



टिप्पणियाँ

उपसहसंयोजक यौगिक

आप पाठ 16 में, $\text{Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ तथा $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$ जैसे यौगिकों के संसर्ग में आए होंगे। ऐसे यौगिकों को उपसहसंयोजक यौगिक या संकुल यौगिक के रूप में उल्लेखित किया जाता है। उपसहसंयोजक यौगिक रासायनिक उद्योगों तथा स्वयं जीवन में एक महत्वपूर्ण भूमिका निभाते हैं। उदाहरण के लिए, एथीलीन के बहुलीकरण के लिए उपयोग में आने वाला जीगलर नेट्टा उत्प्रेरक, एल्युमीनियम तथा टाइटेनियम धातुओं से बना एक संकुल होता है। धातु संकुल, जैव निकायों में महत्वपूर्ण भूमिका निभाते हैं। उदाहरण के लिए, क्लोरोफिल, जोकि पौधों में प्रकाशसंश्लेषण के लिए अनिवार्य है, एक मैग्नीशियम संकुल होता है तथा हीमोग्लोबिन, जो जंतु कोशिकाओं में ऑक्सीजन पहुँचाता है, एक लोहे का संकुल है। ये वे यौगिक हैं जिनमें एक केन्द्रीय परमाणु या आयन, अधिकतर एक धातु, काफी आयनों या अणुओं से घिरा हुआ होता है। संकुलों की प्रवृत्ति अपनी पहचान बनाए रखने की होती है यहाँ तक कि विलयनों में भी इनका आंशिक वियोजन हो सकता है। केन्द्रीय परमाणु को घेरे हुए आयनों और अणुओं पर उपस्थित आवेशों के योग पर निर्भर करते हुए संकुल आयन, धनात्मक, ऋणात्मक या नॉनआयनिक हो सकते हैं।

इस पाठ में आप संकुलों के नामकरण तथा उनमें उपस्थित आबंधों की प्रकृति के बारे में पढ़ेंगे।



उद्देश्य

इस पाठ को पढ़ने के बाद, आप करने योग्य होंगे:

- वर्नर सिद्धान्त के अभिगृहितों का उल्लेख;
- लीगेण्ड समन्वय संख्या और समन्वय मण्डल को परिभाषित;
- आई.यू.पी.ए.सी. सिद्धान्त के द्वारा आसान संकुलों का नाम लिखना;
- संयोजक आबंध सिद्धान्त का उल्लेख करना;
- निम्नलिखित का संकरण, आकृति और चुम्बकीय व्यवहार का उल्लेख करने के लिए संयोजक आबंध सिद्धान्त को प्रयुक्त करना $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{NiCl}_4]^{2-}$, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ और $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ और



- क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत की व्याख्या करना।
- क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत के आधार पर उपसहसंयोजक यौगिकों में रंग और चुम्बकीय व्यवहार का वर्णन करना।
- उपसहसंयोजक यौगिकों में समायवता का वर्णन करना।
- उपसहसंयोजक यौगिकों का धातुओं के निष्कर्षण, दवाइयों और गुणवाचक विश्लेषणों में अनुप्रयोगों का उल्लेख करना।

22.1 वर्नर का उपसहसंयोजक सिद्धान्त

उपसहसंयोजक यौगिक 18वीं शताब्दी से ज्ञात है। उन दिनों के रसायनज्ञों के लिए यह समझना एक रहस्य था कि CoCl_3 जैसे स्थिर लवण, विभिन्न संख्या में स्थिर अणु और यौगिकों जैसे अमोनिया से अभिक्रिया करते हैं तो बहुत नये यौगिक, $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$, $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ और $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ क्यों बनाते हैं, और उनकी क्या संरचना है? ये यौगिक एक दूसरे से अपने क्लोराइड आयन की अभिक्रियाशीलता में भिन्न होते हैं। इन यौगिकों के विलयनों की चालकत्व मापन दर्शाती है कि प्रत्येक यौगिक के विलयन में उपस्थित आयनों की संख्या भिन्न होती है। बहुत से सिद्धान्त प्रस्तुत किए गये लेकिन इनमें से कोई भी इन यौगिकों के प्रेक्षणीय गुणधर्मों का सफलतापूर्वक वर्णन नहीं कर सका और ऐसे ही अन्य श्रेणी के यौगिक जो कि तब तक बनाये जा चुके थे। 1893 में वर्नर ने अपने विचारों को प्रस्तुत किया, जो कि संकुलों में आबंधन की प्रवृत्ति को स्पष्ट करते हैं। ये वर्नर सिद्धान्त के नाम से जाने जाते हैं। उसका सिद्धान्त अकार्बनिक रसायन और संयोजक की संकल्पना के पथ-प्रदर्शक आधारभूत हैं। वर्नर सिद्धान्त के महत्वपूर्ण अभिग्रहित (बिन्दु) हैं:

1. धातुओं में दो प्रकार की संयोजकताएँ होती हैं—

प्रत्येक धातु में अपनी दोनों प्राथमिक और द्वितीयक संयोजकता को संतुष्ट करने की प्रवृत्ति होती है।

(i) प्राथमिक संयोजकता (आयननीय)

(ii) द्वितीयक संयोजकता (अनआयननीय)

प्राथमिक या आयननीय संयोजकता ऋणात्मक आयनों के द्वारा संतुष्ट होती है और धातु की आक्सीकरण अवस्था के अनुरूप होती है। द्वितीयक संयोजकता या अनआयननीय संयोजकता जो कि ऋणात्मक, धनात्मक या उदासीन समूहों से संतुष्ट होती है, धातु आयन की उपसहसंयोजक संख्या के बराबर होती है।

2. द्वितीयक संयोजक दिक्स्थान में निश्चित स्थान पर निर्देशित होती है अर्थात् यह स्थानिक व्यवस्था है जोकि विभिन्न उपसहसंयोजक संख्या के संगत होती है।

$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$, $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ और $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$, संकुलों के लिए आयननीय आयनों की

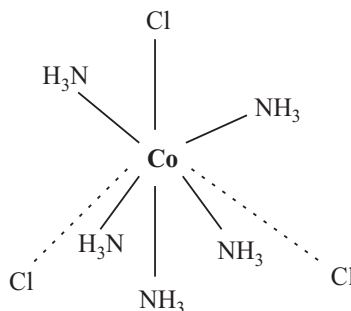


टिप्पणियाँ

संख्या क्रमशः तीन, दो और एक है। अवक्षेपण अभिक्रियाओं व चालकत्व मापन से यह सिद्ध किया गया है। वर्नर अभिग्रहितों के आधार पर इन यौगिकों को क्रमशः

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ और $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$, के रूप में सूत्रण किया जाता है, जो स्पीशीज वर्ग कोष्ठक के अन्दर है संकुल आयन है और वर्ग कोष्ठक के बाहर आयननी आयन होते हैं।

वर्नर सिद्धान्त के आधार पर $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ की संरचना है:



प्राथमिक संयोजकता (आयननीय) (-----)

द्वितीयक संयोजकता (अनआयननीय) (———)

तीन में से एक क्लोराइड आयन दोनों प्राथमिक और द्वितीयक संयोजक को सन्तुष्ट करता है। उसने यह भी अभिग्रहित किया कि संक्रमण तत्वों के उपसहसंयोजक यौगिकों के लिए अष्टफलकीय, चतुष्फलकीय और वर्ग समतली सामान्य आकृतियाँ हैं। छः उपसहसंयोजित संकुलों जैसे कि $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ और $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ अष्टफलकीय होते हैं जबकि चार उपसहसंयोजित जैसे कि $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ और $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ क्रमशः चतुष्फलकीय और वर्ग समतली होते हैं।



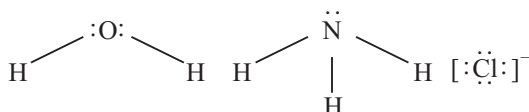
पाठगत प्रश्न 22.1

1. प्राथमिक संयोजकता का वर्णन कीजिए।
2. द्वितीयक संयोजकता का वर्णन कीजिए।
3. निम्नलिखित में द्वितीयकता संयोजकता की संख्या क्या है?
 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ और $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$
4. छः उपसहसंयोजित संकुल की आकृति क्या होती है?
5. चार उपसहसंयोजित संकुलों के लिए कितने प्रकार की आकृतियाँ सम्भव होती हैं?

