

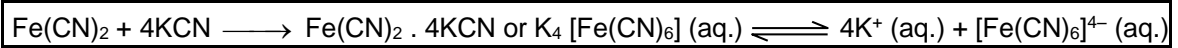


उपसहसंयोजक यौगिक

खण्ड (A) : संकुल लवणों का सामान्य परिचय तथा उपयोगी परिभाषाएं

उपसहसंयोजी यौगिक :

वह योगात्मक यौगिक जो विलयन में अपनी पहचान बनाये रखते हैं (अर्थात् अपनी पहचान नहीं खोते), उपसहसंयोजी यौगिक कहलाते हैं। उदाहरण के लिए, जब KCN विलयन को $\text{Fe}(\text{CN})_2$ विलयन में मिलाया जाता है, तो बनने वाली स्पीशीज को जब जल में विलेय किया जाता है, तब यह आसानी से Fe^{2+} तथा CN^- का परीक्षण बिल्कुल नहीं देती है।



अन्य उदाहरण हैं— $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 (\text{aq.}) \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} (\text{aq.}) + \text{SO}_4^{2-} (\text{aq.})$



उपसहसंयोजक यौगिक अम्ल क्षार योगात्पाद भी है तथा इन्हें सामान्यतः संकुल अथवा आवेशित होने पर संकुल आयन भी कहा जाता है।

D1 उपसहसंयोजी यौगिक वह स्पीशीज हैं जिसमें धातु परमाणु अथवा आयन, उदासीन अणु / आयनों के समूह से उपसहसंयोजी बन्ध द्वारा जुड़े होते हैं।

उपसहसंयोजक मण्डल अथवा समन्वय सत्ता :

एक उपसहसंयोजी मण्डल सामान्यतः एक केन्द्रीय धातु परमाणु / आयन रखते हैं। जो कि अन्य परमाणु अथवा समूहों की निश्चित संख्या के साथ बंधित होते हैं, जिन्हें लिगेन्ड कहते हैं। यह लिगेन्ड उदासीन अथवा आवेशित हो सकते हैं। उदाहरण निम्न है : $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{NiCl}_2(\text{OH}_2)_4]$.

D2 केन्द्रीय परमाणु/आयन तथा जुड़े हुए लिगेन्ड को [] कोष्ठक में लिखा जाता है तथा यह संयुक्त रूप से समन्वय मण्डल/उपसहसंयोजक मण्डल कहलाता है।

टिप्पणी : संकुल आयनों के अतिरिक्त शेष आयन अर्थात् उपसहसंयोजक मण्डल के बाहर स्थित आयनों को मुक्त/प्रति आयन अथवा आयनित आयन कहते हैं। उदाहरण के लिए $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ में पोटैशियम उपसहसंयोजक मण्डल $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ के मुक्त आयन हैं।

D3 **केन्द्रीय परमाणु/आयन :** किसी उपसहसंयोजक मण्डल में, परमाणु/आयन जो लिगेन्ड की एक निश्चित संख्या के साथ एक निश्चित ज्यामिती व्यवस्था में परिबद्ध रहता है, केन्द्रीय परमाणु अथवा आयन कहलाता है। उदाहरणार्थ, $[\text{NiCl}_2(\text{OH}_2)_4]$, $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ तथा $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ में केन्द्रीय परमाणु/आयन क्रमशः Ni^{2+} , Co^{3+} तथा Fe^{3+} हैं। इन केन्द्रीय परमाणुओं/आयनों को **लुईस अम्ल** भी कहते हैं। क्योंकि ये लिगेन्डों से एकाकी युग्म ग्रहण करते हैं।

D4 **लिगेन्ड :** उपसहसंयोजक मण्डल में केन्द्रीय धातु परमाणु या आयन से सीधे परिबद्ध धनायन, ऋणायन अथवा उदासीन अणु लिगेन्ड कहलाते हैं। यह सामान्य आयन हो सकते हैं, जैसे Br^- , छोटे अणु जैसे H_2O या NH_3 बड़े अणु जैसे $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ या $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$ (ट्रिस 2-एमीनो एथिल एमीन) अथवा वृहद अणु जैसे प्रोटीन हो सकते हैं। जब एक लिगेन्ड, धातु आयन से एकल दाता परमाणु द्वारा परिबद्ध होता है, जैसे Cl^- , H_2O या NH_3 , तो





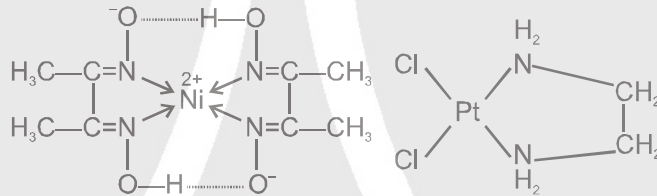
लिगेण्ड एकदंतुर / एकदंतुक कहलाता है। इसी प्रकार जब लिगेण्ड दो दाता परमाणुओं द्वारा परिवद्ध होता है (एक लिगेण्ड में) जैसे $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (एथेन-1, 2-डाइऐमीन) अथवा $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (ऑक्सैलेट), तो ऐसा लिगेण्ड **द्विदंतुर/द्विदंतुक** और जब एक लिगेण्ड में अनेक दाता परमाणु उपस्थित हों, जैसा कि $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$ में हैं, तो लिगेण्ड **बहुदंतुर/बहुदंतुक** कहलाता है। एथिलीनडाइऐमीनटेट्राऐसीटेट आयन (EDTA^{4-}) एक महत्वपूर्ण बहुदंतुर लिगेण्ड है।

D5 कीलेट लिगेण्ड/वलयकारक लिगेण्ड : कीलेट लिगेण्ड द्वि अथवा बहुदंतुर लिगेण्ड होते हैं जो दो अथवा दो से अधिक दाता परमाणुओं द्वारा एकल धातु आयन से बंधित होकर एक वलय बनाते हैं।

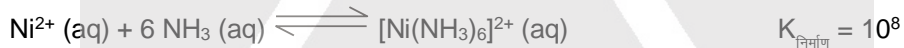
कीलेट : एक संकुल जिसमें बहु दंतुक लिगेण्ड वलय के समान संरचना बनाते हैं, में धातु परमाणु होता है।

D6 दंतुरता : निर्मित संकुल, कीलेट संकुल कहलाता है तथा कीलेट निर्माण का प्रक्रम कीलेटीकरण (वलयकरण) कहलाता है। ऐसे बंध बनाने वाले समूहों की संख्या लिगेण्ड की दंतुरता कहलाती है।

कीलेट वलय में परमाणुओं की संख्या कुछ भी हो सकती है। सामान्यतः यह धातु आयन के साथ 5 अथवा 6 परमाणु रखती है। छोटी वलय में छोटे कोण तथा दूरी सामान्य से कम होती है अतः इनमें तनाव उत्पन्न होता है। जबकि बड़ी वलयों में बंधित परमाणु तथा संबंधित लिगेण्ड के मध्य तनाव नहीं होता है। कुछ लिगेण्ड एक से अधिक वलय बनाते हैं; एथिलीनडाइऐमीनटेट्राऐसीटेट आयन (EDTA^{4-}) चार कार्बोऑक्सैलेट समूहों द्वारा तथा दो एमीन नाइट्रोजन द्वारा 5 वलयों का निर्माण करता है।



कीलेट संकुल, उसी प्रकार के समान संकुल जो एकल दंतुर लिगेण्ड रखते हों, की अपेक्षा स्थायी होते हैं। सामान्य संकुल की तुलना में कीलेट संकुलों का अधिक स्थायित्व, कीलेट प्रभाव/वलयकरण प्रभाव कहलाता है, उदाहरण के लिए,



पाँच तथा छः सदस्यी वलय अधिक स्थायी होती हैं।

दंतुकता तथा कीलेटीकरण (वलयकरण) :

Tab1 "सामान्य एकदंतुक लिगेण्ड"

सामान्य नाम	IUPAC नाम	सूत्र
मेथिल आइसोसायनाइड	मेथिल आइसोसायनाइड	CH_3NC
ट्राइफेनिल फॉस्फीन	ट्राइफेनिलफॉस्फीन/ट्राइफेनिल फॉस्फेन	PPh_3
पिरिडीन	पिरिडीन	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (py)
अमोनिया	एमीन	NH_3
मेथिल एमीन	मेथिल एमीन	MeNH_2
जल	एक्वा अथवा एक्वो	H_2O
कार्बोनिल	कार्बोनिल	CO
थायोकार्बोनिल	थायोकार्बोनिल	CS





नाइट्रोसिल	नाइट्रोसिल	NO
फ्लोरो	फ्लोरो अथवा फ्लोरिडो*	F ⁻
क्लोरो	क्लोरो अथवा क्लोरिडो*	Cl ⁻
ब्रोमो	ब्रोमो अथवा ब्रोमिडो*	Br ⁻
आयोडो	आयोडो अथवा आयोडिडो*	I ⁻
सायनो	सायनाइडो अथवा सायनाइडो-C* (C-बन्धित)	CN ⁻
आइसोसायनो	आइसोसायनाइडो अथवा सायनाइडो-N* (N-बन्धित)	NC ⁻
थायोसायनो	थायोसायनेटो-S (S-बन्धित)	SCN ⁻
आइसोथायोसायनो	थायोसायनेटो-N (N-बन्धित)	NCS ⁻
सायनेटो (सायनेट)	सायनेटो-O (O-बन्धित)	OCN ⁻
आइसोसायनेटो (आइसोसायनेट)	सायनेटो-N (N-बन्धित)	NCO ⁻
हाइड्रॉक्सो	हाइड्रॉक्सो अथवा हाइड्रॉक्साइडों*	OH ⁻
नाइट्रो	नाइट्राइटो-N (N-बन्धित)	NO ₂ ⁻
नाइट्राइटो	नाइट्राइटो-O (O-बन्धित)	ONO ⁻
नाइट्रेट	नाइट्रेटो	NO ₃ ⁻
एमाइडो	एमाइडो	NH ₂ ⁻
इमिडो	इमिडो	NH ²⁻
नाइट्राइड	नाइट्राइडो	N ³⁻
एजाइडो	एजाइडो	N ₃ ⁻
हाइड्राइड	हाइड्राइडो	H ⁻
ऑक्साइड	ऑक्साइडो	O ²⁻
पराऑक्साइड	पराऑक्साइडो	O ₂ ²⁻
सुपर ऑक्साइड	सुपरऑक्साइडो	O ₂ ⁻
एसिटेट	एसिटेटो	CH ₃ COO ⁻
सल्फेट	सल्फेटो	SO ₄ ²⁻
थायोसल्फेट	थायोसल्फेटो	S ₂ O ₃ ²⁻
सल्फाइट	सल्फाइटो	SO ₃ ²⁻
हाइड्रोजन सल्फाइट	हाइड्रोजन सल्फाइटो	HSO ₃ ⁻
सल्फाइड	सल्फाइडो अथवा थायो	S ²⁻
हाइड्रोजन सल्फाइड	हाइड्रोजनसल्फीडो अथवा मरकेप्टो	HS ⁻
थायोनाइट्राइटो	थायोनाइट्राइटो	(NOS) ⁻
नाइट्रोसिलियम	नाइट्रोसिलियम अथवा नाइट्रोसोनियम	NO ⁺
नाइट्रोनियम	नाइट्रोनियम	NO ₂ ⁺

* IUPAC 2004 के अनुसार ऋणआयनिक लिगेण्ड का नाम आइडो (ido) द्वारा समाप्त होता है।


Tab2 सामान्य कीलेट ऐमीन

कीलेटीकृत बिन्दु	सामान्य नाम	IUPAC नाम	संकेत	संरचना
द्विदन्तुक	एथाइलीनडाइएमीन	1,2-एथेनडाइएमीन / एथेन -1,2- डाइएमीन	en	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
द्विदन्तुक	प्रोपेनडाइएमीन	1,2-प्रोपेनडाइएमीन	pn	$\begin{array}{c} \text{NH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
द्विदन्तुक	एसिटिलएसिटोनेटो	2,4-पेन्टेनडाइऑन अथवा एसिटिलएसिटोनेटो	acac	
द्विदन्तुक	2,2'-बाइपिरीडिन	2,2'-बाइपिरीडील	bipy	
द्विदन्तुक	1,10- फिनेन्थ्रोलीन/फिनेन्थ्रोलीन	1,10-डाइएमीनॉफिनेन्थ्रीन	phen,o-phen	
द्विदन्तुक	ऑक्सेलेट	ऑक्सेलेटो	ox	
द्विदन्तुक	ग्लाइसिनेट	ग्लाइसिनेटो	gly ⁻	$\text{NH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}^-$
षट्दन्तुक	एथाइलीनडाइएमीनटेट्राएसिटेट	1,2-एथेनडाइईल (डाइनाइड्राइलो) टेट्राएसिटेट अथवा एथाइलीनडाइएमीन टेट्राएसिटेट	EDTA	

फ्लेक्सीडेन्ट लिगेन्ड/परिवर्तित दंतुकता वाले लिगेन्ड :

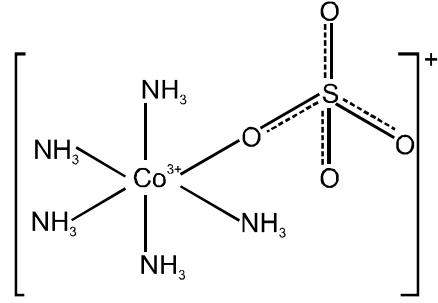
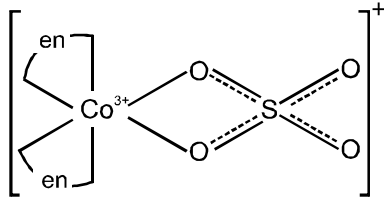
यह आवश्यक नहीं है कि बहुदन्तक लिगेण्ड में उपस्थित सभी दाता परमाणु केन्द्रिय धातु परमाणु अथवा आयन के साथ उपसहसंयोजक बंध का निर्माण करते हो अर्थात एक बहुदन्तुक,लिगेण्ड जो भिन्न उपसहसंयोजी यौगिक में भिन्न-भिन्न दन्तुकता रखता है, फ्लेक्सीडेन्ट लिगेण्ड कहलाता है। यह ध्यान रखने योग्य हैं कि एक संकुल में लिगेण्ड की दन्तुकता निश्चित होती है, यह समान यौगिक में परिवर्तनशील नहीं हो सकती है।

EDTA, षट्दन्तुक, पंचदन्तुक के साथ-साथ चतुष्कदन्तुक लिगेण्ड की तरह भी कार्य करता है। उदाहरण के लिए;

EDTA, सामान्यतः षट्दन्तुक लिगेण्ड है, परन्तु $[\text{Cr(III)(OH)(EDTA)]}^{2-}$ व $[\text{Co(III)Br(EDTA)}]^{2-}$ में यह पंचदन्तुक के समान तथा $[\text{Pd(II)H}_2(\text{EDTA})]^{0}$ में यह चतुष्कदन्तुक लिगेण्ड के समान कार्य करता है।

उदा. NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

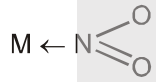
SO_4^{2-} , सल्फेट आयन, एकल अथवा द्विदन्तुक लिगेण्ड भी हो सकता है। उदाहरण के लिए;



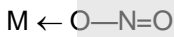
D7 उभयदन्तुक लिगेण्ड :

लिगेण्ड जो कि इसमें उपस्थित दो भिन्न स्थलों के द्वारा केन्द्रीय परमाणु या आयन से जुड़ सकते हैं, उभयदन्तुक लिगेण्ड कहलाते हैं। इस प्रकार के लिगेण्ड के उदाहरण CN^- , NO_2^- तथा SCN^- आयन हैं। NO_2^- आयन, एक केन्द्रीय धातु परमाणु / आयन से या तो नाइट्रोजन अथवा ऑक्सीजन परमाणुओं द्वारा उपसहसंयोजक बंध बना सकता है। इसी प्रकार SCN^- आयन धातु परमाणु से सल्फर अथवा नाइट्रोजन परमाणु द्वारा उपसहसंयोजक बंध बना सकता है। इस प्रकार की सम्भावनाएँ उपसहसंयोजी यौगिकों में लिंकेज समावयवता उत्पन्न करती है। उदाहरण के लिए,

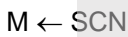
एकल दन्तुक तथा उभयदन्तुक :



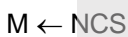
नाइट्राइटो-N



नाइट्राइटो-O

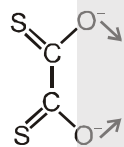


थायोसायनेटो अथवा थायोसायनेटो-S

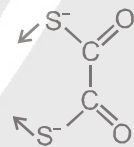


आइसोथायोसायनेटो अथवा थायोसायनेटो-N

द्विदन्तुक तथा उभयदन्तुक :



या

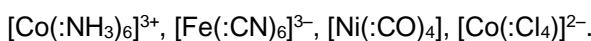


डाईथायोऑक्सेलेट

टिप्पणी : यद्यपि उभयदन्तुक लिगेण्ड में दो या दो से अधिक दाता स्थल (site) होते हैं लेकिन संकुल निर्माण के दौरान इनके द्वारा विभिन्न स्थल प्रयुक्त हो सकते हैं।

D8 समन्वय संख्या :

लिगेण्ड तथा केन्द्रीय परमाणु / आयन के बीच सिग्मा बन्धों की संख्या द्वारा केन्द्रीय परमाणु / आयन की समन्वय संख्या निर्धारित की जाती है अर्थात् लिगेण्ड के दाता परमाणु की संख्या जो कि सीधे धातु आयन से जुड़े होते हैं। यदि जुड़े हुए परमाणु तथा केन्द्रीय परमाणुओं के बीच कोई π -बन्ध हो तो उससे समन्वय संख्या का निर्धारण नहीं किया जाता है। σ -बन्धित इलेक्ट्रॉनों को बिन्दु युग्म से दर्शा सकते हैं। जो दाता परमाणु से पहले लिगेण्ड सूत्र में अंकित होता है, जैसे कि नीचे दर्शाया गया है –



समन्वय संख्या 6 (सबसे साधारण), 4 (6 के पश्चात्) तथा 2 (4 के पश्चात्) सबसे उभयनिष्ठ समन्वय संख्याएँ होती हैं तथा विषम समन्वय संख्याएँ सामान्यतः नहीं (दुर्लभता से) प्राप्त होती हैं।

प्रमुख धातुओं की कुछ उभयनिष्ठ समन्वय संख्या निम्न प्रकार से नीचे दी गई है।





धातु	समन्वय संख्या (C.N.)	धातु	समन्वय संख्या (C.N.)
Cu ⁺	2, 4	Ni ²⁺	4, 6
Ag ⁺	2	Fe ²⁺	6
Au ⁺	2, 4	Fe ³⁺	6
Cu ²⁺	4, 6	Co ²⁺	4, 6
Pt ²⁺	4	Co ³⁺	6
Pd ²⁺	4	Al ³⁺	6
Mg ²⁺	6	Pt ⁴⁺	6
		Pd ⁴⁺	6

D9 केन्द्रीय परमाणु की ऑक्सीकरण संख्या :

एक संकुल में केन्द्रीय परमाणु से जुड़े सभी लिगेण्डों को यदि उनके साझे के इलेक्ट्रॉनयुग्म सहित हटा लिया जाए तो केन्द्रीय परमाणु पर उपस्थित आवेश को उसकी ऑक्सीकरण संख्या कहते हैं। धातु ऑक्सीकरण संख्या को उपसहसंयोजन सत्ता के नाम में केन्द्रीय परमाणु के संकेत के बाद कोष्ठक में रोमन अंक से दर्शाया जाता है। उदाहरणार्थ, [Fe(CN)₆]³⁻ में आयरन का ऑक्सीकरण अंक +3 है तथा इसे Fe(III) प्रकार से लिखा जाता है।

D10 होमोलेप्टिक तथा हेट्रोलेप्टिक संकुल :

संकुल जिनमें धातु परमाणु केवल एक प्रकार के दाता समूह से जुड़ा रहता है, उदाहरणार्थ [Cr(NH₃)₆]³⁺, होमोलेप्टिक संकुल कहलाते हैं। संकुल जिनमें धातु परमाणु एक से अधिक प्रकार के दाता समूहों से जुड़ा रहता है। उदाहरणार्थ ; [Co(NH₃)₄Br₂]⁺, हेट्रोलेप्टिक संकुल कहलाते हैं।

खण्ड (B) : उपसहसंयोजी यौगिकों का नामकरण

उपसहसंयोजन यौगिकों का नामकरण :

एककेन्द्रीय उपसहसंयोजन यौगिकों के सूत्र लिखना : निम्न नियमों के अनुसार लिखे जाते हैं।

निम्न नियमों का पालन किया जाता है जबकि सूत्र लिखते हैं—

- सर्वप्रथम केन्द्रीय परमाणु लिखा जाता है।
- तत्पश्चात् लिगेण्डों को अंग्रेजी वर्णमाला के क्रम में लिखा जाता है। लिगेण्ड की स्थिति उसके आवेश पर निर्भर नहीं करती।
- बहुदंतुर लिगेण्ड भी अंग्रेजी वर्णमाला के क्रम में लिखे जाते हैं। संकेताक्षर में लिखे हुए लिगेण्ड के प्रथम अक्षर को ध्यान में रखकर वर्णमाला के क्रम में उसकी स्थिति निर्धारित की जाती है।
- सम्पूर्ण उपसहसंयोजन सत्ता, आवेशित हो अथवा न हो, उसके सूत्र को एक गुरुकोष्ठक में लिखा जाता है, यदि लिगेण्ड बहुपरमाणुक हो, तो उनके सूत्र को कोष्ठक में लिखते हैं, संकेताक्षर में लिखे लिगेण्ड को भी कोष्ठक में लिखते हैं।
- समन्वय मण्डल में धातु तथा लिगेण्डों के सूत्रों के मध्य स्थान नहीं छोड़ा जाता है।





- (vi) जब आवेशयुक्त उपसहसंयोजन सत्ता का सूत्र बिना किसी प्रतिआयन के लिखते हैं तो उपसहसंयोजन सत्ता का आवेश गुरु कोष्ठक के बाहर दाईं ओर ऊपरलिखित (superscript) के रूप में लिखा जाता है जिसमें पहले आवेश की संख्या और फिर आवेश का चिन्ह लिखते हैं। उदाहरणार्थ, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ आदि।
- (vii) धनायन के आवेश को ऋणायन के आवेश से संतुलित किया जाता है।

एककेन्द्रीय उपसहसंयोजन यौगिकों का नामकरण :

एककेन्द्रीय उपसहसंयोजन यौगिकों के नाम : निम्न नियमों के अनुसार लिखे जाते हैं।

- (i) धनावेशित व ऋणावेशित दोनों उपसहसंयोजन सत्ता में सर्वप्रथम धनायन का नाम लिखा जाता है। उदाहरण ; $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ डाईऐम्मीनसिल्वर(I) क्लोराइड, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ पोटैशियम हैक्सासायनाइडोफैरेट(III).
- (ii) केन्द्रीय परमाणु/ आयन के नाम से पूर्व लिगेण्डों के नाम वर्णमाला के क्रम में लिखे जाते हैं। (लिगेण्ड के नाम के अनुसार न की उनके पूर्वलग्न के अनुसार)

उदाहरण: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{BrCl}(\text{CH}_3\text{NH}_2)]$, ऐम्मीनब्रोमिडोक्लो रिडोमेथिलऐमीनप्लैटिनम(II).

$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ox})_2]^-$, डाईएक्वाबिस्(ऑक्सेलेटो)कोबाल्टेट(III).

- (iii) ऋणावेशित लिगेण्डों के नाम के अन्त में ओ (-o) आता है। उदासीन लिगेण्डों के नाम नहीं बदलते हैं। कुछ अपवाद हैं, जैसे H_2O के लिए एक्वा NH_3 के लिए ऐम्मीन, CO के लिए कार्बोनिल, CS के लिए थायोकार्बोनिल तथा NO के लिए नाइट्रोसिल। धनावेशित लिगेण्डों के नाम के अन्त में -इयम (-ium) आता है।

उदासीन तथा धनायनिक लिगेण्ड के कुछ महत्वपूर्ण उदाहरण निम्न है :

टेट्रा फॉस्फोरस	—	P_4
डाईऑक्सीजन	—	O_2
ऑक्टासल्फर	—	S_8
यूरिया	—	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
हाइड्रोजीनियम	—	N_2H_5^+

- (iv) उभयदन्तुक का नामकरण निम्न प्रकार किया जाता है—

(i) : $-\text{CN}$: सायनिडो या सायनिडो - C

: NC^- : आइसोसायनिडो या सायनिडो - N

(ii) : NO_2^- : नाइट्रो या नाइट्राइटो - N

: ONO^- : नाइट्राइटो या नाइट्राइटो - O

- (v) उपसहसंयोजन मण्डल में एक ही प्रकार के लिगेण्ड की संख्या को दर्शाने के लिए उनके नाम से पूर्व डाई, ट्राइ आदि शब्द (पद) प्रयुक्त किए जाते हैं। जब लिगेण्ड के नाम में आंशिक पूर्व लग्न हो अथवा नाम में जटिलता (complicated) हो अथवा पूर्वलग्न के उपयोग से भ्रम होता हो तब पूर्वलग्न के रूप में द्वितीय सूची के अनुसार पूर्वलग्न प्रयुक्त किया जाता है, तथा ऐसे लिगेण्ड को कोष्ठक में लिखते हैं।

2	डाई	बिस्
3	ट्राई	ट्रिस्
4	टेट्रा	टेट्राकिस्
5	पेन्टा	पेन्टाकिस्
6	हेक्सा	हेक्साकिस्
7	हेप्टा	हेप्टाकिस्



उदाहरणार्थ, $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2]^+$, डाईक्लोरिडोबिस(एथेन-1,2-डाईऐमीन)कोबाल्ट(III).
 $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$, डाईक्लोरिडोबिस(ट्राइफेनिलफॉस्फीन)निकल(II).

