

**OKSALOHİDRAZİT YAPISINA SAHİP BİLEŞİKLERİN
SENTEZİ VE UYGULAMA ÇALIŞMALARI**

**SYNTHESIS AND APPLICATION STUDIES OF
COMPOUNDS HAVING OXALOHYDRAZIDE
STRUCTURE**

MAZLUM TÜRİK

PROF. DR. NAZAN TUNOĞLU

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Kimya Anabilim Dalı için Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

ÖZET

OKSALOHİDRAZİT YAPISINA SAHİP BİLEŞİKLERİN SENTEZİ VE UYGULAMA ÇALIŞMALARI

Mazlum TÜRK

Yüksek Lisans, Kimya Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nazan TUNOĞLU

Eş Danışman: Doç. Dr. Ayşe UZGÖREN BARAN

Ocak 2023, 87 sayfa

Organik kimyada, hidrazon yapısına sahip bileşikler çeşitli alanlarda uygulama potansiyeline sahiptir. Bu uygulama alanlarından birisi de moleküler fotoanahtarlama. Farklı fonksiyonel gruplara sahip birçok hidrazon bileşiği moleküler fotoanahtar olarak kullanılmaktadır. Işıkla bir durumdan veya izomerden başka bir duruma veya izomere geri dönüştürülebilen bu ilginç fonksiyonel moleküller, yoğun bir şekilde araştırılmaya ve geliştirilmeye devam etmektedir. Bileşiklerin sahip oldukları farklı fonksiyonel gruplarla birlikte, fotoanahtarlanabilen moleküllerin oluşumunda farklı engeller ve karmaşık yapı-özellik ilişkileri de meydana gelmektedir.

Bu tez kapsamında, oksalohidrazit yapısına sahip hidrazon türevleri (**4a-4g**) sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, MS ve FT-IR spektrumları ile karakterize edilmiştir. Elde edilen bileşiklerin UV ışığı (300-400 nm)

altında fotoanahtarlama çalışması yapılmıştır. Bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ ve UV-vis spektrumları yorumlanarak, yapılar üzerinde meydana gelen değişimler incelenmiş ve **4a** ve **4e** bileşğinin ileri çalışmaları tamamlandıktan sonra muhtemel fotoanahtarlar olarak kullanılabilceği öngörölmüştür.

Anahtar Kelimeler: Hidrazon, moleküler fotoanahtar, izomer, oksalohidrazit, fotokimya

ABSTRACT

SYNTHESIS AND APPLICATION STUDIES OF COMPOUNDS HAVING OXALOHYDRAZIDE STRUCTURE

Mazlum TÜRK

Master of Science, Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Nazan TUNOĞLU

Co-Supervisor: Doç. Dr. Ayşe UZGÖREN BARAN

January 2023, 87 pages

In organic chemistry, compounds with hydrazone structures have the potential to be applied in various fields. One of these application areas is molecular photoswitching. Many hydrazone compounds with different functional groups are used as molecular photoswitches. These interesting functional molecules, which can be converted from one state or isomer to another state or isomer by light, continue to be intensively researched and developed. Along with the different functional groups of the compounds, different obstacles and complex structure-property relationships occur in the formation of photoswitchable molecules.

In this thesis, hydrazone derivatives (**4a-4g**) with oxalohydrazide structure were synthesized. The structures of the synthesized compounds were characterized by

$^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, MS, and FT-IR spectra. Photoswitching of the obtained compounds was carried out under UV light (300-400 nm). The $^1\text{H-NMR}$ and UV-*vis* spectra of the compounds were interpreted and the changes in the structures were examined and it is expected that the compounds **4a** and **4e** could be used as possible photoswitches after further studies are completed.

Keywords: Hydrazone, molecular photoswitch, isomer, oxalohydrazide, photochemistry

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca bilgilerinden ve deneyimlerinden sürekli faydalandığım, tüm yardımları ve destekleri için değerli hocalarım Prof. Dr. Nazan Tunoğlu'na ve Doç. Dr. Ayşe Uzgören Baran'a teşekkürlerimi sunarım.

Bilimsel konuşmalar ve toplantılar yapmaktan bıkmayan değerli üniversite arkadaşlarım Buğra Balaban ve Emre Birol'a,

Birlikte eğlendiğim ve bir türlü kopmadığım ilkokul arkadaşım Enes'e

Çok değerli iş arkadaşlarım Güler, Gökçe ve Kübra'ya,

Laboratuvarda birlikte deney yaptığım arkadaşım Elif Keskin'e,

Laboratuvarda birlikte deney yaptığım arkadaşım Yağmur Cengiz'e,

NMR cihazında sayısız örnek analiz ederken yardımları için Öğr. Gör. Beray Temelli'ye,

UV-VIS spektrofotometre cihazını kullanmamı sağlayan Prof. Dr. Nurşen Altuntaş Öztaş ve Doç. Dr. Demet Özer'e,

Örnek analizi için MALDI cihazını kullanmamı sağlayan SAREGLAB'a,

Ev arkadaşım Suzi'ye,

İyi kalpli Momo'ya,

Beni her zaman destekleyen ve yanımda olan aileme

sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Mazlum TÜRK

Ocak 2023, Ankara

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Fotokromik Moleküller.....	3
2.1.1. Fotokromizm Üzerine Tarihsel Araştırmalar.....	3
2.1.2. Fotokromik Sistemlerin Sınıflandırılması.....	4
2.1.3. Fotokromik Boyaların Kullanım Alanları.....	7
2.2. Hidrazonlar.....	9
2.2.1 Oksalohidrazit Yapısına Sahip Hidrazonlar.....	9
2.3. Moleküler Fotoanahtarlar.....	13
2.4. Fotokromik Özellik Gösteren Hidrazonlar.....	13
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	21
3.1. Deneysel Yöntemler.....	21
3.2. Hedef Bileşiklerin Sentezi.....	21
3.2.1. N ¹ ,N ² -bis(piridin-2-ilmetilen)oksalohidrazit (4a).....	22
3.2.2. N ¹ ,N ² -bis(piridin-3-ilmetilen)oksalohidrazit (4b).....	23
3.2.3. N ¹ ,N ² -bis(piridin-4-ilmetilen)oksalohidrazit (4c).....	24
3.2.4. N ¹ ,N ² -bis(naftalin-2-ilmetilen)oksalohidrazit (4d).....	25
3.2.5. N ¹ ,N ² -bis(naftalin-1-ilmetilen)oksalohidrazit (4e).....	26

3.2.6. N ¹ ,N ² -bis((1H-indol-3-il)metilen)oksalohidrazit (4f)	27
3.2.7. N ¹ ,N ² -bis(antrasen-9-ilmetilen)oksalohidrazit (4g)	28
3.3. Bileşiklere ait UV Çalışması.....	29
3.4. Bileşiklere ait ¹ H-NMR Çalışması.....	29
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	30
5. YORUMLAR.....	43
6. KAYNAKLAR	44
EKLER.....	48
EK 1 - Oksalohidrazit Bileşiğine (3) ait ¹ H-NMR Spektrumu	48
EK 2 - N ¹ ,N ² -bis(piridin-2-ilmetilen)oksalohidrazit (4a) Bileşiğine ait FT-IR, UV, ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR Spektrumları.....	49
EK 3 - N ¹ ,N ² -bis(piridin-3-ilmetilen)oksalohidrazit (4b) Bileşiğine ait FT-IR, UV, ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR Spektrumları.....	53
EK 4 - N ¹ ,N ² -bis(piridin-4-ilmetilen)oksalohidrazit (4c) Bileşiğine ait FT-IR, UV, ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR Spektrumları.....	57
EK 5 - N ¹ ,N ² -bis(naftalin-2-ilmetilen)oksalohidrazit (4d) Bileşiğine ait FT-IR, UV, ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR Spektrumları.....	61
EK 6 - N ¹ ,N ² -bis(naftalin-1-ilmetilen)oksalohidrazit (4e) Bileşiğine ait FT-IR, UV, ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR Spektrumları.....	65
EK 7 - N ¹ ,N ² -bis((1H-indol-3-il)metilen)oksalohidrazit (4f) Bileşiğine ait FT-IR, UV, ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR Spektrumları	69
EK 8 - N ¹ ,N ² -bis(antrasen-9-ilmetilen)oksalohidrazit (4g) Bileşiğine ait FT-IR, UV, ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR Spektrumları.....	73
EK 9 - 4a Bileşiğine ait ¹ H-NMR Çalışması	76
EK 10 - 4b Bileşiğine ait ¹ H-NMR Çalışması	77
EK 11 - 4c Bileşiğine ait ¹ H-NMR Çalışması	78
EK 12 - 4d Bileşiğine ait ¹ H-NMR Çalışması	79
EK 13 - 4e Bileşiğine ait ¹ H-NMR Çalışması	80
EK 14 - 4f Bileşiğine ait ¹ H-NMR Çalışması.....	81
EK 15 - 4b Bileşiğine ait UV Çalışması	82
EK 16 - 4c Bileşiğine ait UV Çalışması	83

EK 17 - 4d Bileşimine ait UV Çalışması	84
EK 18 - 4f Bileşimine ait UV Çalışması	85
EK 19 - Tez Çalışması Orjinallik Raporu	86
ÖZGEÇMİŞ	87

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Hidrazon ve açıl hidrazon yapısı.	1
Şekil 1.2. Oksalohidrazit bileşiğinin kimyasal yapısı.....	2
Şekil 1.3. Tasarlanan bileşikler ve sentez planı.	2
Şekil 2.1. Anillerin fotoreaksiyonu: enol formdan keto forma dönüşüm.	4
Şekil 2.2. Foto-redoks reaksiyonlarına dayalı fotokromizm.....	5
Şekil 2.3. TPID ve TPIR molekülleri arasında gerçekleşen dönüşüm.....	6
Şekil 2.4. Fotokromik bileşiklerin <i>trans-cis</i> dönüşümleri.	7
Şekil 2.5. Fotokromik boyaların kullanım alanları ile ilgili örnekler.	8
Şekil 2.6. 1-Naftaldehit ve 2-naftaldehit kullanılarak sentezlenen oksalohidrazit yapısına sahip hidrazon bileşikleri.	9
Şekil 2.7. İndol-3-karbaldehit kullanılarak sentezlenen oksalohidrazit yapısına sahip hidrazon bileşiği ve oluşturulan çift çekirdekli Cu(I) kompleksi.	10
Şekil 2.8. Piridin-2-karbaldehit kullanılarak sentezlenen oksalohidrazit yapısına sahip hidrazon bileşiği ve sentezlenen Cu ²⁺ kompleksinin yapısı.....	10
Şekil 2.9. 2-Hidroksi-1-naftaldehit kullanılarak sentezlenen hidrazon bileşiği ve floresans prob olarak Al ³⁺ iyonları ile oluşan kompleks.	11
Şekil 2.10. Sentezlenen oksalohidrazit yapısına sahip hidrazon bileşiği.....	11
Şekil 2.11. Oksalohidrazit yapısına sahip bileşiklerin metal kompleksleri.	12
Şekil 2.12. Malonohidrazit yapısına sahip hidrazon bileşiğinin sentezi.....	12
Şekil 2.13. Asit ve baz kullanarak hidrazonların dönüşümü.	13
Şekil 2.14. TCAH'ların genel yapısı ve fotoizomerizasyonu.....	14
Şekil 2.15. Lehn ve arkadaşları tarafından sentezlenen bileşiklerin <i>E</i> ve <i>Z</i> yapıları.	14
Şekil 2.16. UV ışınması altında çeşitli zamanlarda alınan ¹ H-NMR spektrumu.....	15
Şekil 2.17. Benzoilpiridin hidrazonların moleküler yapısı.	16
Şekil 2.18. Açıl hidrazon fotoanahtarlarının genel yapısı ve izomerizasyonu.	16
Şekil 2.19. 2,6-Dihidroksibenzoik asite konjuge edilmiş 2-(orto-), 3-(meta-), 4-(para-) piridin bileşikleri.	17

Şekil 2.20. Sentezlenen 15 numaralı bileşik ile yapılan görünmez mürekkep deneyi (a) ışınlamadan önce (b) ışınlamadan sonra normal ışık altında (c) ışınlamadan sonra UV altında.....	17
Şekil 2.21. Sentezlenen fotokromik hidrazon fotoanahtarlar.....	18
Şekil 2.22. Benzoil hidrazon yapısına sahip bileşiğin <i>E / Z</i> izomerizasyonu.....	19
Şekil 2.23. Işınlanmadan önce (a), 365 nm’lik UV lambası ile ışınlandıktan sonra (b) ve ışınlamanın ardından 2 saat 90 °C’da ısıtıldıktan sonra (c) elde edilen ¹ H-NMR spektrumları.....	19
Şekil 3.1. Oksalohidrazit bileşiğinin sentezi.....	21
Şekil 4.1. UV ışığına maruz bırakılan aril hidrazonların <i>E-Z</i> fotoizomerizasyonu.....	32
Şekil 4.2. Bileşik 4a için ışımadan önce (b) ve ışımadan sonra (a), bileşik 4b için ışımadan önce (d) ve ışımadan sonra (c), bileşik 4c için ışımadan önce (f) ve ışımadan sonra (e) elde edilen ¹ H-NMR spektrumları.....	33
Şekil 4.3. Bileşik 4a için ışımadan önce (a), 180 dakikalık ışımadan sonra (b), oda sıcaklığında 24 saat bekletildikten sonra (c), oda sıcaklığında 16 gün bekletildikten sonra (d) ve 16 günün sonunda 4 saat 100 °C’da ısıtıldıktan sonra (e) elde edilen ¹ H-NMR spektrumları.....	34
Şekil 4.4. UV ışığına (300-400 nm) maruz bırakılan bileşik 4a için farklı sürelerde elde edilen UV spektrumu.....	35
Şekil 4.5. Benzoil hidrazonların <i>E/Z</i> izomerizasyonunun reaksiyonu.....	36
Şekil 4.6. Bileşik 4d için ışımadan önce (a) ve 120 dakikalık ışımadan sonra (b) elde edilen ¹ H-NMR spektrumları.....	37
Şekil 4.7. Bileşik 4e için ışımadan önce (a) ve 180 dakikalık ışımadan sonra (b) elde edilen ¹ H-NMR spektrumları.....	38
Şekil 4.8. Bileşik 4e için ışımadan önce (a), 180 dakikalık ışımadan sonra (b), 45 saat oda sıcaklığında bekletildiğinde (c) ve 5 dakika 100 °C’da ısıtıldıktan sonra (d) elde edilen ¹ H-NMR spektrumları.....	39
Şekil 4.9. UV ışığına (300-400 nm) maruz bırakılan bileşik 4e için farklı sürelerde elde edilen UV spektrumu.....	40
Şekil 4.10. Bileşik 4f için ışımadan önce (a) ve 180 dakikalık ışımadan sonra (b) elde edilen ¹ H-NMR spektrumları.....	41

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. Sentezlenen bileşiklerin, moleküler formül, moleküler ağırlık, erime noktası ve Rf değerleri.	30
Çizelge 4.2. Bileşiklere ait molar absorpsiyon katsayıları.....	42
Çizelge 4.3. 4a ve 4e bileşiklerinin Z formlarına ait molar absorpsiyon katsayıları.	42

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

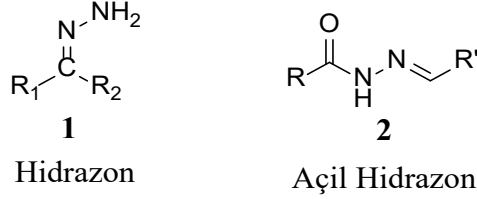
δ	Kimyasal Kayma
ν	Frekans

Kısaltmalar

$^1\text{H-NMR}$	Proton Nükleer Manyetik Rezonans
$^{13}\text{C-NMR}$	Karbon Nükleer Manyetik Rezonans
IR	İnfrared Spektroskopisi
MS	Mass Spectrometry (Kütle Spektrometresi)
UV	Ultraviyole
UV- <i>vis</i>	Ultraviolet-Visible Light (Ultraviyole-Görünür Işık)
TMS	Tetrametilsilan
DMSO- <i>d</i> ₆	Dötoro dimetil sülfoksit
EN	Erime Noktası
EtOAc	Etil asetat
R_f	Retardation factor (Alıkonma faktörü)
ϵ	Molar Absorpsiyon Katsayısı
A	Absorbans
b	Birli
i	İkili
ü	Üçlü
ç	Çoklu

1. GİRİŞ

Organik kimyada, hidrazon (1) ve açıl hidrazon (2) yapısına sahip birçok çok fonksiyonlu bileşik mevcuttur (Şekil 1.1). Hem hidrazon hem de açıl hidrazon bileşikleri, kolay sentezlenmeleri ve yüksek saflıkta elde edilmeleri nedeniyle birçok alanda kullanım olanağına sahiptir.



Şekil 1.1. Hidrazon ve açıl hidrazon yapısı.

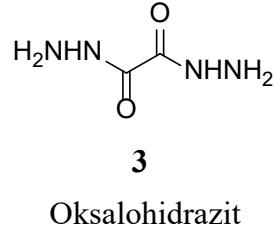
Moleküler fotoanahtarlar, ışıkla bir durumdan veya izomerden başka bir duruma veya izomere geri dönüşümlü olarak dönüştürülebilen fonksiyonel moleküllerdir. Bununla birlikte, bu fonksiyonel moleküllerin özellikleri ve potansiyel olarak entegre oldukları tüm sistemin özellikleri istendiğinde değiştirilebilir [1].

Moleküler fotoanahtarlar, bilgi depolama, fotofarmakoloji, uzaktan kontrol edilebilir reaksiyonlar, fotoğraflı elektrikli cihazlar, kontrol edilebilir ilaç taşıma ve salınımı, seçici çift kanallı görüntüleme, asidik algılama malzemeleri gibi alanlarda önemli etkiler göstermiştir. Fotoanahtarlanabilen moleküller arasında, azobenzenler, siyanostilben, diariltenler ve spiropiranlar ışığa yanıt veren akıllı malzemeler olarak incelenmiştir [2].

Bu ilginç fonksiyonel moleküllerin sınıfları yoğun bir şekilde araştırılmaya ve optimize edilmeye devam etmektedir. Ancak farklı engeller ve doğal sınırlamalar da bulunmaktadır. Fotoanahtarların sahip oldukları karmaşık yapı-özellik ilişkileri, yeni fotoanahtar bileşiklerinin geliştirilmesini ve bunların kullanılmasını zorlaştırmaktadır [1].

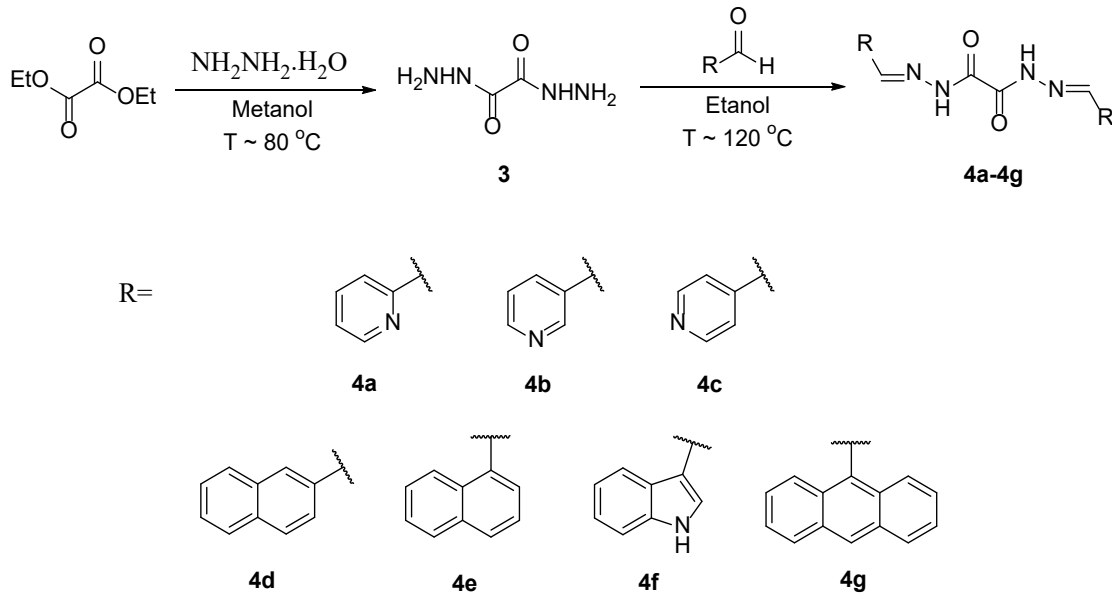
Moleküler fotoanahtarların geliştirilmesinde karşılaşılan zorlukları, özellikle moleküler anahtarların uygulamada karşılaşılan tıkanıklığı giderebilmek için son zamanlarda kolay sentezleri, fonksiyonel çeşitliliği ve yorulma direnci nedeniyle hidrazon bileşiklerine dayalı yeni moleküler fotoanahtar sınıfı geliştirilmektedir [2].

Oksalohidrazit (veya oksalildihidrazit) (**3**), dietil oksalat ile hidrazin hidrat maddelerinin tepkimeye girmesi sonucu oluşabilen bir bileşiktir (Şekil 1.2.)



Şekil 1.2. Oksalohidrazit bileşiğinin kimyasal yapısı.

Literatürde, oksalohidrazit yapısından çıkararak sentezlenen birçok hidrazon bileşiği mevcuttur. Bu tez kapsamında Şekil 1.3'te verilen sentez planı doğrultusunda çalışmalar yapılmıştır. Dietil oksalat ile hidrazin hidrat bileşiklerinin tepkimesi sonucunda oksalohidrazit bileşiği (**3**) sentezlenmiştir. Ardından oksalohidrazit bileşiğinin, piridin-2-karbaldehit, piridin-3-karbaldehit, piridin-4-karbaldehit, 2-naftaldehit, 1-naftaldehit, indol-3-karbaldehit ve 9-antraldehit ile tepkimeleri sonucunda sırasıyla **4a**, **4b**, **4c**, **4d**, **4e**, **4f** ve **4g** numaralı bileşikler sentezlenmiştir. Bileşiklerin yapıları UV-*vis*, FT-IR, MS, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR analiz yöntemleri ile karakterize edilmiştir.



Şekil 1.3. Tasarlanan bileşikler ve sentez planı.

Sentezlenen bileşiklerden **4a**, **4b**, **4c**, **4d**, **4e**, **4f** için UV ışığı altında fotoanahtarlama çalışması yapılmıştır. **4g** bileşiği, çözünürlük probleminden dolayı uygulama çalışmalarında kullanılmamıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Fotokromik Moleküller

Fotokromizmi tanımlamak için kullanılan en yaygın model, farklı absorpsiyon spektrumlarına sahip A ve B gibi iki moleküler türün tersine çevrilebilir foto-dönüşüm reaksiyonu şeklindedir. Bu reaksiyonlar genel olarak tek basamaklıdır. A ve B, potansiyel bir bariyer (ΔE) ile ayrılır. ΔE düşükse, B yarı karardır ve kendiliğinden A'ya geri dönebilir. Bu tür sistemlerde, B'den A'ya geri reaksiyon termal olarak gerçekleşiyorsa T-tipi fotokromizm olarak adlandırılır. ΔE yüksekse, iki kararlı bir sisteme sahiptir. Bu durumda, sadece fotokimyasal olarak reaksiyon gerçekleşebilir ve bu tarz dönüşüm P-tipi fotokromizm olarak adlandırılır [3].

Genel olarak fotokromik sistemlerde, A, dalga boyunda (λ_A) karakteristik bir absorpsiyon bandı ile UV veya UV'ye yakın bir şekilde emilir. Bu dalga boyundaki A'nın absorpsiyon katsayısı $A'\epsilon'$ dir. λ_A 'daki bir foton emildiğinde, A temel düzeyden uyarılmış duruma kadar uyarılır. Uyarılmış A, $\phi_{A \rightarrow B}$ olasılığı ile B'yi verir ve bu kuantum verimi olarak adlandırılır. Öte yandan, benzer bir şekilde B, B'nin emdiği λ_B 'de uyarılması koşuluyla A'ya geri döner. Absorpsiyon bantlarının spektral konumu, sadece reaksiyonu indüklemek için gereken ışığın renginin değil, aynı zamanda molekülün kendisinin renginin de bir göstergesidir.

2.1.1. Fotokromizm Üzerine Tarihsel Araştırmalar

Fotokromizm ilk kez Fritzche tarafından gün ışığında turuncu renkli bir tetrasen çözeltilisinin karanlıkta renksizleşmesini gözlemlemesi ile raporlanmıştır [4]. 1876 yılında ise Ter Meer aynı durumla dinitroetan'ın potasyum tuzunun karanlıkta sarı gün ışığında kırmızı olması ile karşılaşmıştır [5]. Daha sonraki yıllarda, Phipson boyalı kapı direğinin bütün gün siyah iken bütün gece beyaz görüldüğünü (çinko pigmenti, muhtemelen litopon nedeniyle) yayınlamıştır [6]. 1899'da Marckwald, katı halde 2,3,4,4-tetrakloronaftalin-1(4H)-on (β -TCDHN) renginin geri dönüşümlü değişimini incelemiştir [7]. Bunun tamamen fiziksel bir durum olduğu düşünülmüş ve "fototropi" olarak adlandırılmıştır. Fototropi, ışığın bitkilerin veya mikroorganizmaların beslenme sistemleri üzerindeki etkileri de dahil olmak üzere biyolojik sistemlerde meydana gelen

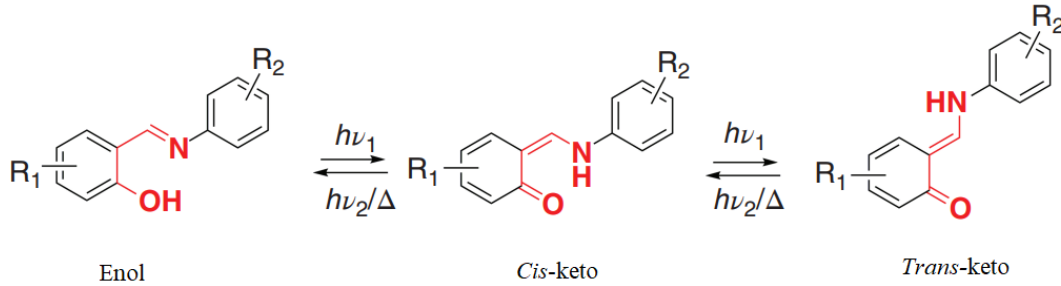
ışık kaynaklı etkileşimler olarak tanımlandığından, daha sonraki yıllarda bu terimin kullanılmasının uygun olmadığına karar verilmiştir. 1950 yılında Hirshberg, yunanca foto (ışık) ve kromizm (renk) birleşiminden oluşan "fotokromizm" terimini bu durumu tanımlamak için kullanmıştır ve günümüze kadar bu kullanım kabul görmüştür. Bununla birlikte, günümüzde fotokromizm renkli bileşiklerle sınırlı değildir.

2.1.2. Fotokromik Sistemlerin Sınıflandırılması

Fotokromik sistemler çok farklı yapısal değişiklik veya bağ değişiklikleri içerir. Fotokromik işlem sırasında yer alan kimyasal reaksiyon türüne göre sınıflandırma yaptığımızda kabaca altı sınıfta incelenebilir.

2.1.2.1. Proton Transferine Dayalı Fotokromizm

Salisiliden anilin türevleri en çok çalışılan proton transferini içeren fotokromik moleküllerdir [8]. Aniller olarak da adlandırılırlar. Anillerin fotokromizmi yirminci yüzyılın başlarından beri çalışılmaktadır [9].

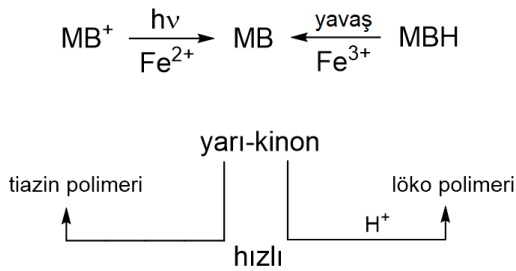


Şekil 2.1. Anillerin fotoreaksiyonu: enol formdan keto forma dönüşüm.

UV ışınlanması altında, molekül içi proton transferi gerçekleşir ve bu duruma, uyarılmış durum molekül içi proton transferi (ESIPT) adı verilir. Enol formundaki yapı (aslında bir fenol) uyarıldığında *cis*-keto (keton) formuna geçer. Bu formda hızlı bir şekilde *trans*-keto formuna dönüşür (Şekil 2.1). Bu durum fototautomerizm olarak da adlandırılır. Tüm bu işlem çözeltilerde birkaç pikosaniye içinde, katı halde ise birkaç yüz pikosaniye içinde gerçekleşir [10].

2.1.2.2. Foto-redoks Reaksiyonlarına Dayalı Fotokromizm (Elektron Transfer Reaksiyonları)

Redoks-fotokromiklerin mekanizmaları çok bileşenli sistemler oldukları için zor belirlenir. Metilen mavisi / demir sülfat sistemi, redoks-fotokromikleri arasında en yaygın olarak bilinen sistemdir [11]. Bu sistemde, fotokimyasal olarak uyarılmış bir metilen mavisi molekülü muhtemelen Fe^{2+} ile tek elektron transferi (SET) yoluyla reaksiyona girer ve Fe^{2+} , Fe^{3+} 'ya oksitlenir. Metilen mavisi yarı kinona indirgenir ve bu da hızlıca renksiz bir lökotürevi ve metilen mavisine dönüşür (Şekil 2.2). Lökobaz daha sonra Fe^{3+} 'dan termal olarak boya molekülü M^+ 'ya birkaç ara basamakla yeniden oksitlenir.



Şekil 2.2. Foto-redoks reaksiyonlarına dayalı fotokromizm.

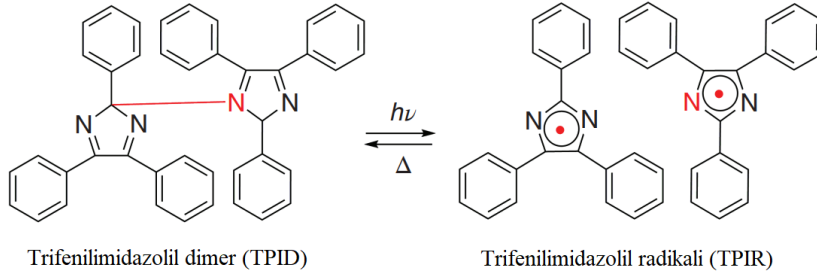
2.1.2.3. Perisiklik Reaksiyonlara Dayanan Fotokromizm

Perisiklik reaksiyonlar, fotokromik sistemin tasarlanmasına ve inşasına izin veren en önemli süreçler arasındadır ve fotokromik sistemlerin çoğu değerlik izomerizasyonu ve elektrosiklizasyon reaksiyonları grubuna aittir.

2.1.2.4. Ayrışmaya Dayalı Fotokromizm

Heterolitik ve homolitik bağ bölünmesi ile sonuçlanan fotokromizmdir. Heterolitik bağ bölünmeleri triarilmetanlar ve ilgili sistemlerde görülür. Homolitik bağ bölünmeleri ise triarilimidazol dimerleri, tetrakloronaftalinler, perklorotoluen, nitrosodimerler ve hidrazinlerde görülür.

Örneğin, TPID (trifenilimidazolil dimeri) sadece UV ışığında absorplar ve bu nedenle renksizdir. Işınlanması sonucu homolitik kırılma ile TPIR (trifenilimidazolil radikali) oluşur ve görünür ışıkta büyük bir absorpsiyon bandına sahiptir. Geri dönüşüm ise ısı ile gerçekleşir (Şekil 2.3) [12].



Şekil 2.3. TPID ve TPIR molekülleri arasında gerçekleşen dönüşüm.

2.1.2.5. Triplet-triplet Absorpsiyonuna Dayanan Fotokromizm

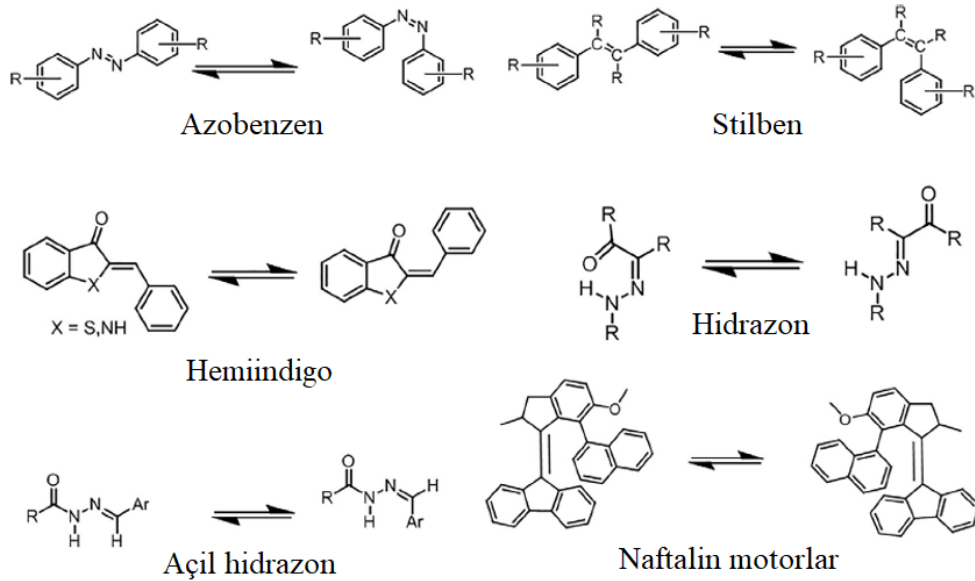
Triplet-triplet absorpsiyonuna dayanan fotokromik bileşikler, temel durumlarında kararlı ve uyarılmış durumda yarı kararlı moleküllerden oluşan en kolay fotokromik sistemlerdir. Işık, çözücü içinde çözülmüş organik bir madde tarafından emildiğinde, çeşitli işlemler meydana gelebilir. Borik asit matrisindeki floresein, bu tür fotokromizm için bilinen bir örnektir [13].

2.1.2.6. *Cis-* ve *Trans-* İzomerizasyonuna Dayanan Fotokromizm

Çok sayıda etilen, azo bileşiği, hidrazonlar, açıl hidrazonlar, hemiindigo ve naftalin türevi ışınlandığında *cis-trans* izomerizasyonlarına uğrar. Bu reaksiyonlar, temel durumdaki nispeten yüksek enerjili formun enerji bariyerini aşabilecek bir ışık tarafından indüklenmesi sonucu oluşur. Bu sistemlerin genel özellikleri şunlardır:

- a. *cis* \longrightarrow *trans* ve *trans* \longrightarrow *cis* dönüşümü fotoindüklenmiş süreçtir.
- b. *trans* konfigürasyonu genellikle *cis* formundaki sterik engel nedeniyle termodinamik olarak *cis*'ten daha karardır.
- c. *trans* formun absorpsiyon katsayısı, daha büyük geçiş dipol momenti nedeniyle genellikle *cis* formundan daha yüksektir.
- d. Maksimum absorpsiyon için dalga boyu karmaşık bir şekilde değişir, çünkü *cis* formundaki sterik bozulma baskın etkiye neden olabilir.
- e. *cis-trans* izomerlerinin absorpsiyon spektrumları arasındaki farklar, sistemdeki süstitüentler izomerizasyon nedeniyle büyük elektronik değişikliklere uğramadığı sürece düşüktür.

