บทที่ 1

บทนำ

อิออนที่ดำรงอยู่ในสารละลายมีโครงสร้างทาง solvation ต่างกันขึ้นกับคุณสมบัติของตัวทำละลาย เช่น ในสารละลายที่มีค่าคงที่ไดอิเลคตริคสูง อิออนจะดำรงอยู่เป็นอิสระ (free ions) โดยไม่ขึ้นกับอิออนอื่นๆ ในสารละลายที่มีค่าคงที่ไดอิเลคตริคต่ำ อิออนอิสระอาจดำรงอยู่ในสมดุลกับอิออนคู่ (ion-pairs)

ได้มีผู้จำแนกอิออนคู่ออกเป็น 3 ประเภทดังนี้ (1)

1 Contact ion-pairs หมายถึงอิออนบวกและอิออนลบสัมผัสกันโดยไม่มีพันธะโควาเลนท์ระหว่างอิออนทั้งสอง เสถียรภาพของอิออนคู่ชนิดนี้จะขึ้นกับแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิตย์อย่างเดียว

2 Solvent-shared ion-pairs หมายถึงคู่ของอิออนที่ยึดกันอยู่ด้วยแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิตย์โดยมีโมเลกุลของตัวทำละลายคั่นอยู่ระหว่างคู่ของอิออนเพียงหนึ่งโมเลกุล

3 Solvent-separated ion-pairs หมายถึงคู่ของอิออนที่ยึดกันอยู่ด้วยแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิตย์ โดยมีโมเลกุลของตัวทำละลายอยู่ระหว่างคู่ของอิออนมากกว่าหนึ่งโมเลกุล

Griffiths และ Symons (2) ได้ศึกษา absorption spectra ของ tetrabutylammonium iodide ซึ่งละลายในตัวทำละลายที่มีค่าคงที่ไดอิเลคตริคต่ำ เช่น benzene และ carbontetrachloride พบว่ามีอิออนคู่ชนิด contact ion-pairs เกิดขึ้นในสารละลายดังกล่าว

Symons (3) ได้ตรวจสอบข้อมูลการเกิดอิออนคู่โดยใช้ electron spin resonance spectroscopy และ Streitweiser (4) ใช้เทคนิคทางเคมีจลนศาสตร์ติดตามอัตราการเกิดปฏิกริยา พบว่าอิออนคู่ชนิดต่างๆ มีความแตกต่างกันทางด้านโครงสร้างมากกว่าทางเทอร์โมไดนามิคส์

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

นอกจากนี้ยังมีอีกหลายเทคนิค ที่ใช้ในการศึกษาการเกิด interaction กันระหว่างอิออนกับอิออน อิออนกับตัวทำละลาย เช่น ในการวัดการนำไฟฟ้า การศึกษาสเปคตรัมของ charge transfer to solvent (C.T.T.S), NMR spectroscopy และ IR spectroscopy เป็นต้น

ได้มีผู้ศึกษาเกี่ยวกับการเกิดอิออนคู่ของเกลือไอโอไดด์ต่างๆ เช่น Beronius (5) ศึกษาการนำไฟฟ้าของ alkali iodides ละลายใน anhydrous ethanol ที่ 15° ซ โดยใช้ Fuoss equation (6) คำนวณหาค่า ion-pairs association constant (K_A) ได้ตามลำดับดังนี้

NaI, KI, RbI, CsI : 39.8, 58.6, 77.2, 107.7 โมลาร์$^{-1}$

Beronius ได้สรุปว่า อิออนบวกที่มีขนาดใหญ่ จะรวมตัวกับอิออนลบได้ดีกว่าอิออนบวกขนาดเล็ก

Beronius (7) ได้หาโครงสร้างของอิออนคู่ ที่เกิดจาก Rubidium iodide ละลายใน n-alcohols ที่ 25° ซ โดยอาศัยค่า association constant และทฤษฎีของ Bjerrum รวมเข้าด้วยกันเพื่อคำนวณหาระยะทางน้อยที่สุดระหว่างจุดกึ่งกลางของอิออนทั้งสองในอิออนคู่ และได้สรุปว่าคุณสมบัติของอิออนคู่ จะเปลี่ยนจากการเกาะกันแบบหลวมๆ โดยมีโมเลกุลของตัวทำละลายคั่นอยู่ ไปเป็นอิออนคู่ที่มีการจับกันแน่นขึ้น เมื่อความยาวของ carbon chain ในโมเลกุลของตัวทำละลายเพิ่มขึ้น และพบว่ามี contact ion-pairs ของ Rubidium iodide ที่ละลายใน butanol โดยมีค่า association constant เท่ากับ 1593 โมลาร์$^{-1}$

Evans, Zawoyski และ Kay (8) ได้ศึกษาพฤติกรรมของเกลืออินทรีย์

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ไอโอไดด์ โดยการวัดการนำไฟฟ้า และหาค่า K_A ของ tetraalkylammonium iodide ในตัวทำละลายต่างๆ คือ acetonitrile, nitromethane, nitrobenzene และ acetone พบว่าใน acetone ซึ่งมีค่าคงที่ไดอิเลคตริคต่ำที่สุด จะมีค่า K_A มากที่สุด สิ่งที่น่าสนใจในการวิจัยนี้คือ สารอินทรีย์ไอโอไดด์ที่ละลายใน nitrobenzene จะมีการรวมตัวของอิออนมากกว่าใน acetonitrile และใน nitromethane ทั้งๆ ที่ตัวทำละลายทั้ง 3 ชนิด มีค่าคงที่ไดอิเลคตริคใกล้เคียงกัน Evans และคณะได้อธิบายว่าการเกิดอิออนคู่ นอกจากจะขึ้นกับค่าคงที่ไดอิเลคตริคแล้วยังขึ้นกับ specific solvation effect ของตัวทำละลายอีกด้วย

Evan และ Gardam (9) ได้ศึกษาการนำไฟฟ้าของ tetraalkylammonium iodide ละลายใน C_2H_5OH และ $n\text{-}C_3H_7OH$ ได้พบว่ามีการรวมตัวของอิออนในเกลือนี้ และพบว่าค่า association constant ของเกลือนี้ เมื่อละลายในแอลกอฮอล์มีแนวโน้มเช่นเดียวกับเมื่อละลายในน้ำ Evan และ Gardam (10)ยังได้วัดการนำไฟฟ้าของ tetraalkylammonium iodide ที่ละลายใน $n\text{-}C_4H_9OH$ และ $n\text{-}C_5H_{11}OH$ และพบว่าเกลือนี้เกิด multiple-step association

Nelson และคณะ(11) ได้ศึกษาสเปคตรัมของ C.T.T.S สำหรับalkali และ alkali-earth iodide ในสารละลายแอมโมเนียเหลว ได้สรุปว่า สเปคตรัมของ LiI, NaI, KI, CsI เกิดจากไอโอไดด์อิสระแต่ใน SrI_2 และ BaI_2 สเปคตรัมจะเกิดจาก ไอโอไดด์ที่เป็นส่วนหนึ่งของ solvent-shared ion-pairs

Blandamer และคณะ (12, 13) ได้ใช้ UV spectra ของiodide สรุปว่ามีอิออนคู่เกิดขึ้นในตัวทำละลายที่มีสภาพขั้ว (polarity) ต่ำ เช่น methylene dichloride, 1,4-dioxane, tetrahydrofuran, t-pentyl alcohol และ t-butyl alcohol เป็นต้น

Wood และ Ritter (14) ได้วิเคราะห์ข้อมูลจาก X-ray diffraction ของ fused InI_3 และสรุปว่า อะตอมของ I จะ coordinate รอบอะตอมของ In

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

เป็นโครงสร้างแบบ tetrahedral มากกว่าจะเป็น trigonal หรือ octahedral โดยที่ความยาวของพันธะ In-I เท่ากับ 2.70 Å

Segal และ Barnes (15) ได้ศึกษา nuclear quadrupole resonance spectra ของ iodine ใน solid InI_3 พบว่าเส้น resonance มี 2 ชุด ชุดแรกเป็น doublet resonance มี resonance frequency ห่างกันประมาณ 1 % และได้ assign doublet resonance นี้ว่าเป็นของ outer I-atom ในโมเลกุลของ In_2I_6 ส่วนเส้น resonance ชุดที่สอง เป็น singlet resonance อยู่ห่างจากชุดแรกประมาณ 15-20 % ซึ่งได้ assign singlet resonance นี้ว่าเป็นของ inner I-atom (bridging atom ของ I)

Greenwood และคณะ (16) ใช้เทคนิคของ IR และ Raman spectroscopy สนับสนุนว่า InI_3 ในสภาพเป็นของแข็งเกิด dimerization เป็นแบบ In_2I_6

Wood และ Ritter (17) วิเคราะห์ข้อมูลที่ได้จาก X-ray diffraction ของ fused SnI_4 และได้สรุปว่า SnI_4 เป็น tetrahedral molecule ที่เป็นอิสระไม่ขึ้นต่อกัน ความยาวพันธะของ Sn-I เท่ากับ 2.66 Å และระยะทางระหว่าง I กับ I เท่ากับ 4.35 Å Day และคณะ (18) ได้ศึกษา solution spectra ของ SnI_4 ใน acetonitrile และใน hexane พบว่าสเปคตรัม ที่ได้เกิดจากการ transition ของอิเลคตรอน จากไอโอไดด์ ให้กับโลหะทินใน SnI_4

Bartecki และ Sowinska (19) ได้ศึกษา electronic absorption spectra ของ InI_3 ที่ละลายใน methanol และ acetonitrile พบว่าใน methanol ให้ peak ที่ 218 และ 267 นาโนมิเตอร์ และใน acetonitrile ให้ peak ที่ 243 และ 297 นาโนมิเตอร์ จึงสรุปว่าเมื่อ InI_3 ละลายในตัวทำละลายทั้งสองนี้จะแตกตัวให้อิออนอิสระคือ InI_4^- และ In^{3+} และอธิบายสเปคตรัมว่าเกิดการ transition ของอิเลคตรอน ซึ่ง I^- ligand ถ่ายทอดให้กับโลหะอินเดียมใน InI_4^- Smith และ Symons (20) ได้ศึกษา solvation spectra ของ alkali iodide พบว่า peak ที่

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

219 นาโนมิเตอร์ใน methanol และที่ 244 นาโนมิเตอร์ ใน acetonitrile เป็น transition ที่เกิดจาก iodide ion ถ่ายทอด อิเลคตรอนให้แก่ ตัวทำละลาย (เกิด charge transfer to solvent, C.T.T.S) Surjit และ Rao(21) ได้ศึกษาสเปคตรัมของ $(n\text{-}C_7H_{15})_4N^+I^-$ ในตัวทำละลายต่างๆ สรุปผลเช่นเดียวกับ Smith และ Symons นอกจากนี้ยังมีผู้ศึกษา C.T.T.S spectra ของเกลือ ไอโอไดด์ หลายชนิดที่ละลายในตัวทำละลายต่างๆ (1) ได้สรุปว่าขบวนการ absorb แสงในการเกิด C.T.T.S ของ ไอโอไดด์ ทำให้เกิดอะตอมของไอโอดีน และอิเลคตรอนดังแสดงในสมการต่อไปนี้

$$I^-(solv) \longrightarrow (I + e^-)(solv)$$

เนื่องจากอะตอมของไอโอดีนที่เกิดขึ้นมีเสถียรภาพต่ำ จึง อาจรวมตัว กันเป็นโมเลกุลของไอโอดีนดังสมการต่อไปนี้

$$I + I \longrightarrow I_2$$

จากนั้น I_2 จะรวมกับ I^- ซึ่งมีอยู่ในสารละลายให้ triiodide ion (I_3^-) ดังสมการต่อไปนี้

$$I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$$

<u>จุดมุ่งหมายของการวิจัยนี้</u>

1 เพื่อศึกษาอุลตราไวโอเลตสเปคตรัมของ InI_3 และ SnI_4 ในตัวทำละลายที่มีค่าคงที่ไดอิเลคตริคสูง เช่น น้ำ ในตัวทำละลายที่มีค่าคงที่ไดอิเลคตริคปานกลาง เช่น CH_3CN และแอลกอฮอล์ ในตัวทำละลายที่มีค่าคงที่ไดอิเลคตริคต่ำเช่น $CHCl_3$ และ CCl_4 และในตัวทำละลายผสม

2 เพื่อศึกษาการนำไฟฟ้าของ InI_3 และ SnI_4 ในสารละลายที่มีค่าคงที่ไดอิเลคตริคต่างๆ และในตัวทำละลายผสม

3 เพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีต่ออุลตราไวโอเลตสเปคตรัม ของ InI_3 และ SnI_4

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved