

उपसहसंयोजी यौगिक

प्राक्कथन

रसायन शास्त्र में यौगिकों का अपवादी व्यवहार बहुत सामान्य है कुछ यौगिक इसके सभी संगठनों का व्यवहार नहीं दर्शाते इसी कारण उपसहसंयोजी अभिधारणा का जन्म हुआ। विभिन्न औद्योगिक संस्थानों में उपसहसंयोजी यौगिकों की बढ़ती मांग को ध्यान में रखते हुए इस अध्याय का अध्ययन आवश्यक हो गया है।

यह पुस्तिका इस अध्याय में उपयोग होने वाली सभी संकल्पनात्मक (theory) तथा प्रायोगिक व्याख्याओं को सम्मिलित रखती है। प्रत्येक टॉपिक की थ्योरी के साथ उदाहरण दिये गये हैं। प्रत्येक टॉपिक के थ्योरी भाग के अन्त में सभी तरह के मिश्रित (miscellaneous) साधित (solved) उदाहरण दिये हुए हैं, जो इस अध्याय की सभी संकल्पनाओं के अनुप्रयोग को स्पष्ट करते हैं।

विद्यार्थियों को सलाह दी जाती है, कि प्रत्येक विद्यार्थी इन सभी हल किये उदाहरणों को अवश्य पढ़ें, समझें ऐसा करने से इसे सम्बन्धित टॉपिक को अच्छी तरह समझने में मदद मिलेगी।

उपसहसंयोजी यौगिक में कुल प्रश्नों की संख्या है :

अध्याय में उदाहरण	23
दृष्टान्तीय उदाहरण	20
कुल प्रश्नों की संख्या	43

उदा.2 NH_3 उपसहसंयोजी संकुल क्यों बनाती है, जबकि समइलेक्ट्रॉनिक स्पीशीज CH_4 नहीं बनाती है ?

हल NH_3 में N पर इलेक्ट्रॉनों के एकक युग्म होते हैं जबकि CH_4 में ऐसा नहीं होता ?

3. उपसहसंयोजन में प्रयुक्त विभिन्न पद ::

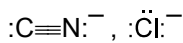
उपसहसंयोजक यौगिकों से सम्बन्धित अवधारणाओं को तथा इनके स्वभाव को समझने के लिए कुछ महत्वपूर्ण पदों पर चर्चा करना आवश्यक है। ये निम्न प्रकार हैं –

3.1 केन्द्रीय आयन : (उपसहसंयोजन का केन्द्र)

- धनायन जिससे एक या अधिक उदासीन अणु या ऋणायन जुड़े होते हैं, उपसहसंयोजन का केन्द्र कहलाता है।
- चूँकि केन्द्रीय आयन ग्राही (acceptor) की भाँति कार्य करता है तथा इस प्रकार लिगेण्डों के डोनर परमाणु द्वारा दिये गये इलेक्ट्रॉन युग्मों को लेने के लिये इसमें खाली कक्षक होने चाहिए।
- इससे स्पष्ट होता है कि क्यों खाली d-कक्षकों युक्त संक्रमण धातुएँ उपसहसंयोजन यौगिक बहुत तीव्रता से बनाते हैं।
- संकुल $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ तथा $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ में क्रमशः Ni^{2+} तथा Fe^{3+} केन्द्रीय आयन है।

3.2 लिगेण्ड

- उदासीन अणु, ऋणायन या धनायन जो कि संकुल आयन में केन्द्रीय धातु परमाणु या आयन के साथ प्रत्यक्ष रूप से जुड़े होते हैं, लिगेण्ड कहलाता है।
- लिगेण्ड केन्द्रीय परमाणु को इलेक्ट्रॉन युग्म दान करता है।
- लिगेण्ड, केन्द्रीय धातु आयन या परमाणु से उपसहसंयोजी बन्धों द्वारा जुड़ा होता है।
- लिगेण्ड सामान्यतः ध्रुवीय अणु होते हैं जैसे NH_3 ; H_2O : या ऋणात्मक जैसे Cl^- , OH^- , CN^- इत्यादि, जिनमें संयोजी इलेक्ट्रॉन का कम से कम एक असहभाजित युग्म होता है।
- कुछ अपवादों सहित, मुक्त लिगेण्डों में इलेक्ट्रॉन के एकक युग्म होते हैं जो कि बन्ध बनाने में भाग नहीं लेते उदाहरण के लिये

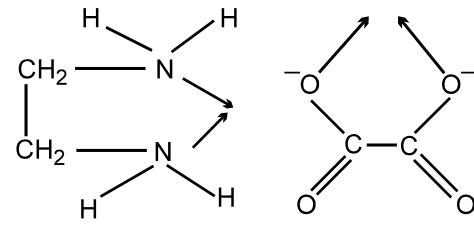


3.2.1 लिगेण्डों में उपस्थित दाता परमाणुओं की संख्या के आधार पर लिगेण्डों के प्रकार

(A) मोनो या एकदन्तक लिगेण्ड : इनमें एक दाता परमाणु होता है, जैसे ये केन्द्रीय धातु परमाणु या आयन को केवल एक इलेक्ट्रॉन प्रदान करता है।

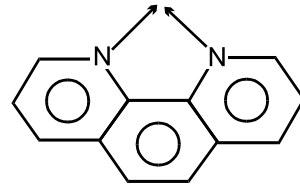
उदाहरण : F^- , Cl^- , Br^- , H_2O , NH_3 , CN^- , NO_2^- , ON^- , CO

(B) द्विदन्तक लिगेण्ड : लिगेण्ड जिनमें दो दाता परमाणु होते हैं तथा दो स्थितियों पर केन्द्रीय धातु आयन से जुड़ने की क्षमता रखता हो द्विदन्तक लिगेण्ड कहलाता है। कुछ उदाहरण हैं –

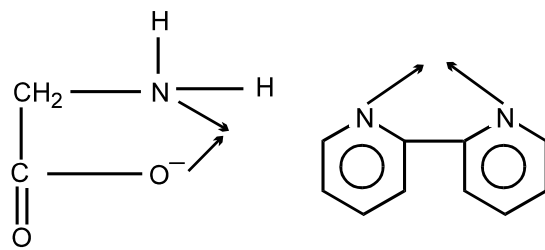


एथीलीनडाइएमीन (en)

ऑक्सेलेट (ox)

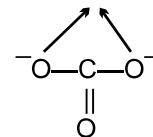


1,10-फीनेन्थ्रोलीन (o-phen)



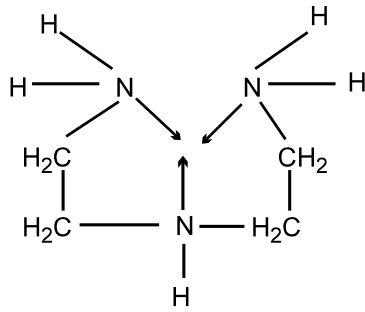
ग्लाइसीनेटो (Gly)

2,2'-डाइपिडील (Dipy)

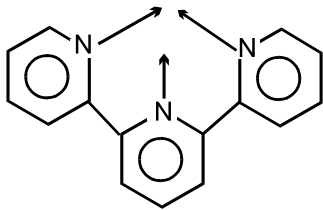


कार्बोनेटो

(C) **त्रिदन्तुक लिगेण्ड** : लिगेण्ड जिनमें तीन दाता परमाणु होते हैं, त्रिदन्तुक लिगेण्ड कहलाते हैं। उदाहरण है -

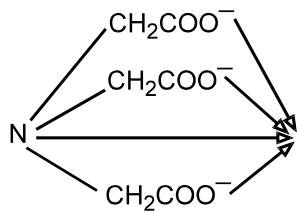


डाइएथीलीन ट्राइएमीन (Dien)

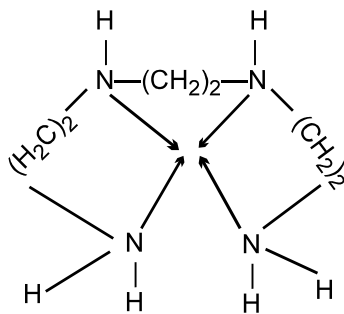


2,2',2''-ट्रिपिरीडीन (terpy)

(D) **चतुष्क दन्तुक लिगेण्ड** : इन लिगेण्डों में चार दाता परमाणु होते हैं : उदाहरण है -

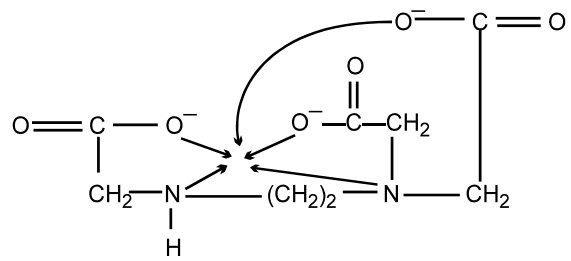


(नाइट्राइलोएसीटेटो)

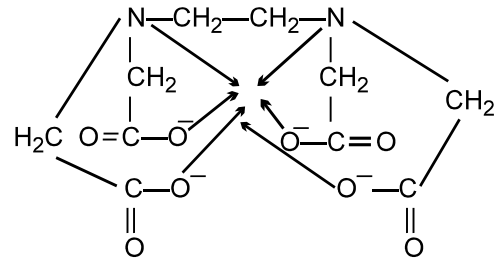


डाइएथीलीन टेट्राएमीन (Trien)

(E) **पाँच दन्तुक लिगेण्ड** : इनमें पाँच दाता परमाणु होते हैं, उदाहरण के लिए, एथिलीन डाइएमीन ट्राइएसीटेट आयन



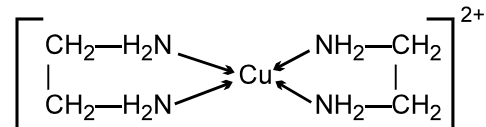
(F) **षट् दन्तुक लिगेण्ड** : इनमें छः दाता परमाणु होते हैं। सबसे महत्वपूर्ण उदाहरण है एथिलीन डाइएमीन टेट्राएसीटेट आयन



एथिलीन डाइएमीन टेट्राएसीटेटो आयन (EDTA)⁴⁻

(G) **कीलेटींग लिगेण्ड**

- बहुदन्तुक लिगेण्ड जिसकी संरचना पर एक साथ समान धातु आयन पर दो या अधिक दाता स्थल जुड़ते हैं, इस प्रकार बन्द होने वाली एक या अधिक वलय कीलेटींग लिगेण्ड कहलाते हैं तथा बने यौगिक कीलेट यौगिक कहलाते हैं
- कीलेट को इस प्रकार परिभाषित किया जा सकता है कि दो या अधिक दाता परमाणुओं युक्त बहुदन्तुक लिगेण्ड का वलय का भाग बनाने वाले धातु आयन से संयोजन पर वलय संरचना कीलेट कहलाती है।
- कीलेट निर्माण की प्रक्रिया कीलेशन कहलाती है
- कीलेट संकुल, सामान्य संकुलों जिनमें कि लिगेण्ड एक दन्तुक होता है, की अपेक्षा अधिक स्थायी होते हैं।
- कीलेशन के कारण यौगिक का बड़ा हुआ स्थायित्व कीलेट प्रभाव कहलाता है।
- नीचे दिये गये संकुल आयन में, 5 सदस्य वलय बनती है। अतः ये सभी कीलेट संकुल कहलाते हैं।



- सामान्यतः 5 या 6 सदस्य वलय युक्त कीलेट संकुल अधिक स्थायी होते हैं
- इनमें से, जब ये संतृप्त लिगेण्डों में सम्मिलित होते हैं तो 5 सदस्य वलय बहुत स्थायी होते हैं।

(i) दूसरी ओर जब इनमें संयुग्मित द्विबन्ध युक्त असंतुप्त लिगेण्ड होते हैं तो 6-सदस्य वलय संरचना अधिकतम स्थायित्व ग्रहण करते हैं। यह धातु d-कक्षकों तथा लिगेण्ड p-कक्षक इलेक्ट्रॉन सम्मिलित अनुनाद प्रभाव के कारण होता है।

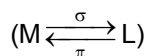
3.2.2 लिगेण्डों के दाता तथा ग्राही गुणों के आधार पर लिगेण्डों का वर्गीकरण

(A) इलेक्ट्रॉनों के एक (या अधिक) एकक युग्म (या युग्मों) युक्त लिगेण्ड

(a) लिगेण्ड जिनमें खाली π -प्रकार के कक्षक होते हैं। जो कि निम्न ऑक्सीकरण अवस्था में धातु आयन से दान किये π इलेक्ट्रॉन को पुनः प्राप्त कर सके उदाहरण :

CO, NO, CN, NC, R-N=C, R₃P, R₃As
 α, α -डाईपिरिडील, o-फीनेन्थ्रोलीन

(b) इन सभी लिगेण्डों में खाली π -प्रकार के ग्राही कक्षकों के अतिरिक्त भरे हुए दाता कक्षक भी होते हैं।
(c) इस प्रकार इनके संकुलों में धातु तथा लिगेण्ड दोनों दाता तथा ग्राही की भाँति कार्य करते हैं।



(d) लिगेण्ड जिनमें धातुओं से दान किये इलेक्ट्रॉन को पुनः प्राप्त करने के लिए कोई खाली कक्षक नहीं होते उदाहरण : H₂O, NH₃ F.