- (vi) धनावेशित, ऋणावेशित तथा उदासीन उपसहसंयोजन सत्ता में धातु की ऑक्सीकरण अवस्था को रोमन अंकों में धातु के नाम के पश्चात् कोष्ठक में दर्शाते हैं।
- (vii) यदि संकुल आयन एक धनायन हो तो धातु का नाम वही लिखते हैं जो तत्व का नाम होता है। उदाहरणार्थ, धनावेशित संकुल आयन में Co को कोबाल्ट तथा Pt को प्लैटिनम कहते हैं। यदि संकुल आयन एक ऋणायन हो तो धातु के नाम के अन्त में अनुलग्न-ऐट (ate) लगाया जाता है। उदाहरणार्थ, संकुल ऋणायन $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ में Co को कोबाल्टेट कहते हैं। कुछ धातुओं के लिए उनके संकुल ऋणायनों के नाम में धातु के लेटिन नाम प्रयुक्त होते हैं, उदाहरणार्थ, Fe के लिए फेरैट।

आयरन (Fe)	फैरेट	लेड (Pb)	प्लम्बेट
सिल्वर (Ag)	अर्जेन्टेट	टिन (Sn)	स्टैनेट
गोल्ड (Au)	ऑरेट		

उदाहरण :

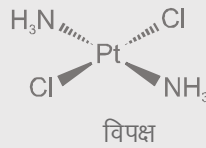
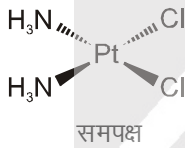
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$, टेट्राऐमीनडाईक्लोराइडोकोबाल्ट(III).
 $(\text{NH}_4)_2 [\text{Co}(\text{SCN})_4]$, अमोनियम टेट्राथायोसायनेटो-S-कोबाल्टेट(II).

- (viii) उदासीन संकुल का नाम भी संकुल धनायन की भांति ही लिखा जाता है।

उदाहरण : $[\text{CrCl}_3(\text{py})_3]$, ट्राईक्लोरिडोट्रिस्(पिरिडिन)क्रोमियम (III).

- (ix) पूर्वलग्न समपक्ष तथा विपक्ष, निकटवर्ती तथा विपरित ज्यामिती स्थिति को बताते हैं।

उदाहरण : $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, समपक्ष तथा विपक्ष डाईऐमीनडाईक्लोरिडोप्लैटिनम (II) होता है।
 $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$, समपक्ष तथा विपक्ष टेट्राऐमीनडाईक्लोरिडोकोबाल्ट (III) होता है।



- (x) यदि यहाँ किसी भी प्रकार का जल क्रिस्टलीकृत होता है तो इसे नामकरण में गिना जाता है। उदाहरण के लिए $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: टेट्राएक्वाडाईक्लोरिडो क्रोमियम(III) क्लोराइड-2-जल या टेट्राएक्वाडाईक्लोरिडा क्रोमियम(III) क्लोराइड डाईहाइड्रेट।

खण्ड (C) : वर्नर सिद्धान्त

वर्नर सिद्धान्त :

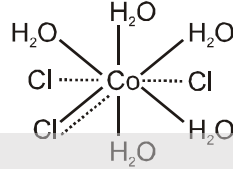
उपसहसंयोजन यौगिकों, Co(III) ऐम्मीन तथा दूसरे यौगिक जैसे Pt(IV) ऐम्मीन यौगिक जो कि वैज्ञानिकों के द्वारा बनाये गये थे, के प्रेक्षित गुणों की व्याख्या के लिए कई सिद्धान्त दिए गये उनमें से कोई भी संतोषजनक सिद्धान्त नहीं था। केवल 1893, में वर्नर ने वर्नर उपसहसंयोजन सिद्धान्त दिया जो कि सभी संकुल यौगिकों के सभी प्रेक्षित गुणों की व्याख्या कर सकता है। इस सिद्धान्त के अनुसार, अधिकतर तत्व दो तरह की संयोजकता प्रदर्शित करते हैं—

(a) प्राथमिक संयोजकता तथा

(b) द्वितीयक संयोजकता



- (a) **प्राथमिक संयोजकता** : यह धातु आयन की ऑक्सीकरण अवस्था से संबंधित है। इसे धातु की मुख्य या आयनिक या आयनन संयोजकता भी कहते हैं। यह ऋणात्मक आयन से संतुष्ट होती है। प्राथमिक संयोजकताओं को बिन्दु रेखा से प्रदर्शित किया जाता है।
- (b) **द्वितीयक अथवा सहायक संयोजकता** : इसे केन्द्रीय धातु आयन की समन्वय संख्या (सामान्यतः C.N. संकेत के रूप में) भी कहते हैं। इसे अनआयनीत अथवा अनआयनिक संयोजकता (उदा. उपसहसंयोजक – सहसंयोजक प्रकार के बन्ध) भी कहते हैं। यह संयोजकता या तो ऋणात्मक आयन या उदासीन अणुओं जो कि एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म रखते हैं। (उदा. H₂O, NH₃ आदि) अथवा कभी-कभी धनावेशित समूह से संतुष्ट होती है। लिगेण्ड जो समन्वय संख्या को सन्तुष्ट करते हैं सीधे ही धातु परमाणु या आयन से जुड़े रहते हैं तथा इन्हें मोटी रेखाओं द्वारा प्रदर्शित किया जाता है।



