

ปฏิบัติการแลกเปลี่ยนไอโซโทปของสารประกอบ
ทรานส์ - ไคคลอโรบิสเอทิลีนไดอะไมนโรเดียม (III) คลอไรด์
ในสารละลาย 20% เอทิลแอลกอฮอล์

นางสาวมาลี ตั้งศรีรัตน์



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
แผนกวิชาเคมี
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
พ.ศ. 2516

002385

ISOTOPIC EXCHANGE REACTION
OF
TRANS - DICHLOROBISETHYLENEDIAMINERHODIUM (III) CHLORIDE
IN
20% AQUEOUS SOLUTION OF ETHYLALCOHOL

MISS MALEE TANGTREERATANA



A Thesis Submitted in Partial Fullfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science

Department of Chemistry

Graduate School

Chulalongkorn University

1973

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา
ตามหลักสูตรปริญญาโทบริหารบัณฑิต

.....
.....

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

คณะกรรมการตรวจวิทยานิพนธ์

.....
.....
.....

อาจารย์ผู้ควบคุมการวิจัย

อาจารย์รศนา อัคระกิจ

Mr. E.R.Gardner



หัวข้องานวิจัย ปฏิบัติการแลกเปลี่ยนไอโซโทปของสารประกอบ ทรานส์ - ไคคลอโรบิสเอทิลีน
ไดเอมีนโรเดียม (III) คลอไรด์ ในสารละลาย 20% เอทิลแอลกอฮอล์
ชื่อ นางสาวมาลี ตั้งศรีรัตน์ แผนกวิชาเคมี
ปีการศึกษา 2516

บทคัดย่อ

การศึกษาจลนศาสตร์สำหรับปฏิบัติการแลกเปลี่ยนไอโซโทประหว่างคลอรีน -36 กับ
ดิแกนด์คลอไรด์ของสารประกอบ trans - $[RhCl_2Cl_2]$ ใน 20% EtOH - H_2O นั้น
ได้ทำการทดลองที่อุณหภูมิและความเข้มข้นรวมของไอออนคลอไรด์ต่างกัน แต่รักษาความเข้มข้นของ
สารประกอบคงกลางกับคลอรีน -36 ให้คงที่ตลอดการทดลอง รายละเอียดที่รวบรวมได้จากข้อมูล
ปรากฏว่า เกล็ดของปฏิกิริยาเนื่องจากไอออนคลอไรด์มีค่าประมาณ 1.35 และมีพลังงานกระตุ้นเท่ากับ
25.8 กิโลแคลอรีต่อโมล. ความสัมพันธ์ระหว่าง k_2 กับความเข้มข้นรวมของไอออนคลอไรด์มีพฤติกรรม
ของกลไกแบบ S_N1IP.



Thesis Title Isotopic Exchange Reaction of
 Trans - dichlorobisethylenediaminerhodium
 (III) Chloride in 20% Aqueous Solution of
 Ethylalcohol

Name Miss Malee Tangtreeratana Department : Chemistry

Academic Year 1973

ABSTRACT

The kinetics and mechanisms of the chlorine -36 isotopic exchange with chloride ligands in 20% EtOH - H₂O of trans- $\left[\text{Rhen}_2\text{Cl}_2 \right] \text{Cl}$ were studied at various concentrations and temperatures. The experimental work was performed at constant concentration of complex and chlorine -36 while varying the total concentration of chloride ion. The reaction order was found to be about 1.35 with respect to chloride ion and calculated activation energy was 25.8 K.cal.mol⁻¹. When k₂ was determined at various concentrations of chloride ion, the result indicated S_N 1IP process.



กิติกรรมประกาศ

ผู้เขียนขอกราบขอบพระคุณและระลึกถึงความกรุณาของ อาจารย์รศ. ณา อัคระกิจ และ Mr. E.R. Gardner ที่ได้กรุณาวางแนวทางการวิจัยและการทดลอง ตลอดจนงานด้านการเขียนวิทยานิพนธ์ โดยให้ความช่วยเหลือ อธิบาย ชี้แจง และให้คำแนะนำอันมีประโยชน์อย่างยิ่งตลอดการวิจัยนี้ สำหรับศัพท์เทคนิคภาษาไทยที่ใช้เขียนวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ได้รับความกรุณาจาก อาจารย์ไพโรวรรณ พันธุมนาวิน ซึ่งผู้เขียนขอกราบขอบพระคุณอย่างสูง นอกจากนี้ ด้วยความกรุณาจากคณาจารย์ในแผนกวิชาเคมี ความสำเร็จจากพี่และเพื่อนทุกคน มีส่วนช่วยให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จจุลวงมากด้วย ผู้เขียนขอกราบขอบพระคุณและขอขอบคุณไว้ด้วย

