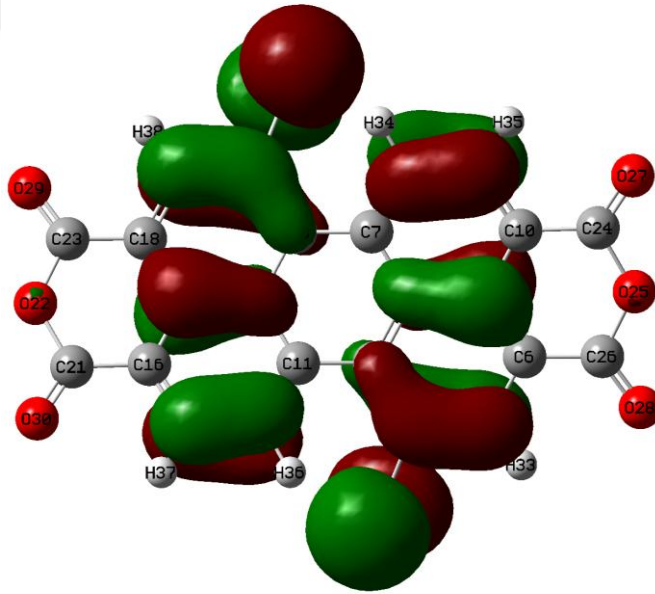
Şekil 5.13. Dibromo perilen molekülünün  $DFT_{LUMO}$  molekülünün atomik orbital bileşimi.



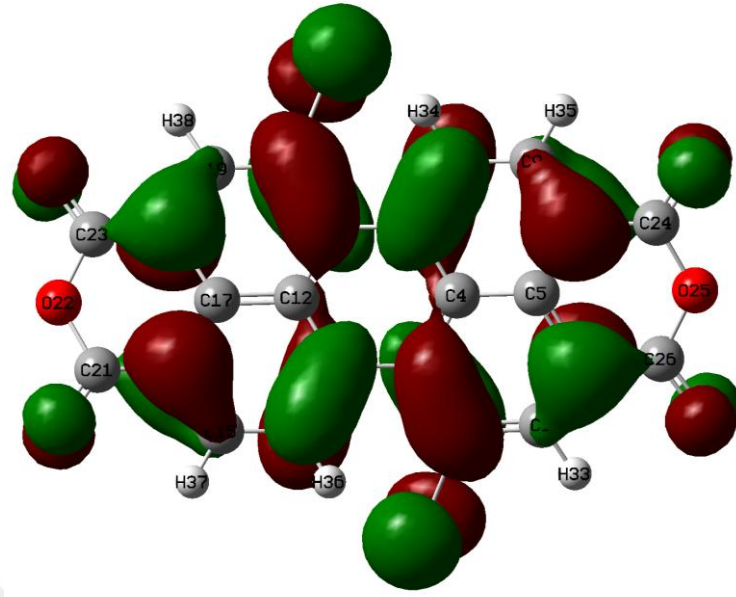
Şekil 5.14. Dibromo perilen molekülünün  $DFT_{LUMO+1}$  molekülünün atomik orbital bileşimi.

**Tablo 5.5.** HOMO, LUMO, enerji boşlukları (HOMO – LUMO) ve ilgili Dibromo perilen(au) moleküler özelliklerinin karşılaştırılması.

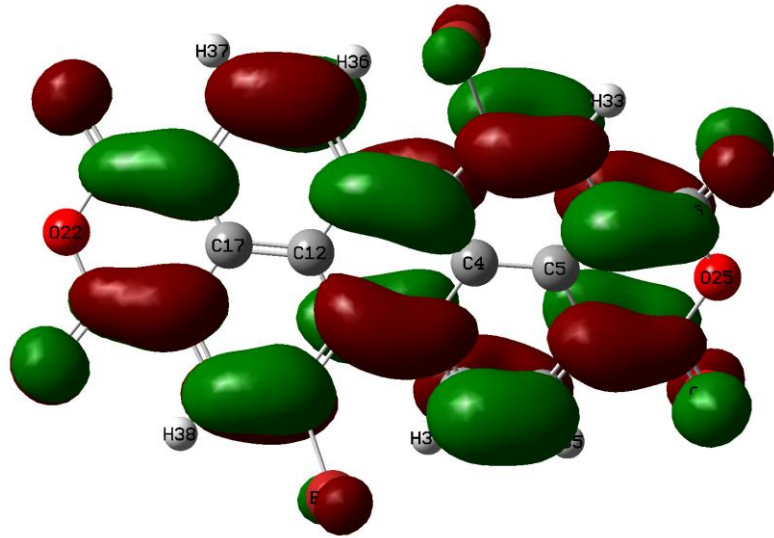
Moleküler Enerji	6-311G	LanL2DZ
$E_{LUMO}$	-4,4211	-4,6015
$E_{HOMO}$	-6,9659	-7,0974
Enerji açığı ( $\Delta$ ) $E_{HOMO} - E_{LUMO}$	-2,5448	-2,4959
İyonlaşma Potansiyeli ( $I = -E_{HOMO}$ )	6,9659	7,0974
Elektron İlgisi ( $A = -E_{LUMO}$ )	4,4211	4,6015
Global Sertlik ( $\eta = (I - A)/2$ )	1,2724	1,2479
Küresel Yumuşaklık ( $s = 1/2 \eta$ )	0,6362	0,6239
Kimyasal potansiyel ( $\mu = (I + A)/2$ )	5,6935	5,8494
Elektronegativite ( $\chi = (I + A)/2$ )	2,7105	2,8007
Global Elektrofiliklik ( $\omega = \mu^2/2 \eta$ )	25,4762	27,421



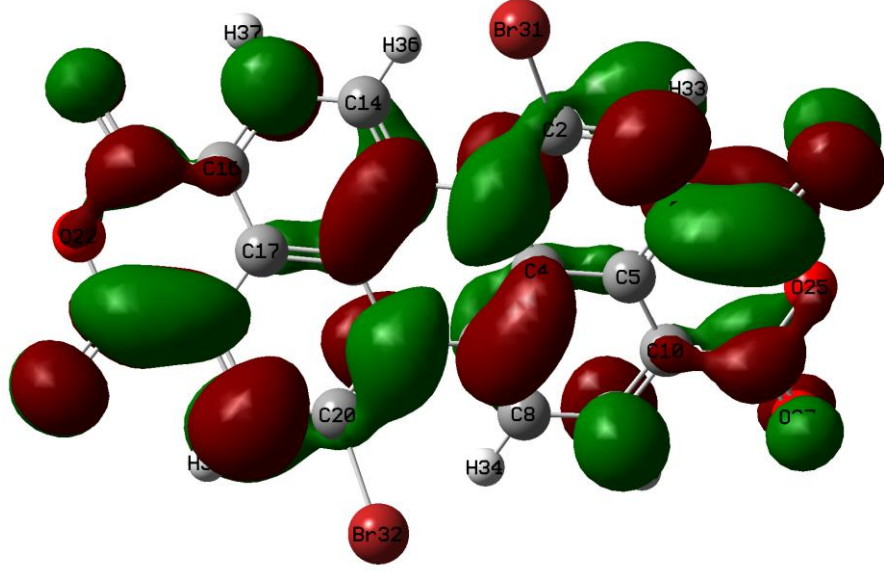
**Şekil 5.15.** Dibromo perilen molekülünün LanL2DZ<sub>HOMO-1</sub> molekülünün atomik orbitalbileşimi.



Şekil 5.16. Dibromo perilen molekülünün LanL2DZ<sub>HOMO</sub> molekülünün atomik orbitalbileşimi.



Şekil 5.17. Dibromo perilen molekülünün LanL2DZ<sub>LUMO</sub> molekülünün atomik orbitalbileşimi.



**Şekil 5.18.** Dibromo perilen molekülünün LanL2DZ<sub>LUMO+1</sub>molekülünün atomik orbitalbileşimi.

Dipol momenti, molekül içinde uygulanan elektrik alanı ile ilgili enerjinin önemli özelliğidir. Temel olarak, dipol momenti Van der Waals tipi dipol-dipol kuvvetlerini içeren moleküller arası etkileşimlerden oluşur ve güçlü moleküller arası çekim meydana getirir.

**Tablo 5.6** hesaplanan parametreler, elektronik dipol momenti ve toplam dipol momenti gösterir. Aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanabilir.

$$\langle \alpha \rangle = 1/3 (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})$$

$$\langle \beta_{tot} \rangle = [ (\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz})^2 + (\beta_{yyy} + \beta_{yzz} + \beta_{yxx})^2 + (\beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy})^2 ]^{1/2}$$

**Tablo 5.6.**DFT ile LanL2DZ ait temel set B3LYP / 6-31G (d, p), elektrik hesaplanan dipol momentleri(Debye),  $\alpha$  (au) polarisability,  $\beta$  bileşenleri ve  $\beta$  tot dibromo perilendeğerini.