(B) लिगेण्ड जिनमें इलेक्ट्रॉनों के एकक युग्म नहीं होते लेकिन p बन्धन इलेक्ट्रॉन होते हैं जैसे एथिलीन, बेन्जीन, सायक्लोपेन्टाडीनायल आयन

नोट : (1) बहुदत्तक लिगेण्डों में फ्लेक्सीडेन्टेड गुण होता है, यह आवश्यक नहीं है कि बहुदत्तक लिगेण्डों में उपस्थित सभी दाता परमाणु, केन्द्रीय धातु परमाणु या आयन के साथ उपसहसंयोजी बन्ध बनाना चाहिए।
(2) इस प्रकार के कुछ लिगेण्ड हैं जिनमें दो या अधिक दाता परमाणु होते हैं लेकिन संकुल निर्माण के दौरान धातु आयन से केवल एक दाता परमाणु जुड़ा होता है। जैसे CN, CNS

3.3 उपसहसंयोजन संख्या

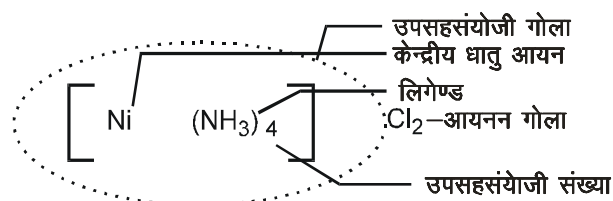
(a) केन्द्रीय धातु परमाणु या आयन उपसहसंयोजी बन्ध द्वारा प्रत्यक्ष रूप से बन्धित लिगेण्डों के परमाणुओं की संख्या धातु परमाणु या आयन की उपसहसंयोजन संख्या कहलाती है।
(b) यह वास्तव में उपसहसंयोजन (coordinate covalent) की संख्या है जो केन्द्रीय धातु परमाणु या आयन के साथ लिगेण्ड बनाता है।

(c) धातु आयनों द्वारा प्रदर्शित कुछ सामान्य उपसहसंयोजन संख्या में हैं, 2,4,6 हल्की संक्रमण धातुएँ 4 तथा 6 उपसहसंयोजन संख्याएँ प्रदर्शित करती हैं। जबकि भारी संक्रमण धातुएँ 6 से अधिक उपसहसंयोजन संख्या प्रदर्शित कर सकती हैं।

(d) उदाहरण के लिये संकुल [Ni(NH₃)₄]Cl₂ में Ni की उपसहसंयोजन संख्या 4 है जबकि संकुल K₂[PtCl₆] में Pt की 6 है।

3.4 उपसहसंयोजन गोला

(a) इससे प्रत्यक्ष रूप से जुड़े केन्द्रीय धातु परमाणु तथा लिगेण्डों को संयुक्त रूप से उपसहसंयोजन गोला कहते हैं।
(b) उपसहसंयोजन गोले को वर्ग कोष्ठक के अन्दर लिखा जाता है, उदाहरण के लिए [Co(NH₃)₆]³⁺
(c) वर्ग कोष्ठक के अन्दर केन्द्रीय धातु परमाणु तथा लिगेण्ड एकल रूप में व्यवहार करता है।
(d) कोष्ठक के बाहर का भाग आयनीकरण गोला कहलाता है।
(e) उपसहसंयोजन गोले में उपस्थित स्पीशीज अनआयनीकृत होती है
(f) आयनीकरण गोले में उपस्थित स्पीशीज आयनीकृत होती है।



3.5 ऑक्सीकरण अवस्था

(a) यह वह संख्या है जो संकुल आयन में केन्द्रीय धातु परमाणु पर विद्युत आवेश की प्रदर्शित करती है।
(b) उदाहरण के लिए [Fe(CN)₆]⁴⁻, [Co(NH₃)₆]³⁺ तथा Ni(CO)₄ में Fe, CO तथा Ni को ऑक्सीकरण संख्या क्रमशः +2, +3 तथा शून्य है।
(c) संकुल का आवेश संगठन भागों के आवेश का योग होता है।

3.6 प्रभावी परमाण्विक संख्या (EAN)/ प्रभावी परमाणु क्रमांक

(a) संकुल के स्थायित्व की व्याख्या करने के क्रम में, सिजविक ने प्रभावी परमाण्विक संख्या को दिया।
(b) लिगेण्डों के दाता परमाणुओं से इलेक्ट्रॉन प्राप्त करने के पश्चात् धातु परमाणु या आयन के साथ इलेक्ट्रॉनों की परिणामी संख्या को प्रभावी परमाण्विक संख्या (EAN) कहते हैं।

- (c) EAN सामान्यतः कुछ स्थितियों में अगली अक्रिय गैस की परमाणु संख्या के समान होता है।
(d) EAN की गणना निम्न सम्बन्ध द्वारा की जा सकती है।

EAN = धातु की परमाणु संख्या – आयन निर्माण में युक्त हुए इलेक्ट्रॉनों की संख्या + लिगेण्डों के दाता परमाणुओं से प्राप्त इलेक्ट्रॉनों की संख्या
(e) तुल्य संकुलों में विभिन्न धातुओं के EAN मान निम्न सारणी द्वारा प्रदर्शित किये गये हैं।

संकुल	धातु संख्या (ऑक्सी.अवस्था)	धातु की परमाणु संख्या	उपसहसंयोजन संख्या	प्रभावी परमाण्वीय संख्या
$K_4[Fe(CN)_6]$	+2	26	6	$(26 - 2) + (6 \times 2) = 36$ [Kr]
$[Cu(NH_3)_4]SO_4$	+2	29	4	$(29 - 2) + (4 \times 2) = 35$
$[Co(CH_3)_6]Cl_3$	+3	27	6	$(27 - 3) + (6 \times 2) = 36$ [Kr]
$Ni(CO)_4$	0	28	4	$(28 - 0) + (4 \times 2) = 36$ [Kr]
$K_2[Ni(CN)_4]$	+2	28	4	$(28 - 2) + (4 \times 2) = 34$
$K_2[PtCl_6]$	+4	78	6	$(78 - 4) + (6 \times 2) = 86$ [Rn]
$K_3[Cr(C_2O_4)_3]$	+3	24	6	$(24 - 3) + (6 \times 2) = 33$
$K_3[Fe(CN)_6]$	+3	26	6	$(26 - 3) + (6 \times 2) = 35$
$K_2[HgI_4]$	+2	80	4	$(80 - 2) + (4 \times 2) = 86$ [Rn]
$[Ag(NH_3)_2]Cl$	+1	47	2	$(47 - 1) + (2 \times 2) = 50$
$K_2[PdCl_4]$	+2	46	4	$(46 - 2) + (4 \times 2) = 52$

Examples based on

various terms used in coordination compounds

उदा.3 $Ni(CO)_4$ में निकल की EAN है –

- (A) 36 (B) 38
(C) 28 (D) 54

हल (A) प्रभावी परमाण्विक संख्या (EAN)

= केन्द्रिय परमाणु की प. संख्या – ऑक्सीकरण अवस्था
+ 2 x (लिगेण्डों की संख्या)
= $28 - 0 + 2 \times 4 = 36$

उदा.4 $[Co(CN)_6]^{3-}$ में कोबाल्ट पर आवेश है –

- (A) -6 (B) +3
(C) -3 (D) +6

हल (B) संकुल आयन में सभी परमाणुओं की ऑक्सीकरण संख्या का बीजगणितीय योग उप आयन पर उपस्थित आवेश के बराबर होता है।

जैसे $a + 6 \times (-1) = -3$, $\therefore a = +3$

उदा.5 $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ में Co की उपसहसंयोजन संख्या है –

- (A) 4 (B) 5
(C) 6 (D) 8

हल (C) उपसहसंयोजन संख्या संकुल में लिगेण्डों की कुल संख्या के बराबर होती है

उदा.6 उदासीन लिगेण्ड है –

- (A) क्लोरो (B) हाइड्रॉक्सो
(C) एमीन (D) ऑक्सेलेटो

हल (C) : NH_3 पर कोई आवेश नहीं होता लेकिन लिगेण्ड की भाँति कार्य करता है।

उदा.7 $NH_2 \cdot NH_2$ है –

- (A) एक दन्तक लिगेण्ड
(B) कीलेटींग लिगेण्ड
(C) ब्रिजिंग (सेतु) लिगेण्ड
(D) (A) तथा (C) दोनों

हल (D) $NH_2 \cdot NH_2$ एकदन्तक के साथ-साथ ब्रिजिंग लिगेण्ड भी है क्योंकि 3-सदस्य वलय बहुत तनी होगी।

4. उपसहसंयोजी यौगिकों का I.U.P.A.C. नामकरण

उपसहसंयोजन यौगिकों के विस्तृत प्रकारों के कारण यह आवश्यक हो जाता है कि नामकरण की एक पद्धति प्रयोग की जाए। यद्यपि बहुत सारे यौगिक केवल इनके रूढ़ (Trivial) नामों से ही जाने जाते हैं, तथापि I.U.P.A.C. ने उपसहसंयोजी यौगिकों के नामकरण के निम्न नियम दिये –

4.1 आयनों के सूचीकरण का क्रम

(a) सामान्य लवणों के धनायन का नामकरण पहले किया जाता है फिर ऋणायन का।

(b) संकुल आयन (धनात्मक का ऋणात्मक) लिगेण्डों का नामकरण पहले किया जाता है तथा इसके बाद केन्द्रिय परमाणु का नामकरण किया जाता है।

- (c) केन्द्रिय धातु की ऑक्सीकरण अवस्था को इसके नाम के तुरन्त बाद कोष्ठक में शयन अंकों द्वारा प्रदर्शित किया जाता है ; (0) शून्य ऑक्सीकरण अवस्था दर्शाता है ।
- (d) यदि संकुल अनआयनिक है तो इसका नाम एक शब्द में दिया जाता है, जैसे $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ टेट्राकार्बोनिल निकल (0) कहलाता है ।
- (e) प्रत्यक्ष – ऐट (ate) को ऋणात्मक संकुल आयन बनाने वाले धातु आयन के नाम में जोड़ा जाता है । धनायनिक संकुल आयन में, धातु का नाम (सामान्य नाम) कोष्ठक में ऑक्सीकरण, संख्या के पीछे आता है । यद्यपि कुछ धातुओं में अग्रेजी नामों के स्थान पर लेटिन नामों को वरीयता दी जाती है जैसे Fe आयन को फेरेट, लेड को प्लम्बेट तथा सिल्वर को अर्जेन्टेट

- (e) उदासीन लिगेण्डों को उदासीन अणुओं के समान ही नाम दिया जाता है । उदाहरण के लिए संकुल में एथिलीन डाइएमीन को लिगेण्ड के रूप में एथिलीन डाइएमीन ही नाम देते हैं । यद्यपि इस नियम के कुछ अववाद हैं –

H_2O	Aquo/Aqua
NH_3	Ammine
CO	Carbonyl
NO	Nitrosyl
CS	Thiocarbonyl

- (f) नाम के अन्त में 'ium' आने वाले धनात्मक लिगेण्डों के नाम उदाहरण के लिये ।

NH_4^+	Ammonium
NO^+	Nitrosylium
NH_2NH_3^+	Hydrazinium

- (g) यदि संकुल आयन में किसी लिगेण्ड की संख्या एक से अधिक है तो संख्या को ग्रीक संख्याओं जैसे di, tri, tetra, penta, hexa इत्यादि द्वारा प्रदर्शित किया जाता है ।

यद्यपि, जब लिगेण्ड के नाम में संख्या होती है जैसे dipyridyl, ethylene, diamine तो di, tri, tetra इत्यादि की जगह bis, tris, tetralis प्रयुक्त करते हैं ।

- (h) di, tri, tetra इत्यादि कीलेटींग लिगेण्ड या लिगेण्डों के नाम में हो तो अनुलग्न bis, tris, tetrakis को लिगेण्ड के नाम से पहले प्रयुक्त करते हैं, पेरान्थेसीस में रखे जाते हैं ।

- (i) पोली न्यूक्लियर संकुलों में ब्रीजिंग समूह को संकुल के सूत्रा में इंगित करते हैं तथा शेष संकुल से हाइफन द्वारा पृथक रखते हैं ।

4.2 लिगेण्ड के नाम :

- (a) यदि दो या अधिक विभिन्न प्रकार के लिगेण्ड हैं तो इन्हे हाइफन द्वारा अलग किये बिना वर्णमाना के क्रम में लिखते हैं ।
- (b) जब एक ही प्रकार विभिन्न लिगेण्ड हो तो इनको वर्णमाला के क्रमानुसार सूची बद्ध करते हैं ।
- (c) ऋणात्मक लिगेण्डों जिनके अन्त में 'ide' आता है । 'ide' के स्थान पर प्रत्यय 'O' लगाते हैं ।

उदाहरण प्रतीक	लिगेण्ड का नाम
N^{3-}	Nitrido
Cl^-	Chloro
O_2^{2-}	Peroxo
Br^-	Bromo
O_2H^-	Perhydroxo
CN^-	Cyano
S^{2-}	Sulphido
O^{2-}	Oxo
NH_2^-	Amido
OH^-	Hydroxo

