उपसहसंयोजक यौगिक (Co-ordination compounds)

वे यौगिक जिसमे धातु और लिगेण्ड उपसहसंयोजक बन्ध के द्वारा जुड़े हो उपसहसंयोजक यौगिक कहलाते हैं। Ex :→ [M←L]

अकार्बनिक यौगिक :→

(1) साधारण लवण (2) द्विक लवण (3) संकुल यौगिक

साधारण लवण :→ ये अम्ल एवं क्षार की उदासीनीकरण अभिक्रिया से प्राप्त होते हैं। इनके सूत्र मे एक प्रकार के धनायन तथा एक प्रकार के ऋणायन विद्यमान रहते हैं।

Ex :- KCl , Na_2CO_3 , $Al_2(SO_4)_3$

ये जल मे आयनित होकर इनमे विद्यमान व्यक्तिगत आयनो के परीक्षण देते हैं।

$$KCl \xrightarrow{\text{जल}} K^+ + Cl^-$$

$$Na_2CO_3 \longrightarrow Na^+ + CO_3^{-2}$$

द्विक लवण :→

ये दो भिन्न प्रकार के साधारण लवणो के संयोग से प्राप्त होते हैं।

$K_2SO_4\ Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$	पोटाश फिटकरी
$FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$	मोर लवण
$KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$	कार्नेलाइट

ये जल मे विलेय होने पर आयनो मे विभक्त हो जाते हैं। एवं सभी आयनो का परीक्षण देते हैं। इन्हे जारक यौगिक कहते हैं।

संकुल यौगिक :→

ऐसे यौगिक जो विलयन मे पूर्णरूप से आयनित नही होते तथा संकुल आयनो के रूप मे रहते हैं। संकुल यौगिक या उपसहसंयोजक यौगिक कहलाते हैं।

संकुल यौगिक निम्न प्रकार हैं।

(a) सरल धनायन तथा संकुल ऋणायन – $K_4[Fe(CN)_6]$

(b) संकुल धनायन तथा सरल ऋणायन – $[Cu(NH_3)_4]SO_4$

(c) संकुल धनायन तथा संकुल ऋणायन – $[Co(NH_3)_6][Cr(C_2O_4)_3]$

(d) उदासीन संकुल - $[Ni(Co)_4]$

NOTE :→ क्लोरोफिल, हीमोग्लोबिन तथा विटामिन B_{12} etc उपसहसंयोजक यौगिक मे धातु क्रमशः मैग्नीशियम (Mg), आयरन (Fe) तथा कोबाल्ट (Co) पाया जाता है।

उपसहसंयोजक यौगिको का वर्नर सिद्धान्त :→

सर्वप्रथम उपसहसंयोजक यौगिको की संरचनाओ के सम्बन्ध मे स्विस वैज्ञानिक अल्फ्रेड वर्नर ने अपने विचार दिये।

वर्नर ने उपसहसंयोजक यौगिक बनाकर उनकी विशेषताये एव भौतिक एवं रासायनिक व्यवहार को समझाया और धातु आयन के लिये प्राथमिक संयोजकता व द्वितीयक संयोजकता की धारणा प्रस्तुत की।

प्राथमिक संयोजकता (PV) :→

यह अदिष्ट तथा आयनित होती है। वास्तव मे धातु आयन का धनावेश PV होती है। दूसरे शब्दो मे धातु का ऑक्सीकरण अंक ही प्राथमिक संयोजकता होती है।

द्वितीयक संयोजकता (SV) :→

यह दिष्ट होती है। यह धातु आयन से जुडे लिगेण्डो की संख्या के समान होती है। (समन्वय संख्या)

Ex:→ (i) $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ अथवा $[Co(NH_3)_6]^{+3} + 3Cl^-$

$[Co^{+3}]$ PV = 3 , SV = $6NH_3$ = 6

(ii) $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$ अथवा $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+ Cl^-$

$[Co^{+3}]$ PV = 3 , SV = $4NH_3 + 2Cl^-$ = 6 ∵ समन्वय संख्या = 6

वर्नर ने कोबाल्ट क्लोराइड तथा अमोनिया के अलग-2 अनुपात के मिश्रण मिलाकर निम्न यौगिक बनाये।

$$CoCl_3 + xNH_3 \longrightarrow \begin{matrix} CoCl_3 \cdot 6NH_3 \\ CoCl_3 \cdot 5NH_3 \\ CoCl_3 \cdot 4NH_3 \\ CoCl_3 \cdot 3NH_3 \end{matrix}$$

STUDY WITH PINTU

उपरोक्त यौगिको मे बन्धन को समझाने के लिए वर्नर ने कुछ परिकल्पनाये दी। जिन्हे वर्नर का सिद्धान्त कहा जाता है। वर्नर ने बताया कि -

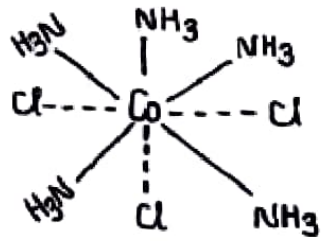
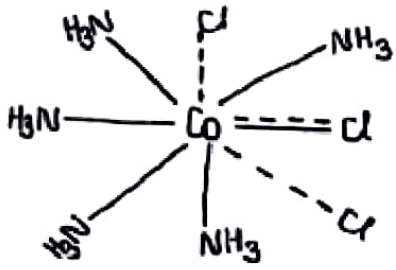
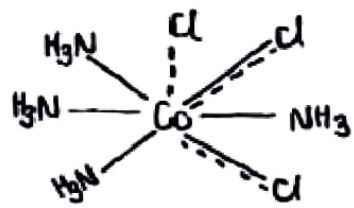
(1) प्रत्येक यौगिको मे केन्द्रिय धातु आयन पर दो प्रकार की संयोजकताऐ पायी जाती है। जिन्हे प्राथमिक व द्वितीयक संयोजकता कहा जाता है।

(2) कोई संलग्न समूह या आयन केन्द्रीय परमाणु से किसी एक या दोनो प्रकार की संयोजकताओ द्वारा जुड़ सकता है।

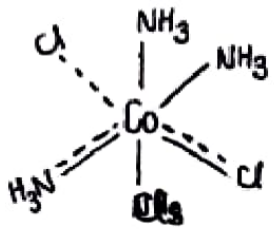
(3) प्राथमिक संयोजकता ऋणायनो द्वारा ही सन्तुष्ट होती है। जबकि द्वितीयक संयोजकता ऋणायन अथवा उदासीन अणु दोनो के द्वारा सन्तुष्ट हो सकती है।

(4) प्राथमिक संयोजकताऐ आयनिक प्रकार की होती है। अतः विलयन मे आसानी से टूट जाती है। जबकि द्वितीयक संयोजकताये प्रबल प्रकार की होती है। एवं विलयन मे टूट नही पाती।

(5) प्राथमिक संयोजकताओ को dotted line (- - - - -) द्वारा तथा द्वितीयक संयोजकता को Solid line (——) द्वारा दर्शायी जाती है। वर्नर ने Co के उपरोक्त यौगिको की संरचना सुझाई।

अणुसूत्र	संरचना	संभावित सूत्र	विलयन मे आयन
$CoCl_3 \cdot 6NH_3$		$[Co(NH_3)_6]Cl_3$	$[Co(NH_3)_6]^{+3} + 3Cl^-$
$CoCl_3 \cdot 5NH_3$		$[CoCl(NH_3)_5]Cl_2$	$[CoCl(NH_3)_5]^{+2} + 2Cl^-$
$CoCl_3 \cdot 4NH_3$		$[CoCl_2(NH_3)_4]Cl$	$[CoCl_2(NH_3)_4]^+ + Cl^-$

STUDY WITH PINTU

$CoCl_3 \cdot 3NH_3$  $[CoCl_3(NH_3)_3]$ आयन नहीं बनता है।

वर्नर के पक्ष में प्रमाण :→

वर्नर के चारो यौगिको की $AgNO_3$ से अभिक्रिया कराने पर क्रमशः 3 मोल, 2 मोल, 1 मोल तथा शून्य मोल AgCl प्राप्त होगा। जो इन यौगिको द्वारा विलयन में क्रमशः 3, 2, 1 तथा 0 क्लोराइड आयन देने की पुष्टि करता है।

अणुसंख्य प्रमाण :→

वर्नर के चारो यौगिको के अणुसंख्य गुण तथा चालकता का अध्ययन करने पर निम्न परिणाम मिले जो वर्नर के सिद्धान्त का सत्यापित करते हैं।

	कणो की संख्या	आवेशो की संख्या	संभावित संरचना
$CoCl_3 \cdot 6NH_3$	4	+3 व -3 (कुल = 6)	$[Co(NH_3)_6]Cl_3$
$CoCl_3 \cdot 5NH_3$	3	+2 व -1 = 1	$[CoCl(NH_3)_5]Cl_2$
$CoCl_3 \cdot 4NH_3$	2	+1 व -1 = 2	$[CoCl_2(NH_3)_4]Cl$
$CoCl_3 \cdot 3NH_3$	1	शून्य	$[CoCl_3(NH_3)_3]$

उपसहसंयोजक इकाई या समन्वय मण्डल या समन्वय सत्ता (Co-ordination Sphere) :→

केन्द्रिय धातु व उससे जुड़े लिगैण्ड के समूह को वर्गाकार कोष्ठक या बड़े कोष्ठक या गुरु कोष्ठक मे बंद कर दिया जाता है। इसे उपसहसंयोजक इकाई या सकुल आयन कहते है।

केन्द्रिय परमाणु :→

किसी उपसहसंयोजक इकाई का वह परमाणु केन्द्रिय परमाणु कहलाता है। जो अपने साथ अन्य परमाणुओ या समूहो को (लिगैण्ड) को जोड़कर केन्द्रिय स्थिति प्राप्त करता है।

काउण्टर आयन / प्रति आयन (Counter ions) :→ गुरु कोष्ठक या उपसहसंयोजक इकाई के बाहर लिखे आयन को प्रति आयन कहते है।

उपसहसंयोजक संख्या या समन्वय संख्या (Co-ordination Number) :→

केन्द्रिय परमाणु तथा लिगैण्ड के मध्य बने बन्ध की संख्या या केन्द्रिय धातु आयन द्वारा लिगैण्ड से प्राप्त कुल एकांकी इलै० युग्मो की संख्या या केन्द्रिय धातु आयनों से जुड़े कुल एक दन्तीय लिगैण्ड की संख्या ।

Ex :→ $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ ← Counter ions

- Co → केन्द्रिय परमाणु
- NH_3 → लिगैण्ड
- 6 → समन्वय संख्या
- $[Co(NH_3)_6]$ → उपसहसंयोजक एण्टिटी

होमोलेप्टिक तथा हेट्रोलेप्टिक संकुल :→

संकुल जिनमें धातु परमाणु केवल एक प्रकार के दाता समूह से जुड़ा रहता है।

Ex :→ $[Co(NH_3)_6]^{+3}$, $[Ni(NH_3)_4]^{+2}$, $[Fe(C_2O_4)_3]^{-3}$

संकुल जिनमे धातु परमाणु एक से अधिक प्रकार के दाता समूहो से जुड़ा रहता है। हेट्रोलेप्टिक संकुल कहलाता है।

Ex :- $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$

	संकुल यौगिक	लिगैण्ड	लिगैण्ड की संख्या	समन्वय संख्या
1	$[Fe(CN)_6]^{-3}$	CN^- एकदन्तुक	6	6
2.	$[Cr(CO)_5]^{-2}$	CO एकदन्तुक उदासीन	5	5
3.	$Na_3[Al(C_2O_4)_3]$	$C_2O_4^{-2}$ द्विदन्तुक	3	6
4	$Na_2[Ni(EDTA)]$	EDTA षटदन्तुक	1	6

लिगैण्ड (Ligands) :→

केन्द्रिय धातु परमाणु के चारो ओर कुछ अन्य परमाणु या समूह व्यवस्थित होते है। जो केन्द्रिय धातु परमाणु या आयन के साथ उपसहसंयोजक बन्ध द्वारा बन्धे रहते है। इस उपसंहसयोजक बन्ध मे धातु परमाणु ग्राही की भूमिका निभाते है। जबकि ये परमाणु या समूह दाता की भूमिका अदा करते है. इन्हे लिगैण्ड कहते है।

या

संकुल आयन अथवा अणु सामान्यत: एक धातु धनायन के साथ दो या अधिक उदासीन अणुओ अथवा आयनो के संयोग से बनते हैं। धातु आयन

से जुड़े थे उदासीन अणु या आयन लिगैण्ड कहलाते है।

लिगैण्ड उदासीन अणु (H_2O, NH_3, Co etc) ऋणायन (Cl^-, Br^-, $\bar{O}H$, CN^-) अथवा धनायन (NH_4^+, NO^+ etc) होते है। ये निम्न प्रकार के होते हैं।

(1) <u>एकदन्तुक लिगैण्ड :→ (Monodentate or Unidentate ligands)</u> :→

ऐसे लिगैण्ड जिनमें केवल एक दाता परमाणु होता है। ये केन्द्रिय धातु परमाणु के साथ केवल एक उपसहसंयोजक बन्ध बना सकते हैं।

उदासीन अणु – H_2O, R-OH, NH_3, CO, NO etc

ऋणायन – Cl^-, $\bar{O}H$, ^-CN etc

धनायन – NO^+, NH_4^+ etc

(2) <u>द्विदन्तुक लिगैण्ड :→ (Bidentate ligands)</u> :→

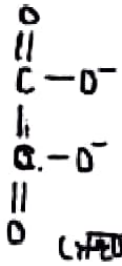
लिगैण्ड जिनके पास दो दाता परमाणु होते हैं। इनके अणु या आयन केन्द्रिय धातु परमाणु के साथ दो उपसंहसयोजक बन्ध बनाते है।

Ex :→ एथिलीन डाई एमीन (en)

(उदासीन)

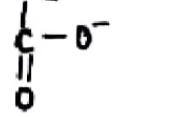
ऑक्सेलेटो (OX)

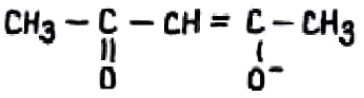
(ऋणायन)



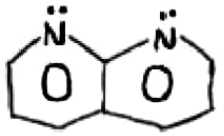
ग्लाइसिनेटो (gly)

एसिटिल एसीटोनेटो आयन





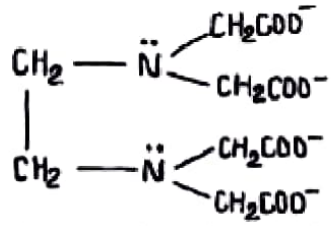
2,2 · डाईपिरीडिन (dipy)



<u>NOTE</u> :→ हाइड्रेजीन ($\ddot{N}H_2-\ddot{N}H_2$) अणु मे भी दाता परमाणु है। परन्तु यह एक दन्तुक लिगेण्ड हैं। क्योकि यदि दोनो दाता परमाणु अपना इलै॰ युग्म धातु आयन को दानकर कीलेट वलय बनाए तो यह तीन सदस्य वलय अस्थाई होगी।

(3) <u>बहुदन्तुक लिगैण्ड</u> :→ इसके पास दो से अधिक दाता परमाणु होते हैं। ये केन्द्रिय धातु आयन से दो से अधिक उपसंहसयोजक बन्धो से जुडे रहते हैं।

Ex:- EDTA (एथिलीन डाई एमीन टेट्रा एसिटेट) यह षटदन्तुक लिगैण्ड है।



(4) उभयदन्तुक लिगैण्ड (Ambidentate ligands) :→

जिन लिगैण्ड अणु या आयनो मे एक से अधिक प्रकार के दाता परमाणु हो और वह परिस्थिति के अनुसार उनमे से किसी भी दाता परमाणु के द्वारा उपसंहसयोजक बन्ध बना सकता है।

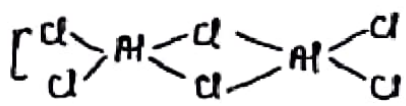
Ex:→ SCN^- आयन मे N और S दोनो ही दाता परमाणु है। परिस्थितियो के अनुसार इसका N परमाणु उपसहसंयोजक बन्ध बनाकर M-NCS (आइसो थायो सायनेट) संकुल बना सकता है। S-परमाणु उपसंहसयोजक बन्ध बनाकर M-SCN (थायो सायनेट) संकुल बना सकता है।

इसी प्रकार NO_2 भी उभयदन्तुक लिगैण्ड है जो M←ONO नाइट्राइटो संकुल तथा M← NO_2 नाइट्रो संकुल बना सकता है।

(5) सेतु लिगैण्ड → (Bridging ligands) :→

जो लिगैण्ड एक से अधिक केन्द्रिय परमाणुओ से जुड़ा हो तो उसे सेतु लिगैण्ड कहते है।

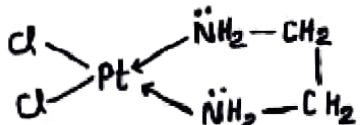
Ex :→ $[(NH_3)_5-Co-Cl-Ag]^{+3}$



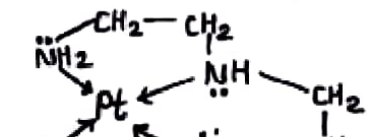
कीलेटीकरण (Chelation) :→

जब एक ही लिगैण्ड द्वारा उसी केन्द्रिय परमाणु के साथ एक से अधिक उपसहसयोजक बन्ध बनाए जाए तो चक्रीय संरचना युक्त संकुल बनते है। ऐसे संकुलो को कीलेट संकुल कहते है। इस प्रक्रम को कीलेटीकरण कहते है।