ผู้เขียนได้รับทุนการศึกษาชั้นปริญญาโทมาบัณฑิต จากโครงการพัฒนามหาวิทยาลัย สภาการศึกษาแห่งชาติ ผู้เขียนขอขอบคุณอย่างสูงมา ณ ที่นี้ด้วย





สารบัญ

บทคัดย่อภาษาไทย	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	จ
กิตติกรรมประกาศ	ฉ
รายการตารางประกอบ	ฅ
รายการภาพประกอบ	ญ

บทที่

1. บทนำ	1
1.1	สารประกอบโคออดิเนชันและปฏิกิริยาของสารประกอบโคออดิเนชัน	1
1.2	จลนะและกลไกในปฏิกิริยาแทนที่ของสารประกอบโคออดิเนชัน	4
1.2.1	การเปลี่ยนแปลงในการจัดเรียงตัวของอะตอมสำหรับปฏิกิริยาแทนที่ของสารประกอบโคออดิเนชันชนิดลูกเหลี่ยมแปดหน้า	13
1.2.2	บทบาทของพลังงานกระตุ้นและอิทธิพลของตัวทำละลายที่มีต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี	20
1.2.3	ทฤษฎีในทางจลนะของปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนไอโซโทปแบบเนื้อเดียว	24
1.3	ประวัติปฏิกิริยาแทนที่ลิแกนด์ในสารละลายของสารประกอบโคออดิเนชันชนิดลูกเหลี่ยมแปดหน้า	30
1.4	วิธีการและหลักการในการวิจัย	37
1.4.1	การสร้างวงจรรควบคุมอุณหภูมิ	37
1.4.2	เครื่องมือตรวจวัดสารละลายกัมมันตรังสีแบบไกเกอร์มูดเลอร์	39
1.4.3	เครื่องมือแลกเปลี่ยนไอออนแบบคอลัมน์	42
1.4.4	การวิเคราะห์สารประกอบโคออดิเนชันโดยรังสีดูดกลืนไวโอเลต	43



2.	การทดลอง	47
2.1	สารเคมี	47
2.2	วิธีเตรียมสารประกอบทรานส์-โคคลอโรบิสเอทิลีนไดอะไมน์ โรเดียม (III) คลอไรด์	48
2.3	การหาปริมาณของกรดไฮโดรคลอริก-36 โดยใช้เทคนิคทางกัมมันตรังสี	49
2.4	การวิเคราะห์สารประกอบโคบอลต์ไนโตรเจนทรานส์-โคคลอโรบิสเอทิลีน ไดอะไมน์โรเดียม (III) คลอไรด์	49
2.4.1	เคมีวิเคราะห์	49
2.4.2	การวิเคราะห์โดยรังสีอินฟราเรด	49
2.4.3	การวิเคราะห์โดยรังสีอัลตราไวโอเล็ต	50
2.5	การทดลองวัดผลของปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนไอโซโทป	50
3.	ผลการทดลอง	53
3.1	การคำนวณหาความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริก-36	60
3.2	ตัวอย่างการคำนวณหาค่าเศษส่วนของกรแลกเปลี่ยน (F)	62
3.3	ตัวอย่างการคำนวณหาค่าคงที่เฉพาะอัตราการเกิดปฏิกิริยา (k_2)	72
3.4	การตรวจสอบเพื่อหาเกณฑ์สำหรับปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนไอโซโทป	74
3.5	การหาค่าเกณฑ์ที่แท้จริงจากเวลาครึ่งชีวิต	75
3.6	การคำนวณหาค่า k_a , k_b และ K_{IP}	79
3.7	การหาค่าพลังงานกระตุ้น (E)	82
4.	สรุปผลและวิจารณ์	83
	ประมวลคำศัพท์ภาษาอังกฤษ-ไทย	91
	ประมวลคำย่อ	98
	บรรณานุกรม	99
	เอกสารอ้างอิง	101
	ประวัติการศึกษา	104



รายการตารางประกอบ

ตารางที่	หน้า
3.1 ปริมาณวิเคราะห์ขององค์ประกอบในสารประกอบทรานส์ - ไคคลอโรบิสเซทริซีน ไดเอมีนโรเคียม (III) คลอไรด์	53
3.2 ผลการวิเคราะห์โดยรังสีอินฟราเรดของสารประกอบทรานส์ - ไคคลอโรบิสเซทริซีน ไดเอมีนโรเคียม (III) คลอไรด์	55
3.3 ผลการวิเคราะห์โดยรังสีอุลตราไวโอเลตของสารประกอบทรานส์ - ไคคลอโรบิส- เซทริซีนไดเอมีนโรเคียม (III) คลอไรด์	57
3.4 ข้อมูลในการหาความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริก -36 โดยเทคนิคทางกัมมันตรังสี	59
3.5 ข้อมูลจากการทดลองวัดสถานะของปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนไอโซโทปคลอไรด์	61
3.6 แสดงผลการคำนวณจากข้อมูลในตารางที่ 3.5	65
3.7 แสดงค่าคงที่เฉพาะของอัตราการเกิดปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนไอโซโทปคลอไรด์ที่ 70° ซ	67
3.8 แสดงค่าคงที่เฉพาะของอัตราการเกิดปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนไอโซโทปคลอไรด์ที่ 80° ซ	69
3.9 แสดงค่าคงที่เฉพาะของอัตราการเกิดปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนไอโซโทปคลอไรด์ที่ 90° ซ	71
3.10 ข้อมูลสำหรับการหาเกณฑ์ของปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนไอโซโทปคลอไรด์	76
3.11 แสดงผลของการหาค่าเกณฑ์ที่แท้จริงของปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนไอโซโทปคลอไรด์	77
4.1 แสดงค่าเฉลี่ยของค่าคงที่เฉพาะของอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างกันและค่า พลังงานกระตุ้นสำหรับปฏิกิริยา	84
4.2 แสดงลักษณะเฉพาะของสารประกอบโคออดิเนชันจากการวิเคราะห์โดยรังสีอุลตรา- ไวโอเลต	85
4.3 แสดงค่า k_a , k_b และ K_{IP} ที่คำนวณได้จากหลักการทางสถานะของปฏิกิริยาแบบ S _N 1IP	87



- 1.1 แผนภาพแสดงกลไกการแลกเปลี่ยนลิแกนด์แบบ S_N1IP ซึ่งดำเนินการร่วมกับการเกิดจับคู่ระหว่างไอออน 9
- 1.2 แผนภาพแสดงกลไกการแลกเปลี่ยนลิแกนด์แบบ S_N2IP ซึ่งดำเนินการผ่านการเกิดจับคู่ระหว่างไอออน 9
- 1.3 ลูกปริามิฐานสี่เหลี่ยม 14
- 1.4 ลูกปริามิฐานสามเหลี่ยมสองลูกประกบกัน แบบที่มี B อยู่บนแนวระนาบ 14
- 1.5 ลูกปริามิฐานสามเหลี่ยมสองลูกประกบกัน แบบที่มี B อยู่บนแนวตั้ง 14
- 1.6 ปฏิกริยาแบบ S_N1 สำหรับสารประกอบตั้งต้น MA_4BX ที่มีอันตรูปแบบ Cis- และ trans- ซึ่งเกิดผ่านสารประกอบมัธยันต์ ชนิดลูกปริามิฐานสี่เหลี่ยม (ก) และชนิดลูกปริามิฐานสามเหลี่ยมสองลูกประกบกันแบบ (ข) และ (ค) 15
- 1.7 ปฏิกริยาแบบ S_N1 สำหรับสารประกอบตั้งต้น (+)Cis- MA_4BX ซึ่งเกิดผ่านสารประกอบมัธยันต์ชนิดลูกปริามิฐานสี่เหลี่ยม (ก) และชนิดลูกปริามิฐานสามเหลี่ยมสองลูกประกบกันแบบ (ข) และ (ค) 17
- 1.8 การเปลี่ยนแปลงในการจัดเรียงตัวของอะตอมสำหรับปฏิกริยาแบบ S_N2 ของสารประกอบตั้งต้น MA_4BX ที่มีอันตรูปแบบ Cis- และ trans- ผ่านสารประกอบมัธยันต์แบบปริามิฐานห้าเหลี่ยมสองลูกประกบกัน 18
- 1.9 ปฏิกริยาแบบ S_N2 สำหรับสารประกอบตั้งต้น Cis- $[MA_4BX]$ และ trans- $[M(AA)_2BX]$ ซึ่งเกิดผ่านสารประกอบมัธยันต์ชนิดลูกเหลี่ยมแปดหน้าแบบรูปดิม 19
- 1.10 แสดงพลังงานกระตุ้นที่เปลี่ยนแปลงสำหรับปฏิกริยาซึ่งสารตั้งต้นที่สภาวะเริ่มแรกไม่ถูกล้อมรอบ (E_1) และถูกล้อมรอบ (E_2) 23
- 1.11 แสดงพลังงานกระตุ้นที่เปลี่ยนแปลงสำหรับปฏิกริยาซึ่งสารประกอบมัธยันต์ที่สภาวะขณะเกิดการเปลี่ยนแปลงไม่ถูกล้อมรอบ (E_1) และถูกล้อมรอบ (E_2) 23
- 1.12 แสดงพลังงานกระตุ้นสำหรับปฏิกริยาซึ่งสารตั้งต้นและสารประกอบมัธยันต์ไม่ถูกล้อมรอบ (E_1) และปฏิกริยาซึ่งสารตั้งต้นและสารประกอบมัธยันต์ถูกล้อมรอบ (E_2) 23



- 1.13 เครื่องมือควบคุมอุณหภูมิ 38
- 1.14 วงจรควบคุมอุณหภูมิ 38
- 1.15 (ก) หลอดไกเกอร์มูลเลอร์ (Geiger - Muller Tube)
(ข) เครื่องมือรับรังสี (Lead Castle) 41
- 3.1 สเปกตรัมจากการวิเคราะห์โดยรังสีอินฟราเรดของ trans- $[\text{Rhen}_2\text{Cl}_2] \text{Cl}$ 54
- 3.2 (ก) สเปกตรัมจากการวิเคราะห์โดยรังสีอัลตราไวโอเล็ตของ
trans- $[\text{Rhen}_2\text{Cl}_2] \text{Cl}$ เข้มข้น 0.005 M ในตัวทำละลาย 20% อีทิลแอลกอฮอล์
(ข) สเปกตรัมของ (ก) หลังจากควบคุมที่อุณหภูมิ 90°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง 56
- 3.3 การไทเตรตโดยใช้เทคนิคทางกัมมภาพรังสีระหว่าง $\text{HCl} - 36^\circ$ และ AgNO_3
เข้มข้น 0.01 M 58
- 3.4 กราฟระหว่าง $\log(1-x)$ กับเวลาสำหรับปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนไอโซโทประหว่าง
 $\text{Cl} - 36$ จาก HCl เข้มข้น 0.01M กับ trans- $[\text{Rhen}_2\text{Cl}_2] \text{Cl}$
เข้มข้น 0.005M ที่ 70°C 64
- 3.5 กราฟระหว่าง k_2 กับ $[\text{Cl}]$ ของปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนไอโซโทป $\text{Cl} - 36$
ใน trans- $[\text{Rhen}_2\text{Cl}_2] \text{Cl}$ เข้มข้น 0.005 โมลต่อลิตรที่ 70°C 66
- 3.6 กราฟระหว่าง k_2 กับ $[\text{Cl}]$ ของปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนไอโซโทป $\text{Cl} - 36$
ใน trans- $[\text{Rhen}_2\text{Cl}_2] \text{Cl}$ เข้มข้น 0.005 โมลต่อลิตรที่ 80°C 68
- 3.7 กราฟระหว่าง k_2 กับ $[\text{Cl}]$ ของปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนไอโซโทป $\text{Cl} - 36$
ใน trans- $[\text{Rhen}_2\text{Cl}_2] \text{Cl}$ เข้มข้น 0.005 โมลต่อลิตรที่ 90°C 70
- 3.8 กราฟระหว่าง $\frac{1}{(k_2 - k_a)[\text{Cl}]}$ กับ $\frac{1}{[\text{Cl}]}$ ของปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนไอโซโทป $\text{Cl} - 36$
ใน trans- $[\text{Rhen}_2\text{Cl}_2] \text{Cl}$ เข้มข้น 0.005 โมลต่อลิตร 78
- 3.9 กราฟระหว่าง $\log k_2$ กับ $\frac{1}{T}$ สำหรับปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนไอโซโทประหว่าง
trans- $[\text{Rhen}_2\text{Cl}_2] \text{Cl}$ เข้มข้น 0.005M กับ $\text{Cl} - 36$ จาก
 HCl เข้มข้น 0.02M 81
- 4.1 แสดงวิถีทางการเกิดปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนไอโซโทปแบบ $\text{S}_{\text{N}}1\text{IP}$ 83