10

ปฏิกริยาแลกเปลี่ยนไอโซโทปของสารประกอบทรานส์–ไดคลอโรบิสเอทธิลีนไดแอมมีน โรเดียม (III) คลอไรด์ในน้ำ

นางสาว แน่งน้อย อัชแมนมิตร

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

แผนกวิชาเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณมหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2516

001312

I15995744

ISOTOPIC EXCHANGE REACTION OF TRANS-DICHLOROBISETHYLENEDIAMMINE RHODIUM(III) CHLORIDE IN AQUEOUS SOLUTION

MISS NAENGNOI ACHAMANMIT

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science

Department of Chemistry

Graduate School

Chulalongkorn University

1973.

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณมหาวิทยาลัย อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญามหาบัณฑิต

..... คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

คณะกรรมการตรวจวิทยานิพนธ์ ..... ประธานกรรมการ

..... กรรมการ

..... กรรมการ

อาจารย์ผู้ควบคุมการวิจัย อาจารย์รศนา อัชชะกิจ

หัวข้อวิทยานิพนธ์ ปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนไอโซโทปของสารประกอบทรานส์–ไดคลอโรบิส เอทธิลีนไดแอมมีนโรเดียม (III) คลอไรด์ในน้ำ

ชื่อ นางสาวแน่งน้อย อัชแมนมิตร แผนกวิชาเคมี

ปีการศึกษา 2516

บทคัดย่อ

การวิจัยเพื่อศึกษาจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไอโซโทปคลอไรด์ ภายในขอบเขตการประสานของสารประกอบทรานส์–ไดคลอโรบิสเอทธิลีนไดแอมมีนโรเดียม (III) คลอไรด์ในน้ำนั้น ได้ทำการทดลองที่อุณหภูมิต่างกัน โดยเปลี่ยนความเข้มข้นของอิออนคลอไรด์ (กรดไฮโดรคลอริก) ตั้งแต่ 0.01 ถึง 0.05 โมลต่อลิตร แต่รักษาความเข้มข้นของสารประกอบและ HCl^{36} ที่ 0.005 โมลต่อลิตร ตลอดการทดลอง ค่าเกณฑ์ของปฏิกิริยาเนื่องจากคลอไรด์ซึ่งได้จากการคำนวณและกราฟมีค่าประมาณ 1.316 ปฏิกิริยาดังกล่าวมีพลังงานกระตุ้นเป็น 24.96 กิโลแคลอรี่ต่อโมล ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่เฉพาะของอัตราการเกิดปฏิกิริยากับความเข้มข้นรวมของอิออนคลอไรด์ เกิดขึ้นในทำนองเดียวกับปฏิกิริยาที่มีกลไกแบบ S_N1 I.P.

Thesis Title Isotopic Exchange Reaction of trans-Dichlorobisethylene-diamminerhodium (III) chloride in Aqueous Solution.

Name Miss Naengnoi Achamanmit Department Chemistry

Academic Year 1973

ABSTRACT

The kinetic study of isotopic exchange reaction of chloride ligands in aqueous solution of trans-Dichlorobisethylenediammine-rhodium (III) chloride was carried out over a range of temperatures by varying the chloride ion concentration from 0.01 to 0.05 mol.dm^{-3} while keeping the concentrations of the compound and HCl^{36} constant at 0.005 mol.dm.$^{-3}$ The order of this reaction obtained from graph and calculation was about 1.316 with respect to chloride ion concentration, and the calculated activation energy was 24.96 k.cal per mole. The relationship between the specific rate constant and the total chloride ion concentration appeared to follow the S_N1 I.P. mechanism.