- (d) लिगेण्ड जिनके नाम के अन्त में 'ite' या 'ate' आता है तो 'o' के स्थान पर 'e' लिखते हैं ।

प्रतीक	लिगेण्ड का नाम
CO_3^{2-}	Carbonato
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	Oxalato
SO_4^{2-}	Sulphato
NO_3^-	Nitrato
SO_3^{2-}	Sulphito
CH_3COO^-	Acetato
NO_2^-	(bonded through oxygen) nitrite
	(bonded through nitrogen) nitro

Examples based on

Examples based on IUPAC Nomenclature of Coordination Compounds

- उदा.8 $[\text{CoF}_2(\text{en})_2]\text{ClO}_4$ का सही IUPAC नाम है –
- (A) डाईफ्लोरो बिस (एथिलीन डाईएमीन) कोबाल्ट (III) परक्लोरेट
- (B) बिस (एथिलीन डाईएमीन) डाईफ्लोरो कोबाल्ट (III) परक्लोरेट
- (C) बिस (एथिलीन डाईएमीन) डाईफ्लोरो कोबाल्ट (II) परक्लोरेट
- (D) इनमें से कोई नहीं
- हल (B) IUPAC नियमों का अनुसरण करो ।

उदा.9 डाइक्लोरोबिस (यूरिया) कॉपर (II) का सूत्र है –

- (A) $[CuO = C(NH_2)_2]Cl_2$
 (B) $[CuCl_2\{O=C(NH_2)_2\}]$
 (C) $[Cu\{O=C(NH_2)_2\}Cl]Cl$
 (D) $[CuCl_2][O=C(NH_2)_2]H_2$

हल (B) IUPAC नियमों का अनुसरण करो।

उदा.10 निम्न उपसहसंयोजन यौगिकों के सूत्र लिखो।

- (i) पोटेशियम हेक्सानाइट्राइटोफेरेट (III)
 (ii) डाइक्लोरोप्लेटीनम (IV) टेट्राक्लोरोप्लेटीनेट (II)
 (iii) बिस (एसीटीलएसीटोनेटो) ओक्सोबेनेडियम (IV)
 (iv) पोटेशियम टेट्राहाइड्रोक्सोजिंकेट (II)
 (v) सोडियम पेन्टासायनोनाइट्रोसिल सल्फाइटोफेरेट (III)

- हल (i) $K_3[Fe(ONO)_6]$ (ii) $[PtCl_2][PtCl_4]$
 (iii) $[VO(acac)_2]$ (iv) $K_2[Zn(OH)_4]$
 (v) $Na_4[Fe(CN)_5NOS]$

उदा.11 निम्न में से कौनसा नाम सत्य नहीं है ? गलती को ठीक करो।

- (i) $[Cu(H_2O)(NH_3)]Br_2$; एमीनोएक्वोडाइब्रोमोकोपर (I)
 (ii) $Na_3[Al(C_2O_4)_3]$ ट्राइसोडियम डाइओक्जलेटोएल्युमिनेट (III)
 (iii) $Na_2[Ni(EDTA)]$; सोडियम एथिलीनडाइएमीन टेट्रेसीटेटो निकल (III)
 (iv) $[Co(NH_3)_5ONO]SO_4$; पेन्टाएमीन नाइट्रोकोबाल्ट (III) सल्फेट

- हल (i) एमीन एक्वा कॉपर (II) ब्रोमाइड
 (ii) सोडियम ट्राइऑक्जलेटो एल्युमिनेट (III)
 (iii) यह सही है
 (iv) पेन्टाएमीन नाइट्रोकोबाल्ट (III) सल्फेट

5. उपसहसंयोजन यौगिकों में बन्धन ::

5.1 वर्नर का उपसहसंयोजन सिद्धान्त

अल्फ्रेड वर्नर (उपसहसंयोजन रसायन विज्ञान के पिता माने जाते हैं) ने $CoCl_3 \cdot 6NH_3$ तथा $CuSO_4 \cdot 4NH_3$ जैसे उपसहसंयोजन संकुलों की संरचना का 1893 में अध्ययन किया। इसके अनुसार –

- (a) उपसहसंयोजन यौगिक में प्रत्येक धातु में दो प्रकार की संयोजकताएँ होती हैं।
 (i) प्राथमिक संयोजकता या मुख्य संयोजकता या आयनीकृत संयोजकता
 (ii) द्वितीयक संयोजकता या अनआयनीकृत संयोजकता

(b) प्राथमिक संयोजकताओं को केवल ऋणायनों द्वारा सन्तुष्ट किया जाता है। प्राथमिक संयोजकताओं की संख्या केन्द्रिय धातु की ऑक्सीकरण अवस्था पर निर्भर करती है। यह एक यौगिक से दूसरे में परिवर्तित हो सकती है इन्हे केन्द्रिय धातु परमाणु तथा ऋणायन के मध्य डोटेड लाइन द्वारा प्रदर्शित किया जाता है।

(c) द्वितीयक संयोजकताओं को केवल इलेक्ट्रॉन युग्म दाता, आयनों या उदासीन स्पीशीज द्वारा संतुष्ट की जाती है। इन्हे मोटी लाइनों से प्रदर्शित किया जाता है।

(d) प्रत्येक धातु में द्वितीयक संयोजकताओं की निश्चित संख्या होती है जिन्हे उपसहसंयोजन संख्या भी कहते हैं। उपसहसंयोजन संख्या मुख्यतः केन्द्रिय धातु का आकार तथा आवेश पर निर्भर करती है। आयनों का अणुओं की वह अधिकतम संख्या जो केन्द्रिय परमाणु द्वितीयक संयोजकताओं द्वारा धारण कर सकता है उपसहसंयोजन संख्या कहलाती है।

(e) प्राथमिक संयोजकताओं से जुड़े आयनों में आयनीकरण स्वभाव होता है जबकि द्वितीयक संयोजकता से जुड़े आयन आयनीकृत नहीं होते जब संकुल को विलायक में घोला जाता है।

(f) प्रत्येक केन्द्रिय आयन में इसकी प्राथमिक के साथ-साथ द्वितीयक संयोजकताओं को संतुष्ट करने की प्रवृत्ति होती है

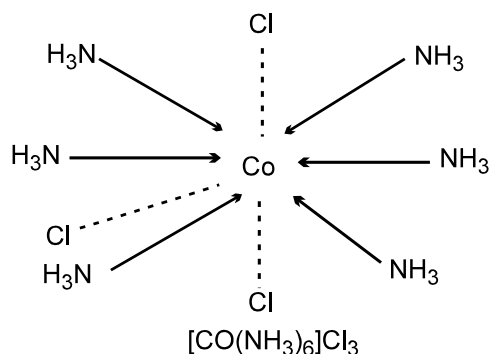
(g) द्वितीयक संयोजकताएँ दिशात्मक होती हैं तथा अन्तरिक्ष (space) में केन्द्रिय धातु आयन द्वारा दिशात्मक होती हैं प्राथमिक संयोजकताएँ अदिशात्मक होती हैं। द्वितीयक संयोजकताओं की उपस्थिति से संकुलों में त्रिविमसमावयवता होती है

(h) प्रारम्भ में, वर्नर के धातु परमाणु की उपसहसंयोजन संख्या को चार या छः बताया।

(i) छः संयोजकताएँ एक अष्टफलक के कोनों पर इंगित होती हैं धातु जिसकी सहसंयोजी संख्या चार होती है तो वे समतल में अथवा चतुष्फलकीय रूप में व्यवस्थित होते हैं।

(j) इस प्रकार वर्नर के सिद्धान्त के आधार पर $CoCl_3 \cdot 6NH_3$ को हेक्साएमीनोकोबाल्ट (III) क्लोराइड कहते हैं, क्योंकि इसमें छः अमोनिया लिगेण्ड होते हैं तथा कोबाल्ट +3 ऑक्सीकरण अवस्था में होता है उदाहरण के लिए कोबाल्ट में तीन प्राथमिक संयोजकताएँ तथा छः द्वितीयक संयोजकताएँ होती हैं। इस

प्रकार संकुल को दिखाए अनुसार प्रदर्शित किया जाता है।



पनोट : अब, यह बताया जा चुका है कि किसी धातु की उपसहसंयोजन संख्या कोई भी सम्पूर्ण संख्या 2 से 9 के बीच हो सकती है।

5.2 सिजविक सिद्धान्त तथा EAN नियम

सिजविक में बताया कि धातु आयन तब तक इलेक्ट्रॉन युग्म ग्रहण करता रहेगा जब तक कि धातु आयन में तथा लिगेण्डो द्वारा दान किये गये इलेक्ट्रॉनों की कुल संख्या अगली नोबल गैस के बराबर न हो जाएं। इलेक्ट्रॉनों की यह कुल संख्या धातु की EAN कहलाती है जिसकी चर्चा हम पूर्व में कर चुके हैं।

5.3 संयोजकता बन्ध सिद्धान्त

सिद्धान्त के मुख्य गुणों को निम्न संक्षिप्त रूप में दिया गया है।

(a) लिगेण्डों द्वारा दान किये इलेक्ट्रॉनों के लिये केन्द्रिय धातु आयन में बहुत सारे खाली कक्षक होते हैं। किसी संकुल के लिये धातु के खाली कक्षकों की संख्या धातु की उपसहसंयोजन संख्या के बराबर होती है।

(b) धातु आयन के परमाण्विय कक्षक (s, p या d) संकरित होकर निश्चित दिशात्मक गुणों वाले संकरित कक्षक बनाते हैं। ये संकरित कक्षक अब लिगेण्ड कक्षकों से अतिव्यापित होकर प्रबल रासायनिक बन्ध बनाते हैं।

(c) संकरण में सम्मिलित d-कक्षक, या तो आन्तरिक (n-1) d कक्षक या बाह्य nd कक्षक हो सकते हैं। इस दो तरह से बने संकुलों को क्रमशः निम्न चक्रण संकुल तथा उच्च चक्रण संकुल कहा जाता है।

(e) सहसंयोजी बन्ध, खाली संकरित धातु कक्षक तथा लिगेण्ड के भरे कक्षक के अतिव्यापन द्वारा बनता है। कभी-कभी इस बन्ध को अपसहसंयोजी बन्ध भी कहते हैं।

(f) यदि संकुल में अयुग्मित इलेक्ट्रॉन होते हैं तो यह स्वभाव में अनुचुम्बकीय होता है जबकि यदि इसमें अयुग्मित इलेक्ट्रॉन नहीं होते हैं तो यह स्वभाव में प्रति चुम्बकीय होता है

(g) संकुल में अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या, संकुल की ज्यामिती के साथ-साथ केन्द्रिय धातु आयन का संकरण भी बताता है तथा इसका विपरित भी व्यवहार में, किसी संकुल में अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या चुम्बकीय आघूर्ण में ज्ञात की जाती है।

$$\mu = \sqrt{n(n+2)} \quad \text{जहाँ } n = \text{एकाकी युग्म की संख्या}$$

चुम्बकीय आघूर्ण(बोर मैग्नेटोन)	0	1.73	2.83	3.87	4.90	5.92
अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या	0	1	2	3	4	5

इस प्रकार चुम्बकीय आघूर्ण का ज्ञान से संकुल के प्रकार को निर्धारण में बहुत अधिक सहायता मिल सकती है।

(h) किसी प्रबल लिगेण्ड के प्रभाव में, अधिकतम बहुगुणजता के हुण्ड के नियम के विरुद्ध इलेक्ट्रॉनों को युग्मित किया जा सकता है।

सीमाएं

(i) यह उपसहसंयोजन यौगिकों में केवल qualitatively रूप से बन्धन की व्याख्या करता है।

(ii) यह संकुल के प्रकाश अवशोषण स्पेक्ट्रा की व्याख्या नहीं करता है।

(iii) यह उपसहसंयोजन यौगिकों के चुम्बकीय गुणों की विस्तृत व्याख्या नहीं करता।

5.4 क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धान्त

यह अधिक आधुनिक अवधारणा है जो कि प्रकाश अवशोषण स्पेक्ट्रा तथा चुम्बकीय गुणों की सही व्याख्या करती है जो कि उपरोक्त सिद्धान्त से नहीं समझाये जा सकते हैं लेकिन इस सिद्धान्त का अध्ययन इस पुस्तक की सीमा से बाहर है।

Examples based on

Bonding in coordination compounds

उदा.12 जब संक्रमण धातुओं में विन्यास d^7 होता है तो अनुचुम्बकत्व किसके बराबर होगा –

- (A) 3.87 B.M. (B) 2.68 B.M.
(C) 5.92 B.M. (D) 6.92 B.M.

हल बोर मेग्नेटोन में चुम्बकीय आघूर्ण का मान 1 एकाकी इलेक्ट्रॉन के लिए 1.73, 2 के लिए 2.83, 3 के लिए 3.87, 4 के लिए 4.90, 5 के लिए 5.92, 6 के लिए 6.92 होता है। d^7 विन्यास में तीन एकाकी इलेक्ट्रॉन है अतः $\mu = 3.87 \text{ BM}$.