Azobenzenler ve stilbenler, ışığın uygun dalga boyları ile ışınlandığında N=N ve C=C *trans-cis* izomerizasyonu gerçekleşen geri dönüşümlü reaksiyon verirler. 100 yılı aşkın süredir boya olarak kullanılan hemindigo, çift bağlı indigo ve stilben yapısından oluşmaktadır. Sübstitüe edilmiş hemiindigolar, biyolojideki uygulamalar için umut verici yeni bir fotokromik boya grubunu oluşturmaktadır. Yakın zamanda, Dube ve arkadaşları görünür bölgedeki ışığı absorplayan bir dizi hemiindigo türevi tasarladı ve sentezledi. 2017 yılında, Feringa ve iş arkadaşları naftalin motor tipi fotokromik boyaları sentezlediler. Bu boyalar ışınlandığında C=C bağ dönüşü gerçekleşmektedir [14]. C=N bağ *trans-cis* izomerizasyonu ile çalışan bir başka fotokromik boya ailesi olan hidrazonlar, Aprahamian ve iş arkadaşları tarafından geliştirilmiştir [15]. Ayrıca, Hecht ve meslektaşları, yakından ilişkili açıl hidrazon bazlı bileşiklerin mükemmel yorulma direnci sergilediğini bildirmiştir. Yine, Hecht ve meslektaşları, bazı açıl hidrazon bazlı fotokromik boyaların mükemmel yorulma direnci sergilediğini bildirmiştir [1]. Şekil 2.4'te bu fotokromik boyaların *trans-cis* dönüşümleri görülmektedir.



Şekil 2.4. Fotokromik bileşiklerin *trans-cis* dönüşümleri.

2.1.3. Fotokromik Boyaların Kullanım Alanları

Fotokromik malzemelerin özelliklerine bakıldığında, bu konuya aşina olmadan bile, böyle özelliklere sahip malzemelerin yararlı uygulamalarda kullanılabileceği kolayca anlaşılmaktadır. Bu geri dönüşebilme özelliği sayesinde, ev aletlerini veya makineleri açmak ve kapatmak için kullanılan düğmelerde kullanılmaktadır. En yaygın olarak güneş

ışığı ile kararan cam lenslerde kullanılmaktadır. Ayrıca, UV ile aktive olan mürekkep olarak kozmetik, kitap ve kıyafet alanlarında da kullanılmaya başlamıştır (Şekil 2.5) [16-18].



Şekil 2.5. Fotokromik boyaların kullanım alanları ile ilgili örnekler.

Teknoloji ilerledikçe hayatımıza kolaylık getirmektedir ama bunun yanı sıra yeni gereksinimlerde ortaya çıkmaktadır. Dijital verilerin iletilmesi, geçitlenmesi ve depolanması bunlardan birkaçıdır. CD ve DVD, ışığın bilgi yazdığı (ve sildiği) ve optik özelliklerin okumak için kullanıldığı yaygın depolama ortamları arasındadır. Geri dönüşümlü özellikleri nedeniyle, fotokromik bileşikler, bellek bitlerinin iki durum arasında ("0" ve "1") gidip gelmesi ile gerektiğinde kayıt ortamının (CD-RW, DVD-RW) yeniden yazılabilir olmasını sağlamaktadır. Bu sayede, bilgilerin yüksek hızda yazılabilmesi ve silinebilmesi mümkün olmakta ve yüksek kapasiteli veri depolama ortamı oluşmaktadır. Ayrıca, çoğu fotokromik sistemlerdeki değişiklikler nanosaniyenin altındaki zaman ölçeklerinde meydana geldiğinden, bunlar hızlı anahtarlama için uygundur.

Organik fotokromik bileşikler modern bilim ve teknolojinin çeşitli alanlarında (bilgi depolama, enerji dönüşümü, kataliz, farmakoloji, yapay moleküler anahtarlar ve makineler) önemli bir rol oynamaktadır ve gelecekteki "akıllı" veya "yüksek teknolojili" malzemelerdeki büyük potansiyelleri, nanoteknolojiden farmakolojiye kadar değişmektedir [15, 19-21].

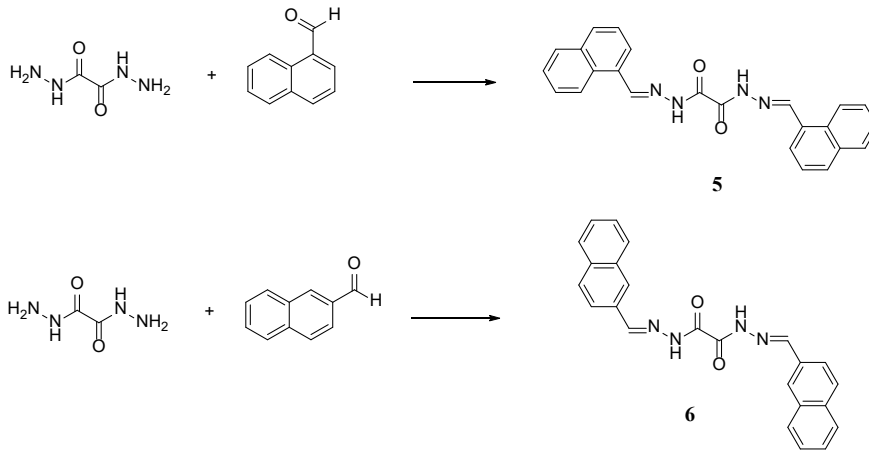
2.2. Hidrazonlar

Hidrazon fonksiyonel grubu, C=N-N- fonksiyonlu grubuna sahiptir. Aldehit ve ketonlarla ilişkili organik molekül sınıfına dahil olan bu bileşikler, oksijenin =N-N- grubu ile yer değiştirmesiyle oluşur. Hidrazon bileşiklerinin sentezleri basit bir şekilde gerçekleştirilebilmektedir. Ayrıca bu bileşikler, ayarlanabilirlik ve fonksiyonel çeşitlilik açısından büyük ilgi görmektedir. Hidrazon yapısında NH hidrazon protonu genellikle asidik özellik gösterir. C=N ikili bağı, uç azot atomunun serbest elektron çifti ile konjuge ve *E/Z* izomerizasyonu gösterir. Hem imin hem N-H hidrazon azot atomları nükleofilik, imin karbon atomu ise elektrofilik/nükleofilik karakterdedir [22].

2.2.1 Oksalohidrazit Yapısına Sahip Hidrazonlar

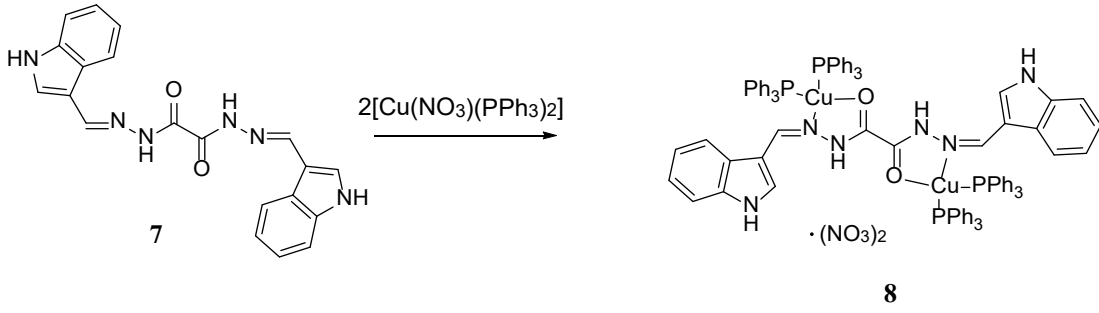
Literatürde, oksalohidrazit yapısından çıkarak sentezlenen birçok hidrazon bileşiği mevcuttur. Bu bileşiklerle, farklı alanlarda yapılan uygulama çalışmaları vardır.

Hem 1-naftaldehit hem de 2-naftaldehit kullanılarak oksalohidrazit yapısına sahip hidrazon bileşikleri (**5** ve **6**) sentezlenmiştir (Şekil 2.6) [23].



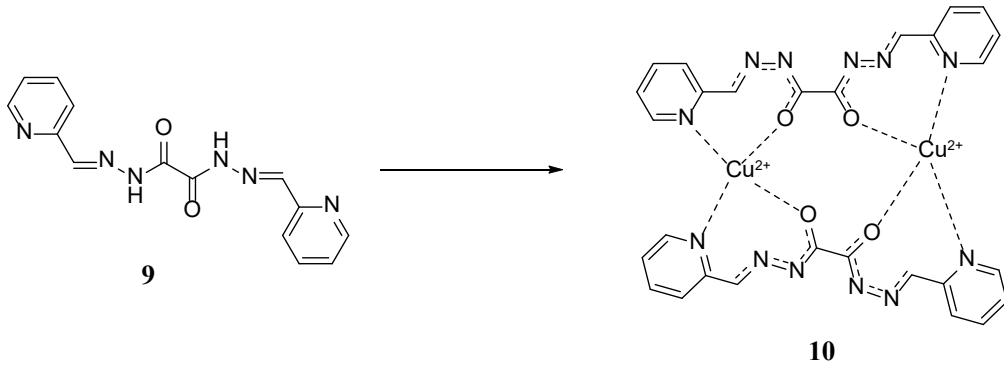
Şekil 2.6. 1-Naftaldehit ve 2-naftaldehit kullanılarak sentezlenen oksalohidrazit yapısına sahip hidrazon bileşikleri.

İndol-3-karbaldehit kullanılarak oksalohidrazit yapısına sahip hidrazon bileşiği (**7**) elde edilmiştir. Elde edilen bu bileşik bis-(trifenilfosfin)bakır(I) nitrat ile tepkimeye sokularak çift çekirdekli Cu(I) kompleksi (**8**) elde edilmiştir (Şekil 2.7) [24].



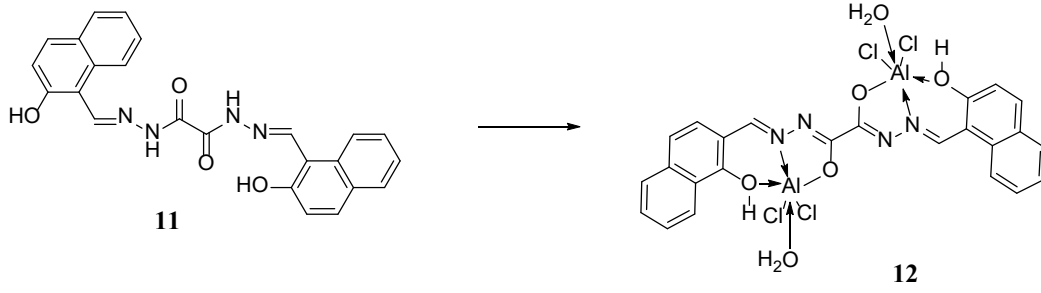
Şekil 2.7. İndol-3-karbaldehit kullanılarak sentezlenen oksalohidrazit yapısına sahip hidrazon bileşiği ve oluşturulan çift çekirdekli Cu(I) kompleksi.

Bir hetero aldehit olan piridin-2-karbaldehit kullanılarak oksalohidrazit yapısına sahip hidrazon bileşiği (9) sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşik, Cu²⁺ ile kompleks oluşturularak yeni bir yapı (10) elde edilmiştir (Şekil 2.8) [25].



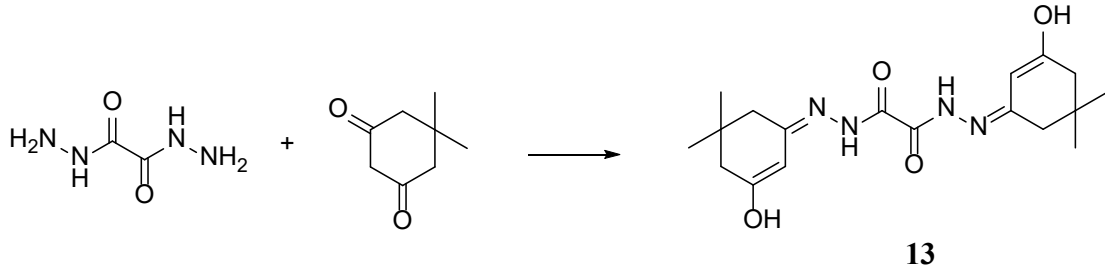
Şekil 2.8. Piridin-2-karbaldehit kullanılarak sentezlenen oksalohidrazit yapısına sahip hidrazon bileşiği ve sentezlenen Cu²⁺ kompleksinin yapısı.

2-Hidroksi-1-naftaldehit kullanılarak oksalohidrazit yapısına sahip hidrazon bileşiği (11) sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşik, floresans prob (12) olarak Al³⁺ iyonlarının seçici tayini için kullanılmaktadır (Şekil 2.9) [26].

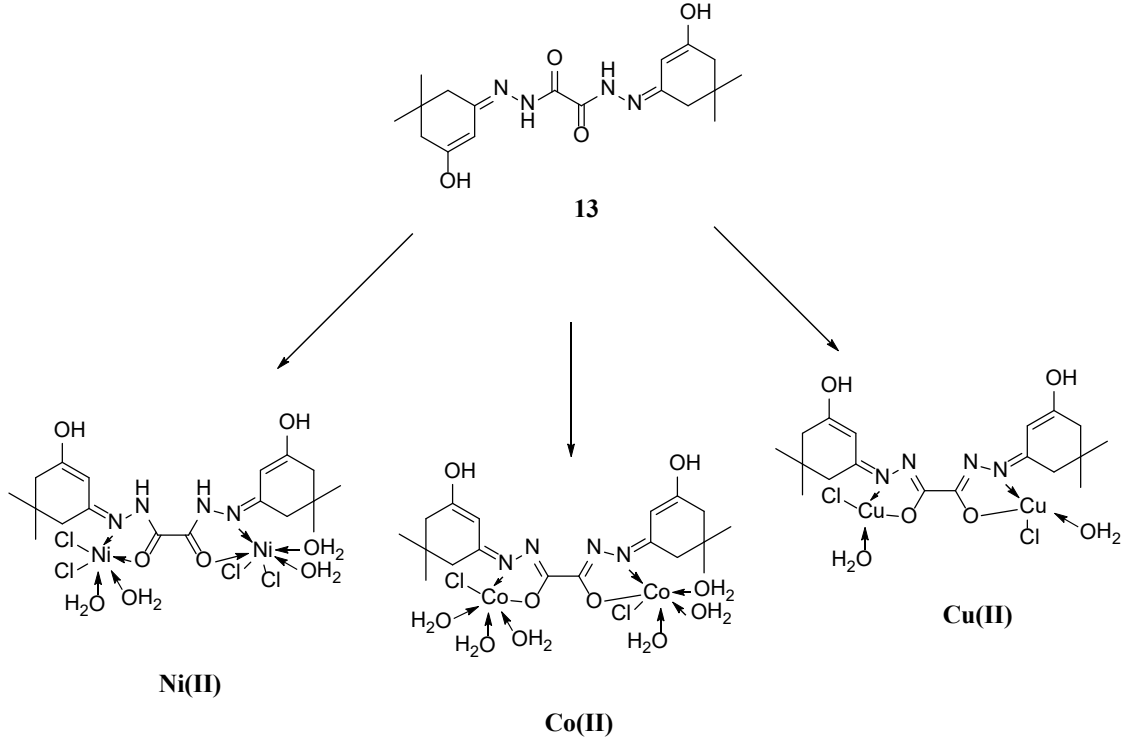


Şekil 2.9. 2-Hidroksi-1-naftaldehit kullanılarak sentezlenen hidrazon bileşiği ve floresans prob olarak Al³⁺ iyonları ile oluşan kompleks.

5,5-Dimetilsikloheksan-1,3-dion kullanılarak oksalohidrazit yapısına sahip hidrazon bileşiği (**13**) sentezlenmiştir (Şekil 2.10). Sentezlenen bileşiğin Co(II), Ni(II) ve Cu(II) kompleksleri oluşturulmuştur (Şekil 2.11). Hem hidrazon bileşiğinin hem de oluşturulan metal komplekslerinin DNA bağlanma çalışmaları incelenmiştir. Bileşik **13** ve Co(II) kompleksinin DNA için yüksek bir afinite gösterdiği tespit edilmiştir. DNA'ya bağlanma yeteneklerinin; Bileşik **13** > Co(II) > Ni(II) > Cu(II) olduğu belirlenmiştir [27].

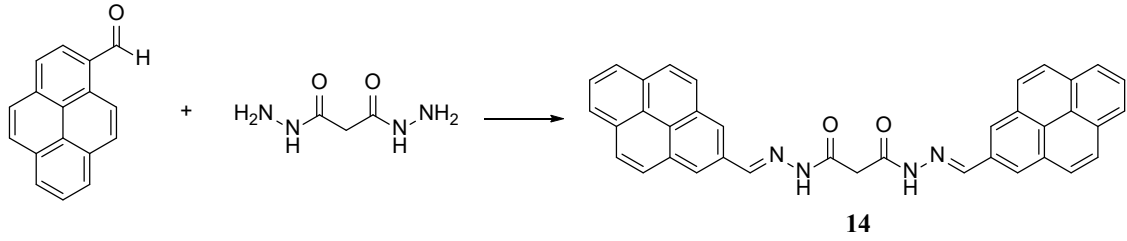


Şekil 2.10. Sentezlenen oksalohidrazit yapısına sahip hidrazon bileşiği.



Şekil 2.11. Oksalohidrazit yapısına sahip bileşiklerin metal kompleksleri.

Başka bir aromatik aldehit olan 1-pirenkarbaldehit kullanılarak sentezlenen malonohidrazit yapısına sahip bileşik (**14**) canlı hücrelerde çinko iyonlarını tespit etmek için seçici bir kemosensör olarak kullanılmaktadır (Şekil 2.12) [28].



Şekil 2.12. Malonohidrazit yapısına sahip hidrazon bileşiğinin sentezi.

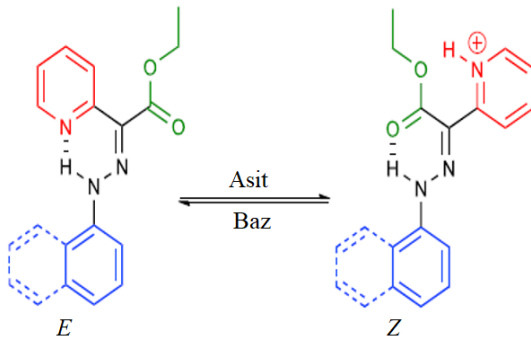
Literatür incelendiğinde, oksalohidrazit yapısına sahip olan hidrazonların genelde metal komplekslerinin sentezlendiği fakat fotokromik boya olarak kullanıldığı herhangi bir çalışma olmadığı görülmüştür.

2.3. Moleküler Fotoanahtarlar

Organik moleküler fotoanahtarlar; ışığın etkisi ile fotokromik malzemelerin moleküler konfigürasyonunda, polaritesinde ve yük dağılımındaki geri dönüşümlü değişiklikleri tanımlar. Bununla birlikte malzemenin, renk ve optik özelliklerinde de değişiklikler meydana gelir. Organik fotoanahtarların uygulama alanları olarak, veri depolama, dekoratif ve koruyucu paketlenme malzemeleri, optik cihaz malzemeleri, fotokataliz ve biyobilim gösterilebilir [29]. Ayrıca, ilaç salınımı, enerji dönüşümü ve nanoteknoloji gibi alanlarda da büyük potansiyellere sahiptirler [30].

2.4. Fotokromik Özellik Gösteren Hidrazonlar

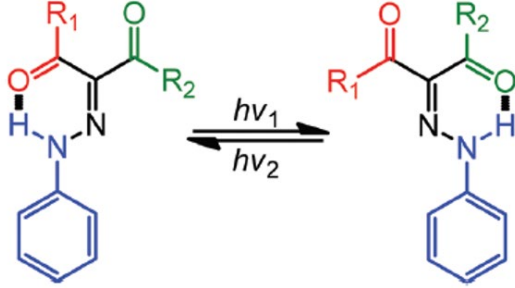
Hidrazon fonksiyonel grubu (C = N-NH), nükleofilik imin bağı ve asidik NH protonu ile, iyon algılama, metal şelasyonu ve dinamik kovalent kimyasında çok uzun yıllardan beri bilinen ve kullanılan bileşiklerin temel yapısını oluşturur [31]. Bununla birlikte, son yıllarda moleküler anahtarların geliştirilmesinde hidrazon C = N çift bağı etrafındaki *Z* / *E* izomerizasyonu, hidrazon fonksiyonel grubuna sahip bileşiklerin yeni uygulama alanı bulmasını sağladı (Şekil 2.13) [32]. Fakat bu izomerizasyonun gerçekleşmesi *Z* izomerinin kararsızlığı nedeni ile kısıtlıydı. 70'li yılların sonlarında Pichon ve Courtot tarafından β -ketoester bazlı hidrazonlar üzerinde yapılan araştırmalar *Z* izomerinin oluşturduğu sınırlamaları ortadan kaldırmış ve araştırmacıların dikkatini çekmiştir [33].



Şekil 2.13. Asit ve baz kullanarak hidrazonların dönüşümü.

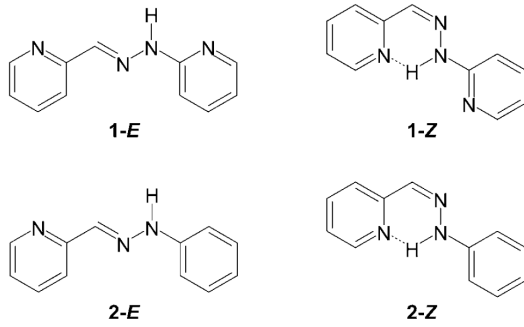
70'li yılların sonlarında Pichon ve Courtot tarafından β -ketoesterlerden ve β -diketonlardan türetilen 1,2,3-trikarbinol-2-arilhidrazon (TCAH) türevlerinin geri dönüşümlü fotoizomerizasyonunu açıklanmıştır. Bu sistemlerdeki moleküller arası hidrojen bağı, *Z* konfigürasyonunu kararlı hale getirerek her iki formda da bir kararlılık

oluşturulmuştur. Bu sistemler sentezlenmesi kolay oldukları için çok ilgi çekici görünüyordu ve bildirilen fotoanahtarlama özellikleri (örneğin, kuantum verimleri, fotodurağan durumlar (PSS), fotostabilite vb.) çok umut vericiydi (Şekil 2.14) [33-35].



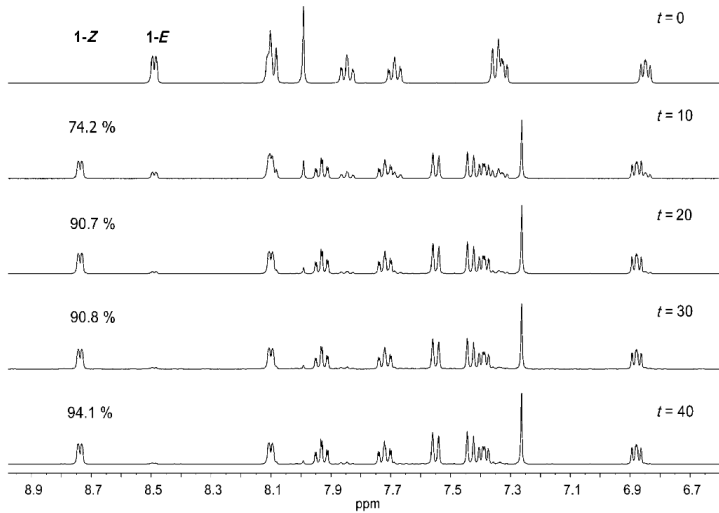
Şekil 2.14. TCAH'ların genel yapısı ve fotoizomerizasyonu.

Bu çalışmalardan sonra, araştırmacılar hidrazonlar veya açıl hidrazonların fotoanahtar olarak kullanılabilmesi üzerine çalışmalar yapmışlardır. Bu bileşiklerin fotoanahtar olarak kullanılabilmesinin önündeki engel *Z* formlarının kararsız olması ve bu nedenle elde edilebilir olmamalarıdır. 2011 yılında Lehn ve arkadaşları, hidrojen bağı yoluyla *Z* konfigürasyonlarının da kararlı olabileceğini düşündükleri yeni bileşikler sentezlemiş ve bu bileşiklerin yapılarında ışığa ile oluşan değişiklikleri incelemişlerdir (Şekil 2.15) [36].



Şekil 2.15. Lehn ve arkadaşları tarafından sentezlenen bileşiklerin *E* ve *Z* yapıları.

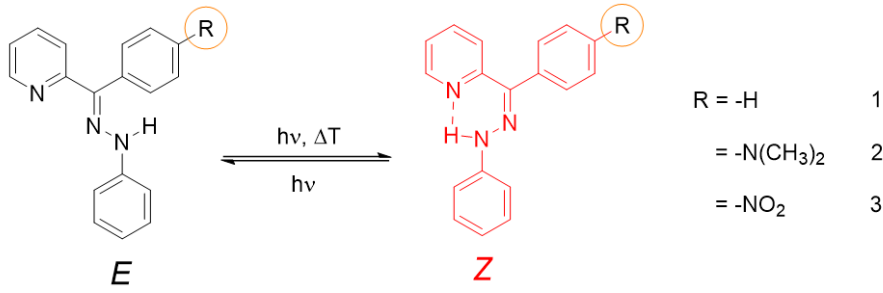
CD₃OD içindeki hidrazon bileşiğinin UV ışık kaynağı (400-315 nm) kullanılarak yaklaşık 40 dakika ışınlanması ile *E*'den *Z* izomerine %94 dönüşüm olduğunu gözlemlenmiştir (Şekil 2.16). Bileşik 1-*Z* hem katı hem çözelti içinde kararlı olduğu bulunmuştur. Anahtarlama işleminin metanol içinde %20 mol trifloroasetik asit kullanılarak 45 °C' da 2 saat içinde tamamen tersine çevrilebilir olduğu bulunmuştur.



Şekil 2.16. UV ışınması altında çeşitli zamanlarda alınan ^1H -NMR spektrumu.

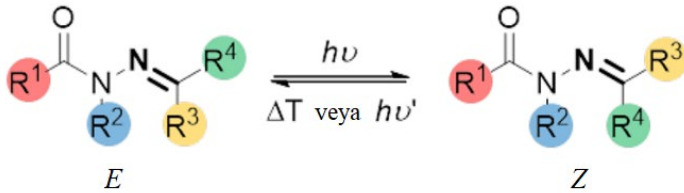
Başka bir hidrazon bileşiği olan ve kolayca sentezlenebilen üç benzoilpiridin hidrazonun fotoanahtarlama özellikleri araştırılmıştır (Şekil 2.17). İncelenen benzoilpiridin hidrazonlar, benzoil yapısına bağlı olarak hem P-tipi hem de T-tipi fotokromik davranış sergilemiş ve daha önce yayınlanmış piridil bazlı hidrazonların ve piridil-2-karbaldehit açıl hidrazonların çoğuna kıyasla daha iyi sonuçlar vermiştir. Ayrıca, elektron çeken nitro grubunun varlığı, elektron veren p-dimetilamino grubunun varlığı ile karşılaştırıldığında, yorulma direncinin, *Z-E* ve *E-Z* fotoizomerizasyon verimliliğinin artırdığını gözlemlemişlerdir.

Yüksek polariteye sahip DMSO'daki termal *E-Z* izomerizasyonu sırasında nitro türevinin davranışı, benzoilpiridin bazlı hidrazon fotoanahtarlarının termal kinetiğinde moleküller arası hidrojen bağının önemli bir rolü olduğunu göstermektedir. Ayrıca, trietilamin ilavesi, *Z*-izomer termal izomerizasyon oranını günlerden saniyelere kadar önemli ölçüde hızlandırır ve böylece polar çözücülerde hızlı piridil hidrazon T-tipi fotokromik bileşiklerin yolunu açabilir. Bu nedenle bu çalışma, modern fotoanahtarların önemli bir sınıfı olarak hidrazonların fotokromik davranışı ile ilgili genel bilgiye katkıda bulunmuştur [37].



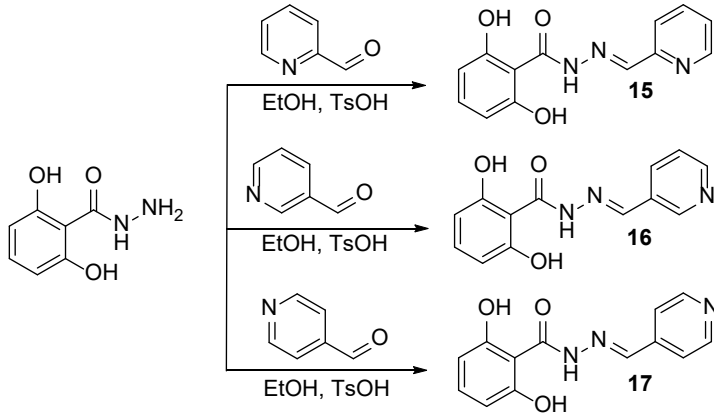
Şekil 2.17. Benzoilpiridin hidrazonların moleküler yapısı.

Lehn ve Aprahamian'ın çalışmalarından esinlenen Hecht, geniş çapta ayarlanabilir fotoanahtarlar olarak bir dizi açıl hidrazon yayınlanmıştır [1]. Bu çalışmada 40'tan fazla açıl hidrazon türevi sentezlemişler ve fotokromik özelliklerinin sistematik bir çalışmasını yapmışlardır (Şekil 2.18). Kapsamlı spektroskopik araştırmalar sonucunda, kısa ömürlü T-tipinden termal olarak kararlı P-tipi türevlerine kadar (Z) izomerlerinin çok çeşitli termal yarı ömürlerini kapsayan foto anahtarları belirlemişlerdir. Sübstitüentin değişmesi ile özelliklerin değişmesi, uygun sübstitüent kullanımı ile elde edilecek açıl hidrazon bileşiğinin UV veya görünür bölgedeki (E) ve (Z) izomerlerinin absorptans maksimumu arasında mükemmel bant ayırımının sağlanabileceğini göstermiştir.



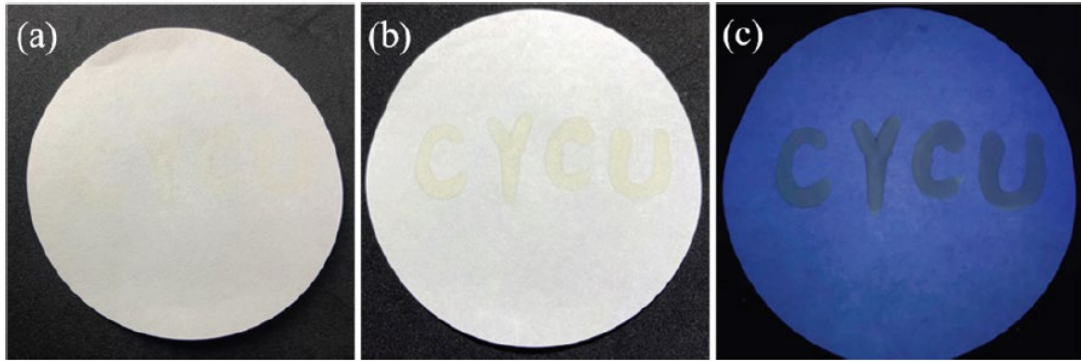
Şekil 2.18. Açıl hidrazon fotoanahtarlarının genel yapısı ve izomerizasyonu.

Literatürde, hidrazit-hidrazon içeren 2,6-dihidroksibenzoik aside konjuge edilmiş 2- (orto-), 3-(meta-), 4-(para-) piridin bileşikleri tasarlanmış ve sentezlenmiştir (Şekil 2.19). İlginç bir şekilde, bileşik **15**, 365 nm'lik bir ışıkla ışılandıktan sonra, belirgin emisyon artışı gözlemlenirken bileşik **16** ve **17** ışılandıktan sonra floresans görülmemiştir. UV, floresans ve ¹H-NMR spektrumları ile yapılan analizler sonucu bileşik **15** için, 365 nm'lik ışınlamanın ardından E'den Z'ye dönüşümün olduğu önerilmiştir. Bileşik **15**'in Z izomeri, molekül içi hidrojen bağına sahip olduğundan daha yüksek floresans göstermektedir [38].



Şekil 2.19. 2,6-Dihidroksibenzoik asite konjuge edilmiş 2-(orto-), 3-(meta-), 4-(para-) piridin bileşikleri.

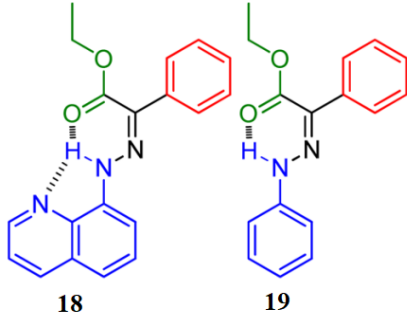
Bileşik **15** görünmez mürekkep olarak kullanılmış ve başarılı sonuçlar alınmıştır (Şekil 2.20).



Şekil 2.20. Sentezlenen **15** numaralı bileşik ile yapılan görünmez mürekkep deneyi (a) ışınlamadan önce (b) ışınlamadan sonra normal ışık altında (c) ışınlamadan sonra UV altında.

Aprahamian ve arkadaşları sonraki çalışmalarında, olağanüstü uzun yarı ömre sahip yeni bir fotokromik hidrazon fotoanahtarlar (**18** ve **19**) sentezledi (Şekil 2.21). Bu strateji, 2700 yıl kadar uzun termal yarı ömre sahip verimli negatif-fotokromik bileşikler verdi. Bu sistemler tüm konfigürasyonel fotokromik bileşikler arasında en yavaş termal geri izomerizasyon ömürlerine (oda sıcaklığında) sahiptir. Sentez ve türevlendirmelerinin kolaylığı, fotostabilite ve kuantum verimleri, bu bileşiklerin, diaretilen gibi bistabil

fotokromik bileşikler ile yarışabilir hale getirmiştir. Bu çalışmalar sayesinde hidrazon bazlı fotoanahtarlama ile ilgili bilgiler önemli ölçüde gelişmiştir [15].



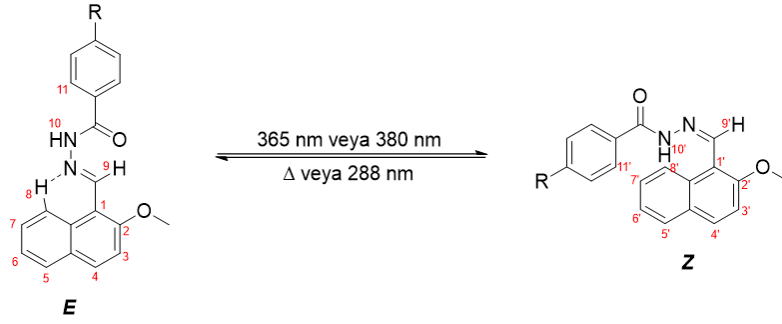
Şekil 2.21. Sentezlenen fotokromik hidrazon fotoanahtarlar.

Piridil bazlı hidrazonlar yakın zamanda moleküler bir robotik kol hareketini kontrol etmek için kullanılmıştır [39-41]. Aprahamian ve Chen, hidrazonların kristalin yapıları (sıvı kristal polimerleri veya saf hidrazon kristalleri) dahil edilmesinin, katı halde ışıkla aktive edilen şekil dönüşümlerine izin verdiğini göstermişlerdir [42, 43].

Özetle, hidrazonlar yeni geliştirilen moleküler anahtar sistemleri arasında umut verici özellikler göstermektedir. Bu sistemler, birçok ilginç özellikler sunmaktadır. Kimyasal veya fotokimyasal olarak kontrol edilebilirler, asit veya baz ile etkileşimleri sonucunda konfigürasyon değişikliğine uğrayabilirler [44].