प्रत्येक तत्व की, प्राथमिक तथा द्वितीयक दोनों प्रकार की संयोजकताओं को संतुष्ट करने की प्रवृत्ति होती है। इस क्रम में आवश्यकता अनुसार ऋणावेशित आयन द्वैत व्यवहार दर्शाता है, अर्थात् यह प्राथमिक तथा द्वितीयक दोनों संयोजकताओं को संतुष्ट कर सकते हैं, चूँकि प्रत्येक परिस्थिति में केन्द्रीय धातु आयन की समन्वय संख्या को संतुष्ट करना आवश्यक है। इस दोहरे (द्वैत) व्यवहार को मोटी व बिन्दु दोनों रेखाओं से बताया जाता है। उदा. के लिए, [CoCl(H₂O)₅]Cl₂ को निम्न प्रकार से प्रदर्शित किया जाता है।

प्रत्येक धातु की द्वितीय संयोजकता निश्चित संख्या में होती है। उदाहरण के लिए कोबाल्ट(III) तथा प्लेटिनम(IV) की छः द्वितीयक संयोजकता होती है तथा कॉपर(II) की द्वितीयक संयोजकता चार होती है। एक निश्चित ऑक्सीकरण अवस्था में धातु की समन्वय संख्या सामान्यतः निश्चित रहती है लेकिन कुछ धातुएँ, किसी निश्चित ऑक्सीकरण अवस्था में एक से अधिक समन्वय संख्या प्राप्त करती हैं।

द्वितीयक संयोजकता द्वारा बन्धे हुए आयन/समूह विभिन्न समन्वय संख्या के संगत विशेष अभिलाक्षणिक त्रिविम (spatial) विन्यास रखते हैं। आधुनिक भाषा में इस प्रकार का त्रिविम (spatial) विन्यास समन्वय बहुफलक कहलाता है तथा इसकी विभिन्न सम्भावनाएँ निम्न हैं :

समन्वय संख्या = 2 रेखीय

समन्वय संख्या = 3 त्रिकोणीय

समन्वय संख्या = 4 चतुष्फलकीय अथवा वर्ग समतलीय

समन्वय संख्या = 6 अष्टफलकीय

दो तरह की संयोजकताओं के बीच विभेद करने के लिए वर्नर ने [] कोष्ठक दिया जिसमें उन परमाणुओं को परिवद्ध करते हैं जो उपसहसंयोजी संकुल बनाते हैं तथा जिन्हें हम आयनीकृत नहीं कर सकते हैं।

उपरोक्त परिकल्पना के आधार पर वर्नर ने CoCl₃. 6NH₃, CoCl₃. 5NH₃ तथा CoCl₃. 4NH₃ को क्रमशः [Co(NH₃)₆]Cl₃, [Co(NH₃)₅Cl]Cl₂ तथा [Co(NH₃)₄Cl₂]Cl के रूप में, उपसहसंयोजी यौगिक दिये। कोष्ठक के अन्दर वाला भाग समन्वय सत्ता (संकुल) तथा कोष्ठक के बाहर वाला भाग प्रति आयन (मुक्त आयन) कहलाता है। उसने आगे परिकल्पना दी, कि संक्रमण धातुओं के उपसहसंयोजी यौगिकों में अष्टफलकीय, वर्ग समतलीय तथा चतुष्फलकीय आकृति सबसे सामान्य होती है। इस प्रकार, [Co(NH₃)₆]³⁺, [CoCl(NH₃)₅]²⁺, [CoCl₂(NH₃)₄]⁺ अष्टफलकीय है, जबकि [Ni(CO)₄] व [PtCl₄]²⁻ क्रमशः चतुष्फलकीय व वर्ग-समतलीय होते हैं।



Tab4

क्र.सं.	वर्नर संकुल	आधुनिक नोटेशन	आयनीकरण	द्वितीय संयोजकता	प्राथमिक संयोजकता
1	CoCl ₃ .6NH ₃	[Co(NH ₃) ₆]Cl ₃	[Co(NH ₃) ₆] ³⁺ +3Cl ⁻	छः (NH ₃)	तीन (Cl ⁻)
2	CoCl ₃ .5NH ₃	[Co(NH ₃) ₅ Cl]Cl ₂	[Co(NH ₃) ₅ Cl] ²⁺ +2Cl ⁻	पाँच (NH ₃) तथा एक (Cl ⁻)	तीन (Cl ⁻) + द्वैत प्रवृत्ति वाला एक (Cl ⁻)
3	CoCl ₃ .4NH ₃	[Co(NH ₃) ₄ Cl ₂]Cl	[Co(NH ₃) ₄ Cl ₂] ⁺ + Cl ⁻	चार (NH ₃) तथा दो (Cl ⁻)	तीन (Cl ⁻) + द्वैत प्रवृत्ति वाले दो (Cl ⁻)
4	CoCl ₃ .3NH ₃	[Co(NH ₃) ₃ Cl ₃]	[Co(NH ₃) ₃ Cl ₃]	तीन (NH ₃) तथा तीन (Cl ⁻)	तीन (Cl ⁻) सभी द्वैत प्रवृत्ति वाले

उपरोक्त सारणी से यह स्पष्ट है कि (i) 1, 2 व 3 संकुलों के विलयनों की चालकता, विद्युत अपघट्य के आयनों के अनुपात क्रमशः 1 : 3, 1 : 2, 1 : 1 के अनुसार होती है अतः इनकी चालकता के बढ़ते हुए क्रम को प्रदर्शित किया जा सकता है ;

CoCl₃.3NH₃ < CoCl₃.4NH₃ < CoCl₃.5NH₃ < CoCl₃.6NH₃ तथा (ii) संकुल 1, 2 व 3 सिल्वर नाइट्रेट के साथ अभिकृत होकर क्रमशः 3, 2 व 1 मोल सिल्वर क्लोराइड का सफेद अवक्षेप देते हैं।

F1 प्रभावी परमाणु क्रमांक नियम (सिडविक द्वारा दिया गया) :

प्रभावी परमाणु क्रमांक (EAN) = धातु परमाणु/आयन में उपस्थित इलेक्ट्रॉन की संख्या + लिगेण्ड द्वारा दान किये गये इलेक्ट्रॉन की संख्या।

अथवा

प्रभावी परमाणु क्रमांक (EAN) = केन्द्रीय धातु का परमाणु क्रमांक – केन्द्रीय धातु की ऑक्सीकरण अवस्था + लिगेण्ड द्वारा दान किये गए इलेक्ट्रॉन की संख्या।

वह संकुल जिसमें केन्द्रीय परमाणु का प्रभावी परमाणु क्रमांक (EAN) अगली निकटवर्ती उत्कृष्ट गैस के परमाणु क्रमांक के बराबर हो वह अतिरिक्त स्थायित्व लिए होता है।

उदा. Cr(24) संकुल : [Cr(CO)₆] Cr⁰ की ऑक्सीकरण अवस्था

प्रभावी परमाणु क्रमांक = 24 – 0 + 2 × 6 = 36

Fe(26) संकुल : [Fe(CN)₆]⁴⁻ Fe⁺² की ऑक्सीकरण अवस्था

प्रभावी परमाणु क्रमांक = 26 – 2 + 2 × 6 = 36

टिप्पणी : अधिकतर संकुलों में प्रभावी परमाणु क्रमांक (EAN), नियम मान्य नहीं होता है लेकिन धातु कार्बोनिलों में एक अथवा दो अपवादों को छोड़कर यह नियम मान्य होता है।

खण्ड (D) & (E) : संयोजकता बंध सिद्धान्त + क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत (भाग-I & II)

उपसहसंयोजक यौगिकों में आबंधन :

उपसहसंयोजक यौगिकों में आबंधन की प्रकृति का वर्णन सर्वप्रथम अल्फ्रेड-वर्नर (Alfred-Werner) ने किया था। परन्तु यह सिद्धान्त निम्न आधारभूत प्रश्नों का उत्तर नहीं दे सका—

(a) क्यों कुछ ही तत्वों में उपसहसंयोजक यौगिक बनाने का विशिष्ट गुण पाया जाता है ?

(b) उपसहसंयोजक यौगिकों के आबंधों में दिशात्मक गुण क्यों पाए जाते हैं ?

(c) क्यों उपसहसंयोजक यौगिकों में विशिष्ट चुम्बकीय तथा ध्रुवण घूर्णक गुण पाए जाते हैं ?

उपसहसंयोजक यौगिकों में आबंधन की प्रकृति को समझने के लिए अनेक सिद्धान्त दिए गए : जैसे संयोजकता आबंध सिद्धान्त (VBT), क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धान्त (CFT), लिगेण्ड क्षेत्र सिद्धान्त (LFT), आण्विक कक्षक सिद्धान्त (MOT)।





संयोजकता बन्ध सिद्धान्त :

1931 में लिनॉस पॉलिंग ने उपसहसंयोजी यौगिकों को समझाने के लिए संयोजकता बन्ध सिद्धान्त, VBT में विस्तार किया। एक लुईस क्षार (लिगेन्ड) तथ एक लुईस अम्ल (धातु अथवा धातु आयन) के बीच अभिक्रिया कर एक संकुल का निर्माण किया गया तथा इनके बीच उपसहसंयोजी बन्ध के निर्माण द्वारा उपसहसंयोजी यौगिकों के बनने को समझाया गया। इस प्रतिरूप में धातु परमाणु या आयन के (n-1) d, ns, np या ns, np, nd कक्षकों के संकरण को प्रयुक्त कर निश्चित ज्यामिति के तुल्यांक कक्षकों का समूह प्राप्त करते हैं, जिससे अष्टफलकीय, वर्ग समतलीय तथा चतुष्फलकीय संरचनाएँ तथा संकुलों के चुम्बकीय गुण प्रेक्षित किये जा सकते हैं। अयुग्मित इलेक्ट्रॉन की संख्या का मापन यौगिक के चुम्बकीय आघूर्ण से होता है जो यह दर्शाता है कि कौनसे d-कक्षक संकरण में प्रयुक्त किये गये। इन संकरित कक्षकों को लिगेन्ड कक्षकों के साथ अतिव्यापन करने दिया जाता है ताकि बन्धन के लिए दाता इलेक्ट्रॉन युग्म दे सके।

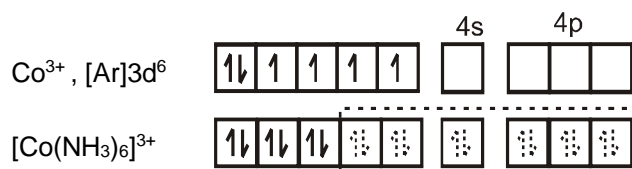
Tab5 विभिन्न समन्वय संख्या के साथ संकरण के प्रकार निम्नलिखित सारणी में प्रदान किये गये हैं।

धातु की समन्वय संख्या	संकरण के प्रकार	संकुल की आकृति	d-कक्षक के प्रकार
2	sp	रेखीय	—
4	sp ³	चतुष्फलकीय	—
4	dsp ²	वर्ग समतलीय	d _{x²-y²}
4	d ³ s	चतुष्फलकीय	d _{xy} , d _{yz} , d _{xz}
5	sp ³ d	त्रिभुजीय द्विपिरामिडीय	d _{z²}
5	dsp ³	वर्ग द्विपिरामिडीय	d _{x²-y²}
6	sp ³ d ²	अष्टफलकीय	d _{x²-y²} d _{z²}
6	d ² sp ³	अष्टफलकीय	d _{x²-y²} d _{z²}

यह पाया गया है कि, धातु के संकरण के प्रकार तथा सम्बन्धित संकुल की आकृति को आसानी से बताया जा सकता है यदि संकुल के कुछ अभिलक्षण जैसे चुम्बकीय प्रकृति, ज्यामिती अथवा समावयवता (प्रदर्शित करें अथवा नहीं) आदि ज्ञात हो।

समन्वय संख्या 6 :

प्रतिचुम्बकीय अष्टफलकीय संकुल [Co(NH₃)₆]³⁺ में कोबाल्ट आयन +3 ऑक्सीकरण अवस्था में है तथा इसका इलेक्ट्रॉनिक विन्यास नीचे दर्शाये अनुसार है।