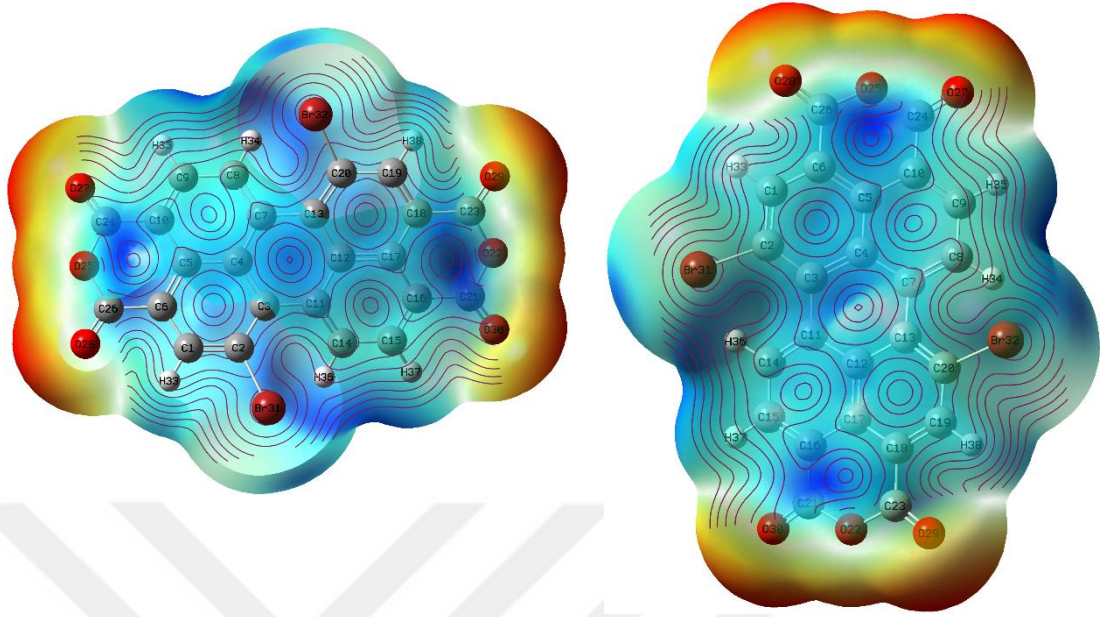
Parametreler	6-311G	LanL2DZ	Parametreler	6-311G	LanL2DZ
$\mu_x$	0.0001	-0.0001	$\beta_{xxx}$	-0.0111	-0.0699
$\mu_y$	0.0005	0.0005	$\beta_{xxy}$	0.0126	0.0198
$\mu_z$	-0.0796	-0.0619	$\beta_{xyy}$	0.0214	-0.0165
$\mu(D)$	0.0796	0.0619	$\beta_{yyy}$	0.0170	0.0313
$\alpha_{xx}$	-297.1694	-307.3846	$\beta_{xxz}$	-65.4351	-84.3452
$\alpha_{yy}$	-202.1148	-197.0362	$\beta_{xyz}$	-31.3278	-31.7962
$\alpha_{zz}$	-202.4589	-196.8185	$\beta_{yyz}$	-32.0949	-36.3150
$\alpha_{xy}$	-14.8213	-0.0016	$\beta_{xzz}$	-0.0200	0.0010
$\alpha_{xz}$	-0.0003	0.0016	$\beta_{yzz}$	-0.0111	-0,0002
$\alpha_{yz}$	-0.0054	-0.0016	$\beta_{zzz}$	-55.9040	-75.1277
$\alpha$ (au)	-233,9143	-233,7464	$\beta$ (esu)	153,43x10 <sup>-29</sup>	195,78x10 <sup>-29</sup>

Doğrusal Olmayan Optik (NLO) özelliklerinin belirlenmesindedipol moment, moleküler polarizasyon ve hiperpolarize edilebilirlik değerleri önemlidir.

#### 5.4. Moleküler Elektrostatik Potansiyel Yüzey(MESP)

Moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyi MESP, molekülerin şekil, boyut ve elektrostatik potansiyel değerlerini gösterir ve **dibromo perilen** molekülü için çizilmiştir.

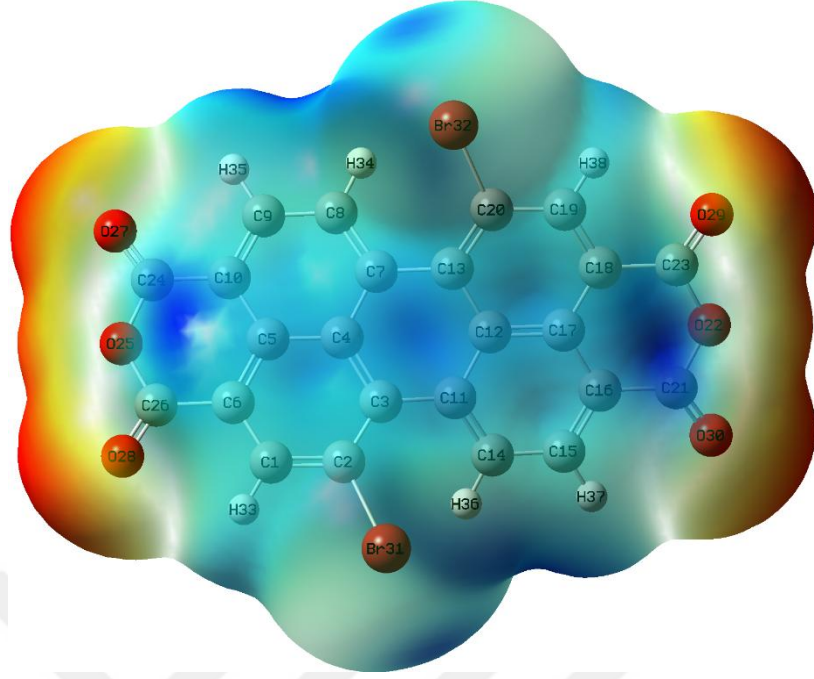
Moleküler elektrostatik potansiyel (MESP) haritalaması, moleküler yapının fizikokimyasal özelliklerini araştırmada çok faydalıdır. Molekülün negatif elektrostatik potansiyele sahip bir kısmı elektrofilik atağa hassastır. MESP haritasındaki kırmızı ve mavi bölgeler, negatif ve pozitif potansiyel bölgelere karşılık gelir ve sırasıyla elektron bakımından zengin ve elektron eksikliği olan bölgeleri ifade eder. Yeşil renk bölgesi ise nötr elektrostatik potansiyeli gösterir.



**Şekil 5.19.** Dibromo perilen'in moleküler elektrostatik potansiyeli (kotur ve koturdik).

Bu çalışmada, moleküler elektrostatik potansiyel (MESP) haritaları, Şekil 5.19-5.20'de gösterildiği gibi Dibromo perilen için haritalandırılmıştır. Dibromo perilen durumunda MESP haritası, oksijen atomlarının etrafında kırmızı renkle karakterize edilen negatif potansiyel bölgelerinin bulunduğunu göstermektedir. Dibromo perilen molekülünün azot atomları etrafında nispeten daha büyük bir bölge en negatif potansiyel bölgeyi (koyu kırmızı) temsil eder ve elektrofilik etkileşim için müsaattir. Hidrojen atomu pozitif yükün maksimum kuvvetini taşır (koyu mavi). Aromatik halka bölgesinin çoğunun yeşil renkle temsil edildiği gibi neredeyse nötr bir potansiyel göstermektedir.

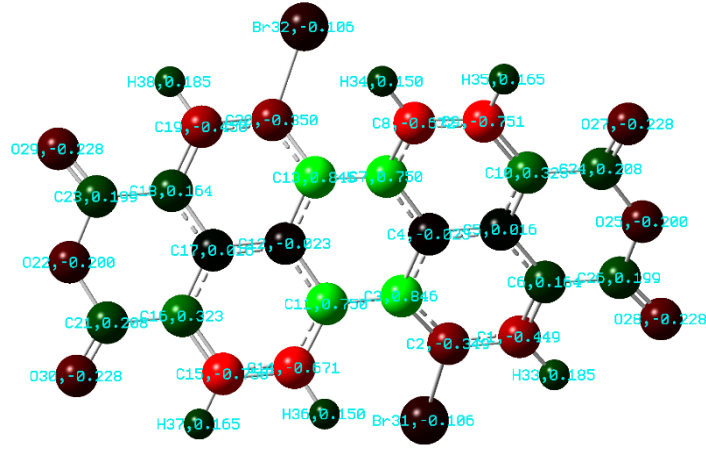




Şekil5.20. Dibromo perilen'in moleküler elektrostatik potansiyeli.

### 5.5. Mulliken Atomik Yükleri

Mulliken atomik yüklerin hesaplanması, moleküler sisteme kuantum kimyasal hesaplamaların uygulanmasında önemli bir role sahiptir. Çünkü atomik yükler dipol momentini, moleküler polarizasyon, elektronik yapı ve moleküler sistemlerin birçok özelliğini etkiler. Yük dağılımı atomu üzerinde, molekülde yük transferi kapsayan, donör ve akseptör çifti oluşumunu göstermektedir. Mulliken atomu DFT ile LanL2DZ metotlarının B3LYP / 6-311G (d,p) temel setinde hesaplanmıştır. Elde edilen veriler Şekil 5.21-5.22 ve Tablo 5.7'de sunulmaktadır. Mulliken yükü dağılımı, aromatik halkaya bağlı oksijen atomu O'nun, O25 (-0.200053)-(-0.254801), O27 (-0.227943)-(-0.197846), O28(-0.227621)-(-0.199095), O29 (-0.227608)-(-0.199098) ve O30 (-0.227944) – (-0.197840)negatif yüke sahip olduğunu gösterir. Aromatik halkaya bağlı H atomunun yük değeri ise pozitif yüke sahip olduğu görülmektedir. Bazı C atomlarının pozitif, bazılarının negatif olduğu da gözlenmiştir.

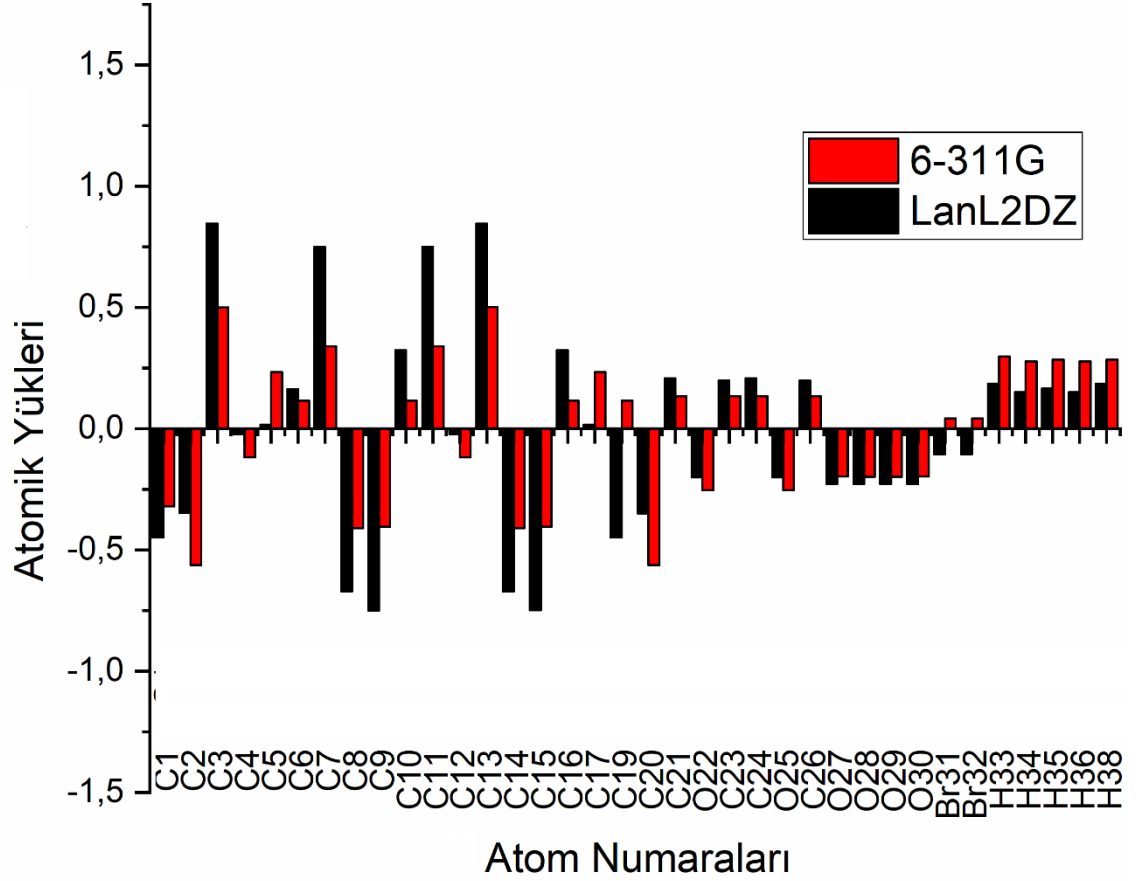


Şekil5.21. Dibromo perilenMulliken atomik yükleri.

Tablo 5.7. Mulliken atomik yükleriDFT ile LanL2DZ B3LYP / 6-31G (d,p) ile hesaplanmıştır.

	6-311G	LanL2DZ		6-311G	LanL2DZ
C1	-0.449323	-0.320838	C20	-0.350135	-0.562069
C2	-0.348740	-0.562090	C21	0.207904	0.133964
C3	0.845702	0.500378	O22	-0.200064	-0.254802
C4	-0.023077	-0.118541	C23	0.198893	0.133889
C5	0.016452	0.232668	C24	0.207919	0.133964
C6	0.163959	0.114792	O25	-0.200053	-0.254801
C7	0.750146	0.338945	C26	0.198695	0.133884
C8	-0.671788	-0.410248	O27	-0.227943	-0.197846
C9	-0.750839	-0.405776	O28	-0.227621	-0.199095
C10	0.323103	0.114577	O29	-0.227608	-0.199098
C11	0.750441	0.338788	O30	-0.227944	-0.197840
C12	-0.023234	-0.118606	Br31	-0.105686	0.041869
C13	0.844824	0.500513	Br32	-0.105669	0.041839
C14	-0.670939	-0.410248	H33	0.184598	0.296872
C15	-0.749516	-0.405738	H34	0.150090	0.276302
C16	0.323131	0.114568	H35	0.164908	0.284971

C17	0.015990	0.232657	H36	0.150096	0.276359
C19	-0.449818	0.114818	H38	0.184601	0.284979



Şekil 5.22. Diboromo perilen Mulliken atomik yüklerini karşılaştırılması.

## 5.6. NBO Analizi

NBO analizi molekülün olası en doğru lewis yapısı, tüm yörüngelere ait ayrıntılı elektron yoğunluğu hakkında araştırma sunar. NBO yöntemi hem molekül içi hem de moleküller arası etkileşme hakkında bilgi veren dolu ve boş orbital etkileşimlerin değerlendirilmesidir. Bileşiğimize ait NBO analizinde donör-akseptör etkileşimlerini değerlendirmek için ikinci dereceden Fock matrisi yapıldı. Etkileşim sonucu, idealize Lewis yapısının lokalize NBO'sundan boş bir Lewis olmayan yörüngeye doluluk kaybıdır. Her donör (i) ve akseptör (j) için,  $i \rightarrow j$ 'nin yer değiştirmesi ile bağlantılı stabilizasyon enerjisi  $E(2)$  olarak tahmin edilmektedir.

NBO analizi, bağlar arasındaki molekül içi etkileşime bağlı olarak yük transferini veya yükün yerinden ayrılmasını açıklamak için yapılmıştır. Ayrıca moleküler sistemlerde yük aktarımı veya konjugatif etkileşimi araştırmak için uygun bir temel sağlar. Bazı elektron donörlerinin yörüngesini, akseptör yörüngesini ve ikinci dereceden mikro bozulma teorisinden kaynaklanan etkileşimli stabilizasyon enerjisini bildirmiştir. Stabilizasyon enerji değeri ne kadar büyükse, elektron vericileri ve elektron alıcıları arasındaki etkileşim o kadar yoğundur, yani elektron donörlerinden elektron alıcılarına daha fazla verme eğilimi ve tüm sistemin konjugasyon derecesi o kadar fazladır. Elektron yoğunluğunun dolu Lewis tipi (bağ ya da yalnız çift) NBO orbitalleri ve bağa katılmayan (bağlanma önleyici ya da Rydberg) Lewis NBO olmayan orbitaller arasında yer değiştirmesi, dengeleyici bir donör-akseptör etkileşimi anlamına gelir. NBO hesaplaması, biralt sistemin doldurulmuş yörüngeleri ile başka bir alt sistemin boş yörüngeleri arasındaki diğer ikinci sıradaki etkileşimleri anlamak için teorik hesaplama kullanılmıştır. Bu sonuçlar delokalizasyon ve hiperkonjugasyon ölçümleridir. Analiz edilen sonuçlar Tablo 5.8'de verilmiştir

**Tablo 5.8.** Seçilmiş NBO sonuçları, DFT B3LYP / 6-311 G++ (d, p) teori seviyesini kullanarak, **Dibromo perilen** için Lewis ve Lewis olmayan orbitallerin oluşumunu gösterir.