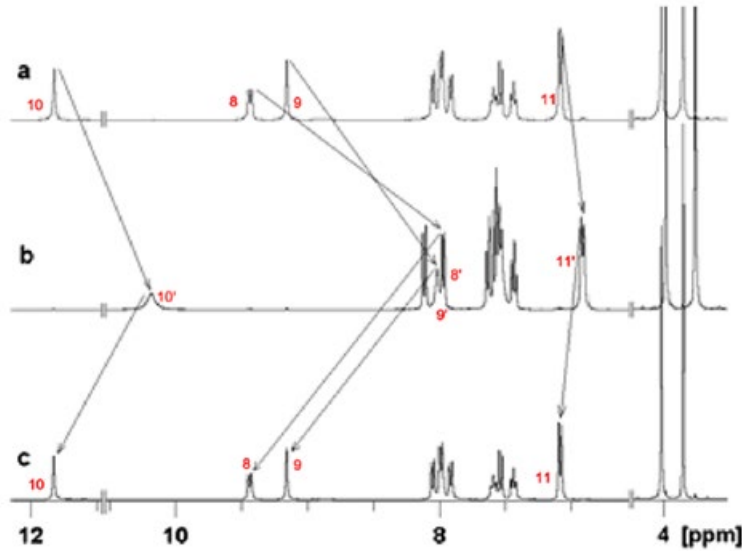
Hidrojen bağı ile gerçekleşen fotoizomerizasyon durumunda, pH bile *E-Z* izomerizasyonunu tetikleyebilir. Ayrıca, bazı moleküler fotoanahtarlar organik çözücülerde kantitatif *E / Z* dönüşümünü gösterirken suyun büyük dielektrik sabiti nedeniyle dönüşüm suda çok düşüktür [45].

Yuan ve Zheng, imine çift bağının her iki tarafındaki sterik engeli artırarak, (*E*)-izomerini kararsızlaştırmış, molekül içi hidrojen bağı (*Z*)-izomerini stabilize edememesine rağmen %99'a kadar *E-Z* dönüşüm verimliliği elde etmişlerdir (Şekil 2.22). Sterik engel nedeniyle, benzoil halkası ve naftil halkası birbirlerine doğru katlanmış ve amit hidrojeni (*Z*)-izomerindeki bu iki aromatik halka arasına gizlenmiştir. *E / Z* izomerleri arasındaki yapısal, fotofiziksel ve fiziksel özelliklerdeki bu belirgin farklılıklar, bu yeni benzoil hidrazon sınıfını suda fotokontrol edilebilir ilaç salınımı da dahil olmak üzere daha fazla uygulama potansiyeli sağlamıştır [2].



Şekil 2.22. Benzoil hidrazon yapısına sahip bileşiğin *E* / *Z* izomerizasyonu

Şekil 2.23'te de görüleceği üzere bu çalışmada, ışınlanma sonrası amit protonu, naftil halkasına ait C8, benzoil halkasına ait C11 ve imin karbonuna ait protonun yüksek alana kaydığı görülmüştür. 2 saatlik ısıtımdan sonra piklerin eski formuna döndüğü görülmüştür.



Şekil 2.23. Işınlanmadan önce (a), 365 nm'lik UV lambası ile ışındandıktan sonra (b) ve ışınlanmanın ardından 2 saat 90 °C'da ısıtıldıktan sonra (c) elde edilen ¹H-NMR spektrumları

Sonuç olarak, hidrazonlar, hem fotokimyasal hem de termal uyarıcılara yanıt olarak *E* / *Z* izomerizasyonlarına uğrayabilen, bir molekül sınıfı olarak karşımıza çıkmaktadır [46]. Ana yapı üzerinde türevlendirme yapılabirliği, sentezlerinin basit olması, hidrolize karşı dirençli olmaları nedeni ile yeni hidrazon fotoanahtarlar son yıllarda hızlı bir şekilde gelişme göstermiştir [31, 47-49].

Ayrıca, hidrazon fotokromlarındaki büyük makro döngülerden oluşan yapının, termal yarı ömürlerini ayarlamak için etkili bir araç olduğunu gösterilmiştir [50]. Hidrazon fotokromizmini kullanarak çalışan plastik değirmen üretilmiştir [51]. Bu cihaz, hidrazon bazlı sıvı kristal polimer filmlerden yapılmış dört bıçaktan oluşmakta ve gelen ışığı, hidrazon C=N bağı fototermal izomerizasyonu yoluyla, doğrudan sürekli bir mekanik dönme hareketine dönüştürmektedir.

Temel performans özelliklerinin yanı sıra, kolay sentez, kimyasal kararlılık ve çözünürlük gibi diğer özellikler, yüksek teknoloji ve farmakoloji uygulamalarında da hidrazon fotoanahtarların kullanımını artırmaktadır [1].

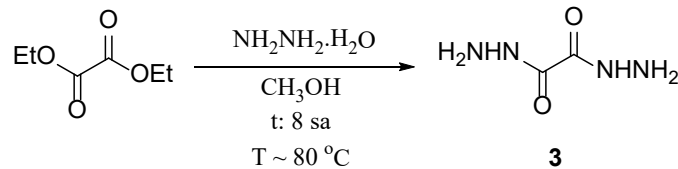
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Deneysel Yöntemler

Yapılan sentezlerde Sigma-Aldrich / Merck firmalarından temin edilen kimyasal maddeler kullanılmıştır. Reaksiyonlardan sonra çözücüler döner buharlaştırıcı kullanılarak indirgenmiş basınçta uzaklaştırılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları elektrotermal dijital OptiMelt erime noktası cihazı ile belirlenmiştir. Bileşiklerin FT-IR spektrumları Thermo Scientific Nicolet İS5 infrared spektrometresi ile ATR kiti kullanılarak alınmıştır. ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları iç standart olarak tetrametilsilan (TMS) kullanılarak Bruker WH-400 spektrometresi (¹H-NMR için 400 MHz, ¹³C-NMR için 100 MHz) ile alınmıştır. Tanımlanabilen rotamerik hidrojenlerin kimyasal kayma değerleri, diğer rotamerin verileri verilirken parantez içinde üst yıldız (*) kullanılarak verilmiştir. Bileşiklerin UV spektrumları Thermo Scientific Evo 201 çift ışın yollu UV-VIS spektrofotometresi ile alınmıştır. UV titrasyonu ve NMR titrasyonunda bileşikler, 300-400 nm bölgesinde ışımaya yapan dört adet CLEO 15 W UVA floresan tüp (Philips) ile donatılmış, Philips HB 171/A, UV lambası kullanılarak UV ışımaya maruz bırakılmıştır. Bileşikler asetonitril içerisinde çözüldükten sonra kütle spektrumları Bruker Daltonik'in (Bremen, Almanya) RapifleX MALDI Tissuetyper™ cihazı ile alınmıştır. Sentezlenen bileşikler, ince tabaka kromatografisi yöntemi ile silika jel 60 HF-254 (Merck) kullanılarak Rf değerleri tespit edilmiştir.

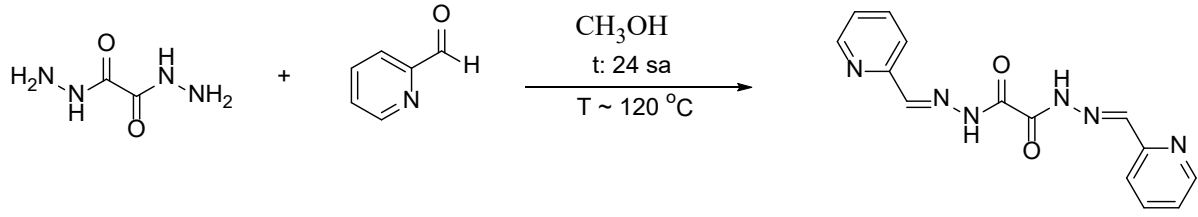
3.2. Hedef Bileşiklerin Sentezi

Oksalohidrazit bileşiği (**3**) literatüre uygun olarak sentezlenmiştir (Şekil 3.1) [52]. Spektral veriler literatür ile uyumludur (EK 1).



Şekil 3.1. Oksalohidrazit bileşiğinin sentezi.

3.2.1. N¹,N²-bis(piridin-2-ilmetilen)oksalohidrazit (4a)



100 mL'lik tek ağızlı yuvarlak dipli bir balon içerisine piridin-2-karbaldehit (0,5 mL; 5,25 mmol) ve metanol (30 mL) konularak, oda sıcaklığında karıştırıldı. Ardından, balona bileşik **3** (250 mg; 2,12 mmol) ilave edildi. Karışım geri soğutucu altında 24 saat kaynatıldı. Reaksiyon ortamından çökerek ayrılan beyaz renkli katılar süzüldü. Ham ürün, soğuk metanol ile yıkandı [25].

Verim %84; EN: 314-316 °C; R_f (EtOAc : CH₃OH : H₂O (5:10:1)): 0.88

FT-IR (ATR, ν_{maks} , cm⁻¹): 3126 (N-H), 1677 (C=O), 1587 (C=N), 1520 (C=C) cm⁻¹ (EK 2).

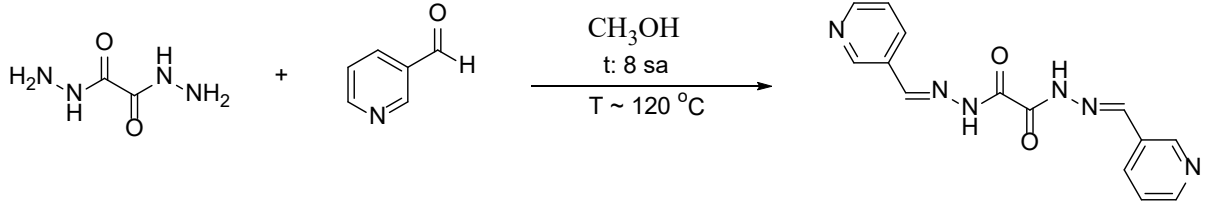
UV (nm): 307 (EK 2).

¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 12.68 (b, 1H, NH), 8.67 (b, 1H, CH), 8.63-8.66 (i, 1H, ArH), 7.98-8.01 (i, 1H, ArH), 7.44-7.48 (ii, 2H, ArH) (EK 2).

¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ 156.87, 151.90, 150.13, 148.98, 142.69, 142.51, 139.19, 137.50, 127.63, 125.88, 125.38, 120.60 ppm (EK 2).

MS (m/z), (M+H)⁺: C₁₄H₁₂N₆O₂, hesaplanan: 297.2840; bulunan: 298.0514.

3.2.2. N¹,N²-bis(piridin-3-ilmetlen)oksalohidrazit (4b)



100 mL'lik tek ağızlı yuvarlak dipli bir balon içerisine piridin-3-karbaldehit (0,6 mL; 6,30 mmol) ve metanol (30 mL) konularak, oda sıcaklığında karıştırıldı. Ardından, balona bileşik **3** (372 mg; 3,15 mmol) ilave edildi. Karışım geri soğutucu altında 8 saat kaynatıldı. Reaksiyon ortamından çökerek ayrılan beyaz renkli katılar süzüldü. Ham ürün, soğuk metanol ile yıkandı.

Verim: %84; EN: 310-312 °C; R_f(CH₃OH): 0.86

FT-IR (ATR, ν_{maks} , cm⁻¹): 3251 (N-H), 1682 (C=O), 1592 (C=N), 1517 (C=C) cm⁻¹ (EK 3).

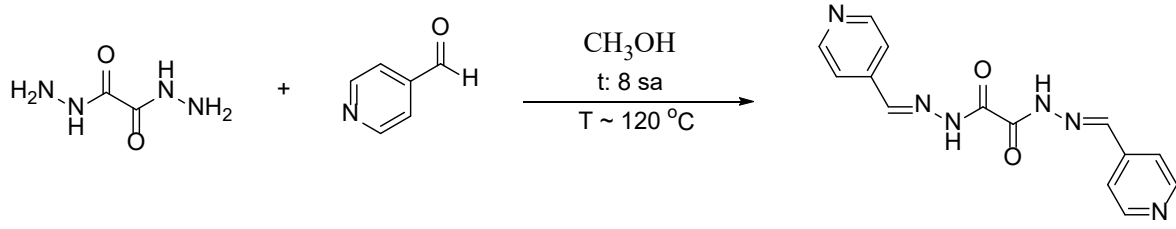
UV (nm): 298, 308 (EK 3).

¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 12.55 (b, 1H, NH), 8.85 (8.72*, i, 1H, ArH), 8.68 (8.11*, b, 1H, CH), 8.64-8.66 (8.54-8.56*, ii, 1H, ArH), 8.13-8.17 (7.89-7.91*, ç, 1H, ArH), 7.49-7.53 (7.42-7.44*, ii, 1H, ArH) (EK 3).

¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ 156.72, 151.73, 149.48, 149.06, 134.34, 130.23, 124.59 ppm (EK 3).

MS (m/z), (M+H)⁺: C₁₄H₁₂N₆O₂, hesaplanan: 297.2840; bulunan: 298.0404.

3.2.3. N¹,N²-bis(piridin-4-ilmetlen)oksalohidrazit (4c)



100 mL'lik tek ağızlı yuvarlak dipli bir balon içerisine piridin-4-karbaldehit (0,6 mL; 6,30 mmol) ve metanol (30 mL) konularak, oda sıcaklığında karıştırıldı. Ardından, balona bileşik **3** (372 mg; 3,15 mmol) ilave edildi. Karışım geri soğutucu altında 8 saat kaynatıldı. Reaksiyon ortamından çökerek ayrılan beyaz renkli katılar süzüldü. Ham ürün, soğuk metanol ile yıkandı.

Verim: %85; EN: 303-306 °C; R_f (EtOAc): 0.37

FT-IR (ATR, ν_{maks} , cm⁻¹): 3254 (N-H), 1665 (C=O), 1595 (C=N), 1524 (C=C) cm⁻¹ (EK 4).

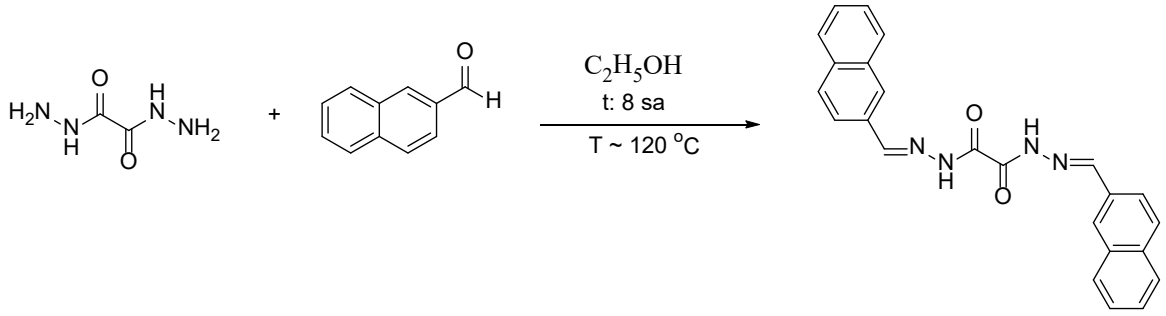
UV (nm): 297, 302 (EK 4).

¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 12.68 (b, 1H, NH), 8.67-8.70 (8.58-8.60*, ϕ , 2H, ArH), 8.62 (8.06* ,b, 1H, CH), 7.65-7.68 (7.46-7.48*, ϕ , 2H, ArH) (EK 4).

¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ 156.81, 150.89, 149.40, 141.38, 121.73 ppm (EK 4).

MS (m/z), (M+H)⁺: C₁₄H₁₂N₆O₂, hesaplanan: 297.2840; bulunan: 298.0340.

3.2.4. N¹,N²-bis(naftalin-2-ilmetlen)oksalohidrazit (4d)



100 mL'lik tek ağızlı yuvarlak dipli bir balon içerisinde bileşik **3** (300 mg; 2,54 mmol) ve etanol (30 mL) konularak, oda sıcaklığında karıştırıldı. Ardından, balona 2-naftaldehit (794 mg; 5,08 mmol) ilave edildi. Karışım geri soğutucu altında 8 saat kaynatıldı. Reaksiyon ortamından çökerek ayrılan beyaz renkli katılar süzüldü. Ham ürün, soğuk etanol ve su ile yıkandı [23].

Verim: %90; EN: 345-348 °C; R_f (Hekzan : EtOAc (1:1)): 0.34

FT-IR (ATR, ν_{maks} , cm⁻¹): 3171 (N-H), 1652 (C=O), 1605 (C=N), 1533 (C=C) cm⁻¹ (EK 5).

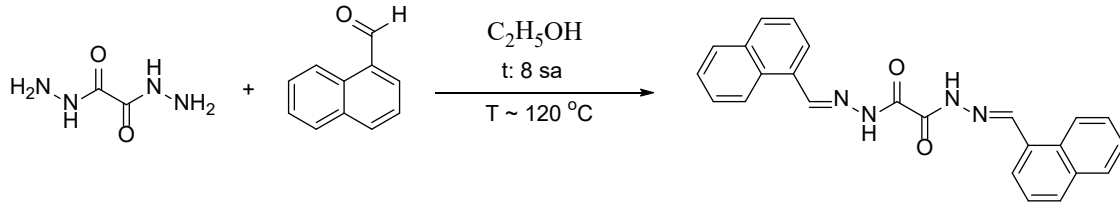
UV (nm): 297, 320 (EK 5).

¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 12.50 (b, 1H, NH), 8.81 (b, 1H, CH), 8.17 (b, 1H, ArH), 8.04-8.08 (ç, 1H, ArH), 8.00 (b, 2H, ArH), 7.96-7.98 (ç, 1H, ArH), 7.58-7.62 (ç, 2H, ArH) (EK 5).

¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ 156.75, 151.59, 134.45, 133.28, 132.07, 130.01, 129.10, 129.00, 128.28, 127.93, 127.34, 123.14 ppm (EK 5).

MS (m/z), (M+H)⁺: C₂₄H₁₈N₄O₂, hesaplanan: 395.4253; bulunan: 396.1122.

3.2.5. N¹,N²-bis(naftalin-1-ilmetlen)oksalohidrazit (4e)



100 mL'lik tek ağızlı yuvarlak dipli bir balon içerisine bileşik **3** (300 mg; 2,54 mmol) ve etanol (30 mL) konularak, oda sıcaklığında karıştırıldı. Ardından, balona 1-naftaldehit (0,69 mL; 5,08 mmol) ilave edildi. Karışım geri soğutucu altında 8 saat kaynatıldı. Reaksiyon ortamından çökerek ayrılan beyaz renkli katılar süzüldü. Ham ürün, soğuk etanol ve su ile yıkandı [23].

Verim: %89; EN: 310-312 °C; R_f (Hekzan : EtOAc (1:1)): 0.36

FT-IR (ATR, ν_{maks} , cm⁻¹): 3207 (N-H), 1658 (C=O), 1601 (C=N), 1525 (C=C) cm⁻¹ (EK 6).

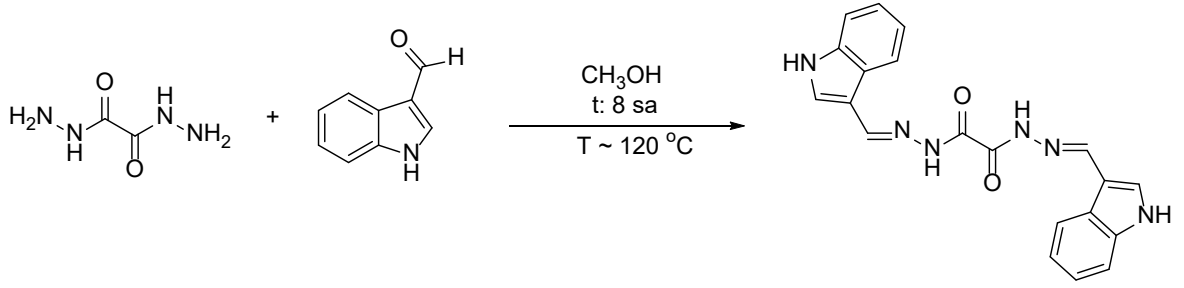
UV (nm): 298, 324 (EK 6).

¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 12.45 (12.34*, b, 1H, NH), 9.42 (8.66*, b, 1H, CH), 8.68-8.72 (i, 1H, ArH), 8.01-8.11 (7.92-7.97*, ç, 3H, ArH), 7.61-7.73 (7.49-7.57*, ç, 3H, ArH) (EK 6).

¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ 156.64, 151.10, 133.97, 131.59, 130.99, 129.63, 129.36, 127.94, 127.70, 126.85, 126.11, 124.14 ppm (EK 6).

MS (m/z), (M+H)⁺: C₂₄H₁₈N₄O₂, hesaplanan: 395.4253; bulunan: 396.1020.

3.2.6. N¹,N²-bis((1H-indol-3-il)metilen)oksalohidrazit (4f)



100 mL'lik tek ağızlı yuvarlak dipli bir balon içerisine bileşik **3** (300 mg; 2,54 mmol) ve metanol (30 mL) konularak, oda sıcaklığında karıştırıldı. Ardından, balona indol-3-karbaldehit (738 mg; 5,08 mmol) ilave edildi. Karışım geri soğutucu altında 8 saat kaynatıldı. Reaksiyon ortamından çökerek ayrılan sarı renkli katılar süzüldü. Ham ürün, soğuk metanol ile yıkandı [24].

Verim: %95; EN: 341-342 °C; R_f (EtOAc): 0.2

FT-IR (ATR, ν_{maks} , cm⁻¹): 3257 (N-H), 1630 (C=O), 1593 (C=N), 1541 (C=C) cm⁻¹ (EK 7).

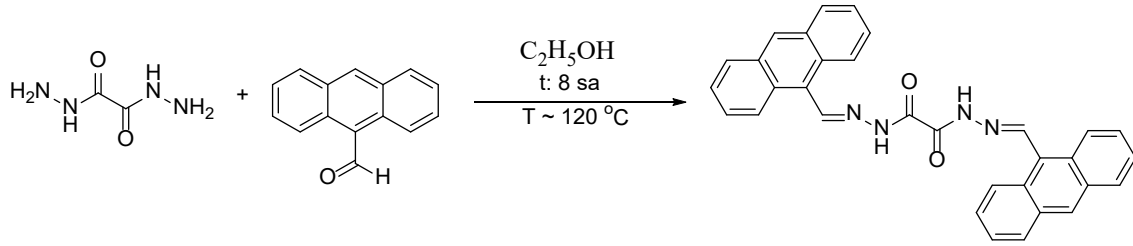
UV (nm): 340 (EK 7).

¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 11.93 (11.84*, b, 1H, NH), 11.66 (11.45*, b, 1H, NH_{indol}), 8.75 (8.20*, b, 1H, CH), 8.24-8.28 (7.99-8.03*, i, 1H, ArH), 7.85 (7.69*, i, 1H, CH_{indol}), 7.44-7.48 (7.34-7.37*, i, 1H, ArH), 7.11-7.25 (7.03-7.08*, ç, 2H, ArH) (EK 7).

¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ 156.43, 148.22, 137.52, 131.64, 124.79, 123.22, 122.38, 121.08, 112.40, 111.90 ppm (EK 7).

MS (m/z), (M+H)⁺: C₂₀H₁₆N₆O₂, hesaplanan: 373.3800; bulunan: 374.0900.

3.2.7. N¹,N²-bis(antrasen-9-ilmetilen)oksalohidrazit (4g)



100 mL'lik tek ağızlı yuvarlak dipli bir balon içerisine bileşik **3** (100 mg; 0,846 mmol) ve etanol (30 mL) konularak, oda sıcaklığında karıştırıldı. Ardından, balona 9-antraldehit (350 mg; 1,69 mmol) ilave edildi. Karışım geri soğutucu altında 8 saat kaynatıldı. Reaksiyon ortamından çökerek ayrılan sarı renkli katılar süzüldü. Ham ürün, soğuk etanol ile yıkandı.

Verim: %81; EN: 374-377 °C; R_f(Hekzan : EtOAc (1:1)): 0.26

FT-IR (ATR, ν_{maks} , cm⁻¹): 3195 (N-H), 1654 (C=O), 1590 (C=N), 1529 (C=C) cm⁻¹ (EK 8).

¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 12.68 (12.46*, b, 1H, NH), 9.91 (9.38*, b, 1H, CH), 8.77-8.81 (8.58-8.62*, i, 2H, ArH), 8.18-8.22 (8.10-8.13*, i, 2H), 7.67-7.72 (ü, 2H, ArH), 7.59-7.65 (ü, 2H, ArH) (EK 8)

¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ 156.82, 151.25, 131.38, 130.74, 130.28, 129.56, 127.94, 126.13, 125.15 ppm (EK 8)

MS (m/z), (M+H)⁺: C₃₂H₂₂N₄O₂, hesaplanan: 495.5426; bulunan: 496.1016.

3.3. Bileşiklere ait UV Çalışması

Tez kapsamında incelenen bütün bileşiklerin DMSO içerisinde 5×10^{-5} M'lık çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltilerden alınan 3mL'lik her bir örnek cam vialler içerisine alınarak, sırasıyla 5, 10, 15, 30, 45, 60 dk olmak üzere, 300-400 nm bölgesinde UV ışımaya (dört adet CLEO 15 W UVA floresan tüp (Philips) ile donatılmış, Philips HB 171/A, UV lamba kullanılarak) maruz bırakılmıştır.

3.4. Bileşiklere ait ^1H -NMR Çalışması

Sentezlenen bileşiklerin UV ışınması altında ^1H -NMR analizleri de gerçekleştirmiştir. Bu doğrultuda yürütülen çalışmalarda yine 300-400 nm bölgesinde ışımaya yapan dört adet CLEO 15 W UVA floresan tüp (Philips) ile donatılmış, Philips HB 171/A, UV lambası kullanılmıştır.

Bileşiklerin çözeltileri DMSO- d_6 kullanılarak hazırlanmıştır. Bileşik **4a** için $1,26 \times 10^{-3}$ ve $1,35 \times 10^{-2}$ M, bileşik **4b** için $1,26 \times 10^{-3}$ M, bileşik **4c** için $1,35 \times 10^{-2}$ M, bileşik **4d** için $1,35 \times 10^{-3}$ M, bileşik **4e** için $8,10 \times 10^{-4}$ M, bileşik **4f** için $3,37 \times 10^{-3}$ M çözeltileri hazırlanmıştır.

Bileşiklerin çözeltileri NMR tüplerine alındıktan sonra UV ışımaya maruz bırakılmış ve belirlenen dakikalar arasında ^1H -NMR spektrumları alınmıştır.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu tez kapsamında, ilk olarak dietil oksalat ile hidrazit hidratin reaksiyonu sonucu oksalohidrazit bileşiği (**3**) literatüre uygun olarak sentezlenmiştir (Şekil 1.3). Şekil 1.3.'de verilen sentez planı doğrultusunda bu bileşiğin etanol veya metanol içerisinde değişik aldehytlerle reaksiyonu sonucu, 7 adet hidrazon türevi sentezlenmiştir. Sentezleri gerçekleştirilen bileşiklerin molekül formülleri, erime noktaları ve R_f değerleri Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Sentezlenen bileşiklerin, moleküler formül, moleküler ağırlık, erime noktası ve R_f değerleri.

Bileşik	Molekül Formülü	M _A (g/mol)	EN (°C)	R _f
4a	C ₁₄ H ₁₂ N ₆ O ₂	296.29	314-316	(EA : MeOH : Su (5:10:1)) = 0.88
4b	C ₁₄ H ₁₂ N ₆ O ₂	296.29	310-312	Metanol = 0.86
4c	C ₁₄ H ₁₂ N ₆ O ₂	296.29	303-306	EA = 0.37
4d	C ₂₄ H ₁₈ N ₄ O ₂	394.43	345-348	Hekzan : EA (1:1) = 0.34
4e	C ₂₄ H ₁₈ N ₄ O ₂	394.43	310-312	Hekzan : EA (1:1) = 0.36
4f	C ₂₀ H ₁₆ N ₆ O ₂	372.39	341-342	EA = 0.2
4g	C ₃₂ H ₂₂ N ₄ O ₂	494.55	374-377	Hekzan : EA (1:1) = 0.26

Sentezlenen bileşiklerin yapıları MS, IR, UV, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR analizlerinden yararlanılarak aydınlatılmıştır.

Bileşik **4a-4g**'nin IR spektrumları incelendiğinde, N-H, C=O, C=N ve C=C bantlarının sırasıyla 3126-3257 cm⁻¹, 1630-1682 cm⁻¹, 1587-1605 cm⁻¹ ve 1517-1541 cm⁻¹ bölgelerinde gözlemlendiği görülmektedir. N-H ve C=O bantlarının gözlemlenmesi, 3300-3600 cm⁻¹ arasında O-H bandının görülmemesi katı formda yapının keto formunda olduğunu göstermiştir.

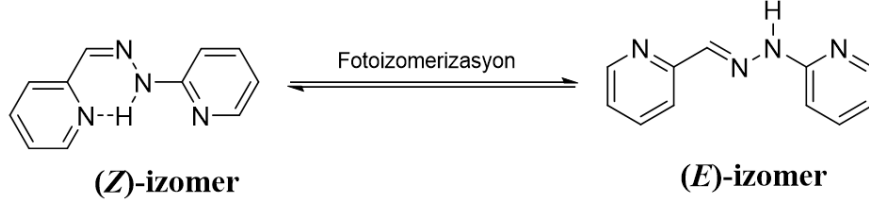
Bileşik **4a-4g**'nin ¹H-NMR spektrumları incelendiğinde N-H protonlarının sırasıyla 12.68, 12.55, 12.68, 12.50, 12.45, 11.93 ve 12.68 ppm'de gözlemlenmiştir.

Bileşik **4a-4g**'nin ^{13}C -NMR spektrumları incelendiğinde karbonil karbonunun kimyasal kayma değerleri sırasıyla; 156.87, 156.72, 156.81, 156.75, 156.64, 156.43 ve 156.82 ppm'de gözlemlenmiştir.

Sentezlemiş olduğumuz **4d** bileşiği hariç diğer bütün bileşiklerin (**4a-4c**, **4e-4g**) ^1H -NMR spektrumları incelendiğinde, bileşiklerdeki bazı protonların beklenen kimyasal kayma değerlerinin yanı sıra farklı bir bölgede de pik verdiği gözlenmiştir ve literatür verileri ışığında farklı kimyasal kayma değerine sahip bu sinyallerin incelenen yapılarıdaki farklı amit konformerlerinin varlığından kaynaklanabileceği düşünülmüştür [53].

Çalışmamızda sentezlediğimiz açıl hidrazon bileşiklerinin (**4a-g**) ^1H -NMR spektrumları incelendiğinde; metiliden protonlarına ait olan sinyallerden birinin kimyasal kayma değerleri 8.67-9.42 ppm arasında görünürken diğerindeki 8.06-8.66 ppm bölgesinde birli (b) pik olarak görülmektedir. Amit protonu 11.94-12.68 ppm arasında görünürken diğer konformerin amit protonu 11.84-12.34 ppm kimyasal kayma değerleri arasında birli (b) pik olarak görülmektedir. Sentezlenen maddelerin diğer proton piklerinin, ^1H -NMR spektrumunda beklenen kimyasal kayma değerleri ile uyumlu olduğu görülmektedir.

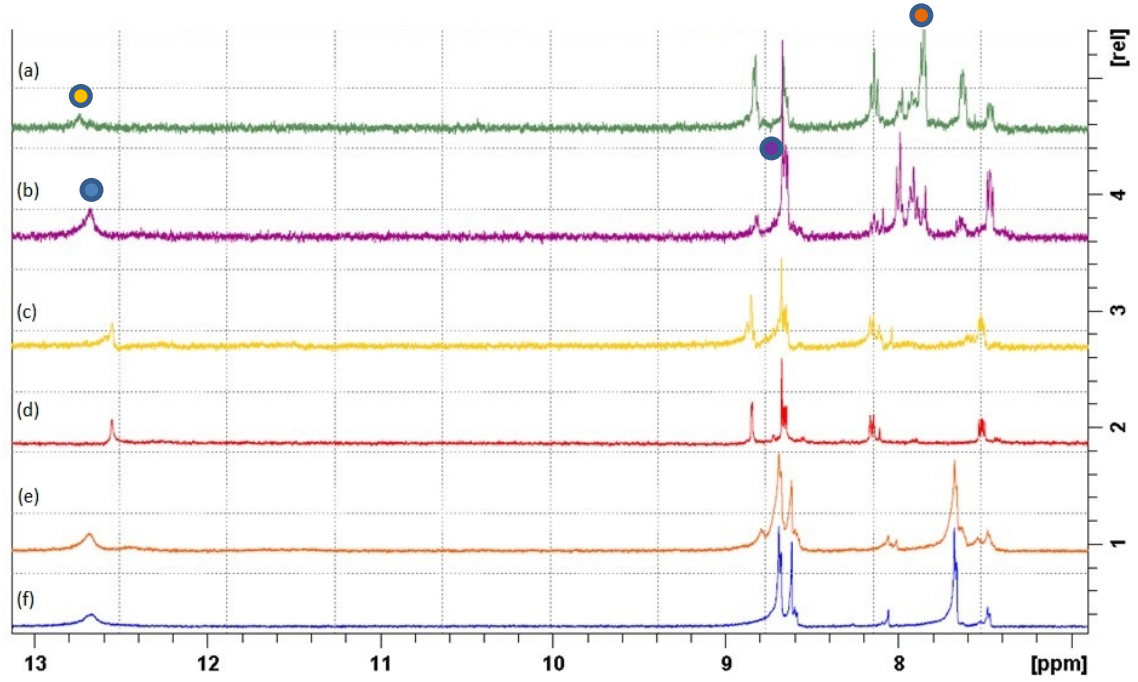
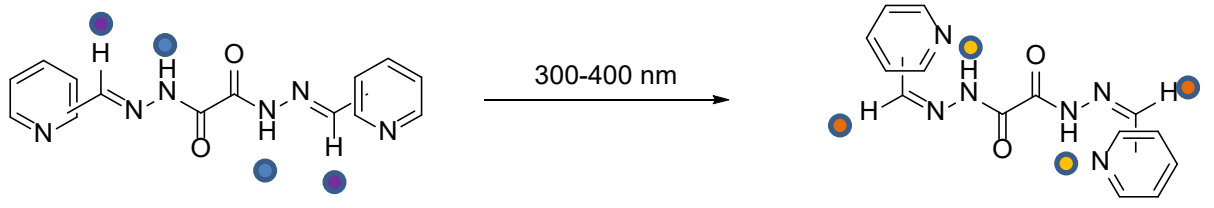
UV ışığına maruz bırakılan hidrazonların $\text{C}=\text{N}$ bağlarının *E-Z* izomerizasyonu uzun zamandır bilinmektedir. Ancak (*Z*) izomerinin kararsız olması bu bileşiklerin fotoanahtar olarak kullanılmasının önündeki en büyük sorundur [31, 54]. İlk olarak (*Z*)-izomerlerini molekül içi hidrojen bağı ile stabilize eden 1,2,3-trikarbonil-2-aril hidrazonların ortaya çıkmasından sonra, hidrazonlar fotokontrol edilebilir anahtarlar olarak kullanılmaya başlanmıştır. Lehn ve arkadaşlarının, piridil-2-karbaldehit kullanılan aril hidrazonların da (*Z*)- izomerlerinde molekül içi bir hidrojen bağı oluşturduğunu ve (*E*)-izomerinin ışınlanmasıyla birlikte (*Z*)-izomerine etkili bir şekilde dönüştürülmesine yol açtığını bildirmiştir (Şekil 4.1). Buna karşılık, molekül içi hidrojen bağı olmayan piridil-4-hidrazonlar için *E-Z* izomerizasyonu gözlemlenmemiştir.



Şekil 4.1. UV ışığına maruz bırakılan aril hidrazonların *E-Z* fotoizomerizasyonu.

