अध्याय -9
उपसहसंयोजक यौगिक

16/09/2015

Sc 21 [Ar] $3d^1 4s^2$
Ti 22 [Ar] $3d^2 4s^2$
V 23 [Ar] $3d^3 4s^2$
Cr 24 [Ar] $3d^5 4s^1$
Mn 25 [Ar] $3d^5 4s^2$
Fe 26 [Ar] $3d^6 4s^2$
Co 27 [Ar] $3d^7 4s^2$
Ni 28 [Ar] $3d^8 4s^2$
Cu 29 [Ar] $3d^{10} 4s^1$
Zn 30 [Ar] $3d^{10} 4s^2$

यौगात्मक यौगिक :-

दो या दो से अधिक यौगिकों की स्टाइकीयोमितीय मात्रा के आपस में जुड़ने से यौगात्मक यौगिक का निर्माण होता है। यह दो प्रकार के होते हैं -

(i) द्विक लवण (ii) उपसहसंयोजी यौगिक

(i) द्विक लवण :-

ऐसे यौगात्मक लवण जो ठोस अवस्था में स्थाई होते हैं परन्तु जल में घोलने पर अवयवी आयनों में विभक्त हो जाते हैं द्विक लवण कहलाते हैं।

→ द्विक लवण के जलीय विलयन में सभी आयनों का परिक्षण किया जा सकता है द्विक लवण विलयन अपनी पहचान खो देते हैं। जैसे पोटाश ऐलम (फिटकरी $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$), $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ (मोहर लवण), $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (कार्नेलाइट)।

(ii) संकुल यौगिक या जटिल लवण या उपसहसंयोजीयौगिक :-

ये यौगात्मक यौगिक जो ठोस तथा जलीय विलयन दोनों में स्थाई होते हैं अर्थात्

विलयन में अपनी पहचान बनाये रखते हैं संकुल यौगिक कहलाते हैं इनके जलीय यौगिकों में अवयवी यौगिकों की पहचान समाप्त हो जाती है इन यौगिकों को जल में घोलने पर यह अपनी अवयवी यौगिकों के आयनों में पूर्ण रूप से विभक्त नहीं होते हैं।

Eg -

$$CuSO_4 + 4NH_3 \longrightarrow \left[Cu(NH_3)_4\right]^{+2} + SO_4^{-2}$$

टेट्रा ऐमीन कॉपर (II) आयन

उपयुक्त विलयन में Cu^{+2} का परीक्षण किया जा सकता है और न ही NH_3 का।

उपसहसंयोजक यौगिक निम्न प्रकार के होते हैं।

धनात्मक संकुल → $\left[Co(NH_3)_6\right]^{+3}$, $\left[Cu(NH_3)_4\right]^{+2}$

ऋणात्मक संकुल → $\left[Fe(CN)_6\right]^{-4}$, $\left[Ni(CN)_4\right]^{-2}$

उपासीन संकुल → $\left[Ni(CO)_4\right]$, $\left[Fe(CO)_5\right]$

$x + 4(0) = 4$

$x = 0$

उपसहसंयोजी यौगिकों में प्रयुक्त शब्द :-

① संकुल आयन या उपसंह संयोजक आयन - संकुलन यौगिक का वह आयन जो विलयन में परिक्षण नहीं देते हैं

Eg :- $\left[Fe(CN)_6\right]^{-4}$ विलयन में Fe^{+2} तथा CN^- किसी का भी परिक्षण नहीं देता है

② केन्द्रीय धातु परमाणु या आयन :-

संकुलन यौगिक या आयन में उप० वह परमाणु या आयन जो सामान्य संयोजकता नियमों के विरुद्ध अनेक अणु या आयनों से बंध बनाता है केन्द्रीय धातु परमाणु या केन्द्रीय धातु आयन कहलाता है।

Eg :- $[Fe(CN)_6]^{-4}$ में Fe^{+2} में 6 CN^- आयनों से बंध बनता है अतः Fe^{+2} इसमें केन्द्रीय धातु आयन है।

③ लिगेण्ड :-

वे परमाणु, अणु या आयन जो संकुल यौगिक में केन्द्रिय धातु परमाणु या आयन को e⁻ युग्म प्रदान करके उपसहसंयोजक बंध से बंधित हो तो उसे लिगेण्ड कहा जाता है।

→ लिगेण्ड सामान्यतया NH_3, H_2O के समान ध्रुविय अणु होते हैं या Cl^-, OH^-, CN^- आदि जैसे ऋणायन होते हैं इनमें कम से कम एक लॉन पेयर हो सकता है यह केन्द्रीय धातु परमाणु या आयन से उपसहसंयोजक बंध द्वारा जुड़े होते हैं।

→ लिगेण्ड के प्रकार (दाता परमाणु की संख्या के आधार पर) :-

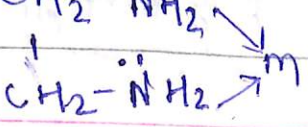
(i) एकदंतुक लिगेण्ड :-

जब लिगेण्ड में केवल एक दाता परमाणु हो तथा यह आयन केन्द्रीय धातु आयन से एक उपसंहसयोजक बन्ध बनाता है। जैसे- NH_3, H_2O, Cl^-, OH^-, Br^-, H^-।

(ii) द्विदंतुक लिगेण्ड :-

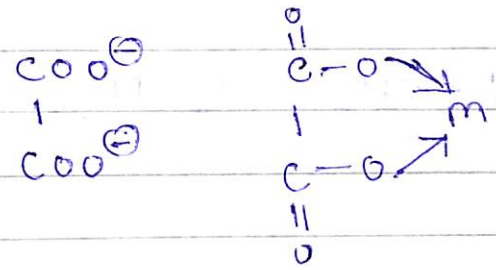
यदि लिगेण्ड में दो दाता परमाणु हो तथा यह केन्द्रीय धातु आयन से दो उपसंहसयोजक बन्ध बनाता है।

Eg :- en (एथीलीन डाई एमीन)

$H_2N - CH_2 - CH_2 - NH_2$ या 

ग्लाइसीनेटो $H_2\ddot{N}-CH_2-COO^{\ominus}$

ऑक्सीलेटो



(iii) त्रिदंतुलिगेण्ड :-

वे लिगेण्ड जिनमें तीन दाता परमाणु होते हैं।

Eg: डाई एथिलीन ट्राई ऐमीन

$$H_2\ddot{N}-CH_2-CH_2-\ddot{N}H-CH_2-CH_2-\ddot{N}H_2$$

(iv) चतुर्थ दंतुक लिगेण्ड :-

वे लिगेण्ड जिनमें दाता परमाणु की संख्या चार हो।

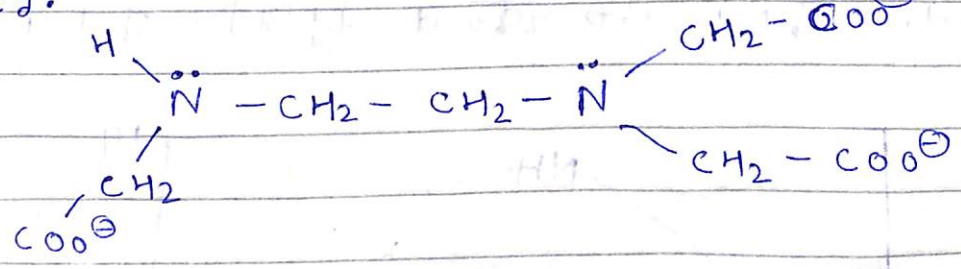
Ex:- ट्राई एथिलीन टेट्रा ऐमीन

$$H_2\ddot{N}-CH_2-CH_2-\ddot{N}H-CH_2-CH_2-\ddot{N}H-CH_2-CH_2-\ddot{N}H_2$$

(v) पंचम दंतुक लिगेण्ड :-

वे लिगेण्ड जिसमें दाता परमाणु की संख्या पांच होगी।

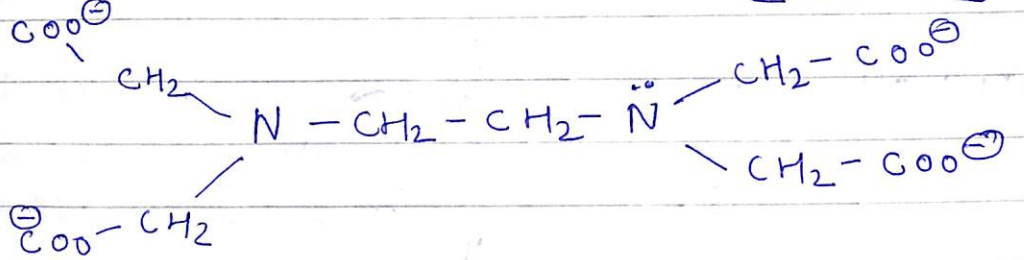
Eg:- एथिलीन डाई ऐमीन ट्राई ऐसीटेटो $(EDTA)^{-3}$



(vi) षट दंतुक लिगेण्ड :-

वे लिगेण्ड जिसमें दाता परमाणु की संख्या छः होती है।

Eg:- एथिलीन डाई ऐमीन टेट्रा एसीटेटो $[EDTA]^{-4}$



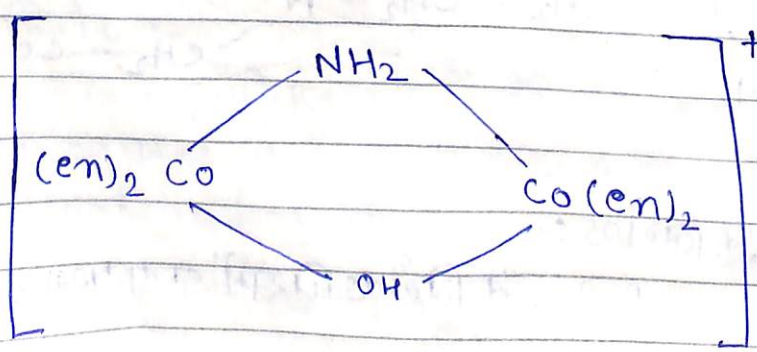
उभय दन्तुक लिगेण्ड:-

वे लिगेण्ड जिनमें दो दाता परमाणु उपस्थित हो लेकिन एक समय में केवल एक ही दाता परमाणु धातु के साथ बन्ध बनाता हो तो उसे उभय दन्तुक लिगेण्ड कहा जाता है।

$CN^{\ominus}$	$M \leftarrow CN$	$M \leftarrow NC$
	सायनो	आइसो सायनो
$NO_2^{\ominus}$	$M \leftarrow NO_2$	$M \leftarrow O-N=O$
	नाइट्रो	नाइट्रिटो (O)
$SCN^{\ominus}$	$M \leftarrow SCN$	$M \leftarrow NCS$
	थायो सायनेटो	आइसो थायो सायनेटो

सेतु लिगेण्ड (Bridging Ligand):-

वे लिगेण्ड जो एक से अधिक धातु आयनों को साथ-2 बांधे रखता है उसे सेतु लिगेण्ड कहा जाता है। जैसे - $-OH^{\ominus}$, $Cl^{\ominus}$, $NH_2^{\ominus}$ एक दंतुक व सेतु लिगेण्ड दोनो का कार्य करते है।



सममित व असममित लिगेण्ड :-

ऐसे बहुदंतुक लिगेण्ड जिसमें सभी उपसंहसंयोजी समूह समान होते हैं सममित लिगेण्ड कहलाते हैं।
Eg :- एथिलीन डाई एमीन [EN], ऑक्सेलेटो।
ऐसे बहुदंतुक लिगेण्ड जिनमें उपसंहसंयोजी समूह भिन्न होते हैं उसे असममित लिगेण्ड कहा जाता है।
Eg :- ग्लाइसीनेटो, $[EDTA]^{-4}$

Imp. समन्वय संख्या या उपसहसंयोजन संख्या :-

केन्द्रीय धातु परमाणु या आयन तथा लिगेण्ड के मध्य बने उपसंह संयोजक बंधो की संख्या को धातु परमाणु या धातु आयन की समन्वय संख्या कहते हैं।

संकुलयौगिक	लिगेण्ड की संख्या	उपसंहसंयोजन संख्या
$K_4[Fe(CN)_6]$	6	6
$[Co(NH_3)_6]^{+3}$	6	6
$[NiCl_4]^{-2}$	4	4
$Na[Ag(CN)_2]$	2	2
$Na_3[Al(C_2O_4)_3]$	3	6
$[Cr(en)_3]Cl_3$	3	6
$Na_2[Ni(EDTA)]$	1	6

समन्वय मण्डल :-

केन्द्रीय धातु परमाणु या धातु आयन तथा इससे जुड़े सभी लिगेण्ड शुरू कोष्टक [ ] में लिखे जाते हैं तो इसे समन्वय मण्डल कहा जाता है जटिल यौगिक के केवल वही आयन जल में आयनित होकर दूसरे होते हैं जो समन्वय मण्डल के बाहर होते हैं।

$K_4[Fe(CN)_6] \longrightarrow 4K^{\oplus} + [Fe(CN)_6]^{-4}$

$[Co(NH_3)_6]Cl_3 \longrightarrow [Co(NH_3)_6]^{+3} + 3Cl^{\ominus}$

होमो लैप्टिक व हेट्रोलैप्टिक संकुल :-

होमो लैप्टिक संकुल :-

वे संकुल जिसमें धातु परमाणु केवल एक प्रकार के दाता समूह (लिगेण्ड) से जुड़ा रहता है होमो लैप्टिक संकुल कहलाता है।

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

हेट्रोलैप्टिक संकुल :-

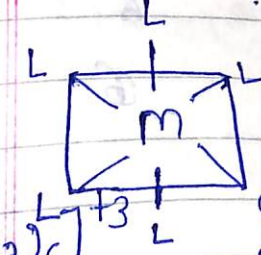
वे संकुल जिसमें धातु परमाणु दो से अधिक प्रकार के दाता परमाणु या समूह से जुड़ा रहता है उसे हेट्रोलैप्टिक संकुल कहते है।