NBO(i)	Type	ED/e	NBO(j)	Type	ED/e	E(2) <sup>a</sup> (Kcal/mol)	E (j)-E(i) <sup>b</sup> (a.u.)	F (i, j) <sup>c</sup> (a.u)			
C1-C2	$\sigma$	1.97742	C1-C6	$\sigma^*$	0.02248	3.69	1.30	0.062			
			C1-H33	$\sigma^*$	0.01530	1.26	1.13	0.034			
			C2-C3	$\sigma^*$	0.03455	4.53	1.28	0.068			
			C3-C11	$\sigma^*$	0.03468	3.95	1.20	0.062			
			C6-C26	$\sigma^*$	0.07304	3.47	1.10	0.056			
C1-C6	$\sigma$	1.96536	C1-C2	$\sigma^*$	0.02445	3.66	1.24	0.060			
			C1-H33	$\sigma^*$	0.01530	1.43	1.14	0.036			
			C2-Br31	$\sigma^*$	0.03589	4.48	0.81	0.054			
			C5-C6	$\sigma^*$	0.03200	4.95	1.25	0.070			
			C5-C10	$\sigma^*$	0.03287	2.89	1.25	0.054			
			C6-C26	$\sigma^*$	0.07304	2.21	1.10	0.044			
	$\pi$	1.69323	O25-C26	$\sigma^*$	0.12693	1.32	0.98	0.033			
			C26-O28	$\sigma^*$	0.01934	0.72	0.83	0.024			
			C2-C3	$\pi^*$	0.38644	16.07	0.28	0.061			
			C4-C5	$\pi^*$	0.43123	18.95	0.30	0.069			
			O25-C26	$\pi^*$	0.12693	1.02	0.52	0.022			
			C26-O28	$\pi^*$	0.17789	16.51	0.25	0.060			
			C1-H33	$\sigma$	1.97542	C1-C2	$\sigma^*$	0.02445	0.66	1.02	0.023
C1-H33	$\sigma$	1.97542	C1-C6	$\sigma^*$	0.02248	1.03	1.09	0.030			
			C2-C3	$\sigma^*$	0.03455	4.88	1.07	0.065			
			C5-C6	$\sigma^*$	0.03200	5.15	1.04	0.065			
			C2-C3	$\sigma$	1.97277	C1-C2	$\sigma^*$	0.02445	3.75	1.26	0.061
			C1-H33	$\sigma^*$	0.01530	1.78	1.15	0.041			
C2-C3	$\sigma$	1.97277	C3-C4	$\sigma^*$	0.03314	4.90	1.26	0.070			
			C3-C11	$\sigma^*$	0.03468	5.07	1.22	0.070			
			C4-C7	$\sigma^*$	0.03204	2.81	1.27	0.053			
			C11-C12	$\sigma^*$	0.03203	2.05	1.27	0.045			
			C1-C6	$\pi^*$	0.28301	19.47	0.31	0.070			
			C4-C5	$\pi^*$	0.43123	13.85	0.31	0.061			
	$\pi$	1.69504	C11-C14	$\pi^*$	0.30181	12.00	0.32	0.055			
			C1-C6	$\sigma^*$	0.02248	2.80	1.27	0.053			
			C1-H33	$\sigma^*$	0.01530	0.51	1.10	0.021			
			C3-C4	$\sigma^*$	0.03314	4.15	1.21	0.063			
			C2-C3	$\sigma^*$	0.03455	5.25	1.23	0.072			
			C2-Br31	$\sigma^*$	0.03589	5.48	0.76	0.058			
C2-Br31	$\sigma$	1.98238	C3-C11	$\sigma^*$	0.03468	3.13	1.15	0.054			
			C4-C5	$\sigma^*$	0.03169	4.00	1.24	0.063			
			C4-C7	$\sigma^*$	0.03204	3.65	1.20	0.059			
			C5-C10	$\sigma^*$	0.03287	3.28	1.21	0.056			
			C7-C8	$\sigma^*$	0.02282	2.17	1.26	0.047			
			C11-C14	$\sigma^*$	0.02283	2.41	1.26	0.049			
			C3-C4	$\sigma$	1.95597	C1-C6	$\sigma^*$	0.02248	3.69	1.30	0.062
						C1-H33	$\sigma^*$	0.01530	1.26	1.13	0.034
						C2-C3	$\sigma^*$	0.03455	4.53	1.28	0.068
						C3-C11	$\sigma^*$	0.03468	3.95	1.20	0.062
C6-C26	$\sigma^*$	0.07304				3.47	1.10	0.056			
C1-C2	$\sigma^*$	0.02445				3.66	1.24	0.060			
C1-H33	$\sigma^*$	0.01530				1.43	1.14	0.036			
C2-Br31	$\sigma^*$	0.03589				4.48	0.81	0.054			

C3-C11	$\sigma$	1.96523	C1-C2	$\sigma^*$	0.02445	2.90	1.17	0.052			
			C2-C3	$\sigma^*$	0.03455	4.25	1.22	0.064			
			C3-C4	$\sigma^*$	0.03314	3.22	1.18	0.055			
			C4-C5	$\sigma^*$	0.03169	2.83	1.22	0.052			
			C11-C12	$\sigma^*$	0.03203	2.85	1.18	0.052			
			C11-C14	$\sigma^*$	0.02283	3.55	1.24	0.059			
			C12-C17	$\sigma^*$	0.03166	2.82	1.22	0.052			
			C14-C15	$\sigma^*$	0.01856	2.47	1.20	0.049			
C4-C5	$\sigma$	1.96294	C3-C4	$\sigma^*$	0.03314	4.00	1.21	0.062			
			C3-C11	$\sigma^*$	0.03468	2.95	1.17	0.052			
			C4-C7	$\sigma^*$	0.03204	4.34	1.22	0.065			
			C5-C6	$\sigma^*$	0.03200	4.71	1.22	0.068			
			C5-C10	$\sigma^*$	0.03287	4.87	1.22	0.069			
			C6-C26	$\sigma^*$	0.07304	2.70	1.07	0.048			
			C7-C13	$\sigma^*$	0.03469	3.09	1.17	0.054			
			C10-C24	$\sigma^*$	0.07329	2.66	1.07	0.048			
				$\pi$	1.55666	C1-C6	$\pi^*$	0.28301	15.87	0.28	0.062
						C2-C3	$\pi^*$	0.38644	21.44	0.26	0.068
C7-C8	$\pi^*$	0.30181				16.35	0.29	0.064			
C9-C10	$\pi^*$	0.28011				15.23	0.29	0.062			
C4-C7	$\sigma$	1.96557	C2-C3	$\sigma^*$	0.03455	2.60	1.23	0.051			
			C3-C4	$\sigma^*$	0.03314	3.96	1.20	0.061			
			C4-C5	$\sigma^*$	0.03169	4.37	1.23	0.066			
			C5-C6	$\sigma^*$	0.03200	3.32	1.20	0.056			
			C7-C8	$\sigma^*$	0.02282	4.15	1.26	0.065			
			C7-C13	$\sigma^*$	0.03469	2.96	1.15	0.052			
			C8-H34	$\sigma^*$	0.10025	2.49	1.12	0.048			
			C13-C20	$\sigma^*$	0.03453	2.69	1.23	0.051			
C5-C6	$\sigma$	1.96525	C1-C6	$\sigma^*$	0.02248	4.59	1.27	0.068			
			C1-H33	$\sigma^*$	0.01530	2.70	1.10	0.049			
			C4-C5	$\sigma^*$	0.03169	4.26	1.25	0.065			
			C4-C7	$\sigma^*$	0.03204	3.12	1.21	0.055			
			C5-C10	$\sigma^*$	0.03287	3.64	1.22	0.059			
			C6-C26	$\sigma^*$	0.07304	1.35	1.06	0.034			
			C9-C10	$\sigma^*$	0.02261	2.78	1.28	0.053			
			C26-O28	$\sigma^*$	0.01934	1.40	1.25	0.038			
C5-C10	$\sigma$	1.96464	C1-C6	$\sigma^*$	0.02248	2.87	1.27	0.054			
			C3-C4	$\sigma^*$	0.03314	3.13	1.20	0.055			
			C4-C5	$\sigma^*$	0.03169	4.38	1.24	0.066			
			C5-C6	$\sigma^*$	0.03200	3.64	1.21	0.059			
			C9-C10	$\sigma^*$	0.02261	4.71	1.27	0.069			
			C9-H35	$\sigma^*$	0.01667	2.71	1.11	0.049			
			C10-C24	$\sigma^*$	0.07329	1.26	1.06	0.033			
			C24-O27	$\sigma^*$	0.01949	1.40	1.25	0.037			
C6-C26	$\sigma$	1.97757	C1-C2	$\sigma^*$	0.02445	3.06	1.18	0.054			
			C1-C6	$\sigma^*$	0.02248	2.42	1.25	0.049			
			C4-C5	$\sigma^*$	0.03169	3.44	1.23	0.058			
			C5-C6	$\sigma^*$	0.03200	2.25	1.19	0.046			
			C24-O25	$\sigma^*$	0.12890	0.63	0.92	0.022			
			C26-O28	$\sigma^*$	0.01934	1.71	1.23	0.041			