उदा.13 संकुल $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ की आकृति है -

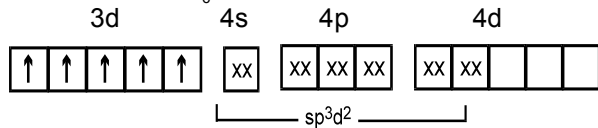
- (A) अष्टफलकीय (B) वर्ग समतलीय
(C) चतुष्फलकीय (D) रेखिय

हल (D) $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ में sp - संकरण तथा रेखिय संकुल है।

उदा.14 हेक्साफ्लोरोफेरेट (III) आयन एक बाह्य कक्षकीय संकुल है। इसमें उपस्थित अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या है।

- (A) 1 (B) 5
(C) 4 (D) अनिर्धार्य

हल (B) $[\text{FeF}_6]^{3-}$ का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास है -

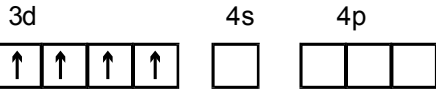


उदा.15 निम्न संकुलों का संकरण, ज्यामिती तथा चुम्बकीय आघूर्ण ज्ञात कीजिए।

- (i) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
(ii) $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$

हल (i) संकुल $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ में कोबाल्ट की ऑक्सीकरण अवस्था +3 है।

Co^{3+} आयन का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास है



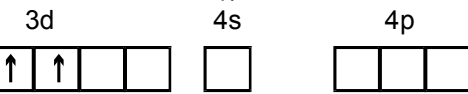
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$



Rearrangement d^2sp^3 hybridization

Octahedral, zero magnetic moment

- (ii) संकुल में क्रोमियम की ऑक्सीकरण अवस्था +3 है। Cr^{3+} आयन का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास है।



$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3+}$



पुनर्विन्यास

d^2sp^3 hybridization

$$\text{अष्टफलकीय, चुम्बकीय आघूर्ण} = \sqrt{3 \times (3 + 2)}$$

$$= \sqrt{15} = 3.87 \text{ BM}$$

उदा.16 CN^- लिगेण्डो युक्त संकुल सामान्यतः होते हैं -

- (A) उच्च चक्रण संकुल (B) निम्न चक्रण संकुल
(C) दोनों (D) कोई नहीं

हल (B) प्रबल फील्ड लिगेण्ड निम्न चक्रण संकुल बनाता है।

उदा.17 निम्न में से किसकी चालकता जलीय विलयन में सबसे कम है -

- (A) $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_3$ (B) $\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3$
(C) $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3$ (D) $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$

हल (B) वर्नर का सिद्धान्त $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ अनविद्युतअपघटन है।

6. संकुलो की आकृति ::

संकुलो की आकृति केन्द्रिय परमाणु की आकृति पर निर्भर करती है, इसका वर्णन निम्न प्रकार किया जाता है।

6.1 अष्टफलकीय संकुल

संकरित कक्षकों के आधार पर यह दो प्रकार के हो सकते हैं जैसे d^2sp^3 (आंतरिक कक्षक) या sp^3d^2 (बाह्य कक्षक) संकरित।

6.1.1 आन्तरिक कक्षकीय संकुल

हम पूर्व में चर्चा कर चुके हैं कि इस प्रकार के संकुलों में प्रयुक्त d कक्षक निम्न क्वांटम संख्या का होता है। उदाहरण के लिए (n - 1) विभिन्न उदाहरण नीचे दिये गये हैं।

- (a) आन्तरिक कक्षकों के प्रयोग से बने संकुल प्रति चुम्बकीय या बहुत कम अनुचुम्बकत्व युक्त होते हैं।
(b) ये निम्न चक्रण या चक्रण युग्मित संकुल कहलाते हैं।

6.1.1.1 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

(a) Fe^{26} का e^- विन्यास = $[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$

(b) Fe^{+2} का e^- विन्यास = $[\text{Ar}] 3d^6$



(c) पुनर्विन्यास के पश्चात् Fe^{+2} का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास

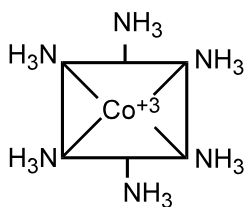


d^2sp^3

(d) उपरोक्त पुनर्विन्यास सायनाइड लिगेण्ड की उपस्थिति के कारण है।

(e) इस अवस्था में Fe^{2+} d^2sp^3 संकरित होकर छः d^2sp^3 संकरित कक्षक बनाता है, इनमें से प्रत्येक CN^- आयनों द्वारा दान किये इलेक्ट्रॉन युग्म ग्रहण करता है।

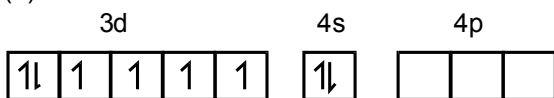
- (f) परिणामी संकुल चित्र में दिखाए अनुसार अन्तर अष्टफलकीय होता है तथा इसमें कोई अयुग्मित इलेक्ट्रॉन नहीं होता अतः यह प्रतिचुम्बकीय होना चाहिए $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ का निर्माण समान क्रम में होता है।



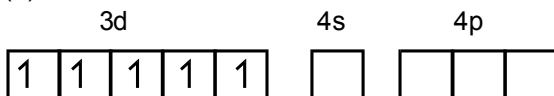
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ की अष्टफलकीय आकृति

6.1.1.2 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

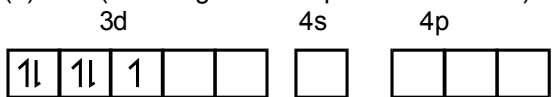
(a) Fe^{26}



(b) Fe^{3+}



(c) Fe^{3+} (rearranged due to presence of CN^-)



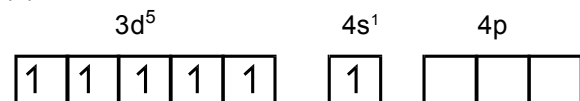
} d^2sp^3 Hybridization

(d) परिणामी संकुल d^2sp^3 संकरण के कारण अष्टफलकीय होता है

(e) अयुग्मित e^- की उपस्थिति के कारण यह अनुचुम्बकीय होता है।

6.1.1.3 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

(a) Cr^{24}



(b) Cr^{3+}



(c) Cr^{3+} d^2sp^3 संकरित अवस्था में होता है।



} d^2sp^3 Hybridized

(d) इस d^2sp^3 संकरण के कारण अष्टफलकीय ज्यामिती होती है, संकुल $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ अष्टफलकीय आकृति का होगा

(e) चूंकि संकुल आयन में 3 अयुग्मित इलेक्ट्रॉन होते हैं अतः यह अनुचुम्बकीय होना चाहिए जो कि होता है।

(f) समान आंतरिक संरचना के क्रोमियम के अन्य संकुल है $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ तथा $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

6.1.2 बाह्य कक्षक संकुल

(a) इन संकुलों में s, p तथा साथ ही d कक्षक संकरण में सम्मिलित होते हैं, जो कि उच्च क्वान्टम संख्या (n) से सम्बन्धित होते हैं।

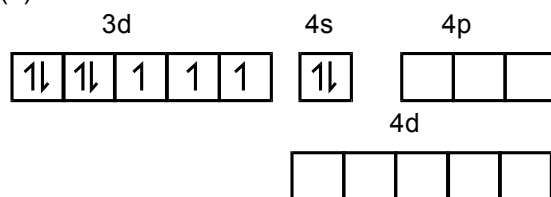
(b) बाह्य n, d कक्षकों के प्रयोग से बने संकुल अनुचुम्बकीय होंगे।

(c) ये संकुल उच्च चक्रण या चक्रण मुक्त संकुल कहलाते हैं।

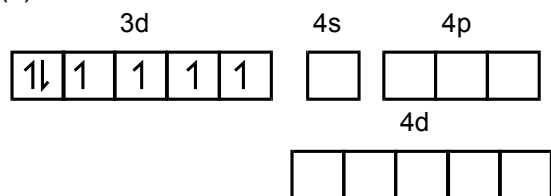
(d) बाह्य कक्षक संकुलों में बहुत से अयुग्मित इलेक्ट्रॉन होते हैं।

6.1.2.1 $[\text{CoF}_6]^{3-}$

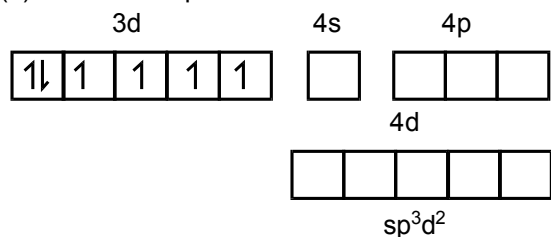
(a) Co^{27}



(b) Co^{3+} ion



(c) Co^{3+} आयन sp^3d^2 संकरित अवस्था में



(d) छः sp^3d^2 संकरित कक्षकों के अष्टफलकीय विन्यास के कारण $[\text{CoF}_6]^{3-}$ संकुल आयन अष्टफलकीय होता है

(e) 3d कक्षक में चार अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की उपस्थिति के कारण $[\text{CoF}_6]^{3-}$ आयन में अनुचुम्बकीय गुण होते हैं।

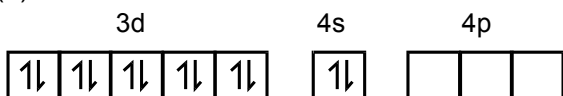
(f) अन्य उदाहरण है $-\text{[FeF}_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

6.2 चतुष्फलकीय संकुल

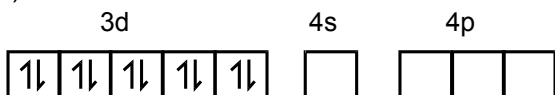
ये sp^3 संकरण द्वारा बनते हैं। Zn^{2+} के संकुल स्थिर चतुष्फलकीय होते हैं क्योंकि sp^3 संकरित कक्षक होते हैं।

6.2.1 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

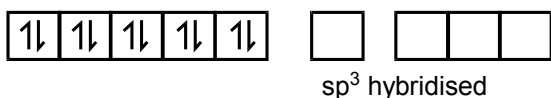
(a) Zn^{30} का e^- विन्यास



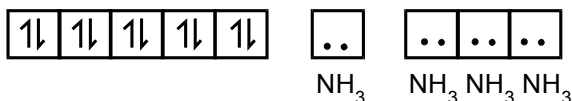
(b) Zn^{2+} का e^- विन्यास



(c) Zn^{2+} sp^3 संकरित अवस्था में



(d) $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

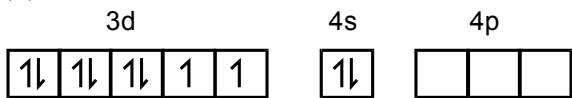


(e) चूंकि संकुल sp^3 संकरण द्वारा बनाता है, अतः यह चतुष्फलकीय होगा।

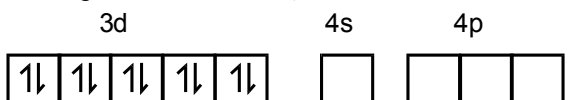
(f) चूंकि सभी इलेक्ट्रॉन युग्मित हैं अतः प्रतिचुम्बकीय होगा।

6.2.2 $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$

(a) Ni^{28}



(b) Ni पुनर्विन्यास के पश्चात्

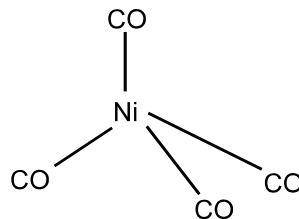


(c) खाली एक 4s तथा तीन 4p कक्षक मिश्रित होकर चार sp^3 संकरित कक्षक बनाते हैं।

(d) प्रत्येक कक्षक कार्बन मोनोक्साइड अणु से एक इलेक्ट्रॉन युग्म करके $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ बनाता है।

(e) निम्न टेट्रा कार्बोनिल की आकृति नीचे दिखाए अनुसार चतुष्फलकीय होती है।

(f) यह स्वभाव में प्रतिचुम्बकीय होता है



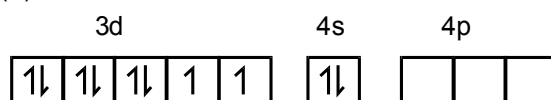
6.3 वर्ग समतलीय संकुल

ये dsp^2 संकरण के कारण बनते हैं।

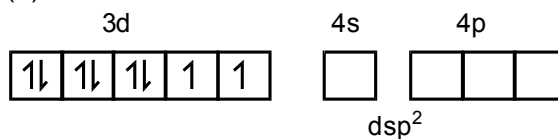
ये संकुल तब बनते हैं जब केन्द्रीय आयन आन्तरिक कोश में केवल एक d कक्षक उपलब्ध होता है।

6.3.1 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$

(a) Ni का e^- विन्यास



(b) Ni^{2+} का e^- विन्यास

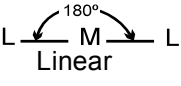
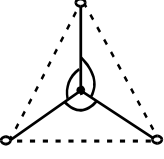
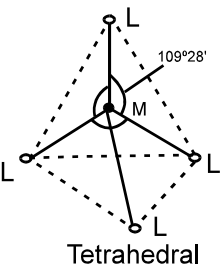
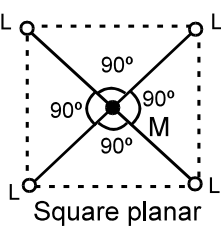
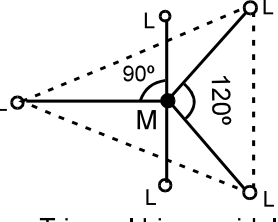
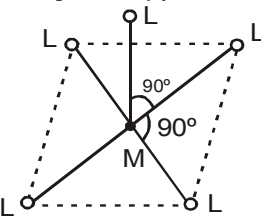
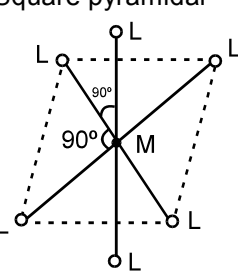


(d) पुनर्विन्यास प्रबल लिगेण्ड CN^- की उपस्थिति के कारण होता है। चार कक्षक dsp^2 संकरण बनाते हैं।

(e) परिणामी संकुल की आकृति वर्ग समतलीय होती है

(d) युग्मित इलेक्ट्रॉनों के कारण यह प्रतिचुम्बकीय होता है

कुछ उपसहसंयोजन यौगिकों की उपसहसंयोजन संख्याएँ, संकरित कक्षक तथा ज्यामिति

उपसहसंयोजन संख्या	संकरित कक्षक	संकुल की ज्यामिति आकृति	संकुल के उदाहरण
2	sp	 Linear	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$
3	sp ²		$[\text{HgI}_3]^-$
4.	sp ³	 Tetrahedral	$[\text{FeCl}_4]^-$ $[\text{Ni}(\text{CO})_4]^0$ $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{+2}$ $[\text{ZnCl}_4]^{-2}, [\text{CuX}_4]^{-2}$ where X = CN^- $\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{CNS}$
4.	dsp ² सम्मिलित d-कक्षक आन्तरिक कोश के d _{x²-y²} कक्षक होते हैं अर्थात् यह (n-1)d _{x²-y²} कक्षक है	 Square planar	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{-2}$ $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$
5.	dsp ³ d-कक्षक (n-1)d _{z²} कक्षक है।	 Trigonal bipyramidal	$[\text{CuCl}_5]^{-3}$ $[\text{MoCl}_5]^0$ $[\text{Fe}(\text{CO})_5]^0$
5.	sp ³ d d-कक्षक nd _{x²-y²} कक्षक है	 Square pyramidal	$[\text{SbF}_5]^{-2} \text{IF}_5$
6.	d ² sp ³ जब d-कक्षक (n-1) d-कक्षक होते हैं (आन्तर कक्षक संकुल) या sp ³ d ² जब d-कक्षक nd कक्षक (बाह्य कक्षक संकुल) होते हैं दोनों स्थितियों में p-कक्षक d _{z²} तथा d _{x²-y²} कक्षक होते हैं	 अष्टफलकीय	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$ $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-2}$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$ $[\text{PtCl}_6]^{-2} [\text{CoF}_6]^{-3}$

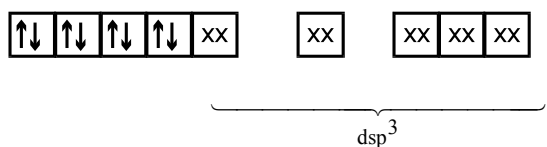
L = लिगेण्ड, सफेद गोलों (समान या भिन्न) द्वारा निर्देशित M = केन्द्रिय धातु काले गोलों द्वारा निर्देशित

Examples based on Shape of Complexes

उदा.18 आयन पेन्टाकार्बोनिल की संरचना है –

- (1) वर्ग समतलीय
- (2) त्रिकोणिय द्विपिरिमिडीय
- (3) त्रिकोणिय
- (4) कोई नहीं

हल (2)



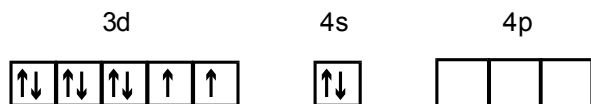
CO द्वारा दान दिये इलेक्ट्रॉन युग्म xx

उदा.19 आप निम्न का कारण किस प्रकार ज्ञात करेंगे

$\text{Ni}(\text{CO})_4$ की ज्यामिति चतुष्फलकीय होती है जबकि $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ वर्ग समतलीय होती है

हल $\text{Ni}(\text{CO})_4$, के निर्माण में निकल sp^3 संकरण दर्शाता है, अतः इसकी चतुष्फलकीय होगी –

$\text{Ni}(\text{O})3d^8$



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

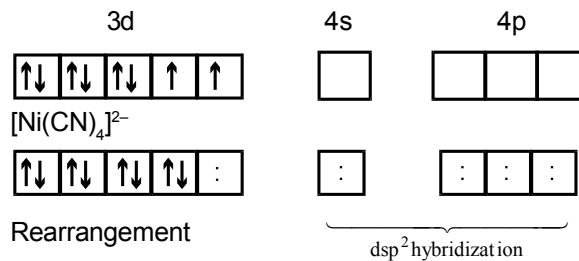


Rearrangement

sp^3 hybridization

$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, के निर्माण में Ni^{2+} dsp^2 संकरण दर्शाता है, अतः इसकी आकृति वर्ग समतलीय होगी।

Ni^{2+}

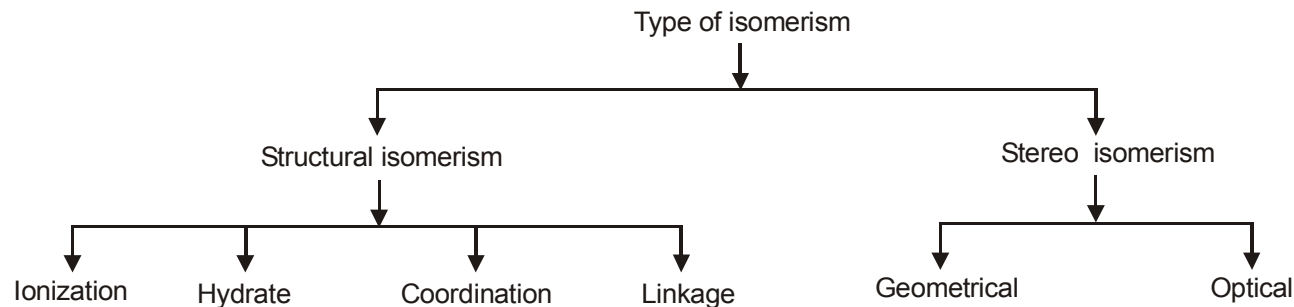


Rearrangement

dsp^2 hybridization

7. संकुल में समावयवता ::

- (a) ऐसे यौगिक जिनका अणुसूत्रा समान होता है लेकिन संरचना में अंतर के कारण उनके गुण भिन्न होते हैं, **समावयवी** कहलाते हैं
- (b) समावयवता साधारणतया केवल कार्बनिक यौगिकों में देखी जाती है, यह अकार्बनिक यौगिकों में कम पायी जाती है।
- (c) समावयवता का वर्गीकरण :



8. संरचनात्मक समावयवता ::

यह रासायनिक संयोग के प्रकार और लिगेण्डों के उपसहसंयोजक क्षेत्र के बाहर व अन्दर वितरण में अंतर के कारण उत्पन्न होती है। संरचना समावयवी निम्न प्रकार के होते हैं।

8.1 आयनन समावयवी :

इस प्रकार की समावयवता उपसहसंयोजक क्षेत्र के मध्य समूह या आयन के विनिमय के कारण होती है। इस प्रकार के समावयवी विलयन में कई प्रकार के आयन देते हैं। उदा.

(a) $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2\text{SO}_4$ को दर्शा सकते हैं।

(i) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{SO}_4$ (लाल बैंगनी)

(ii) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4\text{Br}_2$ (लाल).

यह संकुल अलग-अलग क्रमशः सल्फेट और ब्रोमाइड आयन देते हैं।

(b) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Br}_2$ and $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Cl}_2$

(c) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2]\text{SO}_4$ तथा $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4](\text{NO}_3)_2$

8.2 हाइड्रेट समावयवी :

इस प्रकार की समावयवता उपसहसंयोजक क्षेत्र के अन्दर जल अणुओं की भिन्न संख्या की उपस्थिति के कारण होती है। उदा.

(a) $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_3$ की तीन संरचनाएँ संभव हैं।

(i) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ बैंगनी

(ii) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ हरा

(iii) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ गहरा हरा

यह संकुल एक दूसरे से जल अणुओं जो लिगेण्ड की तरह कार्य करते हैं की संख्या के आधार पर अलग होते हैं। इनमें प्राथमिक संयोजकता की संख्या भी अलग होती है जैसे क्लोराइड आयन जो उपलब्ध है। अन्य हाइड्रेट समावयवी -

(i) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{H}_2\text{O Cl}]\text{Cl}_2$

(ii) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$

8.3 सन्धि या लवण या बंधन समावयवी :

(a) इस प्रकार की समावयवता उभयदंती जैसे NO_2^- , CN^- और SCN^- की उपस्थिति के कारण उत्पन्न होती है।

(b) इन लिगेण्ड में दो दाता परमाणु होते हैं, लेकिन एक समय में केवल एक ही परमाणु संकुल के केन्द्रीय धातु परमाणु से जुड़ा होता है।

(c) इस प्रकार के समावयवी केवल अवरक्त स्पेक्ट्रोस्कोपी द्वारा पहचाने जाते हैं। उदा.

(i) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$ और $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{Cl}_2$

(ii) NO_2^- लिगेण्ड में, उपसहसंयोजक स्थान नाइट्रोजन (NO_2^- -नाइट्रो लिगेण्ड) या ऑक्सीजन (ONO -नाइट्रोइटो लिगेण्ड) है। $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+}$ तथा

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]^{+2}$ एक दूसरे के सन्धि समावयवी हैं।

(iii) नाइट्रो समावयवी पीले होते हैं। और अम्ल में स्थायी होते हैं जबकि नाइट्राइटों समावयवी लाल होते हैं और अम्ल द्वारा विघटित हो जाते हैं।

8.4 उपसहसंयोजन समावयवी :

(a) इस प्रकार की समावयवता प्रदर्शित होती है। जबकि संकुल में दो संकुल आयन धनायन और ऋणायन उपस्थित हो।

(b) इस प्रकार की समावयवता संकुल के दो संकुल आयनों के मध्य धातु आयन और लिगेण्ड के विनिमय के कारण होती है उदा.

(i) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]^\oplus$
 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]^\ominus$

(ii) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^\oplus$
 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^\ominus$

9. त्रिविम समावयवता ::

(a) इनके समान अणू सूत्र एवं समान संघटन होते हैं, लेकिन ये धातु आयन के चारों ओर उपस्थित लिगेण्ड के त्रिविम विन्यास में भिन्न होते हैं।

(b) दात्रिविम समावयव जो संभव है - ज्यामिति और प्रकाशिक

9.1 ज्यामिती या समपक्ष-विपक्ष समावयवी :

(a) लिगेण्ड केन्द्रीय धातु आयन के चारों ओर भिन्न स्थिति ग्रहण करते हैं।

(b) जब दो समान लिगेण्ड धातु आयन के साथ एक ही तरह से उपसहसंयोजन दर्शाते हैं तब वह समपक्ष-समावयवी कहलाते हैं। (लेटिन में सिस-समान).

(c) दो समान लिगेण्ड धातु आयन के विपरीत तरफ से उपसहसंयोजक करें तब यह विपक्ष-समावयवी कहलाते हैं।

(लेटिन में ट्रांस-विपरीत)

(d) यह ज्यामिती समावयवी भौतिक व रासायनिक गुणों में भिन्न होते हैं।

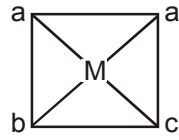
(e) ज्यामिती समावयवता 4 तथा 6 उपसहसंयोजक संख्या वाले यौगिक में अधिक महत्वपूर्ण है।

(f) 4-उपसहसंयोजक संकुल जिनकी चतुष्फलकीय ज्यामिती है समपक्ष विपक्ष समावयवता नहीं दर्शाते।

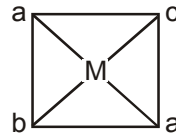
(g) यह 4-उपसंयोजक संकुल जिनकी वर्गाकार समतलीय ज्यामिती होती है, के द्वारा प्रदर्शित होते हैं।

9.2 उपसहसंयोजक संख्या = 4 वाले ज्यामिती समावयवी (वर्गाकार समतलीय संकुल)

(i) संकुल जिनका सामान्य सूत्र, Ma_2b_2 (जहाँ दोनों a और b एकदंती है) होता है। समपक्ष विपक्ष समावयवी रखते हैं।