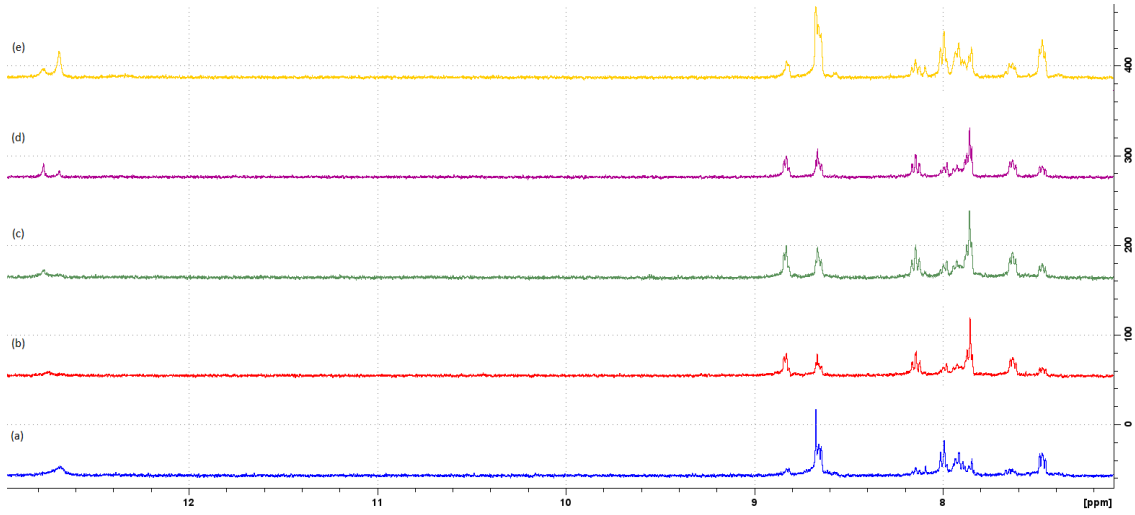
Bu çalışmaların temel oluşturması ile literatürde hidrazon bileşiklerinin fotokromik özelliklerinin incelendiği birçok çalışma yapılmıştır ve hidrazonlar ticari amaçla da kullanılmaya başlanmıştır. Fakat oksalohidrazit yapısına sahip hidrazon bileşiklerinin fotokromik çalışmalarına ait çalışma mevcut değildir. Lehn ve arkadaşlarının yaptığı çalışma temel alınarak, bu çalışmada ilk olarak N^1, N^2 -bis(piridin-2-ilmetlen)oksalohidrazit (**4a**), N^1, N^2 -bis(piridin-3-ilmetlen)oksalohidrazit (**4b**) ve N^1, N^2 -bis(piridin-4-ilmetlen)oksalohidrazit (**4c**) bileşikleri sentezlenmiş ve yapıları karakterize edilmiştir. Bu bileşiklerin DMSO içerisindeki çözeltileri belli aralıklar ile 300-400 nm UV ışığına maruz bırakılarak $^1\text{H-NMR}$ (EK 9-11) ve UV (Şekil 4.4, EK 15-16) spektroskopisi ile yapılarıdaki değişiklikler incelenmiştir.

180 dakikalık ışınlamadan sonra, **4c** bileşiğinde herhangi bir değişiklik görülmemiştir. **4b** bileşiği için ise kayda değer bir değişiklik görülmemiştir. **4a** bileşiği için, 12.68 ppm'de gözlemlenen NH sinyalinin 12.74 ppm değerine, 8.67 ppm'de gözlemlenen CH pikinin ise 7.85 ppm'e kaydığı gözlenmiştir. Diğer piklerde de değişiklikler gözlenmiştir (Şekil 4.2). Literatür ışığında bu değişikliğe, **4a**'nın molekül içi hidrojen bağları ile kararlı kılınan *Z* izomerinin oluşmasının sebep olduğu düşünülmüştür [38].



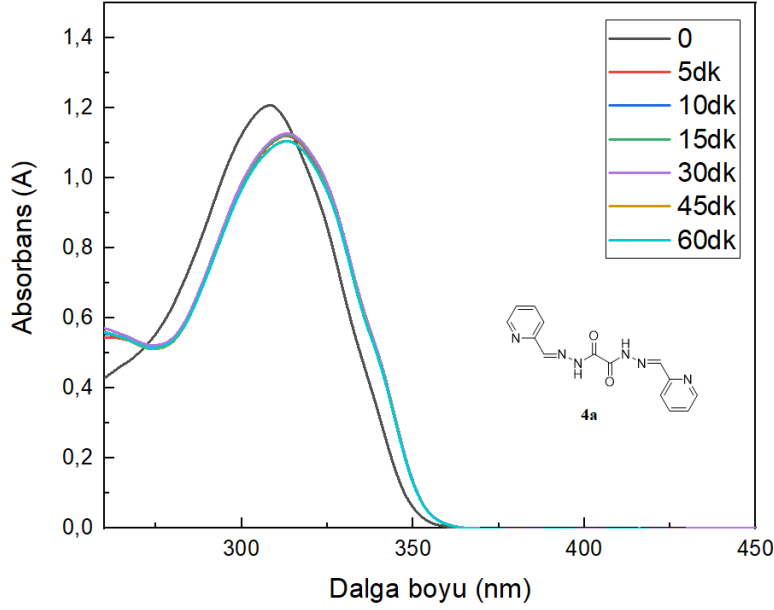
Şekil 4.2. Bileşik **4a** için ışımadan önce (b) ve ışımadan sonra (a), bileşik **4b** için ışımadan önce (d) ve ışımadan sonra (c), bileşik **4c** için ışımadan önce (f) ve ışımadan sonra (e) elde edilen $^1\text{H-NMR}$ spektrumları.

180 dakika ışılanmış **4a** bileşiği oda sıcaklığında 24 saat bekletildikten sonra alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumları incelendiğinde, ışılanmadan önceki forma geri dönüşün halen tamamlanmadığı görüldü. 16 gün sonra bu bileşiğin tekrar $^1\text{H-NMR}$ spektrumu alınarak, spektrumda önemli bir değişiklik olmadığı belirlendi. Bunun üzerine **4a** bileşiğinin T-tipi fotokromizm gösterebileceği düşünülerek, $100\text{ }^\circ\text{C}$ 'da 4 saat ısıtıldıktan sonra tekrar $^1\text{H-NMR}$ spektrumu alındı. Bu spektrum incelendiğinde yapının ilk formuna büyük oranda geri döndüğü tespit edildi (Şekil 4.3).



Şekil 4.3. Bileşik **4a** için ışımadan önce (a), 180 dakikalık ışımadan sonra (b), oda sıcaklığında 24 saat bekletildikten sonra (c), oda sıcaklığında 16 gün bekletildikten sonra (d) ve 16 günün sonunda 4 saat 100 °C’da ısıtıldıktan sonra (e) elde edilen ¹H-NMR spektrumları.

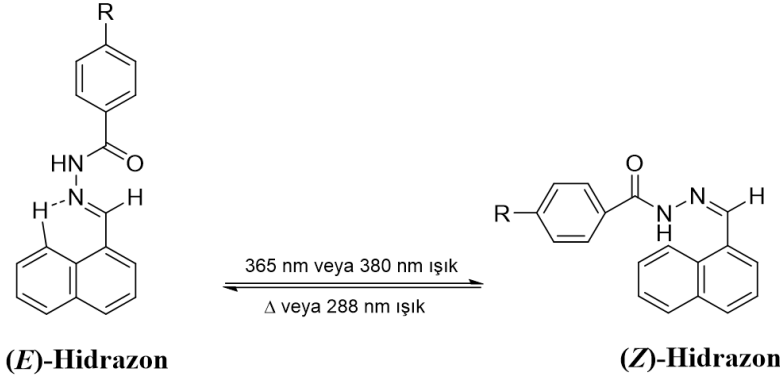
4a bileşiğinin fotokromik özelliklerinin aydınlatılması için DMSO içerisinde 5×10^{-5} M’lık çözeltisi hazırlanmış ve UV tüpüne transfer edilmiştir. Fotoreaksiyon öncesi UV spektrumu incelendiğinde, 307 nm’de tek absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Bileşik **4a**, 5 dakika UV ışıması altında tutulduktan sonra absorpsiyon bandında kırmızıya kayma meydana gelmiş, absorpsiyon maksimumu ise 314 nm’ye kaymıştır. Bileşik **4a**, 60 dakikaya kadar UV ışıması altında tutulmuş ancak absorpsiyon bandında başka bir değişiklik görülmemiştir (Şekil 4.4).



Şekil 4.4. UV ışığına (300-400 nm) maruz bırakılan bileşik **4a** için farklı sürelerde elde edilen UV spektrumu.

4b ve **4c** bileşiklerinin de DMSO içerisinde 5×10^{-5} M'lık çözeltisi hazırlanmış ve UV spektrumları incelenmiştir. Bu spektrumlarda, **4b** bileşiği için maksimumları 298 nm ve 308 nm'de **4c** bileşiği için ise 297 nm ve 302 nm'de olan 2 absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Çözelti 5 dakika UV ışığına maruz bırakıldıktan sonra alınan UV spektrumları incelendiğinde hem bileşik **4b** hem de bileşik **4c** için, absorpsiyon bantlarının şiddeti azalmış ancak dalga boyunda herhangi bir batokromik (kırmızıya kayma) veya hipsokromik (maviye kayma) etki görülmemiştir. Çalışmanın devamında bileşikler 10, 15, 30, 45 ve 60 dakikalık periyotlarda yeniden ışımaya maruz bırakılmış, benzer şekilde absorpsiyon spektrumunda önemli bir değişiklik görülmemiştir (EK 15-16).

Piridin-2-karbaldehit kullanılarak yapılan anahtar sınıfının *E*- izomerinden *Z*- izomerine düşük dönüşümünden dolayı yeni anahtarlara olan ihtiyaç benzoil hidrazonlar ile aşılmaya çalışılmıştır. Bu amaçla, literatürde 2-metoksinaftaldehit ve benzoil hidrazin kullanılarak benzoil hidrazonlar sentezlenmiştir [2]. Bu hidrazon sisteminde, imin çift bağının her iki tarafı da büyük sterik engelle sahiptir. Bu nedenle, benzoil hidrazonların (*E*)-izomeri daha az kararlı olduğu için molekül içi hidrojen bağı olmadan kolayca (*Z*)-izomerine dönüştürülmüştür (Şekil 4.5).



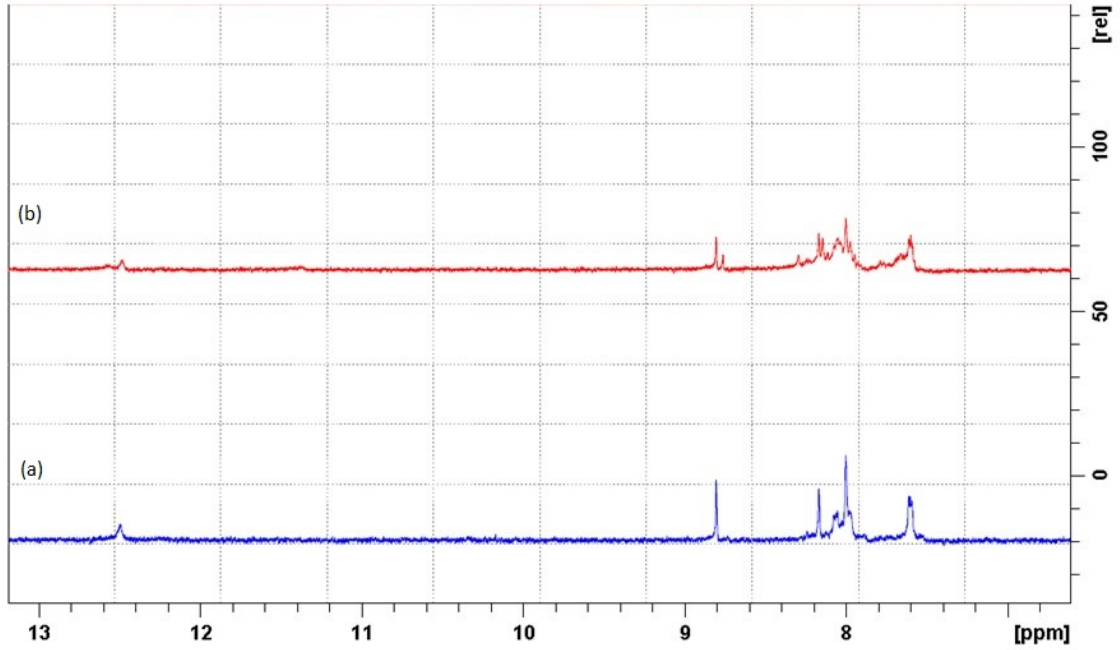
Şekil 4.5. Benzoil hidrazonların *E/Z* izomerizasyonunun reaksiyonu.

Benzoil hidrazonlarla yapılan çalışmalarda da fotoanahtarların oluşabilmesi ihtimali üzerine oksalohidrazit bileşiğinin 1-naftaldehit veya 2-naftaldehit bileşikleriyle reaksiyona girmesi sonucu oluşacak benzoil hidrazonların da fotoanahtar olarak kullanılma potansiyeli olduğu düşünülmüştür. Bu amaçla sentezlenen iki benzoil hidrazon bileşiği saflaştırılmıştır. Bu bileşiklerin DMSO içerisindeki çözeltileri belli aralıklar ile 300-400 nm UV ışığına maruz bırakılarak ¹H-NMR (EK 12-13) ve UV (EK 17, Şekil 4.9) spektroskopisi ile yapılarındaki değişiklikler incelenmiştir.

4d bileşiğinin 120 dakika boyunca ışınlanması sonrası alınan ¹H-NMR spektrumunda 8.77 ve 8.15 ppm'de yeni birli pikler gözlemlenmiş ama piklerin yorumlanamayacak kadar küçük olması nedeni ile **4d** bileşiğinin fotoanahtar olarak kullanılamayacağı düşünülmüştür (Şekil 4.6).

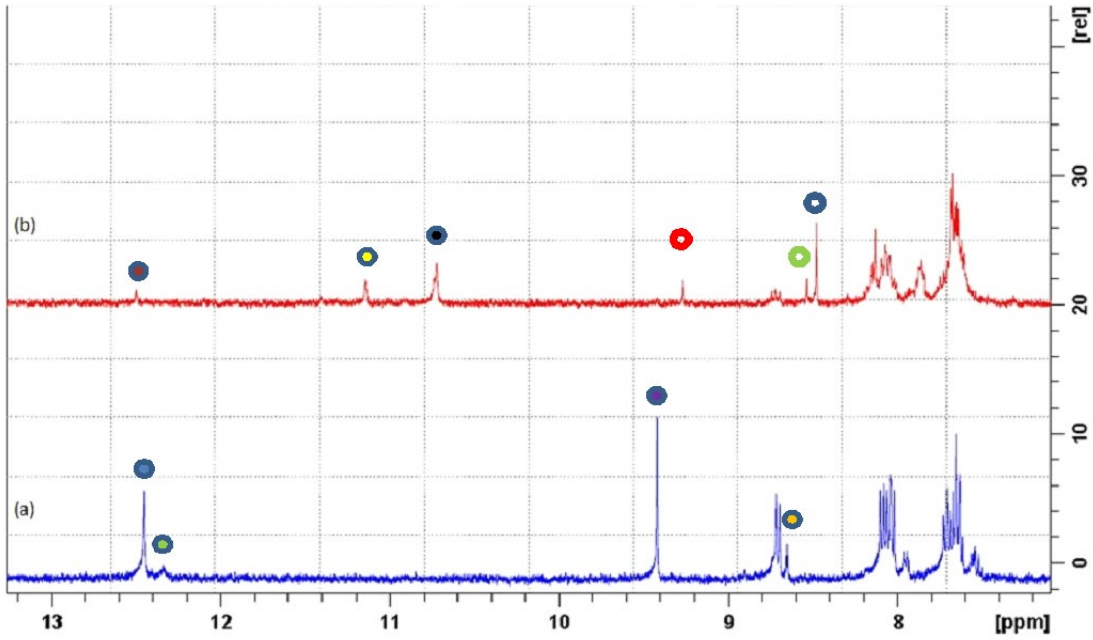
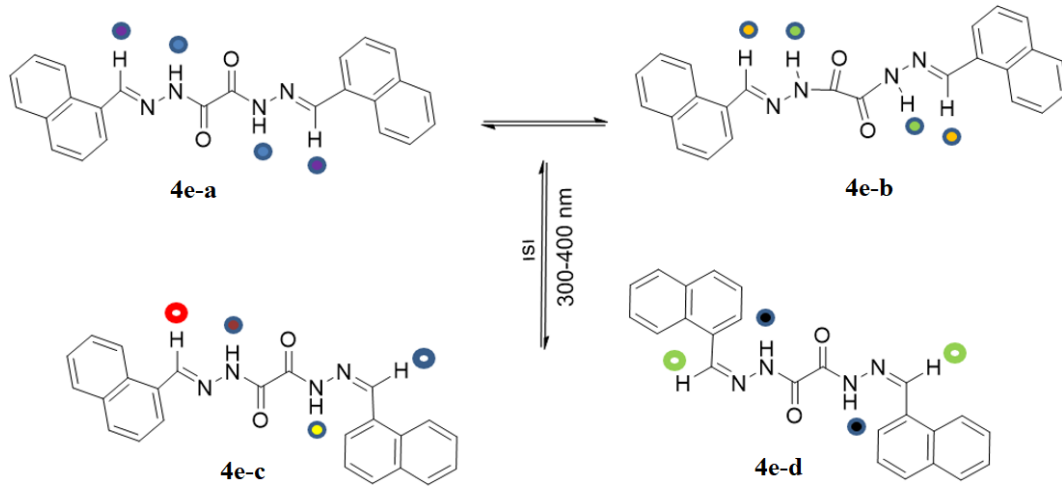
4d bileşiğinin DMSO içerisinde 5×10^{-5} M'lık çözeltisi hazırlandı ve 300-400 nm dalga boylu UV ışığına 0, 5, 10, 15, 30, 45 ve 60 dk zaman aralıklarında maruz bırakıldı ve UV spektrumları alınarak değişimleri incelendi. Bileşiğin spektrumunda ışınlanmadan önce ($t=0$ dk) 5 farklı noktada absorpsiyon bandı gözlemlenmiştir. Bunların absorpsiyon maksimumları soldan sağa doğru sırasıyla 274, 284, 297, 320 ve 352 nm olarak tespit edilmiştir. Bileşik **4d**, 5 dakika UV ışınması altında tutulduktan sonra absorpsiyon şiddeti azalmış ancak absorpsiyon yapılan dalga boyunda herhangi bir batokromik (kırmızıya kayma) veya hipsokromik (maviye kayma) etki görülmemiştir. Çalışmanın devamında bileşik 10, 15 ve 30 dakikalık periyotlarda yeniden ışınmaya maruz bırakılmış, benzer şekilde absorpsiyon spektrumunda önemli bir değişiklik görülmemiştir. 45 dakikanın ardından

absorbans değerinde küçük bir azalma daha meydana gelmiş ve 60. dakika sonunda da aynı şekilde kalmıştır (EK 17).



Şekil 4.6. Bileşik **4d** için ışımadan önce (a) ve 120 dakikalık ışımadan sonra (b) elde edilen $^1\text{H-NMR}$ spektrumları.

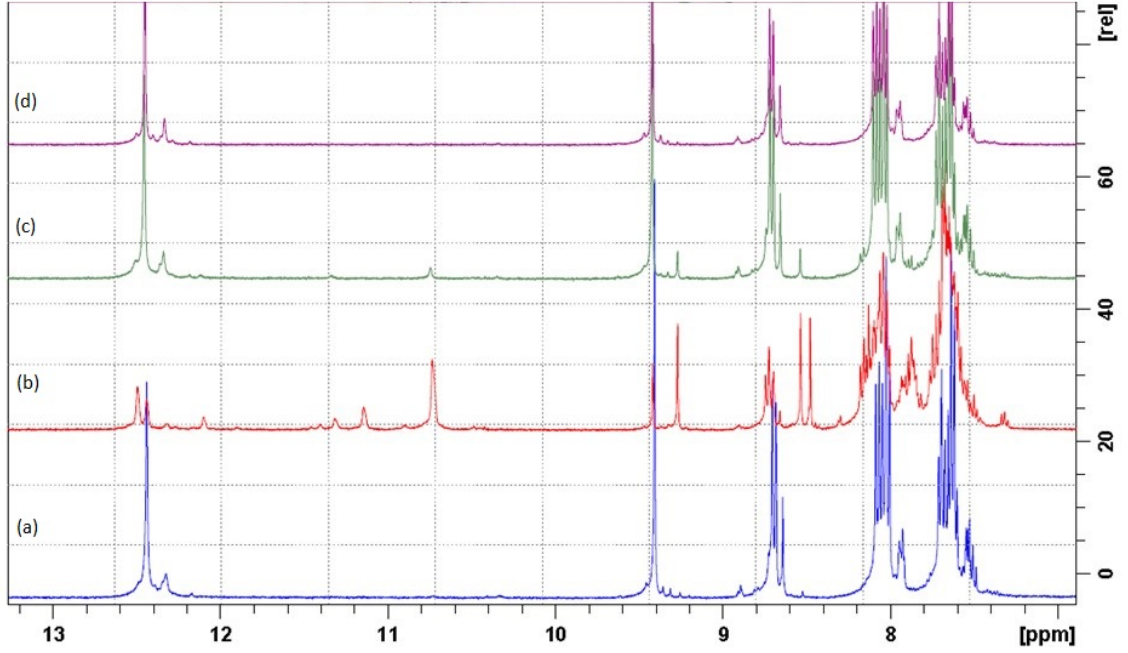
4e bileşiğinin 1 dakika ışınlaması sonucu 12.50, 11.14, 10.72, 9.27, 8.53 ve 8.48 ppm'de birli yeni pikler oluşmaya başlamıştır. Işınlanma süresi arttıkça yeni oluşan piklerin şiddeti artmıştır. Ayrıca yeni pikler de oluşmaya devam etmiştir. 180 dakika boyunca ışınlamaya devam edilmiş ve akabinde alınan spektrum ile 120 dakika sonucu alınan spektrumda anlamlı bir değişiklik olmaması nedeni ile ışınlama sonlandırılmıştır. Şekil 4.7'te görüldüğü üzere, 180 dakika ışınlama sonucu **4e** bileşiğinin **4e-a** ve (**4e-b**^{*}) şeklinde ifade ettiğimiz rotamerlerine ait olduğunu düşündüğümüz 12.45 (12.34^{*} ppm) ppm'deki NH ve 9.42 ve (8.66^{*} ppm) ppm'deki CH piklerinin tamamen kaybolduğu gözlenmiştir. Literatürde verilen bilgiler ışığında muhtemel iki yapı önerilmiş ve bu yapıları destekleyici $^1\text{H-NMR}$ spektrumu pikleri Şekil 4.7'de verilmiştir. Bu önerilerin ileri teorik çalışmaları halen devam etmektedir [2].



Şekil 4.7. Bileşik **4e** için ışımadan önce (a) ve 180 dakikalık ışımadan sonra (b) elde edilen 1H -NMR spektrumları.

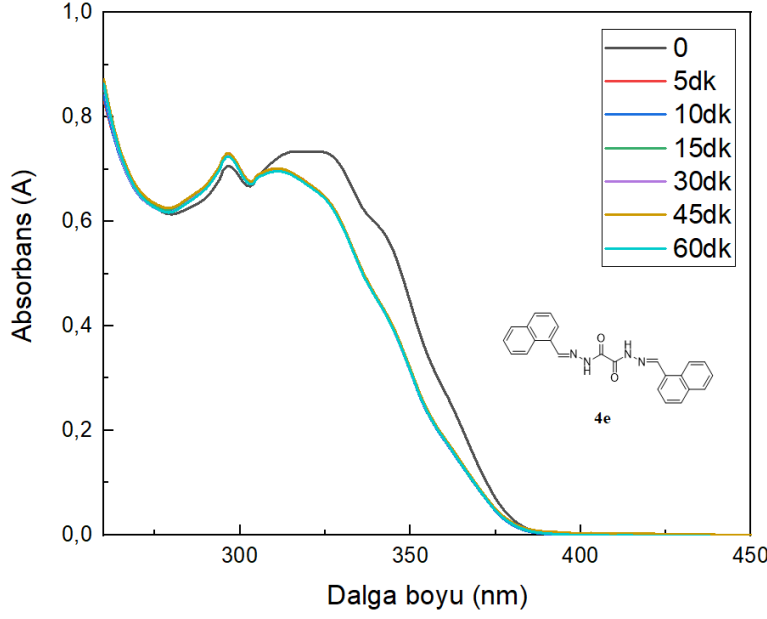
Derişimin etkisinin olup olmadığının anlaşılabilmesi için **4e** bileşiğinin derişimi $1.26 \times 10^{-3} M$ 'dan, $1.35 \times 10^{-2} M$ 'a artırılarak hazırlanan çözelti ile tekrarlanan çalışmada, 180 dakika ışınlama sonucunda **4e-a** ve **4e-b** rotamerlerine ait olduğu önerilen piklerin şiddetinde azalma olduğu ama tamamen kaybolmadığı görülmüştür. **4e-c** ve **4e-d** formlarına ait olduğu düşünülen piklerin yanı sıra 12.11, 11.41 ve 11.33 ppm'de küçük pik oluşumları gözlenmiş bunların yeni formların rotamerlerine ait olabileceği düşünülmüştür (Şekil 4.8).

180 dakika ışılandıktan sonra 45 saat oda sıcaklığında bekletilen örneğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde **4e-d** formuna ait olduğunu önerdiğimiz pikler halen kaybolmamışken **4e-c** formuna ait olduğu önerilen pikler tamamen kaybolmuştur. 180 dakika ışılanma sonrası yaklaşık $100\text{ }^\circ\text{C}$ 'da sadece 5 dakika ısıtılan örneğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde ise her iki formun da tamamen kaybolduğu bileşiğin tamamen ışılanmadan önceki haline döndüğü görülmüştür (Şekil 4.8).



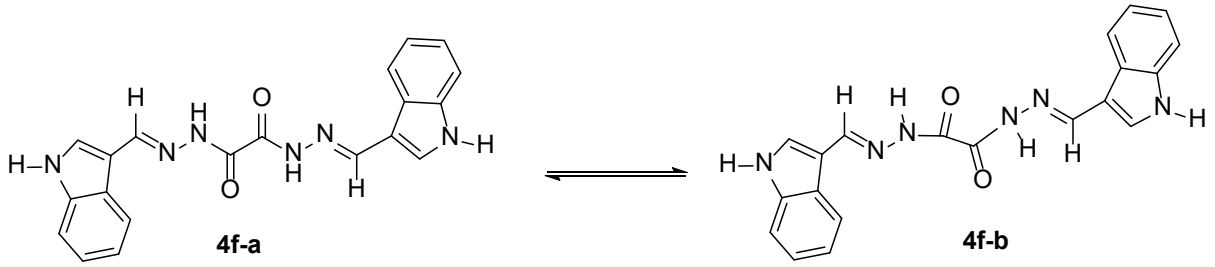
Şekil 4.8. Bileşik **4e** için ışımadan önce (a), 180 dakikalık ışımadan sonra (b), 45 saat oda sıcaklığında bekletildiğinde (c) ve 5 dakika $100\text{ }^\circ\text{C}$ 'da ısıtıldıktan sonra (d) elde edilen $^1\text{H-NMR}$ spektrumları.

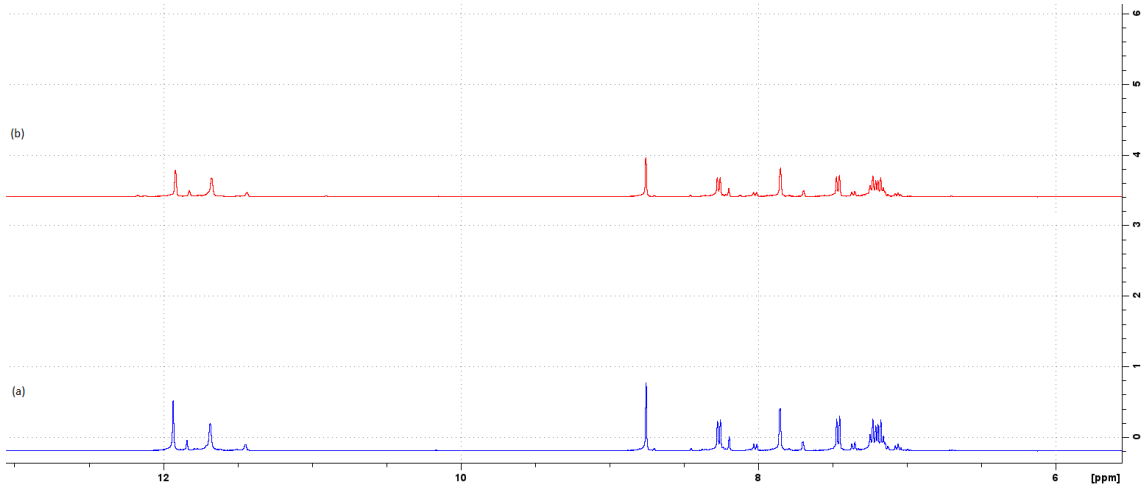
Şekil 4.9'da DMSO içerisinde bileşik **4e**'nin UV-Vis absorpsiyon spektral değişimi gösterilmiştir. Bileşiğin ışılanmadan önceki ($t=0$ dk) hali için $275\text{-}300$ nm ve $310\text{-}380$ nm arasında absorpsiyon bandı gözlemlenmiş ve sırasıyla 298 nm ve 324 nm'de absorpsiyon maksimumları tespit edilmiştir. Bileşik **4e**, 5 dakika UV ışıması altında tutulduktan sonra daha düşük dalga boyuna sahip absorpsiyon bandında az da olsa maviye kayma gözlemlenmiş ve absorpsiyon maksimumunda bir değişiklik görülmemiştir. Daha yüksek dalga boyuna sahip absorpsiyon bandında daha net bir şekilde maviye kayma gözlemlenirken, absorpsiyon maksimumu 312 nm'de gözlemlenmiştir. Bileşik **4e**, 60 dakikaya kadar UV ışıması altında tutulmuş ancak absorpsiyon bantlarında başka bir değişiklik görülmemiştir.



Şekil 4.9. UV ışığına (300-400 nm) maruz bırakılan bileşik **4e** için farklı sürelerde elde edilen UV spektrumu.

Oksalohidrazit bileşiğinin indol-3-karbaldehit ile reaksiyona girmesi sonucu oluşan benzoil hidrazonun (**4f**) $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda diğer bileşiklere oranla rotamer formunun daha fazla oluştuğu görülmüştür. 180 dakikalık UV ışığına maruz bırakıldıktan sonra dikkate değer bir değişikliğin olmaması sonucu fotoanahtar olarak kullanılma potansiyeli olmadığı düşünülmüş ve deneysel çalışma sonlandırılmıştır (Şekil 4.10).





Şekil 4.10. Bileşik **4f** için ışımadan önce (a) ve 180 dakikalık ışımadan sonra (b) elde edilen ^1H -NMR spektrumları.

4f bileşiğinin DMSO içerisinde 5×10^{-5} M'lık çözeltisi hazırlandı ve 300-400 nm dalga boylu UV ışığına 5, 10, 15, 30, 45 ve 60 dk zaman aralıklarında maruz bırakıldı ve UV spektrumları alınarak değişimleri incelendi. Bileşiğin ışıktan önceki ($t=0$ dk) hali için 325-360 nm arasında absorpsiyon bandı gözlenmiş ve en yüksek absorpsiyon maksimumu 340 nm'de görülmüştür. Bileşik **4f**, 5 dakika UV ışınması altında tutulduktan sonra absorpsiyon şiddeti azalmış ancak absorpsiyon yapılan dalga boyunda herhangi bir batokromik (kırmızıya kayma) veya hipsokromik (maviye kayma) etki görülmemiştir. Çalışmanın devamında bileşik 10, 15, 30, 45 ve 60 dakikalık periyotlarda yeniden ışımaya maruz bırakılmış, benzer şekilde absorpsiyon spektrumunda önemli bir değişiklik görülmemiştir (EK 18).

Oksalohidrazit bileşiğinin 9-antraldehit ile reaksiyona girmesi sonucu oluşan benzoil hidrazon (**4g**) bileşiği bu çalışmada ilk olarak sentezlenmiştir. ^1H -NMR spektrumları incelendiğinde; metiliden protonlarına ait olan sinyalin kimyasal kayma değeri 9.9 ppm'de birli pik olarak, amit protonu 12.69 ppm'de birli pik olarak görülmektedir. Sentezlenen maddenin diğer proton piklerinin, ^1H -NMR spektrumunda beklenen kimyasal kayma değerleri ile uyumlu olduğu görülmektedir. ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde, karbonil karbonunun kimyasal kayma değeri 156.82 ppm, diğer karbon pikleri de beklenildiği kimyasal kayma değerlerinde spektrumda yer almaktadır (EK 8).

4g bileşiğinin fotokromik çalışmaları, çözünürlük problemi yaşandığı için gerçekleştirilememiştir.

Sonuç olarak, bileşiklerin ¹H-NMR ve UV spektrum sonuçları incelenmiş ve yalnızca **4a** ve **4e** bileşiklerinin absorpsiyon bantlarında kayma ve ¹H-NMR spektrumlarında değişiklik gözlenirken, diğer bileşiklerde bir değişiklik görülmemiştir.

DMSO içerisinde 5x10⁻⁵ M olarak hazırlanan bileşiklerin ışınlama öncesi ve ışınlanma sonrası molar absorpsiyon katsayıları hesaplanarak Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Bileşiklere ait molar absorpsiyon katsayıları.

Bileşik	$\lambda_{\text{abs.}}$ (nm)	Absorbans (A)	ϵ (cm ⁻¹ M ⁻¹)
4a	307	1.207247	24.14x10 ³
4b	308	1.160790	23.21x10 ³
4c	297	1.235588	24.71x10 ³
4d	320	0.252675	5.05x10 ³
4e	324	0.733125	14.66x10 ³
4f	340	1.747638	34.95x10 ³

4a ve **4e** bileşiklerinin 5 dakikalık UV ışınmasından sonra elde edilen Z formlarının da molar absorpsiyon katsayıları hesaplanarak Çizelge 4.3’te verilmiştir.

Çizelge 4.3. **4a** ve **4e** bileşiklerinin Z formlarına ait molar absorpsiyon katsayıları.

Bileşik	$\lambda_{\text{abs.}}$ (nm)	Absorbans (A)	ϵ (cm ⁻¹ M ⁻¹)
4a (Z formu)	314	1.126465	22.52x10 ³
4e (Z formu)	312	0.700890	14.01x10 ³

5. YORUMLAR

Bu çalışmanın ilk basamağında oksalohidrazit yapısına sahip açıl hidrazon bileşikleri başarılı bir biçimde sentezlenmiş ve bileşiklerin yapısal karakterizasyon işlemleri uygun spektroskopik yöntemler (UV-*vis*, FT-IR, MS, ¹H-NMR, ¹³C-NMR) kullanılarak aydınlatılmıştır. Elde edilen bileşiklerin farklı sürelerde, UV ışığı (300-400 nm) altında ışımaya maruz bırakılması sonucunda oluşan değişiklikler yine spektroskopik yöntemlerle (UV ve ¹H-NMR) incelenmiştir. Bu çalışmalar sonucunda, bileşik **4a** ve **4e**'nin muhtemel fotoanahtarlama malzemelerinde kullanım potansiyelinin bulunabileceği kanaatine varılmıştır. Araştırma grubumuz tarafından bu uygulama alanına yönelik ileri dönemlerde çalışmaların sürdürülmesi, ayrıca bileşiklerin Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (ing. Density Functional Theory, DFT) ve zamana bağlı-DFT (ing. time-dependent DFT; TD-DFT) teknikleri kullanılarak incelenmesi planlanmaktadır.