กิตติกรรมประกาศ

ผู้เขียนขอกราบขอบพระคุณ Mr. E.R. Gardnerที่กรุณาวางแนวการวิจัย ให้คำแนะนำ ชี้แจง และให้ความช่วยเหลือด้วยดี ตลอดช่วงเวลาที่ท่านประจำอยู่ ณ แผนกเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณมหาวิทยาลัย ในขณะเดียวกันผู้เขียนมีความระลึกถึงด้วยความขอบพระคุณเป็นอย่างยิ่ง ในความกรุณาของ อาจารย์รศนา อัชชะกิจ ที่ช่วยตรวจแก้วิทยานิพนธ์ ให้คำปรึกษา แนะนำ อันก่อให้เกิดปัญญาและยังประโยชน์แก่การวิจัยนี้ได้มาก สำหรับการแปลความหมายของศัพท์เทคนิคเป็นภาษาไทยนั้น ได้รับคำแนะนำเป็นอย่างดีจากอาจารย์พีรวรรณ พันธุมนาวิน ซึ่งผู้เขียนขอกราบขอบพระคุณไว้ด้วย สถาบันซึ่งมีความสำคัญและควรได้รับความขอบคุณเป็นอย่างมากคือ โครงการพัฒนามหาวิทยาลัย สภาการศึกษาแห่งชาติ เพราะผู้เขียนได้รับทุนการศึกษาขั้นปริญญามหาบัณฑิตจากสถาบันแห่งนี้

การวิจัยเรื่องนี้และวิทยานิพนธ์ฉบับนี้จะสำเร็จลุล่วงไปด้วยดีไม่ได้เลย หากไม่ได้รับความกรุณาจากคณาจารย์ในแผนกเคมี และความช่วยเหลือร่วมมือจากเพื่อนทุกคน ผู้เขียนขอกราบขอบพระคุณ และขอบคุณไว้ ณ ที่นี้ด้วย

สารบาญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ง
กิตติกรรมประกาศ	จ
รายการตารางประกอบ	ฉ
รายการภาพประกอบ	ช
บทที่	
1 บทนำ	1
1.1 สารประกอบโคออร์ดิเนชัน	1
1.1.1 ปฏิกิริยาเคมีของสารประกอบโคออร์ดิเนชัน	3
1.2 จลนศาสตร์	7
1.2.1 การศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยา	7
1.2.1.1 การหาค่าคงที่เฉพาะของอัตราการเกิดปฏิกิริยา	9
1.2.1.2 กฎของอัตราการเกิดปฏิกิริยาแลกเปลี่ยน ..... ไอโซโทปประเภทเนื้อเดียว	11
1.2.1.3 การหาเกณฑ์ของปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไอโซโทป.. ประเภทเนื้อเดียว	14
1.2.2 อิทธิพลซึ่งมีต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา	16
1.2.2.1 อิทธิพลเนื่องจากความเข้มข้นเริ่มต้นของสาร... ในปฏิกิริยา	16
1.2.2.2 อิทธิพลของอุณหภูมิ	16
1.2.2.3 อิทธิพลของไอโซโทป	17
1.2.3 การศึกษากลไกของปฏิกิริยา	18
1.3 การสำรวจการวิจัยอื่นที่เกี่ยวข้อง	17
1.4 วัตถุประสงค์ ขอบเขต และประโยชน์ของการวิจัย	40