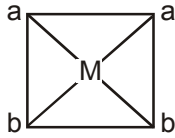


Cis-isomer

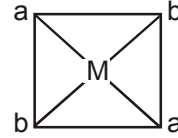


Trans-isomer

(ii) संकुल जिनका सामान्य सूत्र Ma_2bc है सिस ट्रान्स समावयवी रखते है।

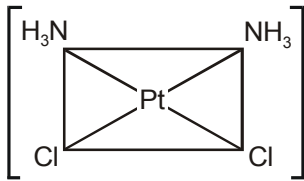


Cis

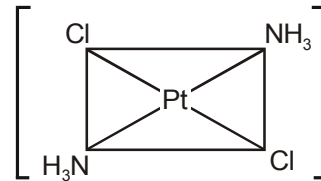


Trans

(iii) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$

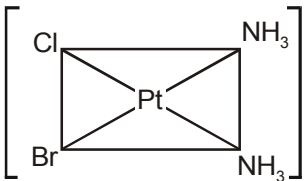


Cis(Cis-platin) anti cancer

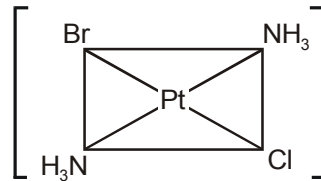


Trans

(iv) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{ClBr}]$

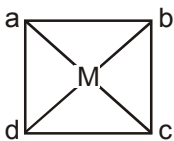


Cis

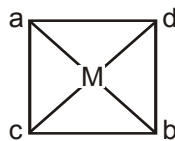


Trans

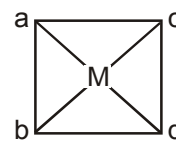
(v) संकुल जिनका सामान्य सूत्र, Mabcd होता है, तीन समावयवी रखते है।



(i)

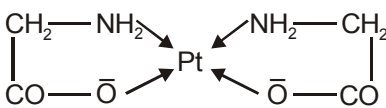


(ii)

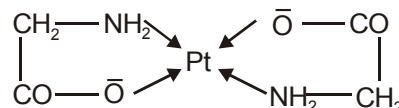


(iii)

(vi) डाईग्लाइसीनेटो प्लेटिनम (iv) संकुल

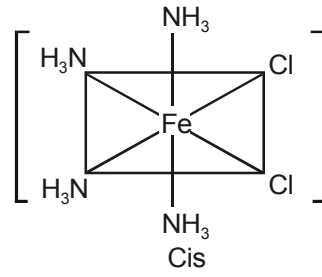
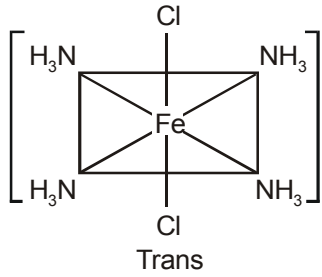


(cis)

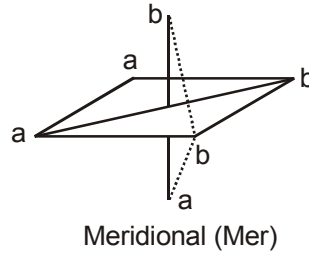
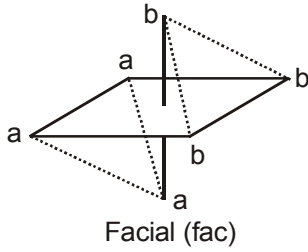


(Trans)

9.3 उपसहसंयोजक संख्या = 6 वाले ज्यामिती समावयवी
(i) $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$



(ii) फलकीय और रेखांशिक समावयवता (Ma_3b_3)



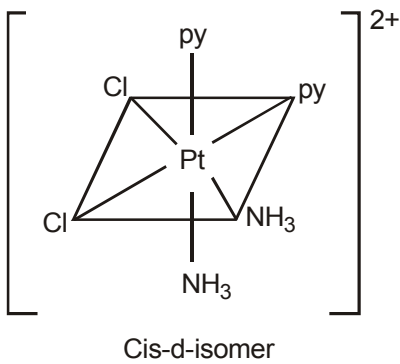
प्रकाशिक समावयवी :

- (a) प्रकाशिक सक्रिय संकुल वो हैं, जिनकी प्रतिबिम्ब संरचनाएँ अध्यारोपित नहीं होती।
(b) एक प्रकाशिक सक्रिय संकुल वह है जो असममित है अर्थात् जो दो समान भागों में विभाजित नहीं होते।
(c) संकुल जो समतल ध्रुवित प्रकाश को बायीं तरफ घुमा दे वह वाम ध्रुवक अर्थात् 'l' या '-' और संकुल समतल ध्रुवित प्रकाश को दाये तरफ घुमा दे तब वह दक्षिण ध्रुवण ध्रुवक 'd' या '+' होते हैं।

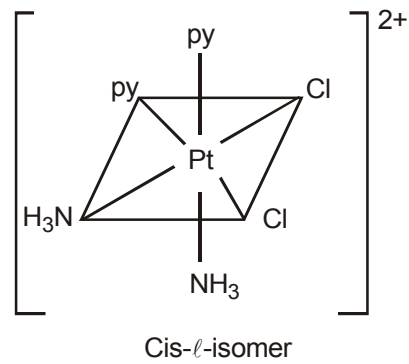
- (d) इस प्रकार वे संकुल जिनकी भौतिक व रासायनिक गुण समान होते हैं, लेकिन समतल ध्रुवित प्रकाश के प्रति क्रिया भिन्न प्रदर्शित होती है, प्रकाशिक समावयवी कहलाते हैं।
(e) 'd' तथा 'l' समावयवी प्रतिबिम्बी या प्रतिबिम्बरूपी कहलाते हैं।
(f) 6-उपसहसंयोजक संख्या वाले संकुल जिनमें किलेशन कारक द्विदंती लिगेण्ड हों प्रकाशिक समावयवता दर्शाते हैं।
(g) यह समावयवता, संकुल में तत्वों की सममिति की अनुपस्थिति के कारण होती है।

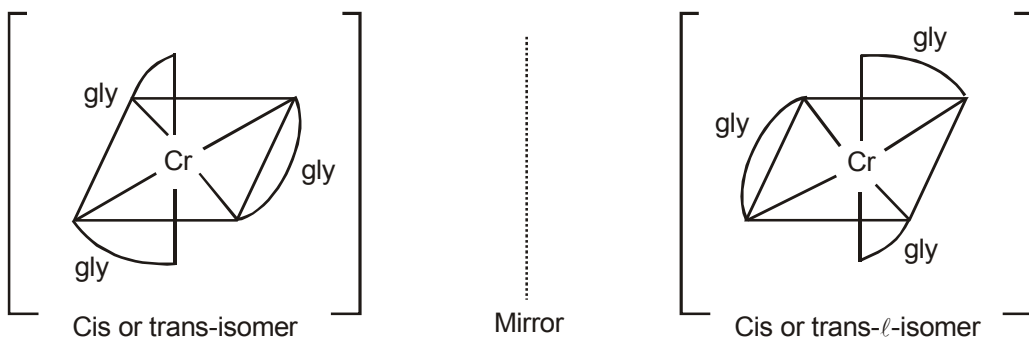
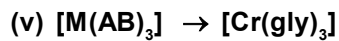
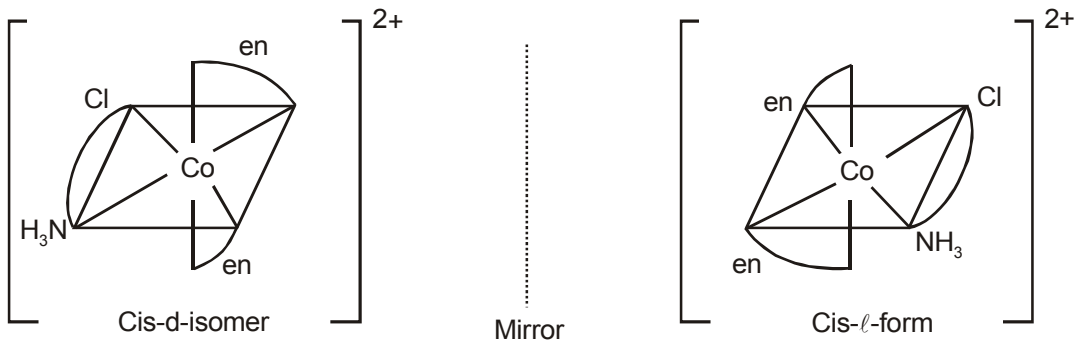
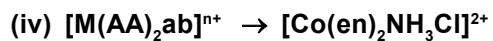
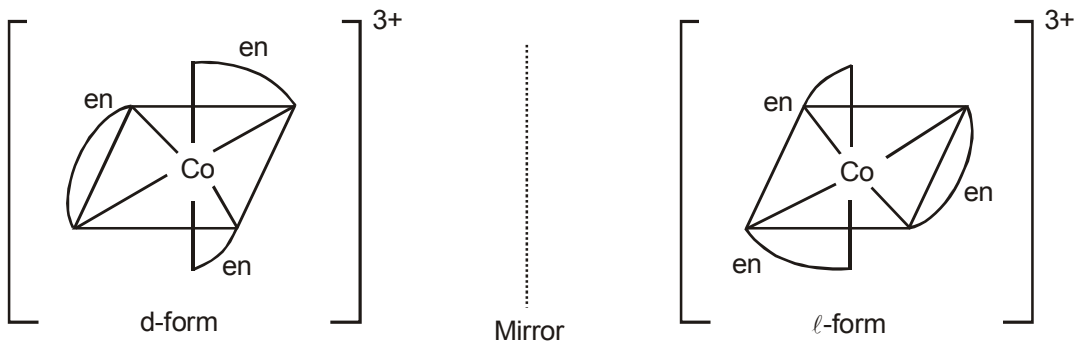
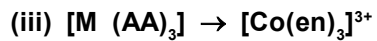
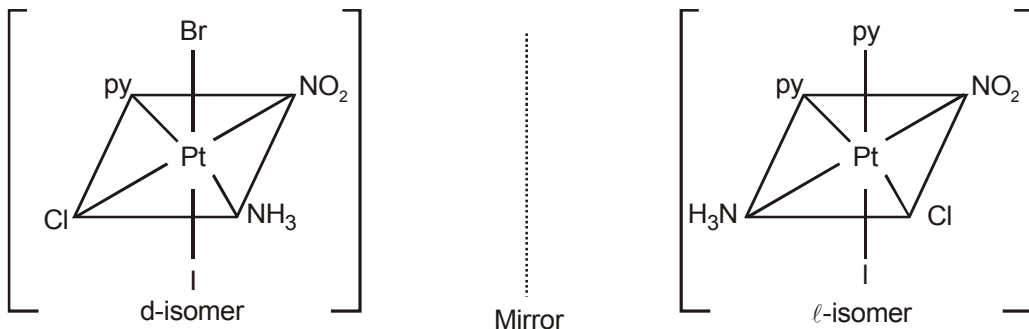
उपसहसंयोजक संख्या = 6 वाले प्रकाशिक समावयवी

(i) $[\text{Ma}_2\text{b}_2\text{c}_2]^{n+} \rightarrow [\text{Pt}(\text{py})_2(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^{2+}$

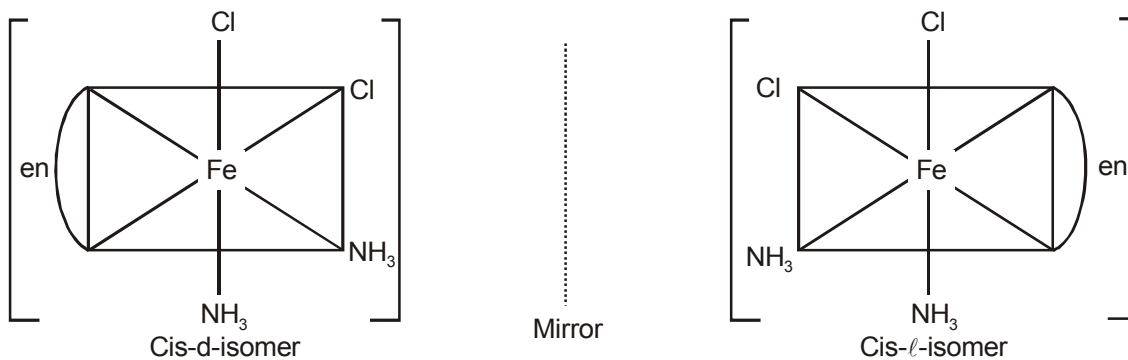


.....
Mirror

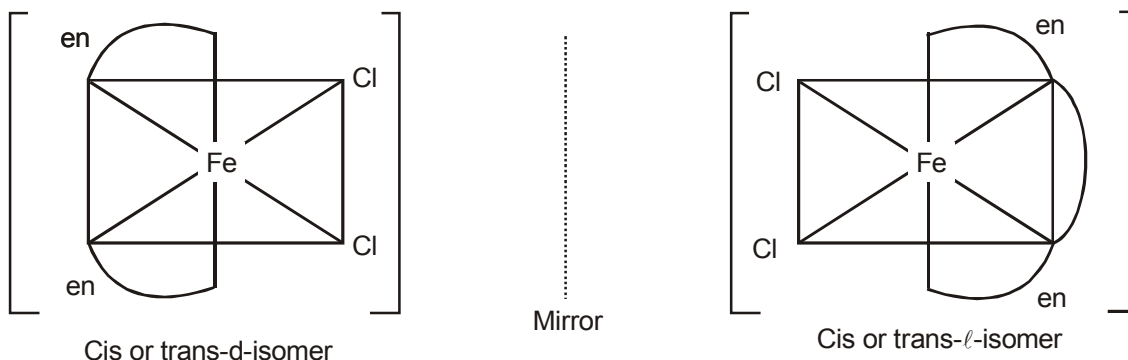




(vi) $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_2(\text{en})\text{Cl}_2]$



(vii) $[\text{Fe}(\text{en})_2\text{Cl}_2]$



(i) ट्रांस- $[\text{Fe}(\text{en})_2\text{Cl}_2]$ अपने बिम्ब रूप में अध्यारोपित होने के कारण प्रकाशिक समावयवता नहीं दर्शाता।

(ii) प्रकाशिक सक्रिय के अन्य उदाहरण :
 $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$; $[\text{Fe}(\text{dipy})_3]^{2+}$; $[\text{Cr}(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$;
 $[\text{Pt}(\text{en})_3]^{4+}$ etc.

तथा $[\text{Co}(\text{CN})_6][\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]$ दो उपसहसंयोजन समावयवी है जहाँ पर अमोनिया तथा सायनाइड लिगेण्ड उपसहसंयोजन गोले के साथ परिवर्तित हो जाते हैं। विकल्प (b), (c) तथा (d) क्रमशः हाइड्रेट समावयवी, आयनीकरण समावयवी तथा बहुलीकरण समावयवीयों के उदाहरण है,

Examples based on

Isomerism in Coordination Compounds

उदा.20 निम्न में से कौनसा/से सेट संकुलों उपसहसंयोजन समावयवता का उदाहरण है –

- (A) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$ तथा $[\text{Co}(\text{CN})_6][\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]$
 (B) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ तथा $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 (C) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_3$ तथा $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$
 (D) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ तथा $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$

हल (A) जब धनात्मक तथा ऋणात्मक दोनों आयन संकुल होते हैं तो स्वयं उपसहसंयोजन गोले में लिगेण्डो के अन्तर्परिवर्तन के कारण उपसहसंयोजन समावयवता हो सकती है। उदाहरण के लिए $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$

उदा.21 निम्न में से कौन प्रकाशिक समावयवता प्रदर्शित नहीं करते हैं।

- (A) चतुष्फलकीय संकुल
 (B) वर्ण समतलीय संकुल
 (C) अष्टफलकीय संकुल
 (D) पोली न्यूक्लियर संकुल

हल वर्ण समतलीय संकुल प्रकाशिक सक्रियता प्रदर्शित नहीं रहता क्योंकि इनमें उर्ध्ववर्ती समभित्ति का तल होता है।

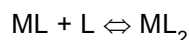
10. संकुल का स्थायित्व ::

- (a) धातु आयन में लिगेण्डो के क्रमवार योग से विलयन में संकुल बनता है।
 (b) इस निम्न प्रकार व्यक्त किया जा सकता है
 $M + L \rightleftharpoons ML$ जहाँ M = धातु तथा L लिगेण्ड है

- (c) इस प्रकार अभिक्रिया के लिए स्थायित्व नियतांक K निम्न प्रकार दर्शाया जाता है।

$$K = \frac{ML}{[M][L]}$$

- (d) यह धातु दोबारा लिगेण्ड प्राप्त कर सकती है।



- (e) अलगा स्थायित्व नियतांक K' है

$$K_1 = \frac{[ML_2]}{[ML][L]} \text{ इसका मान K से}$$

कम होता है।

- (f) स्थायित्व नियतांक का मान जितना उच्च होगा संकुल उतना ही स्थायी होगा।
(g) कुछ संकुलों के स्थायित्व नियतांको के मान नीचे दिये गये हैं।

संकुल	स्थायित्व नियतांक
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	4.5×10^{11}
$[Ag(NH_3)_2]^+$	1.6×10^7
$[Co(NH_3)_6]^{2+}$	1.12×10^6
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	5.0×10^{33}
$[AgCl_2]^-$	1.11×10^5
$[AgBr_2]^-$	1.28×10^7
$[Ag(CN)_2]^-$	1.0×10^{22}
$[Cu(CN)_4]^{2-}$	2.0×10^{27}
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	7.69×10^{43}

10.1 संकुल के स्थायित्व को प्रभावित करने वाले कारक

10.1.1 केन्द्रिय आयन की प्रकृति

- (a) उच्च आवेश घनत्व के लिये संकुल अधिक स्थायी

$$\text{होगा } \left(\frac{\text{Charge}}{\text{radius}} \right)$$

- (b) केन्द्रिय आयन की विद्युत ऋणता उच्च होगी तो इसके संकुल का स्थायित्व भी अधिक होगा
(c) धातु की ऑक्सीकरण अवस्था उच्च होगी तो यौगिक अधिक स्थायी होगा।

10.1.2 लिगेण्ड की प्रकृति

- (a) एक क्षारीय लिगेण्ड इसके इलेक्ट्रॉन का आसानी से दान कर देता है इस प्रकार अधिक क्षारीय लिगेण्ड अधिक स्थायी संकुल बनाएगा।
(b) कीलेटिंग लिगेण्ड एकदत्तक लिगेण्ड की अपेक्षा अधिक स्थायी संकुल बनाते हैं।

Examples based on

Stability and Characteristics of Coordination Compounds

उदा.22 $[Cu(CN)_4]^{2-}$, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ की अपेक्षा अधिक स्थायी संकुल है। स्पष्ट कीजिए –

हल $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ के स्थायित्व नियतांक है ($K = 4.5 \times 10^{11}$) की अपेक्षा $Cu^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons [Cu(CN)_4]^{2-}$ का स्थायित्व नियतांक ($K = 2 \times 10^{27}$) उच्च होने के कारण स्थायी है।

उदा.23 $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ रंगीन है जबकि $[Sc(H_2O)_6]^{3+}$ रंगीन स्पष्ट कीजिए

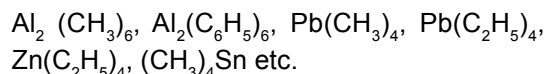
हल $Sc(H_2O)_6^{3+}$ में इसके d उपकोश में कोई अयुग्मित इलेक्ट्रॉन नहीं होता तथा इस प्रकार d-d संक्रमण सम्भव नहीं है जबकि $Ti(H_2O)_6^{3+}$ में इसमें d उपकोश में एक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन होता है, जो कि d-d-संक्रमण देता है, तथा रंग प्रदान करती है।

11. कार्ब-धात्विक यौगिक ::

यौगिक जिनमें कम से कम एक मेटल-कार्बन बन्ध उपस्थित होता है उसे कर्ब-धात्विक यौगिक कहते हैं। इन यौगिकों की व्याख्या इन प्रकार से की जा सकती है –

यह यौगिक जिनमें कार्बनिक समूह के कार्बन परमाणु, धातु परमाणु से जुड़े हुए हो उन्हें कार्ब-धात्विक यौगिक कहते हैं। बोरॉन, फॉस्फोरस, सिलिकॉन, जर्मेनियम, टेलूरियम तथा एण्टिमनी के यौगिक भी कार्बधात्विक यौगिक में आते हैं।

11.1 σ -बंधित यौगिक : σ -बंधित यौगिकों में कार्बनिक समूह सामान्य 2 इलेक्ट्रॉन सहसंयोजी बन्ध द्वारा एक धातु परमाणु से जुड़ा होता है। σ -बंधित कार्बधात्विक यौगिकों के कुछ उदाहरण हैं –



उदाहरण –

R – Mg – X
ग्रिनार्ड अभिकर्मक
(Alkyl magnesium
halide)

(CH₃)₂Zn
डाई एथिल जिंक

(CH₃)₄Si
टेट्रामेथिल सिलिका

(C₂H₅)₄Pb
टेट्राएथिल लैड

(CH₃)₄Sn
टेट्रामेथिल टिन

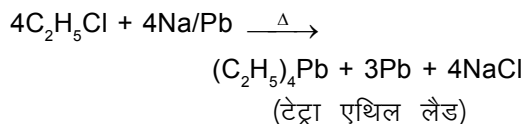
(CH₃)₂Cd
डाइमेथिल कैडमियम

टेट्रामिथाइल एल्युमिनियम स्थायी डायमर जैसा रहता है। इसमें 2 मिथाइल समूह दो Al परमाणुओं में सेतु-सा कार्य करते हैं। मल्टीसेन्टर बॉन्डिंग से एल्कायल ब्रिज का निर्माण होता है।

11.2 π-बंधित कार्बधात्विक यौगिक : इस प्रकार के यौगिक सामान्यतया संक्रमण धातु द्वारा बनाये जाते हैं। π-संकुल के कुछ उदाहरण हैं –

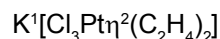
संक्रमण धातु बहुधा π-बंधित संकुल यौगिक बनाते हैं। फेरोसीन, डायबेंजीन, क्रोमियम, जीस लवण इत्यादि यह सब प्रसिद्ध उदाहरण हैं। संक्रमण तत्वों के धातु कार्बोनिल एक दूसरा वर्ग कार्बधात्विक यौगिकों का बनाते हैं प्रथम धातु कार्बोनिल Ni(CO)₄ तथा Fe(CO)₅ को ए. मोण्ड ने 1890 तथा 1891 में खोज कर निकाला। धातु कार्बोनिल के कुछ और उदाहरण – Cr(CO)₆, Mo(CO)₆, W(CO)₆ एक नाभिक धातु को कार्बोनिल जो ऊपर वर्णित है। जैसे Fe(CO)₁₂ · Mn₂(CO)₁₀ धातु कार्बोनिल बन्ध जो कि धातु कार्बोनिल में होता है, में σ तथा π गुण दोनों होते हैं।

टेट्रा एथिल लैड

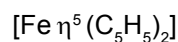


एक रंगहीन जहरीला पदार्थ पानी में अविलेय परन्तु ईथर में विलेय वह एन्टीनॉक यौगिक है जो पेट्रॉल इंजिन में प्रयोग में आता है।

जिसेल लवण



फेरोसीन



दृष्टान्तीय उदाहरण

उदा.1 NH_2NH_2 अपने पास दो इलेक्ट्रॉन युग्म दाने करने हेतु रखता है परन्तु फिर भी यह किलेटिंग कारक की तरह व्यवहार नहीं करता है, क्यों ?

हल. NH_2NH_2 द्वारा उपसहसंयोजन में तीन सदस्यी विकृत वलय संरचना बनती है इसलिए यह किलेटिंग कारक की तरह व्यवहार नहीं करता है।

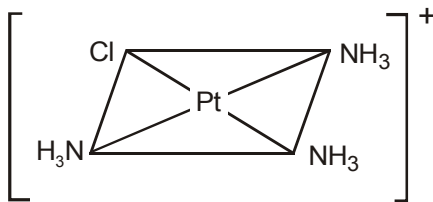
उदा.2 समंय संख्या 4 युक्त वर्ग समतलीय संकुल ज्यामिती समावयवता प्रदर्शित करते हैं जबकि चतुष्फलकीय संकुल नहीं क्यों ?

हल. चतुष्फलकीय संकुलों में प्रत्येक परमाणु की एक दूसरे के संदर्भ में सापेक्ष स्थितियाँ समान होती है अतः यह ज्यामिती समावयवता प्रदर्शित नहीं करते हैं। जबकि वर्ग समतलीय संकुल समपक्ष-विपक्ष समावयवता प्रदर्शित होती है।

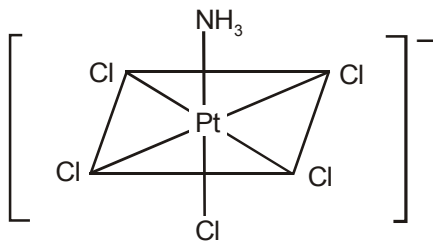
हल.3 प्लेटिनम (II) वर्ग समतलीय संकुल तथा प्लेटिनम (IV) अष्टफलकीय संकुल बनाता है। निम्न में से प्रत्येक संकुल के लिए कितने ज्यामिती समावयवी संभव है। इनकी संरचना से स्पष्ट करें ?

- (A) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]^+$ (B) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]^-$
(C) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{ClNO}_2]$ (D) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{ClBr}]^{2+}$

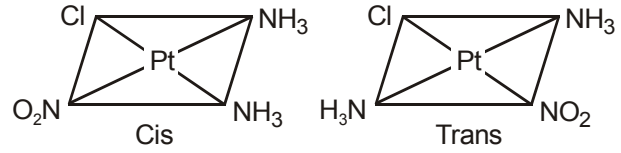
हल. (i) Ma_3b प्रकार के वर्ग समतलीय संकुल कोई समावयवता नहीं दर्शाते है।



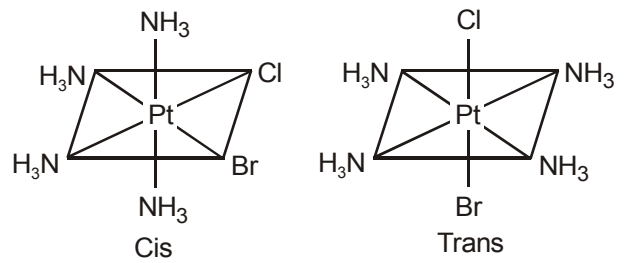
(ii) Ma_5b प्रकार के अष्टफलकीय संकुल कोई समावयवता नहीं दर्शाते।



(iii) Ma_2bc प्रकार के वर्ग समतलीय संकुल, समपक्ष तथा विपक्ष, समावयवता प्रदर्शित करते हैं।

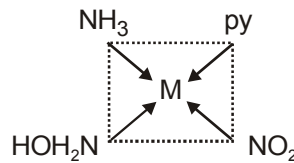
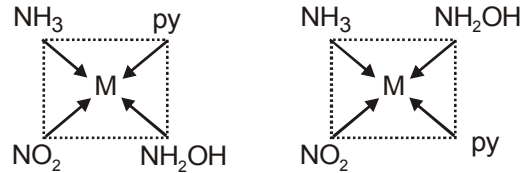


(iv) Ma_4bc प्रकार के अष्टफलकीय संकुल समपक्ष तथा विपक्ष समावयवता प्रदर्शित करते हैं।



उदा.4 [MABCD] उदाहरण $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{py}(\text{NH}_2\text{OH})\text{NO}_2]^+$ लिए कितने ज्यामिती समावयवी संभव है ?