Ex:→



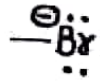
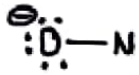
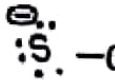
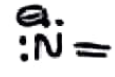
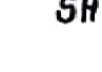
द्विदन्तुक कीलेटीकरण



त्रिदन्तुक कीलेटीकरण

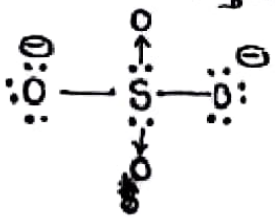
एकदन्तुक लिगैण्ड :→

जिनमें −ve एक आवेश होता है।

चित्र	आवेश	लिगैण्ड का नाम	दाता परमाणु
	−1	फ्लोरो	F
	−1	क्लोरो	Cl
	−1	ब्रोमो	Br
	−1	आयोडो	I
	−1	हाइड्रोक्सो	O
	−1	सायनो	C
	−1	आइसो सायनो	N
	−1	नाइट्रो	N
	−1	नाइट्राइटो	O
	−1	सायनेटो	C
	−1	आइसो सायनेटो	N
	−1	थायो सायनेटो	S
	−1	आइसो थायो सायनेटो	N
	−1	एमीडो	N
	−1	एसिटेटो	O
	−1	साइक्लो पेन्टाडाईइनाइल	C
	−1	हाइड्राइडो	H
	−1	मर्कैप्टो	S

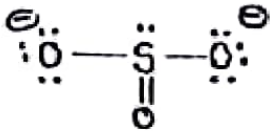
एक दन्तुक लिगेण्ड जिनमे −ve दो आवेश होता है।

−2 सल्फेटो दो O

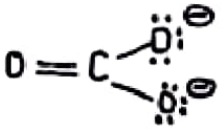


−2 सल्फाइटो दो O

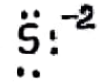
−2 कार्बोनेटो दो O



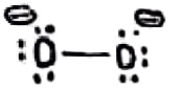
$:\ddot{S}:^{-2}$ −2 सल्फाइडो S



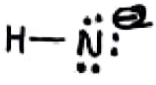
$:\ddot{O}:^{-2}$ −2 ऑक्सो O



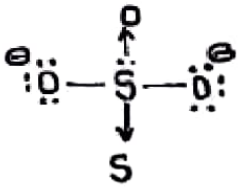
−2 परऑक्सो दो O



$H-\ddot{N}:^{\ominus 2}$ −2 इमीडो N

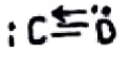


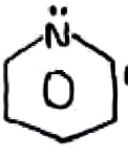
−2 थायोसल्फेटो दो O



<u>उदासीन एकदन्तुक लिगैण्ड</u> :→

सूत्र	आवेश	लिगैण्ड का नाम	दाता परमाणु
$H_2\ddot{O}:$	Zero	एक्वा	O
$\ddot{N}H_3$	Zero	एमीन	N
$\ddot{P}H_3$	Zero	फास्फीन	P
$:C\leftrightarrows\ddot{O}:$	Zero	कार्बोनिल	C



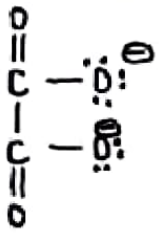


$:N{=}\ddot{O}:$	Zero	नाइट्रोसिल	N
or $C_5H_5\ddot{N}$	Zero	पिरीडीन (Py)	N
$\ddot{P}Ph_3$	Zero	ट्राई फेनिल फास्फीन	P
$:C \leftrightharpoons S$	Zero	थायो कार्बोनिल	C
$NH_2-\overset{\displaystyle :S:}{\overset{\|}{C}}-NH_2$	Zero	थायो यूरिया	S

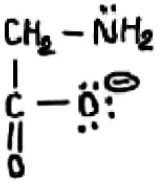
धनात्मक एकदन्तुक लिगैण्ड :→

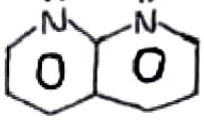
NO_2^+	+1	नाइट्रोनियम	N
NO^+	+1	नाइट्रोसोनियम	N
$NH_2-\overset{+}{N}H_3$	+1	हाइड्रेजिनियम	N
NH_4^+	+1	अमोनियम	N
$H_3\overset{+}{O}$	+1	हाइड्रोनियम	O

द्विदन्तुक लिगैण्ड :→



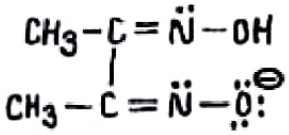
	−2	आक्सेलेटो (OX)	दो O
$CH_2-\ddot{N}H_2$ / $CH_2-\ddot{N}H_2$	Zero	एथिलीन डाई एमीन (en)	दो N
	−1	ग्लाइसिनेटो (gly)	N & O



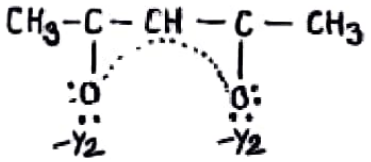


PINTU

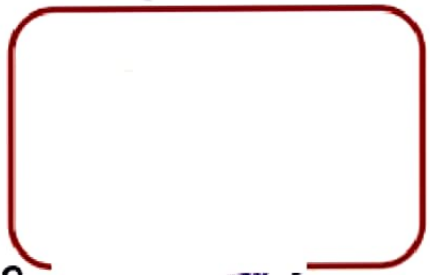
Zero — डाईपिरीडीन (dipy) — दो N



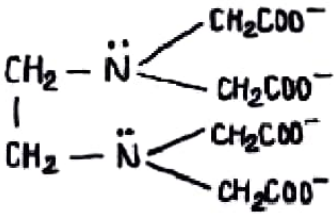
−1 — डाई मेथिल ग्लाइऑक्सिमेटो (dmg) — N & O



−1 — एसिटिल एसिटोनेटो (— दो O



षटदन्तुक लिगैण्ड :→



−4 — एथिलीन डाई एमीन ट्रेटा एसीटेट (EDTA) — O & N

IUPAC नाम लिखना :→

धनायन + लिगैण्ड की संख्या + लिगैण्ड का नाम + धातु + आक्सीकरण अवस्था + ऋणायन

1. साधारण लवणों के समान ही असहसंयोजक यौगिकों के नाम मे भी सर्वप्रथम धनायन का नाम आता है। और अन्त मे ऋणायन का।

2. धनायन अथवा ऋणायन का नाम लिखते समय उनकी संख्या का उल्लेख नहीं किया जाता है। Ex:− $K_4[Fe(CN)_6]$ के नाम मे धनायन को टेट्रा पोटेशियम न लिखकर केवल पोटेशियम लिखते हैं।

   Ex:− $[Co(H_2O)_6]Cl_3$ मे ऋणायन को ट्राई क्लोराइड न लिखकर केवल क्लोराइड ही लिखा जाता है।

3. संकुल आयन अथवा अणु के नाम से पहले लिगैण्डो के नाम (अंग्रेजी वर्णमाला के क्रम मे) तत्पश्चात धातु का नाम तथा कोष्ठक मे धातु की ऑक्सीकरण अवस्था दर्शायी जाती हैं।

(4) ऋणात्मक लिगैण्ड के पीछे अनुलग्न ओ 'O', धनायन लिगैण्ड के पीछे ह्यम एवं उदासीन लिगैण्ड का नाम वैसा का वैसा ही रखा जाता है।

(5) केन्द्रिय धातु आयन का नाम :→

यदि केन्द्रिय धातु आयन, उदासीन, संकुल या संकुल धनायन का हो तो नाम मे परिवर्तन नहीं होता।

Ex:→ $[Fe(CO)_5]$ पेन्टा कार्बोनिल आयरन (0)

$[Fe(H_2O)_6]Cl_2$ हेक्सा एक्वा आयरन (II) क्लोराइड

यदि केन्द्रिय धातु आयन ऋणायन संकुल मे हो तो अनुलग्न "ऐट" (ate) लगाता है। अर्थात् उपसहसंयोजक शक्ति पर -ve charge या आगे धनायन पाया जाता है। तो ऐट लगेगा।

Ex:→ $K_4[Fe(CN)_6]$ पोटैशियम हैक्सा साइनो फेरेट (II)

(6) अब केन्द्रिय धातु आयन के नाम के साथ बाद मे इसकी ऑक्सीकरण अवस्था रोमन मे कोष्ठक मे लिखते हैं।

Ex:→ $K_2[Pt(CN)_6]$ पोटैशियम हैक्सा साइनो प्लेटीनेट (IV)

ऑक्सीकरण अवस्था $2(+1) + x + 6(-1) = 0$

$2 + x - 6 = 0$

$x = 6 - 2$

$x = 4$

NOTE :→ ऑक्सीकरण अवस्था हमेशा धनात्मक या शून्य ही प्राप्त होती है।

NOTE :→ 2004 नामकरण पद्धति के अनुसार

Cl^- - क्लोरो को अब - क्लोराइडो

Br^- ब्रोमो को अब - ब्रोमाइडो

I^- आयोडो को अब - आयोडाइडो

CN^- साइनो को अब - साइनाइडो

H^- ⟶ हाइड्राइडो

NOTE :→ लिगैण्ड की पुनरावर्ति के लिये डाई, ट्राई, टेट्रा, पेन्टा etc शब्द काम मे लेते है। लेकिन ऐसे लिगैण्ड जिनमे ये शब्द, डाई, ट्राई, पेन्टा etc उपस्थित है। तो बिस (bis), ट्रिस (tris), टेट्राकिस (tetrakis) आदि शब्द, काम मे लेते है।

Ex:- ट्रिस एथिलीन डाई एमीन $(en)_3$

Ques कौनसे लिगैण्ड की पुनरावृर्ति नहीं होती है।

Ans EDTA

Ex.→ $[Cr(NH_3)_3(H_2O)_3]Cl_3$

Cr = धातु, NH_3, H_2O = लिगैण्ड, Cl = प्रतिआयन

ट्राई एमीन ट्राई एक्वा क्रोमियम (III) क्लोराइड

ऑक्सीकरण अवस्था –

$$x + 3(0) + 3(0) + 3(-1) = 0$$

$$x - 3 = 0$$

$$x = 3$$

$[Co(H_2N\text{-}CH_2CH_2NH_2)_3]_2(SO_4)_3$

Co = धातु, en = लिगैण्ड, SO_4^{-2} = प्रतिआयन

ट्रिस (एथेन 1,2-डाई एमीन) कोबाल्ट (III) सल्फेट

ऑक्सीकरण अवस्था $2[x + 3(0)] + 3(-2) = 0$

$$2x + (-6) = 0$$

$$2x = 6 \Rightarrow x = \frac{6}{2} = 3$$

या ट्रिस (एथिलीन डाई एमीन) कोबाल्ट (III) सल्फेट

NOTE :→ धातु एवं लिगैण्ड के नाम लिखते समय gap नहीं दिया जाता है।

Ex :- $[Ag(NH_3)_2][Ag(CN)_2]$

डाई एमीन सिल्वर (I) डाई सायनो आर्जेन्टेट (I)

$[Pt(NH_3)_2Cl(NO_2)]$

· डाई एमीनक्लोरोनाइट्रिटो -N- प्लैटिनम (II)

ऑक्सीकरण अवस्था $x + 2(0) + (-1) + (-1) = 0$

$x - 1 - 1 = 0$

$x - 2 = 0$

$x = 2$

$[CoCl_2(en)_2]Cl$

डाईक्लोरोबिस (एथेन 1,2-डाई एमीन) कोबाल्ट (III) क्लोराइड

ऑक्सीकरण अवस्था $x + 2(-1) + 2(0) + (-1) = 0$

$x - 2 - 1 = 0$

$x - 3 = 0 \Rightarrow x = +3$

$K_3[Cr(C_2O_4)_3]$

पोटैशियम ट्राईआक्सेलेटोक्रोमेट (III)

$3(+1) + x + 3(-2) = 0$

$3 + x - 6 = 0 \Rightarrow x = 6 - 3 = 3$

$[Co(NH_3)_5(CO_3)]Cl$

पेन्टाएमीनकार्बोनेटोकोबाल्ट (III) क्लोराइड

$x + 5(0) + (-2) + (-1) = 0$

$x - 2 - 1 = 0 \Rightarrow x = 3$

$Hg[Co(SCN)_4]$

मक्यूरी टेट्राथायोसायनेटोकोबाल्टेट (III)

$(+2) + x + 4(-1) = 0$

$x = 4 - 2 \Rightarrow x = 2$

$[Co(NH_3)_6]Cl_3$

हैक्साएमीनकोबाल्ट (III) क्लोराइड

$x + 6(0) + 3(-1) = 0$

$x - 3 = 0 \Rightarrow x = 3$

$K_3[Fe(CN)_6]$

पोटेशियम हेक्सासायनोफेरेट (III)

$3(+1) + x + 6(-1) = 0$

$3 + x - 6 = 0$, $x = 6 - 3 = +3$

$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$

पेन्टाएमीनक्लोराइडो कोबाल्ट (III) क्लोराइड

$x + 5(0) + (-1) + 2(-1) = 0$

$x - 1 - 2 = 0 \Rightarrow x = 3$

$K_3[Fe(C_2O_4)_3]$

पोटेशियम ट्राईऑक्सेलेटो फैरेट (III)

$3(+1) + x + 3(-2) = 6$

$3 + x - 6 = 0$

$x = 6 - 3 = +3$

$K_2[PdCl_4]$

पोटेशियम टेट्राक्लोरोपेलेडिमेट (II)

$2(+1) + x + 4(-1) = 0$

$2 + x - 4 = 0$

$x - 2 = 0 \Rightarrow x = +2$

$[Pt(NH_3)_2Cl(NH_2CH_3)]Cl$

डाईएमीनक्लोरो मेथिलएमीन प्लेटिनम (II) क्लोराइड

$x + 2(0) + (-1) + (0) + (-1) = 0$

$x - 1 - 1 = 0 \Rightarrow x = 2$

$[Co(NH_3)_6]Cl_3$

हैक्साएमीनकोबाल्ट (III) क्लोराइड

$x + 6(0) + 3(-1) = 0$

$x - 3 = 0 \Rightarrow x = 3$

$[Co(NH_3)_4Cl(NO_2)]Cl$

टेट्राएमीन क्लोरोनाइट्रिटो-N-कोबाल्ट (III) क्लोराइड

$$x + 4(0) + (-1) + (-1) + (-1) = 0$$

$$x - 3 = 0 \Rightarrow x = 3$$

$[Ni(NH_3)_6]Cl_2$

हैक्साएमीननिकल (II) क्लोराइड

$$x + 6(0) + 2(-1) = 0$$

$$x = 2$$

$[Mn(H_2O)_6]^{+2}$

हैक्साएक्वामैंगनीज (II) आयन

$$x + 6(0) = +2$$

$$x = +2$$

$[Co(en)_3]^{+3}$

ट्रिस (एथेन 1,2-डाईएमीन) कोबाल्ट (III) आयन

$$x + 3(0) = +3$$

$$x = +3$$

$[Ti(H_2O)_6]^{+3}$

हैक्साएक्वाटाइटेनियम (III) आयन

$$x + 6(0) = +3$$

$$x = +3$$

$[NiCl_4]^{-2}$

टेट्राक्लोरोनिक्लेट (II) आयन

$$x + 4(-1) = -2$$

$$x - 4 = -2 \Rightarrow x = 4 - 2 = +2$$

$[Ni(CO)_4]$ टेट्राकार्बोनिलनिकल (0)

$$x + 4(0) = 0$$

$$x = 0$$

नाम के आधार पर सूत्र लिखना :-

(1) सर्वप्रथम केन्द्रिय परमाणु लिखा जाता है।
(2) तत्पश्चात् लिगैण्डो को अंग्रेजी वर्णमाला के क्रम मे लिखा जाता है।
(3) दोनो को धातु व लिगैण्ड को बड़े कोष्ठक मे बंद कर दिया जाता है।
(4) धनायन होने पर आगे एवं ऋणायन को कोष्ठक के बाद लिखा जाता है।
(5) धनायन के आवेश को ऋणायन के आवेश से सन्तुलित किया जाता है।

Ex :→ टेट्राऐमीनएक्वाक्लोरिडोकोबाल्ट (III) क्लोराइड

$[Co(NH_3)_4(H_2O)Cl]Cl_2$

पोटेशियम टेट्राहाइड्राक्सोजिंकेट (II)

$K_2[Zn(OH)_4]$

पोटेशियम ट्राइआक्सैलेटोऐलुमिनेट (III)

$K_3[Al(C_2O_4)_3]$

डाईक्लोरो बिस (एथेन 1,2- डाइऐमीन) कोबाल्ट (III)

$[CoCl_2(en)_2]^{+1}$

टेट्राकार्बोनिल निकल (0)

$[Ni(CO)_4]$

टेट्राएमीनडाइएक्वाकोबाल्ट (III) क्लोराइड

$[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]Cl_3$

पोटेशियम टेट्रासायनोनिकलेट (II)

$K_2[Ni(CN)_4]$

ट्रिस (एथेन-1,2-डाईएमीन) क्रोमियम (III) क्लोराइड

$[Cr(en)_3]Cl_3$

ऐम्मीनब्रोमिडोक्लोरिडोनाइट्रिटो -N- प्लैटिनेट (II)

$[Pt(NH_3)Br(Cl)NO_2]$

डाइक्लोरोबिस (एथेन 1,2 - डाई ऐमीन) प्लैटिनम (IV) नाइट्रेट

$[Pt\,Cl_2(en)_2](NO_3)_2$

आयरन (III) हैक्सा सायनोफैरेट (II) या फेरिक हेक्सा साइनो फेरेट (II)

$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$

टेट्राहाइड्रो ऑक्सो जिंकेट (II)

$[Zn(OH)_4]^{-2}$

हैक्साऐम्मीनकोबाल्ट (III) सल्फेट

$[Co(NH_3)_6]_2(SO_4)_3$

पौटेशियम टेट्राक्लोरिडोपैलेडेट (II)

$K_2[PdCl_4]$

पौटेशियम ट्राई ऑक्सेलेटोक्रोमेट (III)

$K_3[Cr(OX)_3]$

डाइऐमीनडाईक्लोरिडो प्लैटिनम (II)

$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$

हैक्साऐमीनप्लैटिनम (IV)

$[Pt(NH_3)_6]^{+4}$

पौटेशियम टेट्रासायनोनिकैलेट (II)

$K_2[Ni(CN)_4]$

टेट्राब्रोमिडोक्यूप्रेट (II)

$[CuBr_4]^{-2}$

पेन्टाऐमीननाइट्रिटो - O - कोबाल्ट (III)

$[Co(NH_3)_5(ONO)]^{+2}$

पेन्टाएमीननाइट्रीटो -N- कोबाल्ट (III)

$[Co(NH_3)_5(NO_2)]^{+2}$

Special for B-Sc IInd Year

द्विकेन्द्रिय अथवा बहुकेन्द्रिय संकुलो का नामकरण :→

द्विकेन्द्रीय अथवा बहुकेन्द्रीय सकुल दो प्रकार के होते है। क्रमशः सेतु बन्ध युक्त तथा धातु - धातु बन्धयुक्त ।

(अ) सेतु बन्ध युक्त यौगिक :→

इनमें दो धातुओ के मध्य लिगेण्ड सेतु के रूप मे रहते है। ये सममित अथवा असममित हो सकते है।

(I) सममित सेतुबन्ध युक्त यौगिको का नामकरण :→

यदि सेतुबन्ध युक्त संकुल यौगिक सममित है, अर्थात सेतु लिगैण्ड एक जैसी एण्टिटी है। तो उनके नाम इस प्रकार से व्यवस्थित करते है कि पहले μ फिर सेतु लिगेण्ड का नाम, फिर उस एण्टिटी की संख्या दर्शाते हुए पूर्वलग्न लिखकर उस एण्टिटी का नाम लिखते है।

(a) यदि अणु मे एक ही सेतु लिगैण्ड है। तो μ सेतु लिगेण्ड अन्य लिगैण्ड धातु के रूप मे इनका नामकरण करते है।

$[(NH_3)_5Cr-OH-Cr(NH_3)_5]Cl_5$

अथवा

$[(Cr(NH_3)_5)_2(\mu\text{-}OH)]Cl_5$

μ - हाइड्रॉक्सो बिस (पेन्टाऐमीनक्रोमियम)(III) क्लोराइड

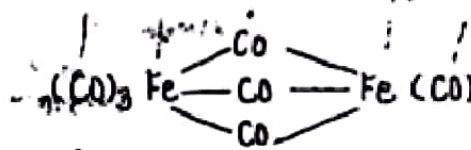
(b) एक से अधिक समान सेतु लिगैण्ड की स्थिति मे μ पहले सेतु लिगैण्डो की संख्या दर्शाने वाला पूर्वलग्न डाई, ट्राई आदि लिखते है।

$[P(C_6H_5)_3]Cl\,Pt\langle^{Cl}_{Cl}\rangle Pt\,Cl\,[P(C_6H_5)_3]$

अथवा

$[[PtCl(P(C_6H_5)_3)]_2[\mu\text{-}Cl_2]$

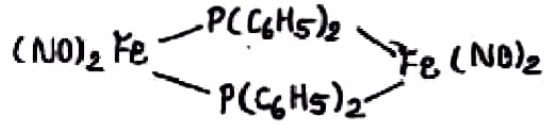
डाई - μ - क्लोरो बिस (क्लोरो (डाई फेनिल फास्फीन) प्लैटिनम (II)



अथवा $[(Fe(CO)_3)_2(\mu\text{-}CO)_3]$

ट्राई μ- कार्बोनिल - बिस [ट्राईकार्बोनिलआयरन (0)]

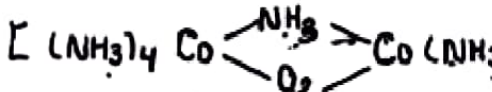
(C) सेतु लिगैण्ड मे डाई, ट्राई, टेट्रा etc पूर्वलग्न होने की स्थिति मे उनकी संख्या बताने के लिए बिस, ट्रिस etc पूर्वलग्नो का उपयोग किया जाता है।



बिस (μ- डाईफैनिल फास्फिडो) बिस - (डाईनाइट्रोसिल आयरन)

(II) असममित सेतुबन्ध युक्त यौगिको का नामकरण :→

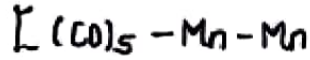
इनका नामकरण करते समय पहले अंग्रेजी वर्णमाला के क्रम मे लिगैण्डो को लिखते हैं। फिर धातु परमाणुओ को।



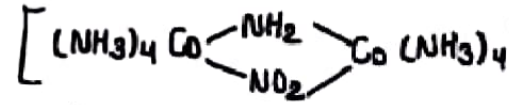
μ- ऐमीनो हैक्साएमीन डाईक्लोरो μ- हाइपरॉक्सोडाईकोबाल्ट (III) क्लोराइड

(ब) धातु - धातु बन्धयुक्त यौगिक :→

(i) धातु धातु बन्ध युक्त अणु यदि सममित है तो उनके नाम के पहले ग्रीक अंको के पूर्वलग्न Ex:- बिस, ट्रिस लिख दिये जाते हैं।



बिस (पेन्टाकार्बोनिल मैंगनीज)

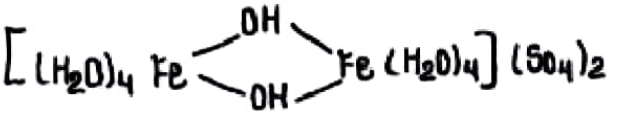
Ex:→ 

μ- एमीडो - μ- नाइट्रीटो बिस [टेट्राएमीनकोबाल्ट (III)] आयन

or μ- एमीडो - μ- नाइट्रीटो ऑक्टोएमीनडाईकोबाल्ट (III) आयन

$[(en)_2 Co(OH)_2 Co(NH_3)_4] (NO_3)_4$

बिसएथीलीनडाईएमीनकोबाल्ट (III) डाई-μ-हाइड्रोक्सोटेट्राएमीनकोबाल्ट (III) नाइट्रेट



डाई μ-हाइड्रोक्सो बिस (टेट्राएक्वाआयरन (III)) सल्फेट

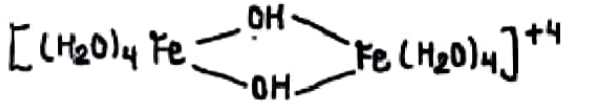
$[[Cr(NH_3)_5]_2 (\mu\text{-}OH)] Cl_5$

μ-हाइड्रोक्सो बिस (पेन्टाएमीनक्रोमियम) (III) क्लोराइड

$[(NH_3)_5 Co\text{-}NH_2\text{-}Co(NH_3)_4(H_2O)] Cl_5$

μ-एमीडो नानएमीनएक्वाडाईकोबाल्ट (III) क्लोराइड

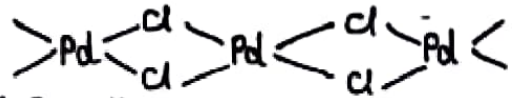
$(NH_4)_2[TiCl_6]$ अमोनियम हैक्साक्लोरोटाइटेनेट (IV)



डाई μ-हाइड्रॉक्सो बिस (टेट्राएक्वा आयरन) (III) आयन

बहुलकीय शृंखला युक्त संरचना होने पर संकुल के नाम के पहले Catena-μ (कैटीना-μ) पूर्वलग्न लगाते हैं

Ex:→ $PdCl_2$ की निम्नप्रकार से सेतु युक्त बहुलकीय संरचना



कैटीना पॉली [μ-डाईक्लोरोपैलेडियम (II)]

प्रभावी परमाणु क्रमांक की अवधारणा (Effective Atomic Number Concept)

EAN :→

वर्नर सिद्धान्त के अनुसार किसी धातु की दो प्रकार की संयोजकताए होती है। और एक ही लिगेण्ड धातु आयन की प्राथमिक & द्वितीयक दोनो प्रकार की संयोजकताऐ सन्तुष्ट कर सकता है। ऐसा क्यो वर्नर जवाब नहीं दे सका। अत: सिजविक ने बताया कि लिगैण्ड व धातु आयन के मध्य उपसहसंयोजक बन्ध बनते है। एक उपसहसंयोजक बन्धो के माध्यम से संक्रमण धातु उत्कृष्ट गैस का विन्यास ग्रहण कर लेते है। जिन्हे प्रभावी परमाण्विक सख्या (EAN) कहते है।

EAN का परिकलन –

EAN = धातु का परमाणु क्रमांक – धातु का ऑक्सीकरण अंक + 2 x उपसहसंयोजक सख्या

Ex :– $K_3[Fe(CN)_6]$ के Fe का EAN ज्ञात करो ?

EAN = 26 - 3 + 2 x 6

= 32 + 12 = 35

यह नोबल गैस के परमाणु क्रमाक की पालना नही करता।।

$[Co(NH_3)_6]^{+3}$

EAN = 27 - 3 + 2 x 6

= 24 + 12 = 36

EAN नियम की पालना करते है।

NOTE :- EAN के आधार पर संकुल यौगिकों की चुम्बकीय प्रकृति बताओ।

प्रतिचुम्बकीय – 36, 54, 86

अनुचुम्बकीय = 31, 35, 52 etc.

$[Fe(CN)_6]^{-4}$

EAN = 26 - 2 + 2 x 6

= 24 + 12 = 36 EAN नियम की पालना करते है।

$[Cr(CO)_6]$

EAN = 24 + 2 x 6

= 24 + 12 = 36

EAN नियम की पालना करते है।

उपसहसंयोजक यौगिको मे समावयवता :→

ऐसे दो या दो से अधिक यौगिक जिनके रासायनिक सूत्र समान होते हैं। परन्तु परमाणु की व्यवस्था भिन्न होती है। समावयवी कहलाते हैं।

उपसहसंयोजक यौगिको मे दो प्रमुख प्रकार की समावयवता पायी जाती है।

(1) त्रिविम समावयवता
   (क) ज्यामितीय
   (ख) प्रकाशीक या ध्रुवण समावयवता

(2) संरचनात्मक समावयवता
   (क) बन्धनी समावयवता
   (ख) आयनन समावयवता
   (ग) उपसहसंयोजक समावयवता
   (घ) विलायकयोजन समावयवता

ज्यामितीय समावयवता (Geometric isomerism) :→

संकुल यौगिको मे लिगैण्ड की भिन्न ज्यामितीय व्यवस्था के कारण उत्पन्न समावयवता ज्यामितीय समावयवता कहलाती हैं।

सामान्यतः समन्वय संख्या 4 & 6 वाले संकुल यौगिक ज्यामितीय समावयवता प्रदर्शित करते हैं।

ज्यामितीय समावयवता

- संकुल समन्वय संख्या = 4
  - वर्गसमतलीय संकुल
  - चतुष्फलकीय संकुल
- संकुल समन्वय संख्या = 6
  - अष्टफलकीय संकुल

समन्वय संख्या 4 के संकुल :→

चतुष्फलकीय ज्यामिति :→

इनमे चारो लिगेण्ड धातु आयन के चारो ओर एक-दूसरे के सममित स्थिति मे बन्धित रहते हैं। अतः इनमे ज्यामिति समावयवता सम्भव नहीं होती हैं।

वर्गसमतलीय ज्यामिति :→

वर्ग समतलीय व्यवस्था मे, वर्ग के चारो कोनो मे चार लिगैण्ड तथा मध्य मे धातु आयन स्थित होता हैं। ये सभी एकतल मे होते हैं।

NOTE :→

(1) ज्यामितीय समावयवता केवल और केवल हेट्रोलेप्टिक संकुल मे पायी जाती हैं।

समपक्ष समावयवता :→

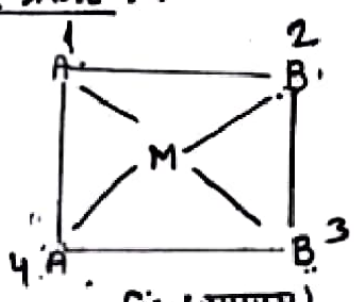
जब समरूप लिगैण्ड एक दूसरे के नजदीक स्थित होते हैं। अर्थात 1-2, 2-3, 3-4 तथा 1-4 स्थिति पर Cis समावयवी।

विपक्ष समावयवता :→ जब समरूप लिगैण्ड विपरीत स्थान ग्रहण करते हैं। या 1-3, तथा 2-4 स्थिति पर पाये जाते हैं।

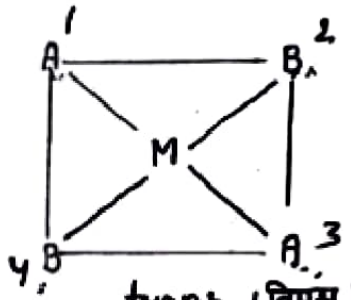
NOTE :→

Ma_4, Ma_3b, Ma_2b_2 प्रकार के वर्ग समतलीय संकुल ज्यामिति समावयवता नहीं दर्शाते। क्योंकि सभी विन्यास लिगैण्डो की समान स्थिति प्रदर्शित करते हैं।

MA_2B_2 प्रकार :→

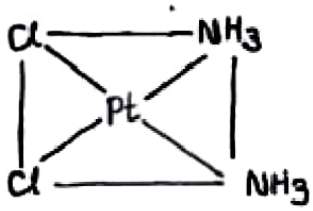


Cis (समपक्ष)

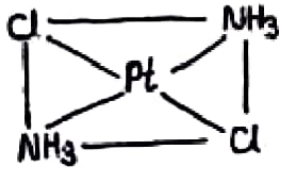


trans (विपक्ष)

Ex:→ $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ डाईएमीनडाईक्लोराइडोप्लेटिनम (II)

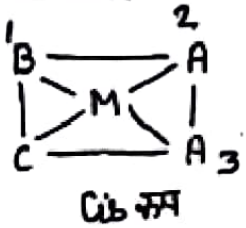


Cis रूप

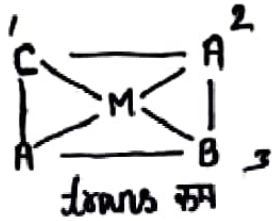


trans रूप

MA_2BC प्रकार :→



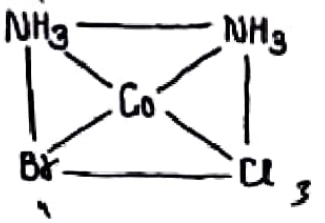
Cis रूप



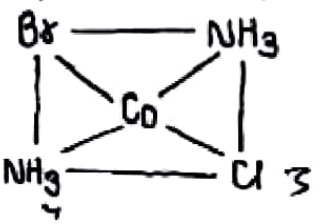
trans रूप

Ex:- $[Co(NH_3)_2ClBr]$

डाईएमीनब्रोमोक्लोराइडोकोबाल्ट (II)



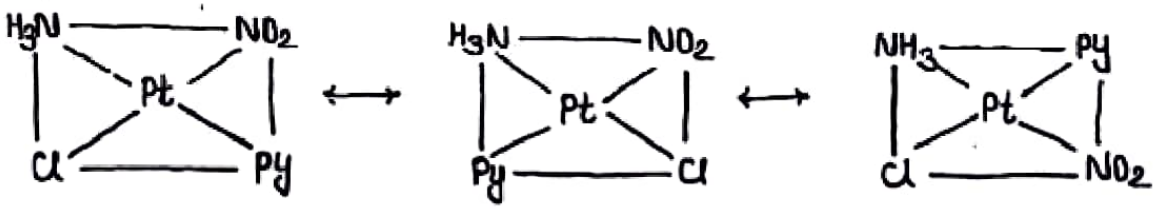
Cis क्रम



trans क्रम

समन्वय संख्या 4 वाले संकुल :→

MABCD प्रकार :→

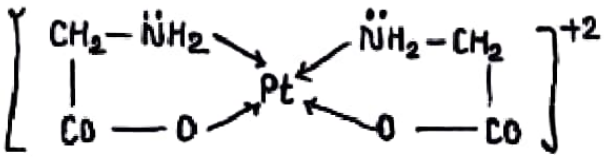


इस प्रकार के यौगिक मे एक लिगेण्ड की स्थिति को स्थिर कर अन्य तीन लिगेण्ड बारी-2 से बदलते है। यह Cis & trans को नही बताती है।

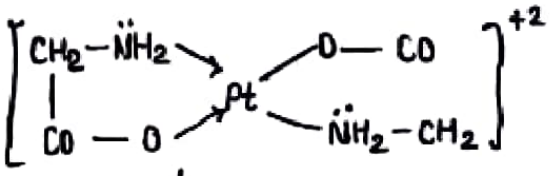
Sp. Case :→ **[M(AA)$_2$] प्रकार :→**

AA = असममित द्विदन्तुक लिगेण्ड , M = धातु आयन

Ex:→ $[Pt(gly)_2]^{+2}$ gly = $CH_2-\ddot{N}H_2$ | $COO^{\ominus}$



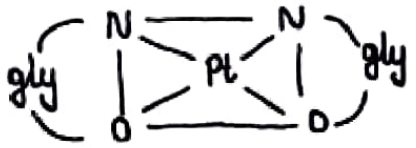
Cis



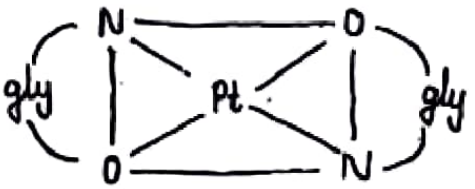
trans

डाइग्लाइसीनेटोप्लेटिनम (II) आयन

or



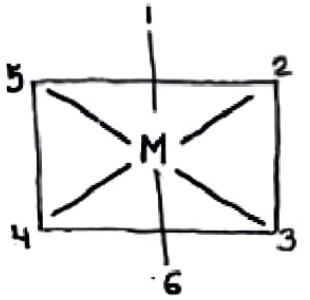
cis



trans

समन्वय संख्या = 6 वाले संकुल :→

$[MA_6, MA_5B, M(AA)_3$ ज्यामिति समावयवता प्रदर्शित नहीं करते। क्योंकि सभी विन्यास लिगैण्डो की समान स्थिति प्रदर्शित करते हैं।

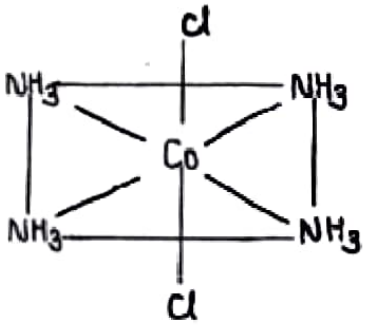


Cis स्थिति = 1-2, 1-3, 2-3, 6-3, 6-4

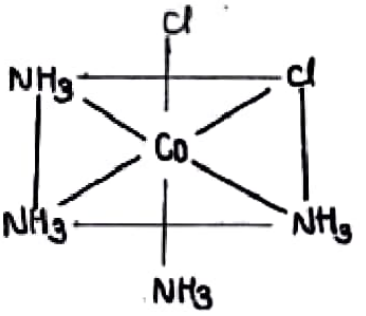
trans स्थिति = 1-6, 2-4, 3-5

MA_4B_2 (A & B = एकदन्तुक लिगैण्ड) :→

Ex :→ $[Co(NH_3)_4Cl_2]$ टेट्राएमीनडाईक्लोरीडोकोबाल्ट (II)



trans रूप (1→6)



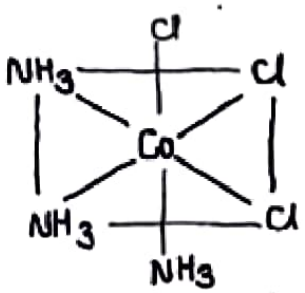
Cis रूप (1,2)

MA_3B_3 प्रकार :→

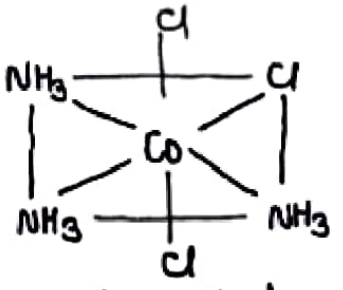
NOTE :- 1,2,3 - Cis (fac)

1,2,6 = trans (mer)

Ex :- $[Co(NH_3)_3Cl_3]$ ट्राईएमीनट्राईक्लोरीडोकोबाल्ट (III)



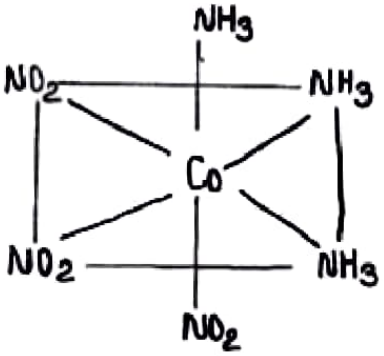
(1,2,3), Cis/fac रूप



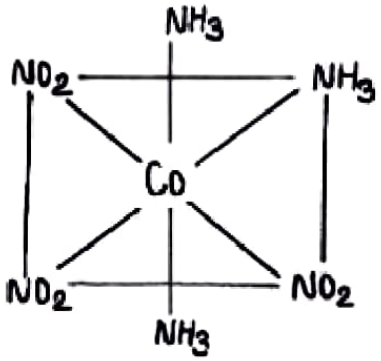
(1,2,6) trans/Mer रूप

{ fac / facial = फलकीय
Mer / Meridional = रेखांशिक }

Ques $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$ के fac & Mer रूप प्रदर्शित करो ?



fac.

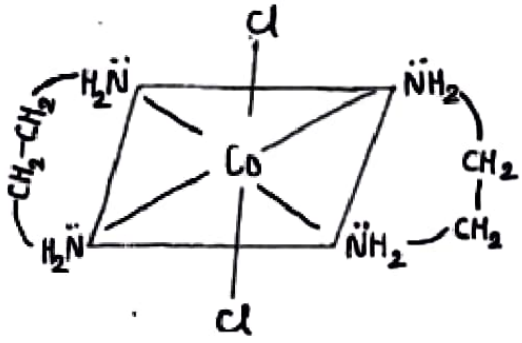


Mer.

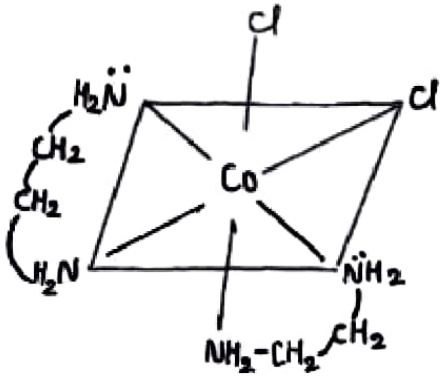
$[M(AA)_2B_2]$ प्रकार :→

AA = द्विदन्तुक लिगेण्ड , B = एकदन्तुक लिगेण्ड

Ex:- $[Co(en)_2Cl_2]$ के ज्यामिति समावयवी बनाओ ?



trans रूप



Cis रूप

ध्रुवण या प्रकाशिक समावयवता :→

प्रकाशिक समावयवी एक-दूसरे के दर्पण प्रतिबिम्ब होते हैं। लेकिन इन्हे एक-दूसरे पर अध्यारोपित नहीं किया जा सकता। अतः इन्हे प्रतिबिम्ब समावयवी या एनैन्टिओमर (enantiomers) कहते हैं।

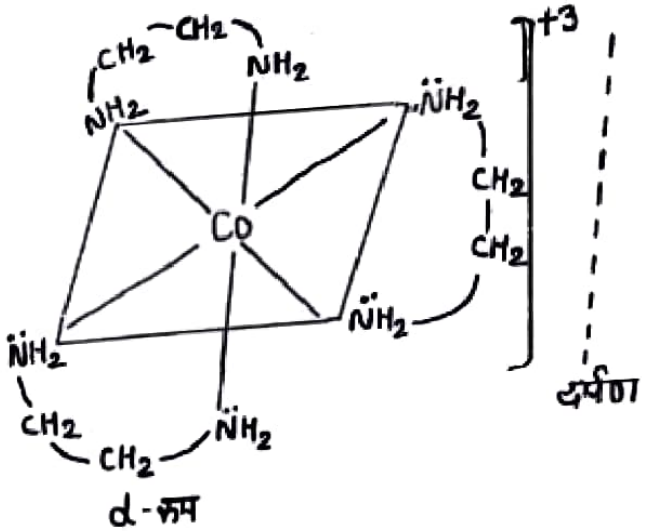
NOTE:→ प्रकाशिक समावयवता के लिये द्विदन्तुक या बहुदन्तुक लिगेण्ड का पाया जाना जरूरी है। किसी संकुल मे यदि एकदन्तुक लिगेण्ड उपस्थित है तो वह संकुल प्रकाशिक समावयवता प्रदर्शित नहीं करता।

$M(AA)_3$, $M(AA)_2X_2$, $M(AA)X_2Y_2$ संकुल प्रकाशीक समावयवता प्र... करते है।

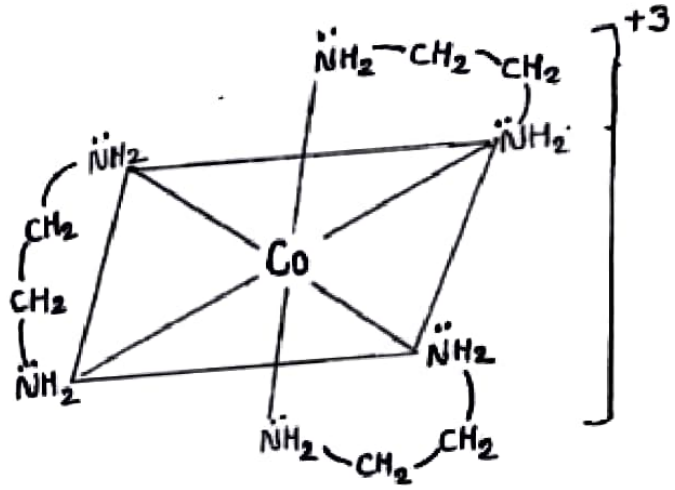
AA = द्विदन्तुक लिगैण्ड , X & Y = एकदन्तुक लिगैण्ड

(i) **$M(AA)_3$ प्रकार** :→

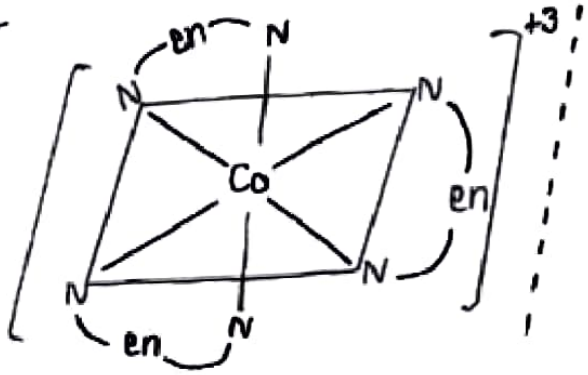
Ex :→ $[Co(en)_3]^{+3}$

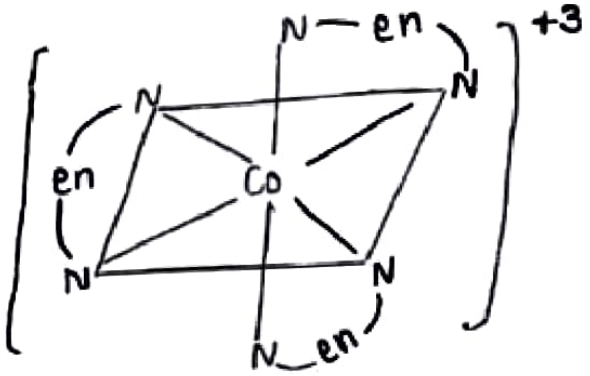


d-रूप l रूप



or

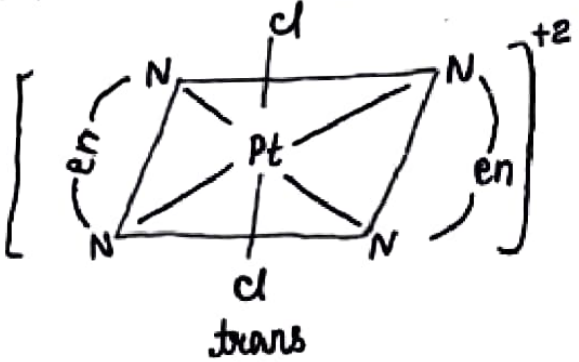


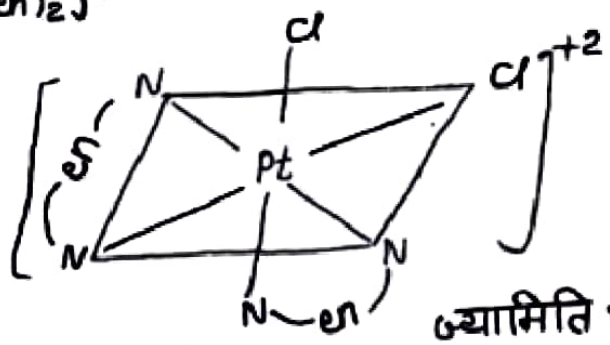


$M(AA)_2X_2$ प्रकार :→

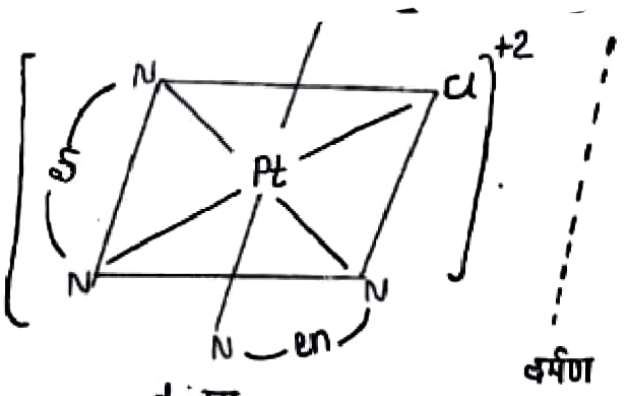
यह प्रकार प्रकाशीक & ज्यामितीय दोनो समावयवता प्रदर्शित करता है। Ex :- $[PtCl_2(en)_2]^{+2}$

trans Cis रूप

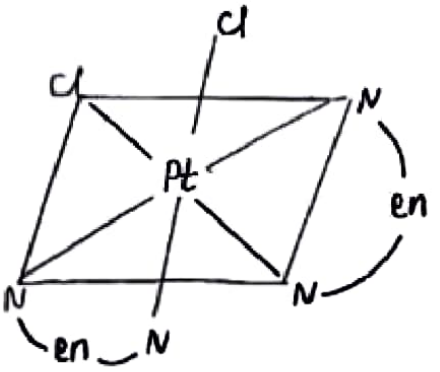




ज्यामिति समावयवी



d-रूप   दर्पण   l रूप (trans रूप)
trans रूप



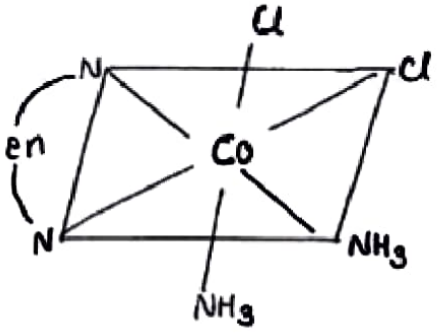
<u>प्रकाशिक समावयवी</u>

<u>**NOTE**</u> :→ Cis रूप का प्रकाशिक समावयवी नहीं होता।

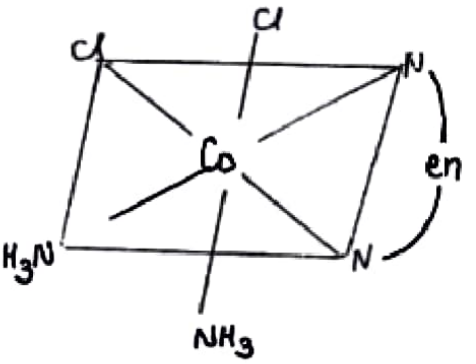
<u>$M(AA)X_2Y_2$ प्रकार</u> :→

Ex :→ $[Co(NH_3)_2Cl_2(en)]^+$

डाईएमीनडाईक्लोरोएथिलीनडाईएमीनकोबाल्ट (III) आयन

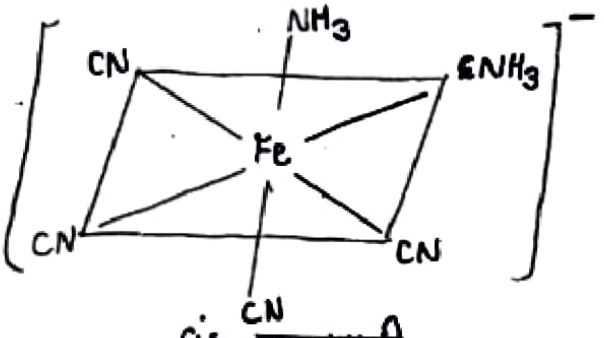


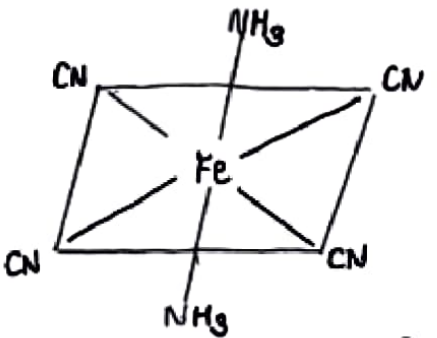
d रूप



l रूप

<u>Ques</u> $[Fe(NH_3)_2(CN)_4]^-$ के ज्यामितीय समावयवों की संरचनाएं दर्शाइए ?





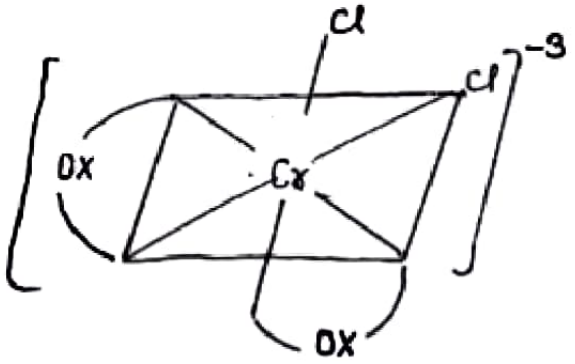
cis समावयवी   trans समावयवी

[डाईएमीनटेट्रासायनोफेरेट (III) आयन]

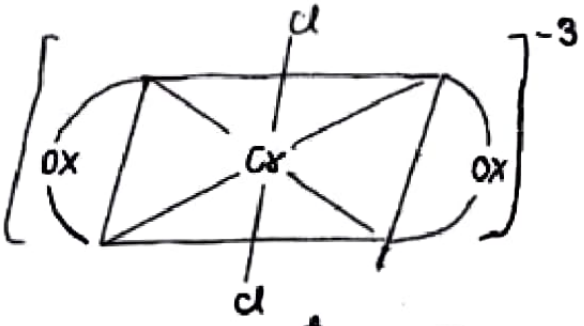
निम्नलिखित दो असहसंयोजक सत्ता मे से कौनसा काइरल (ध्रुवण घूर्णक) है।

(क) Cis - $[CrCl_2(OX)_2]^{-3}$

(ख) trans $[CrCl_2(OX)_2]^{-3}$



Cis रूप



trans रूप

यहा Cis रूप काइरल (ध्रुवण घूर्णक) अर्थात प्रकाशिक समावयवी प्रदर्शित करता है।

संरचनात्मक समावयवता :→

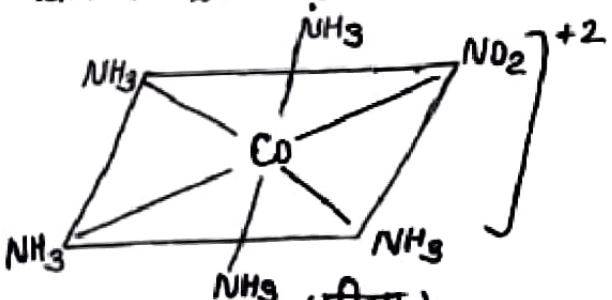
(1) बन्धनी समावयवता (linkage isomerisum) :— दोहरेदन्तुक या उभयदन्तुक लिगैण्डो मे दो या दो से अधिक प्रकार के दाता परमाणु पाये जाते है। तथा इन दाता परमाणु की धातु से बन्धबनाने की स्थिति के आधार पर इनके संकुल के नाम बदल जाते है। इस प्रकार के समावयवी बन्धन समावयवी एवं घटना बन्धन समावयवता कहलाती है।

Ex :→ NO_2^- आयन मे दो दाता परमाणु N & O उपस्थित है। अतः इनकी धातु से बन्ध बनाने की स्थिति अर्थात $M \leftarrow NO_2$ है तो नाइट्रो लिगैण्ड कहलाता है लेकिन $M \leftarrow ONO$ बन्ध बनाता है तो यह नाइट्राइटो लिगैण्ड कहलाता है।

$M \longleftarrow NCS$ (आइसो थायो सायनेट)

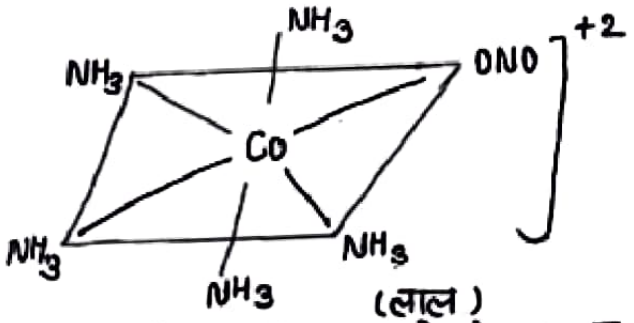
$M \leftarrow SCN$ (थायो सायनेट)

Ex :→ $[Co(NO_2)(NH_3)_5]Cl_2$ संकुल के दो भिन्न-2 समावयवी बनाये जा चुके है।



(पीला)

पैन्टाएमीननाइट्रोकोबाल्ट (III) आयन



(लाल)

पैन्टाएमीननाइट्राइटोकोबाल्ट (III) आयन

उपसहसंयोजक समावयवता या समन्वयवी समावयवता :→

जब किसी यौगिक का धनायन एवं ऋणायन दोनो ही उपसहसंयोजक संकुल के रूप मे होते है। तो उन दोनो संकुल आयनो मे लिगैण्डो के अन्तपरिवर्तन से दो समावयवी बनते है। समन्वयी समावयवता कहलाता है।

Ex:→ $[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$ तथा $[Cr(NH_3)_6][Co(CN)_6]$

हैक्साएमीनकोबाल्ट (III) हैक्सासायनो क्रोमेट (III)

हैक्साएमीनक्रोमियम (III) हैक्सासायनोकोबाल्टेट (III)

Ex:- $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$ & $[PtCl(NH_3)_3][PtCl_3(NH_3)]$

$[Cu(NH_3)_4][PtCl_4]$ & $[Pt(NH_3)_4][CuCl_4]$

$[Co(Pn)_3][Cr(CN)_6]$ & $[Cr(en)_3][Co(CN)_6]$

आयनन समावयवता :→

वे संकुल यौगिक जिनका अणुसूत्र तो समान हो, परन्तु जलीय विलयन मे भिन्न-2 प्रकार के आयन देते है।

Ex:- $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Br_2 \longrightarrow [Pt(NH_3)_4Br_2]^{+2} + 2Cl^-$

OR अणुओ मे संकुल आयनो के भीतर व बाहर के ऋणायनो की अदला-बदली (Interchange) हो जाती है।

Ex:- $[CoBr(NH_3)_5]SO_4$ व $[Co(SO_4)(NH_3)_5]Br$ मे ब्रोमाइड एवं सल्फेट आयनो की स्थिति मे Interchange हो गई है।

Ex:- $[CoCl(NO_2)(en)_2]SCN$ or $[Co(NO_2)(SCN)(en)_2]Cl$

विलायकयोजन समावयवता या हाइड्रेट समावयवता :→

इस समावयवता मे जल के अणु एक यौगिक मे लिगैण्ड के रूप मे तथा दूसरे यौगिक मे क्रिस्टलीय जल के रूप मे रहते है।

Ex:→ $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ के तीन समावयवी ज्ञात है।

$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ बैंगनी

$[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$ हल्का हरा

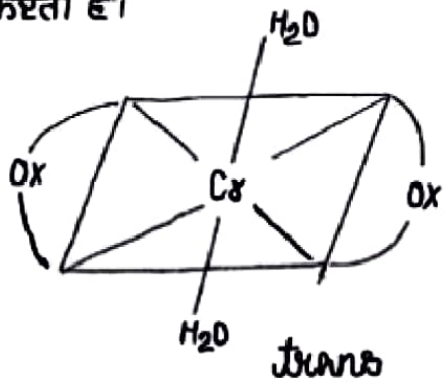
$[Cr(H_2O)Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$ गहरा हरा

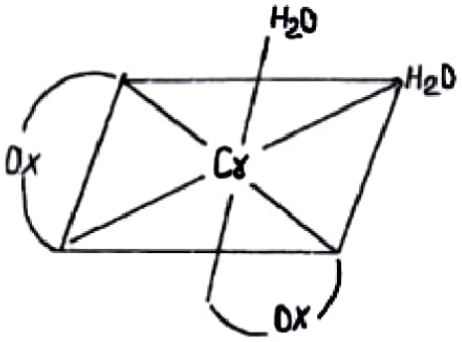
Q.26 निम्नलिखित संकुलो द्वारा प्रदर्शित समावयवता का प्रकार बताइए तथा इन समावयवो की संरचनाऐ बनाइए ?

(i) $K[Cr(H_2O)_2(C_2O_4)_2]$ or $[Cr(H_2O)_2(C_2O_4)_2]^{-1}$

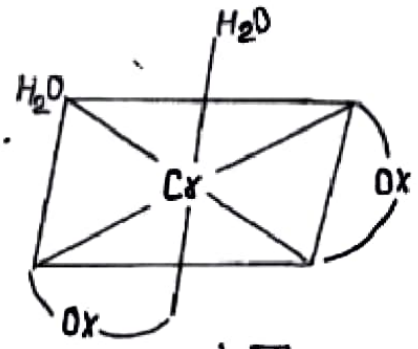
यह $M(AA)_2B_2$ प्रकार है। अतः ज्यामितीय & ध्रुवण दोनो समावयवता प्रदर्शित करता है।

trans



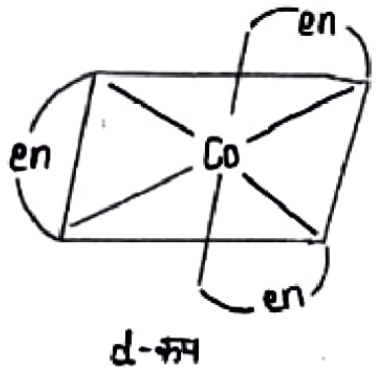


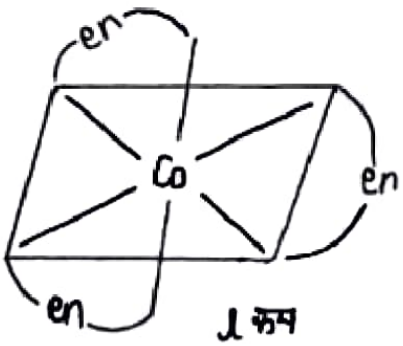
d or cis रूप　　　　　l रूप



पौटेशियम डाईएक्वाडाईआक्सेलेटो क्रोमेट (III)

(ii) $[Co(en)_3]Cl_3$ 　ट्रिसएथिलीनडाईएमीनकोबाल्ट (III) क्लोराइड





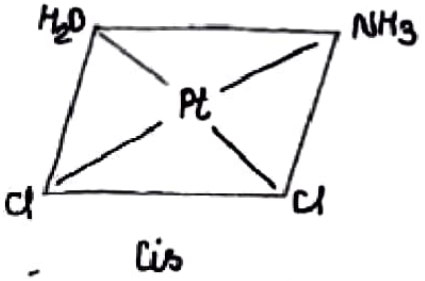
d-रूप　　　　　l रूप

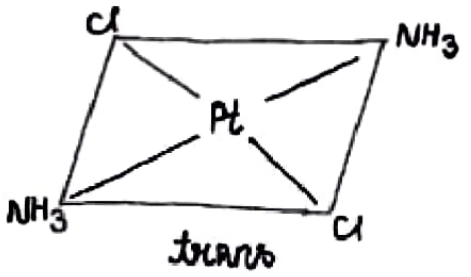
(iii) $[Co(NH_3)_5(NO_2)](NO_3)_2$ 　आयनन & बन्धन दोनो प्रकार की समावयवता दर्शाते है।

आयनन $[Co(NH_3)_5(NO_2)](NO_3)_2$ & $[Co(NH_3)_5(NO_3)](NO_2)(NO_3)$

बन्धन $[Co(NH_3)_5(NO_2)](NO_3)_2$ & $[Co(NH_3)_5(ONO)](NO_3)_2$

(iv) $[Pt(NH_3)(H_2O)Cl_2]$ ज्यामितीय समावयवता





Ques इसका प्रमाण दीजिये कि $[Co(NH_3)_5Cl]SO_4$ तथा $[Co(NH_3)_5(SO_4)]Cl$ आयनन समावयव है ?

Ans पहले दोनो संकुलो को जल मे घोल देते है। अब इनके जलीय विलयन $BaCl_2$ की कुछ बूंदे डालने पर यदि श्वेत अवक्षेप ($BaSO_4$) आता है। तो उस विलयन मे SO_4^{-2} उपस्थित है। अर्थात यह SO_4^{-2} उपसहसंयोजक एण्टिटी के अन्दर उपस्थित न होकर बाहर है।

अगर जलीय विलयन मे कुछ बून्दे $AgNO_3$ की मिलाने पर श्वेत अवक्षेप आता है। तो वह जलीय विलयन Cl^- का परीक्षण देता है। इसका मतलब Cl^- उस विलयन मे उपस्थित है। न कि उपसहसंयोजक एण्टिटी है।

उपसहसंयोजक यौगिको मे आबन्धन :→

उपसहसंयोजक यौगिको मे आबन्धन की प्रकृति का वर्णसर्वप्रथम वर्नर ने किया था। परन्तु, यह सिद्धान्त निम्नआधारभूत प्रश्नो का उत्तर नहीं दे सका।

(1) कुछ ही तत्वो मे उपसहसंयोजक यौगिक बनाने का विशिष्ट गुण क्यों पाया जाता है।

(2) उपसहसंयोजक यौगिको के आबन्धो मे दिशात्मक गुण क्यों पाये जाते है।

(3) क्यों उपसहसंयोजक यौगिको मे विशिष्ट चुम्बकीय तथा ध्रुवण घूर्णक गुण पाए जाते हैं।

इनको समझाने के लिये कई सिद्धान्त है। जैसे VBT, CFT & MOT etc

संयोजकता बन्ध सिद्धान्त (Valence bond theory) or (VBT):→

यह सिद्धान्त मुख्य रूप से उपसहसंयोजक यौगिको की ज्यामिति अर्थात आकृति तथा चुम्बकीय गुणो की व्याख्या करता है।

मुख्य बिन्दु :→

(1) सर्वप्रथम केन्द्रिय धातु परमाणु अपनी ऑक्सीकरण संख्या के अनुरूप इलैक्ट्रॉन त्यागकर धनायन बनाता है।

(2) इसके पश्चात फिर केन्द्रिय धातु आयन लिगैण्डो के साथ बन्ध बनाने के लिए उपयुक्त संख्या मे रिक्त कक्षक उपलब्ध कराता है। जो इसकी समन्वय संख्या तथा संकरण पर निर्भर करती है। ये रिक्त कक्षक संकरण द्वारा संकरित कक्षक बनाते है। जिनमे लिगैण्ड अपना इलैक्ट्रॉन युग्म दानकर असहसंयोजक बन्ध का निर्माण करते है। इस प्रकार केन्द्रिय धातु के संकरित कक्षक व लिगैण्ड मिलकर संकुल अणु / आयन को एक निश्चित ज्यामिति प्रदान करते है।

समावयवता	संकरण	ज्यामिति	उदाहरण
2	sp	रेखीय	$[Ag(CN)_2]^{-1}$, $[Ag(NH_3)_2]^{+}$
4	sp^3	चतुष्फलकीय	$[Ni(CO)_4]$, $[ZnCl_4]^{-2}$
4	dsp^2	वर्गाकार समतलीय	$[Cu(NH_3)_4]^{+2}$, $[Ni(CN)_4]^{-2}$
6	d^2sp^3	अष्टफलकीय	$[Cr(NH_3)_6]^{+3}$, $[Fe(CN)_6]^{-4}$
6	sp^3d^2	अष्टफलकीय	$[FeF_6]^{-3}$, $[Co(H_2O)_6]^{+3}$

(3) संकुल का चुम्बकीय गुण या आघूर्ण :—

इसे बोर मैग्नेटॉन (B_m) द्वारा प्रदर्शित करते है।

$$\mu_{Bm} = \sqrt{n(n+2)} \quad [n = \text{अयुग्मित } e^- \text{ की संख्या}]$$

(4) जो संकुल धातु आयन या परमाणु के भीतर के d-कक्षक अर्थात $(n-1)d$ कक्षको के उपयोग से बनते है। उन्हे आन्तरिक कक्षक संकुल कहते है। इन संकुलो के बनने मे d-कक्षको मे e^- का युग्मन हो जाता है। और अयुग्मित e^- की संख्या कम हो जाती है। इस कारण नाइहोम ने इन्हे चक्रण युग्मित संकुल कहा। जबकि ऑर्गेल ने इनका नाम निम्न चक्रण संकुल दिया।

(5) जो संकुल बाहर के d-कक्षक अर्थात nd कक्षको के उपयोग से बनते है। उन्हे बाह्य कक्षक संकुल कहते है। इनमे अयुग्मित e^- की संख्या अधिक होती है। इन्हे चक्रण मुक्त संकुल या उच्च चक्रण संकुल भी कहते है।

(6) यदि संकुल मे अयुग्मित इलैक्ट्रॉन उपस्थित हो तो वह अनुचुम्बकीय होगा। इस प्रकार यदि संकुल में अयुग्मित इलैक्ट्रॉन अनुपस्थित हो तो वह प्रतिचुम्बकीय होगा।

इस प्रकार यदि संकुल का ज्यामिति अर्थात संकरण ज्ञात हो तो उसकी चुम्बकीय प्रकृति ज्ञात की जा सकती है।

(1) प्रबल लिगैण्ड :→ CO, NO_2, CN, NO etc प्रबल लिगैण्ड है। क्योंकि इनकी विद्युतऋणता कम अन्तर है। एवं d-कक्षक नहीं होने के कारण ये अपने e^- आसानी से दे देते हैं।

दुर्बल लिगैण्ड :→ H_2O, OH^-, F^-, Cl^-, Br^-, I^- etc

(2) NH_3 लिगैण्ड प्रबल एवं दुर्बल दोनो का काम करता है। Cr के साथ दुर्बल लिगैण्ड Co, Ni, Cu, Zn के साथ प्रबल लिगैण्ड का काम करता है।

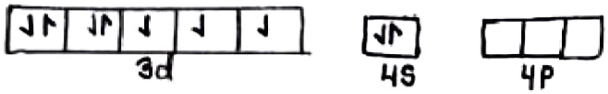
Ex:→ $[Co(NH_3)_6]^{+3}$ $[Co(NH_3)_6]Cl_3$

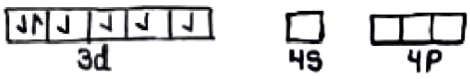
हैक्साएमीनकोबाल्ट (III) आयन

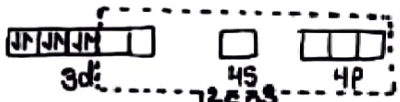
ऑक्सीकरण अवस्था = $x + 6(0) = +3$

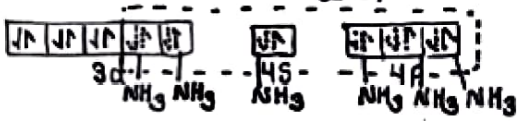
$x = +3$

Co_{27} = $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^7$

Co = 

Co^{+3} = 

Co^{+3} (प्रबल लिगैण्ड के कारण) = 

$[Co(NH_3)_6]^{+3}$ = 

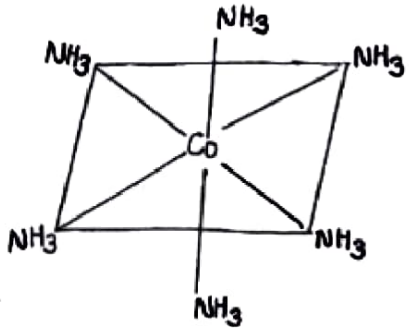
$[Co(NH_3)_6]^{+3}$ संकुल का संकरण = d^2sp^3

संकरण की आकृति = वर्गाकार द्विपिरामिड

संकुल का प्रकार = आन्तरिक कक्षक संकुल या निम्न चक्रण संकुल

संकुल की प्रकृति = प्रतिचुम्बकीय

चुम्बकीय आघूर्ण = Zero

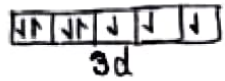


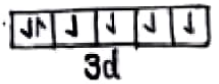
$[CoF_6]^{-3}$ IUPAC नाम - हैक्साफ्लोरोकोबाल्टेट (III) आयन

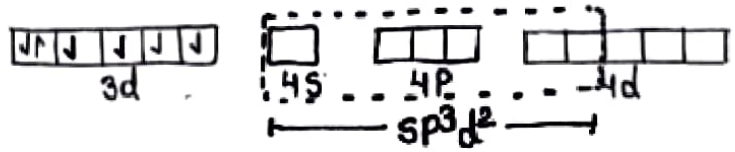
ऑक्सीकरण अवस्था = $x + 6(-1) = -3$

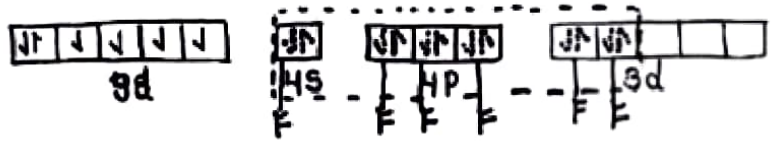
$x - 6 = -3 \Rightarrow x = 6 - 3 = +3$

$Co_{27} = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^7$

Co_{27} = 

Co^{+3} = 

Co^{+3} बुर्बल लिगैण्ड = 

$[CoF_6]^{-3}$ = 

$[CoF_6]^{-3}$ संकुल का संकरण = sp^3d^2

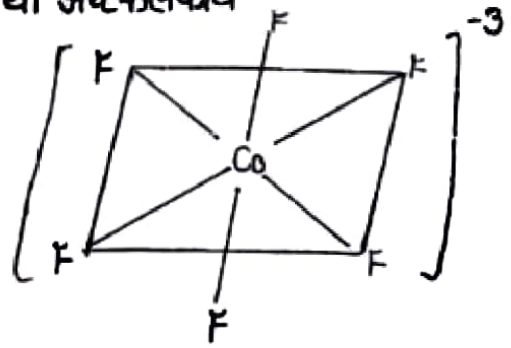
संकरण की आकृति = वर्गाकार द्विपिरामिड या अष्टफलकीय

संकुल का प्रकार = बाह्य कक्षक संकुल

संकुल की प्रकृति = अनुचुम्बकीय

चुम्बकीय आघूर्ण = $\sqrt{n(n+2)} = \sqrt{4(4+2)}$

$= \sqrt{24} = 4.8$ B.M.

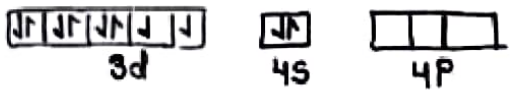


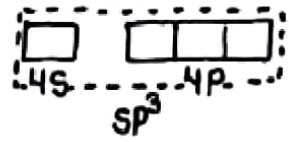
$[Ni(Cl_4)]^{-2}$ टेट्राक्लोरोनिकलेट (II) आयन

ऑक्सीकरण अवस्था = $x + 4(-1) = -2$

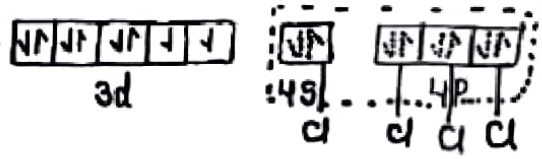
$x = -2 + 4 \Rightarrow x = 2$

$Ni_{28} = 1s^2 2s^2 2P^6 3s^2 3P^6 4s^2 3d^8$

Ni = 



Ni दुर्बल लिगेण्ड -



$[NiCl_4]^{-2}$ =

$[NiCl_4]^{-2}$ का संकरण = sp^3

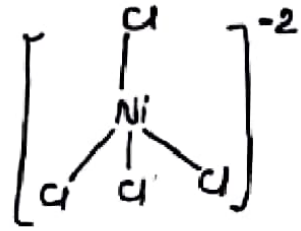
संकरण की आकृति = चतुष्फलकीय

संकुल का प्रकार - बाह्यकक्षक संकुल या उच्च-चक्रण संकुल

संकुल की प्रकृति - अनुचुम्बकीय

चुम्बकीय आघूर्ण = $\sqrt{n(n+2)}$

$= \sqrt{2(2+2)}$



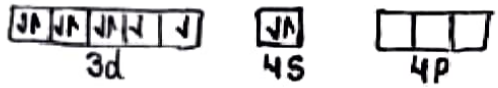
$= \sqrt{8} = 2.8$ B.m.

$[Ni(CN)_4]^{-2}$ टेट्रासायनोनिक्लेट (II) आयन

ऑक्सीकरण अवस्था। $x + 4(-1) = -2$

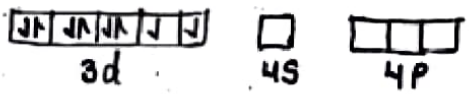
$x = -2 + 4 = +2$

$Ni_{28} = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^8$

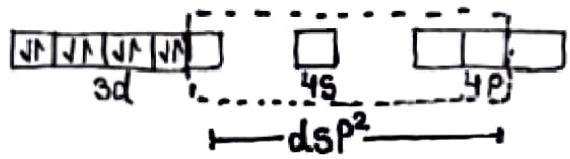


Ni =

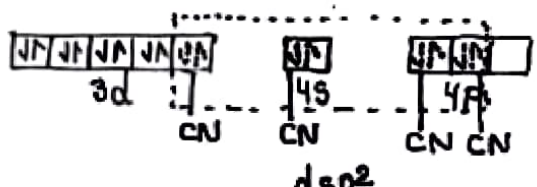
Ni^{+2} =



Ni^{+2} प्रबल लिगेण्ड के कारण =



$[Ni(CN)_4]^{-2}$ =

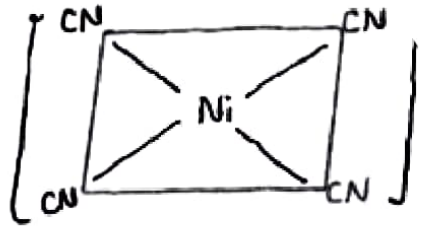


$[Ni(CN)_4]^{-2}$ का संकरण = dsp^2

संकरण की आकृति = वर्गसमतलीय

संकुल का प्रकार = आन्तरिक कक्षक संकुल

संकुल की प्रकृति = प्रतिचुम्बकीय



चुम्बकीय आघूर्ण = Zero

$K_4[Fe(CN)_6]$ or $[Fe(CN)_6]^{-4}$

IUPAC नाम = पोटेशियम हेक्सासायनोफेरेट (II)

ऑक्सीकरण अंक = $4(+1) + x + 6(-1) = 0$

$4 + x - 6 = 0$

$x = 6 - 4 = +2$

$Fe_{26} = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$

Fe =

Fe^{+2} =

Fe^{+2} (प्रबल लिगैण्ड के कारण) =

$[Fe(CN)_6]^{-4}$ =

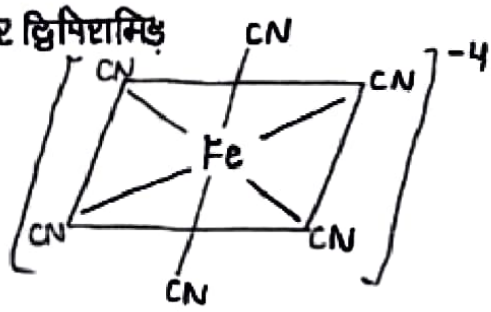
$[Fe(CN)_6]^{-4}$ या $K_4[Fe(CN)_6]$ का संकरण = d^2sp^3

संकरण की आकृति = अष्टफलकीय / वर्गाकार द्विपिरामिड

संकुल की प्रकृति = प्रतिचुम्बकीय

चुम्बकीय आघूर्ण = Zero

संकुल का प्रकार = आन्तरिक कक्षक संकुल या निम्न चक्रण संकुल



$K_3[FeF_6]$ या $[FeF_6]^{-3}$

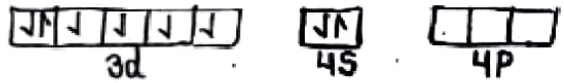
IUPAC नाम = पोटेशियम हेक्साफ्लोरोफेरेट (III)

ऑक्सीकरण अवस्था = $3(+1) + x + 6(-1) = 0$

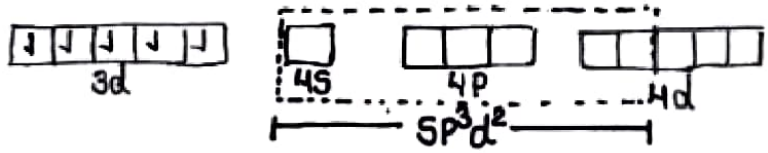
$3 + x - 6 = 0 \Rightarrow x - 3 = 0$

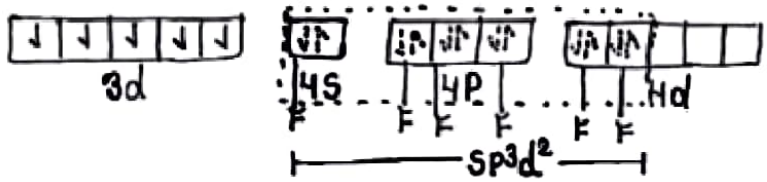
$x = 3$

$Fe_{26} = 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^6$

Fe = 

Fe^{+3} =

Fe^{+3} हुन्डल लिगेण्ड के कारण = 

$[FeF_6]^{-3}$ = 

$[FeF_6]^{-3}$ का संकरण = SP^3d^2

संकरण की आकृति = वर्गाकार द्विपिरामिड

संकुल का प्रकार = बाह्य कक्षक संकुल

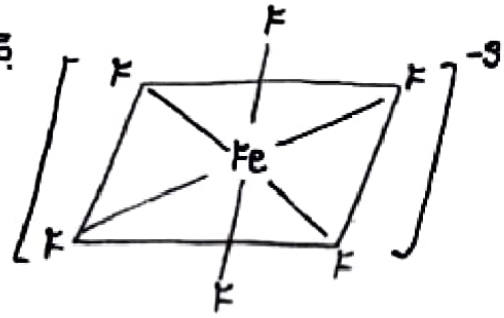
संकुल की प्रकृति = अनुचुम्बकीय

चुम्बकीय आघूर्ण = $\sqrt{n(n+2)}$

$= \sqrt{5(5+2)}$

$= \sqrt{35}$

$= 5.916$ B.M.



$[Co(NH_3)_6]Cl_2$ या $[Co(NH_3)_6]^{+2}$

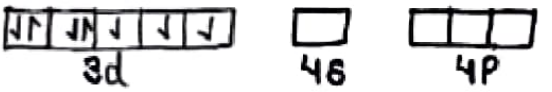
IUPAC नाम = हैक्साएमीनकोबाल्ट (II) क्लोराइड

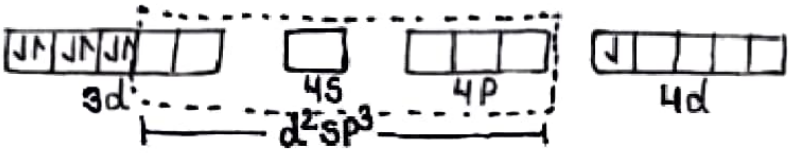
ऑक्सी॰ अवस्था $x + 6(0) + 2(-1) = 0$

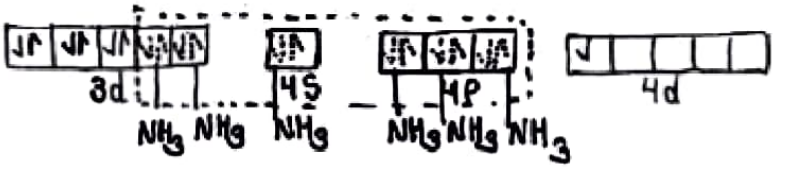
$x - 2 = 0 \Rightarrow x = +2$

Co_{27} = $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^7$

Co_{27} =

Co^{+2}_{27} = 

Co^{+2} प्रबल लिगेण्ड के कारण = 

$[Co(NH_3)_6]^{+2}$ = 

$[Co(NH_3)_6]^{+2}$ संकुल का संकरण = d^2sp^3

संकुल की आकृति = वर्गाकार द्विपिरामिड

संकुल का प्रकार = आन्तरिक कक्षक संकुल या निम्न चक्रण संकुल

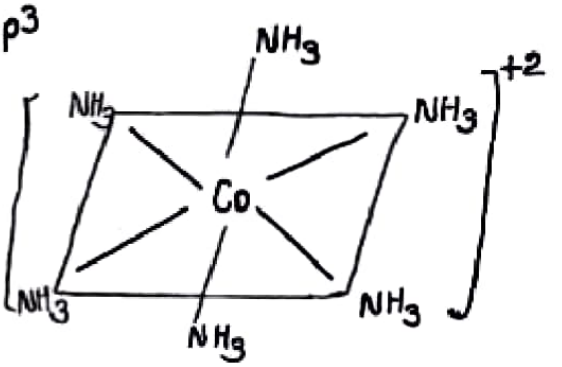
संकुल की प्रकृति = अनुचुम्बकीय

चुम्बकीय आघूर्ण = $\sqrt{n(n+2)}$

$= \sqrt{1(1+2)}$

$= \sqrt{3}$

$= 1.732$ B.M



$K_2[Cu(CN)_4]$

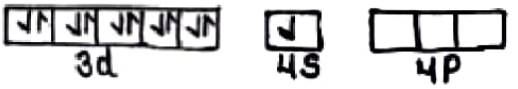
IUPAC नाम = पोटेशियम टेट्रासायनोक्युप्रेट (II)

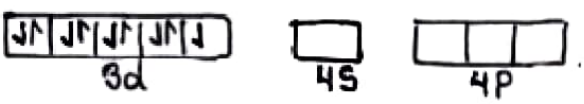
ऑक्सीकरण अवस्था = $2(+1) + x + 4(-1) = 0$

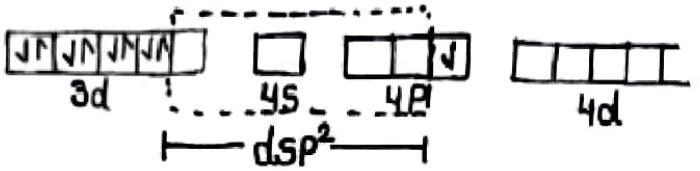
$2 + x - 4 = 0 \Rightarrow x - 2 = 0$

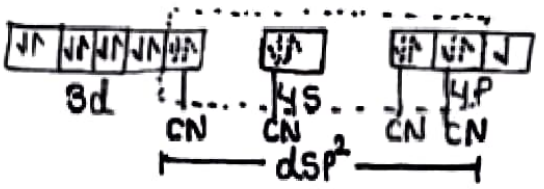
$x = 2$

Cu_{29} = $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$

Cu = 

Cu^{+2} = 

Cu^{+2} प्रबल लिगेण्ड के कारण = 

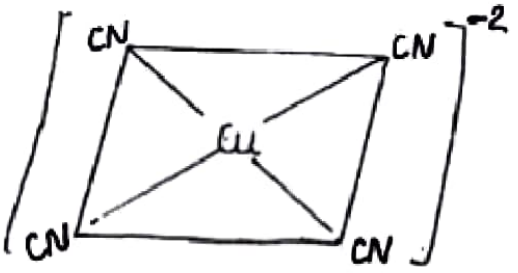
$K_2[Cu(CN)_4]$ = 

$K_2[Cu(CN)_4]$ संकुल का संकरण = dsp^2

संकरण की आकृति - वर्गसमतलीय

संकुल का प्रकार = आन्तरिक कक्षक संकुल

संकुल की प्रकृति = अनुचुम्बकीय



चुम्बकीय आघूर्ण = $\sqrt{n(n+2)}$

$= \sqrt{1(1+2)}$

$= \sqrt{3} = 1.732$ B.m.

अपवाद :-

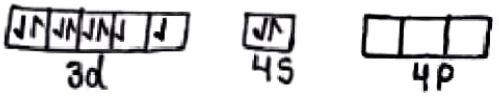
✡ $[Ni(NH_3)_4]SO_4$ or $[Ni(NH_3)_4]^{+2}$

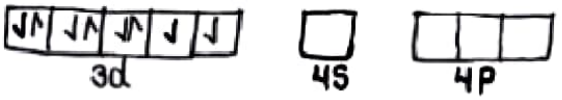
IUPAC = टेट्राएमीननिकल (II) सल्फेट

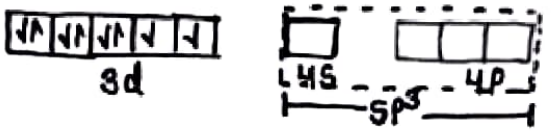
ऑक्सीकरण अवस्था = $x + 4(0) + (-2) = 0$

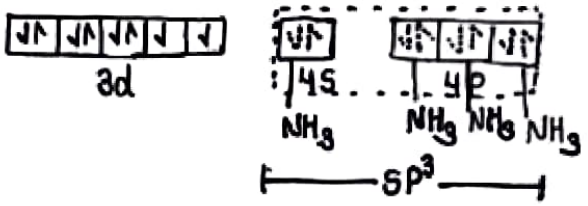
$x - 2 = 0 \Rightarrow x = 2$

Ni_{28} = $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^8$

Ni_{28} = 

Ni^{+2} = 

Ni^{+2} = 

$[Ni(NH_3)_4]SO_4$ = 

$[Ni(NH_3)_4]SO_4$ मे संकरण = sp^3

संकरण की आकृति = चतुष्फलकीय

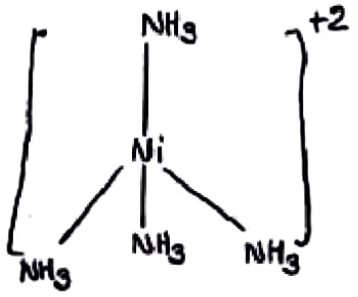
संकुल का प्रकार = बाह्य कक्षक संकुल

संकुल की प्रकृति = अनुचुम्बकीय

चुम्बकीय आघूर्ण = $\sqrt{n(n+2)}$

$= \sqrt{2(2+2)}$

$= \sqrt{8} = 2.8$ B.M.



संयोजकता बन्ध सिद्धान्त की सीमाऐ / कमियां :→

यह सिद्धान्त संकुल यौगिको की ज्यामिति एवं चुम्बकीय गुणो की व्याख्या करने मे सफल रहा है। फिर भी इसकी अनेक कमिया हैं।

(1) यह सिद्धान्त आन्तरिक कक्षक तथा बाह्य कक्षक संकुलो के बनने की व्याख्या नही कर पाया।

(2) इस सिद्धान्त मे धातु आयन को अधिक महत्व दिया गया है। जबकि लिगेण्ड के महत्व पर उचित ध्यान नही दिया गया।

(3) VBT संकुल यौगिको के रंग तथा उनके स्पेक्ट्रा को नहीं समझा सकता है।

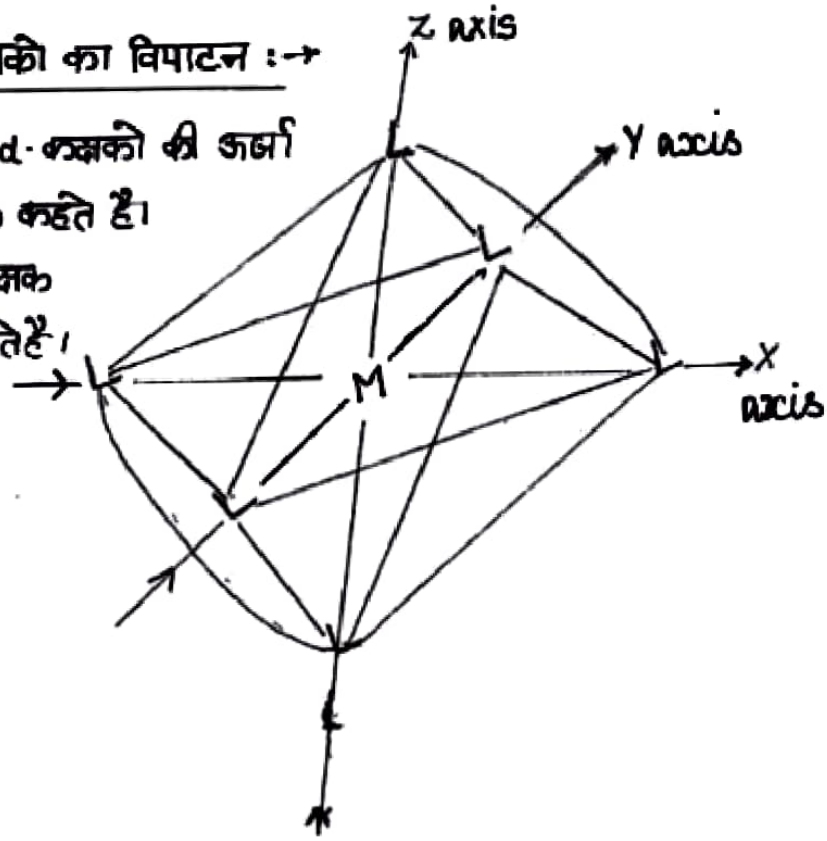
(4) इस सिद्धान्त द्वारा संकुल यौगिको की गतिक तथा ऊष्मागतिक स्थायित्व का स्पष्टीकरण नहीं होता है।

(5) यह सिद्धान्त प्रबलक्षेत्र तथा दुर्बल क्षेत्र लिगेण्डो मे विभेद नही करता है।

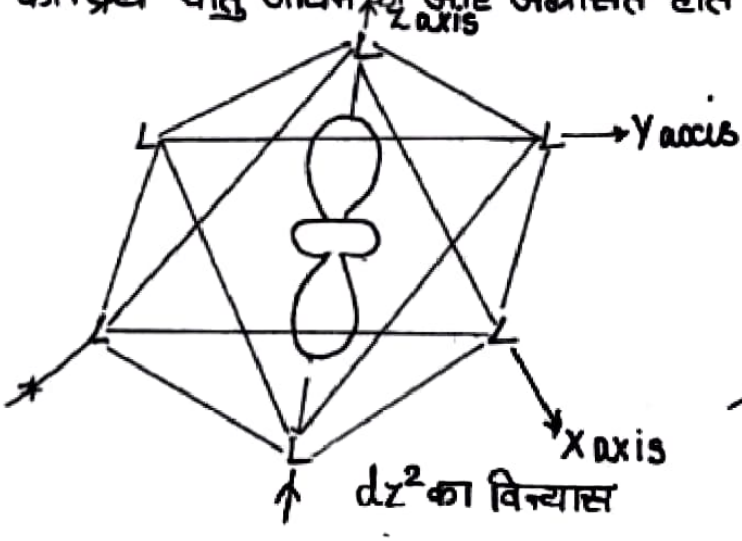
प्रारम्भ मे इस सिद्धान्त का अनुप्रयोग मुख्य रूप से आयनिक क्रिस्टलो पर किया गया था। अतः इसे क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धान्त कहा गया। यह सिद्धान्त लिगेण्ड को ऋणावेशित कण मानता है ये लिगेण्ड धनावेश आयन की ओर अग्रसर होते है। धातु आयन के d-कक्षको की ऊर्जाओ को प्रभावित करते है। इसके फलस्वरूप d-कक्षको का विपाटन होता है। इसे क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन कहते है।

अष्टफलकीय संकुलो मे d-कक्षको का विपाटन :→

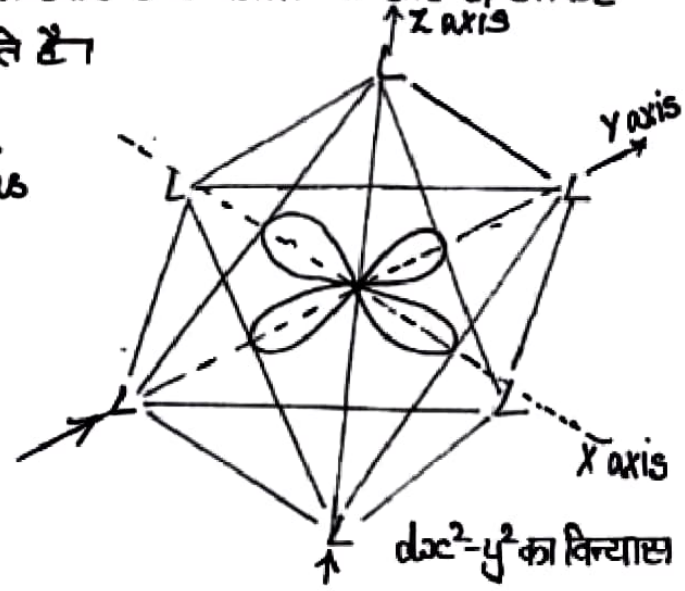
एक धातु आयन मे पाँचो d-कक्षको की ऊर्जा समान होती है। इन्हे समभ्रंश कक्षक कहते है। x, y, z अक्षो पर स्थित दो d कक्षक (dx^2-y^2) तथा dz^2 e_g कक्षक कहलाते है। x, y, z अक्षो के मध्य स्थित तीन d-कक्षक (d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}) t_{2g} कक्षक कहलाते है।



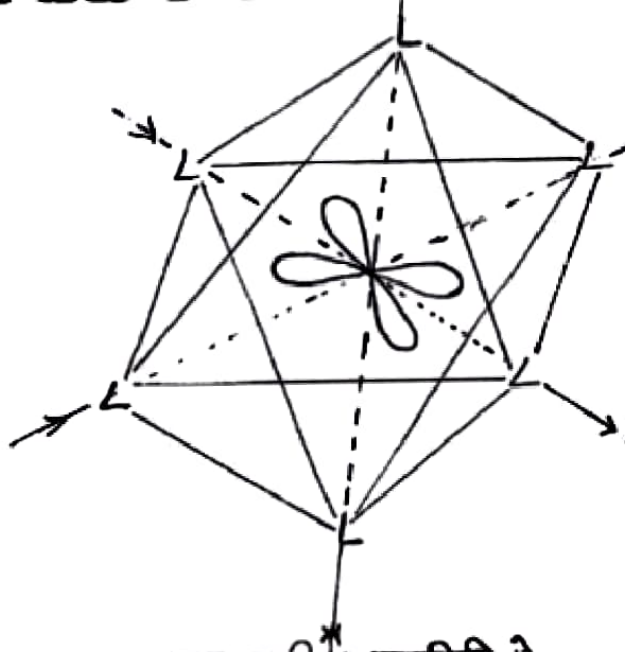
एक अष्टफलकीय संकुल के बनते समय धातु आयन अष्टफलक के केन्द्र पर स्थित रहता है तथा छः लिगेण्ड अष्टफलक के कोनो की ओर से आकर केन्द्रीय धातु आयन की ओर अग्रसित होते है।



dz^2 का विन्यास



dx^2-y^2 का विन्यास



अष्टफलकीय ज्यामिति मे
d_{xy} का विन्यास

जब समस्त छः लिगैण्ड x, y, z अक्ष पर धातु आयन की ओर अग्रसित होते हैं तब लिगैण्ड द्वारा d-कक्षको मे उपस्थित इलै० प्रतिकर्षित होते हैं। इस प्रतिकर्षण द्वारा d-कक्षको की ऊर्जा मे परिवर्तन होता है।

चूकि $d_{x^2-y^2}$ और d_{z^2} कक्षको की पालिया धातु परमाणु की ओर अग्रसित होने वाले के मार्ग मे अति है। शेष तीन कक्षको (d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}) की अपेक्षा इनमे e- का प्रतिकर्षण अधिक होता है।

Eg ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}) कक्षक जो कि x, y, z अक्षो की ओर अभिविन्यासित होते है वे अधिक प्रतिकर्षित होने के कारण उच्च ऊर्जा स्तर पर चले जायेगे। तथा शेष तीनो कक्षक जो x, y, z अक्ष रेखाओ के मध्य की ओर अभिविन्यासित होते हैं। अर्थात् t_{2g} (d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}) कक्षक निम्न ऊर्जा स्तर पर चले जायेगे। इस प्रकार पाँच d-कक्षको का दो ऊर्जा स्तरो मे विपाटित हो जाते हैं। धातु आयन के पाँच d-कक्षको का भिन्न ऊर्जा स्तरो पर विपाटन क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन कहलाता है।

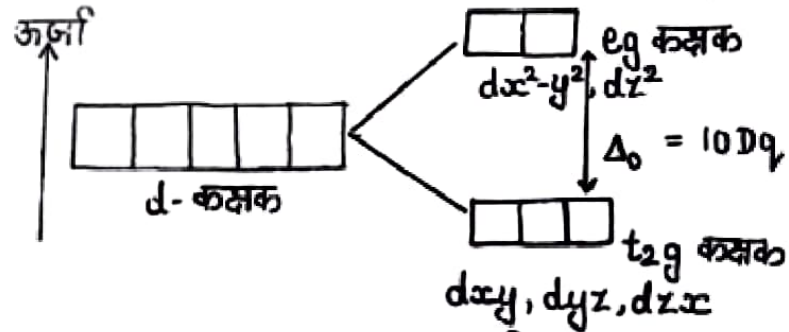


Fig :— d-कक्षको का विपाटन

eg तथा t_{2g} कक्षको की ऊर्जा के मध्य अन्तर को Δ_o द्वारा दर्शाते हैं। (Δ = ऊर्जा का अन्तर, o = अष्टफलकीय)। Δ_o को 10Dq द्वारा भी प्रकट किया जाता है। यह क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन ऊर्जा कहलाती है। इसका मान धातु आयन तथा लिगैण्ड की प्रकृति पर निर्भर करता है। धातु आयन पर धनावेश की मात्रा

बढने पर Δ के मान मे वृद्धि होती है। प्रबल लिगैण्ड की विपाटन शक्ति दुर्बल लिगैण्ड से अधिक होती है।

लिगैण्ड की बढती हुई विपाटन शक्ति = $\underbrace{I^- < Br^- < Cl^- < F^- < H_2O}_{\text{दुर्बल लिगैण्ड}} < NH_3 < \underbrace{NO_2^- < CN^-}_{\text{प्रबल लिगैण्ड}}$

क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धान्त के अनुप्रयोग :→

इस सिद्धान्त से संकुल मे चुम्बकीय गुणो की व्याख्या की जा सकती है।

धातु आयन के d- कक्षको के इलै॰ का वितरण निम्न दो बातो पर निर्भर करता है।

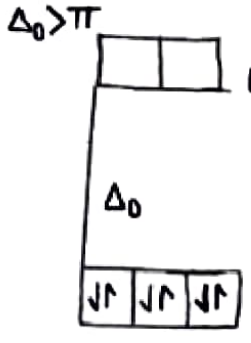
(1) क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन ऊर्जा (Δ_0) का मान।

(2) युग्मन ऊर्जा (π) अर्थात् दो इलै॰ के युग्मन हेतु आवश्यक ऊर्जा इस प्रकार दो स्थितिया बनेगी।

(A) जब $\Delta_0 > \pi$ अर्थात् प्रबल क्षेत्र लिगैण्ड मे इलै॰ कम ऊर्जा के कक्षको मे भरे जायेगे। इस प्रकार निम्न चक्रण संकुल बनेगा।

(B) जब $\Delta_0 < \pi$ अर्थात् दुर्बल क्षेत्र लिगैण्ड मे इलै॰ का युग्मन नही होगा। तथा उच्च चक्रण संकुल बनेगा।

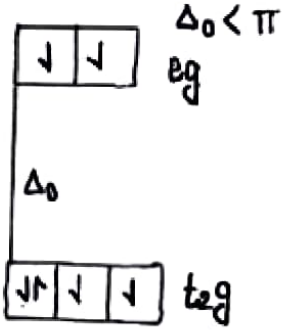
Ex:- $[Fe(CN)_6]^{-4}$ प्रतिचुम्बकीय होगा। जबकि $[Fe(H_2O)_6]^{+2}$ अनुचुम्बकीय क्यों ?



निम्न चक्रण संकुल

$[Fe(CN)_6]^{-4}$ प्रबल लिगैण्ड

प्रतिचुम्बकीय



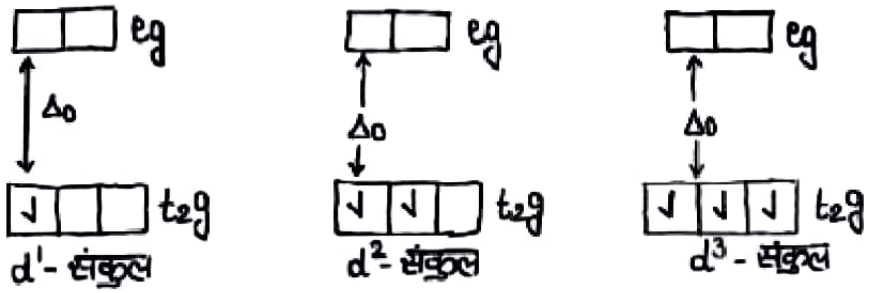
उच्च चक्रण संकुल

$[Fe(H_2O)_6]^{+2}$ दुर्बल लिगैण्ड

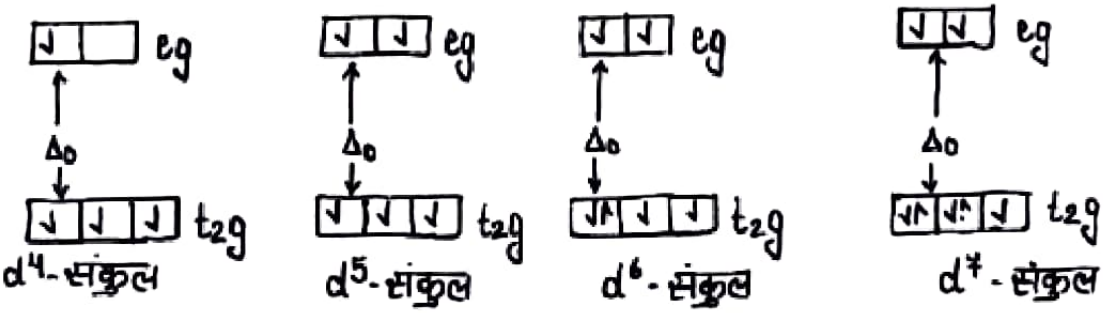
अनुचुम्बकीय

विभिन्न इले॰ विन्यास वाले धातु आयनो मे d-कक्षको का क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन

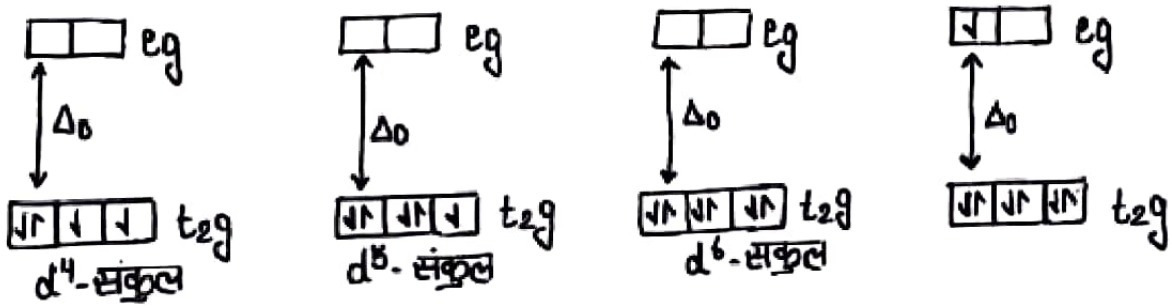
(i) धातु आयन जिनका विन्यास d^1, d^2, d^3 होता है। अनुचुम्बकीय संकुल बनायेंगे। ऐसे आयनो के साथ दुर्बलक्षेत्र तथा प्रबल क्षेत्र लिगैण्ड से बने संकुलो का इले॰ विन्यास समान ही होता है।



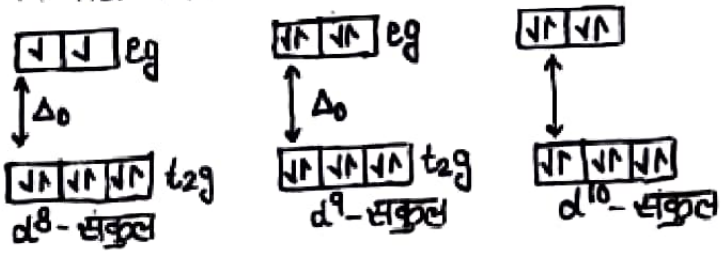
(ii) ऐसे धातु आयन जिनका विन्यास d^4, d^5, d^6, d^7 होता है। दुर्बल लिगैण्ड होने पर (युग्मन नहीं करता) अनुचुम्बकीय संकुल। ($\Delta_0 < \pi$)



जबकि प्रबल लिगैण्ड ($\Delta_0 > \pi$) होने पर पहले t_{2g} कक्षको मे इले॰ का युग्मन होगा। फिर शेष इले॰ eg कक्षको मे भरे जायेंगे।



(iv) धातु आयन जिनका e- विन्यास d^8, d^9, d^{10} होता है। इनमे प्रबल व दुर्बल लिगैण्ड का कोई प्रभाव नहीं पडता।



Note :→ अष्टफलकीय ज्यामिती मे d^0, d^{10} एवं प्रबल क्षेत्र d^6 संकुल प्रतिचुम्बकीय होते है।

संक्रमण धातु आयनो तथा संकुलो के रंग :→

संक्रमण धातु संकुलो के रंगो की व्याख्या करना क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धान्त की सबसे बड़ी सफलता है। सामान्यतः जब संकुल 6 दृश्य क्षेत्र से ऊर्जा का अवशोषण करता है। तो रंगीन दिखाई देता है। अतः जब प्रकाश, संकुलो पर पड़ता है तो निम्न सम्भावनाऐ हो सकती है।

(i) संकुल पूरे प्रकाश का अवशोषण कर ले। ऐसा होने पर संकुल का रंग काला होगा।

(ii) संकुल पूरे प्रकाश का परावर्तन कर दे तो संकुल का रंग सफेद होगा।

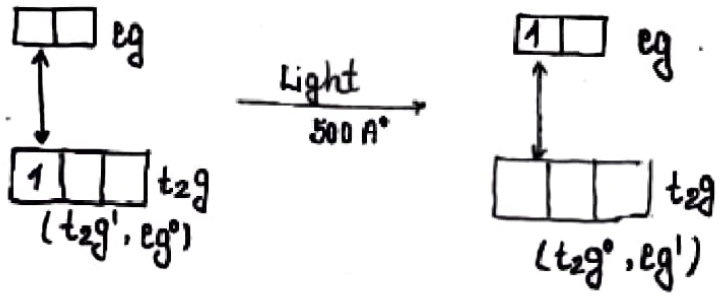
(iii) संकुल कुछ प्रकाश का अवशोषण कर ले तथा शेष प्रकाश का परावर्तन कर दे। ऐसा होने पर संकुल रंगीन दिखाई देगा। रंगीन यौगिक दृश्य क्षेत्र [λ = 400 nm से 700 nm] से प्रकाश का अवशोषण करते है।

d-d संक्रमण / अवशोषण स्पैक्ट्रम :→

अष्टफलकीय संकुलो मे यदि कोई e^- निम्न ऊर्जा स्तर वाले t_{2g} कक्षक से उच्च ऊर्जा स्तर वाले e_g कक्षक मे जाएगा तो वह पराबैंगनी अथवा दृश्यक्षेत्र मे ऊर्जा का अवशोषण करेगा। और रंगीन दिखाई देगा।

संक्रमण धातुओ के लगभग सभी यौगीको के जलीय विलयन रंगीन होते है।

Ex:- $[Ti(H_2O)_6]^{+3}$ संकुल आयन देते है यहां संकुल मे Ti की ऑक्सीकरण अवस्था +3 है। Ti^{+3} का विन्यास [Ar] $3d^1$ $t_{2g}^1 e_g^0$ होगा। अतः अष्टफलकीय क्षेत्र मे धातु का विन्यास $t_{2g}^1 e_g^0$ होगा। अतः निश्चित तरंग दैर्ध्य की किरणो के अवशोषण से निम्न ऊर्जा वाले t_{2g} कक्षक मे स्थित e^- विपाटन ऊर्जा के बराबर ऊर्जा का अवशोषण कर उच्च ऊर्जा वाले e_g कक्षक मे संक्रमण करेगा। इस 5000 A° तरंग दैर्ध्य का प्रकाश हरा - पीला होता है जो कि संकुल अवशोषित करता है अतः शेष परावर्तित नीला तथा लाल रंग मिलकर संकुल को बैंगनी रंग प्रदान करते है।



Note :→ e = द्विसमभ्रंश (doubly degenerate) अर्थात् समान ऊर्जा के दो कक्षको के लिए।
t = त्रिसमभ्रंश (triply degenerate) अर्थात् समान ऊर्जा के तीन कक्षको के लिए।
g = समामिति के लिये (Centre of symmetry)

क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन ऊर्जा (Δ) के परिमाण मे परिवर्तन लाने वाले सभी कारक, संकुल के रंग को प्रभावित करते है।
(i) लिगैण्ड की प्रकृति (ii) धातु आयन पर आवेश
(iii) संकुल की ज्यामिति (iv) d- इलैक्टोनो की संख्या

उपसहसंयोजक यौगिक धातु आयन (M^{+n}) तथा लिगैण्ड (L) के संयोग से बनते है। इस अभिक्रिया को निम्न साम्य द्वारा दर्शाते है।

$$M^{+n} + xL \rightleftharpoons [ML_x]^{+n}$$

उपरोक्त साम्य के लिए साम्य स्थिरांक (K) को निम्न सूत्र से दर्शाते है।

$$K_S = \frac{[(ML_x)^{+n}]}{[M^{+n}][L^x]} \quad \text{——— (1)}$$

साम्य स्थिरांक K उपसहसंयोजक यौगिको का स्थायित्व स्थिरांक (K_S) कहलाता है। दो कारक निम्न है।

(i) <u>केन्द्रीय धातु आयन की प्रकृति</u> :→ केन्द्रीय धातु आयन के आवेश घनत्व (आवेश / त्रिज्या) का मान बढने पर संकुल यौगिक का स्थायित्व बढता है। Ex :- Fe^{+3} आयन युक्त संकुल $[Fe(CN)_6]^{-3}$, Fe^{+2} आयन युक्त संकुल $[Fe(CN)_6]^{-3}$ से अधिक स्थाई होते है।

(ii) <u>लिगैण्ड की प्रकृति :→</u>
लिगैण्ड जितनी सुगमता से अपने इलै० युग्म दान कर सकता है वह उतना ही अधिक स्थायी उपसहसंयोजक यौगिक बनता है। लिगेण्ड की e- युग्म दाता प्रकृति. इसके क्षारीय गुणो पर निर्भर करती है। अर्थात् लिगैण्ड की क्षारीय प्रकृति बढने पर संकुल का स्थायित्व बढ़ता है। सायनाइड लिगैण्ड अमोनिया लिगैण्ड की अपेक्षा प्रबल क्षारीय है। इसलिये $[Cu(CN)_4]^{-2}$ संकुल आयन $[Cu(NH_3)_4]^{+2}$ की तुलना मे अधिक स्थायी है।

<u>चतुष्फलकीय संकुलो मे कक्षको का विपाटन :→</u>
चतुष्फलकीय संकुलो मे d- कक्षको का विपाटन अष्ट-फलकीय विपाटन के Just विपरीत होता है अर्थात् तीन d-कक्षको

(d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}) की ऊर्जा अधिक एवं दो d कक्षको ($d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$) की ऊर्जा कम हो जाती है। इन दोनो ऊर्जा स्तरो के बीच वियाटन ऊर्जा का मान अष्टफलकीय वियाटन ऊर्जा से बहुत कम अर्थात ($\Delta t = 4.45\,Dq$) होता है। अतः इस ज्यामिति मे युग्मन ऊर्जा का मान दोनो प्रकार के लिगेण्डो (दुर्बल तथा प्रबल क्षेत्र) के लिए Δt के मान से सदैव अधिक ही होता है। इसलिये चतुष्फलकीय संकुल सामान्यतः उच्च चक्रण संकुल ही होते है।

चतुष्फलकीय संरचना मे e तथा t
g के साथ g पदांक नही लगाते।
क्योंकि चतुष्फलकीय संरचना मे समामीतिकेन्द्र
नही होता।

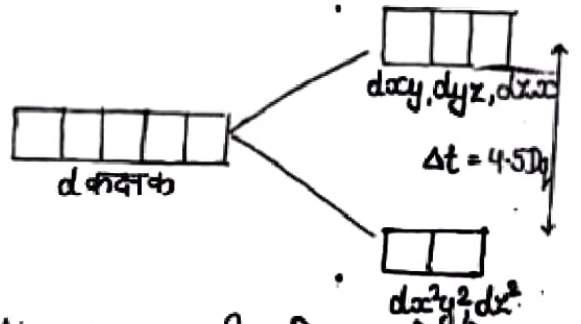


fig - चतुष्फलकीय क्रिस्टल क्षेत्र मे धातु d-कक्षको का वियाटन

जब लिगैण्ड केन्द्रीय धातु आयन की ओर पहुँचते है तो समस्त d-कक्षको की ऊर्जा के मान मे वृद्धि हो जाती है। t_2 कक्षक (d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}) के लिगैण्डो के अधिक निकट होने के कारण उनकी ऊर्जा अधिक हो जाती है। जबकि e-कक्षको ($d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$) के लिगैण्डो से दूर होने के कारण उनकी ऊर्जा कम हो जाती है। इस प्रकार $d_{x^2-y^2}$ एवं d_{z^2} (e) कम ऊर्जा के द्विसमभ्रंश तथा d_{xy}, d_{yz}, d_{zx} (t_2) उच्च ऊर्जा के त्रिसमभ्रंश कक्षको मे विभाजित हो जाते है। इसे क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन कहते है। इनकी विपाटन ऊर्जा

$\Delta t = 4.45\,Dq$ होती है।

<u>गुणात्मक विश्लेषण मे उपसहसंयोजक यौगिको का महत्व</u> :→

गुणात्मक विश्लेषण मे क्षारीय मूलको की पहचान करने मे

1. प्रथम समूह मे Ag^+ तथा Hg^{+2} के पृथक्करण के लिए AgCl का श्वेत अवक्षेप NH_4OH से क्रिया करके जल मे विलेयशील संकुल बना लेता है। जबकि Hg_2Cl_2 की NH_4OH से क्रिया से $[Hg(NH_2)Cl]$ का काला अवक्षेप प्राप्त होता है। जिन्हे छानकर पृथक किया जाता है।

$$AgCl + NH_4OH \longrightarrow [Ag(NH_3)_2]Cl + 2H_2O$$

जल मे विलेय संकुल

$$Hg_2Cl_2 + NH_4OH \longrightarrow \underset{\text{काला अवक्षेप}}{[Hg(NH_2)Cl]} + Hg + HCl + H_2O$$

(2) द्वितीय समूह के धातु सल्फाइडो का समूह IIA & IIB मे पृथक्करण पीले अमोनियम सल्फाइड मे विलेयता के आधार पर किया जाता है। II-B समूह के सल्फाइड पीले अमोनियम सल्फाइड से क्रिया कर विलेयशील संकुल बनाते है। जबकि II-A समूह के सल्फाइड अविलेय रहते है।

$$Sb_2S_3 + 3(NH_4)_2S_2 \longrightarrow \underset{\text{अमो॰ थायो एण्टिमोनेट}}{2(NH_4)_3SbS_4} + S$$

$$SnS_2 + (NH_4)_2S_2 \longrightarrow \underset{\text{अमो॰ थायो स्टेनेट}}{(NH_4)_2SnS_3} + S$$

(3) Cu^{+2} आयनो का परीक्षण : -

$$CuSO_4 + 4NH_3 \longrightarrow \underset{\text{(नीले रंग का)}}{[Cu(NH_3)_4]SO_4}$$

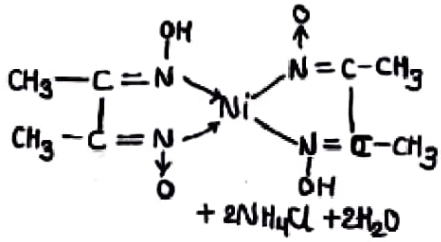
(4) तृतीय समूह मे :→ Fe^{+3} आयनो का परीक्षण :→

$$4FeCl_3 + 3K_4[Fe(CN)_6] \longrightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 12KCl$$

फेरीः फेरो सायनाइड (नीला रंग)

(5) चतुर्थ समूह मे Ni^{+2} आयनो का परीक्षण :→

जैवप्रणालियो मे उपसहसंयोजक यौगिको का महत्व :→



(1) रक्त मे पाये जाने वाला हिमोग्लोबिन (Hb), आयरन (Fe^{+2}) का एक संकुल है जो जीव-जन्तुओ की कोशिकाओ तक पहुँचता है।

(2) क्लोरोफिल मे Mg^{+2} धातु पायी जाती है। जो पेड़-पौधो मे होने वाली प्रकाश संश्लेषी प्रक्रिया मे सहायक है।

(3) विटामिन-B-12 (सायनो कोबालेमिन) ⟶ Co^{+3} धातु

(4) Cis $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ का उपयोग – कैंसररोधी दवा मे, व्यापारिकनाम – सिसप्लेटिन

(5) पेड़ पौधो मे लौहतत्व की कमी को पूरा करने के लिए EDTA संकुल मिलाया जाता है।

(6) साइटोक्रोम-सी ⟶ Fe^{+2} धातु ⟶ e^- स्थानान्तरण मे सहायक।

(7) प्लास्टोसायनिन ⟶ Cu^{+2} धातु ⟶ e^- स्थानान्तरण मे सहायक।