หน้า

1.5 แผนการวิจัย 41
1.5.1 ระบบการควบคุมอุณหภูมิ 41
1.5.2 ระบบการวัดปริมาณกัมมันตรังสี..... 41
1.5.3 กระบวนการแลกเปลี่ยนอิออน..... 48
ประมวลศัพท์เทคนิค 50
2 การวิจัย 57
2.1 สารเคมีและเครื่องมือ 57
2.1.1 สารเคมี..... 57
2.1.2 เครื่องมือ 57
2.2 การเตรียมเอทธิลีนไดอะมีน 2 ไฮโดรคลอไรด์ 58
2.3 การเตรียมทรานส์ไดคลอโรบิสเอทธิลีนไดแอมมีนโรเดียม (III) คลอไรด์ 58
2.3.1 เตรียมทรานส์-ไดคลอโรบิสเอทธิลีนไดแอมมีน .....
โรเดียม (III) ไนเตรต 58
2.3.2 การเปลี่ยนสารประกอบทรานส์-ไดคลอโรบิสเอทธิลีนไดแอมมีน...
โรเดียม (III) ไนเตรตให้เป็นเกลือคลอไรด์ 59
2.4 การวิเคราะห์สารประกอบทรานส์-ไดคลอโรบิสเอทธิลีนไดแอมมีน .....
โรเดียม (III) คลอไรด์ 60
2.4.1 วิธีจุลวิเคราะห์ 60
2.4.2 วิธีวิเคราะห์โดยใช้เครื่องมือสำเร็จรูปโดยเฉพาะ 60
2.5 การหาค่าศักย์ที่เหมาะสมสำหรับใช้งานในหลอดไกเกอร์-มุลเลอร์ 60
2.6 การหาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายกรดไฮโดรคลอริก 60
2.6.1 วิธีติเตรตด้วยบอแรกซ์ 61
2.6.2 วิธีติเตรตโดยใช้เทคนิคทางกัมมันตรังสี 61
2.7 การศึกษาจลนศาสตร์ของปฏิกิริยา 61
2.8 การวิเคราะห์ข้อมูลจากการทดลอง 63

รายการตารางประกอบ

ตารางที่		หน้า
1.1	กฎของอัตราการเกิดปฏิกิริยาแบบดิฟเฟอเรนเทียลและแบบอินทีเกรดของปฏิกิริยาเกณฑ์ต่าง ๆ	9
2.1	แสดงอนุกรมของความเข้มข้นและบริมาตรของกรดไฮโดรคลอริกที่ใช้ในการทดลองจลนศาสตร์	62
3.1	ผลการวิเคราะห์ปริมาณขององค์ประกอบในสารประกอบทรานส์–ไดคลอโรบิสเอทธิลีนไดแอมมีนโรเดียม (III) คลอไรด์โดยวิธีจุลวิเคราะห์	70
3.2	ผลการวิเคราะห์สารประกอบทรานส์–ไดคลอโรบิสเอทธิลีนไดแอมมีนโรเดียม (III) คลอไรด์ด้วยเครื่องอินฟราเรด	72
3.3	ผลของการหาค่าศักย์ที่เหมาะสมสำหรับใช้ในเครื่องวัดกัมมันตรังสี	73
3.4	ผลของการหาความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริกโดยการติเตรตด้วยบอแรกซ์	75
3.5	ผลของการหาความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริกโดยเทคนิคทางกัมมันตรังสี	76
3.6	แสดงผลการศึกษาจลนศาสตร์เมื่อความเข้มข้นของสารประกอบเป็น 0.005 โมลต่อลิตร และความเข้มข้นรวมของอิออนคลอไรด์เป็น 0.011 โมลต่อลิตรที่ 90° ซ.	78
3.7	แสดงผลการศึกษาจลนศาสตร์เมื่อความเข้มข้นรวมของอิออนคลอไรด์ต่างกันที่ 70.4°ซ.	79
3.8	แสดงผลการศึกษาจลนศาสตร์เมื่อความเข้มข้นรวมของอิออนคลอไรด์ต่างกันที่ 80° ซ.	80
3.9	แสดงผลการศึกษาจลนศาสตร์เมื่อความเข้มข้นรวมของอิออนคลอไรด์ต่างกันที่ 90° ซ.	82
3.10	แสดงค่าคงที่เฉพาะของอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ความเข้มข้นรวมของอิออนคลอไรด์ต่างกันเมื่ออุณหภูมิต่างกัน	84

หน้า

3.11 แสดงค่าครึ่งอายุ (T) ของปฏิกิริยาสำหรับค่าความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์ที่สภาวะสมดุล (X) ต่างกันที่อุณหภูมิต่างกัน 86

3.12 แสดงค่าเกณฑ์ของปฏิกิริยาที่คำนวณได้จากข้อมูลที่ 70° ซ. 87

3.13 แสดงค่าเกณฑ์ของปฏิกิริยาที่คำนวณได้จากข้อมูลที่ 80° ซ. 89

3.14 แสดงค่าเกณฑ์ของปฏิกิริยาที่คำนวณได้จากข้อมูลที่ 90° ซ. 91

3.15 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างส่วนกลับของความเข้มข้นรวมของอิออนคลอไรด์และส่วนกลับของค่า $(k_2 - k_a)$ ที่อุณหภูมิทั้งสาม 96

3.16 แสดงการทำ least square fitting ของสมการที่ 1.30 สำหรับข้อมูลที่ 70.4° ซ. 97

3.17 แสดงการทำ least square fitting ของสมการที่ 1.30 สำหรับข้อมูลที่ 80° ซ. 98

3.18 แสดงการทำ least square fitting ของสมการที่ 1.30 สำหรับข้อมูลที่ 90° ซ. 99

3.19 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่เฉพาะของอัตราการเกิดปฏิกิริยา (k_2) กับอุณหภูมิ เมื่อความเข้มข้นรวมของอิออนคลอไรด์เป็น 0.02 โมลต่อลิตร 103

4.1 ค่าคงที่ของการจับคู่ระหว่างอิออน 107

4.2 แสดงค่าคงที่เฉพาะของอัตราการเกิด — ปฏิกริยา (k_2) จากการศึกษาของ Keith 107

4.3 ค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกริยาแลกเปลี่ยนไอโซโทปคลอไรด์ภายในขอบเขตการประสานของสารประกอบทรานส์-ไดคลอโรบิสเอทธิลีนไดแอมมีนโรเดียม (III) คลอไรด์ 110

รายการภาพประกอบ

รูปที่ หน้า

1.1 ก. แสดงการจัดตัวของลิแกนด์แบบรูประนาบสี่เหลี่ยมของสารประกอบ .....
$K_2[PtCl_4]$ 2
ข. แสดงการจัดตัวของลิแกนด์แบบลูกเหลี่ยมสี่หน้าของสารประกอบ .....
$Cr_2[CoCl_4]$ .....
ค. แสดงไอโซเมอร์เรขาคณิตของสารประกอบแบบลูกเหลี่ยมแปดหน้า .....
$[Rh(en)_2Cl_2]Cl$ .....
ง. แสดงไอโซเมอร์บิดระนาบแสงขนานของ cis - $[Rh(en)_2Cl_2]Cl$ ..
1.2 แสดงการจับคู่ระหว่างอิออนที่ประจุต่างกันในกลไก S_N1 23
1.3 แสดงการจับคู่ระหว่างอิออนที่ประจุต่างกันในกลไก S_N2 24
1.4 แสดงลักษณะโครงสร้างของสารประกอบมัธยันตร์ในกลไก S_N1 และ S_N2... 29
1.5 แสดงการจัดอะตอมในโมเลกุลที่เปลี่ยนตามกลไก S_N1 ซึ่งเกิดสารประกอบ ..
มัธยันตร์แบบปิรามิดฐานสี่เหลี่ยม 33
1.6 แสดงการจัดอะตอมภายในโมเลกุลที่เปลี่ยนตามกลไก S_N2 ซึ่งเกิดสารประกอบ
มัธยันตร์แบบปิรามิดฐานห้าเหลี่ยมสองรูปประกบกันและแบบรูปลิ่ม 34
1.7 แสดงการจัดอะตอมภายในโมเลกุลที่เปลี่ยนตามกลไก S_N1 เกิดสารประกอบ
มัธยันตร์แบบปิรามิดฐานสามเหลี่ยมสองรูปประกบกัน 35
1.8 แสดงการจัดอะตอมภายในโมเลกุลที่เปลี่ยนตามกลไก S_N1 เกิดสารประกอบ
มัธยันตร์แบบปิรามิดฐานสามเหลี่ยมสองรูปประกบกัน 36
1.9 แสดงการจัดอะตอมภายในโมเลกุลที่เปลี่ยนแปลงตามกลไก S_N2 เกิดสาร...
ประกอบมัธยันตร์แบบปิรามิดฐานห้าเหลี่ยมสองรูปประกบกัน..... 37
1.10 แสดงการเปลี่ยนแปลงการจัดอะตอมภายในโมเลกุลตามกลไก S_N2 เกิด....
สารประกอบมัธยันตร์แบบปิรามิดฐานห้าเหลี่ยมสองรูปประกบกัน..... 32
1.11 แสดงส่วนประกอบของเทอร์โมมิเตอร์แบบสัมผัส..... 42
1.12 วงจรของระบบการควบคุมอุณหภูมิ 43