Eg :- $[Co(NH_3)_4Cl_2]^{\oplus}$

समन्वय बहुफलक :-

केन्द्रीय धातु परमाणु या आयन से सीधे जुड़े लिगेण्ड परमाणु की त्रिक स्थान व्यवस्था को समन्वय बहुफलक कहते है। इसमें अष्टफलकीय, वर्ग समतलीय, चतुष्फलकीय मुख्य है।

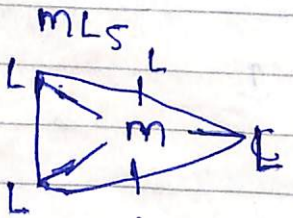
mL_6



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

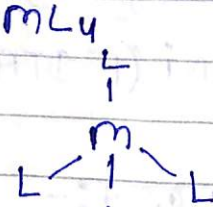
अष्टफलकीय

mL_5



त्रिकोणीय द्विपिरेमिड

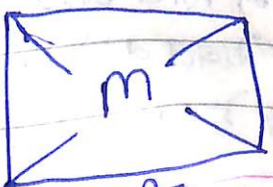
mL_4



चतुष्फलकीय (sp^3)

$[Ni(CO)_4]$

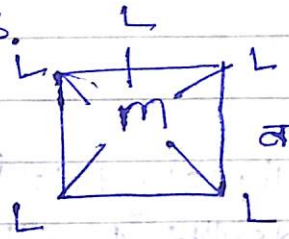
mL_4



वर्ग समतलीय (dsp^2)

$[PtCl_4]^{-2}$

ML_5



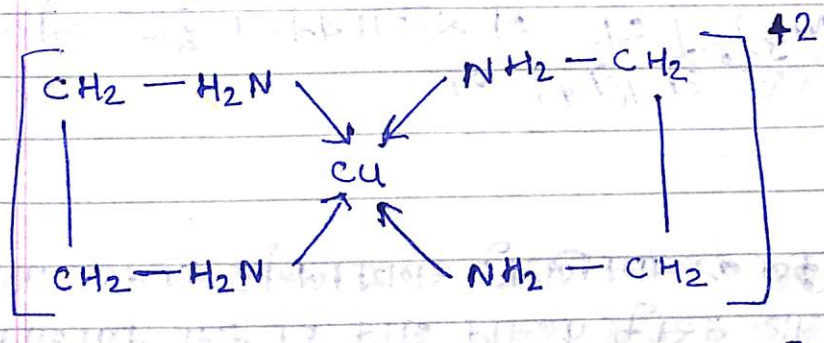
वर्ग पिरेमिडिय

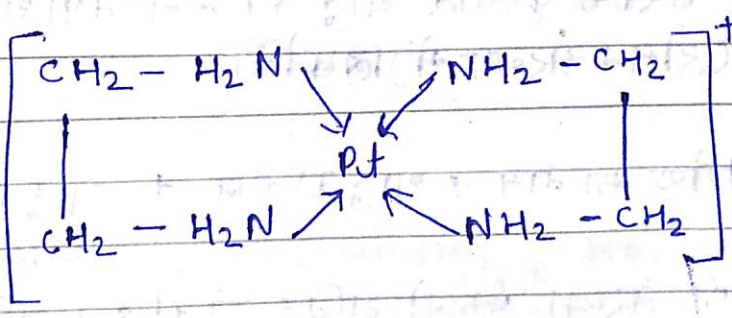
Imp.

किलेट वलय :-

जब बहु दंतुक धातु परमाणु या आयन से दो दाता स्थलों से उपसह संयोजक बंधो से बंधित होता है तो एक वलय शृंखला प्राप्त होती है। इस वलय को किलेट वलय और बहु दंतुक लिगेण्ड को किलेटीकारक (किलेशन) लिगेण्ड कहते हैं।

Eg :- Cu (II) एवं Pt (II) आयनों के एथीलीन डाई ऐमीन द्वारा बने धातु किलेट





किरेट लिगेण्ड के मुख्य अभिलक्षण :-

किरेट लिगेण्ड एक दंतुक लिगेण्ड तुलना में अधिक स्थाई संकुल बनाते हैं इसे किलेशन प्रभाव कहते हैं। किलेट लिगेण्ड जिनमें द्विबंध नहीं होता है (जैसे - एथीलीन डाई ऐमीन) वे पांच सदस्यी वलय बनाते हैं।

Imp.

उपसहसंयोजक यौगिकों का नामकरण :-

नियम - I :-

साधारण लवणों के समान ही उपसहसंयोजक यौगिकों के नाम में भी धनायन का नाम पहले ऋणायन का नाम बाद में लिखा जाता तथा इन दोनों के मध्य थोड़ा रिक्त स्थान छोड़ते हैं।

(ii) सरल धनायन अथवा सरल ऋणायन का नाम लिखते समय कभी भी इसकी संख्या का उल्लेख नहीं किया जाता है तथा संकुल आयन का नाम एक शब्द में लिखा जाता है।

जैसे - $K_4[Fe(CN)_6]$ पोटैशियम हैक्सासायनो फेरेट (II) में धनायन को छोड़ा पोटैशियम को न लिखकर केवल पोटैशियम लिखते हैं तथा संकुल को एक शब्द के रूप में लिखा जाता है।

इसी प्रकार $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ में ऋणायन को ट्राई क्लोराइड न लिखकर केवल क्लोराइड ही लिखते हैं।

नियम - III :-

संकुल का नाम लिखते समय लिगेण्ड का नाम पहले अंग्रेजी वर्णमाला के क्रमानुसार उसके पश्चात् धातु का नाम तथा धातु की ऑक्सीकरण अवस्था (रोमन संख्या में) लिखते हैं।

लिगेण्ड की संख्या + लिगेण्ड का नाम + धातु का नाम + धातु की ऑक्सीकरण अवस्था ( )

(iv) संकुल के किसी लिगेण्ड की संख्या एक से अधिक हो तो उसे डाई, ट्राई, टेट्रा आदि उपसर्ग से प्रदर्शित करते हैं। लेकिन यदि लिगेण्ड के स्वयं के नाम में डाई, ट्राई, टेट्रा आदि हो तो उनकी संख्या को व्यक्त करने के लिए बिस, ट्रिस, टेट्रा किस आदि शब्द काम में लेते हैं। ऐसी स्थिति में लिगेण्ड का नाम कोष्टक में लिखा जाता है।

$(en)_2$ → बिस (एथीलीन डाई ऐमीन)

$(en)_3$ → ट्रिस (एथीलीन डाई ऐमीन)

$(C_6H_6)_2$ → बिस (बेन्जीन)

$(C_5H_5)_2$ → बिस (साइक्लोपेन्टा डाई ईनिल

लिगेण्ड का नामकरण :-

(i) ऋणात्मक लिगेण्ड के नाम के अन्त में 'ओ' शब्द जोड़ा जाता है।

$CN^{\ominus}$ → सायनो
$OH^{\ominus}$ → हाइड्रोक्सो
NH_2^- → एमीडो
NH^{-2} → इमीडो
Cl^- → क्लोरिडो (क्लोरो)
NO_2^- → नाइट्रो

(ii) उदासीन लिगेण्ड के नाम में कोई परिवर्तन नहीं होता है उनके नाम साधारण रूप में लिखे जाते हैं।

Eg :- en → एथीलीन डाई ऐमीन
C_6H_6 → बेन्जीन

(iii) लेकिन कुछ उदासीन लिगेण्ड हेतु विशेष नाम प्रयुक्त किए जाते हैं।

Eg :- H_2O → ऐक्वा, NH_3 → ऐमीन, CO → कार्बोनिल
CS → थायो कार्बोनिल, NO → नाइट्रोसिल

(iv) धनात्मक लिगेण्ड के नाम के अन्त में 'ईयम' शब्द जोड़ा जाता है।

Eg :- $NO^{\oplus}$ → नाइट्रोसोनियम, $NO_2^{\oplus}$ → नाइट्रोनियम
$NH_2-\overset{\oplus}{N}H_3$ → हाइड्रेजीनियम

(v) कार्बनिक लिगेण्ड के नाम उनके साधारण रूप में ही लिखे जाते हैं।

CH_3 → मेथिल, C_6H_5 → फेनिल, C_6H_5N → पिरीडिन
PPh_3 या $P(C_6H_5)_3$ → ट्राई फेनिल फॉस्फीन

ऋणात्मक लिगेण्ड → ओ
धनात्मक लिगेण्ड → ईयम
उदासीन लिगेण्ड → कुछ भी नहीं

एक दन्तुक ऋणायनिक लिगेण्ड :-

$CN^{\ominus}$ → सायनो
$NC^{\ominus}$ → आयसो सायनो
$SCN^{\ominus}$ → थायो सायनेटो
$NCS^{\ominus}$ → आइसो थायो सायनेटो
$Cl^{\ominus}$ → क्लोरिडो
$F^{\ominus}$ → फ्लोरिडो
H^{-} → हाइड्राइडो
$NO_2^{\ominus}$ → नाइट्रो
$NO_2^{\ominus}$ → नाइट्राइटो
$NO_3^{\ominus}$ → एमिडो
$NH_2^{\ominus}$ → इमिडो
NH^{-2} → ऐसीटेटो
$CH_3COO^{\ominus}$ → आक्सो
O^{-2} → परआक्सो
O_2^{-2} → सल्फिडो
S^{-2} → सल्फीटो
SO_3^{-2} → सल्फेटो
SO_4^{-2} → कार्बोनेटो
CO_3^{-2} → थायोसल्फेटो
$S_2O_3^{-2}$

एक दन्तुक उदासीन लिगेण्ड :-

NH_3 → ऐमीन
H_2O → ऐक्वा
CO → कार्बोनिल
CS → थायोकार्बोनिल
PH_3 → फास्फीन
PPH_3 → ट्राई फैनिल फास्फीन
NO → नाइट्रोसिल

एक दन्तुक धनात्मक लिगेण्ड :-

$NH_2-NH_3^{\oplus}$ → हाइड्रेजिनियम
$NO^{\oplus}$ → नाइट्रोसोनियम
$NO_2^{\oplus}$ → नाइट्रोनियम

द्विदन्तुक लिगेण्ड :-

en → एथीलीन डाई ऐमीन (उदासीन लिगेण्ड)

$\begin{matrix} COO^{\ominus} \\ | \\ COO^{\ominus} \end{matrix}$ या $C_2O_4^{-2}$ ऑक्सेलेटो (ऋणात्मक)

$NH_2-CH_2-COO^{\ominus}$ ग्लाइसीनेटो (ऋणात्मक)

षट दन्तुक :-

$[EDTA]^{-4}$ → एथिलीन डाई ऐमीन टेट्रा ऐसीटेटो

① $K_4[Fe(CN)_6]$

पोटैशियम हैक्सासायनो फेरेट (II)

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

$x + 6(-1) = -4$

$x - 6 = -4$

$\boxed{x = +2}$

② $[Co(NH_3)_6]^{+3}$

हैक्सा ऐमीनकोबाल्ट (III) आयन

$x + 6(0) = +3$

$x = +3$

③ $[Co(NH_3)_6]Cl_3$

हैक्सा ऐमीन कोबाल्ट (III) क्लोराइड

④ $[NiCl_4]^{-2}$

टेट्राक्लोरिडो निक्लेट (II) आयन

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

$x - 4 = -2$

$x = +2$

⑤ $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$

पोटैशियम ट्राईऑक्सेलेटो फेरेट (III)

⑥ $[Fe(C_2O_4)_3]^{-3}$

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

$x - 6 = -3$

$x = -3 + 6$

$x = +3$

⑦ $Na_2[SiF_6]$

सोडियम हैक्साफ्लोरोसिलिकेट (IV)

⑧ $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$

हैक्सा ऐक्वा क्रोमियम

⑨ $K[PtCl_3(NH_3)]$ पोटैशियम ऐमीन ट्राईक्लोरिडो प्लेटिनेट (II)

⑩ $Li[AlH_4]$ या $LiAlH_4$

लीथियम टेट्राहाइड्राइड एल्यूमीनेट (III)

⑪ $K[PtCl_3(NH_3)]$

पोटैशियम ऐमीन ट्राईक्लोरिडो प्लेटिनेट (II)

(12) $[Zn(SCN)_4]^{-2}$ → टेट्रा थायोसायनेटोजिंकेट (II) आयन

(13) $K_2[OSCl_5N]$ → पोटैशियम पेन्टा क्लोरिडो नाइट्रिडोओस्मेट (VI)

N → नाइट्रिडो (N^{-3})

$x + 5(-1) + 1(-3) = -2$

$x = +6$

(14) $K_2[HgI_4]$ → पोटैशियम टेट्राआयोडो मर्क्यूरेट (II)

(15) $K[BF_4]$ → पोटैशियम टेट्राफ्लोरो बोरेट (III)

(16) $Na_2[CrOF_4]$ → सोडियम टेट्राफ्लोरिडोऑक्सोक्रोमेट (IV)

(17) $Cu_2[Fe(CN)_4]$ → कॉपर टेट्रासायनोफेरेट (II)

(18) $[Cr(en)_3]Cl_3$ → ट्रिस (एथिलिन डाई अमिन) क्रोमियम (III) क्लोराइड

$x + 3(0) = +3$

$x = +3$

(19) $[Cr(C_6H_6)_2]$ बिस (बेन्जीन) क्रोमियम (0) आयन

$x + 2(0) = 0$

$x = 0$

(20) $K_2[Zn(OH)_4]$ पोटैशियम टेट्राहाइड्रोक्सोजिंकेट (II)

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

$x - 4 = -2$

$x = -2 + 4$

$x = +2$

(21) $[Cr(NH_3)_3(H_2O)_3]Cl_3$ ट्राई ऐमीन ट्राई ऐक्वा क्रोमियम (III) क्लोराइड

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

$x = +3$

(III) (22) $K_2[PdCl_4]$ → पोटैशियम टेट्राक्लोरिडो पैलेडेट (II)