6. KAYNAKLAR

- [1] D.J. van Dijken, P. Kovaricek, S.P. Ihrig, S. Hecht, Acylhydrazones as Widely Tunable Photoswitches, *J Am Chem Soc*, 137 (2015) 14982-14991.
- [2] Y.X. Yuan, Y.S. Zheng, New Acylhydrazone Photoswitches with Quantitative Conversion and High Quantum Yield but without Hydrogen Bond Stabilizing (Z)-Isomer, *ACS Appl Mater Interfaces*, 11 (2019) 7303-7310.
- [3] H. Bouas-Laurent, H. Dürr, *Organic Photochromism, Pure and Applied Chemistry*, 73 (2001) 639-665.
- [4] J. Fritzsche, *Comptes Rendus Acad. Sci.*, 69 (1867) 1035.
- [5] E.t. Meer, Über Dinitroverbindungen der Fettreihe, *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 181 (1876) 1-22.
- [6] T.L. Phipson, *Chem. News*, 43 (1881) 283.
- [7] W. Markwald, *Z. Phys. Chem.*, 30 (1899) 140.
- [8] E. Hadjoudis, Photochromic and thermochromic anils, *Molecular Engineering*, 5 (1995) 301-337.
- [9] A. Senier, F.G. Shephard, Studies in phototropy and thermotropy. Part I. Arylidene- and naphthylidene-amines, *Journal of the Chemical Society*, 95 (1909) 1943-1955.
- [10] S. Mitra, N. Tamai, Dynamics of photochromism in salicylideneaniline: A femtosecond spectroscopic study, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5 (2003).
- [11] H. Kamogawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, 13 (1969) 1883.
- [12] Y. Satoh, Y. Ishibashi, S. Ito, Y. Nagasawa, H. Miyasaka, H. Chosrowjan, S. Taniguchi, N. Mataga, D. Kato, A. Kikuchi, J. Abe, Ultrafast laser photolysis study on photodissociation dynamics of a hexaarylbiimidazole derivative, *Chemical Physics Letters*, 448 (2007) 228-231.
- [13] D.F. Evans, *Nature*, 176 (1955) 777.
- [14] P. Štacko, J.C.M. Kistemaker, T.v. Leeuwen, M.-C. Chang, E. Otten, B.L. Feringa, Locked synchronous rotor motion in a molecular motor, *Science*, 356 (2017) 964-968.
- [15] H. Qian, S. Pramanik, I. Aprahamian, Photochromic Hydrazone Switches with Extremely Long Thermal Half-Lives, *J Am Chem Soc*, 139 (2017) 9140-9143.
- [16] Anonim, Fotokromik Boya Örnekleri, <https://physics.stackexchange.com/questions/257574/how-do-those-t-shirts-that-change-color-in-the-sun-work> (Erişim Tarihi: 23 Ocak 2023).

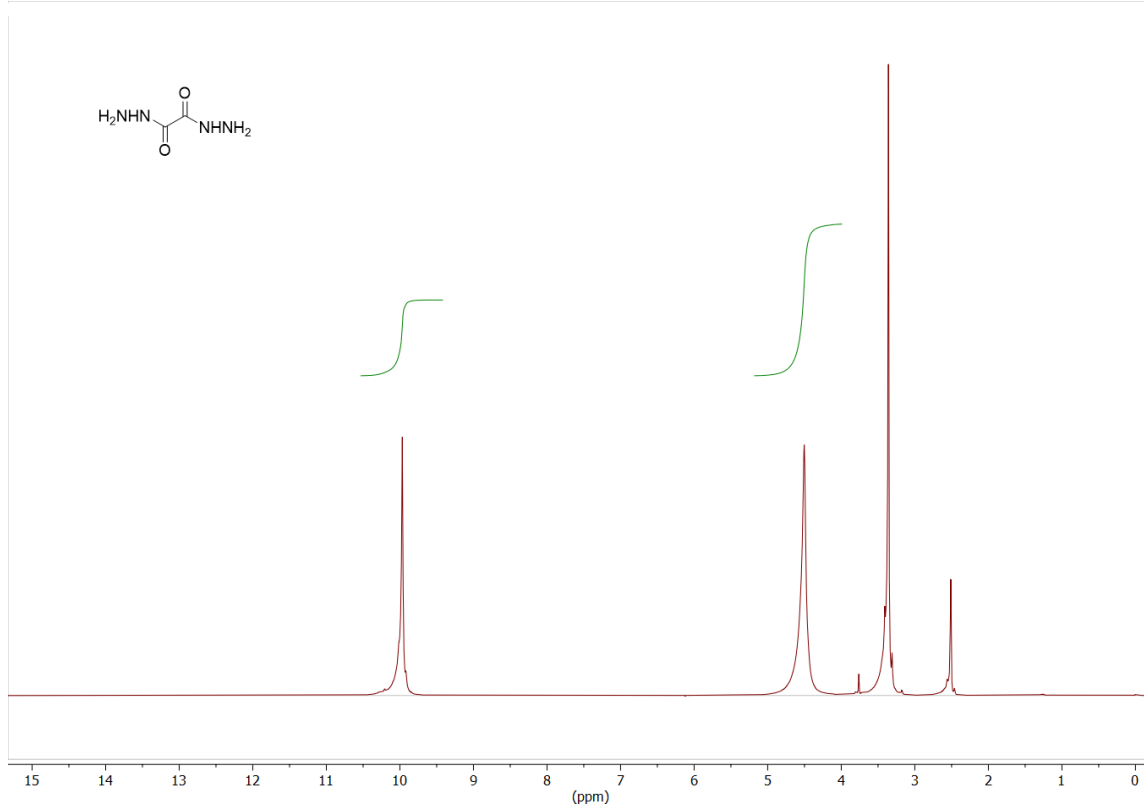
- [17] Anonim, Fotokromik Boyalar, <http://www.colorsuv.com/photochromic-inks/> (Erişim Tarihi: 23 Ocak 2023).
- [18] Anonim, Fotokromik Boyaların Kullanım Alanları, <https://www.gazaleyecare.com/photochromic-transition-lenses> (Erişim Tarihi: 23 Ocak 2023).
- [19] B.L. Feringa, W.R. Browne, *Molecular Switches*, Wiley-VCH, 2011.
- [20] Z. Yu, S. Hecht, Remote control over folding by light, *Chemical Communications*, 52 (2016) 6639-6653.
- [21] C. García-Iriepa, M. Marazzi, L.M. Frutos, D. Sampedro, E/Z Photochemical switches: syntheses, properties and applications, *RSC Advances*, 3 (2013).
- [22] T.A. Khattab, From chromic switchable hydrazones to smart materials, *Materials Chemistry and Physics*, 254 (2020).
- [23] P. Grammaticakis, Remarques sur la préparation et l'absorption dans l'ultraviolet moyen de quelques oxalyl- et malonyl-dihydrazones., *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 270 (1970) 2066-2069.
- [24] D.P. Singh, B.K. Allam, R. Singh, K.N. Singh, V.P. Singh, A binuclear Cu(i) complex as a novel catalyst towards the direct synthesis of N-2-aryl-substituted-1,2,3-triazoles from chalcones, *RSC Advances*, 6 (2016) 15518-15524.
- [25] M. Ghaedi, A. Shahamiri, B. Mirtamizdoust, S. Hajati, F. Taghizadeh, A novel polyvinyl chloride-membrane optical sensor for the determination of Cu²⁺ ion based on synthesized (N¹E,N²E)-N¹,N²-bis(pyridine-2-ylmethylene)oxalohydrazide: Experimental design and optimization, *Spectrochim. Acta, Part A*, 138 (2015) 878-884.
- [26] D. Pratap Singh, V.P. Singh, A dihydrazone based fluorescent probe for selective determination of Al³⁺ ions, *Journal of Luminescence*, 155 (2014) 7-14.
- [27] G.M. Abu El-Reash, R.R. Zaky, M.M. El-Gamil, S.M. El-Emam, Synthesis, characterization, computational, conductometric titration and DNA binding studies of N¹,N²-bis(3-hydroxy-5,5-dimethylcyclohex-2-en-1-ylidene)oxalohydrazide complexes, *Journal of Molecular Liquids*, 288 (2019).
- [28] B.K. Rani, S.A. John, A highly selective turn-on fluorescent chemosensor for detecting zinc ions in living cells using symmetrical pyrene system, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 418 (2021).
- [29] S. Zhang, X. Mu, L. Li, L. Yan, X. Wu, C. Lei, Rationally designed small molecular photoswitches based on the ESIPT mechanism of salicylaldehyde hydrazone derivatives, *Optical Materials*, 122 (2021).
- [30] L.Q. Zheng, S. Yang, S. Krähenbühl, V.V. Rybkin, J. Lan, I. Aprahamian, R. Zenobi, Effect of the alkyl linker length on the photoisomerization of hydrazone switches on metal surfaces, *Materials Today Chemistry*, 24 (2022).

- [31] X. Su, I. Aprahamian, Hydrazone-based switches, metallo-assemblies and sensors, *Chem Soc Rev*, 43 (2014) 1963-1981.
- [32] I. Aprahamian, Hydrazone switches and things in between, *Chem Commun (Camb)*, 53 (2017) 6674-6684.
- [33] P. Courtot, J.L. Sain, R. Pichon, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1975) 2538-2542.
- [34] R. Pichon, J.L. Saint, P. Courtot, Photoisomerisation d'arylhydrazones-2 de dicetones-1,2 substituées en 2.: Mécanisme d'isomérisation thermique de la double liaison C=N, *Tetrahedron*, 37 (1981) 1517-1524.
- [35] P. Courtot, R. Pichon, J.L. Saint, *Tetrahedron Lett.*, (1976) 1181-1184.
- [36] M.N. Chaur, D. Collado, J.M. Lehn, Configurational and constitutional information storage: multiple dynamics in systems based on pyridyl and acyl hydrazones, *Chemistry*, 17 (2011) 248-258.
- [37] B. Mravec, J. Filo, K. Csicsai, V. Garaj, M. Kemka, A. Marini, M. Mantero, A. Bianco, M. Cigan, Photoswitching hydrazones based on benzoylpyridine, *Phys Chem Chem Phys*, 21 (2019) 24749-24757.
- [38] B.-X. Wu, H.-Y. Chang, Y.-S. Liao, M.-Y. Yeh, Synthesis, photochemical isomerization and photophysical properties of hydrazide-hydrazone derivatives, *New Journal of Chemistry*, 45 (2021) 1651-1657.
- [39] S. Kassem, A.T.L. Lee, D.A. Leigh, V. Marcos, L.I. Palmer, S. Pisano, Stereodivergent synthesis with a programmable molecular machine, *Nature*, 549 (2017) 374-378.
- [40] S. Kassem, A.T. Lee, D.A. Leigh, A. Markevicius, J. Sola, Pick-up, transport and release of a molecular cargo using a small-molecule robotic arm, *Nat Chem*, 8 (2016) 138-143.
- [41] L. Zhang, V. Marcos, D.A. Leigh, Molecular machines with bio-inspired mechanisms, *Proc Natl Acad Sci U S A*, 115 (2018) 9397-9404.
- [42] L. Ma, Z. Yuan, Z. Huang, J. Jin, D. Cao, R. Guan, Q. Chen, X. Sun, Reversible regulating of crystal structures based on isomerization of phenylhydrazones, *Chem Commun (Camb)*, 53 (2017) 12630-12633.
- [43] A. Ryabchun, Q. Li, F. Lancia, I. Aprahamian, N. Katsonis, Shape-Persistent Actuators from Hydrazone Photoswitches, *J Am Chem Soc*, 141 (2019) 1196-1200.
- [44] A. Iagatti, B. Shao, A. Credi, B. Ventura, I. Aprahamian, M. Di Donato, Ultrafast processes triggered by one- and two-photon excitation of a photochromic and luminescent hydrazone, *Beilstein J Org Chem*, 15 (2019) 2438-2446.
- [45] J.E. Zweig, T.R. Newhouse, Isomer-Specific Hydrogen Bonding as a Design Principle for Bidirectionally Quantitative and Redshifted Hemithioindigo Photoswitches, *J Am Chem Soc*, 139 (2017) 10956-10959.

- [46] S. Mao, Z. Chang, Y. Ying Zheng, A. Shekhtman, J. Sheng, DNA Functionality with Photoswitchable Hydrazone Cytidine*, *Chemistry*, 27 (2021) 8372-8379.
- [47] J.D. Harris, M.J. Moran, I. Aprahamian, New molecular switch architectures, *Proc Natl Acad Sci U S A*, 115 (2018) 9414-9422.
- [48] K.C. Hall, A.T. Franks, R.C. McAtee, M.S. Wang, V.I. Lu, K.J. Franz, Metal-binding hydrazone photoswitches for visible light reactivity and variable relaxation kinetics, *Photochem Photobiol Sci*, 16 (2017) 1604-1612.
- [49] G. Vantomme, S. Jiang, J.M. Lehn, Adaptation in constitutional dynamic libraries and networks, switching between orthogonal metalloselection and photoselection processes, *J Am Chem Soc*, 136 (2014) 9509-9518.
- [50] Q. Li, H. Qian, B. Shao, R.P. Hughes, I. Aprahamian, Building Strain with Large Macrocycles and Using It To Tune the Thermal Half-Lives of Hydrazone Photochromes, *J Am Chem Soc*, 140 (2018) 11829-11835.
- [51] G. Vantomme, A.H. Gelebart, D.J. Broer, E.W. Meijer, A four-blade light-driven plastic mill based on hydrazone liquid-crystal networks, *Tetrahedron*, 73 (2017) 4963-4967.
- [52] R. Arunachalam, C.S. Aswathi, A. Das, R.I. Kureshy, P.S. Subramanian, Diastereoselective Nitroaldol Reaction Catalyzed by Binuclear Copper(II) Complexes in Aqueous Medium, *ChemPlusChem*, 80 (2015) 209-216.
- [53] D. Sarıgöl, D. Yüksel, G. Okay, A. Uzgören-Baran, Synthesis and structural studies of acyl hydrazone derivatives having tetrahydrocarbazole moiety, *Journal of Molecular Structure*, 1086 (2015) 146-152.
- [54] L.A. Tatum, X. Su, I. Aprahamian, Simple hydrazone building blocks for complicated functional materials, *Acc Chem Res*, 47 (2014) 2141-2149.

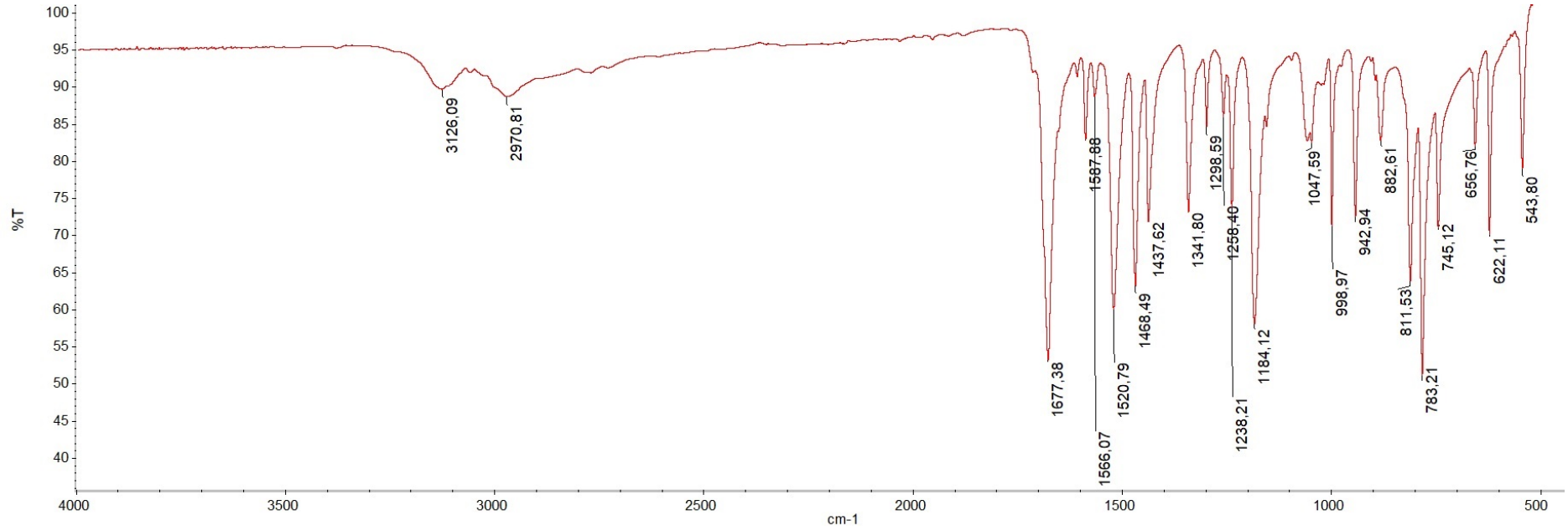
EKLER

EK 1 - Oksalohidrazit Bileşğine (3) ait ¹H-NMR Spektrumu

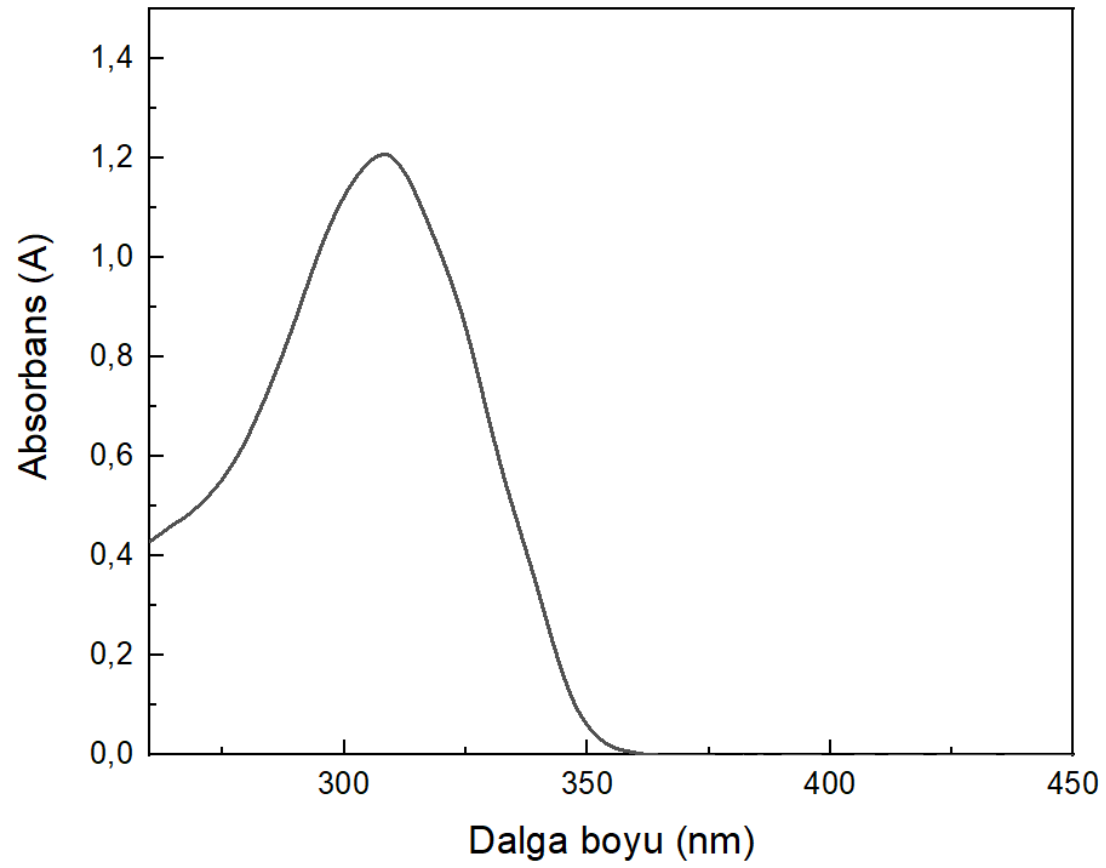


Şekil E1. Oksalohidrazit bileşğine (3) ait ¹H-NMR spektrumu

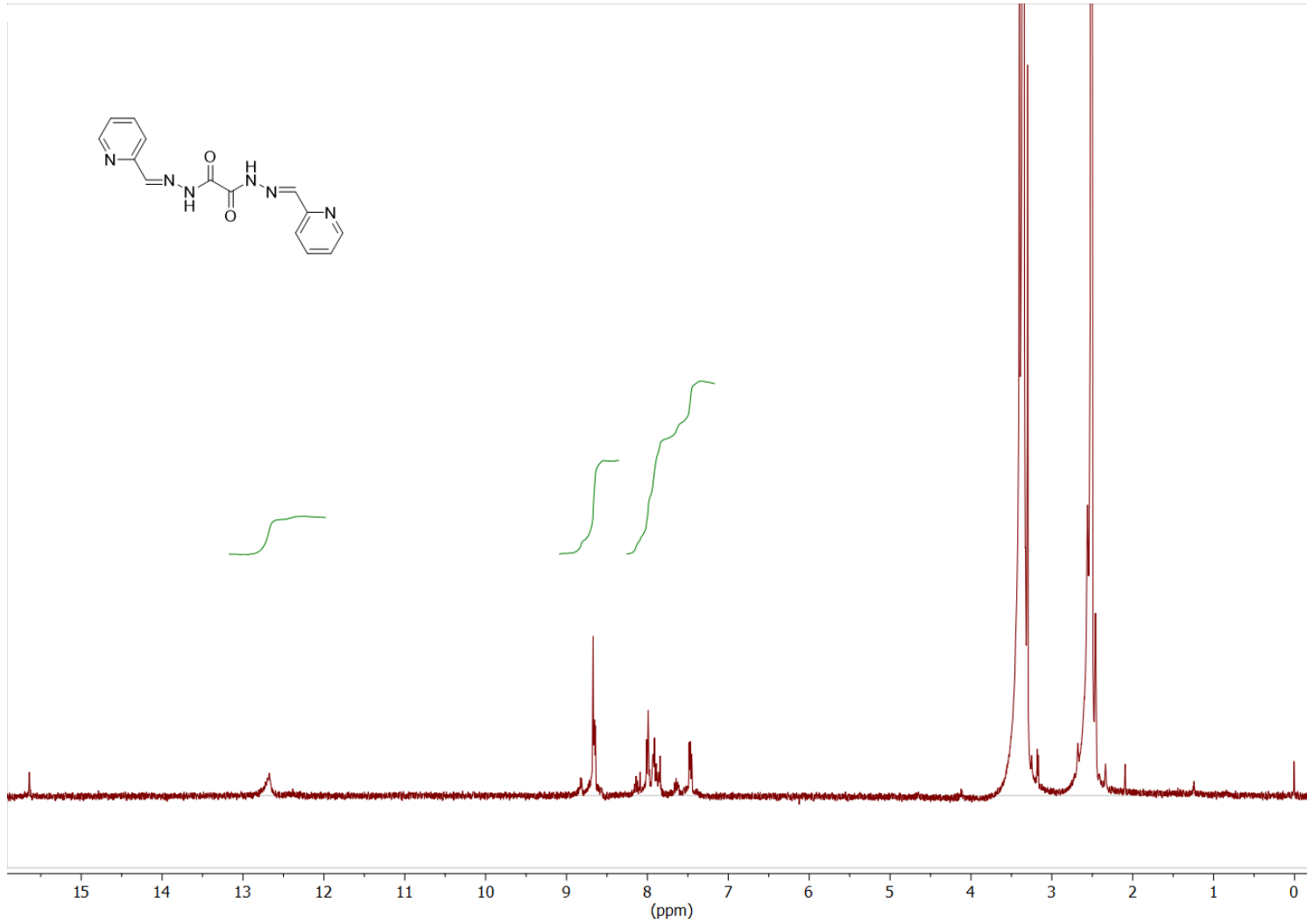
EK 2 - N¹,N²-bis(piridin-2-ilmetlen)oksalohidrazit (4a) Bileşğine ait FT-IR, UV, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR Spektrumları



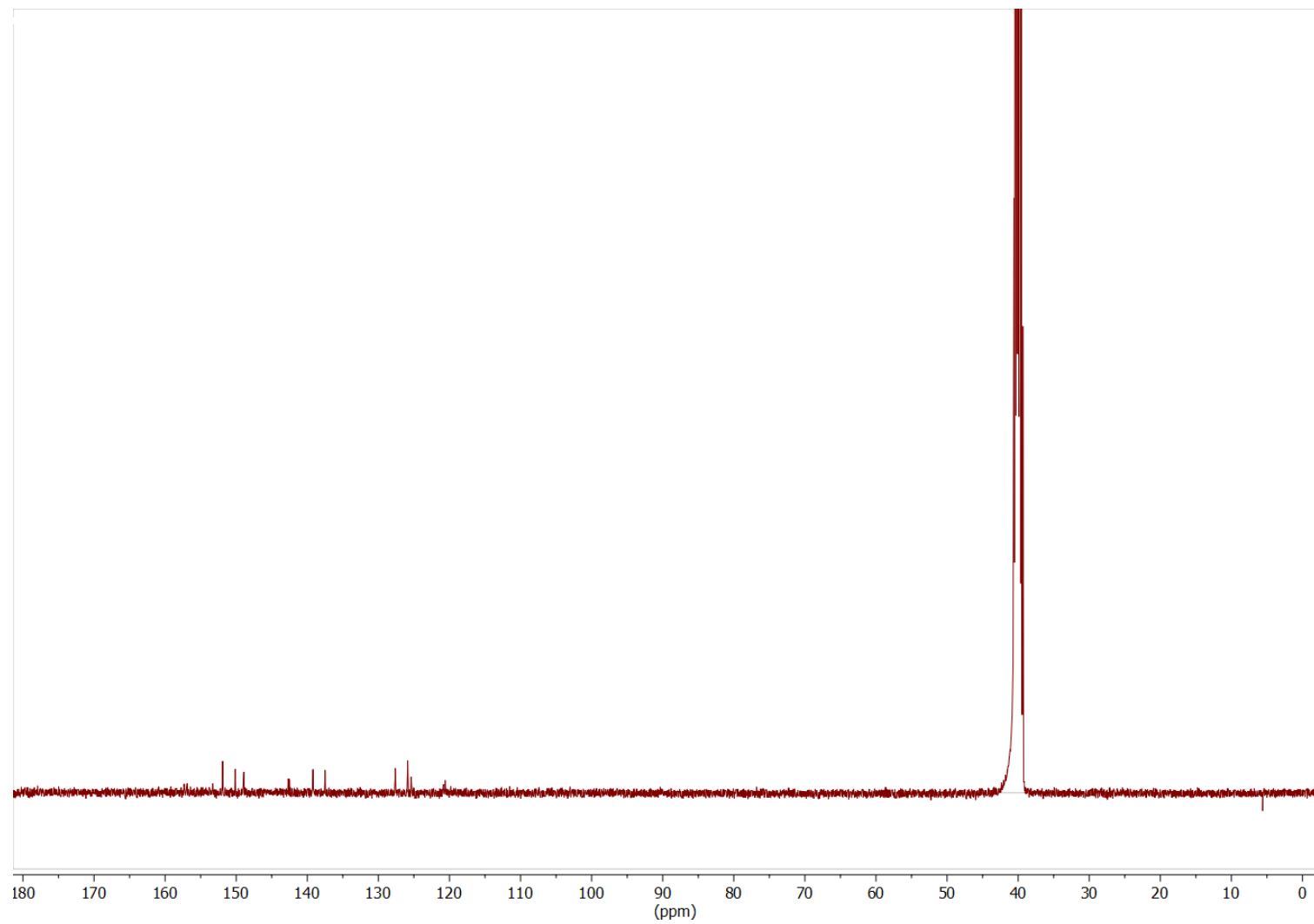
Şekil E2. N¹,N²-bis(piridin-2-ilmetlen)oksalohidrazit (4a) bileşğine ait FT-IR spektrumu



Şekil E3. N'1,N'2-bis(2-piridin-5-iletillen)oksalohidrazit (**4a**) bileşiğine ait UV spektrumu

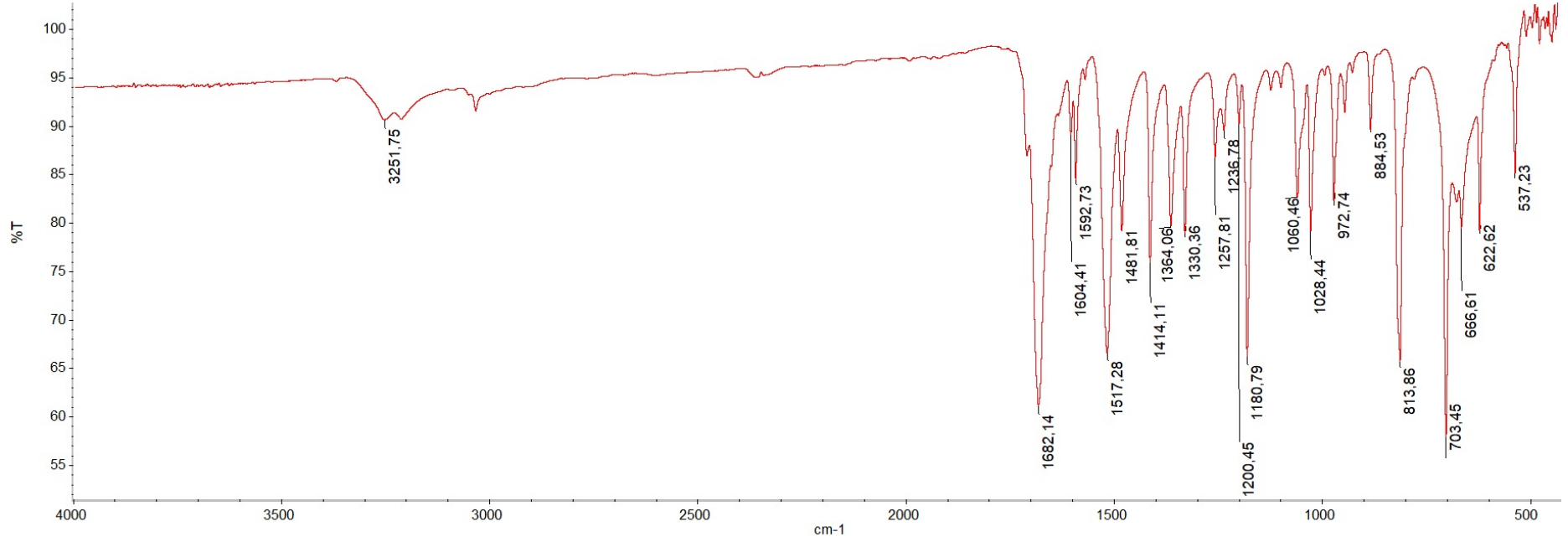


Şekil E4. N'1,N'2-bis(piridin-2-ilmetilen)oksalohidrazit (**4a**) bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumu

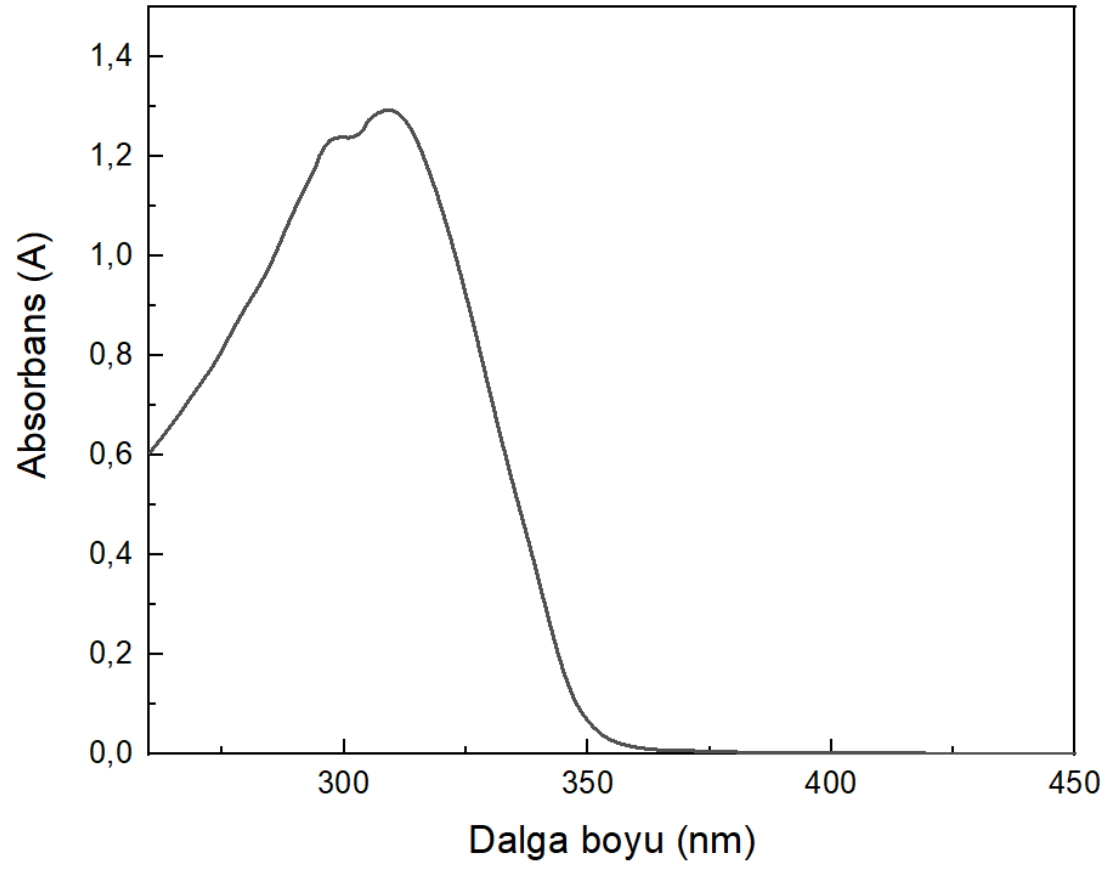


Şekil E5. N'1,N'2-bis(piridin-2-ilmetilen)oksalohidrazit (**4a**) bileşğine ait ^{13}C -NMR spektrumu