हल. तीन समावयवी

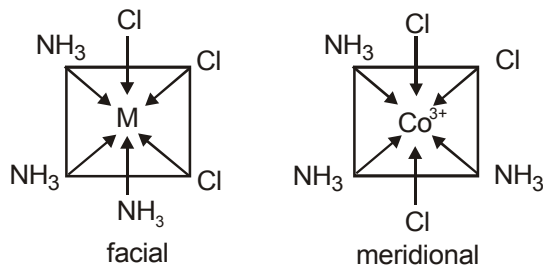


उदा.5 फलकीय (Facial) तथा रेखाशिक (Meridional) समावयवी क्या है ? उदाहरण सहित स्पष्ट कीजिए ?

हल. $[\text{Ma}_3\text{b}_3]$ प्रकार के संकुलों के लिए, उदाहरणता $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]^{3+}$ तथा $[\text{Rh}(\text{py})_3\text{Cl}_3]^{3+}$ समावयवियों को फलकीय (Fac) कहते हैं। जब सभी समान लिगेण्ड नीचे दर्शाये अनुसार अष्टफलक के समान फलकों में होते हैं

परन्तु जब सभी समान लिगेण्ड समान फलक पर नहीं होते हैं तो उन्हें (Mer) समावयवी कहा जाता है

हल.

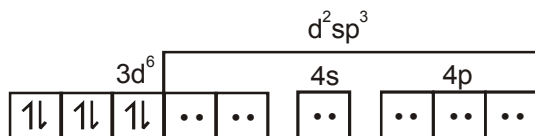


उदा.6 $[\text{CoF}_6]^{3-}$ उच्च चक्रण संकुल क्यों होता है ?

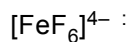
हल. F^- एक दुर्बल क्षेत्र लिगेण्ड है जिसके कारण यह इलेक्ट्रॉन को युग्मित नहीं कर सकता अतः यह उच्च चक्रण संकुल है।

उदा.7 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ प्रतिचुम्बकीय है जबकि $[\text{FeF}_6]^{4-}$ प्रबल अनुचुम्बकीय है, क्यों ?

हल. CN^- प्रबल क्षेत्र लिगेण्ड है इसलिए यह इलेक्ट्रॉनों का युग्मन कर निम्न चक्रण संकुल का निर्माण करता है जो कि प्रतिचुम्बकीय होता है।



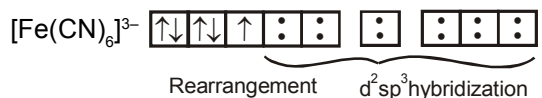
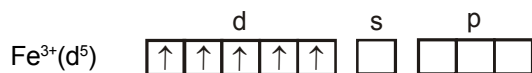
अष्टफलकीय, प्रतिचुम्बकीय संकुल, F^- दुर्बल क्षेत्र लिगेण्ड है इसलिए यह उच्च चक्रण अनुचुम्बकीय संकुल बनाता है।



अष्टफलकीय, अनुचुम्बकीय संकुल

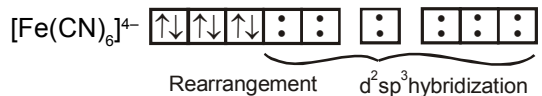
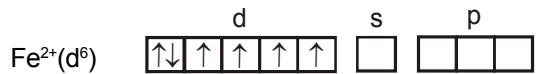
उदा.8 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ दुर्बल अनुचुम्बकीय है जबकि $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ प्रतिचुम्बकीय है, क्यों ?

हल. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ में d^2sp^3 संकरण होता है।



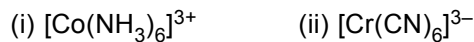
इसके d -कक्षक में एक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन है अतः इसकी प्रकृति दुर्बल अनुचुम्बकीय है।

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ में भी d^2sp^3 संकरण होता है। परन्तु इसमें Fe^{2+} केन्द्रीय आयन होता है।

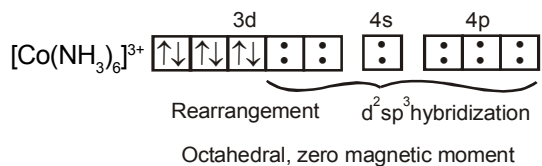
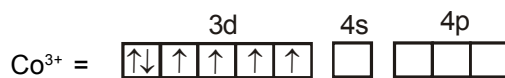


सभी कक्षक पूर्ण भरे होते हैं अतः यह प्रतिचुम्बकीय प्रकृति का है।

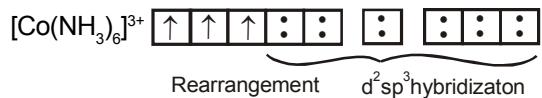
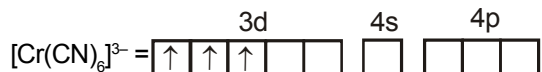
उदा.9 निम्न संकुलों में संकरण, ज्यामिती तथा चुम्बकीय आघूर्ण ज्ञात करो :



हल. (i) संकुल में कोबाल्ट की ऑक्सीकरण अवस्था +3 है Co^{3+} आयन का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास है -



(ii) संकुल में क्रोमियम की ऑक्सीकरण अवस्था +3 है Cr^{3+} आयन का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास है -



अष्टफलकीय, शून्य चुम्बकीय आघूर्ण

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

उदा.10 $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ का चुम्बकीय आघूर्ण 5.92 B.M है इसके चुम्बकीय आघूर्ण के आधार पर संकुल में Mn^{2+} का विन्यास लिखिए।

हल. एक परमाणु/आयन के लिए

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

(n = अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या)

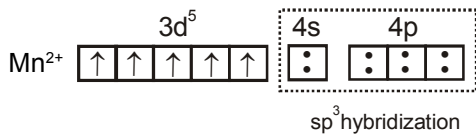
दिया है $\mu = 5.92 \text{ B.M.}$

$$\therefore 5.92 = \sqrt{n(n+2)}$$

या $n = 5$

अतः इस संकुल में Mn पाँच अयुग्मित इलेक्ट्रॉन रखता है इसलिए Mn^{2+} का $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ में संभावित विन्यास निम्न होगा $\text{Mn}^{2+} = [\text{Ar}] 3d^5 4s^0$

इसलिए दिये गये संकुल में Mn^{2+} का संकरण sp^3 होगा।



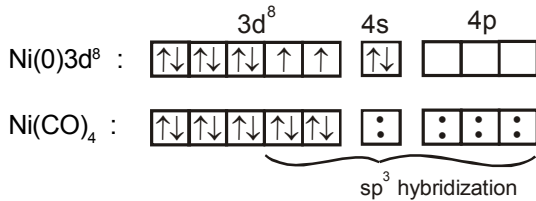
उदा.11 Ni^{2+} के सभी अफलकीय संकुल, बाह्यतम कक्षक संकुल होते हैं। क्यों ?



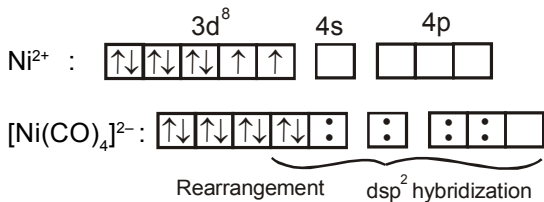
यदि प्रबल क्षेत्र लिगेण्ड के कारण सभी इलेक्ट्रॉन युग्मित हो जाये तो d^2sp^3 संकरण संभव नहीं हो पायेगा। केवल sp^3d^2 संकरण संभव होगा जो बाह्यतम कक्षक संकुल दर्शाता है।

उदा.12 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ चतुष्फलकीय ज्यामिती रखता है जबकि $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ वर्ग समतलीय है, क्यों ?

हल. $\text{Ni}(\text{CO})_4$ के निर्माण में निकल sp^3 संकरित होता है अतः इसकी ज्यामिती चतुष्फलकीय है

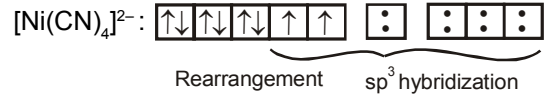


$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ के निर्माण में, Ni^{2+} आयन dsp^2 संकरित होता है अतः इसकी ज्यामिती वर्गसमतलीय है



उदा.13 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ प्रतिचुम्बकीय है जबकि $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ अनुचुम्बकीय है, क्यों ?

Sol. $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ में सभी कक्षक पूर्णपूरित होते हैं। अतः यह प्रतिचुम्बकीय होता है जबकि $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ में दो कक्षक अयुग्मित भरे होते हैं। अतः अनुचुम्बकीय प्रकृति का होता है।



उदा.14 निम्न संकुलों पर विचार कीजिए -

- (i) K_2PtCl_6 (ii) $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$
 (iii) $\text{PtCl}_4 \cdot 3\text{NH}_3$ (iv) $\text{PtCl}_4 \cdot 5\text{NH}_3$

इनकी जलीय विलयन में विद्युत चालकता निम्न है -

- (A) 256, 0, 97, 404 (B) 404, 0, 97, 256
 (C) 256, 97, 0, 404 (D) 404, 97, 256, 0

उदा.(A) Pt की समन्वय संख्या 6 है अतः

- I $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ - तीन आयन
 II $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ - शून्य आयन
 III $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]\text{Cl}$ - दो आयन
 IV $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$ - चार आयन

चालकता \propto आयनों की संख्या

उदा.15 संकुल आयन $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ में धातु की ऑक्सीकरण अवस्था ज्ञात कीजिए -

हल. संकुल आयन पर आवेश = धातु की ऑक्सीकरण अवस्था + लिगेण्ड पर आवेश

$$-2 = x + 6 \times (-1)$$

$$\text{या } x = +4$$

संकुल आयन में Pt ऑक्सीकरण अवस्था +4 है।

उदा.16 स्पष्ट कीजिये की NH_4^+ आयन जटिल यौगिक क्यों नहीं बनाता है ?

हल. NH_4^+ लिगेण्ड की तरह व्यवहार नहीं कर पाता क्योंकि नाइट्रोजन परमाणु पर धातु परमाणु को देने हेतु एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म उपलब्ध नहीं है।

उदा.17 युग्म, जिसमें दोनों प्रजातिया समान चुम्बकीय आघूर्ण रखती है (केवल चक्रण मान) वह है -

- (A) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{CoCl}_4]^{2-}$
(B) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
(C) $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
(D) $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

हल.(B) समान चुम्बकीय आघूर्ण = समान अयुग्मित इलेक्ट्रॉन की संख्या = $\sqrt{n(n+2)}$

जहाँ n = अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या है
 $\text{Co}^{2+} = 3d^7$, 3 अयुग्मित इलेक्ट्रॉन

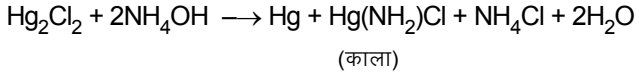
$\text{Cr}^{2+} = 3d^4$, 4 अयुग्मित इलेक्ट्रॉन

$\text{Mn}^{2+} = 3d^5$, 5 अयुग्मित इलेक्ट्रॉन

$\text{Fe}^{2+} = 3d^6$, 4 अयुग्मित इलेक्ट्रॉन

उदा.18 Hg_2Cl_2 की अभिक्रिया NH_3 के साथ कराने पर Hg_2Cl_2 का रंग श्वेत से काला हो जाता है क्योंकि ?

हल. Hg_2Cl_2 से NH_3 क्रिया करके काला संकुल देता है।



उदा.19 निम्नलिखित संकुलों के सूत्र लिखिए

- (i) पेन्टाएमीनक्लोरोकोबाल्ट (III) आयन
(ii) लीथियम टेट्राहाइड्राइडोएल्युमिनेट (III)

हल. (i) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$; (ii) $\text{Li}[\text{AlH}_4]$

उदा.20 संकुलों को पहचानिए जो रंगीन है और उन्हे स्पष्ट कीजिए।

- (A) $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$
(B) $\text{Cu}(\text{NCCH}_3)_4]^+ \text{BF}_4^-$
(C) $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+} 3\text{Cl}^-$
(D) $\text{K}_3[\text{VF}_6]$

हल. (C) तथा (D) रंगीन है क्योंकि $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ में Cr^{3+} $[\text{VF}_6]^{3-}$ तथा V^{3+} क्रमशः $3d^3$ तथा $3d^2$ विन्यास रखते है जिसके कारण यह d-d संक्रमण प्रदर्शित करते है।