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

$x - 4 = -2$

$x = -2 + 4$

$x = +2$

(23) $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ → पेन्टाएमीनक्लोरिडो कोबाल्ट (III)

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

$x + 0 - 1 = +2$

$x = +3$

Imp. (24) $Hg[Co(SCN)_4]$ → मर्करी टेट्राथायोसायनेटोकोबाल्टेट (II)

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

$x - 4 = -1$

$x = -1 + 4$

$x = +3$

(25) $[CoCl_2(en)_2]Cl$

डाईक्लोरिडो बिस (एथीलीनडाई ऐमीन) कोबाल्ट (I) क्लोरीन

Imp. (26) $[Ni(CO)_4]$

टेट्राकार्बोनिलनिकल (0) आयन

(27) $[NiCl_4]^{-2}$ → टेट्राक्लोरिडोनिकलेट (II) आयन

(28) $[Co(NH_3)_4(H_2O)Cl]Cl_2$ → टेट्राएमीनएक्वाक्लोरिडो कोबाल्ट (III) आयन

(29) $[NiCl_2(PPh_3)_2]$ → बिस (ट्राईफेनिल फास्फीन) डाईक्लोरिडो निकल (II) आयन

Imp. (30) $Fe_4[Fe(CN)_6]$ → आयरन (III) हेक्सासायनोफेरेट (II)

या

फेरिक हेक्सासायनोफेरेट (II)

(31) $[Mn_2(CO)_{12}]$ → डेका कार्बोनिल डाई मैंगनीज (0) आयन

या

डुडे कार्बोनिल डाई मैंगनीज (0) आयन

उपसंयोजी :
उपसंयोजक यौगिकों में
बंधन सिद्धान्त :-

वर्तमान उपसहसंयोजी यौगिकों में केन्द्रीय धातु परमाणु दो प्रकार की संयोजकता प्रदर्शित करते हैं जिन्हें प्राथमिक व द्वितीयक संयोजकता कहा जाता है।

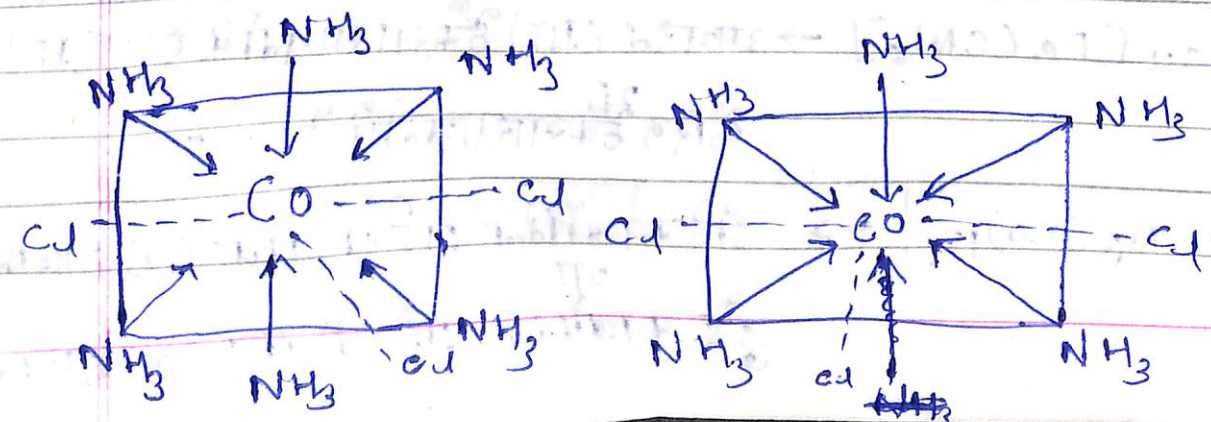
Eg :- $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ ← प्राथमिक संयोजकता
↓ द्वितीयक संयोजकता

प्राथमिक व द्वितीयक संयोजकता में अन्तर :-

	प्राथमिक	द्वितीयक
1.	यह अदिशात्मक होती है।	यह दिशात्मक होती है।
2.	यह आयनिक होती है।	यह अनआयनिक होती है।
3.	यह ऋणात्मक आयनों से संतुष्ट होती है।	यह ऋणात्मक या उदासीन आयनों से संतुष्ट होती है।
4.	इसे डॉटेड रेखा द्वारा प्रदर्शित किया जाता है।	इसे मोटी रेखा द्वारा प्रदर्शित करते हैं।
5.	इसे ऑक्सीकरण संख्या कहते हैं।	इसे उपसंहसंयोजन संख्या कहते हैं।

$$CoCl_3 + 6NH_3 \longrightarrow [Co(NH_3)_6]Cl_3$$

$$CoCl_3 + 5NH_3 \longrightarrow [Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$$



संकर	आयनन प्रकृति	आयनों की संख्या	Cl^- आयनों की संख्या	चालकता
$COCl_3 \cdot 6NH_3$	$[Co(NH_3)_6]Cl_3 \rightarrow [Co(NH_3)_6]^{+3} + 3Cl^-$	4	3	
$COCl_3 \cdot 5NH_3$	$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2 \rightarrow [Co(NH_3)_5Cl]^{+2} + 2Cl^-$	3	2	
$COCl_3 \cdot 4NH_3$	$[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl \rightarrow [Co(NH_3)_4Cl_2]^{+} + Cl^-$	2	1	
$COCl_3 \cdot 3NH_3$	$[Co(NH_3)_3Cl_3] \rightarrow$ आयनन नहीं होगा	Zero	Zero	

Note - संकुल बनाते समय उदासीन लिगेण्ड को उपसंहसंयोजक समन्वय मण्डल में प्रवेश कराएंगे। (6 लिगेण्ड) तथा बचे हुए ऋणात्मक लिगेण्ड को संकुल से बाहर रखा जाएगा।

VBT (संयोजकता बंध सिद्धान्त) :-

यह सिद्धान्त मुख्य रूप से उपसंहसंयोजक यौगिक की ज्यामिति (आकृति) तथा चुम्बकीय गुणों की व्याख्या करता है इस सिद्धान्त के मुख्य बिन्दु निम्नलिखित हैं -

(i) केन्द्रीय धातु परमाणु अपनी ऑक्सीकरण संख्या के अनुसार इलेक्ट्रॉन त्यागकर धनायन बनाता है।

(ii) केन्द्रीय धातु परमाणु लिगेण्ड के साथ बंध बनाने के लिए कई रिक्त कक्षक उपलब्ध करता है इन रिक्त कक्षकों की संख्या केन्द्रीय धातु परमाणु की उपसंहसंयोजकता संख्या के बराबर होती है।

(iii) यह रिक्त कक्षक संकरण का निर्माण करते हैं जिनमें लिगेण्ड अपना इलेक्ट्रॉन युग्म दान कर उपसंह संयोजक बंध बनाता है इस प्रकार केन्द्रीय धातु के संकरित कक्षक व लिगेण्ड मिलकर संकुल अणु या आयन को निश्चित ज्यामिति प्रदान करते हैं।

संकरण संख्या	संकरण	ज्यामिति
2	sp	रेखीय
3	sp^2	समतल त्रिकोणीय
4	sp^3	चतुष्फलकीय
4	dsp^2	वर्गसमतलीय
5	sp^3d	त्रिकोणीय द्विपिरैमिडीय
6	sp^2d^2	अष्टफलकीय (उच्च चक्रण)
6	d^2sp^3	अष्टफलकीय (निम्न चक्रण)

(iv) संकरण में जब धातु के आन्तरिक $(n-1)d$ कक्षक भाग लेते हैं तो इसे आंतरिक कक्षक संकुल (अन्त: कक्षक संकुल) या निम्न चक्रण संकुल कहते हैं यह तब क्रिया प्रबल लिगेण्ड जैसे - NH_3, NO_2^-, CN^-, व CO आदि के प्रभाव में होती है।
जब संकरण में धातु के बाहरी d कक्षक भाग लेते हैं तो इसे बाह्य कक्षक संकुल या उच्च संकुल कहते हैं यह क्रिया दुर्बल लिगेण्ड के प्रभाव में होती है।

(v) यदि संकुल में अयुग्मित इलेक्ट्रॉन उपस्थित हो तो उसे अनुचुम्बकीय प्रवृत्ति कहते हैं जबकि संकुल में सभी युग्मित इलेक्ट्रॉन उपस्थित हो तो उसे प्रतिचुम्बकीय प्रवृत्ति कहते हैं।

(vi) इस सिद्धान्त के आधार पर संकुल के चुम्बकीय गुणों की व्याख्या की जा सकती है।

Mn^{+2}

$Mn = 25$

$[Ar]\, 3d^5\, 4s^2$

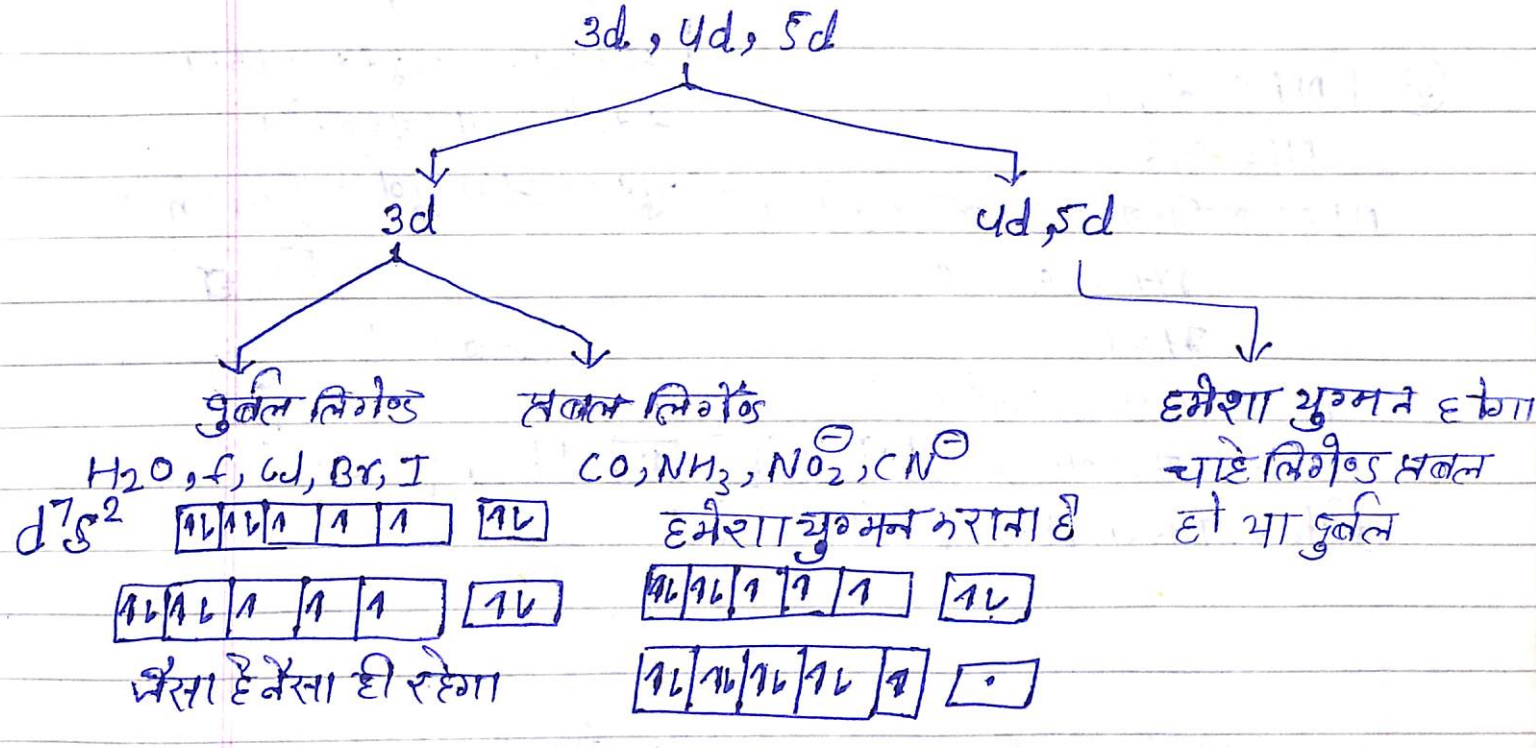
$Mn^{+2} = [3d^5]$

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

$\sqrt{35} = 5.7$ B.M.