C7-C8	$\sigma$	1.97186	C3-C4	$\sigma^*$	0.03314	3.53	1.22	0.059			
			C4-C7	$\sigma^*$	0.03204	4.68	1.23	0.068			
			C7-C13	$\sigma^*$	0.03469	3.80	1.18	0.060			
			C8-C9	$\sigma^*$	0.01856	2.96	1.25	0.054			
			C8-H34	$\sigma^*$	0.10025	1.60	1.14	0.039			
			C9-H35	$\sigma^*$	0.01667	1.75	1.13	0.040			
			C12-C13	$\sigma^*$	0.03311	2.54	1.22	0.050			
			$\pi$	1.65297	C4-C5	$\pi^*$	0.43123	18.25	0.28	0.066	
					C9-C10	$\pi^*$	0.28011	18.14	0.29	0.066	
					C13-C20	$\pi^*$	0.38640	18.87	0.26	0.064	
C7-C13	$\sigma$	1.96522	C4-C5	$\sigma^*$	0.03169	2.82	1.22	0.052			
			C4-C7	$\sigma^*$	0.03204	2.85	1.18	0.052			
			C7-C8	$\sigma^*$	0.02282	3.55	1.24	0.059			
			C8-C9	$\sigma^*$	0.01856	2.47	1.20	0.049			
			C12-C13	$\sigma^*$	0.03311	3.21	1.18	0.055			
			C12-C17	$\sigma^*$	0.03166	2.83	1.22	0.052			
			C13-C20	$\sigma^*$	0.03453	4.25	1.21	0.064			
			C19-C20	$\sigma^*$	0.02444	2.89	1.17	0.052			
			C8-C9	$\sigma$	1.97440	C7-C8	$\sigma^*$	0.02282	3.46	1.26	0.059
						C7-C13	$\sigma^*$	0.03469	4.18	1.15	0.062
C8-H34	$\sigma^*$	0.10025				1.11	1.12	0.032			
C9-C10	$\sigma^*$	0.02261				3.51	1.27	0.060			
C9-H35	$\sigma^*$	0.01667				0.79	1.10	0.026			
C10-C24	$\sigma^*$	0.07329				4.27	1.06	0.061			
C8-H34	$\sigma$	1.97044				C4-C7	$\sigma^*$	0.03204	5.63	1.05	0.069
						C7-C8	$\sigma^*$	0.02282	1.12	1.10	0.031
						C8-C9	$\sigma^*$	0.01856	1.07	1.07	0.030
						C8-H34	$\sigma^*$	0.10025	1.77	0.96	0.038
			C9-C10	$\sigma^*$	0.02261	3.60	1.11	0.057			
			C9-H35	$\sigma^*$	0.01667	0.71	0.94	0.023			
			C9-C10	$\sigma$	1.97291	C5-C6	$\sigma^*$	0.03200	2.97	1.24	0.054
						C5-C10	$\sigma^*$	0.03287	5.14	1.24	0.072
						C8-C9	$\sigma^*$	0.01856	2.61	1.26	0.051
						C8-H34	$\sigma^*$	0.10025	1.90	1.16	0.043
C9-H35	$\sigma^*$	0.01667				1.29	1.16	0.034			
C10-C24	$\sigma^*$	0.07329				2.32	1.14	0.046			
C24-O25	$\sigma^*$	0.12890				1.40	1.10	0.034			
C24-O27	$\sigma^*$	0.01949				0.78	0.83	0.025			
$\pi$	1.68409	C4-C5				$\pi^*$	0.43123	19.81	0.29	0.069	
		C7-C8				$\pi^*$	0.30181	16.99	0.30	0.063	
		C24-O25	$\pi^*$	0.12890	1.11	0.51	0.022				
		C24-O27	$\pi^*$	0.17666	16.67	0.25	0.060				
C9-H35	$\sigma$	1.97835	C5-C10	$\sigma^*$	0.03287	5.34	1.03	0.066			
			C7-C8	$\sigma^*$	0.02282	4.55	1.08	0.063			
			C8-C9	$\sigma^*$	0.01856	0.60	1.05	0.022			
			C8-H34	$\sigma^*$	0.10025	0.67	0.94	0.023			
			C9-C10	$\sigma^*$	0.02261	0.82	1.09	0.027			
			C10-C24	$\sigma$	1.97925	C4-C5	$\sigma^*$	0.03169	3.51	1.22	0.059
C10-C24	$\sigma$	1.97925	C5-C10	$\sigma^*$	0.03287	2.12	1.19	0.045			
			C8-C9	$\sigma^*$	0.01856	2.67	1.21	0.051			
			C9-C10	$\sigma^*$	0.02261	2.24	1.26	0.047			
			C24-O27	$\sigma^*$	0.01949	1.76	1.23	0.042			
			O25-C26	$\sigma^*$	0.12693	0.64	0.92	0.022			

C11-C12	$\sigma$	1.96557	C2-C3	$\sigma^*$	0.03455	2.68	1.23	0.051
			C3-C11	$\sigma^*$	0.03468	2.95	1.15	0.052
			C11-C14	$\sigma^*$	0.02283	4.14	1.26	0.065
			C12-C13	$\sigma^*$	0.03311	3.95	1.19	0.061
			C12-C17	$\sigma^*$	0.03166	4.36	1.23	0.066
			C13-C20	$\sigma^*$	0.03453	2.60	1.23	0.051
			C14-H36	$\sigma^*$	0.09980	2.50	1.12	0.048
			C17-C18	$\sigma^*$	0.03203	3.32	1.20	0.056
C11-C14	$\sigma$	1.97188	C3-C4	$\sigma^*$	0.03314	2.53	1.22	0.050
			C3-C11	$\sigma^*$	0.03468	3.79	1.18	0.060
			C11-C12	$\sigma^*$	0.03203	4.66	1.23	0.068
			C12-C13	$\sigma^*$	0.03311	3.53	1.22	0.059
			C14-C15	$\sigma^*$	0.01856	2.96	1.25	0.054
			C14-H36	$\sigma^*$	0.09980	1.60	1.14	0.039
			C15-H37	$\sigma^*$	0.01669	1.75	1.13	0.040
			C2-C3	$\pi^*$	0.38644	18.85	0.27	0.064
			C12-C17	$\pi^*$	0.43108	18.24	0.28	0.065
			C15-C16	$\pi^*$	0.28027	18.16	0.29	0.066
C12-C13	$\sigma$	1.95599	C7-C8	$\sigma^*$	0.02282	2.41	1.26	0.049
			C7-C13	$\sigma^*$	0.03469	3.12	1.15	0.054
			C11-C12	$\sigma^*$	0.03203	3.64	1.20	0.059
			C11-C14	$\sigma^*$	0.02283	2.17	1.26	0.047
			C12-C17	$\sigma^*$	0.03166	4.00	1.24	0.063
			C13-C20	$\sigma^*$	0.03453	5.24	1.23	0.072
			C16-C17	$\sigma^*$	0.03285	3.28	1.21	0.056
			C20-Br32	$\sigma^*$	0.03589	5.48	0.76	0.058
			C3-C11	$\sigma^*$	0.03468	3.08	1.17	0.054
			C7-C13	$\sigma^*$	0.03469	2.95	1.17	0.052
C12-C17	$\sigma$	1.96297	C11-C12	$\sigma^*$	0.03203	4.33	1.22	0.065
			C12-C13	$\sigma^*$	0.03311	4.00	1.21	0.062
			C16-C17	$\sigma^*$	0.03285	4.88	1.22	0.069
			C16-C21	$\sigma^*$	0.07333	2.66	1.07	0.048
			C17-C18	$\sigma^*$	0.03203	4.70	1.22	0.068
			C18-C23	$\sigma^*$	0.07299	2.69	1.07	0.048
			C11-C14	$\pi^*$	0.30181	16.32	0.29	0.064
			C13-C20	$\pi^*$	0.38640	21.40	0.26	0.068
			C15-C16	$\pi^*$	0.28027	15.24	0.29	0.062
			C18-C19	$\pi^*$	0.28259	15.86	0.28	0.062
C13-C20	$\sigma$	1.97278	C4-C7	$\sigma^*$	0.03204	2.04	1.27	0.045
			C7-C13	$\sigma^*$	0.03469	5.06	1.22	0.070
			C11-C12	$\sigma^*$	0.03203	2.81	1.27	0.053
			C12-C13	$\sigma^*$	0.03311	4.89	1.26	0.070
			C19-C20	$\sigma^*$	0.02444	3.75	1.26	0.061
			C19-H38	$\sigma^*$	0.01531	1.78	1.15	0.041
			C7-C8	$\pi^*$	0.30181	12.00	0.32	0.055
			C12-C17	$\pi^*$	0.43108	13.86	0.31	0.061
			C18-C19	$\pi^*$	0.28259	19.44	0.31	0.070
			C3-C11	$\sigma^*$	0.03468	4.18	1.15	0.062
C14-C15	$\sigma$	1.97439	C11-C14	$\sigma^*$	0.02283	3.46	1.26	0.059
			C14-H36	$\sigma^*$	0.09980	1.12	1.12	0.032
			C15-C16	$\sigma^*$	0.02261	3.51	1.27	0.060
			C15-H37	$\sigma^*$	0.01669	0.79	1.10	0.026
			C16-C21	$\sigma^*$	0.07333	4.27	1.06	0.061