24.2 कुछ महत्वपूर्ण पदों की परिभाषा

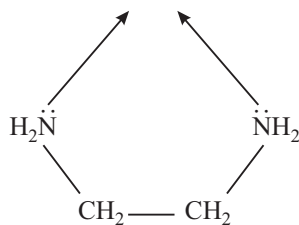
कुछ पद ऐसे हैं, जो कि साधारणतया उपसहसंयोजक यौगिकों के व्यवहार में प्रयोग होते हैं। इनमें से कुछ महत्वपूर्ण पदों को नीचे परिभाषित किया गया है।

संलग्नी (लिगेंड): अणु या आयन जो कि संकुलों में धातु से जुड़े होते हैं, को संलग्नी कहते हैं। धातु परमाणु और संलग्नी के बीच में अन्योन्यक्रिया को लूइस अम्ल-क्षार अभिक्रिया माना जा सकता है। जैसा कि आप जानते हैं कि लूइस क्षार वह पदार्थ होता है जो कि एक या अधिक इलेक्ट्रॉन युग्मों को देने के योग्य होता है, प्रत्येक संलग्नी में संयोजक इलेक्ट्रॉन का कम से कम एक असहभाजित युग्म होता है। कुछ उदाहरणों को नीचे दर्शाया गया है।



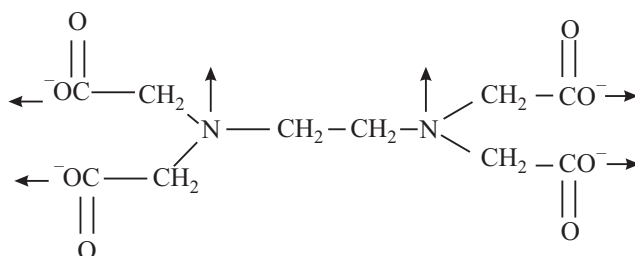
संलग्नी के जो परमाणु सीधे धातु परमाणु से जुड़े होते हैं उन्हें दाता परमाणु कहते हैं। उदाहरण के लिए, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ संकुल आयन में नाइट्रोजन दाता परमाणु है और Cu^{2+} ग्रहण करने वाला परमाणु है।

उपस्थित दाता परमाणु की संख्या के आधार पर संलग्नी को मोनोदंती या बहुदंती परिभाषित किया जाता है। H_2O और NH_3 प्रत्येक में एक दाता परमाणु है, अतः मोनोदंती संलग्नी है। ईथाइलीनडाइएमीन (en) एक द्विदंती संलग्नी है।



ईथाइलीनडाइएमीन

दो नाइट्रोजन परमाणु धातु परमाणु के साथ उपसहसंयोजन कर सकते हैं। द्विदंती और बहुदंती संलग्नियों को कीलेटिंग कारक भी कहते हैं क्योंकि इनकी धातु परमाणु को चंगुल जैसे में पकड़ने की योग्यता होती है (ग्रीस शब्द कीली का अर्थ चंगुल)। एक उदाहरण ईथाइलीनडाइएमीनटेट्राएसीटेट आयन (EDTA), बहुदंती (हैक्सादंती) संलग्नी है।



ईथाइलीनडाइएमीनटेट्राएसीटेट आयन



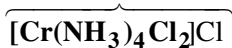
टिप्पणियाँ



टिप्पणियाँ

उपसहसंयोजक संख्या: उपसहसंयोजक यौगिक में उपसहसंयोजक संख्या, संलग्नी (दाता) परमाणु/आयन की संख्या जो कि संकुल आयन में केंद्रीय धातु परमाणु के आस पास होती है, को कहते हैं। उदाहरण के लिए, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ में कोबाल्ट की उपसहसंयोजक संख्या छः है। इसी तरह $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ में Ag^+ की उपसहसंयोजक संख्या दो है, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ में Cu^{2+} की चार तथा $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ में Fe^{3+} की छः है।

उपसहसंयोजक मण्डल (समन्वय मण्डल): केंद्रीय धातु परमाणु और वे संलग्नी जो उससे सीधे तौर पर जुड़े हैं, वे एक वर्ग कोष्ठक में बन्द होते हैं और इन सबको संयुक्त रूप से उपसहसंयोजक मण्डल कहते हैं। संलग्नी और धातु परमाणु वर्ग कोष्ठक के अन्दर एक इकाई अवयव की तरह व्यवहार करते हैं।



उपसहसंयोजक मण्डल

आक्सीकरण संख्या: उपसहसंयोजक यौगिकों की केंद्रीय धातु परमाणु की आक्सीकरण संख्या एक अन्य महत्वपूर्ण गुणधर्म है। केंद्रीय परमाणु और संलग्नीयों पर उपस्थित आवेशों का योग संकुल आयन का कुल आवेश होता है। उदाहरण के लिए $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ में प्रत्येक क्लोराइड आयन की आक्सीकरण संख्या -1 है इसलिए Pt की आक्सीकरण संख्या $+4$ होनी चाहिए। यदि संलग्नीयों पर कोई 'नेट' आवेश न हो तो धातु की आक्सीकरण संख्या संकुल आयन के आवेश के बराबर होती है। इसलिए $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ में प्रत्येक NH_3 उदासीन है इसलिए कॉपर की आक्सीकरण संख्या $+2$ है।



पाठगत प्रश्न 22.2

- निम्नलिखित में धातु आयन की उपसहसंयोजक संख्या क्या है?
 - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^+$
 - $[\text{Cr}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$
 - $[\text{NiCl}_4]^{2-}$
- निम्नलिखित में धातु आयन की आक्सीकरण अवस्था क्या है?
 - $[\text{MnCl}_6]^{4-}$
 - $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
 - $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
 - $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$
- कीलेट संलग्नी का एक उदाहरण दीजिए।
- मोनोदंती, द्विदंती और बहुदंती संलग्नी में प्रत्येक का एक-एक उदाहरण दीजिए।
- संकुल आयन $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})\text{CN}]^{2+}$ में Co की उपसहसंयोजक संख्या और आक्सीकरण संख्या क्या है? उपरोक्त संकुल में कौन सा संलग्नी द्विदंती है?

22.3 उपसहसंयोजक यौगिकों के नामकरण के नियम

धातु की आक्सीकरण संख्या और संलग्नियों के बारे में हम पहले ही वर्णन कर चुके हैं, हमारा अगला चरण है कि सहसंयोजक यौगिकों का नाम कैसे सीखा जाता है। आइ. यू. पी. ए. सी. द्वारा प्रस्तावित नियम निम्न प्रकार से हैं:

1. आयोनिक यौगिकों की तरह धनायन का नाम ऋणायन से पहले लिखा जाता है चाहे संकुल आयन पर नेट धनात्मक या ऋणात्मक आवेश हो। यह नियम लागू होगा। उदाहरण के लिए, $K_3[Fe(CN)_6]$ और $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$ यौगिकों में हम क्रमशः K^+ और $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ का नाम पहले देते हैं।
2. संकुल के अन्दर संलग्नियों का वर्णमाला के क्रम में नाम पहले लिखते हैं और धातु आयन का नाम अन्त में।
3. ऋणायन का नाम 'O' शब्द से समाप्त होता है जबकि उदासीन संलग्नी को सामान्यतः उसके अणु के नाम से जाना जाता है। H_2O (एक्वा), CO (कार्बोनिल) तथा NH_3 (एम्मीन) इसके अपवाद हैं। नीचे दी गई सारणी में कुछ सामान्य संलग्नी दिये गये हैं (सारणी 22.1)

सारणी 22.1: कुछ सामान्य संलग्नी (लिंगेंड)

संलग्नी	उपसहसंयोजक यौगिकों में संलग्नी का नाम
फ्लोराइट (F^-)	फ्लोरो
क्लोराइड (Cl^-)	क्लोरो
ब्रोमाइड (Br^-)	ब्रोमो
हाइड्रॉक्साइड (OH^-)	हाइड्रॉक्सो
सल्फेट (SO_4^{2-})	सल्फेटो
आक्साइड (O^{2-})	आक्सो
कार्बोनेट (CO_3^{2-})	कार्बोनेटो
ओक्जलेट ($C_2O_4^{2-}$)	ओक्जलेटो
थायोसायनेट (SCN^-)	थायोसायनेटो
सायनाइड (CN^-)	सायनो
आइसोथायोसायनेट (NCS^-)	आइसोथायोसायनेटो
ईथाइलीनडाइएमीन ($NH_2CH_2CH_2NH_2$)	ईलाइलीनडाइएमीन
अमोनिया (NH_3)	एम्मीन
जल (H_2O)	एक्वा
कार्बन मोनोआक्साइड (CO)	कार्बोनिल
EDTA	ईथाइलीनडाइएमीनटेट्राएसीटेटो

4. जब एक विशेष प्रकार के कई संलग्नी उपस्थित होते हैं तब उन्हें ग्रीक उपसर्ग डाई, ट्राई, टेट्रा आदि नाम दिया जाता है। इसलिए धनायन $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ में संलग्नी का नाम



टिप्पणियाँ



टिप्पणियाँ

“टेट्राएम्मीन डाइक्लोरो” लिखा जाता है (जब संलग्नियों को वर्णमाला के अनुसार लिखा जाता है तब उपसर्गों को छोड़ दिया जाता है)। यदि संलग्नी में भी ग्रीक उपसर्ग होता है तब हम उपस्थित संलग्नियों की संख्या को बिस, ट्रिस और टेट्राकिस आदि उपसर्गों से दर्शाते हैं। उदाहरण के लिए, संलग्नी ईथाइलीन, डाइएमीन में डाइ पहले से ही मौजूद है इसलिए यदि ऐसे दो संलग्नी उपस्थित हों तो नाम बिस (ईथाइलीनडाइएमीन) होता है।

- धातु की आक्सीकरण संख्या धातु के नाम के बाद रोमन अंकों द्वारा लिखी जाती है। उदाहरण के लिए, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$, में क्रोमियम की आक्सीकरण अवस्था +3 को दर्शाने के लिए रोमन अंक (III) का उपयोग किया जाता है, जिसको टेट्राएम्मीनडाइक्लोरोक्रोमियम (III) आयन के रूप में नाम दिया जाता है।
- यदि संकुल एक ऋणायन हो, तो इसका नाम ऐट के साथ समाप्त होता है। उदाहरण के लिए, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ में, ऋणायन $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ को हेक्सासाएनोफेरेट (II) आयन कहा जाता है। ध्यान दीजिए कि अंक (II) लोहे की आक्सीकरण अवस्था दर्शाता है। नीचे दी गई सारणी में धातु परमाणुओं वाले ऋणायनों के नाम दिए गए हैं।
- यदि संकुल धनायन या उदासीन हो तो केंद्रीय धातु आयन के नाम में परिवर्तन की आवश्यकता नहीं होती है। उदाहरण के लिए $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ और $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ का नाम क्रमशः हेक्साएम्मीनकोबाल्ट (III) आयन और टेट्राकार्बोनिलनिकैल (O) होता है।

सारणी 22.2: धातु परमाणुओं वाले कुछ ऋणायन

धातु	धातु का ऋणायन अवस्था में नाम
कापर	क्यूपरेट
जिंक (यशद)	जिंकेट
ऐलुमिनियम	ऐलुमिनेट
क्रोमियम	क्रोमेट
टिन (वंग)	स्टेनेट
कोबाल्ट	कोबाल्टेट
निकेल	निकलेट
स्वर्ण	ओरेट
रजत	अरजेनटेट
लैड	प्लंबेट
रोहडियम	रोहडेट
लोहा	फैरेट
मैंगनीज	मैंगनेट

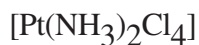
कुछ उदाहरण नीचे दिये गये हैं:



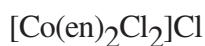
हेक्साएक्वाकोबाल्ट (III) क्लोराइड



पोटेशियम हेक्साक्लोरोप्लेटीनेट (IV)



डाइएम्मीनटेट्राक्लोरोप्लेटीनम (IV)



डाइक्लोरोबिस (ईथाइलीनडाइएमीन) कोबाल्ट क्लोराइड



पाठगत प्रश्न 22.3

- निम्नलिखित संकुलों के नाम लिखिए:
 - $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$
 - $(NH_4)_3[Cr(NCS)_6]$
 - $Ni(CO)_4$
 - $K_4[Fe(CN)_6]$
 - $[Cr(en)_3]Cl_3$
- निम्नलिखित के सूत्र लिखिए:
 - टेट्राक्लोरोनिकैलेट (II)
 - पेन्टाएम्मीन नाइट्रोकोबाल्ट (III) आयन
 - पोटेशियम हैक्सासायनोफैरेट (III)
 - डाइक्लोरोबिस (ईथाइलीनडाइएमीन) क्रोमियम (III) आयन

22.4 संयोजकता आबंध सिद्धान्त

कैलिफोर्निया इंस्टीट्यूट ऑफ़ टैक्नोलॉजी के लिनियस पॉलिंग ने संयोजकता आबंध सिद्धान्त को विकसित किया। उसे 1954 में रसायन विज्ञान का नोबेल पुरस्कार दिया गया। पॉलिंग के विचारों ने रसायन के सभी क्षेत्रों में एक महत्त्वपूर्ण योगदान दिया है। उसने संयोजकता आबंध सिद्धान्त को उपसहसंयोजक यौगिकों पर प्रयुक्त किया। इस सिद्धान्त से धातु संकुलों की संरचना और चुम्बकीय गुणधर्मों का अच्छी तरह परिकलन कर सकते हैं।

मूल सिद्धान्त जोकि संयोजक यौगिकों के संयोजकता आबंध व्यवहार में शामिल है:

- केंद्रीय धातु आयन के संयोजकता कक्षकों के संरक्षण।
- संलग्नी और धातु आयन/परमाणु के बीच आबंधन।
- आबंध के प्रकार और प्रेक्षित चुम्बकीय व्यवहार के बीच संबंध।

22.4.1 छः उपसहसंयोजित संकुलें

हम सामान्य उदाहरण जैसे कि $[CoF_6]^{3-}$ और $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ लेकर स्पष्ट करते हैं। यद्यपि दोनों संकुलों में कोबाल्ट की आक्सीकरण अवस्था +3 है लेकिन $[CoF_6]^{3-}$ अनुचुम्बकीय और



टिप्पणियाँ



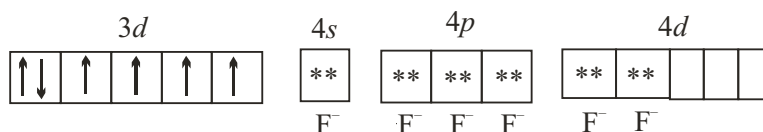
टिप्पणियाँ

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ प्रतिचुम्बकीय होता है क्यों? संकुल के बनने का, काल्पनिक चरणों की श्रेणी के रूप में विचार कर सकते हैं। प्रथम एक उचित धातु आयन लिया जाता है उदाहरणार्थ Co^{3+} । कोबाल्ट परमाणु का बाह्य इलेक्ट्रॉन विन्यास $3d^7 4s^2$ होता है। इसलिए Co^{3+} आयन का विन्यास $3d^6$ होगा और इलेक्ट्रॉनों को इस प्रकार व्यवस्थित करते हैं:



Co^{3+} आयन दोनों अनुचुम्बकीय (बाह्य कक्षक) और प्रतिचुम्बकीय (आंतरिक कक्षक) बनाते हैं जो कि संलग्नी की प्रवृत्ति पर निर्भर करते हैं जैसा कि नीचे उल्लेखित किया गया है।

$[\text{CoF}_6]^{3-}$ में जब Co^{3+} आयन छः फ्लोराइड संलग्नीयों से संयुक्त करता है, तो धातु आयन के पास इलेक्ट्रॉनों के उपसहसंयोजी एकाकी युग्म को प्राप्त करने के लिए खाली परमाणु कक्षकों की आवश्यकता होती है। एक $4s$, तीन $4p$ और दो $4d$ कक्षकों का प्रयोग किया जाता है। ये संकरित होकर छः तुल्य sp^3d^2 संकर कक्षकों का समूह बनाते हैं। एक संलग्नी का एकाकी युग्म इलेक्ट्रॉन धातु आयन के खाली संकरित कक्षकों के साथ आबंधन करके उपसहसंयोजक आबंध बनाता है। इस प्रकार धातु प्रत्येक संलग्नी के साथ σ आबंध बनाता है। संकरण में d -कक्षकों के $4d_{x^2-y^2}$ और $4d_{z^2}$ का उपयोग होता है। इसे नीचे दर्शाया गया है:



sp^3d^2 , बाह्य कक्षक संकुल

चूँकि आबंधन में बाह्य $4d$ कक्षकों का उपयोग होता है, इसे बाह्य कक्षक संकुल कहते हैं। इन कक्षकों की ऊर्जा निश्चय ही उच्च होती है, इसलिए संकुल क्रियाशील होता है। यह संकुल उच्च प्रचक्रण अनुचुम्बकीय होता है, क्योंकि इसके पास चार अयुग्म इलेक्ट्रॉन होते हैं।

जब धातु आयन के इलेक्ट्रॉनों को निम्न प्रकार से पुनः व्यवस्थित किया जाता है तब $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ में एक वैकल्पिक अष्टफलकीय व्यवस्था:



NH_3 NH_3 NH_3 NH_3 NH_3 NH_3
 d^2sp^3 , आन्तरिक कक्षक संकुल

चूँकि आन्तरिक d -कक्षक का उपयोग होता है अतः इसे आन्तरिक कक्षक संकुल कहते हैं। इनमें कोई अयुग्म इलेक्ट्रॉन नहीं होता है, अतः संकुल कम प्रचक्रण प्रतिचुम्बकीय होगा।

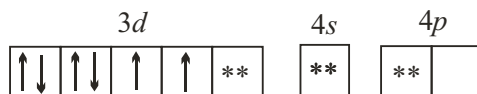
धातु आयन 4 उपसहसंयोजित संकुलें भी बना सकता है। ऐसे संकुलों के लिए दो विभिन्न व्यवस्थाएँ सम्भव हैं अर्थात् चतुष्फलकीय (sp^3) और वर्ग समतली (dsp^2):



टिप्पणियाँ



चतुष्फलकीय sp^3



वर्ग समतली, dsp^2

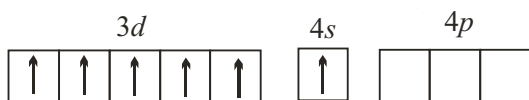
इस प्रकार के संकुलों के बारे में आप बाद में पढ़ेंगे।

आइए और उदाहरण लेकर छः सहसंयोजित संकुलों का उल्लेख करें:



केवल $3d$, $4s$ और $4p$ कक्षकों के इलेक्ट्रॉन विन्यास को लेने पर निम्नलिखित चरण शामिल हैं Cr परमाणु और Cr^{3+} के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास (i) और (ii) में नीचे दिये हैं:

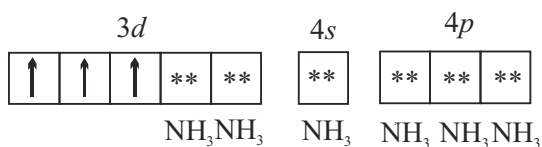
(i) Cr निम्न स्तर



(ii) Cr^{3+}



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



d^2sp^3 (आन्तरिक कक्षक)

आबंध बनाने के लिए 12 इलेक्ट्रॉन छः संलग्नियों से आते हैं, प्रत्येक एक इलेक्ट्रॉन का एकांकी युग्म देता है। बनने वाला संकुल अनुचुम्बकीय होगा क्योंकि इसमें तीन इलेक्ट्रॉन अयुग्मित होते हैं। इसका चुम्बकीय आघूर्ण होगा:

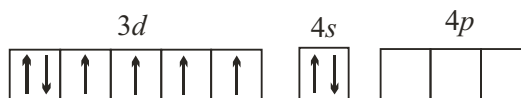
$$\sqrt{n(n+2)} = \sqrt{3(\sqrt{3+2})} = \sqrt{15} = 3.87 \text{ B.M.}$$



टिप्पणियाँ



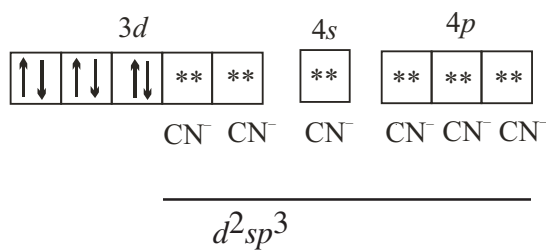
(i) Fe



(ii) Fe^{2+}



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



यह संकुल आन्तरिक कक्षक अष्टफलकीय होता है, और अयुग्मित इलेक्ट्रॉन के अनुपस्थित होने के कारण प्रतिचुम्बकीय होगा।



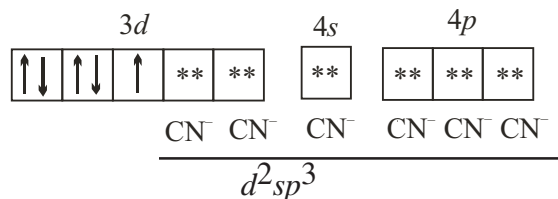
(i) Fe



(ii) Fe^{3+}



(iii) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$





टिप्पणियाँ

बनने वाला संकुल आन्तरिक कक्षक अष्टफलकीय होता है। एक अयुग्म इलेक्ट्रॉन की उपस्थिति के कारण अनुचुम्बकीय होगा।

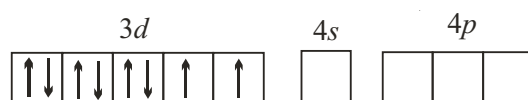
22.4.2 चार सहसंयोजित संकुलें



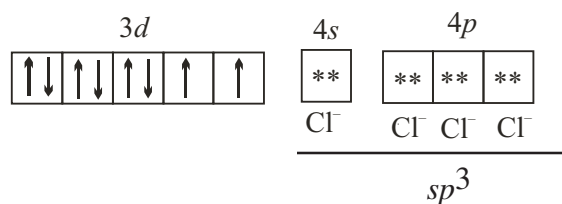
(i) Ni



(ii) Ni^{2+}



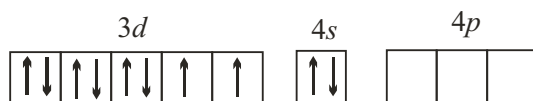
(iii) $[\text{NiCl}_4]^{2-}$



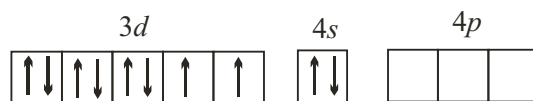
बनने वाला संकुल दो अयुग्म इलेक्ट्रॉनों के साथ चतुष्फलकीय होगा। यह अनुचुम्बकीय होगा।



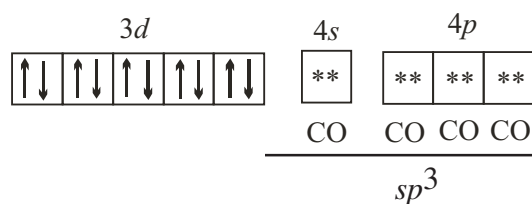
(i) Ni



(ii) $\text{Ni}(\text{O})$



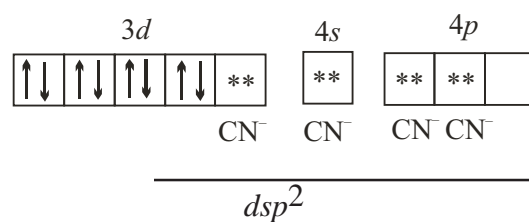
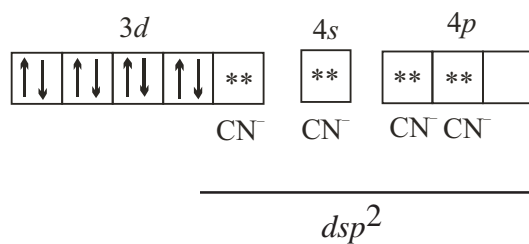
(iii) $\text{Ni}(\text{CO})_4$





टिप्पणियाँ

बनने वाला संकुल चतुष्फलकीय होगा। इसके पास कोई अयुग्म इलेक्ट्रॉन नहीं है और प्रतिचुम्बकीय होगा।



इससे बनने वाला संकुल वर्ग समतली और प्रतिचुम्बकीय होता है।

22.5 क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत

यद्यपि संयोजक आवंध सिद्धांत संकुलों में आवंधन और चुम्बकीय गुणधर्मों का वर्णन करती है यह दो महत्वपूर्ण तरीकों में सीमित है। पहली यह सिद्धांत आसानी से संकुलों के रंग का वर्णन नहीं करती है। दूसरा इस सिद्धांत का मात्रात्मक विस्तार करना मुश्किल होता है। इस घटनाक्रम से दूसरी सिद्धांत क्रिस्टल फिल्ड सिद्धांत संक्रमण धातु संकुलों के लिए प्रचलित हुई। यह सिद्धांत बेथे और वान ब्लेक ने दिया।

क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत संक्रमण धातु संकुलों इलेक्ट्रॉनिक संरचना के लिए एक प्रतिरूप है जो यह बताता है कि लिंगडो का विद्युत क्षेत्र धातु आयन के d कक्षकों की ऊर्जाओं को किस प्रकार प्रभावित करता है। इस सिद्धांत के अनुसार संक्रमण धातु संकुल में लिंगडो का विद्युत आवेश के रूप में वर्णन किया जाता है। इसलिए लिगड एनायन साधारण रूप में ऋणात्मक आवेश हो जाता है। एक उदासीन अणु अपने इलेक्ट्रॉन युग्म के साथ जो कि धातु परमाणु को प्रतिनिधित्व करता है को आंशिक ऋणात्मक आवेश से बदल दिया जाता है। वह आण्विक ध्रुवण के ऋणात्मक परिणाम का प्रतिनिधित्व करता है। इन ऋणात्मक आवेश के विद्युत क्षेत्र में धातु परमाणु के पाँच d कक्षकों की ऊर्जा सटीक एक समान नहीं होती है। ये संकुल दोनों अनुचुम्बकीय और रंग वर्णन करती है।

22.5.1 d कक्षकों पर अष्टफलकीय क्षेत्र का प्रभाव

अलगाव धातु परमाणु के सभी पाँच d कक्षकों की ऊर्जा एक समान होती है। लेकिन यदि परमाणु के बहुत सारे बिन्दु आवेशों के विद्युत क्षेत्र में लाया जायें तो ये d कक्षक विभिन्न तरीकों से प्रभावित होते हैं और इसलिए विभिन्न उर्जायें दर्शाते हैं। यह समझने लिए कि ऐसा क्यों होता है तो तुम्हें पहले एक जैसे लगने वाले d कक्षकों को देखें। तब तुम तस्वीर बनाने के योग्य होंगे कि अष्टफलकीय संकुल में इनका क्या होता है। चित्र 22.1 में पाँच d कक्षकों की आकृति को दर्शाया गया है। कक्षक dz^2 की आकृति z अक्ष के साथ साथ विडमववेल होती है। कालर $x-y$ समतल में डम्बवैल के पास होती है।

याद किजिए कि यह आकृति आयतन का प्रतिनिधित्व करती है। जो कि इस कक्षक में इलेक्ट्रॉनों द्वारा भरा होने की अधिकतम सम्भावना होती है। अन्य चार कक्षकों की क्लोवरलीफ आकृति होती है। प्रत्येक एक दूसरे के स्पेश में कक्षकों के द्विकविन्यास में भिन्न होती हैं। क्लोवरलीफ कक्षक $dx^2 - y^2$ अपने लोवो x अक्ष और y - अक्ष के साथ रखता है। कक्षक dxy , dxz , और dyz अपने लोवो को अक्ष के दो जोड़ों की बीच में होते हैं और कक्षक लेविल में निर्दिष्ट करते हैं। उदाहरण के लिए कक्षक dxy के लोबा x और y अक्षों के बीच में होते हैं।