หน้า

1.13 แผนภาพการสลายตัวของคลอรีน-36 44
1.14 แสดงส่วนประกอบของหลอดไกเกอร์-มุลเลอร์ 45
1.15 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณกัมมันตรังสีกับค่าศักย์ของเครื่องวัด .....
กัมมันตรังสี 47
3.1 สเปคตรัมจากเครื่องอินฟราเรดของสารประกอบ $[Rh(en)_2Cl_2]Cl$ 71
3.2 ความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์และปริมาณกัมมันตรังสีของหลอดไกเกอร์-
มุลเลอร์ 74
3.3 การติเตรตระหว่าง HCl^{36} กับสารละลายซิลเวอร์ไนเตรตโดยใช้เทคนิค
ทางกัมมันตรังสี 77
3.4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างช่วงเวลาที่ปฏิกิริยาดำเนิน (t)กับค่าลอคการิทึม
ของ (1-F) เมื่อ a = 0.005 โมลต่อลิตร และ b = 0.0111 โมลต่อลิตร
ที่ 90° 83
3.5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างช่วงเวลาที่ปฏิกิริยาดำเนิน (t) กับ (1-F) 85
3.6 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่เฉพาะของอัตราการเกิดปฏิกิริยา (k_2)....
กับความเข้มข้นรวมของอิออนคลอไรด์ $\{[Cl^-]\}$ ที่ 70.4° ซ..... 93
3.7 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่เฉพาะของอัตราการเกิดปฏิกิริยา.....
กับความเข้มข้นรวมของอิออนคลอไรด์ $\{[Cl^-]\}$ ที่ 80° ซ..... 94
3.8 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่เฉพาะของอัตราการเกิดปฏิกิริยา.....
กับความเข้มข้นรวมของอิออนคลอไรด์ $\{[Cl^-]\}$ ที่ 90° ซ..... 95
3.9 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างส่วนกลับของค่า ($k_2 - k_a$) กับส่วนกลับของ.....
ความเข้มข้นรวมของอิออนคลอไรด์ที่ 70.4° ซ. 100
3.10 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างส่วนกลับของค่า ($k_2 - k_a$) กับส่วนกลับของ.....
ความเข้มข้นรวมของอิออนคลอไรด์ที่ 80° ซ..... 101
3.11 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างส่วนกลับของค่า ($k_2 - k_a$) กับส่วนกลับของ.....
ความเข้มข้นรวมของอิออนคลอไรด์ที่ 90° ซ..... 102

หน้า

3.12 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าลอคการิทึมของ k_2 กับส่วนกลับของอุณหภูมิในหน่วยสมบูรณ์ 104

4.1 แสดงกลไก S_N1 ผ่านการจับคู่ระหว่างอิออนของปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนไอโซโทปคลอไรด์ภายในขอบเขตการประสานของสารประกอบทรานส์-ไดคลอโรบิสเอทธิลีนไดแอมมีนโรเดียม (III) คลอไรด์..... 109