चुम्बकीय आघूर्ण $= \sqrt{n(n+2)}$

↳ प्रथमरण सूत्र



Ex:-

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

$Ni \rightarrow 8$

Ni का e⁻ विन्यास $[Ar]3d^8 4s^2$

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

$x - 4 = -2$

$x = +2$

$Ni^{+2} \rightarrow [Ar]3d^8$

सामान्य अवस्था में = ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑ | | | |

उत्तेजित अवस्था में = ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ | | | |

dsp^2 संकरण

संकरण dsp^2

आकृति = वर्गसमतलीय

प्रकृति = प्रतिचुम्बकीय

चुम्बकीय आघूर्ण = $\sqrt{n(n+2)}$

$\mu = \sqrt{0(0+2)}$

$= 0$ BM

② $[Ni(CO)_4]$

Ni = 2, 8

Ni का e⁻ विन्यास $[Ar]\ 3d^8, 4s^2$

$x + 4(0) = 0$

$x = 0$

$Ni \rightarrow [Ar]\ 3d^8\ 4s^2$

सामान्य अवस्था → ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑ | ↑↓ | | |

उत्तेजित अवस्था में → ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ | | | |

↓

sp^3 संकरण

संकरण – sp^3

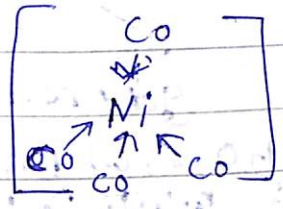
आकृति – चतुष्फलकीय

प्रकृति – प्रतिचुम्बकीय

चुम्बकीय आघूर्ण = $\sqrt{n(n+2)}$

$\sqrt{0(0+2)}$

zero



③ $[CoF_6]^{-3}$

$[Ar]\ 3d^7\ 4s^2$

$Co^{+3}\ [Ar]\ 3d^6$

सामान्य अवस्था ↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑ | | |

उत्तेजित अवस्था ↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑ | | |

sp^3d^2

संकरण = sp^3d^2

संकुल = उच्च चक्रण संकुल या बाह्य कक्षक संकुल

प्रकृति = अनुचुम्बकीय

चुम्बकीय आघूर्ण

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

$\sqrt{4(4+2)}$

$\sqrt{24}$

4.79 B.M

④ $[Cu(NH_3)_4]^{+2}$

$Cu = [Ar]\ 3d^{10}\ 4s^1$

$x + 4(0) = +2$

$Cu^{+2} = [Ar]\ 3d^9$

सामान्य अवस्था – ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ | | |

उत्तेजित अवस्था – ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ | | ↑ ↑

dsp^2

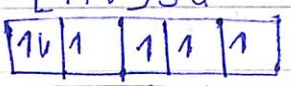
⑤ $[Co(NH_3)_6]^{+3}$

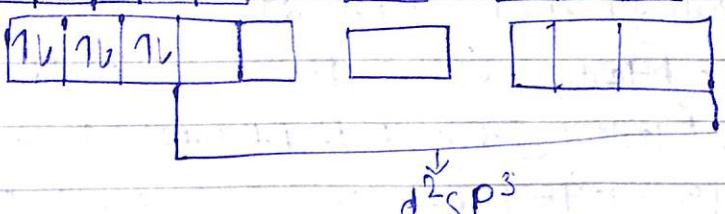
$Co = [Ar]3d^7 4s^2$

$x + 6(0) = +3$

$x = +3$

$Co^{+3} = [Ar]3d^6$

सामान्य अवस्था – 

उत्तेजित अवस्था – 

d^2sp^3

Q. $[MnBr_4]^{-2}$ के केवल प्रचक्रण चुम्बकीय आघूर्ण का मान 5.9 B.M है संकुल आयन की व्याख्या कीजिए?

Ans. $[MnBr_4]^{-2}$

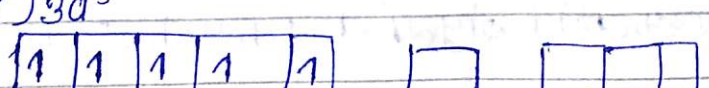
$Mn = [Ar]3d^5 4s^2$

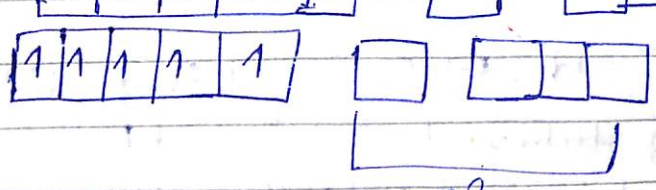
$x + 4(-1) = -2$

$x - 4 = -2$

$x = +2$

$Mn^{+2} = [Ar]3d^5$

सामान्य अवस्था = 

उत्तेजित अवस्था = 

sp^3

संकुल आयन में Mn^{+2} आयन की समन्वय संख्या चार है अतः यह या तो चतुष्फलकीय (sp^3) या वर्गसमतलीय (dsp^2) होगा। परन्तु इस संकुल आयन का चुम्बकीय आघूर्ण 5.9 B.M है अतः d कक्षकों में 5 अयुग्मित (युग्मित) e के कारण इसकी आकृति चतुष्फलकीय होनी चाहिए न कि वर्ग समतलीय।

संयोजकता बंध सिद्धान्त की सीमाएँ :-

(i) यह सिद्धान्त आन्तरिक कक्षक व बाह्य कक्षक संकुल के बनने की व्याख्या नहीं करता है।
(ii) इस सिद्धान्त में धातु आयन को अधिक महत्व दिया गया जबकि लिगेण्ड के महत्व पर उचित ध्यान नहीं दिया गया।
(iii) संयोजकता बंध सिद्धान्त संकुल यौगिकों के रंग तथा स्पेक्ट्रा की व्याख्या को नहीं समझा सका।
(iv) यह सिद्धान्त संकुल यौगिकों की क्रियाविधि को स्पष्ट नहीं करता है।
(v) यह सिद्धान्त दुर्बल व प्रबल लिगेण्डों के मध्य विभेद नहीं करता है।
(vi) यह उपसहसंयोजन यौगिकों के चुम्बकीय तथा गतिक स्थायित्व की भी व्याख्या नहीं करता है।

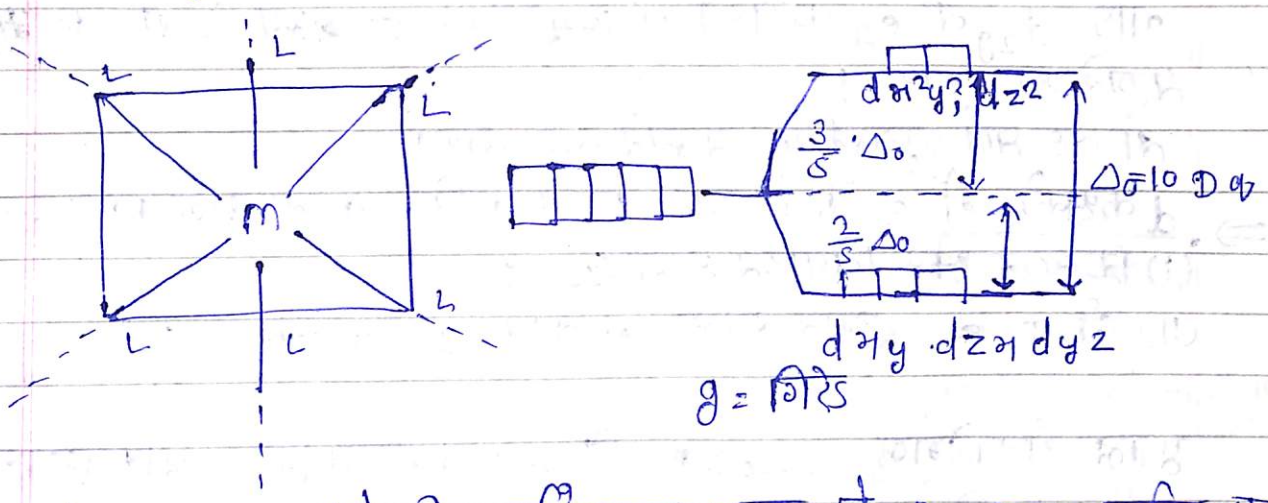
क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धान्त (CFT) :-

इस सिद्धान्त के अनुसार संक्रमण धातु या आयन में उपस्थित d कक्षकों की ऊर्जा समान होती है इस समय इन्हें समभ्रंश कक्षक कहते हैं लेकिन संक्रमण धातु या आयन के साथ लिगेण्ड जुड़ते हैं तो d कक्षकों की की ऊर्जा परिवर्तित हो जाती है जिससे d कक्षक दो प्रकार की ऊर्जा युक्त कक्षकों में विभक्त हो जाते है इस विभाजन (विपाट) को क्रिस्टल क्षेत्र विपाट कहते हैं तथा इन कक्षकों को t_{2g} व e_g कक्षक कहते हैं

अष्टफलकीय संकुलों में d कक्षकों का विपाटन :-

अष्टफलकीय संकुल निर्माण के दौरान जब लिगेण्ड केन्द्रीय धातु आयन की ओर अग्रसर होते हैं तो धातु आयन के d कक्षक के e-लिगेण्ड के e- से प्रतिकर्षित होते हैं। जिससे d कक्षकों की समभ्रंशता समाप्त हो जाती है एवं यह दो प्रकार की ऊर्जा में कक्षकों में विभक्त हो जाते हैं।
$d_{x^2-y^2}$ एवं d_{z^2} कक्षकों की पालियाँ धातु परमाणु की ओर अग्रसर होने वाले लिगेण्ड के मार्ग में रुकावट उत्पन्न करती है अतः इन दोनों कक्षकों में शेष तीनों कक्षक (d_{xy}, d_{zx}, d_{yz}) की तुलना में प्रतिकर्षण अधिक होता है अतः $d_{x^2-y^2}$ एवं d_{z^2} कक्षक अधिक

ऊर्जा के e_g कक्षकों में अथवा d_{xy}, d_{zx}, d_{yz} कक्षक कम ऊर्जा के t_{2g} कक्षकों में बदल जाते हैं।



t_{2g} व e_g कक्षकों की ऊर्जा के मध्य अन्तर को Δ_o द्वारा दर्शाया जाता है।

Δ = अन्तर o = अष्टफलकीय (octahedral)

धातु आयन पर धनावेश की मात्रा बढ़ाने पर Δ_o के मान वृद्धि होती है प्रबल लिगेण्ड भी Δ_o के मान को बढ़ाते हैं।

लिगेण्डों की विपाटन शक्ति (लिगेण्डों की प्रबलता का क्रम या स्पेक्ट्रमी रासायनिक श्रेणी):-

वह श्रेणी जिसमें लिगेण्ड को उनके बढ़ते हुए विपाटन गुण में रखने पर प्राप्त होती है स्पेक्ट्रमी रासायनिक श्रेणी कहलाती है।

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

23/9/15

क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धान्त के अनुप्रयोग:-

(i) चुम्बकीय गुणों की व्याख्या:-

धातु आयन एवं लिगेण्ड से मिलकर बना संकुल अनुचुम्बकीय होगा या प्रतिचुम्बकीय इसका निर्धारण

असमभ्रंश t_{2g} व e_g कक्षकों में अयुग्मित e⁻ की उप. को आधार पर करते हैं।

यदि t_{2g} व e_g कक्षकों में अयुग्मित e⁻ अधिक है तो वह अनुचुंबकीय प्रकृति का होगा।

तो वह प्रति चुम्बकीय प्रकृति का होगा।

⇒ d कक्षकों में e⁻ के वितरण को प्रभावित करने वाले कारक:-

(I) क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन ऊर्जा (Δ_o):-

(II) दो e⁻ के युग्मन के लिए आवश्यक युग्मन ऊर्जा (P)

प्रबल क्षेत्र लिगेण्ड $\Delta_o > P$ निम्न चक्रण संकुल प्रतिचुम्बकीय प्रकृति

दुर्बल क्षेत्र लिगेण्ड $\Delta_o < P$ उच्च चक्रण संकुल अनुचुम्बकीय प्रकृति

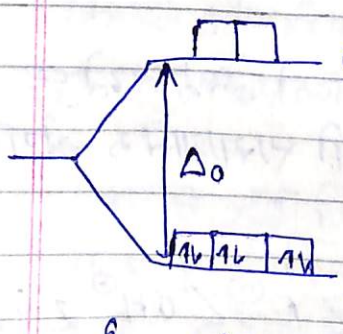
Eg:-

$[Fe(CN)_6]^{-4}$ प्रतिचुम्बकीय एवं निम्न चक्रण संकुल है

जबकि $[Fe(H_2O)_6]^{+2}$ अनुचुम्बकीय एवं उच्च चक्रण संकुल है क्यों?

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

$Fe^{+2} = [Ar]3d^6$

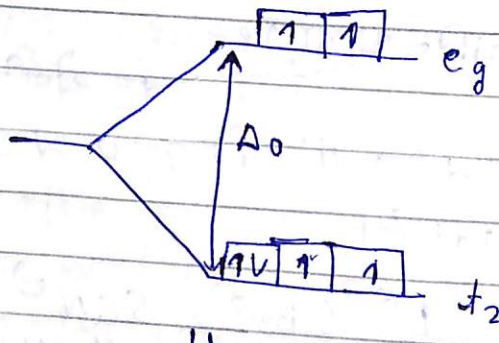


t_{2g}^6 e_g^0 निम्न चक्रण संकुल

$\Delta_o > P$

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

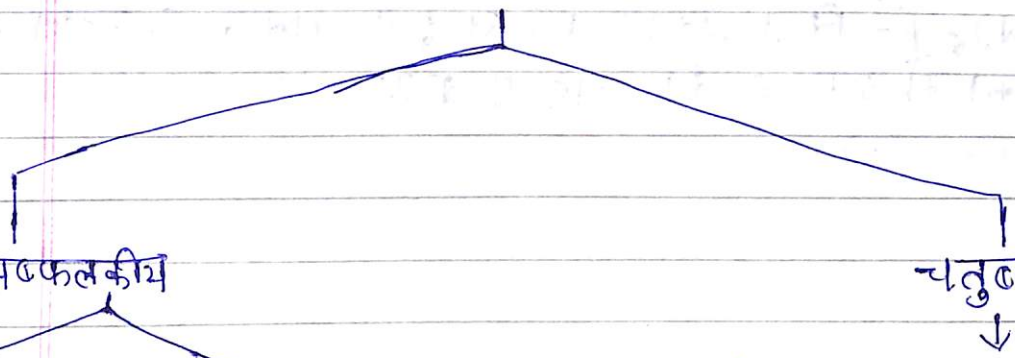
$Fe^{+2} = [Ar]3d^6$



t_{2g}^4 e_g^2 उच्च चक्रण संकुल

$\Delta_o < P$

विभिन्न इलेक्ट्रॉनिय विन्यास वाले धातु आयनों में d-कक्षकों का क्रिस्टल क्षेत्र विन्यास :-



अष्फलकीय उच्च चक्रण संकुल	अष्फलकीय निम्न चक्रण संकुल	चतुष्फलकीय संकुल हमेशा उच्च चक्रण संकुल का निर्माण करेगा
$d^1 \rightarrow t_{2g}^1 e_g^0$	$t_{2g}^1 e_g^0$	$d^1 \rightarrow e^1 t_2^0$
$d^2 \rightarrow t_{2g}^2 e_g^0$	$t_{2g}^2 e_g^0$	$d^2 \rightarrow e^2 t_2^0$
$d^3 \rightarrow t_{2g}^3 e_g^0$	$t_{2g}^3 e_g^0$	$d^3 \rightarrow e^2 t_2^1$
$d^4 \rightarrow t_{2g}^3 e_g^1$	$t_{2g}^4 e_g^0$	$d^4 \rightarrow e^2 t_2^2$
$d^5 \rightarrow t_{2g}^3 e_g^2$	$t_{2g}^5 e_g^0$	$d^5 \rightarrow e^2 t_2^3$
$d^6 \rightarrow t_{2g}^4 e_g^2$	$t_{2g}^6 e_g^0$	$d^6 \rightarrow e^3 t_2^3$
$d^7 \rightarrow t_{2g}^5 e_g^2$	$t_{2g}^6 e_g^1$	$d^7 \rightarrow e^4 t_2^3$
$d^8 \rightarrow t_{2g}^6 e_g^2$	$t_{2g}^6 e_g^2$	$d^8 \rightarrow e^4 t_2^4$
$d^9 \rightarrow t_{2g}^6 e_g^3$	$t_{2g}^6 e_g^3$	$d^9 \rightarrow e^4 t_2^5$
$d^{10} \rightarrow t_{2g}^6 e_g^4$	$t_{2g}^6 e_g^4$	$d^{10} \rightarrow e^4 t_2^6$

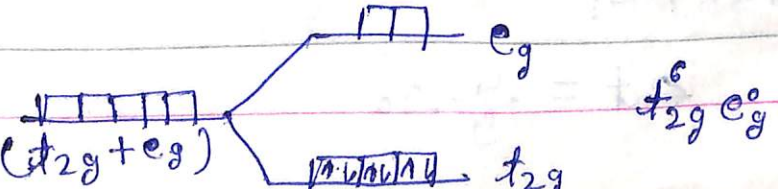
Q. $[Co(NH_3)_6]^{+3}$ किस प्रकार का संकुल होगा व इसमें e_g व t_{2g} कक्षकों की संख्या बताइए ?