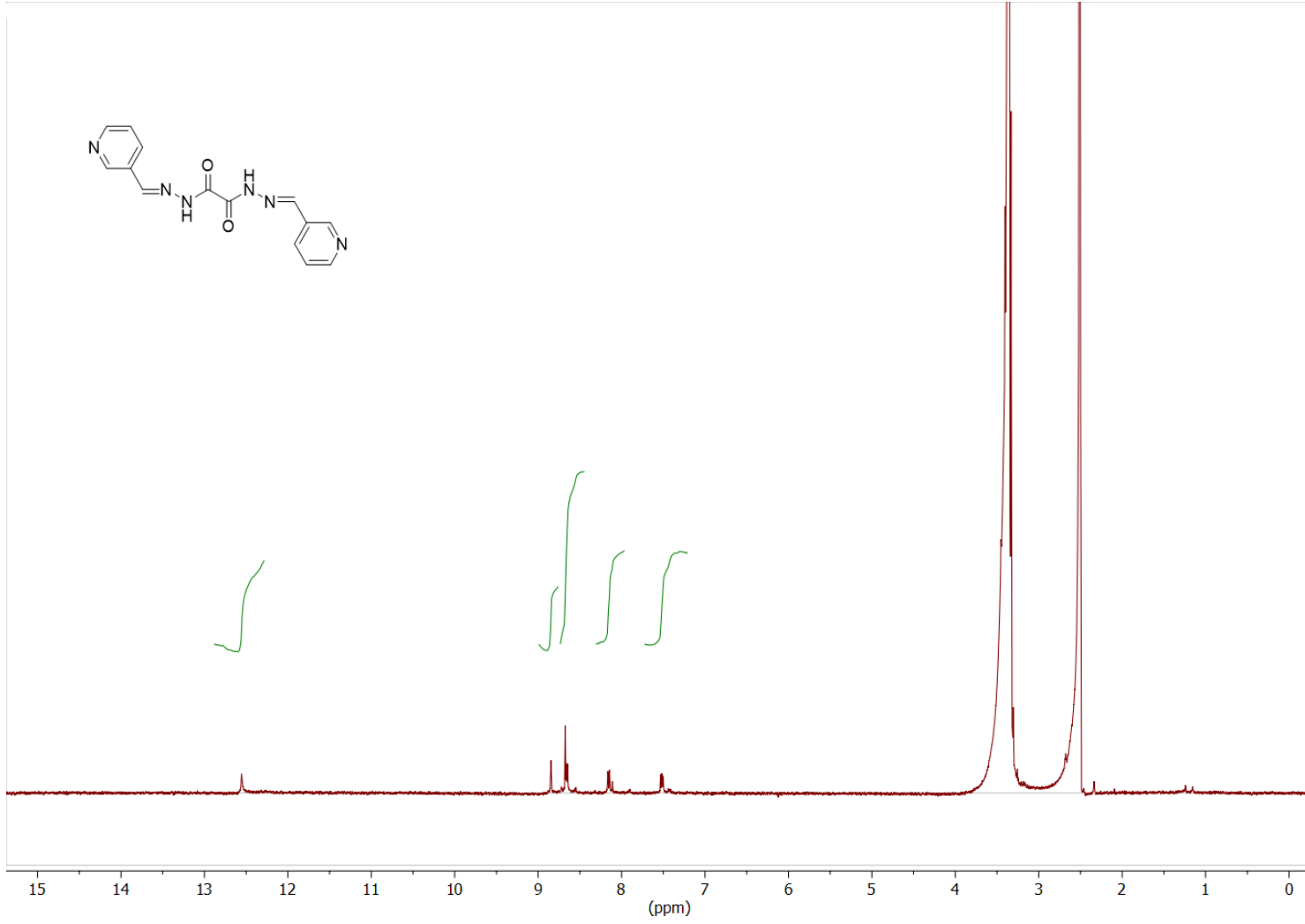
EK 3 - N'1,N'2-bis(piridin-3-ilmetilen)oksalohidrazit (4b) Bileşğine ait FT-IR, UV, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR Spektrumları



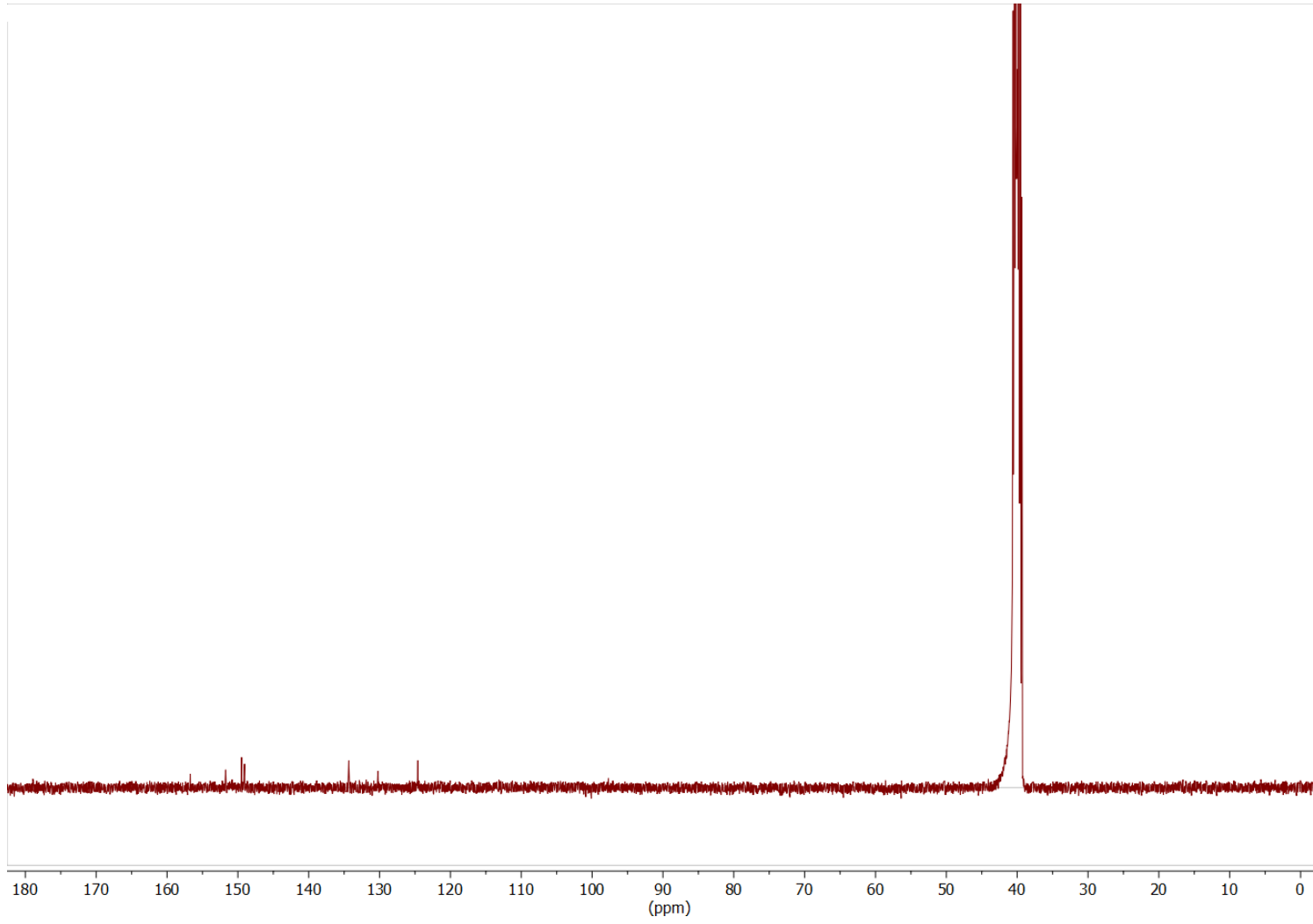
Şekil E6. N'1,N'2-bis(piridin-3-ilmetilen)oksalohidrazit (4b) bileşğine ait FT-IR spektrumu



Şekil E7. N'1,N'2-bis(3-metilpiridin-2-il)oksalohidrazit (**4b**) bileşiğine ait UV spektrumu

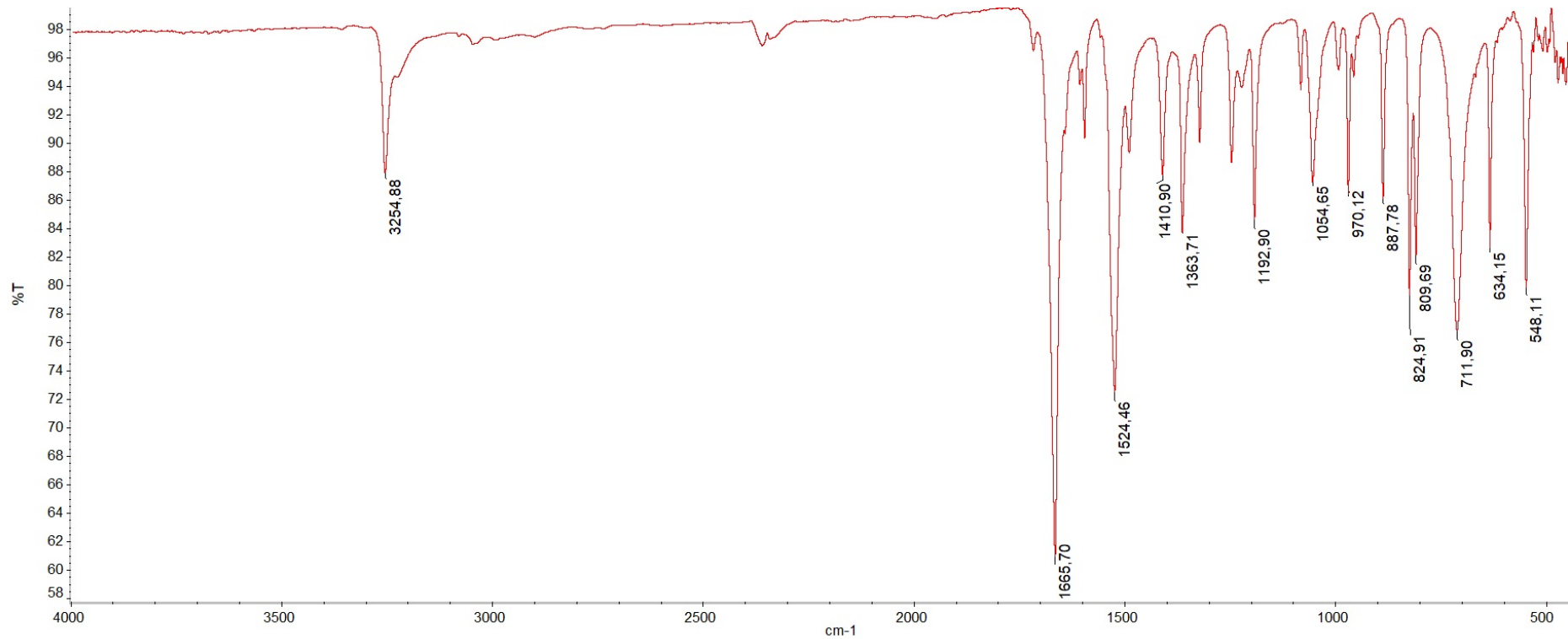


Şekil E8. N'1,N'2-bis(piridin-3-ilmetilen)oksalohidrazit (**4b**) bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumu

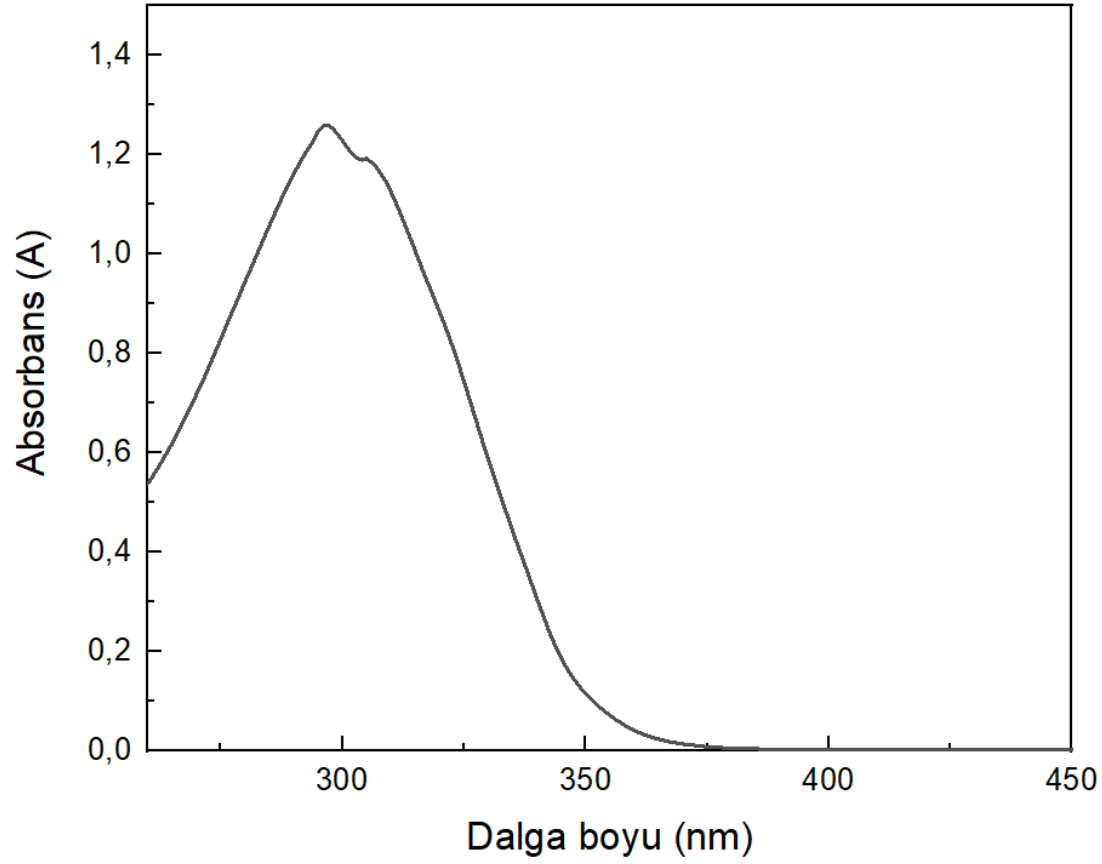


Şekil E9. N'1,N'2-bis(3-metilpiridin-3-ilmetilen)oksalohidrazit (**4b**) bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu

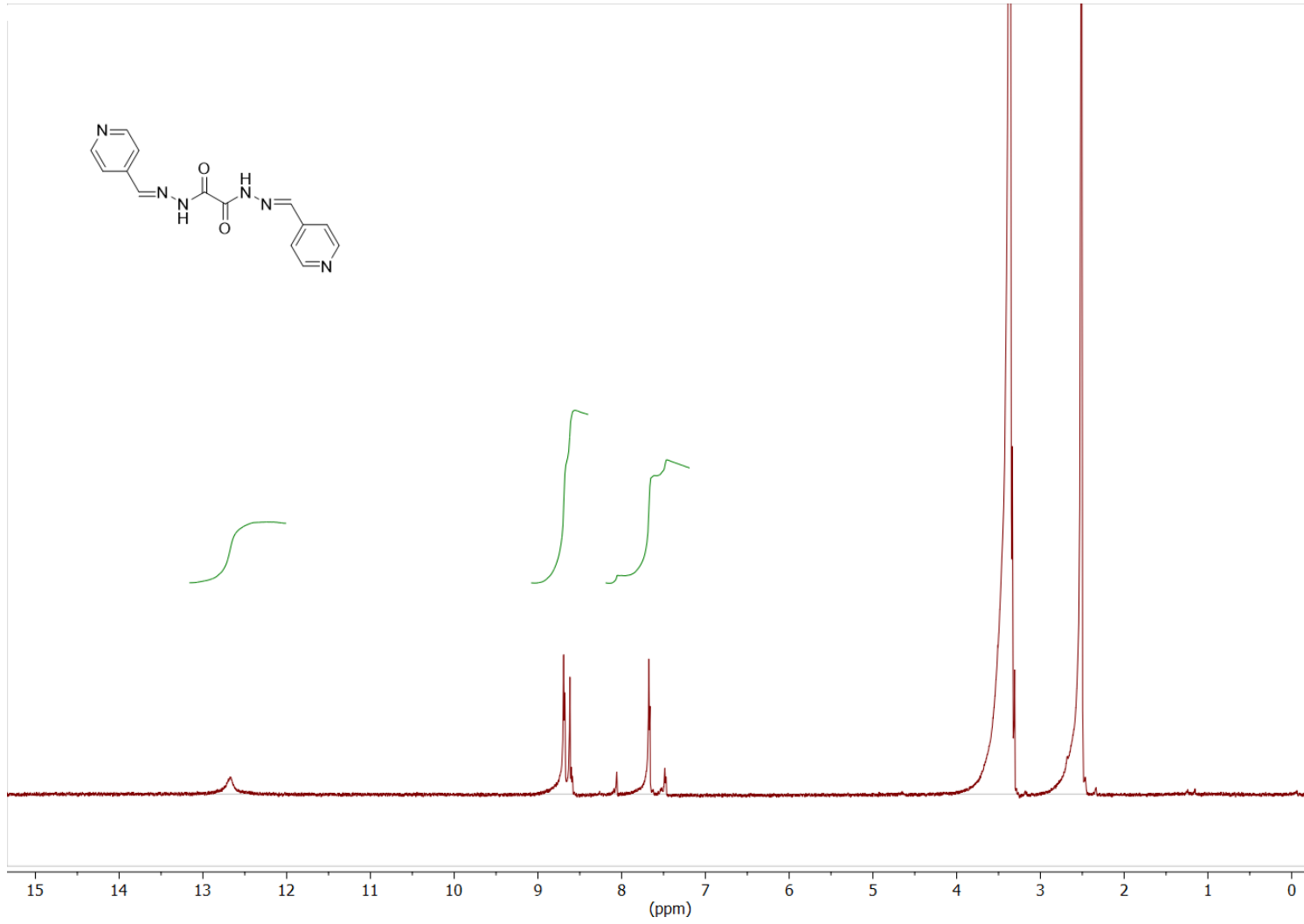
EK 4 - N'1,N'2-bis(piridin-4-ilmetlen)oksalohidrazit (4c) Bileşğine ait FT-IR, UV, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR Spektrumları



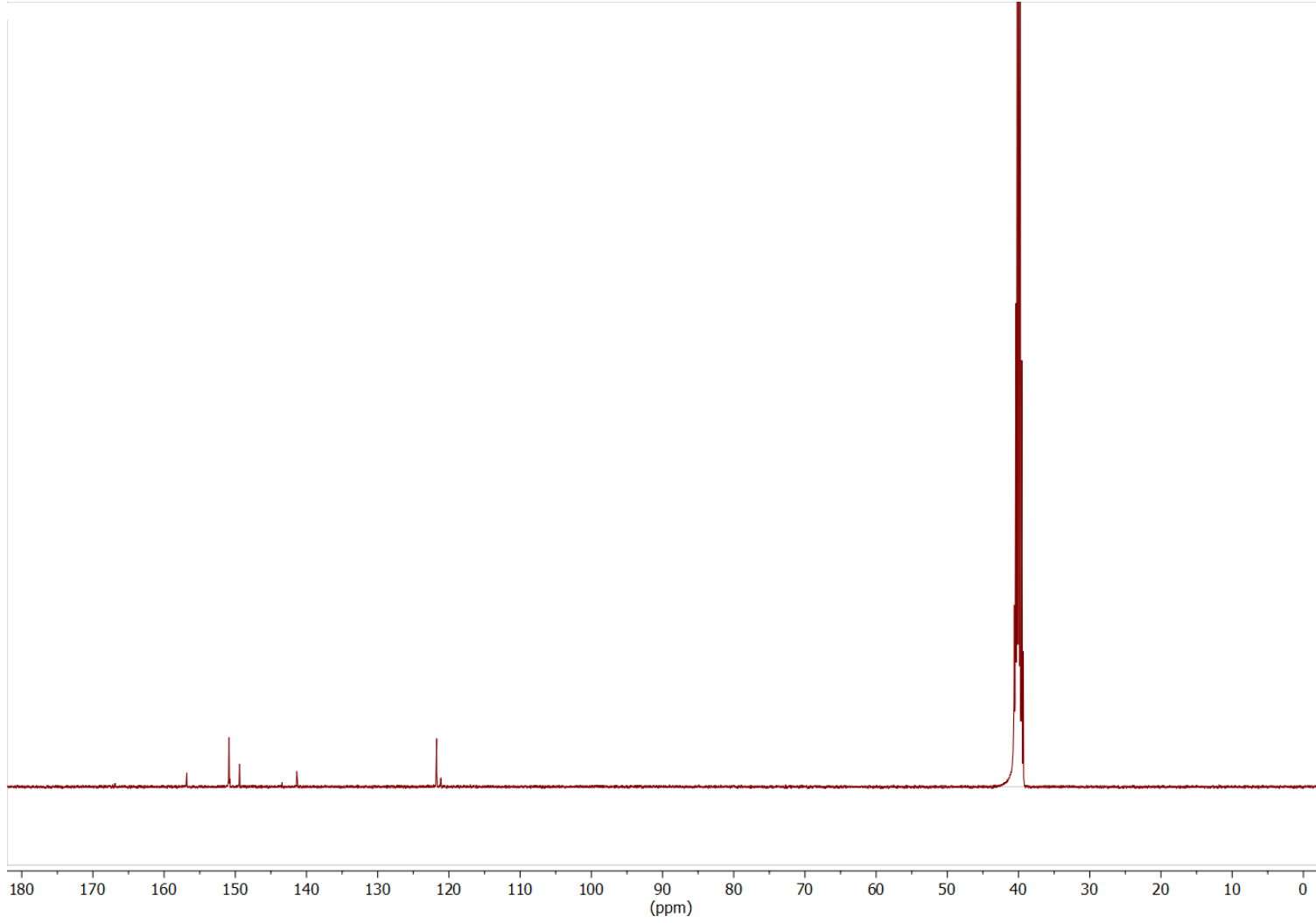
Şekil E10. N'1,N'2-bis(piridin-4-ilmetlen)oksalohidrazit (4c) bileşğine ait FT-IR spektrumu



Şekil E11. N'1,N'2-bis(piridin-4-ilmetlen)oksalohidrazit (**4c**) bileşiğine ait UV spektrumu

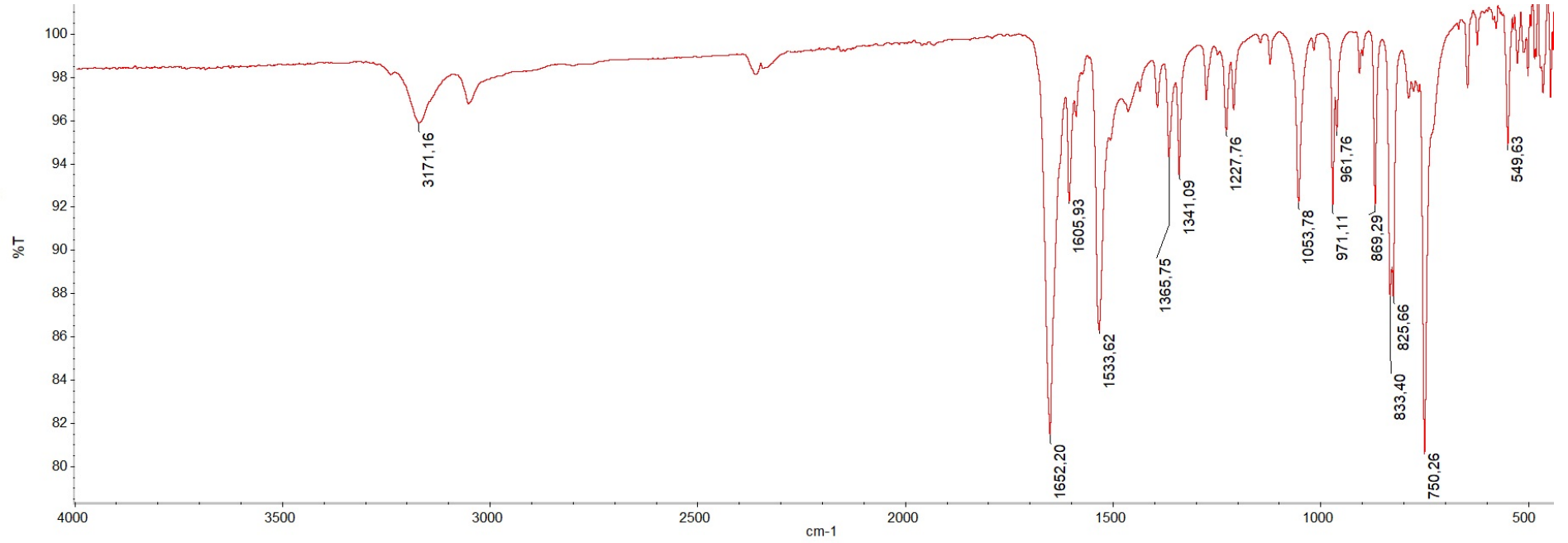


Şekil E12. N¹,N²-bis(piridin-4-ilmetilen)oksalohidrazit (**4c**) bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumu

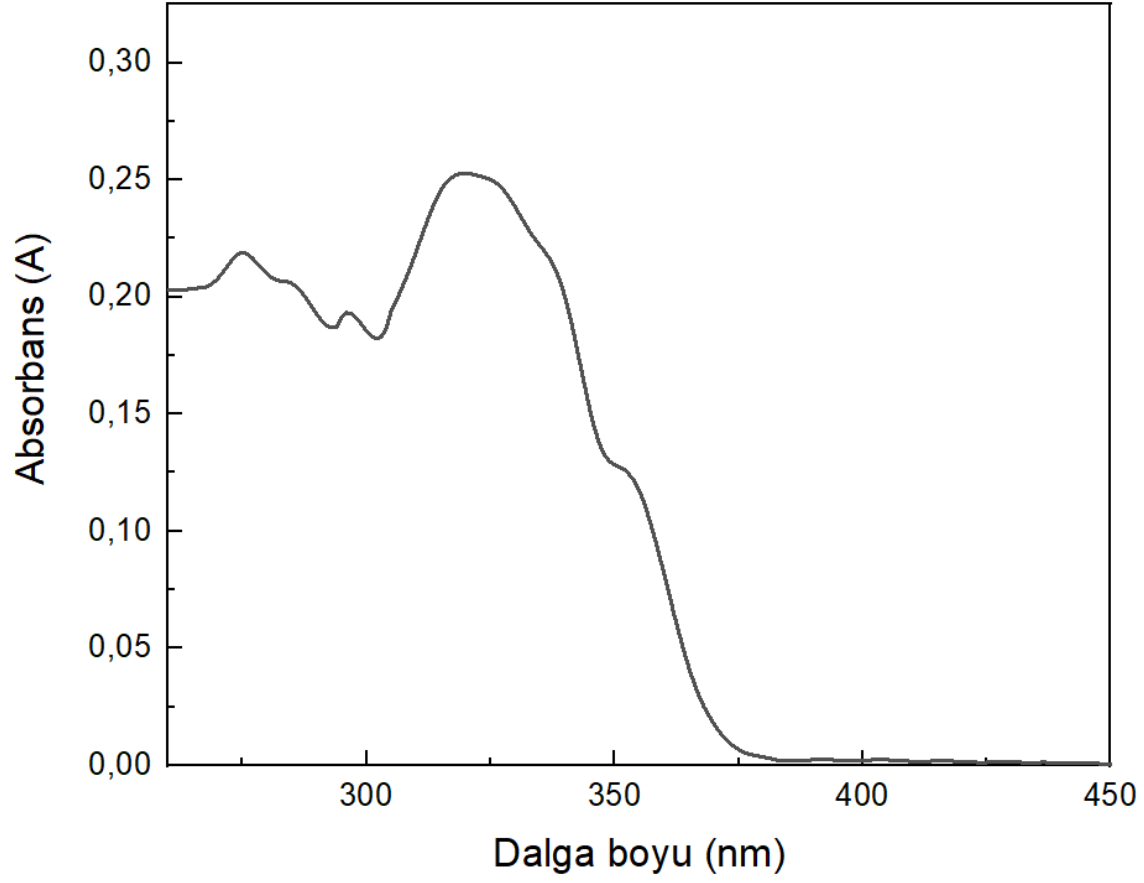


Şekil E13. N'1,N'2-bis(piridin-4-ilmetilen)oksalohidrazit (**4c**) bileşiğine ait ¹³C-NMR spektrumu

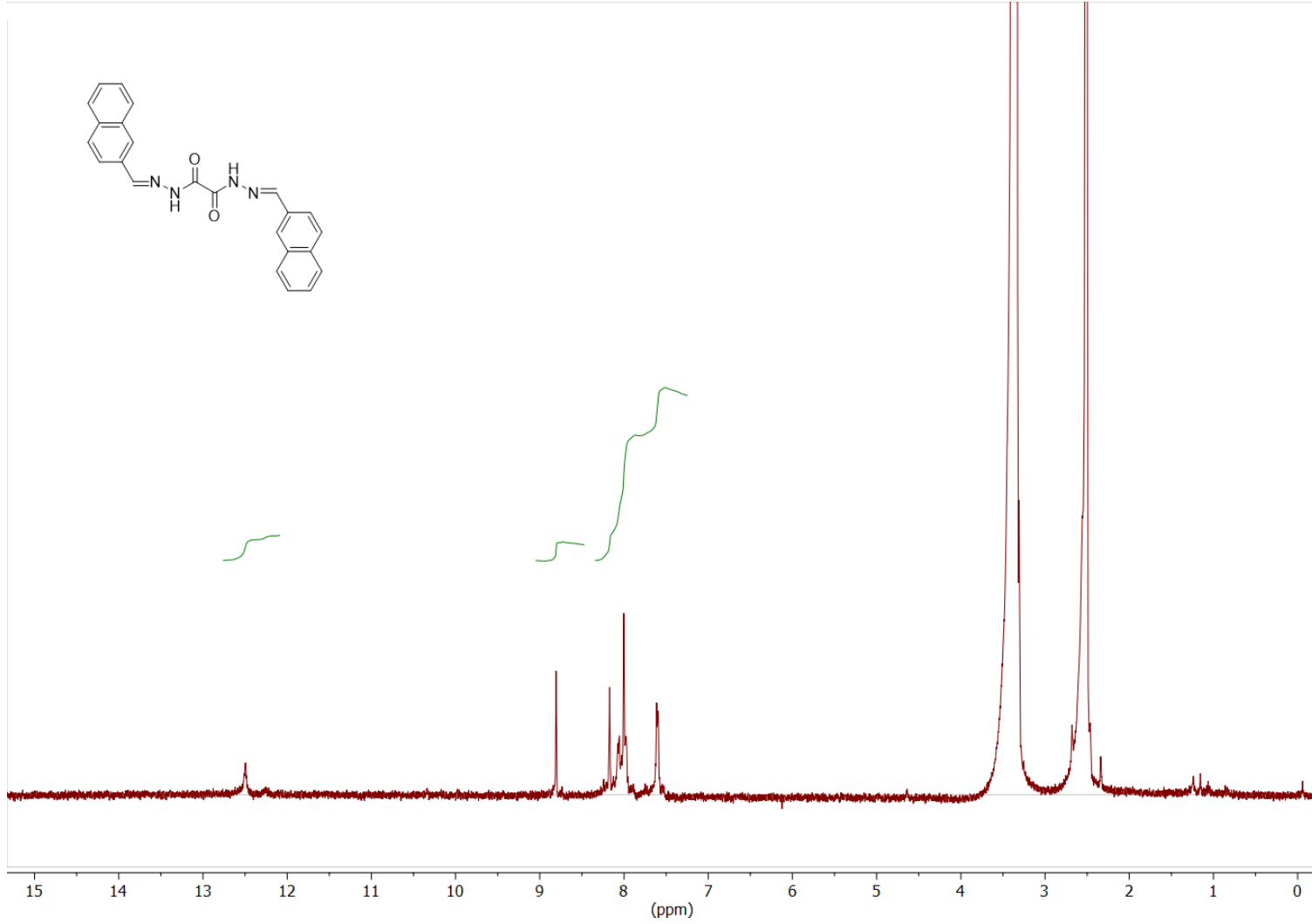
EK 5 - N¹,N²-bis(naftalin-2-ilmetilen)oksalohidrazit (4d) Bileşğine ait FT-IR, UV, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR Spektrumları



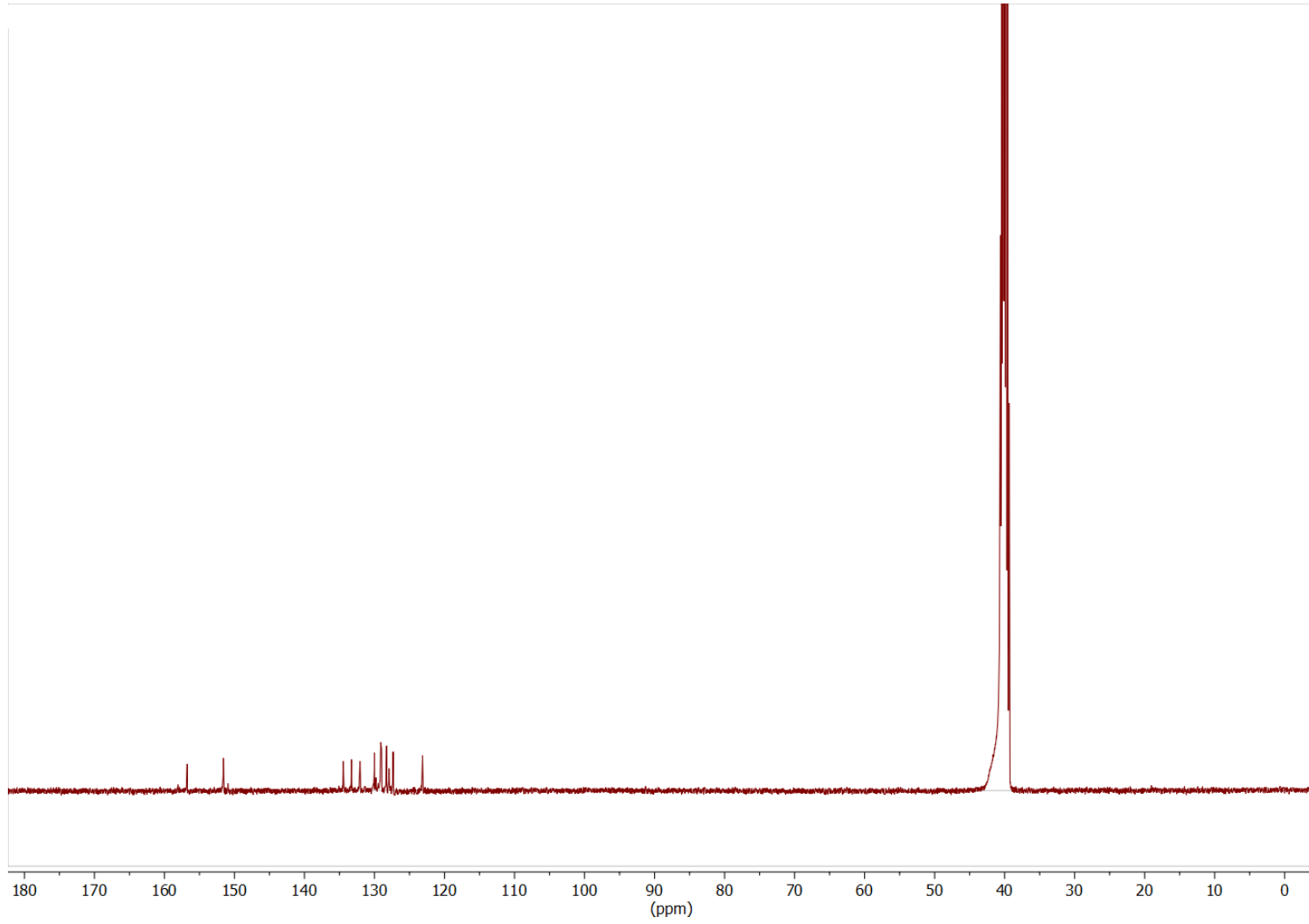
Şekil E14. N¹,N²-bis(naftalin-2-ilmetilen)oksalohidrazit (4d) bileşğine ait FT-IR spektrumu



Şekil E15. N¹,N²-bis(naftalin-2-ilmetlen)oksalohidrazit (**4d**) bileşiğine ait UV spektrumu