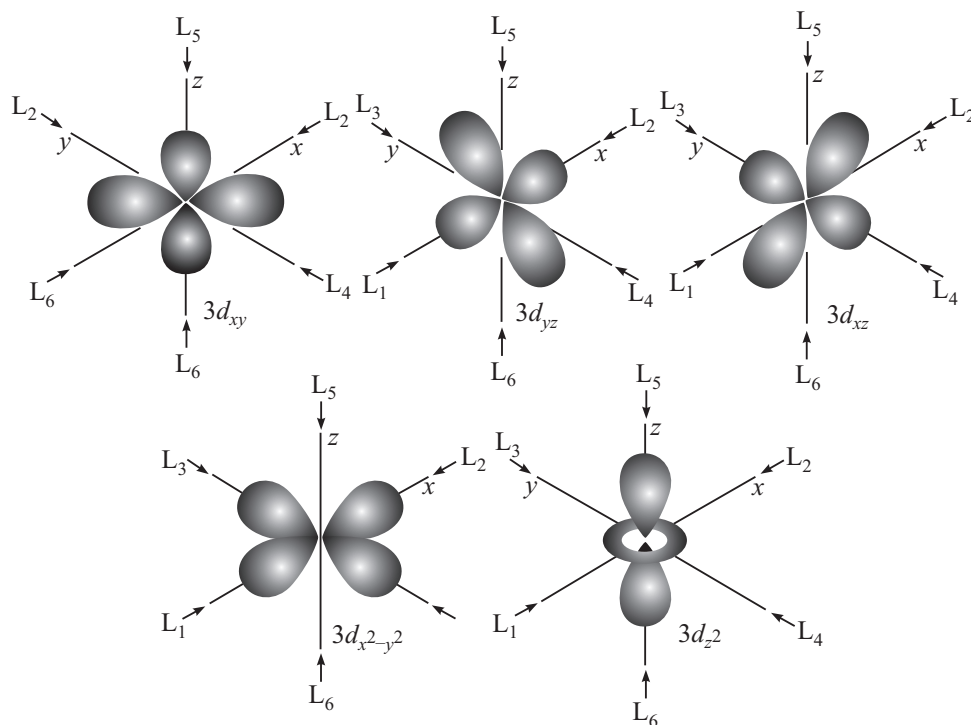
एक छः लिंगडों वाला संकुल आपस में प्रतिकर्षण को कम करने के लिए धातु परमाणु से लिंगडों को अष्टफलकीय रूप में व्यवस्थित करता है। कल्पना कीजिए कि लिंगडो को ऋणात्मक आवेशों से बदल दिया जाए। यदि लिंगड एनायन है, उनको एनायन चित्र आवेश से बदल दें। यदि लिंगड उदासीन अणु है तो इन्हें आण्विक ध्रुवण से ऋणात्मक आवेश में बदल दें। धातु परमाणु से छः आवेशों को बराबर दूरी पर रखा गया है। प्रत्येक पर धनात्मक और ऋणात्मक x , y और z अक्ष के दोनो तरफ एक आवेश हो।



टिप्पणियाँ



टिप्पणियाँ

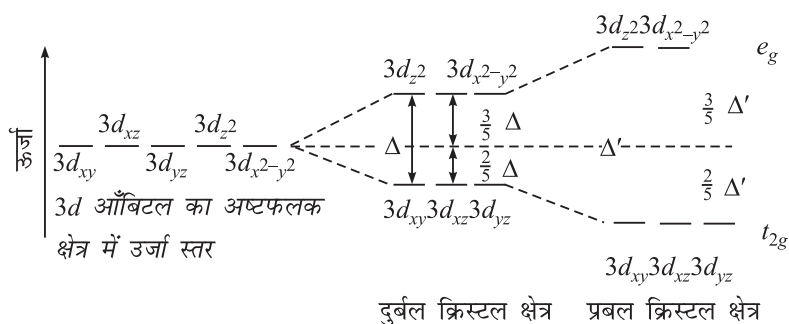


चित्र 22.1: d कक्षकों का आकार

मूल रूप से इस मांडल में संकुलों में आवंधन धातु आयन के धनात्मक और लिंगडों के ऋणात्मक आवेशों के बीच आकर्षण से होता है। लेकिन धातु परमाणु के d कक्षक में उपस्थित इलेक्ट्रान लिंगडों के ऋणात्मक आवेश से प्रतिकर्षित होते हैं। जब लिंगड x, y, z के अक्ष के साथ में पास आते हैं तो $3d$ कक्षकों में उपस्थित इलेक्ट्रानों का प्रतिकर्षण होता। लेकिन जैसा कि ऊपर के चित्र में देखा गया है कि यह प्रभाव $3dz^2$ और dx^2-y^2 कक्षकों में अधिक होगा क्योंकि इन दो कक्षकों के लोब पास आने वाले लिंगडों की दिशा में होते हैं। इसके फलस्वरूप $3dz^2$ और dx^2-y^2 कक्षकों की ऊर्जा $3dxy, 3dxz$ और $3dyz$ कक्षकों की तुलना में बढ़ जाती है। अर्थात् $3d$ कक्षकों की अपभृष्टता समाप्त हो जाती है। क्योंकि इनका स्पेश में सापेक्षित दिक्विन्यास चारों ओर उपस्थित लिंगडों का $3d$ कक्षकों पर बराबर प्रभाव की सम्भावना को क्षीण करता है। d स्तर का विभाजन चित्र में दर्शाया गया है।

$3d$ स्तर दो भागों में विभाजित हो जाता है दो का ऊपरी समूह द्वि पक्षीय अपभ्रष्ट और eg से सकेतिक करते हैं और ती समूहों का नीचे का विभाजन को Δ से प्रदर्शित करते हैं। विभाजन के समय वेरीसेंटर स्थर (औसतन ऊर्जा पहले के समान) करने के लिए ऊपरी दो कक्षकों की ऊर्जा $3/5 \Delta_0$ बढ़ जाती है जब कि नीचे के तीन कक्षकों की ऊर्जा $2/5 \Delta$ कम हो जाती है जैसा कि चित्र में दर्शाया गया है।

(यहाँ 0 अष्टफलक के लिए है)



टिप्पणियाँ

चित्र 22.2: अष्टफलक क्षेत्र में 3d स्तरों का विभाजन

केन्द्रीय धातु आयन में उपस्थित d कक्षकों के दो भागों के बीच ऊर्जा में अंतर जो कि कक्षकों का लिगंडों के विद्युत क्षेत्र के साथ अन्योन्य क्रिया से उत्पन्न होता है क्रिस्टल फिल्ड स्पीलीटिंग Δ_0 कहलाता है।

प्रयोगात्मक रूप में यह पाया गया है कि दी गई संक्रमण श्रेणी के लिए (प्रथम संक्रमण श्रेणी) Δ_0 का मान इन पर निर्भर करता है (a) केन्द्रीय संक्रमण धातु आयन पर आवेश (b) लिगंड की प्रकृति और (c) स्वयं संक्रमण धातु आयन। सामान्यतः दिए गए लिगंड के लिए अष्टफलकीय संकुलों M^{3+} के लिए क्रिस्टल क्षेत्र स्पीलीटिंग अधिक होता है। यदि संक्रमण धातु आयन एक समान आवेश हो तो Δ का मान इस क्रम में बढ़ता है।

$I^- < Br^- < SCN^- < Cl^- < S^{2-} < F^- < OH^- < C_2O_4^{2-} < H_2O < NCS^- < EDTA^{4-} < NH_3 < en < CN^- < CO$,

यहाँ पर ऊपर दिये गए आयन या उदासीन अणु लिगंड है जो कि संक्रमण धातु आयन के आसपास होते हैं। यह क्रम स्पेक्ट्रोकेमिकल श्रेणी जाना जाता है।

22.5.2 रंग

क्योंकि Δ के मान में थोड़ा सा भी परिवर्तन संक्रमण धातु आयन द्वारा अवशोषित प्रकाश के रंग में महत्वपूर्ण प्रभावित कर सकता है। इसलिए यह आश्चर्य नहीं है कि संक्रमण धातु आयन विभिन्न वातावरण में रंग की विस्तृत परिसर दर्शाते हैं। यदि हम अब एक उदाहरण संक्रमण धातु आयन जिसके 3d में केवल एक इलेक्ट्रॉन है और छ लिगंडों से अष्टफलकीय रूप में घिरा हुआ है। उदाहरण के लिए $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ तब 3d का एक इलेक्ट्रॉन सामान्यतः नीचे के स्तर में तीन अपभ्रष्ट कक्षकों में से एक में होगा जैसा कि चित्र 22.3 में दिखाया गया है।

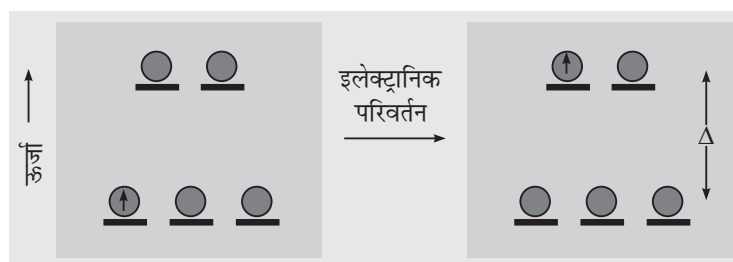
इस इलेक्ट्रॉन को ऊपरी स्तर (eg) से स्थानान्तरण करने के लिए एक उचित आवृत्ति की विकिरण देनी चाहिए संक्रमण धातु आयन रंगीन होते हैं क्योंकि द्रव्य स्पेक्ट्रम में किरणें चित्र इलेक्ट्रॉनिक परिवर्तन के लिए उचित आवृत्ति की होती है। और विशेषतया $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ आयन बैंगनी रंग का होता है क्योंकि यह हरे प्रकाश (तरंगदैर्घ्य लगभग 500 nm) को अवशोषित करता है। अर्थात् सफेद प्रकाश-हरी लाइट बैंगनी रंग देती है Δ और अवशोषित प्रकाश की आवृत्ति में होने वाले सम्बन्ध को अभिव्यक्ति को $\Delta = h\nu$ से किया जा सकता है।