C14-H36	$\sigma$	1.97045	C11-C12	$\sigma^*$	0.03203	5,63	1,05	0,069
			C11-C14	$\sigma^*$	0.02283	1,11	1,10	0,031
			C14-C15	$\sigma^*$	0.01856	1,07	1,07	0,030
			C14-H36	$\sigma^*$	0.09980	1,76	0,96	0,037
			C15-C16	$\sigma^*$	0.02261	3,61	1,11	0,057
			C15-H37	$\sigma^*$	0.01669	0,71	0,94	0,023
C15-C16	$\sigma$	1.97290	C14-C15	$\sigma^*$	0.01856	2,62	1,26	0,051
			C14-H36	$\sigma^*$	0.09980	1,90	1,16	0,043
			C15-H37	$\sigma^*$	0.01669	1,29	1,14	0,034
			C16-C17	$\sigma^*$	0.03285	5,14	1,25	0,072
			C16-C21	$\sigma^*$	0.07333	2,32	1,09	0,045
			C17-C18	$\sigma^*$	0.03203	2,98	2,98	0,054
	$\pi$	1.68405	C21-C22	$\sigma^*$	0.12895	1,40	1,40	0,034
			C21-O30	$\sigma^*$	0.01957	0,79	0,83	0,025
			C11-C14	$\pi^*$	0.30181	17,00	0,30	0,063
			C12-C17	$\pi^*$	0.43108	19,82	0,29	0,069
			C21-O22	$\pi^*$	0.12895	1,09	0,51	0,022
			C21-O30	$\pi^*$	0.17667	16,65	0,25	0,060
C15-H37	$\sigma$	1.97834	C11-C14	$\sigma^*$	0.02283	4,56	1,08	0,063
			C14-C15	$\sigma^*$	0.01856	0,60	1,05	0,022
			C14-H36	$\sigma^*$	0.09980	0,68	0,94	0,023
			C15-C16	$\sigma^*$	0.02261	0,82	1,09	0,027
			C16-C17	$\sigma^*$	0.03285	5,34	1,03	0,066
			C12-C13	$\sigma^*$	0.03311	3,14	1,20	0,055
C16-C17	$\sigma$	1.96468	C12-C17	$\sigma^*$	0.03166	4,39	1,24	0,066
			C15-C16	$\sigma^*$	0.02261	4,71	1,27	0,069
			C15-H37	$\sigma^*$	0.01669	2,71	1,11	0,049
			C16-C21	$\sigma^*$	0.07333	1,26	1,06	0,033
			C17-C18	$\sigma^*$	0.03203	3,64	1,21	0,059
			C18-C19	$\sigma^*$	0.02249	2,86	1,27	0,054
			C21-O30	$\sigma^*$	0.01957	1,39	1,25	0,037
			C12-C17	$\sigma^*$	0.03166	3,51	1,22	0,059
C16-C21	$\sigma$	1.97925	C14-C15	$\sigma^*$	0.01856	2,67	1,21	0,051
			C15-C16	$\sigma^*$	0.02261	2,24	1,26	0,047
			C16-C17	$\sigma^*$	0.03285	2,12	1,19	0,045
			C21-O30	$\sigma^*$	0.01957	1,75	1,23	0,041
			O22-C23	$\sigma^*$	0.12708	0,64	0,92	0,022
			C11-C12	$\sigma^*$	0.03203	3,13	1,21	0,055
			C12-C17	$\sigma^*$	0.03166	4,25	1,25	0,065
			C15-C16	$\sigma^*$	0.02261	2,78	1,28	0,053
C17-C18	$\sigma$	1.96514	C16-C17	$\sigma^*$	0.03285	3,64	1,21	0,059
			C18-C19	$\sigma^*$	0.02249	4,58	1,27	0,068
			C18-C23	$\sigma^*$	0.07299	1,34	1,06	0,034
			C19-H38	$\sigma^*$	0.01531	2,71	1,10	0,049
			C23-O29	$\sigma^*$	0.01947	1,40	1,25	0,038
			C16-C17	$\sigma^*$	0.03285	2,88	1,25	0,054
			C17-C18	$\sigma^*$	0.03203	4,95	1,25	0,070
			C18-C23	$\sigma^*$	0.07299	2,22	1,10	0,044
C18-C19	$\sigma$	1.96536	C19-C20	$\sigma^*$	0.02444	3,67	1,24	0,060
			C19-H38	$\sigma^*$	0.01531	1,43	1,14	0,036
			C20-Br32	$\sigma^*$	0.03589	4,48	0,81	0,054
			O22-C23	$\sigma^*$	0.12708	1,30	0,98	0,033
			C12-C17	$\pi^*$	0.43108	18,88	0,30	0,069
			C13-C20	$\pi^*$	0.38640	16,07	0,28	0,061
	$\pi$	1.69396	O22-C23	$\pi^*$	0.12708	1,09	0,52	0,022
			C23-O29	$\pi^*$	0.01947	0,77	0,83	0,024
			C23-O29	$\pi^*$	0.17658	16,29	0,25	0,059

C18-C23	$\sigma$	1.97755	C12-C17	$\sigma^*$	0.03166	3.44	1.23	0.058
			C17-C18	$\sigma^*$	0.03203	2.24	1.19	0.046
			C18-C19	$\sigma^*$	0.02249	2.43	1.25	0.049
			C19-C20	$\sigma^*$	0.02444	3.07	1.18	0.054
			C21-C22	$\sigma^*$	0.12895	0.63	0.92	0.022
C19-C20	$\sigma$	1.97741	C23-O29	$\sigma^*$	0.01947	1.71	1.23	0.041
			C7-C13	$\sigma^*$	0.03469	3.94	1.20	0.061
			C13-C20	$\sigma^*$	0.03453	4.53	1.28	0.068
			C18-C19	$\sigma^*$	0.02249	3.70	1.30	0.062
			C18-C23	$\sigma^*$	0.07299	3.48	1.10	0.056
C19-H38	$\sigma$	1.97541	C19-H38	$\sigma^*$	0.01531	1.26	1.13	0.034
			C13-C20	$\sigma^*$	0.03453	4.88	1.07	0.065
			C17-C18	$\sigma^*$	0.03203	5.16	1.03	0.065
			C18-C19	$\sigma^*$	0.02249	1.03	1.09	0.030
			C19-C20	$\sigma^*$	0.02444	0.66	1.02	0.023
C20-Br32	$\sigma$	1.98237	C12-C13	$\sigma^*$	0.03311	4.15	1.21	0.063
			C18-C19	$\sigma^*$	0.02249	2.81	1.27	0.053
			C19-H38	$\sigma^*$	0.01531	0.51	1.10	0.021
			C15-C16	$\sigma^*$	0.02261	1.50	1.42	0.041
			C21-O22	$\sigma^*$	0.12895	0.56	1.09	0.023
C21-O22	$\sigma$	1.97328	C23-O29	$\sigma^*$	0.01947	1.45	1.40	0.040
			C23-O29	$\sigma^*$	0.17658	2.91	0.82	0.045
			C16-C17	$\sigma^*$	0.037	1.01	1.64	0.037
			C16-C21	$\sigma^*$	0.049	1.93	1.48	0.049
			O22-C23	$\sigma^*$	0.030	0.76	1.36	0.030
C21-O30	$\sigma$	1.99496	C15-C16	$\pi^*$	0.28027	3.75	0.42	0.038
			O22-C23	$\pi^*$	0.12708	0.90	0.64	0.022
			C18-C19	$\sigma^*$	0.02249	1.54	1.42	0.042
			C21-O30	$\sigma^*$	0.01957	1.44	1.40	0.040
			C21-O30	$\sigma^*$	0.17667	2.92	0.82	0.045
O22-C23	$\sigma$	1.97330	O22-C23	$\sigma^*$	0.12708	0.54	1.09	0.022
			C17-C18	$\sigma^*$	0.03203	1.00	1.63	0.036
			C18-C23	$\sigma^*$	0.07299	1.91	1.48	0.048
			C21-O22	$\sigma^*$	0.12895	0.76	1.36	0.030
			C18-C19	$\pi^*$	0.28259	3.81	0.42	0.038
C23-O29	$\sigma$	1.99495	C21-O22	$\pi^*$	0.12895	0.88	0.64	0.022
			C9-C10	$\sigma^*$	0.02261	1.50	1.42	0.041
			C24-O25	$\sigma^*$	0.12890	0.56	1.09	0.023
			C26-O28	$\sigma^*$	0.01934	1.47	1.40	0.040
			C26-O28	$\sigma^*$	0.17789	2.88	0.82	0.045
C24-O25	$\sigma$	1.97345	C5-C10	$\sigma^*$	0.03287	1.01	1.63	0.037
			C10-C24	$\sigma^*$	0.07329	1.94	1.48	0.049
			O25-C26	$\sigma^*$	0.12693	0.76	1.36	0.030
			C9-C10	$\pi^*$	0.28011	3.76	0.42	0.038
			O25-C26	$\pi^*$	0.12693	0.90	0.64	0.022
C24-O27	$\sigma$	1.99494	C1-C6	$\sigma^*$	0.02248	1.55	1.42	0.042
			C24-O27	$\sigma^*$	0.01949	1.45	1.40	0.040
			C24-O27	$\sigma^*$	0.17666	2.90	0.82	0.045
			O25-C26	$\sigma^*$	0.12693	0.54	1.09	0.022
			C5-C6	$\sigma^*$	0.03200	1.01	1.63	0.037
O25-C26	$\sigma$	1.97337	C6-C26	$\sigma^*$	0.07304	1.91	1.48	0.048
			C24-O25	$\sigma^*$	0.12890	0.76	1.36	0.030
			C1-C6	$\pi^*$	0.28301	3.85	0.42	0.038
			C24-O25	$\pi^*$	0.12890	0.88	0.64	0.022
			C26-O28	$\sigma$	1.99493			
C26-O28	$\pi$	1.98080	C1-C6	$\pi^*$	0.28301	3.85	0.42	0.038
			C24-O25	$\pi^*$	0.12890	0.88	0.64	0.022

<sup>a</sup> E (2), hiper eşlenik etkileşimin enerjisi (stabilizasyon enerjisi) anlamına gelir.

<sup>b</sup> Donör ve akseptör i ve j NBO orbitalleri arasındaki enerji farkı.

<sup>c</sup> F (i, j), i ve j NBO orbitalleri arasındaki Fock matris elemanıdır.

Molekül içi etkileşimler, ilgili bağları zayıflatan (C – O) antibağorbitallerinde elektron yoğunluğunda (ED) artış olarak gözlenir. Konjuge ikame edilmiş bağın (1.9734au) elektron yoğunluğu açıkça kuvvetli bir disokalizasyon gösterir.  $\sigma$  bağlarının doluluk oranı  $\sigma^*$  bağlarından daha fazladır ve bu durum daha fazla yerleşme sağlar.

Halkadaki  $\pi$  (C2-C3)  $\pi$  elektronlarına dağılımın intramoleküler hiperkonjugatif etkileşimi, halkadaki bir kısmın, Tablo 10'dan açıkça görüldüğü gibi stabilize edilmesine yol açar. Halkadaki  $\pi^*$  (C1-C6)'in ve anti  $\pi^*$  (C4-C5) bağına intramoleküler hiperkonjugatif etkileşimi 19.47-18.95 kcal / mol stabilizasyonuna yol açar. Bu değerler güçlü bir şekilde lokalizasyonuna yol açan konjugasyonu arttırdı.

## 6. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, Dibromo perilen sentezi gerçekleştirilip spektroskopik karakterizasyonu yapılmıştır. Dibromo perilenile ilgili detaylı araştırmalar kuantum kimyasal hesaplamaları kullanılarak yapılmıştır. Bileşiğin yapısal, elektronik, UV-Vis analizi ve titreşim frekansları DFT-B3LPY / 6-311G (d,p) ve LanL2DZ temel seti ile hesaplanmıştır. Yapı parametreleri (bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları) teorik olarak belirlenmiştir. Doğrusal olmayan optik özellikleri araştırıldı. Son olarak, incelenen bileşiğin bir NLO materyali olarak kullanılabilceği sonucuna varılmıştır. Ayrıca MESP, HOMO-LUMO haritaları, Mulliken yükleri görselleştirilmiştir. Sentezler için iyi bir ara materyal olarak kullanıma sunulmuştur.

## 7. KAYNAKLAR

1. Lenaerts,R., Cardeynaels, T., Sudakovd,I., Kesters, J., Verstappen, P., Manca,J., Champagne., Lutsen,L., Vanderzande,D., Vandewal,K., Goovaerts,E., Maes,W., (2019). All-polymer solar cells based on photostable bis(perylene diimide) acceptor polymers. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **196**: p. 178-184.
2. Liu, Z.,Zeng, D., Gao, X., Li, P., Zhang, Q., Peng, X.,(2019). Non-fullerene polymer acceptors based on perylene diimides in all-polymer solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **189**: p. 103-117.
3. Wen, K., Feng, S., Guo, X., Li, J., Zhang, J., (2019).Effect of mono-halogen-substitution on the electron transporting properties of perylene diimides: A density functional theory study. *Journal of Molecular Liquids*, p. 110968.
4. Kasi Viswanath, L.C., D.Shirtcliff, L., Krishnan, S., V.Handa N., Berlin, K.D., (2014). Synthesis, photophysical and electrochemical properties of bay-axial perylene diimide–subphthalocyanine dyads. *Tetrahedron Letters*, **55**(30): p. 4199-4202.
5. Li, Q., Guo, H., Yang, X., Zhang, S., Zhang, H., (2017). Synthesis, characterization, photophysical properties and stability of bay-substituted tetrachloro-perylene diimide dianion salt by alkali treatment. *Tetrahedron*, **73**(47): p. 6632-6636.
6. Pekdemir, F.,Orman, E, B., Selçuki, N, A., Özkaya, A, R., Salih, B., Şengül, A., (2019). Spectroscopic, electrochemical and electrocolorimetric properties of novel 2-(2'-pyridyl)-1H-benzimidazole appended bay-substituted perylene diimide triads. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **379**: p. 54-62.
7. Zhao, H., Zhang, Y,-y., Xu, H., He, Z,-m., Zhang, Z,-L., Zhang, H,-q., (2015). Synthesis and properties of perylene diimide dyes bearing unsymmetrical and symmetrical phenoxy substituents at bay positions. *Tetrahedron*, **71**(40): p. 7752-7757.
8. Georgiev, A., Dimov, D., Stoilova, A., Markova, F., Nazarova, D., (2019).Vapour deposited nanocomposite films of perylene bis azo-imides with improved photoresponsiveness by visible light. *Optical Materials*, **89**: p. 5-13.

9. Choi, J.K., Cho, K., and Yoon, T.-H., (2010). Synthesis and characterization of polyimides from triphenylamine-based diamine monomers with thiophene or trifluoromethyl side group. *Synthetic Metals*, **160**(17): p. 1938-1944.
10. Hussain, E., Zhou, H., Yang, N., Shahzad, S.A., Yu, C., (2017). Synthesis of regioisomerically pure piperidine substituted perylenebisimide NIR dyes: A comparative study of spectroscopic, electrochemical and crystalline properties. *Dyes and Pigments*, **147**: p. 211-224.
11. Pakseresht, M., Bodapati, J.B., Icil, H., (2018). A New  $\pi$ -conjugated 1,7-diphenoxy-perylene bisimide: Synthesis, characterization, photophysical and electrochemical properties. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **360**: p. 270-277.
12. Li, L., Zhu, J.-Y., Hong, Y.-J., Li, M.-H., Xiao, W.-C., Lin, M.-J., (2019). 7, 8-Dichlorobenzo[ghi]perylene triimide: A versatile synthon for bay-substituted  $\pi$ -extended perylene dyes. *Dyes and Pigments*, **167**: p. 83-88.
13. Yi, J., Wang, J., Lin, Y., Gao, W., Ma, Y., Tan, H., Wang, H., Ma, C.-Q., (2017). Molecular geometry regulation of bay-phenyl substituted perylenediimide derivatives with bulky alkyl chain for use in organic solar cells as the electron acceptor. *Dyes and Pigments*, **136**: p. 335-346.
14. Luo, Z., Wu, K., Zhao, Y., Qiu, B., Li, Y., Yang, C., (2019). New-structure perylene diimide oligomers by the linkage of the bay- and imide-position for nonfullerene solar cells. *Dyes and Pigments*, **163**: p. 356-362.
15. Wang, D., Shi, Y., Zhao, C., Liang, B., Li, X., (2009). Synthesis and quantum chemical study of PDI derivatives with phenylalkynyl groups at the bay position. *Journal of Molecular Structure*, **938**(1): p. 245-253.
16. Yi, M., Yi, J., Wang, J., Wang, L., Gao, W., Lin, Y., Luo, Q., Tan, H., Ma, C.-Q., Wang, H., (2017). Perylenediimide derivatives based on a dendritic oligothiophene core as electron acceptor for use in polymer solar cells. *Dyes and Pigments*, **139**: p. 498-508.
17. Cheng, H., Huai, J., Cao, L., Li, Z., (2016). Novel self-assembled phosphonic acids monolayers applied in N-channel perylene diimide (PDI) organic field effect transistors. *Applied Surface Science*, **378**: p. 545-551.

