

## 1, 10 – Fenantrolin Mono Hidrat'ın Elektrokimyasal Modifikasyonu ve Karakterizasyonu

Yasemin ÖZTEKİN<sup>\*</sup>, Zafer YAZICIGİL

Selçuk Üniversitesi Fen–Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü KONYA

**Özet:** Bu çalışmada, 1, 10–Fenantrolin Mono Hidrat'ın (F) sulu ve susuz ortamda Camı Karbon elektrot (GC) yüzeyinde elektrokimyasal davranışları dönüşümlü voltametri tekniği ile incelenmiştir. Sulu ortam çalışmalarında farklı pH'larda Britton Robinson (BR) tampon çözeltisi kullanılırken, susuz ortam çalışmalarında asetonitrilde (ACN) 0,1 M olacak şekilde hazırlanmış tetrabutylamonyum tetrafloroborat (TBATFB) çözeltisi tercih edilmiştir. Yüzey modifikasyon deneyleri +1,2/+2,7 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında, 30 döngülü olarak gerçekleştirilmiştir. Her iki ortamda da elde edilen yüzeylerin dönüşümlü voltametri tekniği ile redoks problemler varlığında elektrokimyasal olarak yüzey karakterizasyonları yapılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Fenantrolin, Dönüşümlü Voltametri, Yüzey Modifikasyonu, Yüzey Karakterizasyonu

## The Electrochemical Modification and Characterization of 1, 10–Phenanthroline Mono Hydrate

**Abstract:** In this study, the electrochemical behavior of 1, 10–Phenanthroline Mono Hydrate on the Glassy Carbon (GC) electrode surface in aqueous and non–aqueous media were determined with cyclic voltammetry. While in the experiments of aqueous media, Britton Robinson (BR) buffer solutions in different pHs were used, in non–aqueous experiments tetrabutylammonium tetrafluoroborat (TBATFB), that was prepared in acetonitril (ACN) as 0,1 M, was chosen. Surface modification experiments were realized in +1,2/+2,7 V potential range at 100 mV/s as 30 cycle. For both of the media, electrochemical characterization was made in the presence of redox probes with cyclic voltammetry.

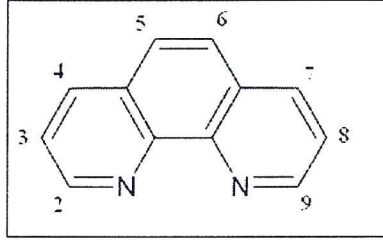
**Key Words:** Phenanthroline, Cyclic Voltammetry, Surface Modification, Surface Characterization

---

<sup>\*</sup> E-mail: yoztekin@gmail.com

## Giriş

Heterohalkalı ligand ve türevleri, biyolojik etkileri nedeniyle oldukça önemli bileşiklerdir. Halka üyesi olarak azot, kükürt ve oksijen gibi atomları içeren heterohalkalı bileşikler hem endüstrinin çeşitli alanlarında hem de tıpta yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. 1, 10–Fenantrolin ve türevleri ligand olarak biyokimya çalışmalarında özellikle metaloenzimlerin inhibisyonlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. 1, 10–Fenantrolin ve türevleri çok dişli ligand özelliği gösterdiğinden, geçiş metallere pek çoğu ile kararlı koordinasyon bileşikleri oluşturmaktadır [1]. Fenantrolin çalışmaları ilk olarak kantitatif analizlerde indirgenme–yükseltgenme titrasyonları için redoks indikatörü olarak davranan metalik kompleksleri oluşturma formunun değerlendirilmesiyle başlamıştır. Fakat daha sonra bu indikatörleri elde etmek üzere farklı potansiyel değerlerinin uygulanması gerektiği açıklanmış ve yapılan çalışmalar sonucunda 0,87–1,33 V potansiyel aralığında 1, 10–Fenantroline bağlı farklı grupların etkisiyle redoks titrasyonlarında kullanılmak üzere pek çok farklı indikatör tespit edilmiştir [2]. Şekil 1.'de Fenantrolin türevlerinin temel birimi olan 1, 10–Fenantrolinin kimyasal yapısı şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1. 1, 10–Fenantrolinin kimyasal yapısı

Ligandları ve kompleksleri; moleküler kataliz, solar enerji dönüşümü, kolorimetrik analizler, moleküler tanıma, tek tabaka sistemler ve nükleik asit problemleri olarak pek çok alanda uygulamalara sahiptir. Teknolojik cihazların gelişimini içeren bu tür moleküler sistemlerle ilişkisine bağlı olarak bu maddelerin yapısını keşfetmek önemlidir. Bu bilgiler ışığında, F'nin GC elektrot yüzeyindeki elektrokimyasal davranışları incelenmiş ve elektrokimyasal karakterizasyonları yapılmıştır.

## Materyal ve Metot

**Kullanılan kimyasal malzemeler:** Çalışmada kullanılan F (Merck, %99,59) ticari olarak temin edilmiştir. Elektrokimyasal olarak incelenecek olan F'nin  $1,0 \times 10^{-3}$  M stok çözeltileri sulu ve susuz olmak üzere farklı ortamlarda hazırlanmıştır. Sulu ortam çalışmalarında destek elektrolit olarak pH=2,00–12,00 aralığında BR tampon çözeltisi kullanılmıştır. Bu tampon çözelti hazırlanırken 2,29 mL saf Asetik asit, 2,69 mL %85'lik Fosforik asit ve 2,472 g Borik asit karıştırılıp su ile litreye tamamlanmış ve ortamın iyonik şiddetinin sabit tutulması amacıyla ortama 0,1 M KCl eklenmiştir. Hazırlanan BR tampon çözeltisi üzerine uygun hacimlerde 0,2 M NaOH ilave edilerek pH ayarlaması yapılmıştır. Susuz ortam çalışmalarında destek elektrolit olarak, 0,1 M TBATFB içeren ACN çözeltisi kullanılmıştır. Ayrıca deneylerde ACN (Sigma–Aldrich, %99,9), İzopropil Alkol (Riedel, %99,9), Sodyum Hidroksit (Merck, pure), Borik Asit (Merck), Fosforik Asit (Merck, %85,0), Asetik Asit (Riedel, %100,0), Potasyum Klorür (Riedel), Potasyum Ferrisiyanür (Merck,  $\geq$  %99,0), Ferrosen (Aldrich, %98,0), TB ATFB (Aldrich),  $\text{AgNO}_3$  (Merck, extra pure), pH=4, 7 ve 10 olan tampon çözeltiler (WTW) kullanılmıştır.

Çalışmalarda kimyasal maddeler kullanılırken aşağıdaki hususlara dikkat edilmiştir:

1. Asetonitril ve izopropil alkol çözücüleri her ne amaçla kullanılacak olursa olsun 3 hafta aktif kömürde bekletilmiş ve daha sonra mavi bantlı süzgeç kâğıdından süzülerek kullanılmıştır.

2. Ferrosen susuz ortam redoks probu olmasından dolayı elektrokimyasal yüzey analizlerinde kullanmak üzere 1 mM olacak şekilde 0,1 M TBATFB desteğinde çözülerek hazırlanmıştır.
3. Potasyum ferrisiyanür sulu ortam redoks probu olmasından dolayı elektrokimyasal yüzey analizlerinde kullanmak üzere 1mM olacak şekilde pH=2 olan BR tamponunda çözülerek hazırlanmıştır.

**Kullanılan cihaz ve malzemeler:** Çalışmada elektrokimyasal teknikler için Gamry Reference Series G 750 potansiyostat/galvonostat/ZRA cihazı Gamry Framework ve Echem Analyst yazılımları eşliğinde kullanılmıştır. Çalışmalarda kullanılan hücre sistemi; çalışma, referans ve karşıt elektrodu bünyesinde bulunduran üç elektrotlu Bioanalytical System (BAS) C3 hücre sistemidir. BAS Model MF-2012 GC çalışma elektrodu, platin tel (Pt) yardımcı elektrot, sulu ortamlarda Ag/AgCl (BAS model MF 2052) ve susuz ortamlarda ise içerisinde ACN'de 0,010 M AgNO<sub>3</sub> ve 0,1 M TBATFB olacak şekilde hazırlanmış dolgu çözeltisiyle doldurulmuş Ag/Ag<sup>+</sup> elektrotları (BAS model MF 2062) referans elektrot olarak kullanılmıştır.

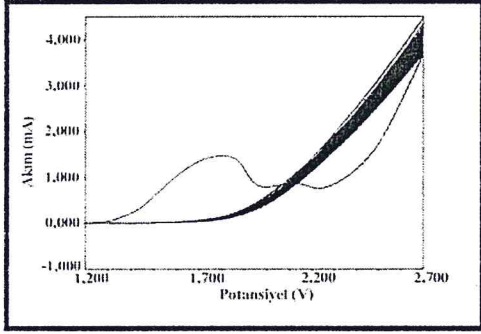
**Çalışma elektrodunun temizlenmesi:** Elektrokimyasal modifikasyon işlemine başlamadan önce kullanılacak olan çalışma elektrodunun temizlenmesi sonuçların doğru ve güvenilir çıkması açısından önemlidir. GC elektrot, önce 2400 sonra 4000'lik Buehler zımpara kâğıtları kullanılarak saat yönü ve saat yönünün tersi yönde, eşit sayıda dairesel hareketlerle temizlenmiştir. Elektrot saf su ile yıkandıktan sonra, Baikowski marka sırasıyla 1,0; 0,3 ve 0,05 µm boyutlarına sahip süspansiyon şeklindeki alümina tozları ile eşit sayıda dairesel hareketlerle temizlenmiştir. Burada farklı boyuttaki tozların karışmaması önemlidir. En son 0,05 µm boyutuna sahip alümina tozu ile temizlendikten sonra önce saf suda sonra asetonitril:izopropil alkol (1:1) ortamında 10 dakika sonikasyon işlemine tabi tutulmuştur. Yüzeyde kalması olası diğer safsızlıklar yüksek basınçlı argon gazı kullanılarak uzaklaştırılmıştır. Yüzeyi temizlenmiş ve parlatılmış olan elektrot, elektroanalitik deneyler için hazır hale getirilmiştir.

**DeneySEL metot:** Bu çalışmada; temiz GC elektrot yüzeyi 1 mM F ile referans elektrot olarak sulu ortamda Ag/AgCl, susuz ortamda Ag/Ag<sup>+</sup>, karşıt elektrot olarak Pt tel varlığında, +1,2/+2,7 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında 30 döngü ile modifiye edilmiş ve elde edilen GC yüzeyi modifiye yüzey (F-GC) olarak tanımlanmış, modifiye yüzeylerin CV tekniği ile elektrokimyasal karakterizasyonları yapılmış ve yalın GC yüzeyin karakterizasyon sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Bu amaçla; redoks prob olarak susuz ortamda Ferrosen (ACN'de 1 mM; -0,2/+0,4 V; 100 mV/s) ve sulu ortamda HCF (III) (pH=2 BR tampon çözeltisinde 1 mM; +0,6/0 V; 100 mV/s) kullanılmıştır. Aynı zamanda TBATFB (ACN'de 0,1 M; +1,2/+2,7 V; 100 mV/s) ile yüzeylerin tek döngülü CV voltamogramı alınmıştır.

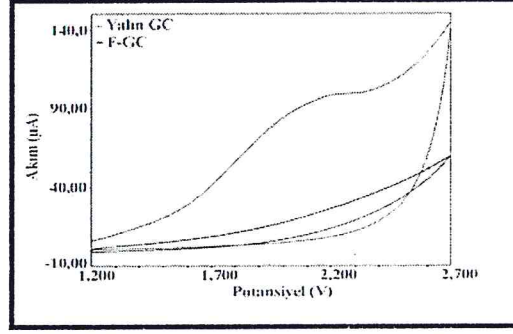
## Sonuç ve Tartışma

Temel anlamda iki basamakta gerçekleştirilen bu çalışmanın birinci basamağını oluşturan modifikasyon deneylerinde uygun çözücüü belirlemek amacıyla sulu ortamda 3 farklı pH değerinde ve 0,1 M TBATFB içeren ACN ortamında denemeler yapılmıştır. Bunun yanı sıra; farklı potansiyel aralıklarında, tarama hızlarında, konsantrasyonlarda denemeler yapılmış, konsantrasyon olarak 1 mM çözelti, potansiyel aralığı olarak +1,2/+2,7 V, tarama hızı olarak 100 mV/s ve 30 döngü F için optimum şartlar olarak tespit edilmiştir. Her ne kadar bu konu ile ilgili sulu ortam çalışmaları mevcut olsa da bu çalışmada elde edilen sonuçlar sulu ortamda çalışmamızın çok uygun olmadığını göstermiştir. F ile yapılan denemeler sonucunda elde edilen modifikasyon voltamogramları ve elektrokimyasal karakterizasyon karşılaştırmaları Şekil 2 – 16 'da verilmiştir.

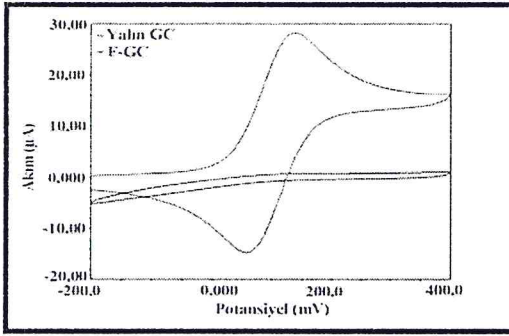
pH=2 BR ortamında elde edilen F'nin voltamogramları



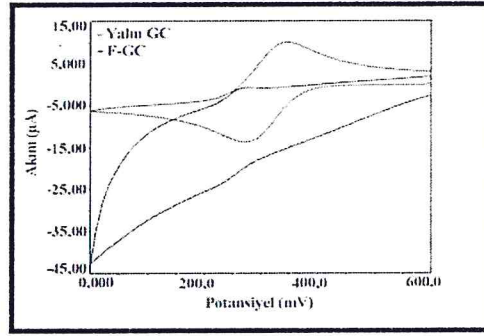
Şekil 2. F'nin pH=2 BR ortamında GC elektrot yüzeyindeki 100 mV/s tarama hızında 30 döngümlü voltamogramı



Şekil 3. GC'nin ve pH=2 BR ortamında elde edilen F-GC'nin yüzey voltamogramı

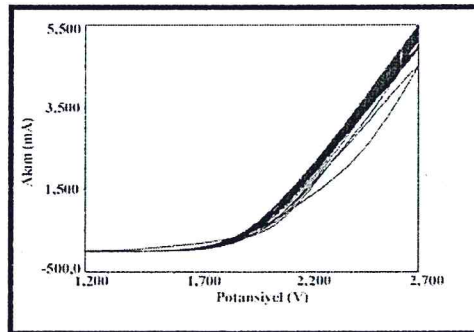


Şekil 4. GC'nin ve pH=2 BR ortamında elde edilen F-GC'nin Ferrosen ile yüzey testi



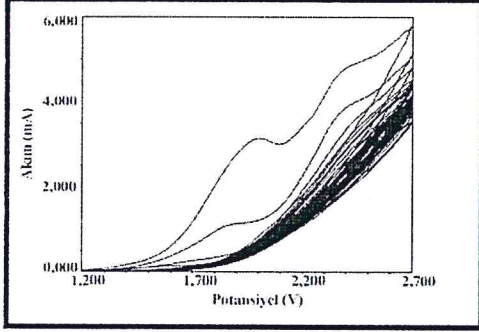
Şekil 5. GC'nin ve pH=2 BR ortamında elde edilen F-GC'nin HCF (III) ile yüzey testi

pH=7 BR ortamında elde edilen F'nin voltamogramı

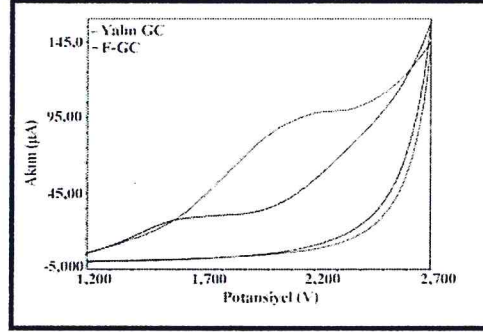


Şekil 6. F'nin pH=7 BR ortamında GC elektrot yüzeyindeki 100 mV/s tarama hızında 30 döngümlü voltamogramı

