อรสา อินทร์น้อย : การสังเคราะห์และการศึกษาทางสเปกโทรสโกปี ไฟฟ้าเคมีและการศึกษาเชิงคำนวณของสารประกอบโลหะอินทรีย์เพื่อการผลิตไฮโดรเจน (SYNTHESIS AND SPECTROSCOPIC, ELECTROCHEMICAL, AND COMPUTATIONAL STUDIES OF ORGANOMETALLIC COMPLEXES FOR HYDROGEN PRODUCTION)
อาจารย์ที่ปรึกษา : รองศาสตราจารย์ ดร.เค็นเนท เจ. แฮลเลอร์, 145 หน้า.

ไฮโดรเจนคือพลังงานทางเลือกที่น่าสนใจสำหรับพลังงานสะอาดที่สามารถผลิตได้ในธรรมชาติอย่างมีประสิทธภาพโดยเอนไซม์ไฮโดรจิเนส สารประกอบที่ประกอบด้วยแกนหลัก [2Fe2S] ที่มีโครงสร้างคล้ายกับบริเวณเร่งของเอนไซม์ไฮโดรจิเนสมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีการผลิตไฮโดรเจนจากโปรตรอนและอิเล็กตรอน สารประกอบ [2Fe2S] ที่มีหมู่แทนที่ไธโอเลตที่แตกต่างกัน *anti*-[(μ-methylthiolato)(μ-phenylthiolato)$Fe_2(CO)_6$] (**1**) และ *anti*-[(μ-methylthiolato)(μ-2-thienylthiolato)$Fe_2(CO)_6$] (**2**) ถูกสังเคราะห์จากกรินยาร์ดคลีเวจของ[(μ-S_2)$Fe_2(CO)_6$] ตามด้วยปฏิกิริยาการเติมหมู่เมทิล สารประกอบที่มีหมู่เมทิลในตำแหน่งระนาบ และฟีนิลหรือไธอีนิลในตำแหน่งตั้งฉากถูกแยกเป็นสารผลิตภัณฑ์หลัก ทำการวิเคราะห์ทางโครงสร้างสเปกโทรสโกปี ไฟฟ้าเคมีและการศึกษาเชิงคำนวณโดย DFT

สารประกอบ **1** และ **2** แสดงลักษณะสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดในช่วงการยืดของหมู่คาร์บอนิลที่คล้ายกันแต่สเปกตรัมการดูดกลืนของสาร **1** มีการขยับเคลื่อนไปทางย่านความยาวคลื่นแสงสีแดงเล็กน้อยเทียบกับสเปกตรัมการดูดกลืนของสาร **2** เนื่องจากความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่อะตอมเหล็กทั้งสองของสาร **1** มีมากกว่า ซึ่งทำให้ **1** มีความยาวพันธะ Fe−Fe สั้นกว่าและศักย์รีดักชันเริ่มต้นเป็นลบมากกว่า การศึกษาการเร่งปฏิกิริยาทางไฟฟ้าเคมีของปฏิกิริยารีดักชันโปรตอนของสาร **1** และ **2** โดยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี การรีดักชันเริ่มต้นเกิดขึ้นที่ศักย์ประมาณ −1.4 V ถึง −1.5 V vs. Fc^+/Fc ทำให้เกิดสารที่มีสมบัติในการเร่งปฏิกิริยาการรีดักชันของโปรตรอนจากสารละลายกรดอะซิติก โดยเกิดขึ้นที่ศักย์ประมาณ −1.8 V ซึ่งถือว่าเกิดขึ้นที่ศักย์ไฟฟ้าต่ำเมื่อเทียบกับศักย์รีดักชันของโปรตอนเมื่อเร่งโดยสารประกอบ [μ-(1,2-benzenedithiolato)$Fe_2(CO)_6$] และ [μ-(1,3-propanedithiolato)$Fe_2(CO)_6$] พีคของการเร่งปฏิกิริยานี้หายไปถ้าสารละลายอิ่มตัวด้วยคาร์บอนมอนอกไซด์ซึ่งอาจอธิบายได้ว่าคาร์บอนมอนอกไซด์อาจจะบดบังบริเวณที่โปรตอนเข้าไปจับกับบริเวณเร่ง หรือไปยับยั้งการเกิดสารที่มีสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา การเติมกรดลงในสารละลายทำให้ศักย์รีดักชันเริ่มต้นเคลื่อนไปทางบวก อาจเนื่องจากผลของพันธะไฮโดรเจนหรือโปรตอนไปจับกับโมเลกุลตัวเร่งที่มีผลให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่อะตอมเหล็กลดลง นอกจากนี้ลักษณะการเร่งปฏิกิริยาของ **2** ยังถูกจำกัดและศักย์มีการขยับไปทางลบมากขึ้นเมื่อความเข้มข้นของกรดที่ 50 mM ซึ่งอาจเกิดกระบวนการเร่งด้วยกระบวนการอื่น