18. Kösemen, Z.A., Kösemen, A., Öztürk, S., Canimkurbey, B., San, S.E., Yerli, Y.,Tunç, A.V., (2016). Effect of intrinsic polymer properties on the photo sensitive organic field-effect transistors (Photo-OFETs). *Microelectronic Engineering*, **161**: p. 36-42.
19. Wang, H.-x., Lang, Y.-h., Wang, H.-x., Lou, J.-j., Guo, H.-m., Li, X.-y., (2014). Perylene diimide based ‘turn-on’ fluorescence sensor for detection of Pd<sup>2+</sup> in mixed aqueous media. *Tetrahedron*, **70**(11): p. 1997-2002.
20. Li, H., Meng, J., Sun ,X., (2019). Substitution effects on NIR-absorbing Perylene Diimide based on DFT calculation. *Inorganic Chemistry Communications*, **105**: p. 194-198.
21. Wang, J., Liu, D., Zhu, Y., Zhou, S., Guan, S., (2018). Supramolecular packing dominant photocatalytic oxidation and anticancer performance of PDI. *Applied Catalysis B: Environmental*, **231**: p. 251-261.
22. Guo, H., Zhu, M., Wang, Z., Yang, F., (2016). Triphenylene–perylene–triphenylene triads with bay-substituents: synthesis, mesomorphism, and electron transfer properties. *Tetrahedron Letters*, **57**(37): p. 4191-4195.
23. Choi, S., Cho, K.H., J Namgoong,J.W., Kim, J.Y., Yoo, E.S., Lee, W., Jung, J. W., Choi, J., (2019). The synthesis and characterisation of the perylene acid dye inks for digital textile printing. *Dyes and Pigments*, **163**: p. 381-392.
24. Matussek, M., Filapek, M., Gancarz, P., Krompiec, S., Małeckia, J.G., Kotowicz, S., Siwy, M., Maćkowski, S., Chrobok, A., Schab-Balcerzak, E., Słodek, A., (2018). Synthesis and photophysical properties of new perylene bisimide derivatives for application as emitting materials in OLEDs. *Dyes and Pigments*, **159**: p. 590-599.
25. Echeverry, C.A., Cotta, R., Insuasty, A., Ortíz, A., Martín, N., Echegoyen, L., Insuasty, B., (2018). Synthesis of novel light harvesters based on perylene imides linked to triphenylamines for Dyes Sensitized Solar Cells. *Dyes and Pigments*, **153**: p. 182-188.
26. Wang, H., Liu, H., Wang, J., He, Z., Zhang, Z., He, E., Zhang, R., Zhang, H., (2016).Synthesis, photophysical characterization, and hydrogen bonding self-assembly of unsymmetrical N-pyridyl-N'-trialkoxyl phenyl perylene diimides. *Tetrahedron*, **72**(44): p. 7076-7080.

27. Hsiao, S.-H., Chen, Y.-Z., (2017). Electrochemical synthesis of stable ambipolar electrochromic polyimide film from a bis(triphenylamine) perylene diimide. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **799**: p. 417-423.
28. Liu, H., Wang, H., Liu, G., Pu, S., Zhang, H., (2019). Ultrasensitive sensing of hydrazine vapor at sub-ppm level with pyrimidine-substituted perylene diimide film device. *Tetrahedron*, **75**(13): p. 1988-1996.
29. Wang, J., He, E., Liu, X., Yu, L., Wang, H., Zhang, R., Zhang, H., (2017). High performance hydrazine vapor sensor based on redox mechanism of twisted perylene diimide derivative with lower reduction potential. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **239**: p. 898-905.
30. Yang, T., Cui, Y., Li, Z., Zeng, H., Luo, S., Li, W., (2018). Enhancement of the corrosion resistance of epoxy coating by highly stable 3, 4, 9, 10-perylene tetracarboxylic acid functionalized graphene. *Journal of Hazardous Materials*, **357**: p. 475-482.
31. Kozma, E., Kotowski, D., Catellani, M., Luzzati, S., Famulari, A., Bertini, F., (2013). Synthesis and characterization of new electron acceptor perylene diimide molecules for photovoltaic applications. *Dyes and Pigments*, **99**(2): p. 329-338.
32. Şule, Ş.Ü., Topal, S.Z., Zorlu, Y.,(2017). Naphthalimide-cyclophosphazene combination: Synthesis, crystal structure, photophysics and solid-state fluorescence. *Journal of Luminescence*, **190**: p. 23-28.
33. Torres, É., Berberan-Santos, M. N., Brites, M.J., (2015). Synthesis, photophysical and electrochemical properties of perylene dyes. *Dyes and Pigments*, **112**: p. 298-304.
34. Centore, R., Ricciotti, L., Carella, A., Roviello, A., Causà, M., Barra, M., Ciccullo, F., Cassinese, A., (2012). Perylene diimides functionalized with N-thiadiazole substituents: Synthesis and electronic properties in OFET devices. *Organic Electronics*, **13**(10): p. 2083-2093.
35. Lim, C.J., Li, L., Lei, Y., Zhou, F., Wu, B., Liu, X., Zhu, F., Ong, B.S., Hu, X., Su, H., Ng, S.-C., (2016). Synthesis and characterization of three thienopyridazine-based copolymers and their application in OFET. *Tetrahedron Letters*, **57**(14): p. 1523-1527.



36. Sung, M.J., Kim, Y., Lee, S.B., Lee, G.B., An, T.K., Cha, H., Kim, S. H., Park, C. E., Kim, Y.-H., (2016). New dithienophosphole-based donor–acceptor alternating copolymers: Synthesis and structure property relationships in OFET. *Dyes and Pigments*, **125**: p. 316-322.
37. Kim, H.S., Park, H.J., Lee, S. K.,Shin, W.S., Song, C. E., Hwang, D.-H., (2019). Effects of the core unit on perylene-diimide-based molecular acceptors in fullerene-free organic solar cells. *Organic Electronics*,
38. Miao, H., Yang, J., Wei, Y.,Li, W., Zhu, Y., (2018). Visible-light photocatalysis of PDI nanowires enhanced by plasmonic effect of the gold nanoparticles. *Applied Catalysis B: Environmental*, **239**: p. 61-67.
39. Tang, F., Wu, K., Zhou, Z., Wang, G., Pei, Y., Zhao, B., Tan, S., (2018). Rational design of truxene-bridged PDI trimers as acceptors for efficient organic solar cells. *Dyes and Pigments*, **156**: p. 276-284.
40. Xia, P., Wu, M., Zhang, S., Hu, J., Chen, L., Bu, T., Yi, J., Wu, D., Xia, J., (2019).High performance PDI based ternary organic solar cells fabricated with non-halogenated solvent. *Organic Electronics*.
41. Anantharaman, A., Cancès, E., (2009). Existence of minimizers for Kohn–Sham models in quantum chemistry. *Annales de l'Institut Henri Poincaré (C) Non Linear Analysis*, **26**(6): p. 2425-2455.
42. Bogar, F., Alsenoy, C.V., Ladik, J., (2003). Correlation corrected band structures of homopolypeptides IV. BLYP band structures of 19 homopolypeptides. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, **666-667**: p. 381-385.
43. Abkari, A., Chaabane, I.,Guidara, K., (2016). DFT (B3LYP/LanL2DZ and B3LYP/6311G+(d,p)) comparative vibrational spectroscopic analysis of organic–inorganic compound bis(4-acetylanilinium) tetrachlorocuprate(II). *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, **81**: p. 136-144.

## ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Murat Emre AKMAN

Doğum Tarihi : 20.11.1986

Doğum Yeri : KARS

Medeni Hali : Evli

Yabancı Dili : İngilizce

Öğrenim Durumu :

Lise : 2001-2004 Kars Anadolu Lisesi

Lisans : 2009-2013 Kafkas Üniversitesi Fen Edebiyat  
Fakültesi Kimya

Yüksek Lisans : 2014-2019 Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri  
Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı