09. उपसहसंयोजन यौगिक [CO-ORDINATION COMPOUNDS]

❖ **योगात्मक यौगिक** : पदार्थो के निश्चित आण्विक अनुपातिक मिश्रण द्वारा क्रिस्टलीकृत रससमीकरणमितिय यौगिक, जैसे :

1) **साधारण लवण** : अम्ल व क्षार के संयोग से बने क्रिस्टलीय पदार्थ, साधारण लवण कहलाते है, जैसे NaCl, KCl
गुणधर्म : जल में पूर्ण आयनित होकर एक धनायन व एक ऋणायन देते है, आयन परिक्षण देते है।

2) **द्विक लवण :** उभयनिष्ठ ऋणायन युक्त दो साधारण लवण के क्रिस्टलन द्वारा प्राप्त लवण, द्विक लवण कहलाते है।
गुणधर्म : क्रिस्टलीय, ठोस अवस्था में स्थायी, जल में पूर्ण आयनित होकर दो धनायन व एक ऋणायन देते है एवं आयन परिक्षण देते है, जैसे $K_2SO_4.Al_2(SO_4)_3.24H_2O$(फिटकरी/पोटाश अल्म) , $FeSO_4.(NH_4)_2SO_4.6H_2O$ (FAS/ मोहर लवण), $KCl.MgCl_2.6H_2O$(कार्नेलाइट), $Cr_2(SO_4)_3.Al_2(SO_4)_3.24H_2O$(क्रोम अल्म)

3) **संकुल लवण :** साधारण लवण के क्रिस्टलन से प्राप्त संकुल आयनों युक्त लवण, संकुल/उपसहसंयोजन यौगिक है।
गुणधर्म : ठोस व विलयन दोनो में स्थायी, जल में आंशिक आयनित, संकुल आयन युक्त, आयन परिक्षण नही देते है।
उदाहरण जैसे $CuSO_4 + 4NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_4]SO_4$, $Fe(CN)_2 + 4KCN \rightarrow K_4[Fe(CN)_6]$

❖ **संकुल यौगिकों के प्रकार** –

- धनावेशित संकुल : $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ ऋणावेशित संकुल : $[Fe(CN)_6]^{4-}$ उदासीन संकुल : $[Ni(CO)_4]$
- सरल धनायन व संकुल ऋणायन युक्त यौगिक : $4K^+$ $[Fe(CN)_6]^{4-}$
- संकुल धनायन व सरल ऋणायन युक्त यौगिक : $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ SO_4^{2-}
- संकुल धनायन व संकुल ऋणायन युक्त यौगिक : $[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$

❖ <u>उपसहसंयोजन यौगिक</u> :

केन्द्रिय धातु परमाणु तथा उदासीन अणुओं या आयनों (लिगेण्ड) के साथ निश्चित उपसहसंयोजन बंधन से बने यौगिक
विविध सामान्य सूत्र : $C_i[M(L)_n]$, $[M(L)_n]X$, $[M(L)_n]^{+/-n}$, $[M(L)_n]$; C_i = प्रतिआयन M = केन्द्रीय धातु परमाणु L = लिगेण्ड n = लिगेण्ड की संख्या

❖ **संकुल यौगिक से संबन्धित परिभाषाऍं :**

(क) केन्द्रीय धातु परमाणु (CMA) : उपसहसंयोजन सत्ता में उपस्थित धातु परमाणु जो अन्य आयनों/उदासीन अणुओं से आबंधित होकर एक निश्चित ज्यामितीय व्यवस्था बनाता है, इसे केन्द्रिय धातु परमाणु कहते है, प्रकृति : **लुईस अम्लीय**
$[Co(NH_3)_3(Cl)_3]$ CMA = Co^{3+} , $[Fe(CN)_6]^{4-}$ CMA = Fe^{2+} , $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ CMA = Cu^{2+}

(ख) समन्वयन मण्डल/उपसहसंयोजन सत्ता : केन्द्रीय धातु परमाणु से निश्चित संख्या में आबंधित अणु/आयन मिलकर उपसहसंयोजन सत्ता बनाते है , इसे $[M(L)_n]$ से दर्शाते है। जैसे : $[Co(NH_3)_3(Cl)_3]$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$

(ग) लिगेण्ड(संलग्नी) : समन्वय मण्डल में केन्द्रीय धातु परमाणु से परिबद्व अन्य आयन/उदासीन अणु जो इलेक्ट्रॉन युग्म दाता होते है, लिगेण्ड कहलाते है। यह लुईस क्षारीय प्रकृति के होते है।

- दाता परमाणु : लिगेण्ड का वह परमाणु जो **CMA** को **e^- pair** देकर उपसहसंयोजन में भाग लेता है।
- दंतुरता : लिगेण्ड में उपस्थित दाता परमाणुों की कुल संख्या जो **CMA** के साथ उपसहसंयोजन करती है।

<u>दाता परमाणुओं की संख्या व प्रकृति अनुसार लिगेण्ड्स का वर्गीकरण</u> –

1. एकदन्तुर : एक दाता परमाणु युक्त लिगेण्ड, जैसे : Cl^-, NH_4^+, H_2O
2. द्विदन्तुर : दो दाता परमाणु युक्त लिगेण्ड, जैसे : $C_2O_4^{2-}$, SO_4^{2-} , ethylene diamime
3. बहुदन्तुर : दो से अधिक दाता परमाणु युक्त लिगेण्ड, जैसे : Diethylene triamine **(dien),** $[EDTA]^{4-}$ षट्दन्तुर लिगेण्ड
4. **उभयदन्तुर लिगेण्ड** : दो भिन्न दाता परमाणु युक्त लिगेण्ड, जिसमें उपसहसंयोजन केवल एक ही परमाणु करता है।
   <u>उदाहरण जैसे</u> M←CN ; $[Fe(CN)_6]^{4-}$ M← NC ; $[Fe(NC)_6]^{4-}$
   M← SCN ; $[Fe(SCN)_6]^{4-}$ M← NCS ; $[Fe(NCS)_6]^{4-}$
   M ← NO_2 ; $[Fe(NO_2)_6]^{4-}$ M← O-N=O ; $[Fe(ONO)_6]^4$

Note : SO_4^{2-} व SO_3^{2-} दोनो उभयदंती लिगेण्ड नही है क्योंकि इन दोनो में समान दाता परमाणु [O] उपस्थित है।

PREPARED & EDITED **BY BR JANGID** LECTURER [CHEMISTRY] jangid2005@gmail.com ☎ 97850-86690

5. **कीलेट लिगेण्ड** : द्विदंतुर या बहुदंतुर लिगेण्ड जिनकें दो या अधिक दाता परमाणु एक साथ **CMA** से आबंधित होकर वयलनुमा व पंजाकृतिक(काइरल) बनातें है, उसे किलेट लिगेण्ड कहते है तथा प्रक्रिया कीलेटीकरण कहलाती है।
उदाहरण : ethylene diamine (en), oxalate (ox), 2,2-dipyridene(dipy), $[EDTA]^{4-}$, dien, trien
नोट : कीलेट लिगेण्ड युक्त संकुल अधिक स्थायी होते है इसे कीलेट प्रभाव भी कहा जाता है।
6. **कार्बनिक लिगेण्ड** : methyl ($-CH_3$), ethyl ($-C_2H_5$), fenyl ($-C_6H_5$)

धनायनिक लिगेण्ड्स			
सूत्र	**IUPAC नाम**	**दाता**	**दन्तुरता**
NO^+	Nitrosonium	N	एक दन्तुर
NO_2^+	Nitronium	N	एक दन्तुर
H_3O^+	Hydronium	O	एक दन्तुर
NH_2-NH_3^+	Hydragenium	N	एक दन्तुर
ऋणायनिक लिगेण्ड्स			
Cl^-	Chlorido	Cl	एक दन्तुर
F^-	Flurido	F	एक दन्तुर
I^-	Iodido	I	एक दन्तुर
Br^-	Bromido	Br	एक दन्तुर
H^-	Hydrido	H	एक दन्तुर
NO_3^-	Nitrato	O	एक दन्तुर
OH^-	Hydroxo	O	एक दन्तुर
CH_3COO^-	Acetato	O	एक दन्तुर
NH_2^-	Amido	N	एक दन्तुर
CO_3^{2-}	Carbonato	O	एक दन्तुर
$S_2O_3^{2-}$	thiosulphato	O	एक दन्तुर
DMG^{2-}	dimethylgylxmato	N&O	द्वि दन्तुर
SO_3^{2-}	Sulphaito	2 O	द्वि दन्तुर
SO_4^{2-}	Sulphato	2 O	द्वि दन्तुर
$H_2NCH_2COO^-$	Glycinato (gly)	N&O	द्वि दन्तुर
$C_2O_4^{2-}$	Oxalato	2 O	द्वि दन्तुर
NO_2^-	Nitro / N- nitrito	N	उभय दन्तुर
ONO^-	Nitrito / O- nitrito	O	उभय दन्तुर

ऋणायनिक लिगेण्ड्स			
सूत्र	**IUPAC नाम**	**दाता**	**दन्तुरता**
CN^-	Cyno	C	उभय दन्तुर
NC^-	Isocyno	N	उभय दन्तुर
CNO^-	Cyanato	C	उभय दन्तुर
NCO^-	Isocyanato	N	उभय दन्तुर
SCN^-	Thiocynato	S	उभय दन्तुर
NCS^-	Isothiocynato	N	उभय दन्तुर
$[EDTA]^{4-}$	Ethylene di amine tetra acetato	2N&4O	षट्दन्तुर
$[EDTA]^{3-}$	Ethylene di amine tri acetato	2N&3O	पंचदन्तुर
उदासीन लिगेण्ड्स			
NH_3	Ammine	N	एक दन्तुर
PH_3	Phosphine	P	एक दन्तुर
CO	Carbonyl	O	एक दन्तुर
H_2O	Aqua	O	एक दन्तुर
NO	Nitrosyl	N	एक दन्तुर
NS	Thionitrosyl	N	एक दन्तुर
CS	Thiocarbonyl	S	एक दन्तुर
CH_2-NH_2 I CH_2-NH_2	ethylene diamime(en) ethane-1,2-diamine	2 N	द्वि दन्तुर
	Diethylene triamine**(dien)**	3 N	त्रि दन्तुर
	Triethylene tetra amine**(trien)**	4 N	बहु दन्तुर
	Pyridene (py)	N	एक दन्तुर
	Dipyridene (dipy)	2N	द्वि दन्तुर

(घ) प्रति आयन –

समन्वय सत्ता के बाहर उपस्थित सामान्य धनायन या ऋणायन जो **CMA** की प्राथमिक संयोजकता को प्रतिसंतुलित करते है या संमन्वय सत्ता पर उपस्थित आवेश को उदासीन करतें है। ये धातु परमाणु के साथ आयनिक बंध बनाते है।

(च) समन्वयन / उपसहसंयोजन संख्या (CN) -

CMA से आबंधित सभी लिगेण्डों के दाता परमाणुओं की संख्या या दंतुरता के बराबर संख्या, समन्वयन संख्या कहलाती है।
समन्वयन संख्या(CN) = लिगेण्ड की संख्या X दंतुरता , जैसे : $[Fe(CN)_6]^{4-}$ CN = 6 X 1 = 6

(छ) CMA की ऑक्सीकरण संख्या(ON) :

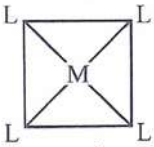
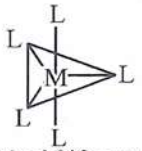
संकुल में **CMA** से जुडे सभी लिगेण्डों को उनके साझित इले0 युग्म सहित पृथक करने पर प्राप्त शेष आवेश।

Ex : $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ ON = x + 6(0) + 3(-1) = 0 , x = +3

नोट : संकुल आयन पर आवेश, धातु आयन व लिगेण्डों पर आवेश का योग होता है जैसे : $[Fe(CN)_6]^x$, if Fe(II), x=2+6(-1) = -4

PREPARED & EDITED **BY BR JANGID** LECTURER [CHEMISTRY] jangid2005@gmail.com 97850-86690

(ज) समन्वय बहुफलक : केन्द्रीय धातु आयन से जुडे सभी लिगेण्डों की त्रिविम में दिक्स्थान की ज्यामितिय व्यवस्था

चतुष्फलकीय	वर्ग समतलीय	त्रिकोणीय द्विपिरैमिड	वर्गाकार पिरैमिड	अष्टफलकीय
CN=4 sp^3	CN=4 dsp^2	CN=5 sp^3d^1	CN=5 dsp^3	CN=6 sp^3d^2
चतुष्फलकीय बहुफलक	 वर्गाकार समतलीय बहुफलक	 त्रिकोणीय द्विपिरेमिड बहुफलक	वर्गाकार पिरेमिड बहुफलक	अष्टफलकीय बहुफलक
$[NI(CO)_4]$	$[Pt(Cl)_4]^{2-}$			$[Co(NH_3)_6]^{3+}$

❖ **होमोलेप्टिक संकुल** : जब CMA से जुडें सभी दाता परमाणु अथवा लिगेण्ड **एक ही** प्रकार के हो जैसे :$[NI(CO)_4]$, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$
हेट्रोलेप्टिक संकुल : जब CMA से जुडें सभी दाता परमाणु या लिगेण्ड **भिन्न** प्रकार के हो जैसे : $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$,$[Pt(NH_3)_2ClBr]$

❖ **संकुल यौगिकों के सूत्र तथा IUPAC नामकरण :**

✓ **संकुलों के सूत्र** : $C_i[M(L)_n]$, $[M(L)_n]X$, $[M(L)_n]^{+/-n}$, $[M(L)_n]$

(X & C_i = प्रतिआयन M = केन्द्रीय धातु परमाणु L = लिगेण्ड्स n = लिगेण्ड की संख्या)

✓ **सूत्र लेखन का क्रम** : केन्द्रीय धातु परमाणु → लिगेण्ड अंग्रेजी वर्णक्रमानुसार, →बहुपरमाणु व बहुसंख्यक लिगेण्ड को कोष्ठक मे लिखना, →प्रतिआयन के बिना समन्यवय सत्ता होने पर उसके आवेश को गुरू कोष्ठक दांयी ओर मूर्धांक में दर्शाते है →अंत में धनायन व ऋणायन के आवेश को संतुलित करते है।

✓ **नामकरण क्रम** : **सामान्य धनायन(प्रतिआयन) + [लिगेंण्ड + केन्द्रीय धातु आयन + (ऑ0अंक)] + सा0 ऋणायन**

✓ **प्रतिआयन** के रूप में उपस्थित धनायन का नाम बिना अंक के सामान्य ही लिखा जाता है। जैसे : K = पौटेशियम

✓ **लिगेण्डों का नामकरण** : दो या अधिक लिगेण्ड हो तो नामकरण अंग्रेजी वर्णक्रमानुसार किया जाता है।

✓ एक ही प्रकार के एक से अधिक लिगेण्डों के नाम के पहले **2-di, 3-tri, 4-tetra, 5-penta, 6-hexa**

✓ यदि लिगेण्ड के नाम में पहले से ही **di, tri, tetra** शब्द हो तो **2(bis) , 3(tris) , 4(tetrakis) , 5(pentakis)**

✓ धनावेशित व उदासीन लिगेण्डों का नाम सामान्य परंतु ऋणावेशित लिगेण्डों के नाम के पीछे (o) लगाते है।

✓ **द्विकेन्द्रकीय संकुलों** में दो धातु परमाणुओं के मध्य सेतु का कार्य करने वाले लिगेण्डों के नाम से पूर्व μ लगाते है।

✓ **केन्द्रीय धातु परमाणु का नामकरण** : धनावेशित या उदासीन संकुल के लिए **CMA** का नाम सामान्य ही लिखते है।

✓ ऋणावेशित संकुल होने पर **CMA** के लैटिन नाम के पीछे ऐट (ate) अनुलग्न लगाते है।

✓ **CMA** की **ऑक्सीकरण संख्या को** रोमन संख्या में छोटे कोष्ठक के साथ दर्शाते है जैसे +1(I), +2(II), +3(III), +4(IV)

✓ **प्रतिआयन** के रूप में उपस्थित ऋणायन का नाम बिना अंक के सामान्य ही लिखा जाता है। जैसे : Cl^- = क्लोराइड

❖ **समावयवता** – दो या अधिक ऐसे यौगिक जिनके अणुसूत्र तो समान हो, परंतु परमाणुओं की व्यवस्था, संरचना व उनके भौतिक गुणों में भिन्नता हो, समावयवी कहलाते है।

1. **संरचनात्मक समावयवता – आबंधन भिन्नता के कारण उत्पन्न समावयता**
2. **त्रिविम समावयवता – त्रिविम में दिक्स्थान व्यवस्थाओं में भिन्नता के कारण उत्पन्न समावयवता**

❖ **त्रिविम समावयवता :**

1. **ज्यामितीय समावयवता** –

✓ इसे समपक्ष–विपक्ष समावयवता भी कहा जाता है।

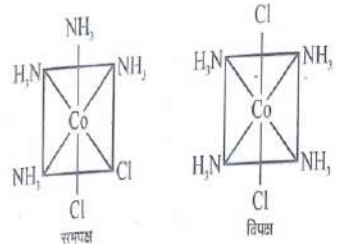
✓ उपसहसंयोजन संख्या 4 व 6 वाले हेट्रोलेप्टिक संकुल ज्यामितीय समावयवता दर्शाते है।

✓ **CMA** से जुडे लिगेण्डों का त्रिविम में भिन्न विन्यास द्वारा दो प्रकार के ज्यामितिय समायवयवी प्राप्त होते है।

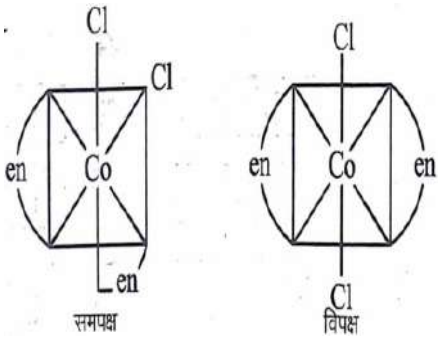
1. समपक्ष**(cis) -** जब समान समुह एक ही तरफ विन्यासित हो
2. विपक्ष**(trans) -** जब समान समुह विपरित विन्यासित हो

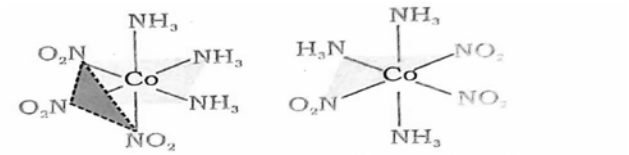
उदाहरण :

TYPE : MA_2X_2	$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$	TYPE : MA_4X_2	$[Co(NH_3)_4Cl_2]$
TYPE : $MABX_2$	$[Co(gly)_2]$	TYPE : MA_2XY	$[Co(NH_3)_2ClBr]$



PREPARED & EDITED **BY BR JANGID** LECTURER [CHEMISTRY] ✉ jangid2005@gmail.com ☎ 97850-86690

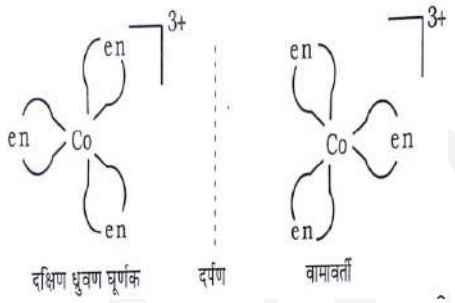


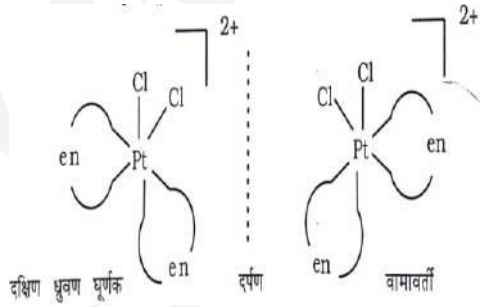


चित्र 9.5 $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$ के फलकीय (fac) तथा रेखांशिक (mer) समावयवी

FACIAL ISOMERS : TYPE : MA_3X_3 $[Co(NH_3)_3Cl_3]$

2. **प्रकाशिक / ध्रुवण समावयवता** –
   - ✓ समान अणुसूत्र व भौतिक गणधर्म वाले समावयवी जो समतल ध्रुवीत प्रकाश के प्रति भिन्न–भिन्न व्यवहार दर्शाते है।
   - ✓ समतल ध्रुवीत प्रकाश को बांयी / दांयी ओर घूर्णित कर देते है, प्रकाशिक या ध्रुवण घूर्णक समावयवी कहलाते है।
   - ✓ ध्रुवण समावयवी परस्पर अध्यारोपित न होने वाले दर्पण प्रतिबिम्ब होते है इन्है प्रतिबिंब रूप / एनैन्टिओमर्स कहते है।
   - ✓ अणु या यौगिक जिनके दर्पण प्रतिबिंब परस्पर अध्यारोपित ना हो उन्हें काइरल अणु कहा जाता है।
   - ✓ उपसहसंयोजन संख्या 6 वाले द्विदंतुर लिगेण्ड युक्त अष्टफलकीय संकुल ध्रुवण समावयवता दर्शाते है।
   - ✓ प्रकाशिक या ध्रुवण घूर्णक समावयवी दो प्रकार के होते है।
     (क) **दक्षिणावर्त ध्रुवण घूर्णक (d/+) clockwise [right]** = जो समतल ध्रुवीत प्रकाश को दांयी ओर घुमा देते है
     (ख) **वामावर्त ध्रुवण घूर्णक (l /-) ant clockwise [left]** = जो समतल ध्रुवीत प्रकाश को बांयी ओर घुमा देते है





उदाहरण : $[Co(en)_3]^{3+}$ **d & l** cis $[PtCl_2(en)_2]^{2+}$ **d & l**

❖ **संरचनात्मक समावयवता :**

1. **आयनन समावयवता** : संकुल यौगिक जो जलीय विलयन में भिन्न–भिन्न आयन देते है, आयनन समावयवी कहलाते है।
   उदाहरण : $[Co(NH_3)_5SO_4]Br = [Co(NH_3)_5SO_4]^+ + Br^-$ [$AgNO_3$ के साथ Ag Br हल्के पीले रंग का अवक्षेप देता है]
   $[Co(NH_3)_5Br]SO_4 = [Co(NH_3)_5Br]^+ + SO_4^{-2}$ [$BaCl_2$ के साथ $BaSO_4$ श्वेत रंग का अवक्षेप देता है]

2. **हाइड्रेट / विलयाकयोजन समावयवता** : जब जल विलायक के रूप में प्रयुक्त होता है अतः ऐसे समावयवी जिनमें जल के अणुओं की संख्या समन्वयी मण्डल तथा आयनी मण्डल में भिन्न हो ,हाइड्रेट समावयवी कहलाते है।
   उदाहरण : $CrCl_3.6H_2O$ **के समावयवी :** $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ VOILET लिगेण्ड के रूप में जल के अणु 6
   $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2.H_2O$ BLUE GREEN लिगेण्ड के रूप में जल के अणु 5
   $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl.(H_2O)_2$ DARK GREEN लिगेण्ड के रूप में जल के अणु 4

3. **बंधनी समावयवता :** उभयदंती लिगेण्ड युक्त संकुलों में **CMA** से जुडे दाता परमाणु में भिन्नता से उत्पन्न समावयवी
   उदाहरण : $[Co(NH_3)_5NO_2]Cl_2$ **Co ← NO_2** ; $[Co(NH_3)_5ONO]Cl_2$ **Co ← ONO**
   $[Cr(H_2O)_5CN]Cl_2$ **Cr ← CN** ; $[Cr(H_2O)_5NC]Cl_2$ **Cr ← NC**

4. **उपसहसंयोजन समावयवता** –
   संकुल धनायन व संकुल ऋणायन युक्त यौगिकों में जब संकुल आयनों युक्त समन्वय मण्डल के मध्य लिगेण्डों का विनिमय होता है तो प्राप्त समावयवी , समन्वय या उपसहसंयोजन समावयवी कहलाते है।
   उदाहरण : $[Co(NH_3)_6][CrCl_6]$; $[CoCl_6][Cr(NH_3)_6]$
   $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$; $[PtCl(NH_3)_3][PtCl_3(NH_3)]$

PREPARED & EDITED **BY BR JANGID** LECTURER [CHEMISTRY] ✉ jangid2005@gmail.com ☎ 97850-86690

❖ **उपसहसंयोजक यौगिकों में आबंधन सिद्वांत** : VBT, CFT, MOT, LFT

1. **वर्नर सिद्वांत** : संकुल यौगिकों में केन्द्रीय धातु परमाणु दो प्रकार की संयोजकताएं दर्शाता है।
   - **प्राथमिक संयोजकता** (आयनिक, अदैशिक, सामान्य धनायनों या ऋणायनों द्वारा संतुष्ट, यह धातु आयन की **ON** दर्शाती है।)
   - **द्वितीयक संयोजकता** (अनायनिक, दैशिक, आयनों/उदासीन अणुओं द्वारा संतुष्ट, यह धातु आयन की **CN** दर्शाती है।)

   नोट : धातु आयन से द्वितीयक संयोजकता से आबंधित आयन समूह **CN** अनुसार अणु के त्रिविम में अवस्थित होते है।

   Ex : $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ प्राथमिक संयोजकता (ON) = +3 ; द्वितीयक संयोजकता (CN) = 6

वर्नर सिद्वांत के दोष : कुछ ही तत्वों में उपसहसंयोजन यौगिक बनाने की प्रवृति का कारण स्पष्ट नही बताया। उपसहसंयोजन यौगिकों में चुंबकत्व, ध्रुवण घूर्णकता तथा आबंधन में दिशात्मक गुणों की व्याख्या करने में असफल

2. **संयोजकता बंध सिद्वांत (VBT)**
   - लाइनस पॉलिंग द्वारा प्रस्तुत यह सिद्वांत संकुलों के चुंबकीय व ज्यामितिय गुणों की व्याख्या करता है।
   - **CMA** अपनी ऑक्सीकरण अवस्था के अनुरूप **e⁻** त्यागकर धनायन बनाता है
   - **CMA** लिगेंडों द्वारा प्रदत **lp** की संख्यानुसार संकरित रिक्त कक्षकें उपलब्ध करवाता है
   - **CMA** के रिक्त संकरित कक्षकों मे लिगेंड अपने **lp** देकर समाक्षीय अतिव्यापन द्वारा (σ) उपसहसंयोजक बंध बना लेते है।
   - प्रबल क्षेत्र लिगेण्ड e^- pairing (युग्मन) जबकि दुर्बल क्षेत्र लिगेण्ड e^- unpairing (अयुग्मन) को प्रेरित करते है।
   - **CMA** के असंकरित कक्षक लिगेंडों के पूर्ण भरे कक्षकों के साथ पश्च बंधन द्वारा π बंध बना लेते है।

CN	संकरण	ज्यामिति	उदाहरण	CN	संकरण	ज्यामिति	उदाहरण
2	sp	रेखीय	$[Ag(NH_3)_2]^+$	5	sp^3d	त्रिकोणीय द्विपिरामिडी	$[Fe(CO)_5]^{2+}$
3	sp^2	समतल त्रिकोणीय	$[HgI_3]$	5	dsp^3	त्रिकोणीय द्विपिरामिडी	$[SbF_5]^{2-}$
4	sp^3	चतुष्फलकीय	$[Ni(CO)_4]$,$[ZnCl_4]^{2-}$	6	sp^3d^2	अष्टफलकीय	$[Cr(NH_3)_6]^{3+}$
4	dsp^2	समतल वर्गाकार	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	6	d^2sp^3	अष्टफलकीय	$[Co(H_2O)_6]^{3+}$

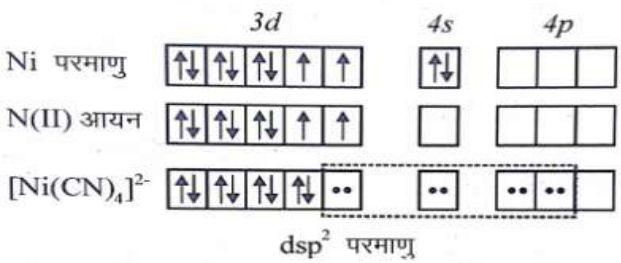
- **संयोजकता बंध सिद्वांत की कमीयॉ या सीमाएँ–**
  1) पूर्वानुमान पर आधारित, चुंबकीय प्रवृति की मात्रात्मक व्याख्या तथा संकुलों में रंगों या उनके स्पेक्ट्रमों का स्पष्टीकरण नही दिया।
  2) WFL & SFL लिगेंडों में तुलनात्मक विभेदन की स्पष्टता तथा संकुलों पर लिगेंड व ज्यामितिय प्रभावों की व्याख्या नही
  3) उपसहसंयोजन यौगिकों के उष्मागतिकीय एवं गतिक स्थायित्व की व्याख्या नही।

उदाहरण : निम्न संकुलों की संरचना, चुंबकत्व तथा संकुल का प्रकार को VBT के आधार पर समझाइयें

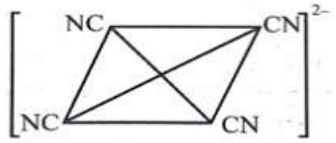
$[NiCl_4]^{2-}$ & $[Ni(CN)_4]^{2-}$; $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ & $[CoF_6]^{3-}$; $[Fe(CN)_6]^{3-}$ & $[Co(H_2O)_6]^{3+}$

(i) $[Ni(CN)_4]^{2-}$ टेट्रासायनो निकलेट (II)

इसमें Ni परमाणु को ऑक्सीकरण अवस्था +2 है। CN के प्रबल लिगैंड क्षेत्र के कारण यह Ni^{+2} के 3d कक्षकों में इलेक्ट्रॉनों का युग्मन कर देता है। अतः Ni^{+2} की dsp^2 संकरित अवस्था के कारण संकुल की ज्यामिति वर्ग समतलीय है।



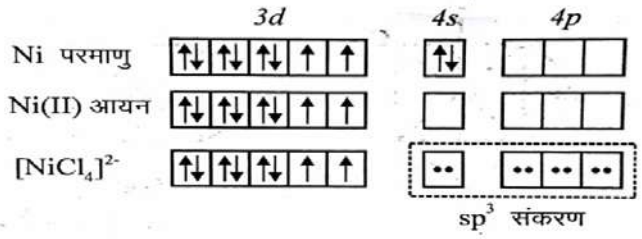
dsp^2 परमाणु



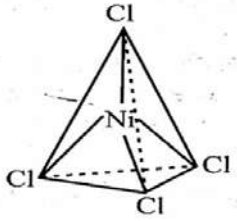
ज्यामिती = वर्गीय; बंध कोण = 90°; प्रकृति–प्रतिचुम्बकीय

(ii) $[Ni\ Cl_4]^{2-}$ टेट्रक्लोरो निकलेट (II)

इसमें Ni परमाणु की ऑक्सीकरण अवस्था +2 है। Cl^- के दुर्बल लिगैंड क्षेत्र के कारण Ni^{+2} के 3d कक्षकों में इलेक्ट्रॉन का युग्मन नहीं हो पाता है। अतः Ni^{+2} की SP^3 संकरित अवस्था के कारण संकुल की ज्यामिती चतुष्फलकीय होती है।



sp^3 संकरण

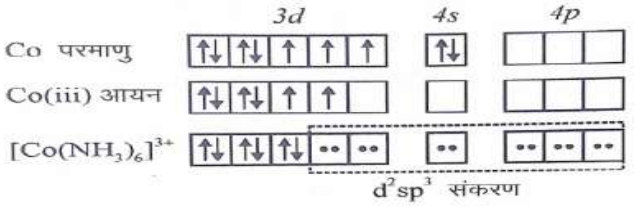


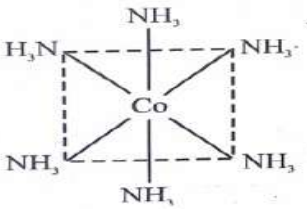
ज्यामिती → चतुष्फलकीय
बंध कोण = 190°28'
प्रकृति – अनुचुम्बकीय

PREPARED & EDITED BY BR JANGID LECTURER [CHEMISTRY] jangid2005@gmail.com 97850-86690

(iii) $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ हेक्साएम्मीन कोबाल्ट (III)

इसमें Co परमाणु की ऑक्सीकरण अवस्था +3 है। NH_3 के प्रबल लिगैंड क्षेत्र के कारण Co^{+3} के 3d कक्षकों में इलेक्ट्रॉनों का युग्मन होता है। अतः Co^{+3} की d^2sp^3 संकरित अवस्था के कारण संकुल की ज्यामिती अष्टफलकीय है।

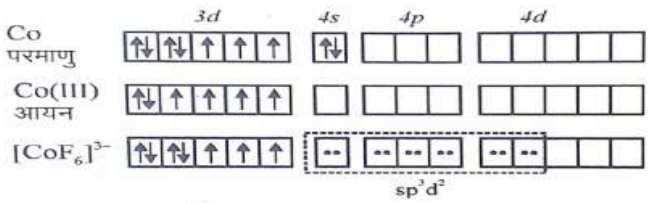


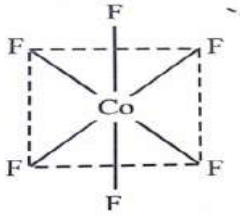


ज्यामिती अष्टफलकीय
प्रकृति – प्रतिचुम्बकीय

(iv) $[CoF_6]^{3-}$ हेक्साफ्लोरो कोबाल्ट (III)

इसमें Co परमाणु की आक्सीकरण अवस्था 3+ है। F^- के दुर्बल लिगैंड क्षैत्र के कारण Co^{+3} के 3d कक्षकों में इलेक्ट्रॉनों का युग्मन नहीं हो पाता हैं। अतः Co^{+3} की sp^3d^2 संकरित अवस्था के कारण संकुल की ज्यामिती अष्टफलकीय है।





ज्यामिती अष्टफलकीय
प्रकृति – अनुचुम्बकीय

---

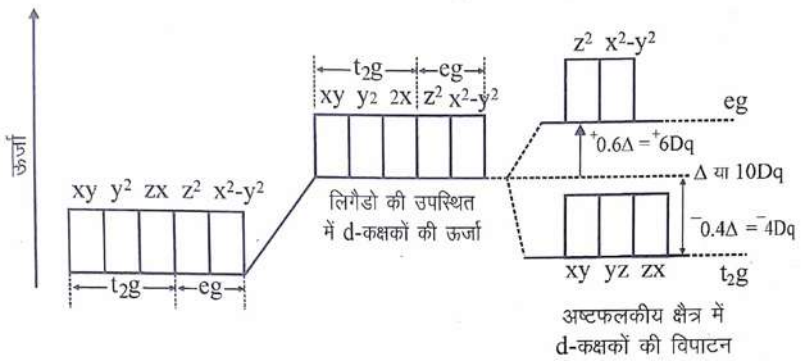
3. क्रिस्टल क्षैत्र सिद्वांत (CFT)

- आयनिक क्रिस्टलों के लिए अनुप्रयुक्त यह सिद्वांत Application on Ionic Crystals भी कहलाता है।
- यह एक स्थिर वैद्युत मॉडल है जो **M तथा L** के मध्य स्थिरवैद्युत अन्योन्न क्रिया द्वारा उत्पन्न आयनिक आबंध दर्शाता है।
- ऋणावेशित लिगेण्ड बिन्दु आवेश एवं उदासीन लिगेण्ड को बिन्दु द्विध्रुव माना गया।
- विलगित **CMA** के संयोजी कोश में समान उर्जा की पॉच d कक्षकें समभ्रंश अवस्था में होती है।
- लिगेंडों के प्रभाव से **CMA** के संयोजी कोश की सममित वृताकार परिधि प्रतिकर्षण द्वारा असममित हो जाती है।
- d कक्षकों की समभ्रंश अवस्था समाप्त हो जाती है तथा क्रिस्टल क्षेत्र की प्रकृति अनुसार इनका विपाटन होता है।
- लिगेंडों के प्रभाव से समभ्रंश d कक्षकों की उर्जा प्रभावित होती है अतः इनका विभाजन दो समुहों (t_2g & eg) में हो जाता है इसे क्रिस्टल क्षैत्र विपाटन कहते है।
- **t_2g** & **eg** d कक्षकों की उर्जा का अंतर क्रिस्टल क्षैत्र विपाटन उर्जा (CFSE)कहलाता है। इसका संकेत [Δ]

❖ अष्टफलकीय संकुलों में क्रिस्टल क्षैत्र विपाटन–

- अष्टफलकीय संकुलों में लिगेंड **CMA** की ओर अक्षों पर निर्दिष्ट होते है।
- केन्द्रीय धातु आयन तथा लिगेण्डों के इले0 के मध्य प्रतिकर्षण उत्पन्न होता है।
- अक्षों पर स्थित दो d कक्षक **eg** व लिगेंडों के मध्य प्रबल प्रतिकर्षण होने से **eg** कक्षकों की उर्जा बढ जाती है।
- अक्षों के मध्य स्थित तीन d कक्षक **t_2g** व लिगेंडों के मध्य दुर्बल प्रतिकर्षण होने से **t_2g** की उर्जा घट जाती है।
- **eg** कक्षकों की उर्जा क्रिस्टल क्षेत्र की औसत उर्जा से बढती है जबकि **t_2g** कक्षकों की उर्जा उसी अनुपात में घटती है।
- **eg & t_2g** का उर्जा अंतर अष्टफलकीय क्रिस्टल क्षैत्र विपाटन उर्जा कहलाती है अतः CFSE $[\Delta_o]$ = **eg - t_2g**

eg की उर्जा में ⅗ Δ_o के बराबर वृद्वि
t_2g की उर्जा में ⅖ Δ_o के बराबर कमी



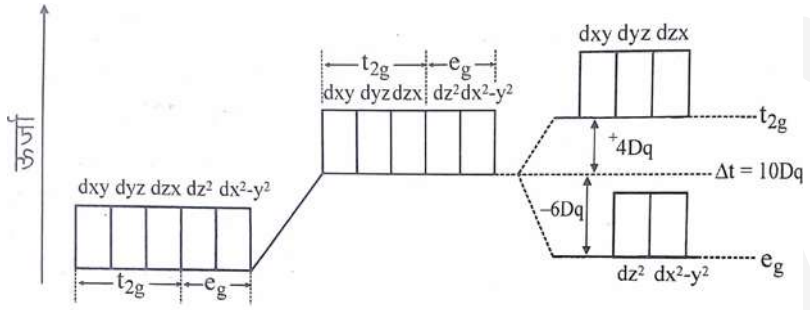
अष्टफलकीय क्रिस्टल क्षैत्र में d कक्षकों का विपाटन उर्जा आरेख