ในสารละลายอิ่มตัวด้วยไนโตรเจนที่มีและไม่มีกรดอะซิติก ศักย์ไฟฟ้าของการเร่งปฏิกิริยาที่ −2.2 V แสดงการเคลื่อนไปทางบวกอย่างต่อเนื่องเมื่อมีการสแกนซ้ำที่ไม่มีการขัดขั้วไฟฟ้าระหว่างสแกน ข้ออธิบายหนึ่งที่เป็นไปได้ของการเกิดการเคลื่อนไปทางบวกนี้คือการเคลือบขั้วไฟฟ้าโดยโมเลกุลที่เกิดขึ้นจากการรีดิวซ์

ได้ทำการคำนวณโดยทฤษฎี DFT ของโมเดลแบบรีดักทีฟบางอัน ได้แก่แบบที่มีการหมุนและไม่มีการหมุนของไดแอนไอออนที่มีการแตกตัวเป็นแอนไอออนเดี่ยวเพื่อเสนอกลไกของการเกิดรีดักชัน ค่าศักย์รีดักชันเริ่มต้นที่คำนวณได้ใกล้เคียงกับค่าที่ได้จากการทดลอง อย่างไรก็ตามค่าศักย์ออกซิเดชันที่คำนวณได้ของโมเดลแบบรีดักทีฟแตกต่างอย่างมากจากค่าที่ได้จากการทดลอง

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

สาขาวิชาเคมี ลายมือชื่อนักศึกษา_____

ปีการศึกษา 2555 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา_____

ORRASA IN-NOI : SYNTHESIS AND SPECTROSCOPIC, ELECTROCHEMICAL, AND COMPUTATIONAL STUDIES OF ORGANOMETALLIC COMPLEXES FOR HYDROGEN PRODUCTION THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. KENNETH J. HALLER, Ph.D. 145 PP.

[FeFe]-HYDROGENASE/PROTON REDUCTION/ELECTROCHEMISTRY/ HYDROGEN PRODUCTION/IRON-SULFUR COMPLEX/DFT

Hydrogen is an attractive alternative fuel for clean energy that is efficiently produced in nature by hydrogenase enzymes. Complexes containing the [2Fe2S] core, inspired by the [FeFe]-hydrogenase active site, have potential for electrocatalytic hydrogen production from protons and electrons. The [2Fe2S] complexes with unsymmetrically substituted thiolate ligands, *anti*-[(μ-methylthiolato)(μ-phenylthiolato)$Fe_2(CO)_6$] (**1**) and *anti*-[(μ-methylthiolato)(μ-2-thienylthiolato)$Fe_2(CO)_6$] (**2**) were synthesized by Grignard cleavage of [(μ-S_2)$Fe_2(CO)_6$] followed by methylation. The complexes with methyl groups in equatorial positions and phenyl or thienyl groups in axial positions were isolated as the major products. Structural analysis, spectroscopy, electrochemistry, and density functional theory (DFT) calculations were performed.

Complexes **1** and **2** show similar infrared absorption spectra in carbonyl stretching region with **1** slightly red shifted compared to **2**, presumably because of more electron richness on its diiron center of **1** which is also provides a shorter Fe–Fe bond and slightly more negative in initial reduction potential for **1**. Electrocatalyzed proton reductions of **1** and **2** were examined by cyclic voltammetry. The initial reduction occurs at −1.4 to −1.5 V vs. Fc^+/Fc and generates the reactive catalysts which then catalyze proton reduction from acetic acid solutions at about –1.8 V; at a relatively low potential compared to

[μ-(1,2-benzenedithiolato)$Fe_2(CO)_6$] and [μ-(1,3-propanedithiolato)$Fe_2(CO)_6$] as catalysts. The catalytic peaks completely disappear in saturated CO solutions, suggesting that CO may block the protonation site on the reactive species or inhibit generation of the catalytically active species. Adding acid to the solution shifts the initial reduction in a positive direction suggesting a hydrogen bond effect or protonation of catalyst molecules which can reduce electron density on the iron center. In addition, the catalytic behavior of **2** is limited when adding more acetic acid up to 50 mM suggesting other processes may proceed. Under N_2 saturated solution with and without acetic acid, catalytic potential at around –2.2 V clearly shows a progressively positive shift with repeat scan without polished electrode between each scan. One possible explanation of this positive shift is electrode coating by reduced species.

DFT calculations of some reductive models including rotated form of dianions and unrotated form of dianions with dissociation to monomer anions, have been attempted to proposed reduction mechanism. The calculated initial reduction potential close to the experimental value is obtained. However, the calculated oxidation potential of these reductive models is quite far from the experimental value.

School of Chemistry Student's Signature _____

Academic Year 2012 Advisor's Signature _____