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

$Co \rightarrow 27 \; [Ar] 3d^7 4s^2$

$Co^{+3} = 3d^6$

इस Co का संकुल निम्न चक्रण संकुल होगा क्योंकि $\Delta_o > \pi$ है।



Q.1. d^7 अष्टफलकीय संकुल के लिए निम्न चक्रण व उच्च चक्रण संकुल उपस्थित t_{2g} व e_g कक्षकों में उप. e⁻ की संख्या बताइए।

Q.2. $[Co(CN)_6]^{-3}$ किस प्रकार का संकुल बनाता है इसमें t_{2g} व e_g कक्षकों में उप. e⁻ की संख्या बताइए।

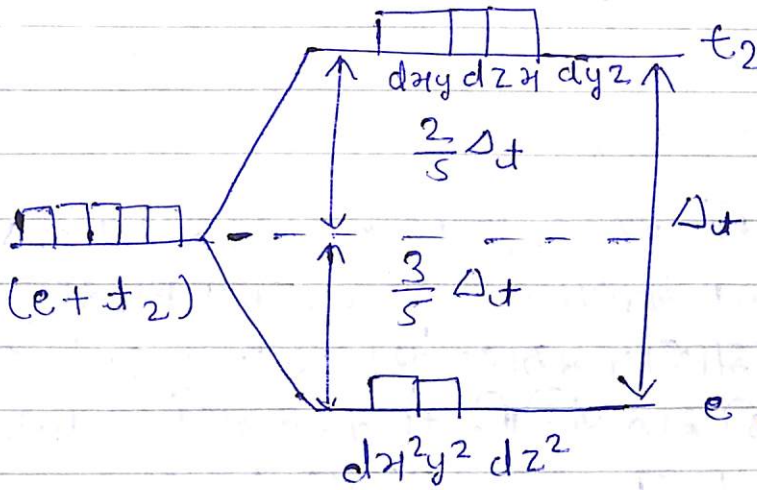
चतुष्फलकीय संकुलो में d-कक्षकों का विपाटन -

आधुनिक धारणा के अनुसार चतुष्फलकीय संकुलों में d कक्षकों के विपाटन में कक्षकों को e व t_2 से प्रदर्शित किया जाता है इसमें g शब्द प्रयुक्त नहीं किया जाता है।

चतुष्फलकीय संकुल में d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} कक्षकों का समुह (t_2) तथा $d_{x^2-y^2}$ एवं d_{z^2} कक्षकों के समुह (e) की अपेक्षा लिगेण्ड के अधिक समीप होते हैं अतः t_2 कक्षकों के e-लिगेण्ड के e⁻ से अधिक प्रतिकर्षित होते हैं जिससे t_2 की ऊर्जा e से अधिक हो जाती है इस विपाटन में क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन ऊर्जा Δ_t Δ_o की तुलना में लगभग आधि होती है।

$$\Delta t = \frac{4}{9}\Delta_o$$

चतुष्फलकीय संकुलों में d-कक्षकों का विपाटन इतना कम होता है कि e⁻ वितरण में अयुग्मित e⁻ का वितरण या युग्मन नहीं हो पाता है। इससे केवल उच्च चक्रण संकुल ही बनते हैं।
d^1 से d^9 विन्यास वाले संकुल अनुचुम्बकीय प्रकृति के होते हैं जबकि d^{10} विन्यास वाला संकुल प्रतिचुम्बकीय प्रकृति का होता है।



Q. $[Ni(CN)_4]^{-2}$ संकुल की प्रकृति क्या होगी तथा इसमें e व t_2 कक्षकों में उपस्थित e⁻ की संख्या बताइए?

उपसहसंयोजक यौगिकों में रंग की व्याख्या :-

जब t_{2g} कक्षकों में e⁻ श्वेत दृश्य प्रकाश से ऊर्जा अवशोषित करता है तो यह e_g कक्षकों में चला जाता है इसे d-d संक्रमण कहते हैं शोषित हुआ प्रकाश अब शेष नहीं रहता है जिससे यौगिक रंग प्रदर्शित करता है अर्थात् d-ब्लॉक तत्वों के रंग प्रदर्शित करने का कारण d-d संक्रमण है।

Eg :- $[Ti(H_2O)_6]^{+3}$ बैंगनी रंग का होता है।

$[Ti(H_2O)_6]^{+3}$ → बैंगनी

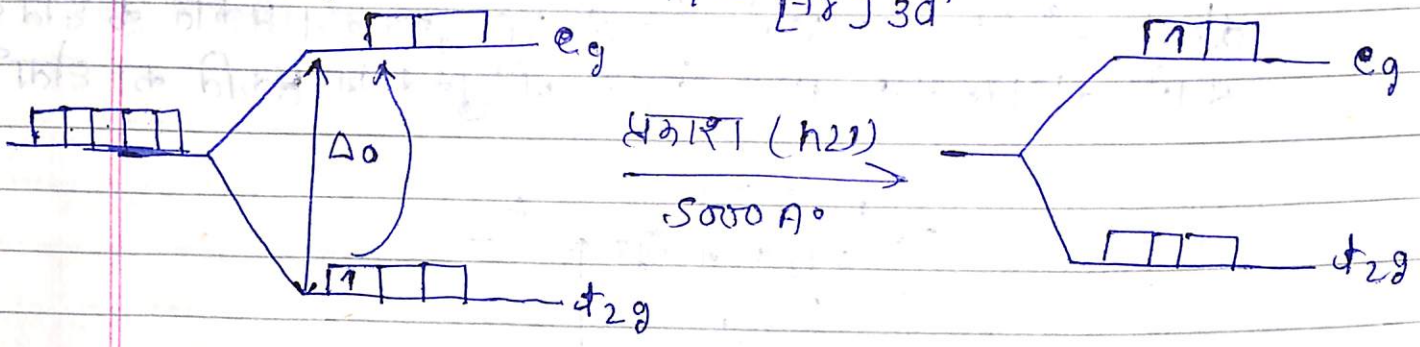
$Ti = 22$

$Ti = Ar\ 3d^2\ 4s^2$

$Ti^{+3} = [Ar]\ 3d^1$

↓

$M + 6(0) = +3$



इसमें t_{2g} कक्ष में उप. अयुग्मित e⁻ दृश्य प्रकाश के एक निश्चित तरंगदैर्घ्य के रंग का अवशोषण कर e_g कक्षकों में संक्रमण करता है। जिससे बचा हुआ शेष प्रकाश रंग के रूप में दिखाई देता है।

Note:- लिगेण्ड की अनुपस्थिति में d-कक्षकों का विपाटन नहीं होता अतः पदार्थ रंगहीन दिखाई देता है।

जैसे - $[Ti(H_2O)_6]Cl_3$ को वाष्पगर्म करते हैं तो इसमें से जल के अणु का निष्कासन हो जाता है तथा यह रंगहीन हो जाता है।

Dat- 24/09/2015

Q. 1. $[Cu(SO)_4]$ श्वेत होता है जबकि $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ नीले रंग का होता है क्यों?

Ans. $CuSO_4$ रंगहीन होता है क्योंकि SO_4^{-2} आयन में इलेक्ट्रॉन देने की प्रवृत्ति कम होने के कारण दुर्बल लिगेण्ड होता है इसलिए Cu^{+2} आयन की समभ्रंशता समाप्त नहीं हो पाती है इसलिए $CuSO_4$ में d-d संक्रमण संभव नहीं हो पाता है जिसके कारण $CuSO_4$ रंगहीन होता है।

जबकि $Cu(SO_4) \cdot 5H_2O$ नीले रंग का होता है क्योंकि H_2O अणु अधिक प्रबल लिगेण्ड होता है जिससे Cu^{+2} आयन की H_2O द्वारा समभ्रंशता समाप्त हो जाती है जिसके परिणामस्वरूप इनमें d-d संक्रमण सम्भव हो जाता है।

संकुल के रंग को प्रभावित करने वाले कारक :-

(i) लिगेण्ड की प्रकृति :-

एक धातु आयन भिन्न-2 लिगेण्ड के साथ जुड़ने पर भिन्न -2 रंग प्रदर्शित करता है।

Eg :- $[Ni(H_2O)_4]^{+2}$ हरा $[Ni(NH_3)_4]^{+2}$ नीला $[Ni(en)_2]^{+2}$ गहरा नीला

$$[Ni(H_2O)_6]^{+2} + en \longrightarrow [Ni(H_2O)_4 en]^{+2} + 2H_2O$$

हरा

$$[Ni(H_2O)_4 en]^{+2} + en \longrightarrow [Ni(H_2O)_2(en)_2]^{+2} + 2H_2O$$

$$[Ni(H_2O)_2(en)_2] + en \longrightarrow [Ni(en)_3]^{+2} + 2H_2O$$

(ii) संकुल की ज्यामिति :-

लिगेण्ड के बदलने से संकुल की ज्यामिति व रंग बदल जाता है।

Eg :- $[Co(H_2O)_6]^{+2}$ अष्टफलकीय (गुलाबी) $[CoCl_4]^{-2}$ चतुष्फलकीय (गहरा नीला)

(iii) d - इलेक्ट्रॉन की संख्या एवं धातु आयन पर आवेश बदलने से रंग बदल जाते है।

क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धान्त की सीमाएँ :-

(i) क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धान्त केवल d - कक्षकों की व्याख्या करता है धातु s तथा p कक्षकों का महत्व नहीं देता है।

(ii) धातु लिगेण्ड बंध को पूर्णतः आयनिक माना गया है जो कि सही नहीं है

- धातु लिगेण्ड बंध में 70% आयनिक व 30% सहसंयोजक गुण होते है।

(iii) यह इस तथ्य की व्याख्या नही करता है कि कोई लिगेण्ड प्रबल या दुर्बल क्यों नही है।

उपसहसंयोजक यौगिकों का स्थायित्व :-

उपसंहसंयोजी यौगिक धातु आयन तथा लिगेण्डों के मध्य लुईस अम्ल अभिक्रिया के फलस्वरूप बनते है संकुल बनते समय धातु आयन इलेक्ट्रॉन ग्रहण करता है (लुईस अम्ल) और लिगेण्ड एक इलेक्ट्रॉनयुग्म देता है (लुईस क्षार) जो जितना इलेक्ट्रॉन दाता तथा इलेक्ट्रॉन ग्राही में जितना प्रबल आकर्षण होगा वह संकुल उतना ही अधिक स्थाई होगा।

धातु

$$M + 4L \rightleftharpoons ML_4 \qquad \beta = \frac{[ML_4]}{[M][L]^4}$$

$$M + L \rightleftharpoons ML \qquad K_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}$$

$$ML + L \rightleftharpoons ML_2 \qquad K_2 = \frac{[ML_2]}{[ML][L]}$$

$$ML_2 + L \rightleftharpoons ML_3 \qquad K_3 = \frac{[ML_3]}{[ML_2][L]}$$

$$ML_3 + L \rightleftharpoons ML_4 \qquad K_4 = \frac{[ML_4]}{[ML_3][L]}$$

यहां K_1, K_2, K_3 तथा K_4 को क्रमिक स्थायित्व स्थिरांक तथा β को समग्र स्थायित्व स्थिरांक कहते है।

<u>K व β में संबंध :-</u>

$$\beta = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 \cdots\cdots K_n$$

$$\beta = \frac{[ML]}{[M][L]} \cdot \frac{[ML_2]}{[ML][L]} \cdot \frac{[ML_3]}{[ML_2][L]} \cdot \frac{[ML_4]}{[ML_3][L]}$$

$$\beta = \frac{[ML_4]}{[M][L]^4}$$

स्थायित्व स्थिरांक का मान जितना अधिक होगा संकुल उतना ही अधिक स्थाई होता है।

प्रबललिगेण्ड > दुर्बललिगेण्ड

Eg:- $\beta = \frac{[Cu(NH_3)_4]^{+2}}{[Cu^{+2}][NH_3]^4}$

$$[Cu^{+2}] + NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)]^{+2} \quad K_1 = \frac{[Cu(NH_3)]^{+2}}{[Cu]^{+2}[NH_3]}$$

$$[Cu(NH_3)]^{+2} + NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_2]^{+2} \quad K_2 = \frac{[Cu(NH_3)_2]^{+2}}{[Cu(NH_3)]^{+2}[NH_3]}$$

$$[Cu(NH_3)_2]^{+2} + NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_3]^{+2} \quad K_3 = \frac{[Cu(NH_3)_3]^{+2}}{[Cu(NH_3)_2]^{+2}[NH_3]}$$

$$[Cu(NH_3)_3]^{+2} + NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{+2} \quad K_4 = \frac{[Cu(NH_3)_4]^{+2}}{[Cu[NH_3]_3]^{+2}[NH_3]}$$

$$\beta = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4$$

$$\beta = \frac{[Cu(NH_3)]^{+2}}{[Cu]^{+2}[NH_3]} \cdot \frac{[Cu(NH_3)_2]^{+2}}{[Cu(NH_3)]^{+2}[NH_3]} \cdot \frac{[Cu(NH_3)_3]^{+2}}{[Cu(NH_3)_2]^{+2}[NH_3]} \cdot \frac{[Cu(NH_3)_4]^{+2}}{[Cu(NH_3)_3]^{+2}[NH_3]}$$

$$\beta = \frac{[Cu(NH_3)_4]^{+2}}{[Cu^{+2}][NH_3]^4}$$

4.7×10^{-14}

Date
Page

अस्थायित्व स्थिरांक या वियोजन स्थिरांक (K_i):-

स्थायित्व स्थिरांक का व्युत्क्रम अस्थायित्व स्थिरांक कहलाता है।

$$K_i = \frac{1}{K}$$

Q.1. $[Cu(NH_3)_4]^{+2}$ संकुल आयन के β_4 का मान 2.1×10^{13} है। इस संकुल के समग्र वियोजन स्थिरांक की गणना कीजिए?

Ans. समग्र वियोजन स्थिरांक $= \frac{1}{\beta_4}$

$$= \frac{1}{2.1 \times 10^{13}} = 4.7 \times 10^{-14}$$

25/09/2015

उपसहसंयोजक यौगिकों का महत्व तथा अनुप्रयोग :-

(1) जल की कठोरता :-

→ जल की कठोरता Ca^{+2} एवं Mg^{+2} आयनों की उपस्थिति के कारण होती है।

→ इन आयनों का आकलन इनके EDTA के साथ संकुल बनाकर किया जाता है। दोनों संकुलों का स्थायित्व स्थिरांक अलग-2 होता है।

(2) दवाइयों में :-

→ प्लेटिनम संकुल सिस प्लेटीन $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ को कैंसर या प्रतिकैंसर के रूप कैंसर के उपचार में किया जाता है।

→ लैड विषैलेपन के उपचार में Ca-EDTA का इन्जेक्शन दिया जाता है जिससे Pb-EDTA संकुल बनाकर शरीर से बाहर निकल जाता है।

(3) जैविक तंत्र में :-

→ प्रकाश संश्लेषण के लिए उत्तरदायी वर्णक क्लोरोफिल Mg का उपसहसंयोजक यौगिक है।

→ विटामिन B_{12} (सायनो कोबालेमीन) कोबाल्ट का एक उपसंहसंयोजक यौगिक है।

→ रक्त का लाल रंग हिमोग्लोबीन के कारण दिखाई देता है जो कि O_2 का एक वाहक है यह आयरन का एक उपसंहसंयोजक यौगिक है।

(A) उद्योगों में :-

→ फोटोग्राफी में :-

फोटोफिल्म को धोने के बाद इसका हाइपोविलयन के साथ स्थायीकरण किया जाता है इसमें अविघटित सिल्वर ब्रोमाइड हाइपो के साथ संकुल बनाता है तथा पानी से धोने के बाद हट जाता है।

$$AgBr + 2Na_2S_2O_3 \xrightarrow[\text{हाइपो विलयन}]{} Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + NaBr$$

सोडियम डाई थायोसल्फेटो अर्जेन्टेट (I)

→ विद्युतलेपन में :-

किसी धातु की एकसमान व चिकनी कोटिंग हेतु धातु के संकुल को विद्युत अपघट्य के रूप में उपयोग किया जाता है।

$$K[Ag(CN)_2] \rightleftharpoons K^+ + [Ag(CN)_2]^-$$

डाईसायनो अर्जेण्टेट (I) आयन

→ उत्प्रेरक के रूप में :-

रोडियम संकुल $[Rh(PPh_3)_3(CN)_2]$ एक

विलकिन्सन उत्प्रेरक है इसका उपयोग एल्किन के हाइड्रोजनीकरण में किया जाता है।

$$[Rh(PPh_3)_3(CN)_2]^{\ominus}$$

डाईसायनो ट्रिस (ट्राईफेनिल फॉस्फीन) रोडियेट (I) आयन

(5) धातु क्रम में :-

→ चाँदी व सोने का निष्कर्षण सायनाइड संकुल बनाकर किया जाता है बारीक किए गए अयस्क को जलीय सायनाइड विलयन से वायु की उपस्थिति में अभिकृत कराने पर Au संकुल बनाता है इसे अलग कराकर Zn से अभिकृत ~~या अलग~~ करके सोना प्राप्त करते है।

$$4Au_{(s)} + 8CN^{\ominus}_{(aq)} + O_2 + 2H_2O \longrightarrow 4[Au(CN)_2]^{\ominus}_{(aq)} + 4OH^{\ominus}$$

$$Zn_{(s)} + [Au(CN)_2]^{\ominus} \longrightarrow [Zn(CN)_4]^{-2}_{(aq)} + 2Au_{(s)}$$

Imp.

→ मॉण्ड विधि :-

निकल धातु का शोधन मॉण्डविधि से निकल कार्बोनिल बनाकर किया जाता है।

$$Ni + 4CO \xrightarrow{350\,K} [Ni(CO)_4]$$

अशुद्ध

$$[Ni(CO)_4] \xrightarrow{450\,K} Ni + 4CO$$

अशुद्ध

(6) गुणात्मक व मात्रात्मक विश्लेषण में :-

चीरसममत व यांत्रिक आयनों द्वारा उनकी पहचान व उनके मात्रात्मक आकलन किया जाता है इनमें धातु आयनों के साथ अनेक लिगेण्ड (विशेष रूप से क्लिंट लिगेण्ड) की उपसंहसंयोजन सत्ता बनने के कारण रंग उत्पन्न होता है। जैसे - EDTA, DMG (डाईमेथिल ग्लाई ऑक्सीम) 2 नाइट्रोसो, β- नेफ्थॉल का उपयोग गुणात्मक तथा मात्रात्मक विश्लेषण में किया जाता है।

Q.1. क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धान्त को प्रयुक्त करते हुए समझाइए की कैसे हैक्सा ऐक्वा मेग्नीज (II) आयन में पाँच अयुग्मीत या अयुग्मीत e^- है जबकि हैक्सा सायनो आयन में केवल एक ही अयुग्मीत e^- है?

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

$Mn = [Ar]3d^5 4s^2$

$x + 6(0) = +2$

$x = +2$

$Mn^{+2} = [Ar]3d^5$

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

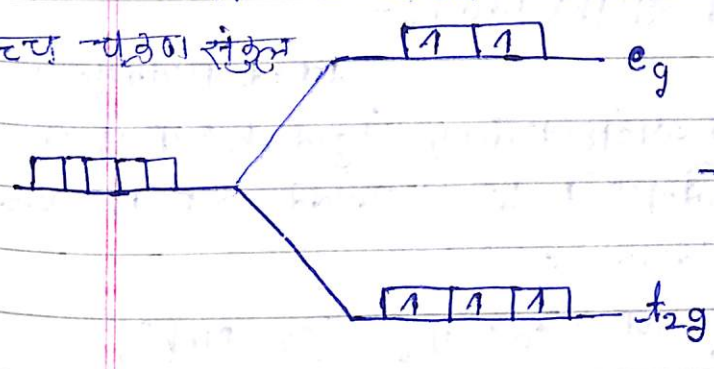
$x + 6(-1) = -4$

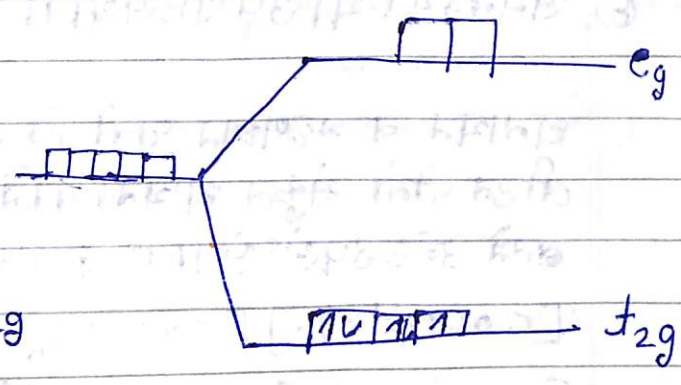
$x = +2$

$Mn^{+2} = [Ar]3d^5$

निम्न चक्रण संकुल

उच्च चक्रण संकुल





समावयवता :-

वे यौगिक जिनके अणु सूत्र समान होते हैं लेकिन भौतिक व रासायनिक गुण भिन्न होते हैं समावयवी कहलाती है तथा यह परिघटना समावयवता कहलाती है यह दो प्रकार की होती है-

(i) संरचनात्मक समावयवता

(ii) त्रिविम समावयवता

(i) संरचनात्मक समावयवता :- वे यौगिक जिनके अणु सूत्र समान होते हैं लेकिन संरचना भिन्न होते हैं संरचनात्मक समावयवी कहलाते हैं।

आयनन समावयवता :-

(a) वे संकुल यौगिक जिनका अणु सूत्र समान हो

जलीय विलयन में भिन्न-2 प्रकार के आयन देते आयनन समावयवी कहलाते हैं संकुल आयन के अन्दर स्थित समूह तथा बाहर स्थित ऋणायन से विनिमय करने पर आयनन समावयवता प्राप्त होती है।

$[Pt(NH_3)_4Cl_2]Br_2 \longrightarrow [Pt(NH_3)_4Br_2]Cl_2$

$[Pt(NH_3)_4Cl_2]Br_2 \longrightarrow [Pt(NH_3)_4Cl_2]^{+2} + 2Br^{\ominus}$

$[Pt(NH_3)_4Br_2]Cl_2 \longrightarrow [Pt(NH_3)_4Br_2]^{+2} + 2Cl^{\ominus}$

(b) समनवयी या उपसंहसंयोजी समावयवता :-

जब किसी यौगिक का धनायन व ऋणायन दोनों ही उपसंहसंयोजक संकुल के रूप में होते हैं तो उन दोनों संकुल आयनों में लिगण्ड के अन्तः परिवर्तन से जो समावयवी बनते उन्हें उपसंहसंयोजी समावयवी कहते हैं।

$[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$ तथा $[Co(CN)_6][Cr(NH_3)_6]$

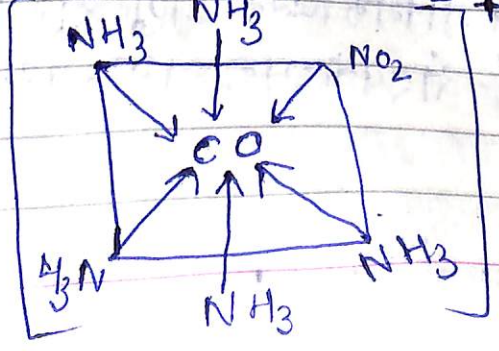
$[Co(NH_3)_6][Cr(C_2O_4)_3]$ तथा $[Co(C_2O_4)_3][Cr(NH_3)_6]$

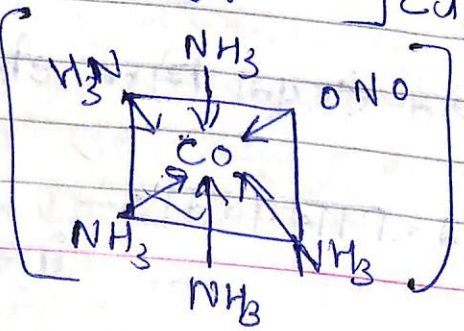
$[Co(en)_3][Cr(CN)_6]$ तथा $[Co(CN)_6][Cr(en)_3]$

(c) बंधन समावयवता :-

यह समावयवता सामान्यतया उभयदन्तुक लिगेण्ड युक्त संकुल यौगिकों में पाई जाती है जब एक ही लिगेण्ड द्विदन्तुक धातु आयन से दो अलग-2 प्रकार से जुड़ सकता तो बंधन समावयवता प्रदर्शित होती है जैसे नाइट्रो समूह द्विदन्तुक धातु आयन से नाइट्रोजन तथा ऑक्सीजन जुड़ सकता है।

$[Co(NH_3)_5NO_2]Cl_2$, $[Co(NH_3)_5ONO]Cl_2$





(d) हाइड्रेट समावयवता :-

इस समावयवता में जल के अणु एक उपसहसंयोजक यौगिक में लिगेण्ड के रूप में दूसरे उपसहसंयोजक यौगिक में क्रिस्टलन जल के रूप में रहते हैं।

$[Cr(H_2O)_6]Cl_3 \longrightarrow [Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$

बैंगनी लाल-भूरा

त्रिविम समावयवता :-

वे यौगिक जिनके अणु सूत्र व संरचना सूत्र समान लेकिन त्रिविम में विन्यास भिन्न-2 होता है त्रिविम समावयवता कहलाती है। संकुल यौगिक दो प्रकार की त्रिविम समावयवता प्रदर्शित करते हैं-

(i) ज्यामितिय समावयवता
(ii) प्रकाशिक समावयवता

(i) ज्यामितिय समावयवता :-

संकुल यौगिक में लिगेण्ड की भिन्न-2 ज्यामितिय व्यवस्था के कारण उत्पन्न समावयवता को ज्यामितिय समावयवता कहते हैं।

वे संकुल यौगिक जिनकी समन्वय संख्या 4 तथा 6 होती है ज्यामितिय समावयवता प्रदर्शित करते हैं।

(a) समान्व समन्वय संख्या चार वाले संकुल यौगिकों में ज्यामितिय समावयवता :-

इनकी आकृति वर्ग समतलीय होती है।

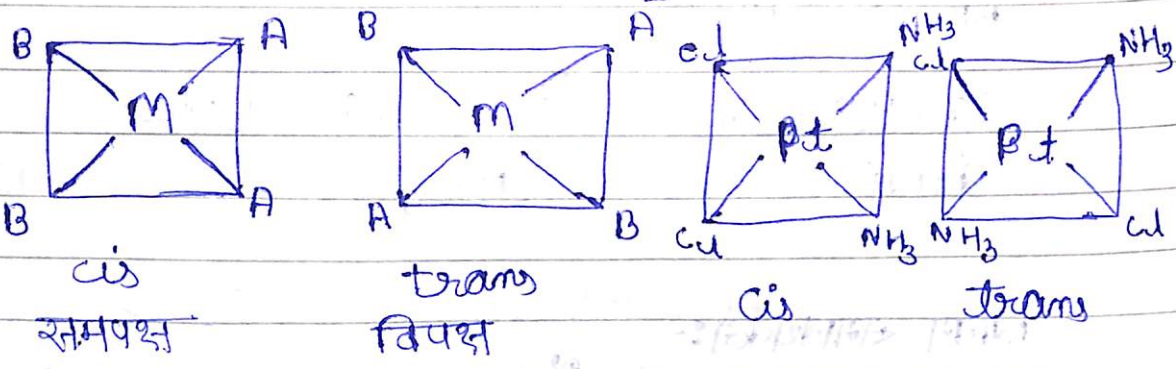
यदि केन्द्रीय धातु आयन को M से व विभिन्न एकदंतुक लिगेण्ड को A, B, C, D से प्रदर्शित किया जाए तो निम्न प्रकार के यौगिक ज्यामितिय समावयवता प्रदर्शित करते हैं-

~~[illegible]~~

Eg: जैसे MA_2B_2 :-

यह दो रूपों में पाया जाता है जिन्हें समपक्ष तथा विपक्ष कहा जाता है।

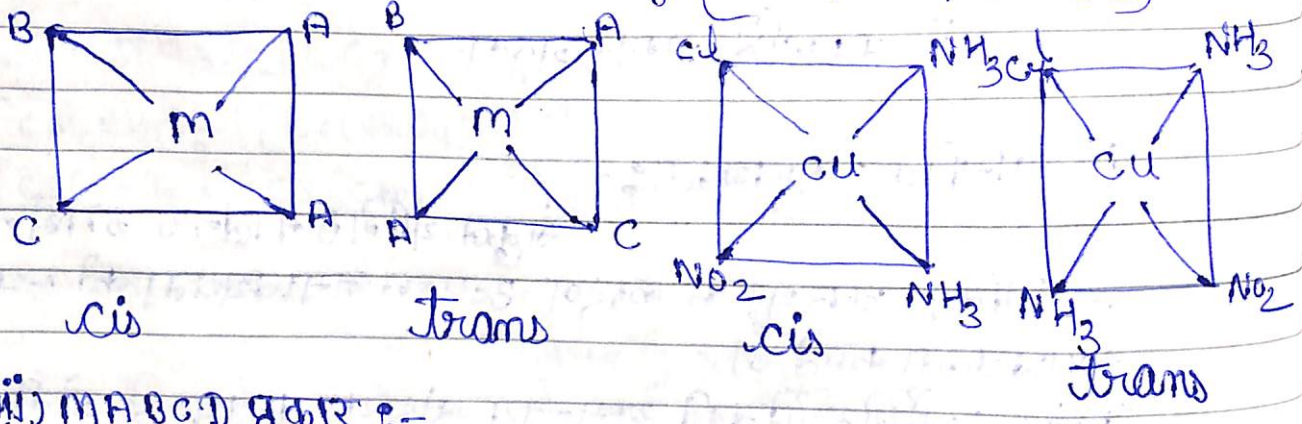
Eg :- $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ → सिस प्लेटीन



(ii) MA_2BC :-

यह दो रूपों में पाया जाता है जिसे समपक्ष व विपक्ष समावयवी कहते हैं।

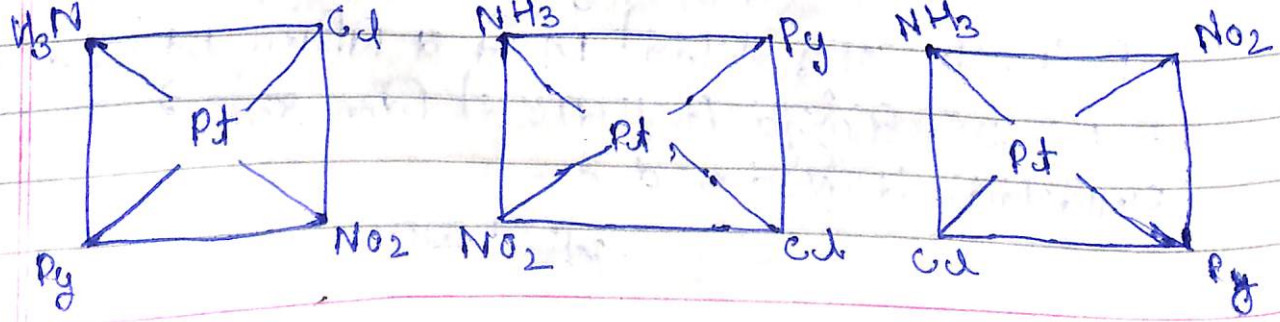
Eg: $[Cu(Cl)(NO_2)(NH_3)_2]$



(iii) MABCD प्रकार :-

इस प्रकार के उपसहसंयोजन यौगिक तीन प्रकार के ज्यामिति समावयवता प्रदर्शित करते हैं।

Eg :- $[Pt(NH_3)(Cl)(NO_2)(Py)]$



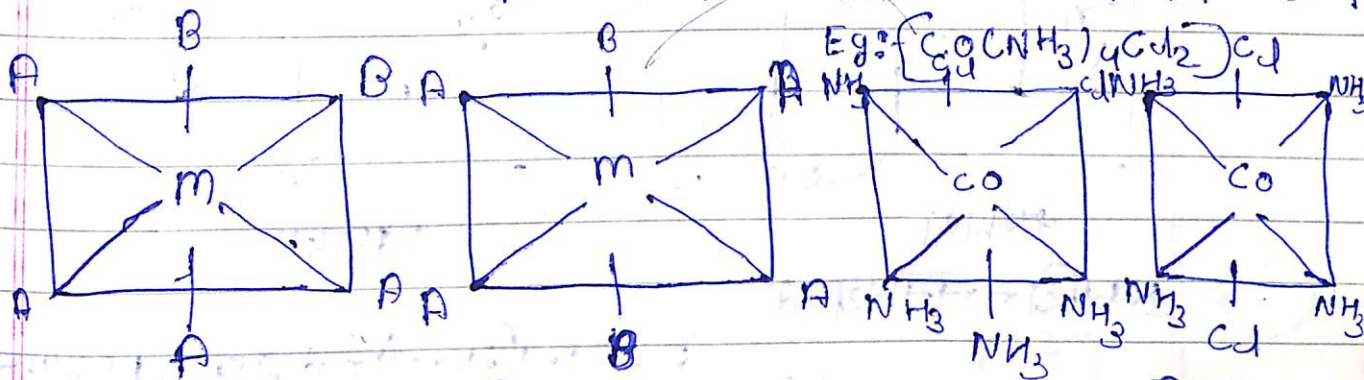
(b) समन्वय संख्या 6 वाले संकुल यौगिकों में ज्यामितिय समावयवता :-

→ इनकी आकृति अष्टफलकीय होती है।

→ यह mA_4B_2 , mA_3B_3, $m(AA)_2B_2$ प्रकार के यौगिक ज्यामितिय समावयवता प्रदर्शित करते हैं।

(i) mA_4B_2 प्रकार :-

यह समपक्ष व विपक्ष दो रूपों में पाया जाता है।



(ii) mA_3B_3 प्रकार :-

वे संकुल जिनमें अणु सूत्र mA_3B_3 होता है वे दो समावयवी रूपों में पाये जाते हैं।

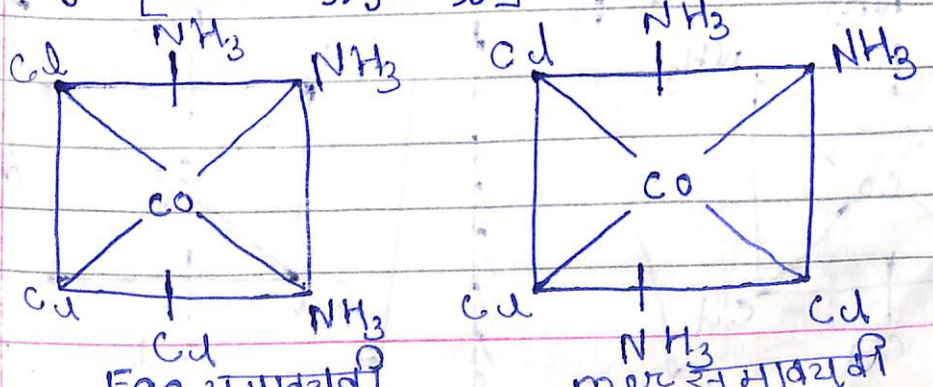
→ फलक समावयवी (Fac समावयवी) :-

इसमें समानलिगेण्ड अष्टफलक के किसी एक फलक पर उपस्थित होते हैं।

→ रेखान्शिक समावयवी (mer समावयवी) :-

इसमें दो समान लिगेण्ड एक-दूसरे के विपक्ष में स्थित होते हैं।

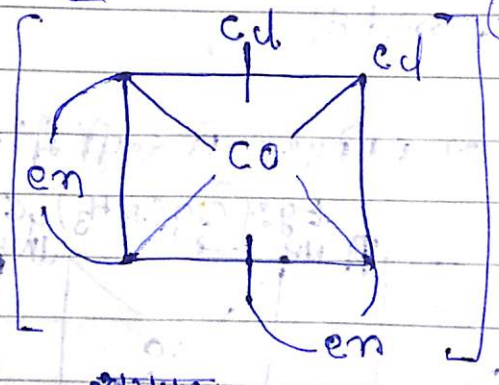
Eg :- $[Co(NH_3)_3Cl_3]$



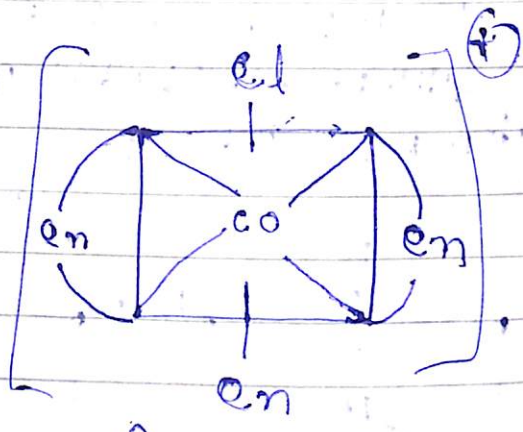
(iii) $M(AA)_2B_2$ प्रकार :-

इसके दो समावयवी बना सकते है या AA एक द्विदंतुक लिगेण्ड है।

Eg :- $[Co(en)_2Cl_2]^+$



समपक्ष



विपक्ष

प्रकाशिक समावयवता -

वे असममित संकुल अणु जो अपने दर्पण बिन्दु पर अध्यारोपित नही होते है प्रकाशिक समावयवता कहलाते है यह समावयवी समतल ध्रुवीत प्रकाश के तल को घुमा देते है। यह दो प्रकार के होते है-

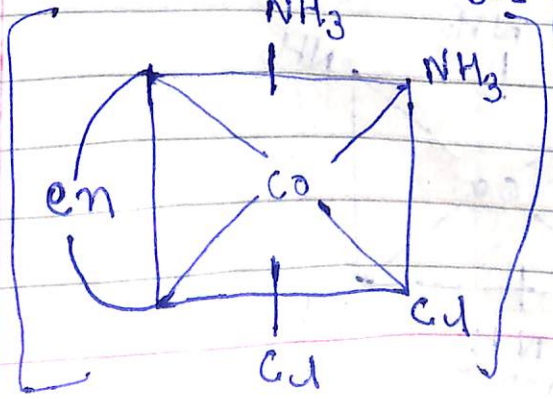
(i) दक्षिण ध्रुवण घुर्णक (+, D)
(ii) वामावर्त ध्रुवण घुर्णक (-, l)

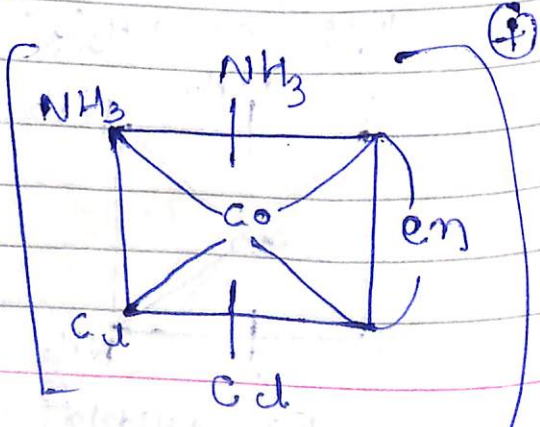
समन्वय संख्या 6 युक्त यौगिको में प्रकाशिक समावयवता :-