PREPARED & EDITED **BY BR JANGID** LECTURER [CHEMISTRY] ✉ jangid2005@gmail.com ☎ 97850-86690

❖ **चतुष्फलकीय संकुलों में क्रिस्टल क्षैत्र विपाटन–**

- चतुष्फलकीय संकुलों में विपाटन, अष्टफलकीय विपाटन से विपरित तथा न्यून होता है।
- चतुष्फलकीय संकुलों में लिगेंड **CMA** की ओर अक्षों के मध्य से निर्दिष्ट होते है।
- अक्षों के मध्य स्थित तीन d कक्षक t_{2g} व लिगेंडों के मध्य प्रबल प्रतिकर्षण लगने से t_{2g} की उर्जा बढ जाती है।
- अक्षों पर स्थित दो d कक्षक **eg** व लिगेंडों के मध्य दुर्बल प्रतिकर्षण लगने से **eg** की उर्जा घट जाती है।
- t_{2g} **& eg** का उर्जा अंतर चतुष्फलकीय क्रिस्टल क्षैत्र विपाटन उर्जा कहलाती है अतः CFSE $[\Delta_t]$ = t_{2g} **- eg**
- चतुष्फलकीय संकुलों के लिए $\Delta_t < \Delta_o$ $[\Delta_t = 4/9\ \Delta_o] \approx ½$ अतः कक्षकों की विपाटन उर्जा इतनी अधिक नही होती जो इले0 का युग्मन प्रेरित करे इसलिए ऐसे संकुल निम्न प्रचक्रण विन्यास वाले होते है।

नोट : **g** का उपयोग समरूपता केन्द्र युक्त अष्टफलकीय व वर्ग समतलीय संकुलों में ही करते है परंतु चतुष्फलकीय संकुलों में समरूपता केन्द्र अनुपस्थित होने से उर्जा स्तर में **g** का उपयोग नही करते है।



e की उर्जा में ⅗ Δ_t के बराबर वृद्वि
t_2 की उर्जा में ⅗ Δ_t के बराबर कमी

चतुष्फलकीय संकुलों में क्रिस्टल क्षैत्र विपाटन का उर्जा आरेख चित्र

❖ **CFT** के दोष

1) लिगेण्डों को ऋणावेशित बिंदु माना गया, परंतु लिगेण्ड स्पेक्ट्रोरसायन श्रेणी में निम्न स्तर पर होते है
2) लिगेंड व धातु आयन के मध्य आबंधन की सहसंयोजन प्रकृति की स्पष्ट व्याख्या नही

❖ **स्पेक्ट्रोरासायनिक श्रेणी :** लिगेण्डों को उनकी इले0 दाता प्रवृति या क्षेत्र प्रबलता के आरोही क्रम में व्यवस्थित करना।

$I^- < Br^- < SCN^- < Cl^- < S^{2-} < F^- < OH^- < C_2O_4^{2-} < H_2O < NCS^- < EDTA^{4-} < NH_3 < en < CN^- < NO_2 < CO$

❖ **उपसहसंयोजन यौगिकों में रंग :** श्वेत विकिरण का वह भाग जो संकुल द्वारा अवशोषित होता है तो संकुल पूरक रंग प्रकट करता है जो अवशेष तरंगदैर्ध्य द्वारा उत्पन्न होता है। पूरक रंग निम्नानुसार है।

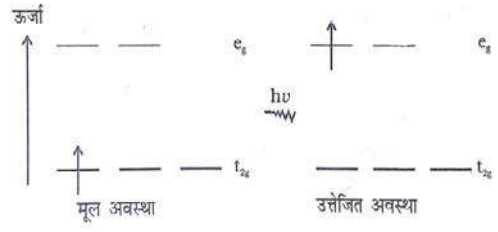
अवशोषित –पूरक : पीला–बैंगनी , नीला हरा–लाल , नीला–पीला नारंगी , पराबैंगनी–हल्का पीला , लाल–नीला , नीला हरा–नील लोहित

d-d संक्रमण एवं संकुलों में रंग की अवधारणा–

- **d-d संक्रण** : अष्टफलकीय संकुलों में दृश्य विकिरण के प्रभाव से निम्न उर्जा की d कक्षक t_{2g}^1 में उपस्थित अयुग्मित e^- दृश्य विकिरण से वांछित उर्जा का अवशोषण कर उच्च उर्जा की d कक्षक **eg** में संक्रमित हो जाता है
- t_{2g} **& eg** के मध्य आंशिक उर्जा अंतर होता है अतः e^- उतेजन या संक्रमण हेतु दृश्य विकिरण ही पर्याप्त होती है ।
- उदा0 : $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ बैंगनी रंग का यौगिक है ।

Ti^{3+} = $[Ar]3d^1,4s^0$ = 1 unpaired e^- → d-d transition = violet colur

कारण दृश्य विकिरण के प्रभाव से विपाटित d कक्षकों के निम्न उर्जा कक्षक t_{2g} से अयुग्मित e^- दृश्य विकिरण से पीले हरे रंग (5000Å) का प्रकाश अवशोषित कर उच्च उर्जा कक्षक **eg** में संक्रमित/उत्तेजित हो जाता है तथा अवशोषित पीले विकिरण का पूरक बैंगनी रंग पारगमित या प्रकट हो जाता है अतः संकुल का रंग बैंगनी दिखाई देता है। $(t_{2g})^1(eg)^0 \rightarrow (t_{2g})^0(eg)^1$



प्रश्न : लिगेंडों की अनुपस्थिति में यौगिक रंगहीन होते है क्यों?

बैंगनी रंग का यौगिक $[Ti(H_2O)_6]Cl_3$ गर्म करने पर रंगहीन हो जाता है। क्योंकि लिगेण्ड अनुपस्थित होते है।

कारण : क्रिस्टल क्षैत्र विपाटन नही होने से d - d संक्रमण भी संभव नही होगा।

उदा0 : $TiCl_4$ रंगहीन जबकि $[Ti(H_2O)_6]Cl_3$ बैंगनी रंग का यौगिक है क्यों।

$[Ti(H_2O)_6]Cl_3$ = Ti^{3+} $[Ar]3d^1,4s^0$ = 1 unpaired e^- → d-d transition = violet colur

$TiCl_4$ = Ti^{4+} $[Ar]3d^0,4s^0$ = no unpaired e^- → no d-d transition = colorless

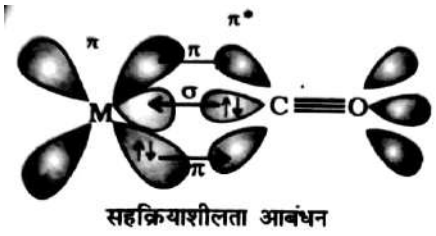
PREPARED & EDITED **BY BR JANGID** LECTURER [CHEMISTRY] ✉ jangid2005@gmail.com ☎ 97850-86690

❖ **संकुलों की चुंबकीय प्रवृति या चुंबकीय आघूर्ण का व्यंजक :** $\mu = \sqrt{n(n+2)}$ **n** = no of **unpaired e⁻** ; unit = **BM**

उपसहसंयोजक यौगिकों के महत्व/अनुप्रयोग –
1. गुणात्मक व मात्रात्मक रासायनिक विश्लेषणों में उदा0 : EDTA , DMG , α-nitroso β-nephthol
2. जल की कठोरता का आंकलन उदा0 : Na_2 EDTA अनुमापन द्वारा
3. धातुओं के निष्कर्षण में उदा0 : Au, Ag तथा धातुओं के परिष्करण में उदा0 : Ni धातु के लिए मॉड प्रक्रम
4. जैव तंत्रों में जैसे : chlorophyl (Mg-complex), Hb in RBC(Fe-complx), vit B-12(cynocobaltamine)
5. औद्योगिक प्रक्रमों में जैसे : एल्कीनों के हाइड्रोजनीकरण में रोडियम संकुल : विल्किन्सन उत्प्रेरक $[(Ph_3P)_3\ RnCl]$
6. वैद्युत लेपन में जैसे : Au & Ag के संकुल $[Ag(CN)_2]^-$ & $[Au(CN)_2]^-$
7. श्वेत श्याम फोटोग्राफी में जैसे : फिल्म स्थायीकारी के रूप में हाइपो संकुल
8. औषध रसायन में : कीलेट चिकित्सा, लेड की विषाक्ता हेतु **[EDTA]**, कैंसर ट्युमर वृद्वि रोकने में **Pt complex (cis-platin)**
9. ब्रिटिश ऐन्टिलुइसाइट (BAL) : As, Hg, Sb, Pb, Cd के विषाक्तन का उपचार करने में उपयोगी

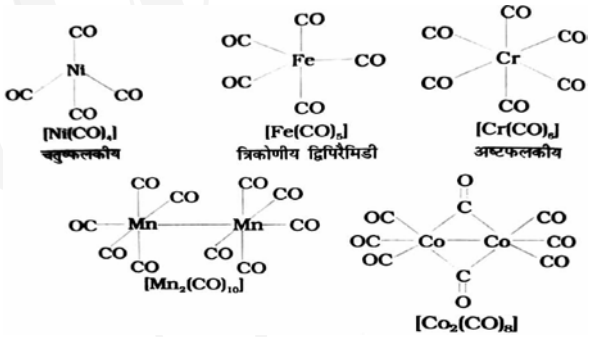
❖ **धातु कार्बोनिल में आबंधन** : कार्बोनिल लिगेण्ड युक्त होमोलेप्टिक संकुल, धातु कार्बोनिल कहलाते है।

- M — C आबंध में सिग्मा व पाई दोनो आबंधों के गुण पाये जाते है।
- M — C सिग्मा आबंध, कार्बन की संकरित कक्षक में उपस्थित इले0 युग्म को धातु की रिक्त कक्षक मे देने से बनता है
- M — C पाई आबंध, धातु के पूर्णपूरित d कक्षकों के इले0 युग्म को CO के रिक्त प्रतिबंधित कक्षक में देने से बनता है।
- धातु व लिगेण्ड के मध्य उत्पन्न इस बंधन अन्योन्न क्रिया को धातु कार्बोनिल आबंध सहक्रियाशीलता कहते है जो धातु तथा कार्बोनिल लिगेण्ड के आबंधन को अधिक स्थायीत्व प्रदान करती है।

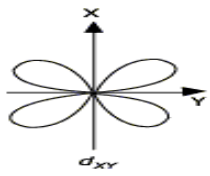
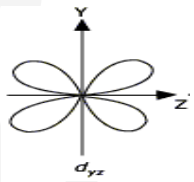
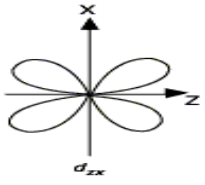
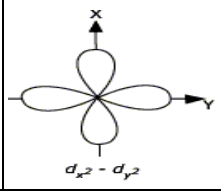
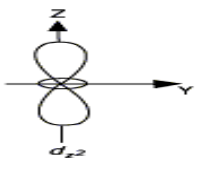


सहक्रियाशीलता आबंधन

चित्र 9.14– कार्बोनिल संकुल में सहक्रियाशीलता आबंधन अन्योन्यक्रिया का उदाहरण।



---

t_{2g} [triply degenerated]			**eg** [doubly degenerated]	
अक्षों के मध्य e⁻ घनत्व			**अक्षों पर e⁻ घनत्व**	
d_{xy}	**d_{yz}**	**d_{xz}**	**$d_{x^2-y^2}$**	**d_{z^2}**
				

युग्मन उर्जा व विपाटन उर्जा के आधार पर लिगेंड व उनकी प्रकृति	
दुर्बल क्षैत्र लिगेंड (weak field ligands / WFL)	**प्रबल क्षैत्र लिगेंड (strong field ligands / SFL)**
▪ दुर्बल e^- दाता प्रवृति अतः d कक्षकों का विपाटन निम्न ▪ उच्च प्रचक्रण संकुल का निर्माण ▪ यदि $\Delta_o < P$ = **e^- unpairing** $I^- < Br^- < SCN^- < Cl^- < S^{2-} < F^- < OH^- < C_2O_4^{2-} < H_2O$	▪ प्रबल e^- दाता प्रवृति अतः d कक्षकों का विपाटन उच्च ▪ निम्न प्रचक्रण संकुल का निर्माण ▪ यदि $\Delta_o > P$ = **e^- pairing** $NCS^- < EDTA^{4-} < NH_3 < en < CN^- < NO_2 < CO$

PREPARED & EDITED **BY BR JANGID** LECTURER [CHEMISTRY] ✉ jangid2005@gmail.com ☎ 97850-86690