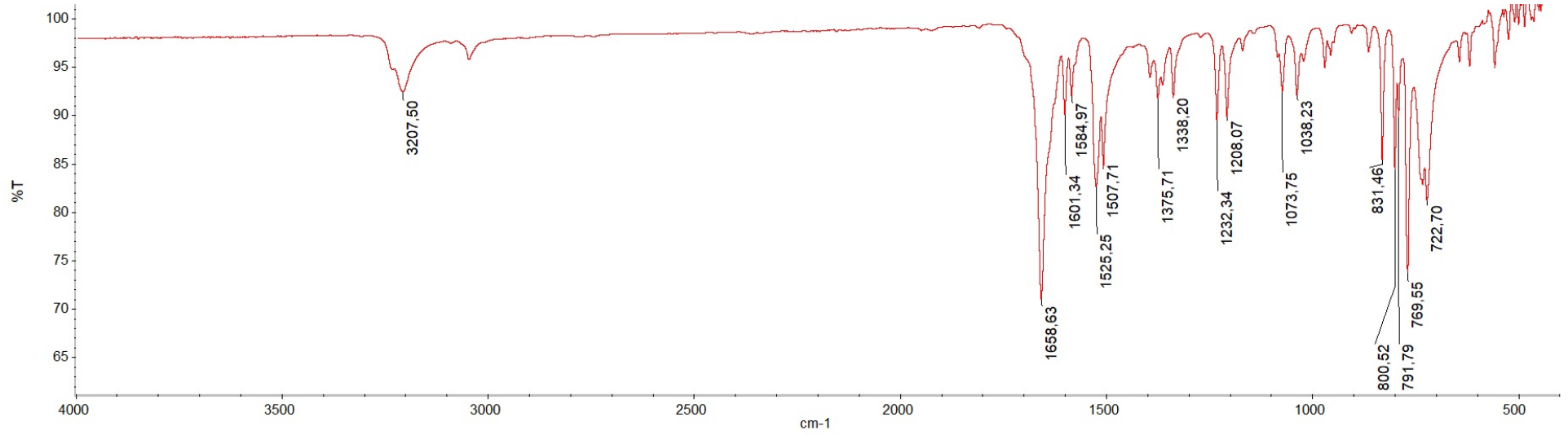


Şekil E16. N¹,N²-bis(naftalin-2-ilmetlen)oksalohidrazit (**4d**) bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumu

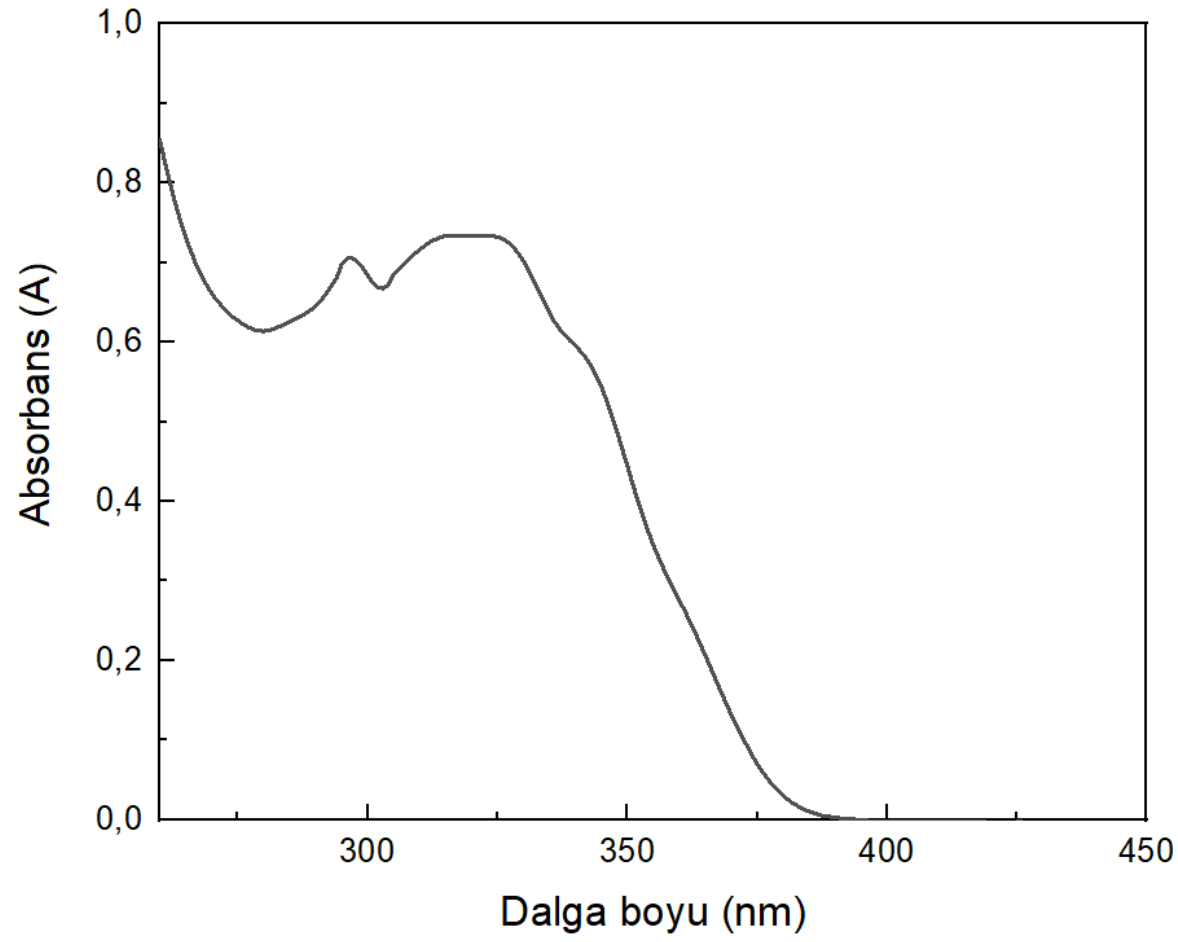


Şekil E17. N¹,N²-bis(naftalin-2-ilmetylen)oksalohidrazit (**4d**) bileşiğine ait ¹³C-NMR spektrumu

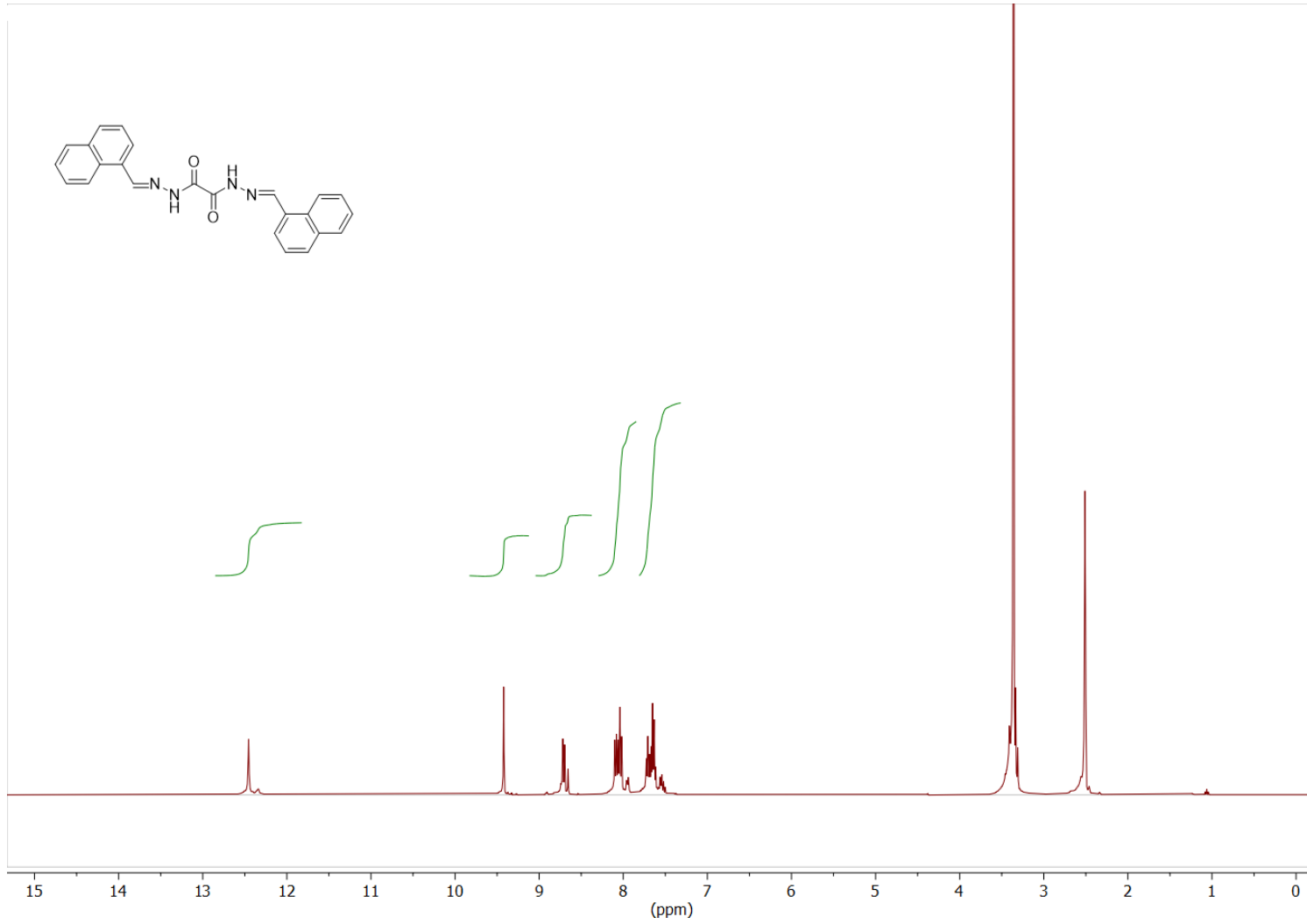
EK 6 - N¹,N²-bis(naftalin-1-ilmetilen)oksalohidrazit (4e) Bileşiğine ait FT-IR, UV, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR Spektrumları



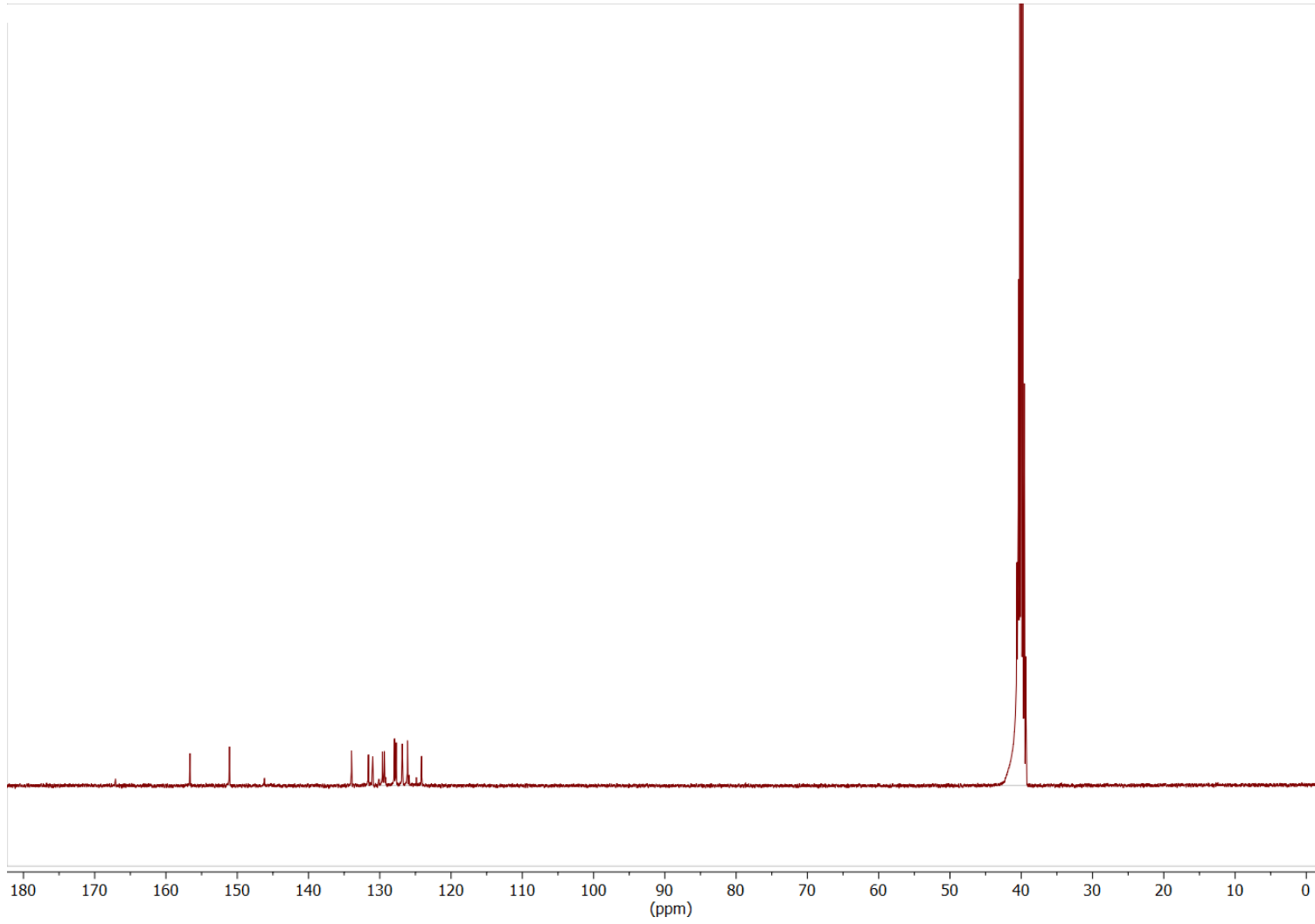
Şekil E18. N¹,N²-bis(naftalin-1-ilmetilen)oksalohidrazit (4e) bileşiğine ait FT-IR spektrumu



Şekil E19. N¹,N²-bis(naftalin-1-ilmetlen)oksalohidrazit (**4e**) bileşiğine ait UV spektrumu

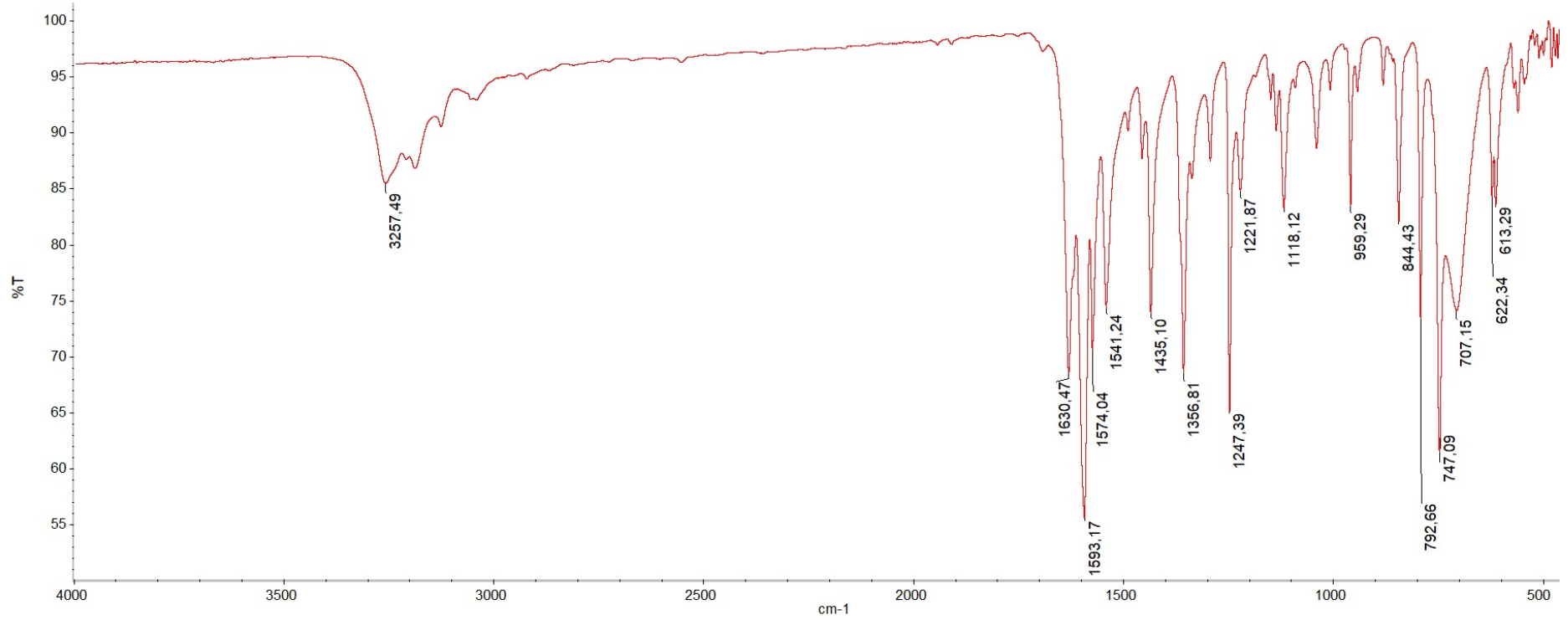


Şekil E20. N^1,N^2 -bis(naftalin-1-ilmetlen)oksalohidrazit (**4e**) bileşiğine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

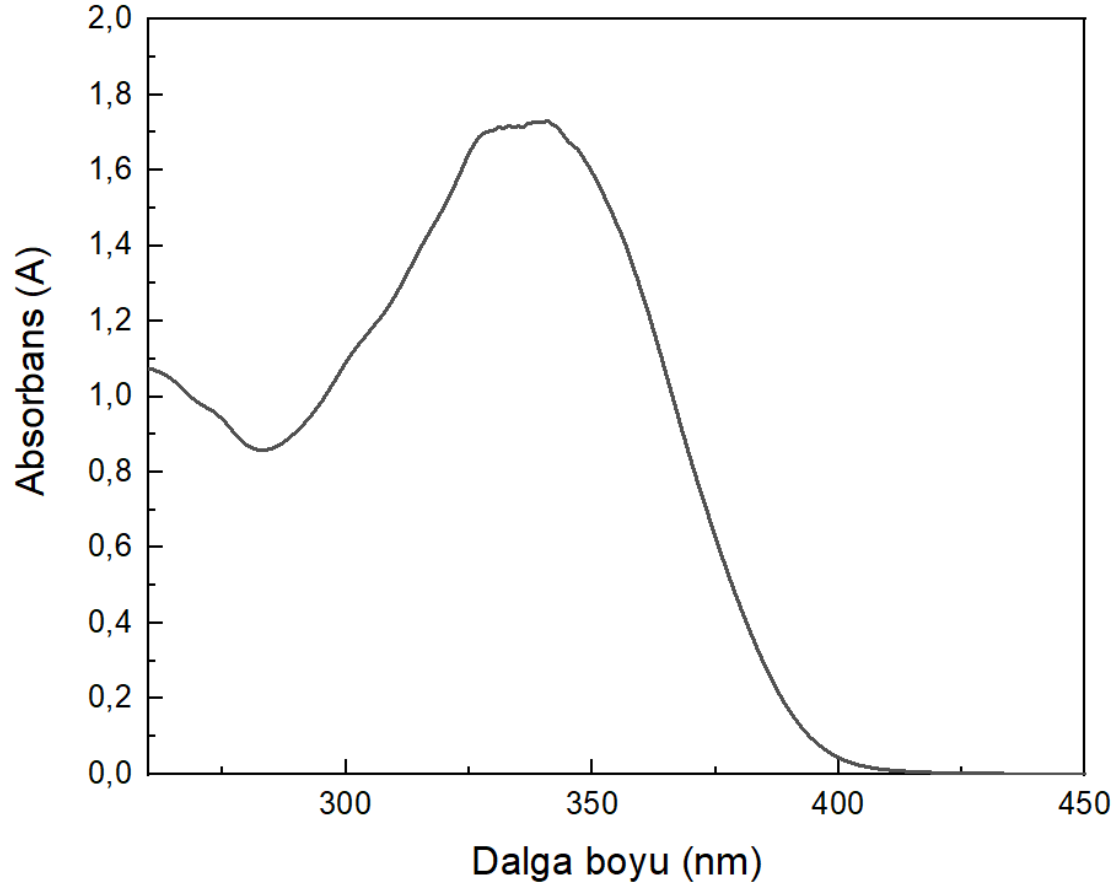


Şekil E21. N^1, N^2 -bis(naftalin-1-ilmetlen)oksalohidrazit (**4e**) bileşigine ait ^{13}C -NMR spektrumu

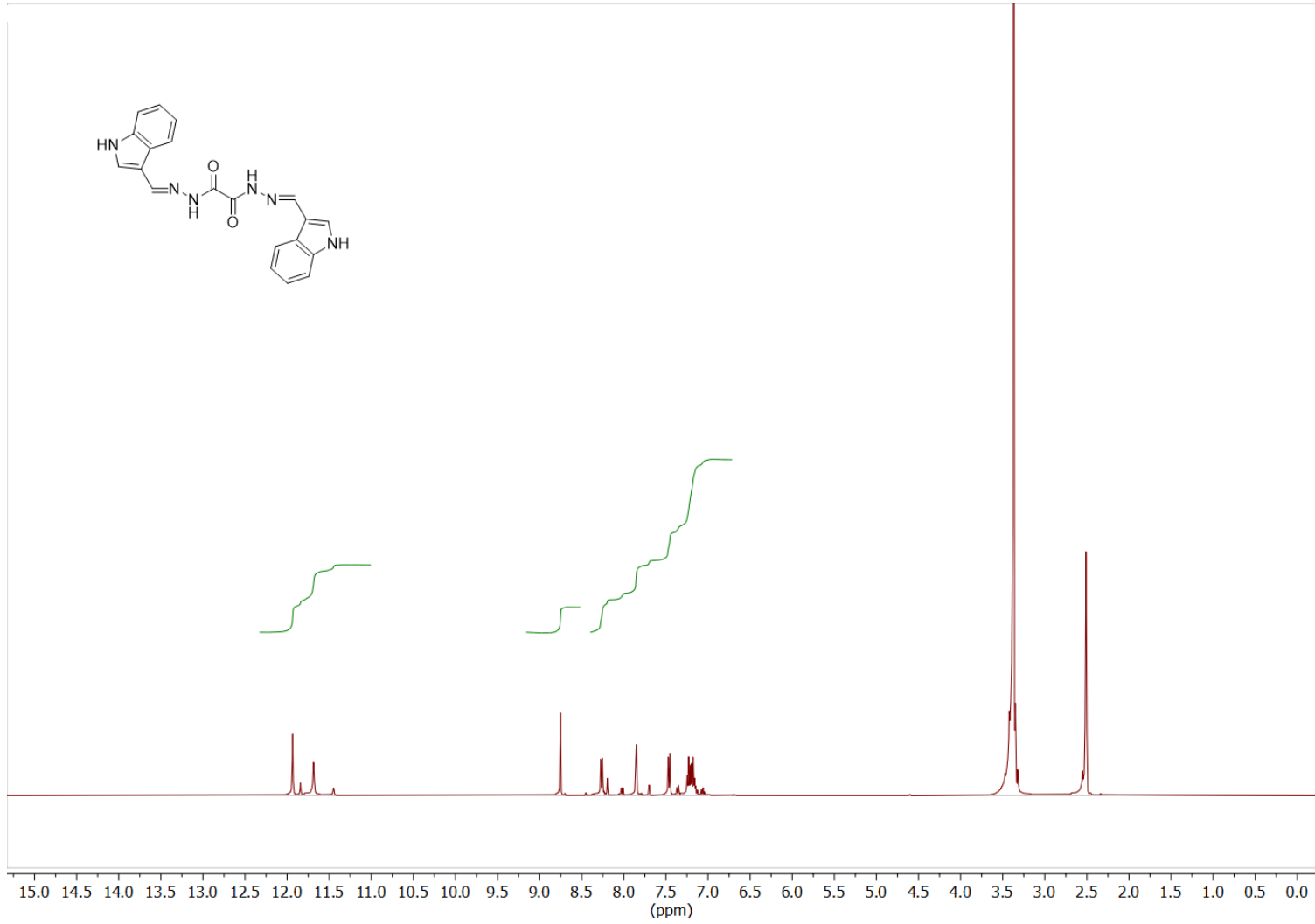
EK 7 - N¹,N²-bis((1H-indol-3-il)metilen)oksalohidrazit (4f) Bileşğine ait FT-IR, UV, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR Spektrumları



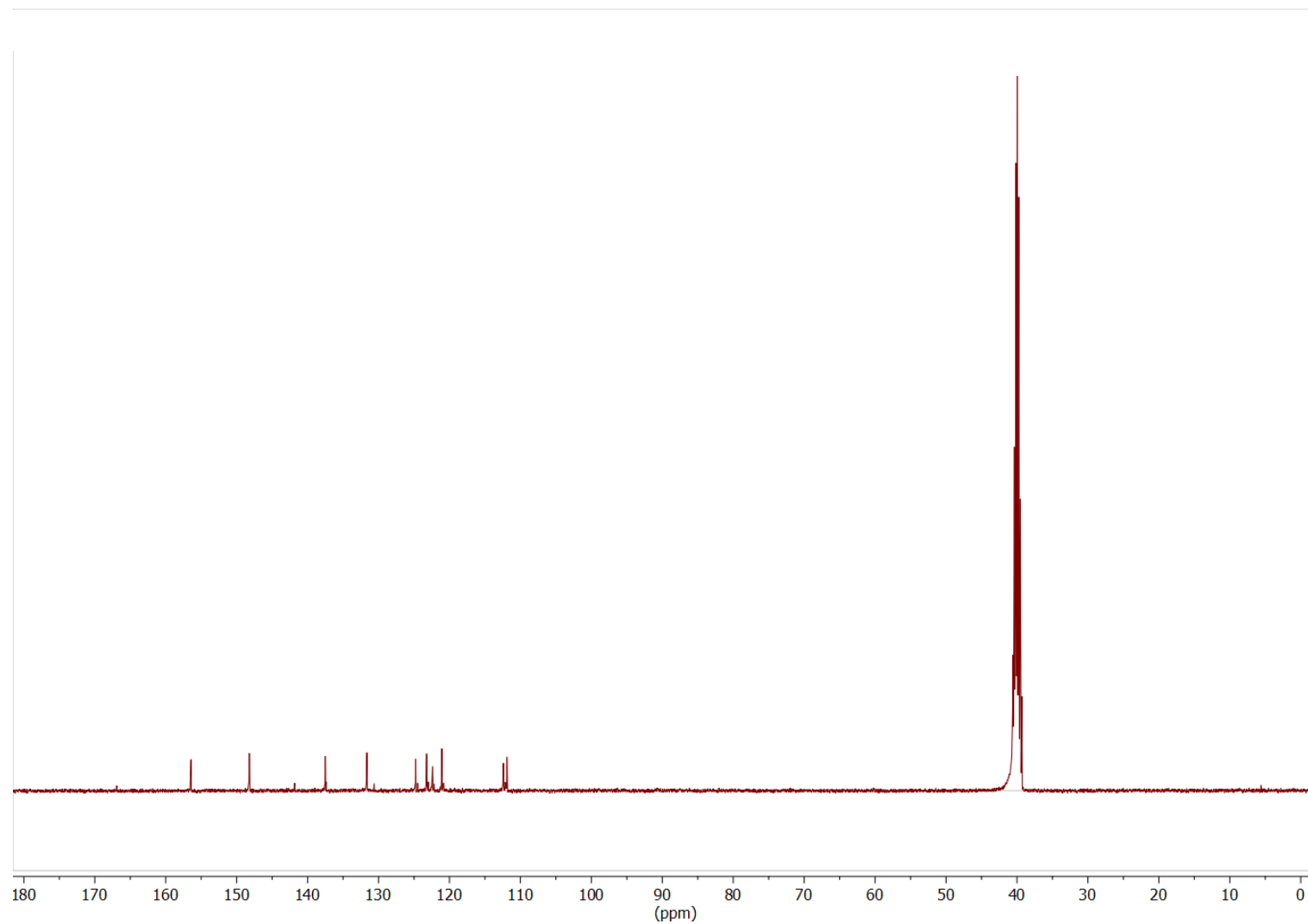
Şekil E22. N¹,N²-bis((1H-indol-3-il)metilen)oksalohidrazit (4f) bileşğine ait FT-IR spektrumu



Şekil E23. N'1,N'2-bis((1H-indol-3-il)metilen)oksalohidrazit (**4f**) bileşiğine ait UV spektrumu

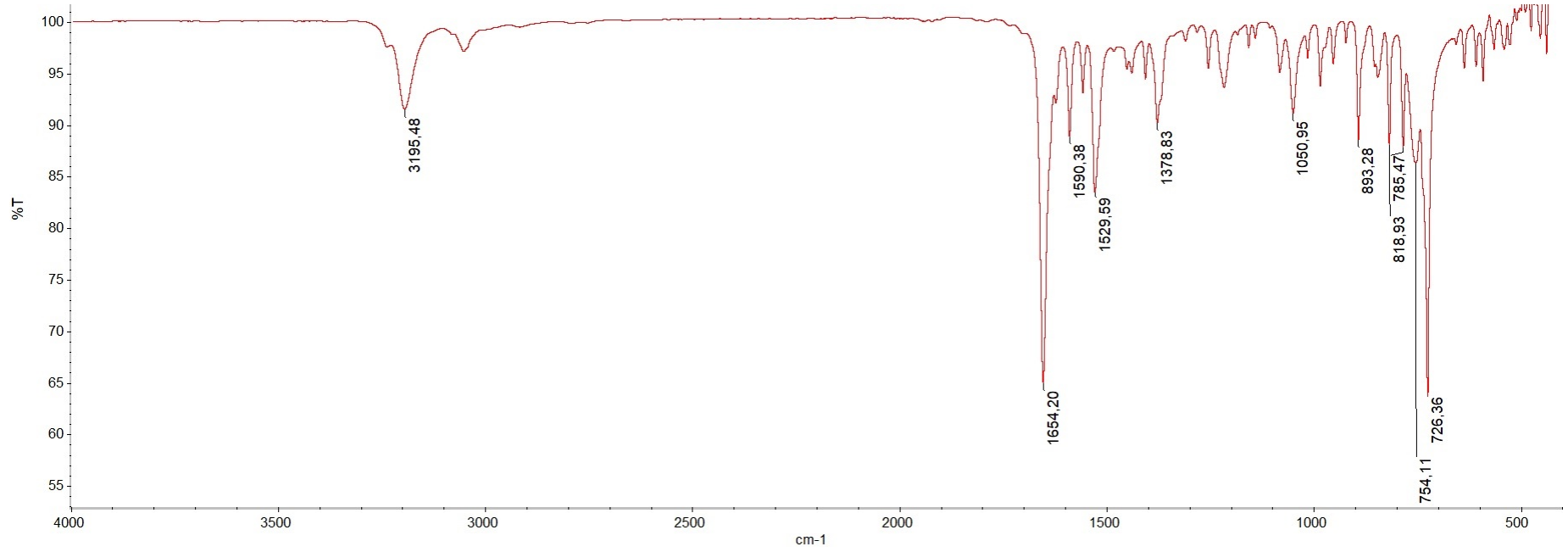


Şekil E24. N'1,N'2-bis((1H-indol-3-il)metilen)oksalohidrazit (**4f**) bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumu

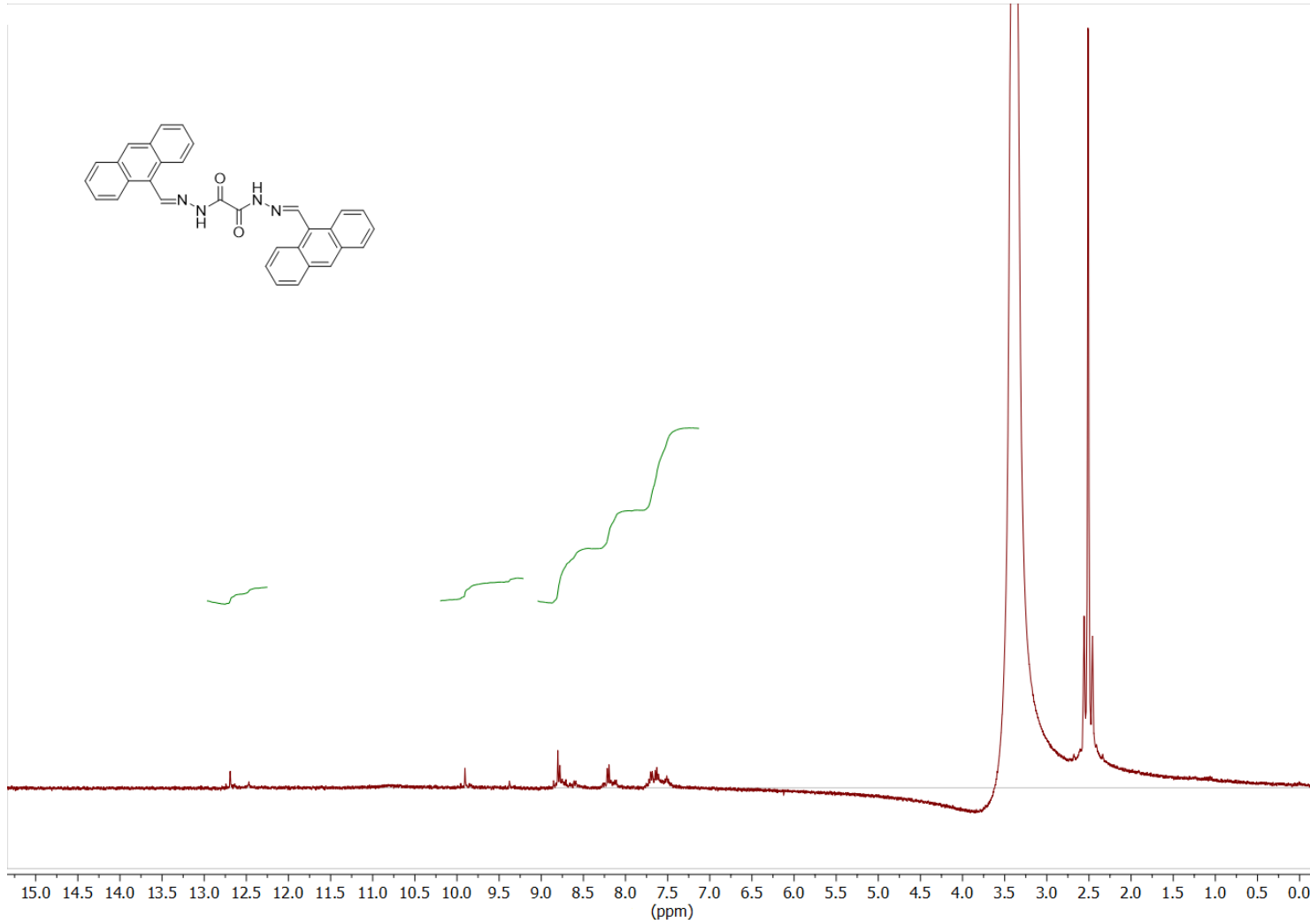


Şekil E25. N'1,N'2-bis((1H-indol-3-il)metilen)oksalohidrazit (**4f**) bileşiğine ait ¹³C-NMR spektrumu

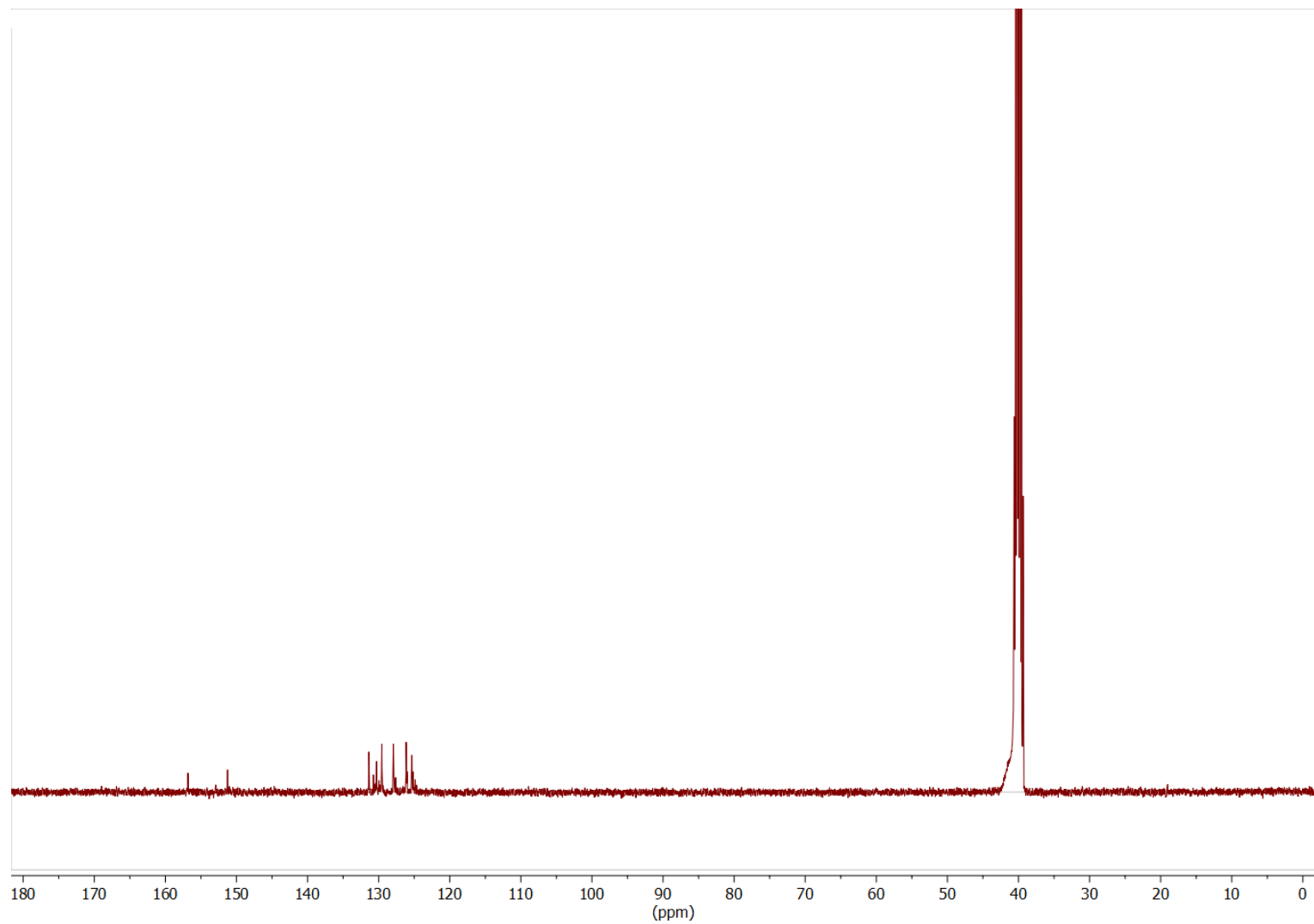
EK 8 - N¹,N²-bis(antrasen-9-ilmetlen)oksalohidrazit (4g) Bileşğine ait FT-IR, UV, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR Spektrumları



Şekil E26. N¹,N²-bis(antrasen-9-ilmetlen)oksalohidrazit (4g) bileşğine ait FT-IR spektrumu

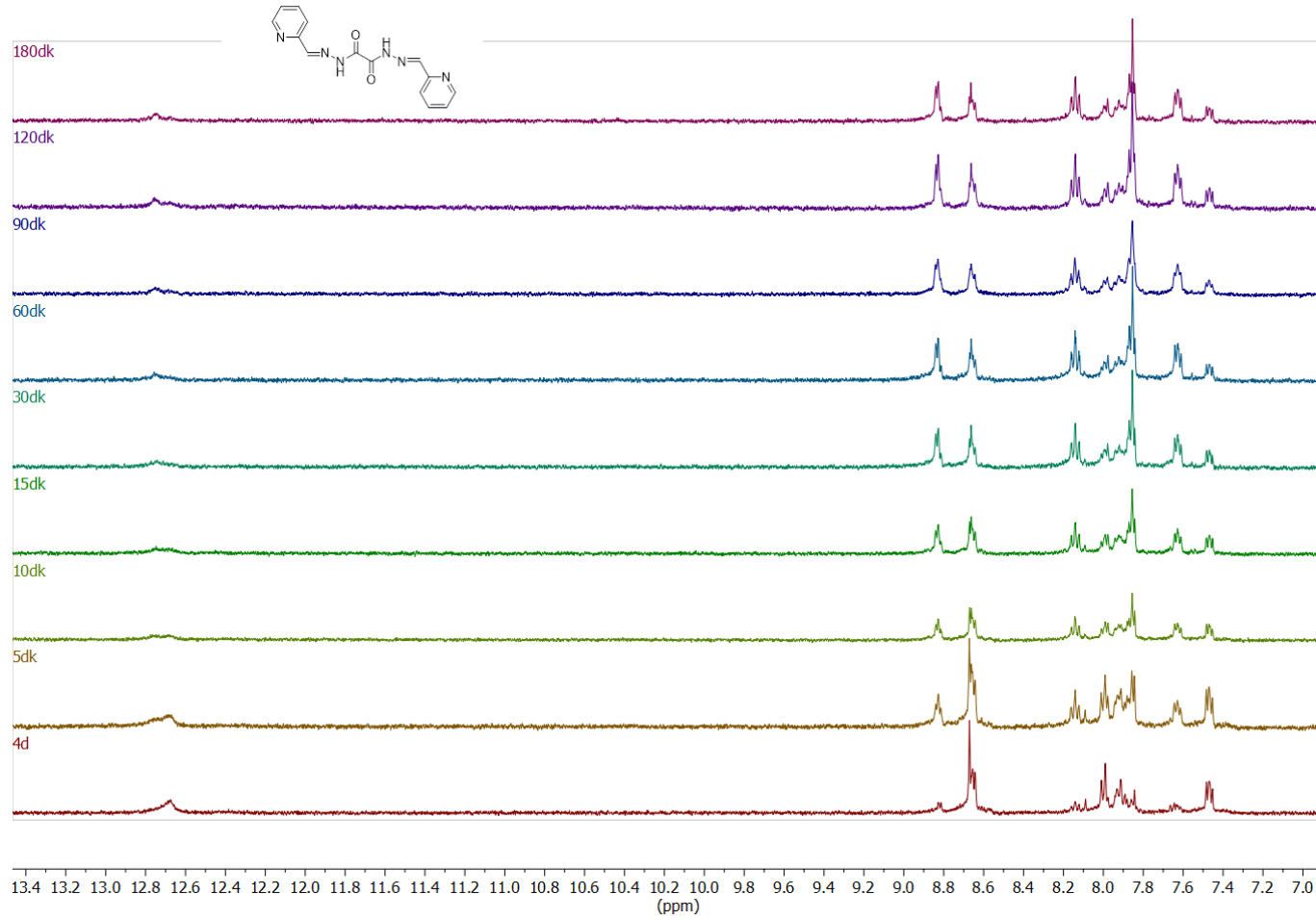


Şekil E27. N'1,N'2-bis(antresen-9-ilmetlen)oksalohidrazit (**4g**) bileşğine ait ¹H-NMR spektrumu



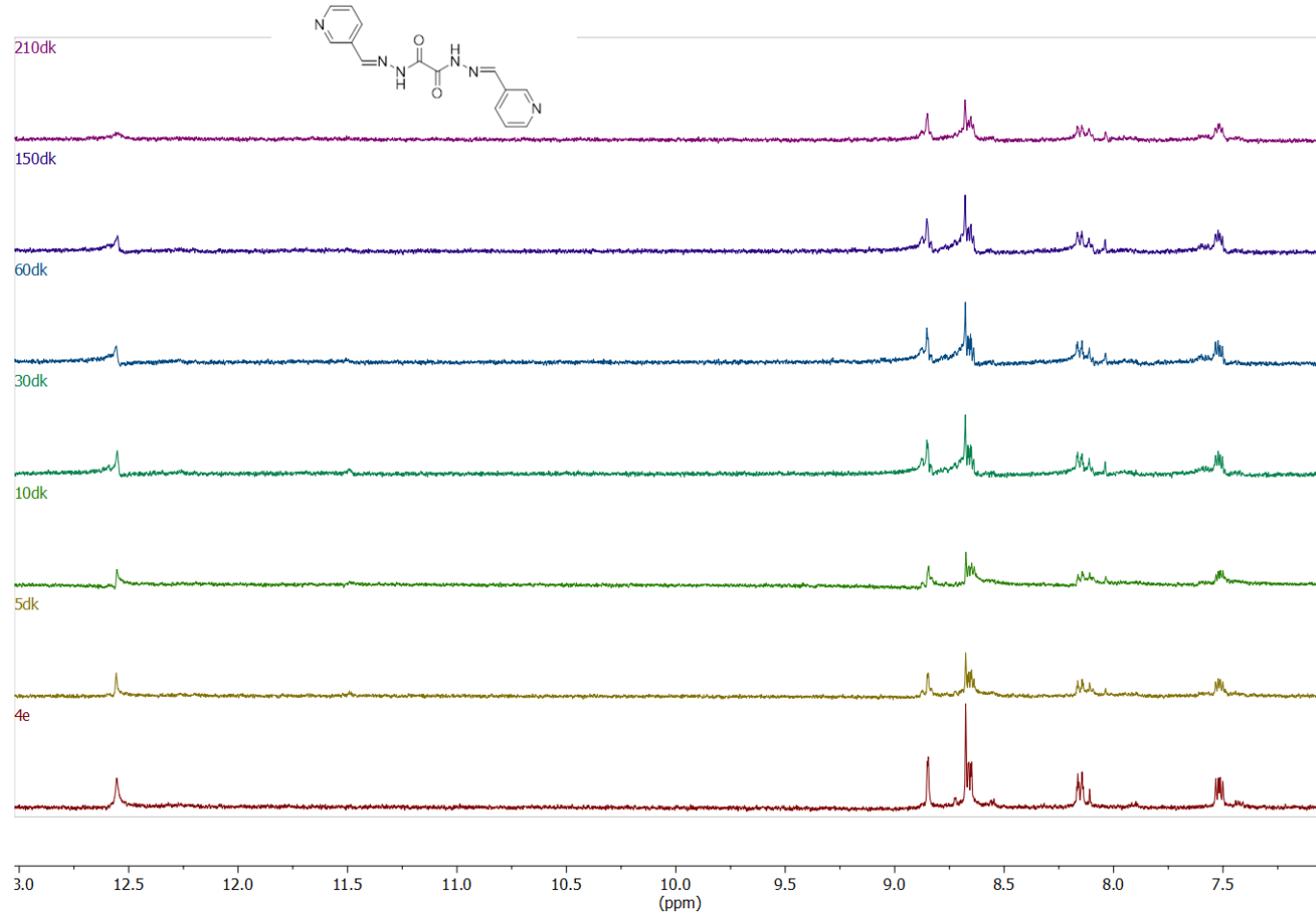
Şekil E28. N'1,N'2-bis(antrasen-9-ilmetilen)oksalohidrazit (**4g**) bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu

EK 9 - 4a Bileşiğine ait ¹H-NMR Çalışması



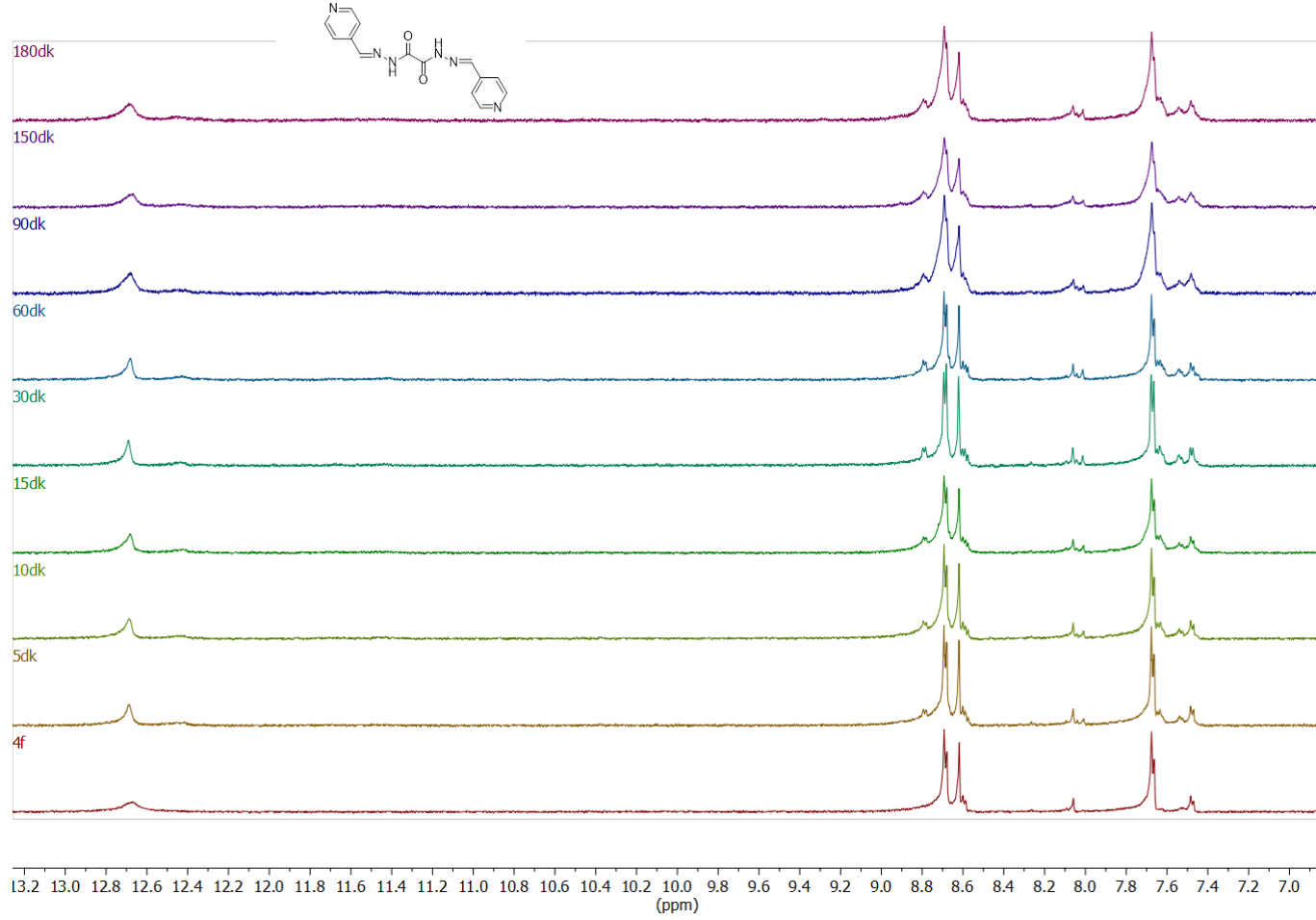
Şekil E29. UV ışığına (300-400 nm) maruz bırakılan bileşik **4a** için farklı sürelerde elde edilen ¹H-NMR spektrumu

EK 10 - 4b Bileşğine ait ¹H-NMR Çalışması



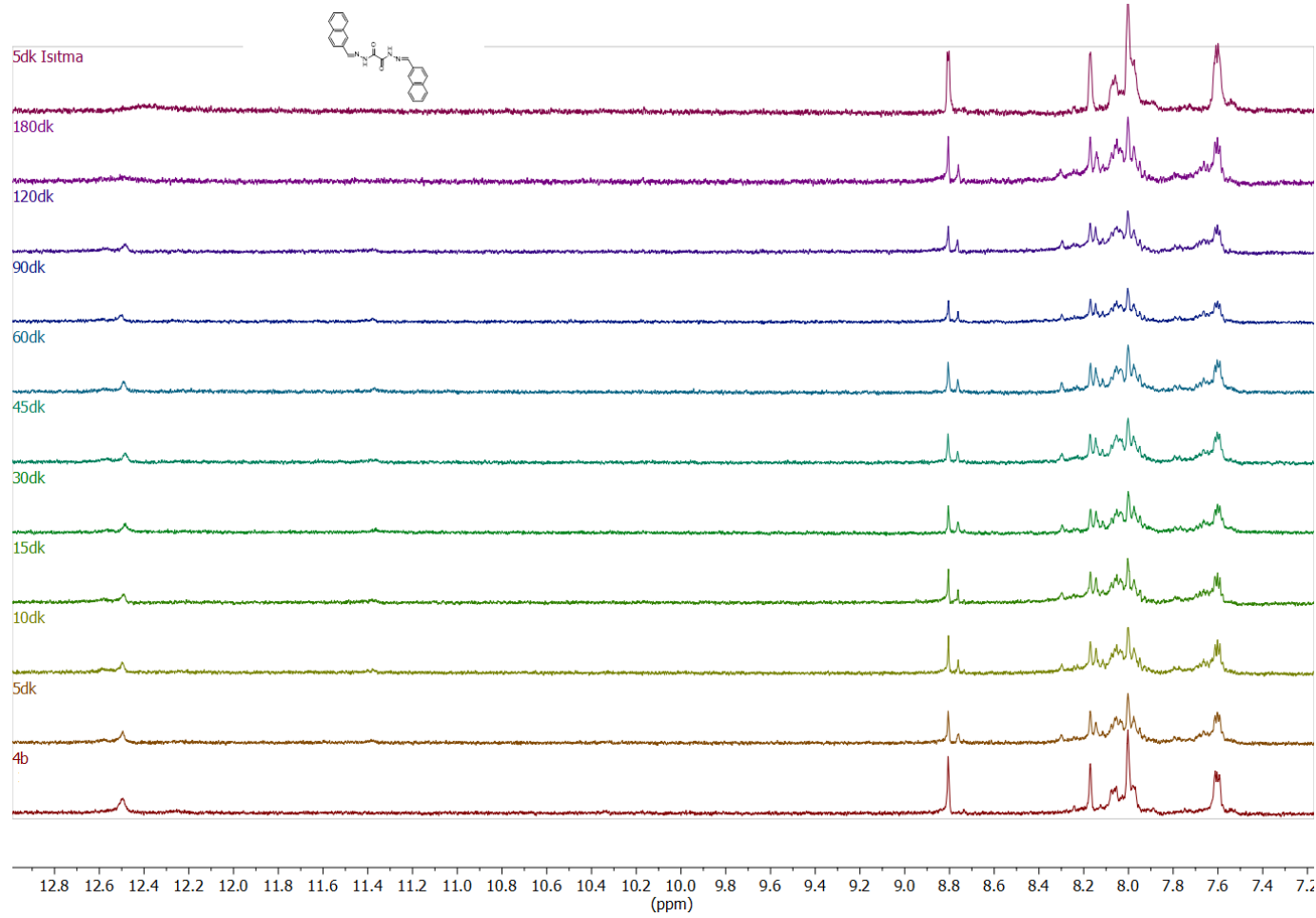
Şekil E30. UV ışığına (300-400 nm) maruz bırakılan bileşik **4b** için farklı sürelerde elde edilen ¹H-NMR spektrumu

EK 11 - 4c Bileşğine ait ¹H-NMR Çalışması



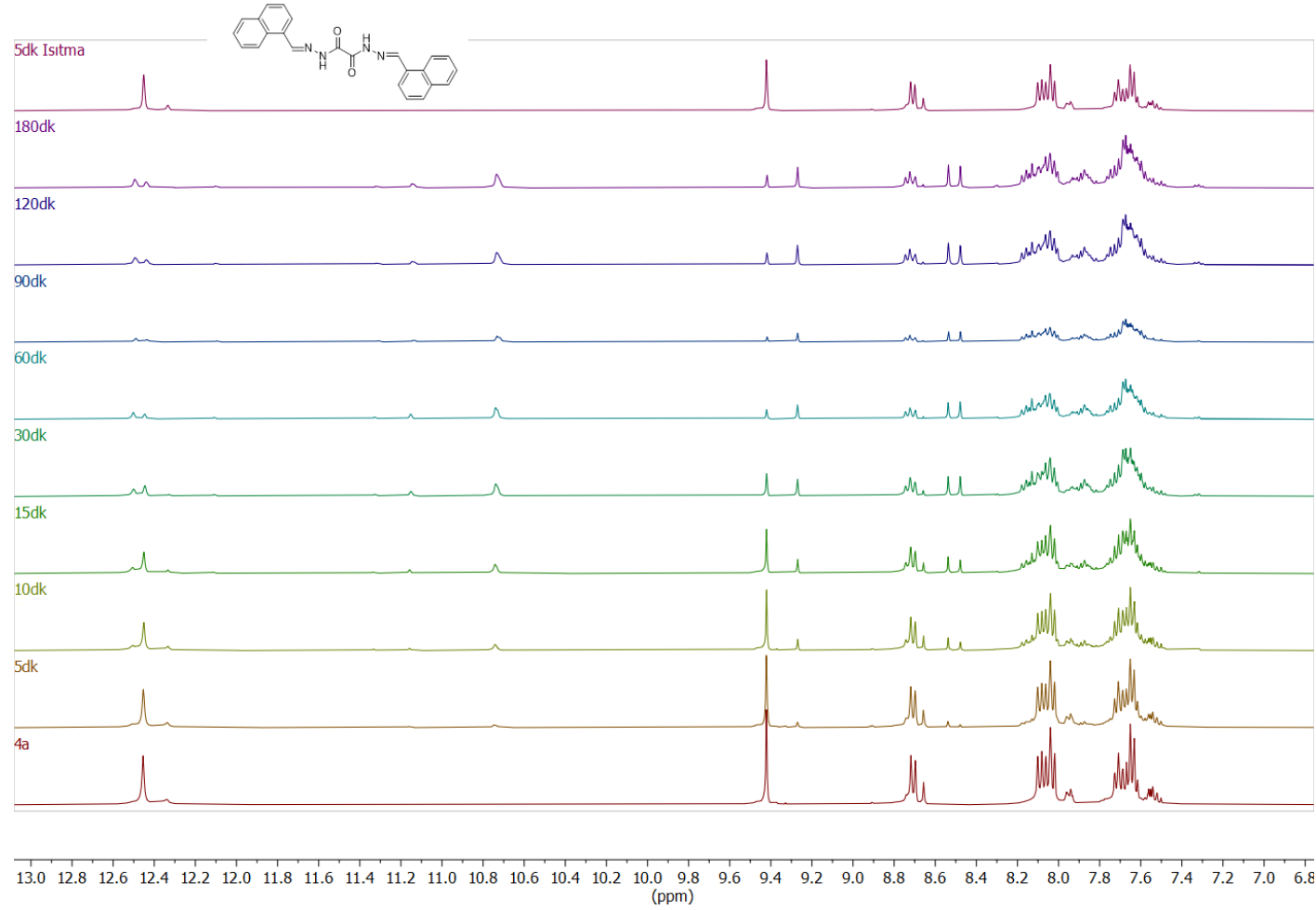
Şekil E31. UV ışığına (300-400 nm) maruz bırakılan bileşik **4c** için farklı sürelerde elde edilen ¹H-NMR spektrumu

EK 12 - 4d Bileşiğine ait ¹H-NMR Çalışması



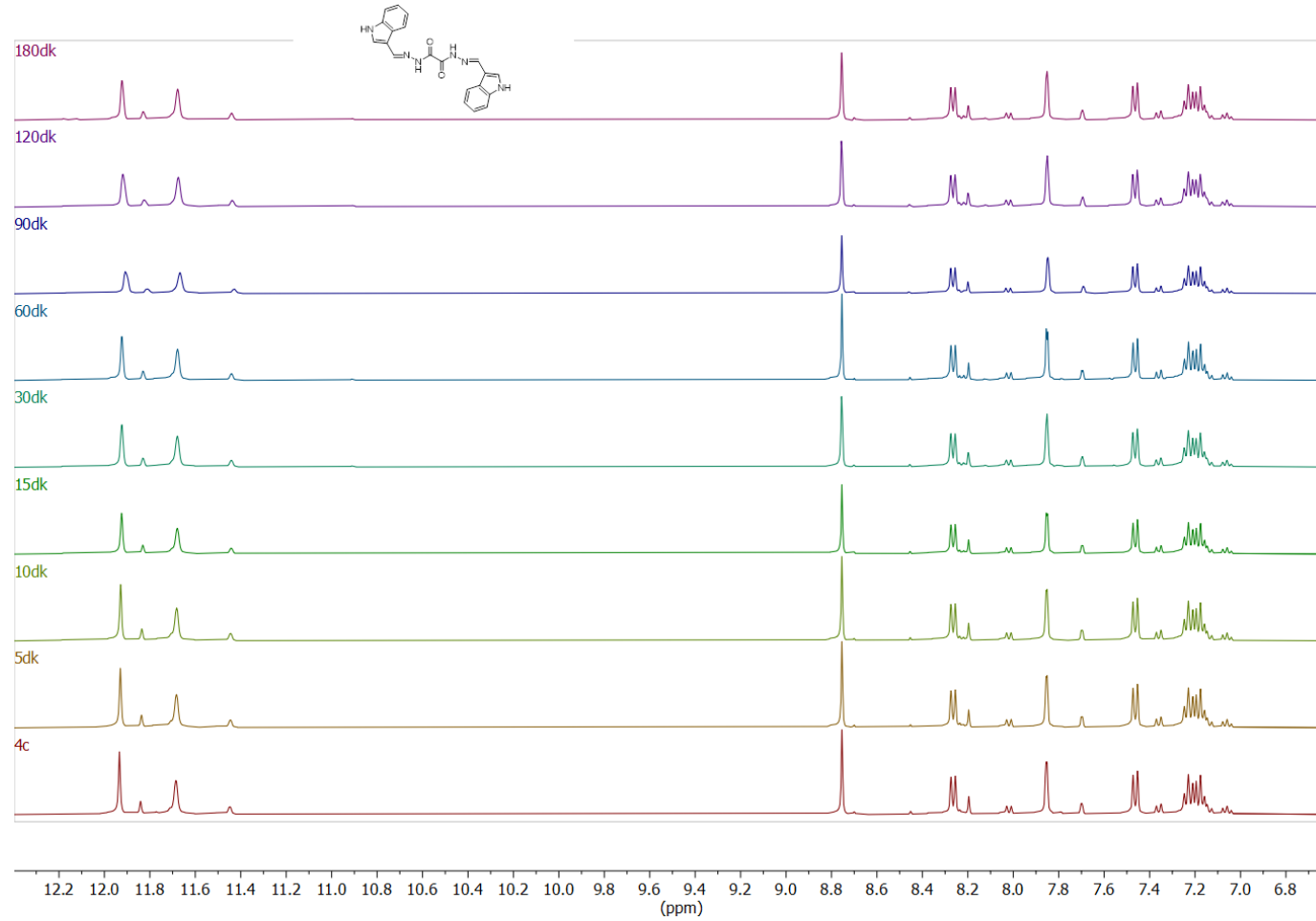
Şekil E32. UV ışığına (300-400 nm) maruz bırakılan bileşik **4d** için farklı sürelerde elde edilen ¹H-NMR spektrumu

EK 13 - 4e Bileşğine ait ¹H-NMR Çalışması



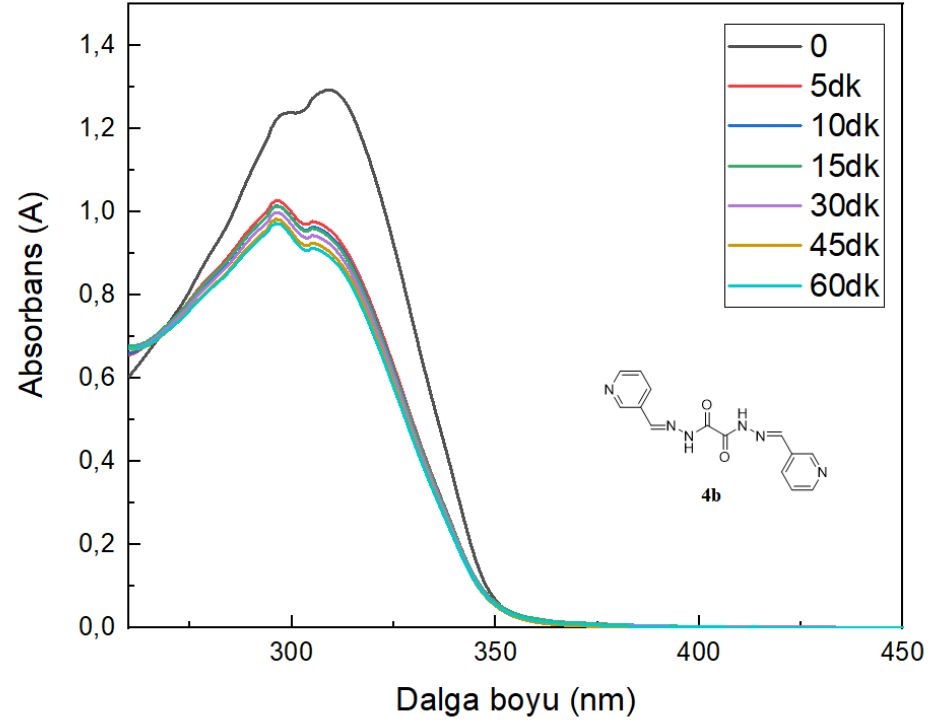
Şekil E33. UV ışığına (300-400 nm) maruz bırakılan bileşik **4e** için farklı sürelerde elde edilen ¹H-NMR spektrumu

EK 14 - 4f Bileşğine ait ¹H-NMR Çalışması



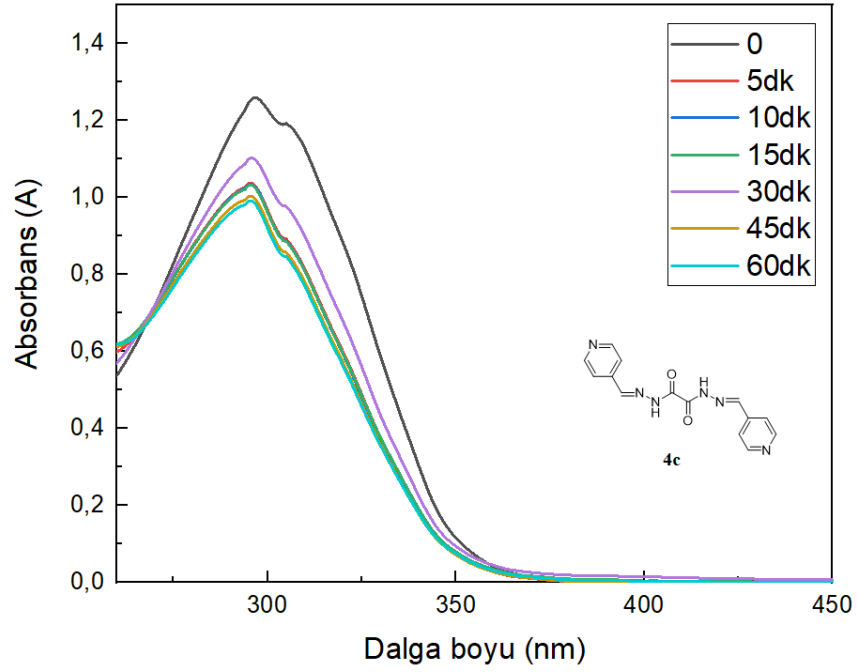
Şekil E34. UV ışığına (300-400 nm) maruz bırakılan bileşik 4f için farklı sürelerde elde edilen ¹H-NMR spektrumu

EK 15 - 4b Bileşğine ait UV Çalışması



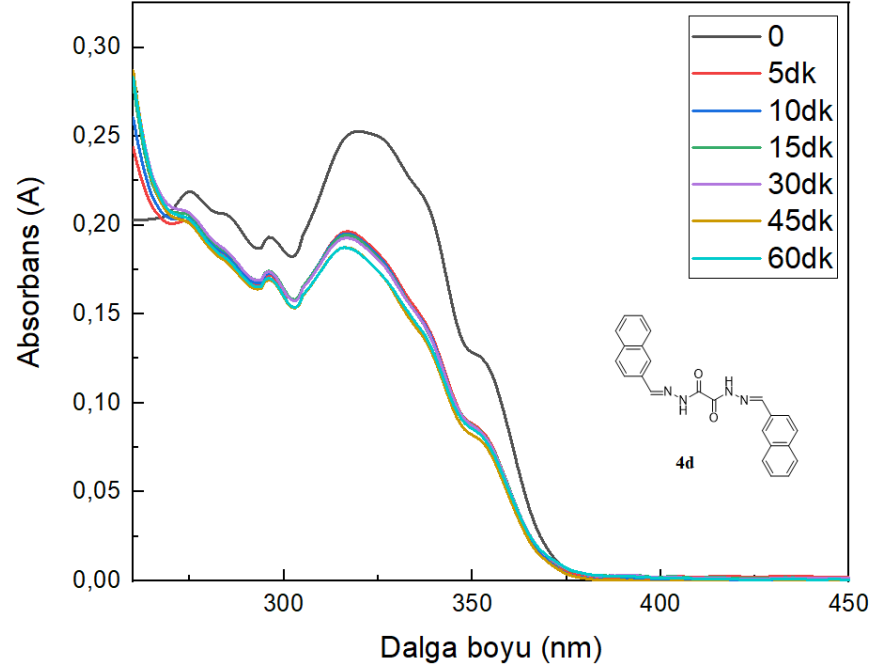
Şekil E35. UV ışığına (300-400 nm) maruz bırakılan bileşik **4b** için farklı sürelerde elde edilen UV spektrumu.

EK 16 - 4c Bileşğine ait UV Çalışması



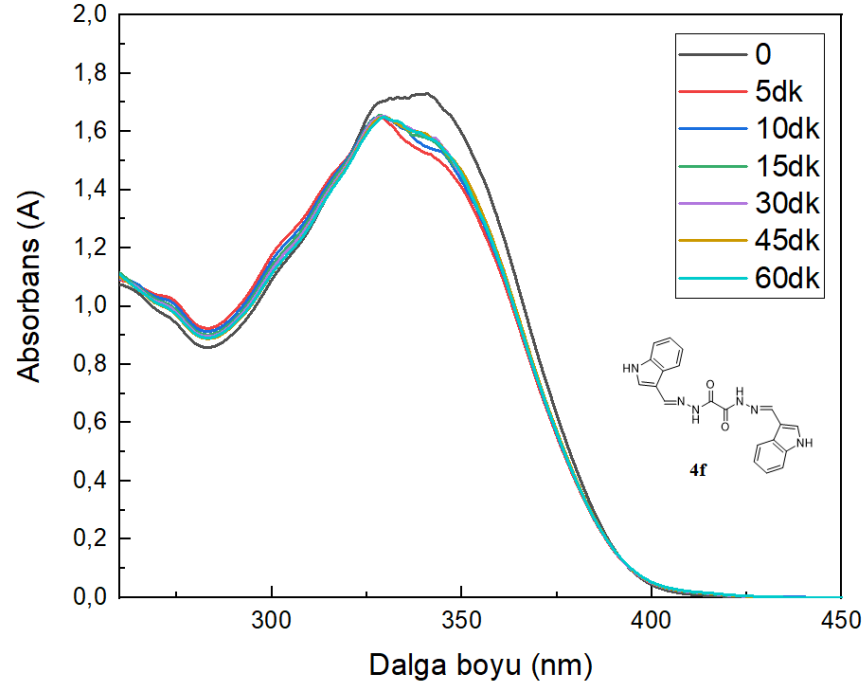
Şekil E36. UV ışığına (300-400 nm) maruz bırakılan bileşik **4c** için farklı sürelerde elde edilen UV spektrumu.

EK 17 - 4d Bileşğine ait UV Çalışması



Şekil E37. UV ışığına (300-400 nm) maruz bırakılan bileşik **4d** için farklı sürelerde elde edilen UV spektrumu.

EK 18 - 4f Bileşğine ait UV Çalışması



Şekil E38. UV ışığına (300-400 nm) maruz bırakılan bileşik **4f** için farklı sürelerde elde edilen UV spektrumu.