यह समावयवता वे संकुल देते है जिनमें कम से कम एक किलेटिंग लिगेण्ड उप. होता है।

(i) $M(AA)B_2C_2$ प्रकार :-

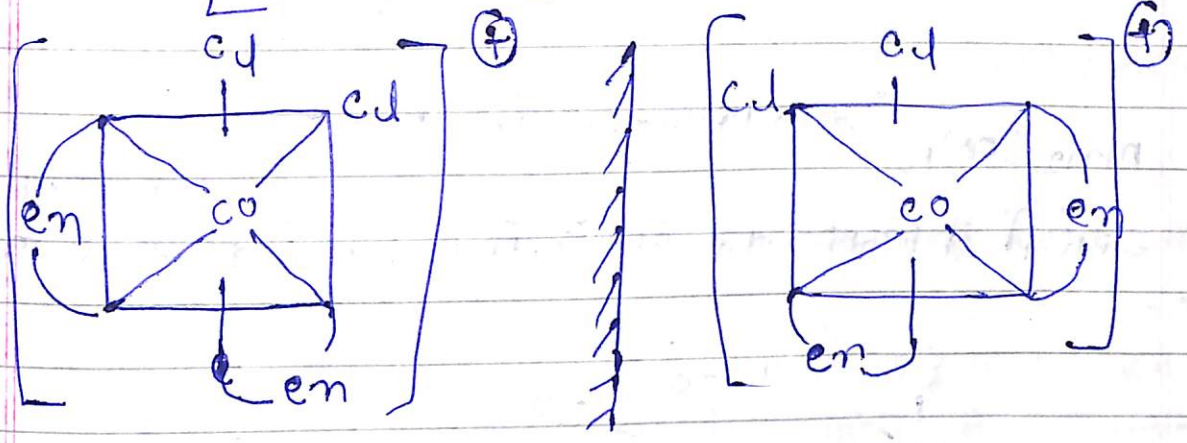
Eg :- $[Co(en)(NH_3)_2(Cl)_2]^+$





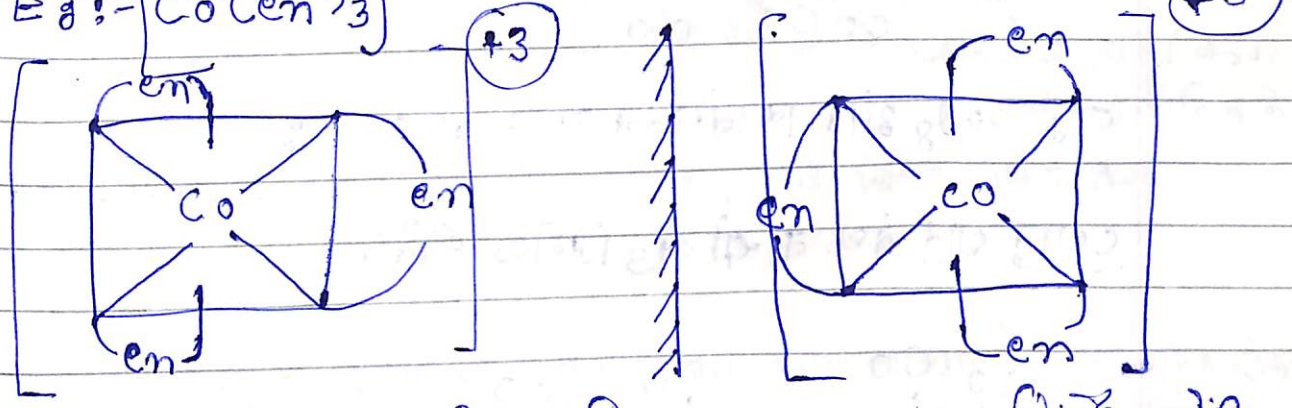
(ii) $M(AA)_2B_2$ प्रकार :-

Eg :- $[Co(en)_2Cl_2]^{+}$



(iii) $M(AA)_3$ प्रकार :-

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



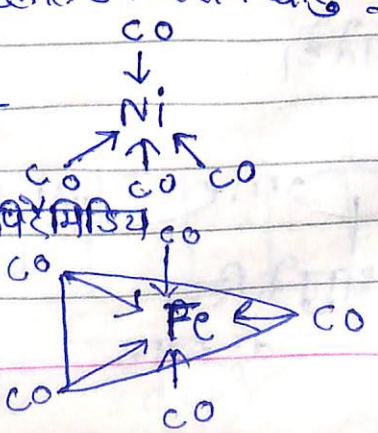
Note :- केवल समपक्ष समावयवी प्रकारिक समावयवता दर्शाते है क्योंकि विपक्ष रूप में सममिती तल (प्लेन) पाया जाता है।

धातु कार्बोनिल :-

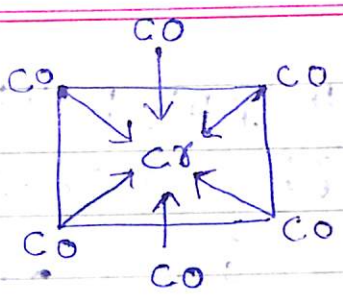
धातु एवं कार्बोनिल से मिलकर बने होमोलेप्टिक कार्बोनिल यौगिक धातुकार्बोनिल कहलाते है। इसमें धातु शून्य ऑक्सीकरण अवस्था में होती है।

$Ni(CO)_4$ → sp^3, चतुष्फलकीय

$Fe(CO)_5$ → sp^3d^1, त्रिकोणीय द्विपिरामिडिय

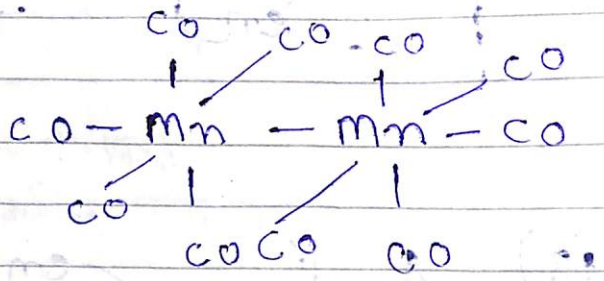


$Cr(CO)_6 \rightarrow sp^3d^2$ अष्टफलकीय



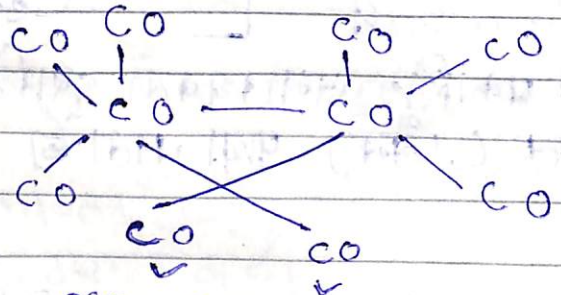
डेका कार्बोनिल डाइ मैंगनीज (0) :-

$Mn_2(CO)_{10}$ यह दो वर्गाधिरमिडिय इकाईयों से मिलकर बना होता है जो Mn-Mn बंध से जुड़ा होता है।



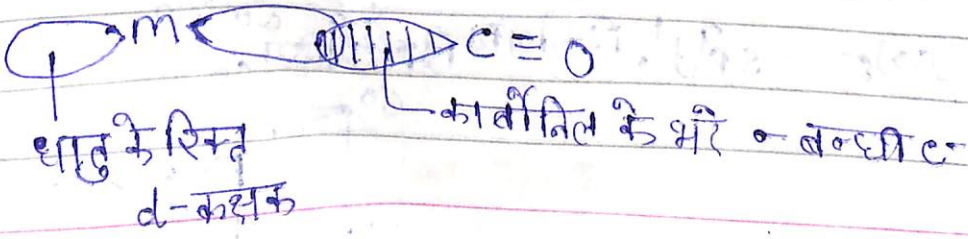
$Co_2(CO)_8$ ऑक्टाकार्बोनिल डाइकोबाल्ट (0) :-

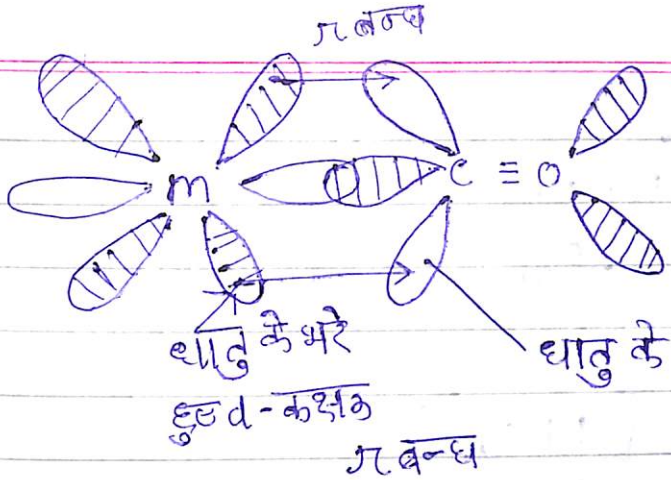
इसमें एक CO-CO धातु धातु बंध व दो सेतु लिगेण्ड होते है।



धातु कार्बोनिल में पश्च बंधन :-

धातु कार्बोनिल में σ व π बंध दोनो पाए जाते है।





कार्बोनिल अपने भरे हुए बंधी कक्षक के e⁻ को धातु के रिक्त कक्षक में देदेता है जिससे σ बंध का निर्माण होता है इस प्रकार प्रकार बहुत सारे कार्बोनिल द्वारा धातु को e⁻ देने से धातु पर e⁻ घनत्व अत्यधिक बढ़ जाता है अतः ~~धातु~~ धातु कार्बोनिल अस्थायी होना चाहिए ~~क्योंकि इसी समय धातु~~ लेकिन धातु कार्बोनिल अत्यधिक स्थाई होता है क्योंकि ~~इसी~~ समय धातु अपने भरे हुए d-कक्षकों के e⁻ को कार्बोनिल के रिक्त विपरित बंधी π कक्षकों में देदेता है जिससे π बंध का निर्माण होता है इसे पश्च बन्धन कहते हैं इससे धातु व कार्बोनिल के मध्य द्विबन्ध बन जाता है तथा यह प्रभाव सिनरार्जिक प्रभाव कहलाता है।

प्रश्न- $[Pt(CN)_4]^{-2}$ संयोजकता बंध सिद्धान्त के आधार पर इसका संकरण ज्यामिति बताइए।

Pt का e⁻ विन्यास = $[Xe]\,5d^9 6s^1$

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

$x - 4 = -2$

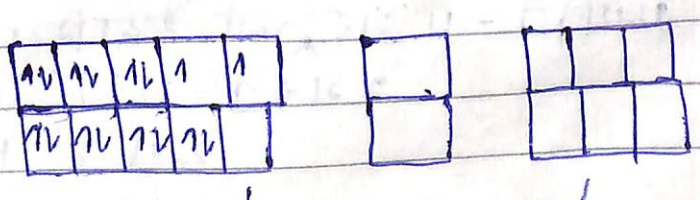
$x = -2 + 4$

$x = +2$

$Pt^{+2} = [Xe]\,5d^8$

सामान्य अवस्था में

उत्तेजन अवस्था में



ज्यामिति - वर्ग संमतलिय dsp^2

$[Ag(NH_3)_2]$ $[Ag(CN)_2]$

डाई ऐमीन सिल्वर (I) डाई साइनो अर्जेण्टेट (I)

$[Pt(NH_3)_4]$ $[PtCl_4]$

टेट्रा ऐमीन प्लेटिनम (II) टेट्राक्लोरिडो प्लेटिनेट (II)

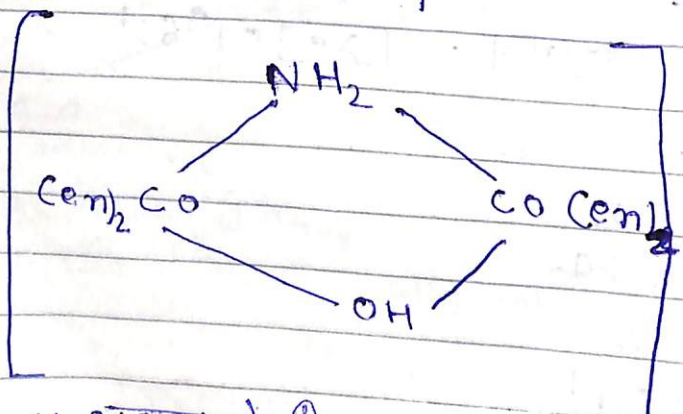
$[Co(NH_3)_6]$ $[Cr(CN)_6]$

सेतु लिगेण्ड का नामकरण :-

दो या दो से अधिक धातु परमाणु युक्त बहुकेन्द्रीय संकुलों में दोनो धातु परमाणुओं को जोड़नेवाले लिगेण्ड को सेतु लिगेण्ड कहते है।

इन लिगेण्ड के नामकरण के पूर्व ग्रीक्यू (μ) शब्द को जोड़ा जाता है तथा इसे शीर्ष संकुल से हाइफन (-) द्वारा अलग किया जाता है एक से अधिक सेतु समूह युक्त लिगेण्ड होने पर म्यू का उपयोग प्रत्येक समूह के लिए अलग-अलग किया जाता है।

Eg:-



μ-एमिडो - μ हाइड्रक्सो टेट्राकिस (एथिलीन डाई ऐमीन) डाई कोबाल्ट

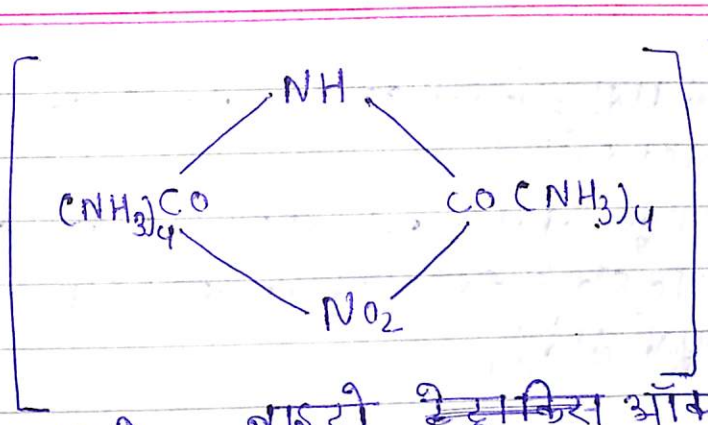
$2x + 2(-1) + 1(-1) + 4(0) = +4$

$2x - 2 = +4$

$2x = 6$

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

(ii)



μ-इमिडो-μ नाइट्रो ~~ट्राकिस~~ ऑक्टा ऐमीनडाई कोबाल्ट(III) आयन

(III) आयन