यहाँ पर h प्लैंक स्थिरांक और ν अवशोषित प्रकाश की आवृत्ति



टिप्पणियाँ

जब Ti^{3+} संकुल में लिगड में परिवर्तन करते हैं।



चित्र 22.3: $Ti(H_2O)_6^{3+}$ के लिए इलेक्ट्रॉनिक परिवर्तन
 $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ में इलेक्ट्रॉनिक परिवर्तन जो कि के लिए उत्तरदायी है।

Δ में परिवर्तन होता है इसलिए संकुल के रंग में परिवर्तन होता है उदाहरण के लिए यदि H_2O लिगंडो को प्रबल F^- लिगंडों से बदल दिया जाए तो यह कम क्रिस्टल क्षेत्र स्पीलीटिंग देगा इसलिए लम्बी तरंगदैर्घ्य को अवशोषित करेगा $[TiF_6]^{3-}$ 590 nm पर नीले हरे प्रकाश की बजाय पीले को अवशोषित करता है और वैगनी-नीला दिखाई देता है।

22.5.3 चुम्बकीय गुणधर्म

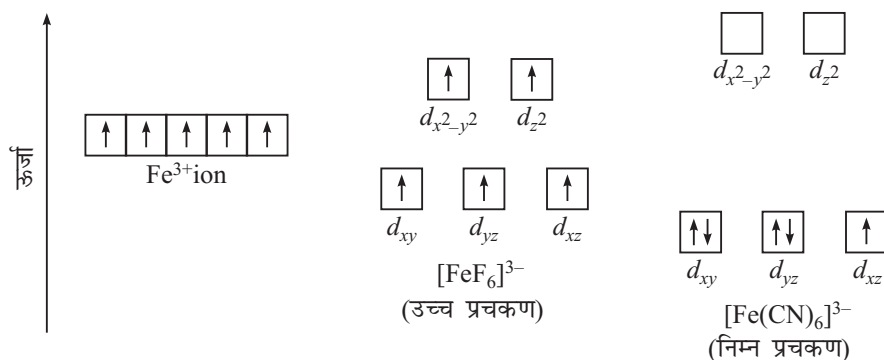
यह समझने के लिए कि एक ही संक्रमण धातु आयन प्रायः दो विभिन्न वातावरणों में दो विभिन्न अनुचुम्बकीयता क्यों दर्शाता है। द्रव्य रसायन श्रेणी पर विचार करना आवश्यक है। उदाहरण के लिए CN^- आयन F^- की अपेक्षा अधिक क्रिस्टल क्षेत्र विभाजन उत्पन्न करता है। उदाहरण के लिए अष्टफलकीय संकुले $[FeF_6]^{3-}$ और $[Fe(CN)_6]^{3-}$ Fe^{3+} का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $[Ar] 3d^5$ होता है और पांच d इलेक्ट्रॉनों को d कक्षकों में भरने के दो तरीके हैं।

हुंड नियम के अनुसार जब इलेक्ट्रॉन पाँच अलग अलग कक्षको में समानान्तर प्रचक्रणों में होते हैं तो अधिकतम स्थाईत्व होता है। लेकिन यह व्यवस्था पाँच में दो इलेक्ट्रॉनों को उच्च ऊर्जा के dx^2-y^2 और dz^2 कक्षकों में प्रोन्नत की कीमत पर प्राप्त की जाती है। ऐसी ऊर्जा खर्च करने की आवश्यकता नहीं है। यदि सभी पाँचों इलेक्ट्रॉन d_{xy} , d_{x^2} और d_{y^2} कक्षकों में प्रवेश करते हैं। पॉली एक्सक्लुअन सिद्धान्त के अनुसार इस स्थिति में केवल एक इलेक्ट्रॉन अयुग्मित होता है।

चित्र में d कक्षकों में इलेक्ट्रॉनों को बाँटने को दर्शाया गया है। इसके परिणामस्वरूप उच्च प्रचक्रण और निम्न प्रचक्रण संकुले प्राप्त हुए। इलेक्ट्रॉनों की वास्तविक व्यवस्था का निर्धारण अधिकतम समानान्तर प्रचक्रणों द्वारा प्राप्त स्थायित्वता की मात्रा के विरुद्ध उच्चतर d कक्षकों में प्रोन्नत इलेक्ट्रॉनों के लिए खर्च की गई ऊर्जा से किया जाता है। क्योंकि F^- एक दुर्बल क्षेत्र लिगड है पाँच d इलेक्ट्रॉन समानान्तर प्रचक्रणों के साथ अलग-अलग d कक्षकों प्रवेश कर उच्च प्रचक्रण संकुल बनाते हैं (चित्र में देखें) दूसरी ओर सायनाइड आयन प्रबल क्षेत्र लिगड होता है इसलिए इस ऊर्जीय वरीयता के कारण पाँचों इलेक्ट्रॉन नीचे के कक्षकों में भर जाते हैं और इसलिए निम्न प्रचक्रण संकुल बनते हैं। उच्च प्रचक्रण संकुलों का अनुचुम्बकीय निम्न प्रचक्रण की अपेक्षा अधिक होता है।



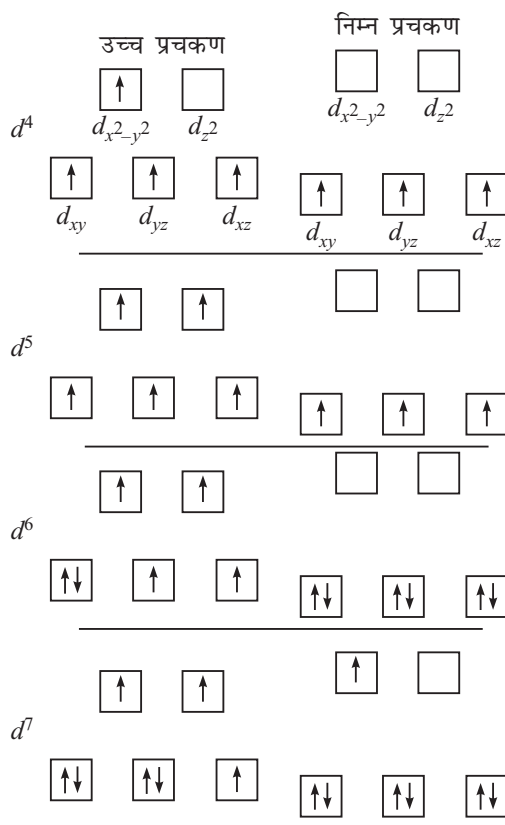
टिप्पणियाँ



चित्र 22.4: Fe^{3+} के लिए $[\text{FeF}_6]^{3-}$ और $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ के लिए ऊर्जा स्तर आलेख

d^4 , d^5 , d^6 और d^7 इलेक्ट्रॉनिक विन्यास वाले धातु आयन दोनों प्रकार के संकुले बनाते हैं। (चित्र 22.5)

d^1 d^2 d^3 d^8 d^9 में चुम्बकीय आघुर्ण में इस प्रकार का अंतर नहीं कर सकते हैं।



चित्र 22.5: d^4 , d^5 , d^6 , d^7 के उच्च व निम्न प्रचक्रणों के लिए ऊर्जा स्तर आलेख



टिप्पणियाँ



पाठगत प्रश्न 22.4

1. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ में उपस्थित संकरण का नाम बतलाइए।
2. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ प्रतिचुम्बकीय है या अनुचुम्बकीय।
3. $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ और $\text{Ni}(\text{CO})_4$ में sp^3 है या dsp^2 संकरण है?
4. कौन सा प्रतिचुम्बकीय है: $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ या $[\text{NiCl}_4]^{2-}$?
5. आन्तरिक और बाह्य कक्षक संकुलें किस प्रकार का संकरण दर्शाती हैं?
6. $[\text{FeF}_6]^{4-}$ एक अनुचुम्बकीय होता है। लेकिन $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ प्रतिचुम्बकीय CFT के द्वारा वर्णन कीजिए।
7. F^- और CN^- लिगण्डों में कौन दुर्बल व कौन प्रबल लिगण्ड है?

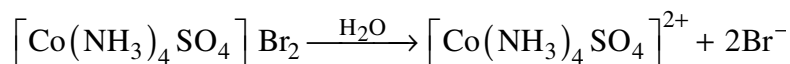
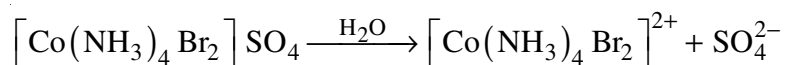
22.6 समावयवता

वैसे यौगिक जिनके आणविक सूत्र समान होते हैं परंतु संरचनात्मक सूत्र भिन्न होते हैं समावयव कहलाते हैं और इस घटना को समावयवता कहते हैं। असहसंयोजक यौगिकों द्वारा निम्न प्रकार के समावयवता दर्शाए जाते हैं।

समावयवता	
संरचनात्मक समावयवता	त्रिविम समावयवता
(क) आयनन समावयवता	(क) संरचना समावयवता
(ख) जलीय करण समावयवता	(ख) प्रकाशयुक्त समावयवता
(ग) उपसहसंयोजन समावयवता	
(घ) बंधनी समावयवता	

1) **संरचनात्मक समावयवता**- जब यह संकुलो में पायी जाती है प्रथम उपसहयोजकता स्फीयर की संघटक एक यौगिक से दूसरे यौगिक में भिन्न होती है तो यह समावयवता होती है। इस समूह को उपसमूहों में विभाजित कर सकते हैं।

a) **आयनन समावयवता**- इस प्रकार के समावयवता में यौगिक अलग-अलग आयन देते हैं। उदाहरण के लिए $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{SO}_4$ और $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4]\text{Br}_2$

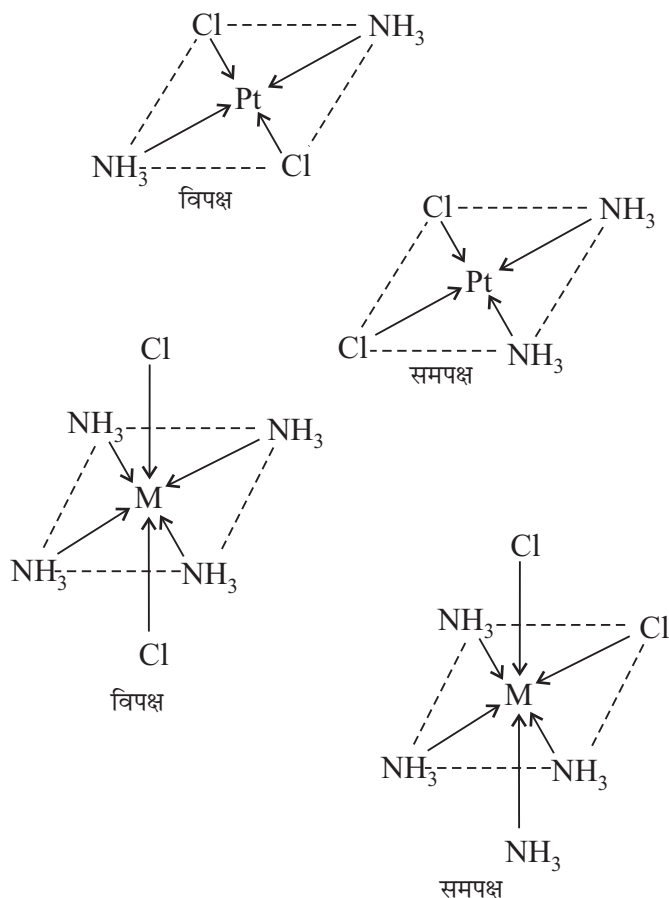




टिप्पणियाँ

- b) **जलीय करण समावयवता**- ये यौगिक विलयन में विभिन्न चालकता दर्शाते हैं और ये सिल्वर नाइट्रेट के साथ उपचारित करने पर विभिन्न मात्रा में सिल्वर क्लोराइड अवक्षेप देते हैं। उदाहरण के लिए $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ (बैंगनी), $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (हल्का हरा) और $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (गहरा हरा)
- c) **उपसहसंयोजकता समावयवता**-जब कैटायन और ऐनायन का उपसहसंयोजक संकुल होते हैं। तो यह समावयवता दर्शाते हैं। उदाहरण के लिए $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ और $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$
- d) **बंधनी समावयवता**-ऐसे संकुलें जिनमें लिगंड के बंधन भिन्न होते हैं उदाहरण के लिए $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SCN}]^{2+}$ और $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}]^{2+}$

- 2) **ज्यामितिय समावयवता**- इन समावयव प्रथम उपसहसंयोजकता का संघटक एक समान होता है। लेकिन लिगंड की ज्यामितिय व्यवस्था भिन्न होती है। दो चुनिंदा लिगंडों की अवस्थिति के आधार प्रायः ये सिसट्रांस (समपक्ष एवं विपक्ष) समावयवता कहलाते हैं। यह समावयवता केवल उपसहसंयोजकता संख्या चार से अधिक या चार के बराबर में सम्भव होती है। उदाहरण के लिए $\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2$ और $[\text{M}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$

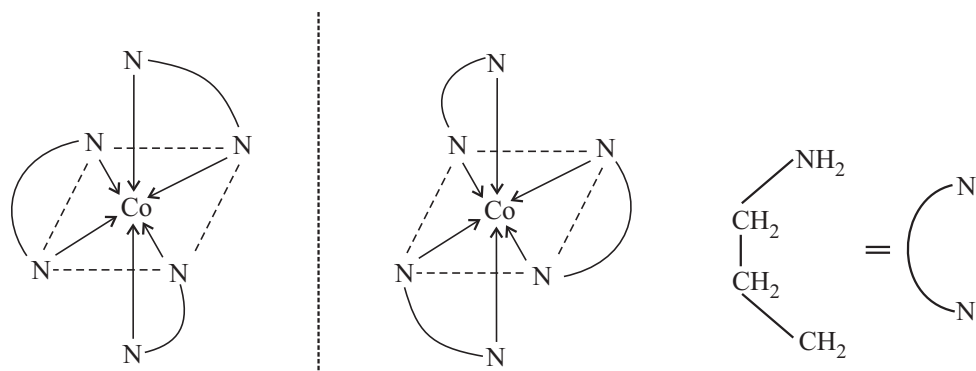


चित्र 22.5: $[\text{M}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ के समपक्ष एवं विपक्ष समावयव



टिप्पणियाँ

- 3) **प्रकाशमीय समावयवता**-कोई अणु जिसमें समक्षेत्र और केंद्र समरूपता नहीं होती है दो रूपों में पाये जाते हैं जिनके प्रतिबिम्ब रूप एक दूसरे पर अध्यारोपित नहीं होते हैं। इनके रासायनिक और भौतिक गुणधर्म एक समान होते हैं। इसके अतिरिक्त कि ये समतल ध्रुवित प्रकाश की बराबर समतल परिक्रमा करते हैं। लेकिन विपरीत दिशाओं और ये अन्य प्रकाशकीय क्रियाशील यौगिकों से भिन्न प्रकार से अभिक्रिया करते हैं। ऐसे यौगिक साधारणतया: दो प्रकाशकीय समावयवों 50-50 (रेसमिक मिश्रण कहलाते हैं) मिश्रण में मिलते हैं (प्रतिबिम्ब रूपी या प्रतिबिम्ब रूप) जो कि इसलिए प्रकाशकीय अक्रियाशील होते हैं जैसे कि $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}3\text{Cl}^-$.

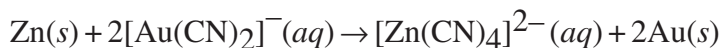


चित्र 22.6: दर्पण छवि $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ (en = ईथिलिन डाइएमिन)

22.7 उपसहसंयोजक यौगिकों के अनुप्रयोग

उपसहसंयोजक यौगिक जीवन तंत्र में पाये जाते हैं और घरों में, उद्योग में और औषधियों में इनके बहुत से उपयोग हैं। कुछ उदाहरणों को नीचे दिया गया है:

धातुओं के निष्कर्षण में: सायनाइड आयन का स्वर्ण और रजत के निष्कर्षण में उपयोग होता है। अयस्क को वायु की उपस्थिति में जलीय सायनाइड विलयन के साथ गरम किया जाता है, स्वर्ण घुलनशील संकुल $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ बना कर घुल जाता है।



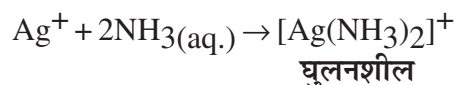
संकुल का बनना धातुओं के शोधन के लिए भी उपयोगी होता है। निकेल का शोधन, धातु को गैसीय यौगिक $\text{Ni}(\text{CO})_4$ में परिवर्तित करके किया जाता है। बाद में यौगिक का अपघटन करके शुद्ध निकेल प्राप्त किया जाता है।

औषधियों में: EDTA एक कीलेट कारक है जिसका कि लैड विषाक्तन के उपचार में उपयोग होता है। Cis प्लेटीन, cis $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ का उपयोग कैंसर के उपचार में होता है। सोडियम नाइट्रोप्रुसाइड $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ का उपयोग शल्य चिकित्सा के दौरान रक्त दाब को कम

करने में होता है।

गुणात्मक विश्लेषण: संकुल का बनना गुणात्मक विश्लेषण के लिए उपयोगी होता है।

(क) Pb^{2+} और Hg^{2+} से Ag^{2+} को पृथक करना



(ख) II A और II B वर्गों को पृथक करना। II B के धनायन पीले अमोनियम सल्फाइड के साथ घुलनशील संकुल बनाते हैं।

(ग) Cu^{2+} आयन अमोनिया के मिलाने पर संकुल $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ बनाता है।

(घ) Fe^{2+} $K_3Fe(CN)_6$ के साथ नीला संकुल अर्थात् $K Fe^{II}[Fe^{III}(CN)_6]$ बनाते हैं।

(ङ) कोबाल्ट (II) हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के साथ $[CoCl_4]^{2-}$ संकुल बनने के कारण नीला रंग देता है।

(च) निकेल डाइमिथाइल ग्लाइओक्साइम (H_2DMG) के साथ लाल रंग का संकुल $[Ni(DMG)_2]$ बनाता है।



टिप्पणियाँ



पाठगत प्रश्न 22.5

1. दो तत्वों के नाम बताइए जिनका संकुलन द्वारा निष्कर्षण किया जाता है।
2. औषधियों में EDTA का क्या उपयोग है?
3. प्लेटिनम के उस संकुल का नाम बताइए जिसका उपयोग एक प्रतिकैन्सर के कारक के रूप में किया जाता है।
4. गुणात्मक विश्लेषण में संकुलों के दो उपयोग दीजिए।
5. $Pt(NH_3)_4^{2+}$ के ज्यामितिय समायव लिखिए।
6. $[Co(NH_3)_5[SCN^{2-}]]$ और $[Co(NH_3)_5NCS]^{2+}$ किस प्रकार के समायव के उदाहरण हैं।



आपने क्या सीखा

- उपसहसंयोजक यौगिक वे यौगिक हैं जिनमें केन्द्रीय धातु आयन सहसंयोजक बन्धों द्वारा आसपास के संलग्नी समूहों से जुड़े होते हैं। संलग्नी मोनोदंती या बहुदंती हो सकते हैं, जो कि धातु के साथ जुड़े दाता परमाणुओं की संख्या पर निर्भर करते हैं। बहुदंती संलग्नियों



टिप्पणियाँ

को कीलेट-कारक भी कहा जाता है। ये ऐसे संकुल बनाते हैं जिनमें परमाणुओं के वलय, जिन्हें कीलेट वलय कहते हैं, बनते हैं।

- धातु से आबंधित दाता परमाणुओं की संख्या, धातु की समन्वय संख्या कहलाती है। सामान्य समन्वय संख्या और ज्यामितियाँ 2 (रेखीय), 4 (चतुष्फलकीय तथा वर्ग समतलीय) तथा 6 (अष्टफलकीय) होती हैं।
- संकुलों के क्रमबद्ध नाम में प्रत्येक विशेष प्रकार की संलग्नियों की संख्या, धातु तथा उसकी आक्सीकरण संख्या को विनिर्दिष्ट करती हैं।
- संयोजक आबंध सिद्धान्त संकुलों में आबंधों का वर्णन दो इलेक्ट्रॉनों के उपसहसंयोजक आबंधों के रूप में करता है, जोकि पूरित संलग्नी कक्षकों का रिक्त धातु संकरण कक्षकों के आबंधन के फलस्वरूप बनते हैं जो संलग्नी की दिशा की ओर संकेत करते हैं, sp (रेखीय), sp^3 (चतुष्फलकीय), dsp^2 (वर्ग समतलीय) तथा d^2sp^3 या sp^3d^2 (अष्टफलकीय) आकृतियाँ बनती हैं।
- क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धान्त द्वारा उपसहसंयोजक यौगिकों के रंग और चुम्बकीय व्यवहार वर्णन करना।
- संरचनात्मक समायवता आयतन जलीयकरण उपसहसंयोजक और बंधन स्टीरियोआइसोमेटिजम ज्यामितीय, प्रकाशकीय
- गुणात्मक विश्लेषण तथा औषधियों में संकुलों का बहुत उपयोग होता है।



पाठांत प्रश्न

- निम्नलिखित को परिभाषित कीजिए:
 - समन्वय संख्या
 - समन्वय मंडल
 - आक्सीकरण संख्या
- संलग्नियों को परिभाषित कीजिए। मोनोदंती, द्विदंती तथा बहुदंतीय संलग्नियों के प्रत्येक का एक-एक उदाहरण दीजिए।
- उपसहसंयोजक यौगिकों की वर्नर सिद्धान्त की अवधारणाएँ लिखिए।
- निम्नलिखित संकुलों के नाम लिखिए:
 - $K_3[Cr(C_2O_4)_3]$
 - $[Co(NH_3)_2(H_2O)_2Cl_2]^+$
 - $[Pt(en)_2]^{2+}$



टिप्पणियाँ

- (iv) $[\text{NiCl}_4]^{2-}$
- (v) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
5. निम्नलिखित संकुलों के सूत्र लिखिए:
- ट्रिस (इथाइलीनडाइएमीन) प्लेटिनम (IV)
 - टेट्राएक्वाडाइब्रोकोबाल्ट (III) आयन
 - सोडियम टेट्राआयोडोजिंकेट (II)
 - टेट्रासाएनोनिकेलेट (II) आयन
 - डाइक्लोरोटेट्राथायोसाएनेटोक्रोमियम (III) आयन
6. संकुलों के लिए VB सिद्धान्त के विशेष लक्षण दीजिए। आंतरिक तथा बाह्य कक्षक संकुलों से आप क्या समझते हैं?
7. $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ तथा $\text{Ni}(\text{CO})_4$ चतुष्फलकीय परन्तु चुम्बकीय व्यवहार में भिन्न होते हैं, व्याख्या कीजिए।
8. $\text{Ni}(\text{CO})_4$ तथा $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ प्रतिचुम्बकीय परन्तु भिन्न ज्यामिती लिए होते हैं, व्याख्या कीजिए।
9. $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ अनुचुम्बकीय है जबकि $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ प्रतिचुम्बकीय होता है, व्याख्या कीजिए।
10. निम्नलिखित संकुलों में VB सिद्धान्त के अनुसार संकरण के प्रकार तथा चुम्बकीय व्यवहार का वर्णन कीजिए:
- $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
 - $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$
 - $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
 - $[\text{NiCl}_4]^{2-}$
 - $\text{Ni}(\text{CO})_4$
11. तत्वों के निष्कर्षण, औषधियों तथा गुणात्मक विश्लेषणों में संकुलों के अनुप्रयोगों की व्याख्या कीजिए।
12. $[\text{Co}(\text{Cu})_2\text{Cl}_2]^+$ के ज्यामितिय एवं प्रकाशकीय समायवों लिखिए।
13. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ पीले रंग का होता है जबकि $[\text{CoF}_6]^{3-}$ नीला क्यों?
14. $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ का चुम्बकीय आघूर्ण 45.92 B.M. होता है लेकिन $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ चुम्बकीय आघूर्ण पर 41.82 B.M. CFT के आधार पर व्याख्या कीजिए।



टिप्पणियाँ



अपने उत्तरों की जाँच कीजिए

22.1

1. प्राथमिक संयोजकता केंद्रीय धातु आयन की आक्सीकरण अवस्था के संगत होती है। यह ऋणात्मक आयन से संतुष्ट होती है।
2. द्वितीयक संयोजक समन्वय संख्या के संगत होती है और ऋणात्मक आयन या उदासीन अणुओं से संतुष्ट होती है।
3. दोनों में द्वितीयक संयोजक 6 है।
4. अष्टफलकीय।
5. दो अर्थात् चतुष्फलकीय या वर्ग समतली।

22.2

1. (i) 6
(ii) 6
(iii) 4
2. (i) +2
(ii) +3
(iii) +3
(iv) +2
3. ई.डी.टी.ए. (EDTA)
4. अमोनिया (NH_3), ईथाइलीनडाइएमीन और ई.डी.टी.ए. (EDTA)
5. +3, 6, ईथाइलीनडाइएमीन

22.3

1. (i) टेट्राएम्मीनडाइक्लोरोकोबाल्ट (III) आयन
(ii) अमोनियम हैक्साआइसोथायोसायनेटो क्रोमेट (III)
(iii) टेट्राकार्बोनाइल निकेल (0)
(iv) पोटेशियम-हैक्सासायनोफैरेट (II)
(v) ट्रिस (ईथाइलीनडाइएमीन) क्रोमियम (III) क्लोराइड



टिप्पणियाँ

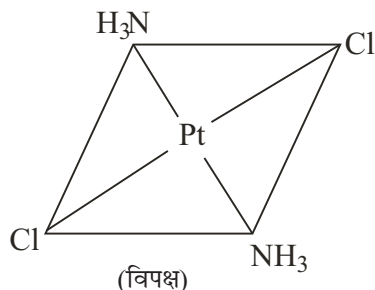
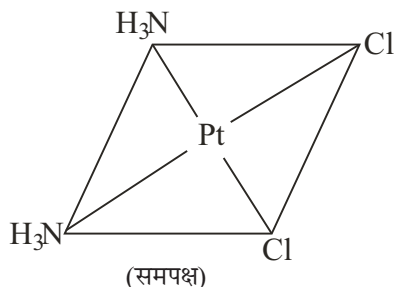
2. (i) $[\text{NiCl}_4]^{2-}$
- (ii) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+}$
- (iii) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]^-$
- (iv) $[\text{Cr}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$

22.4

1. d^2sp^3
2. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ अनुचुम्बकीय है क्योंकि इसमें एक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन होता है।
3. दोनों संकुलों में sp^3 (चतुष्फलकीय) संकरण होता है।
4. $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ प्रतिचुम्बकीय होता है क्योंकि वर्ग समतली (dsp^2 संकरण) होने के कारण इसमें कोई अयुग्म इलेक्ट्रॉन नहीं होता है।
5. आन्तरिक- d^2sp^3 , बाह्य - sp^3d^2
 $\text{Fe}^{2+} = 3d^6$
6. F^- एक दुर्बल क्षेत्र का लिगैंड है इसलिए इसका इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $t_{2g}^4 e_g^2$ होगा। चार अयुग्मित इलेक्ट्रॉन इसलिए अनुचुम्बकीय होता है। जबकि $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ में CN^- प्रबल क्षेत्र लिगैंड है इसलिए $t_{2g}^6 e_g^0$ इलेक्ट्रॉन विन्यास होगा इसलिए प्रतिचुम्बकीय होगा।
7. F^- दुर्बल क्षेत्र और CN^- प्रबल क्षेत्र लिगैंड हैं।

22.5

1. स्वर्ण और रजत का सायनाइड प्रक्रम से निष्कर्षण किया जाता है।
2. तत्वों के साथ ई.डी.टी.ए. घुलनशील संकुल बनाता है। इसका लैड विषाक्तन के उपचार में उपयोग होता है।
3. सिस-प्लेटीन
4. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ और $[\text{Ni}(\text{DMG})_2]$



6. बंधन समायवता