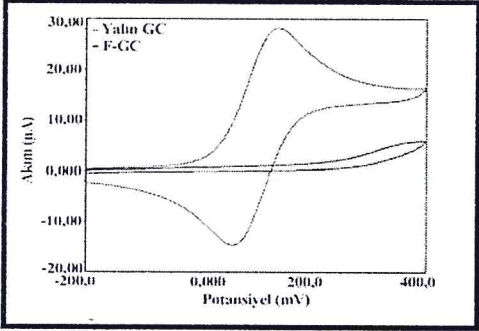
pH=12 BR ortamında elde edilen F'nin voltamogramları



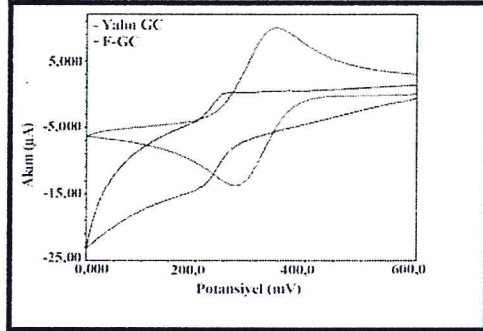
Şekil 7. F'nin pH=12 BR ortamında GC elektrot yüzeyindeki 100 mV/s tarama hızında 30 döngü voltamogramı



Şekil 8. GC'nin ve pH=12 BR ortamında elde edilen F-GC'nin yüzey voltamogramı

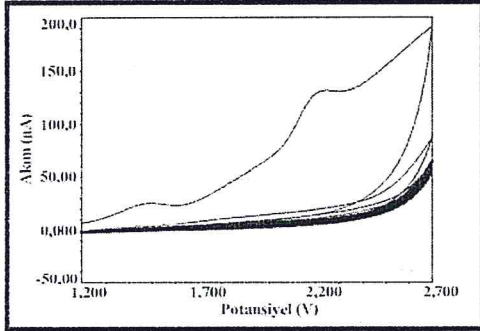


Şekil 9. GC'nin ve pH=12 BR ortamında elde edilen F-GC'nin Ferrosen ile yüzey testi

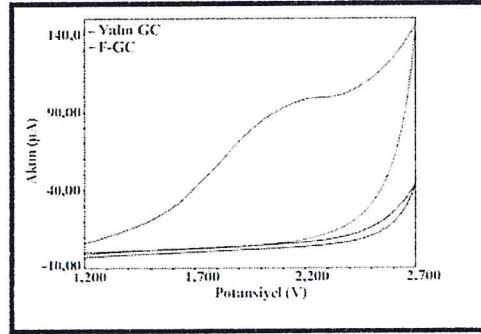


Şekil 10. GC'nin ve pH=12 BR ortamında elde edilen F-GC'nin HCF (III) ile yüzey testi

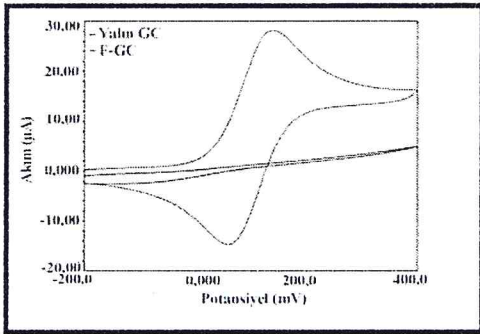
### ACN ortamında elde edilen F'nin voltamogramları



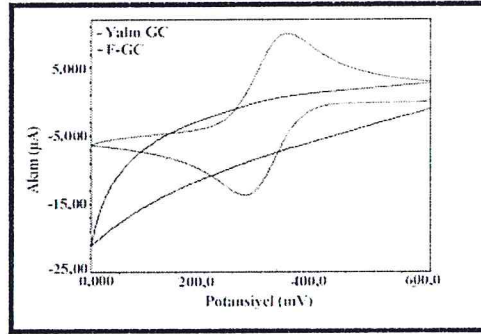
Şekil 11. F'nin ACN ortamında GC elektrot yüzeyindeki 100 mV/s tarama hızında 30 döngülü voltamogramı



Şekil 12. GC'nin ve ACN ortamında elde edilen F-GC'nin yüzey voltamogramı



Şekil 13. GC'nin ve ACN ortamında elde edilen F-GC'nin Ferrosen ile yüzey testi



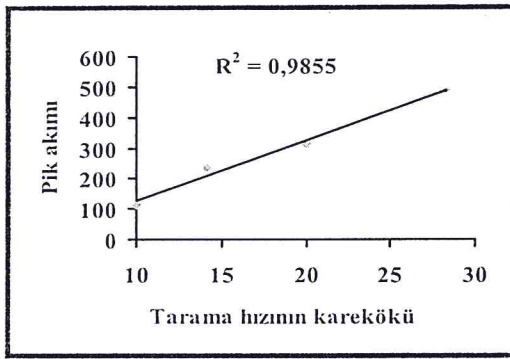
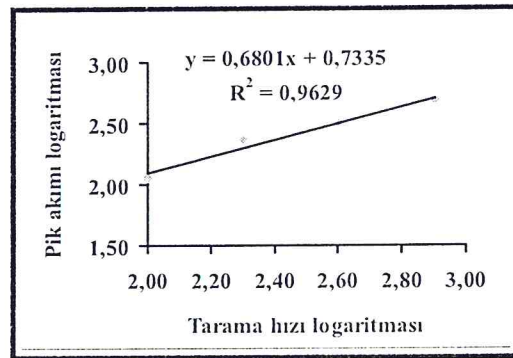
Şekil 14. GC'nin ve ACN ortamında elde edilen F-GC'nin HCF (III) ile yüzey testi

Şekil 2., 6., 7. ve 11.'de verilen F'nin GC yüzeyindeki modifikasyon voltamogramları incelendiğinde Şekil 11.'de verilen voltamogramın ilk döngüsünde görülen iki pikin ikinci döngüde görülmemesinin nedeni olarak F ile yapılan tarama sonucunda GC yüzeyinde bir film tabakasının oluştuğu ve oluşan bu tabakanın F'nin yükseltgenmesine izin vermemesi olduğu düşünülmüştür. pH=2 (Şekil 2.) ve 12'de (Şekil 7.) bu durum çok net gözlenememiş, pH=7'de (Şekil 6.) ise ilk döngüde bile hiçbir yükseltgenme pikine rastlanmamıştır.

Modifikasyon voltamogramlarındaki pikler ve redoks problemleri ile yapılan deneylerin sonuçlarının yardımı ile çalışmanın ikinci basamağını oluşturan yalın ve modifiye GC yüzeylerinin karakterizasyonları yapılmış ve veriler yalın GC elektrot yüzeyi ile karşılaştırılmıştır. Yalın GC yüzeyi susuz ortamda Ferrosen ve sulu ortamda HCF (III) için elektron transferine izin verirken ACN ortamında elde edilen modifiye elektrot yüzeyi elektron transferine izin vermemiştir. Dolayısıyla F ile yapılan 30 döngülü tarama sonrasında yalın GC yüzeyinden farklı bir yüzey elde edildiği ve moleküllerin GC yüzeyine bağlandığı tespit edilmiştir.

**Tablo 1.** Yalın GC'nin F ile modifikasyonunda tarama hızı ile pik akımları arasındaki ilişki

Tarama Hızı	Pik akımı
100,00	111,38
200,00	235,56
400,00	313,65
800,00	487,31

**Şekil 15.** Yalın GC'nin F ile modifikasyonunda tarama hızı kareköküne karşı pik akımları grafiği**Şekil 16.** Yalın GC'nin F ile modifikasyonunda tarama hızı logaritmasına karşı pik akımları logaritması grafiği

Ayrıca CV tekniği ile farklı tarama hızlarında voltamogramlar alınmış ve bu voltamogramların pik akımları ölçülmüştür. Tarama hızının kareköküne karşılık pik akımı verilerinin grafiğe geçirilmesi ile doğrusal bir eğri elde edilirse transferin difüzyon kontrollü ve sistemin tersinir olduğu, tarama hızının logaritmasına karşılık pik akımı logaritması verilerinin grafiğe geçirilmesi ile elde edilen doğrunun eğimi 0,5 olursa transferin difüzyon kontrollü olduğu bilinmektedir [3]. Bu çalışmadaki verilerin tarama hızının kareköküne karşılık pik akımı olarak grafiğe geçirilmesi ile elde edilen grafikteki  $R^2$  değeri Şekil 15.'de görüldüğü gibi 1'e yakın çıkmıştır. Bu da elde edilen grafiğin lineer olduğunu göstermektedir. Aynı zamanda bu verilerin tarama hızının logaritmasına karşılık pik akımı logaritması olarak grafiğe geçirilmesi ile elde edilen grafikteki eğimin Şekil 16.'da görüldüğü gibi 0,5'den farklı olması ve 1'e yaklaşan bir artış göstermesi transferin sadece difüzyon kontrollü olmadığını aynı zamanda adsorpsiyon kontrollü olduğunu ortaya çıkarmıştır.

Bugüne kadar yapılmış çalışmalar arasında sulu ortamın tercih edilmesi, Fenantrolin türevlerinin ligand olarak değil metal kompleksleri şeklinde çalışılmış olması ve polimerizasyon iddiaları yaptığımız çalışmanın bu alanda ilk olmasını sağlamıştır [2, 4, 5]. Bu çalışma; F'nin elektrokimyasal çalışmalarının susuz ortamda olması, polimerizasyon değil modifikasyonun gerçekleşmesi ve elde edilen yüzeyin yalın GC yüzeyinden farklı özellikler sergilemesinden dolayı alanında yeni çalışmalara ışık tutabilecek bir çalışma niteliğindedir [6].

#### Teşekkür

Bu çalışma; Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğünce 06101018 numaralı Doktora Tez Projesi ile desteklenmiştir.

### Kaynaklar

1. Chao, H., Ye, B.H., Zhang, Q.L. and Ji, L.N., **A Luminescent pH Sensor Based on a Diruthenium(II) Complex: 'off-on-off' Switching Via The Protonation/Deprotonation of an Imidazole-Containing Ligand**, Inorg Chem Commun, 2 338–340 (1999).
2. Ramírez-Silva M. T., Gómez-Hernández, M., Pacheco-Hernández, M. de L., Rojas-Hernández, A., Galicia, L., **Spectroscopy Study of 5-Amino-1, 10-Phenanthroline**, Spectrochim Acta A, 60, 781–789 (2004).
3. Gökmeşe, F., **Bazı Naftaldimin ve Salisilaldiminlerin Çeşitli Voltametrik Tekniklerle Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi**, Ankara Üniversitesi, FBE, Doktora Tezi, Ankara (2004).
4. Lozano-Camargo, M. L., Rojas-Hernández, A., Gómez-Hernández, M., Pacheco-Hernández, M. de L., Galicia, L., Ramírez-Silva M. T., **UV-Visible Spectroscopic and Electrochemical Study of The Complex Formation Between Fe (II) and 5-Amino-1, 10-Phenanthroline (5-Aphen) in Aqueous Solution**, Talanta, 72, 1458–1468 (2007).
5. Chen, S.– M., **Electropolymerization of Iron Phenanthrolines and Voltammetric Response for pH and Application on Electrocatalytic Sulfide Oxidation**, J Electroanal Chem, 401, 147–154 (1996).
6. Öztekin, Y., **Camsı Karbon Elektrot Yüzeyine Çeşitli Fenantrolin Türevlerinin Modifikasyonu, Yüzey Karakterizasyonu, Elektrokimyasal ve Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi**, Selçuk Üniversitesi, FBE, Doktora Tezi, Konya (2008).