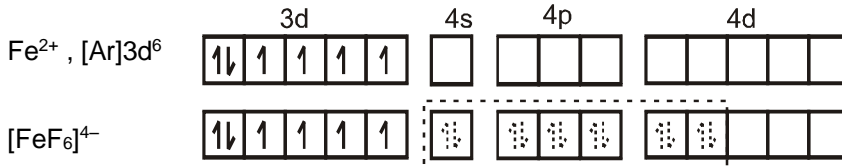


(अन्तः कक्षीय या
निम्न चक्रण संकुल)

d²sp³ संकरित कक्षक, छः NH₃ अणुओं से प्राप्त छः इलेक्ट्रॉन युग्म



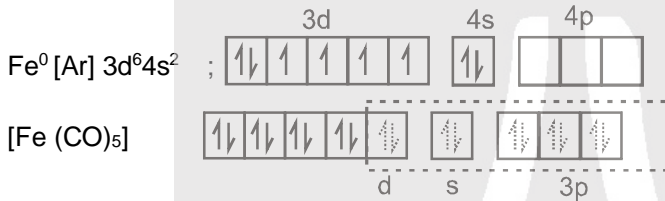
इस प्रकार संकुल की ज्यामिती अष्टफलकीय है तथा अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की अनुपस्थिति के कारण यह प्रतिचुम्बकीय है। इस संकुल के निर्माण के लिए संकरण में आंतरिक d-कक्षक (3d) प्रयुक्त होते हैं, संकुल आंतरिक कक्षक संकुल तथा निम्न प्रचरण/चरण संकुल अथवा चरण युग्म संकुल कहलाता है। संकुल, $[\text{FeF}_6]^{4-}$ अनुचुम्बकीय है। तथा संकरण (sp^3d^2) में बाह्य कक्षक (4d) प्रयुक्त होते हैं। इसलिए यह बाह्य कक्षक या उच्च चरण या चरण मुक्त संकुल (spin free complex) कहलाता है।



sp^3d^2 संकरित कक्षक; छः F^- आयनों से प्राप्त छः इलेक्ट्रॉन युग्म

समन्वय संख्या 5 :

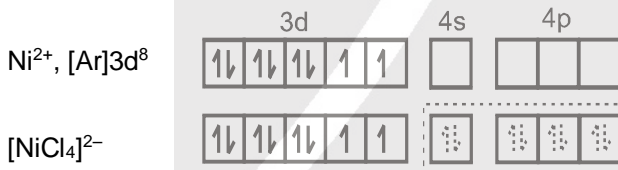
वर्ग पिरामिडीय संकुल $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ में आयरन की ऑक्सीकरण अवस्था 0 है।



यौगिक प्रतिचुम्बकीय है क्योंकि इसमें 0 अयुग्मित इलेक्ट्रॉन है।

समन्वय संख्या 4 :

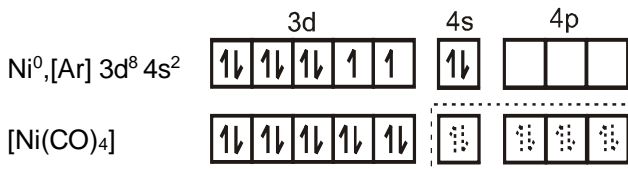
अनुचुम्बकीय, चतुष्फलकीय संकुल, $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ में निकल +2 ऑक्सीकरण अवस्था में है तथा धातु आयन का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $3d^8$ है। इसका इलेक्ट्रॉनिक विन्यास चित्र में दर्शाये अनुसार है।



sp^3 संकरित कक्षक; चार Cl^- आयन से प्राप्त चार इलेक्ट्रॉन युग्म

यौगिक अनुचुम्बकीय है, क्योंकि यह दो अयुग्मित इलेक्ट्रॉन रखता है।

इसी प्रकार संकुल $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ की चतुष्फलकीय ज्यामिती होती है तथा यह कोई अयुग्मित इलेक्ट्रॉन नहीं रखता है अतः यह प्रतिचुम्बकीय है। इसका इलेक्ट्रॉनिक विन्यास चित्र में दर्शाये अनुसार है।

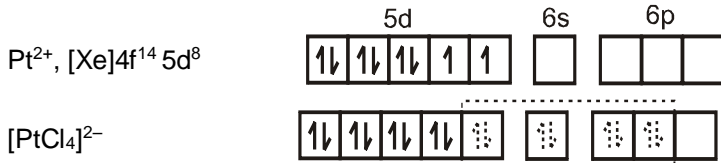


sp^3 संकरित कक्षक; चार CO अणु से प्राप्त चार इलेक्ट्रॉन युग्म

$\text{Pd}(\text{II})$ तथा $\text{Pt}(\text{II})$ के संकुल चार उपसहसंयोजकता रखते हैं तथा वर्ग समतलीय व प्रतिचुम्बकीय होते हैं। इस प्रकार का विन्यास $\text{Ni}(\text{II})$ संकुल के लिए भी सामान्यतः पाया जाता है। उदाहरणार्थ, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ में (यहाँ $\text{Ni} + 2$ ऑक्सीकरण अवस्था में है) तथा इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $3d^8$ है। जितने ज्यादा मुक्त आयन जितने समय तक आद्य अवस्था में होंगे प्रत्येक स्थिति

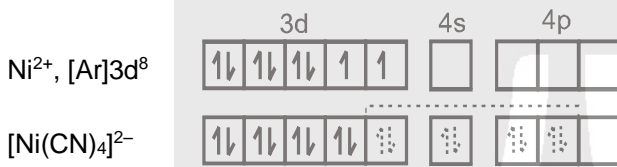


में अनुचुम्बकीय होंगे। लेकिन बन्धन की तस्वीर को समझाने के लिए इलेक्ट्रॉन युग्मन के साथ-साथ लिगेन्ड – धातु – लिगेन्ड कोण, 90° , को भी सम्मिलित करना होगा। यह बंधन प्रक्रिया संकरण के द्वारा होती है जिसमें एक $(n-1) d$, एक ns तथा दो np कक्षक मिलकर कुल चार तुल्य dsp^2 संकरित कक्षक बनाते हैं, जो कि वर्ग के कोनों की ओर निर्दिष्ट होते हैं। यह कक्षक लिगेन्ड के साथ संयोजी उपसहसंयोजक σ बन्ध बनाते है जिसमें लिगेन्ड द्वारा बन्धित इलेक्ट्रॉन युग्म धातु आयन को दिये जाते हैं। $[PtCl_4]^{2-}$ में $Pt(II)$ का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास चित्र में दर्शाये अनुसार है।



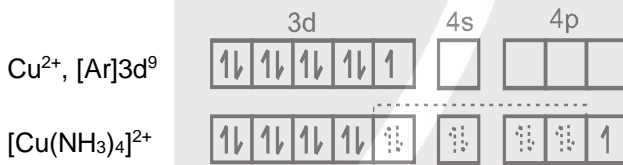
dsp^2 संकरित कक्षक; चार Cl^- से प्राप्त चार इलेक्ट्रॉन युग्म

इसी प्रकार निम्न रेखाचित्र में $[Ni(CN)_4]^{2-}$ के लिए संकरण योजना को दर्शाया गया है।



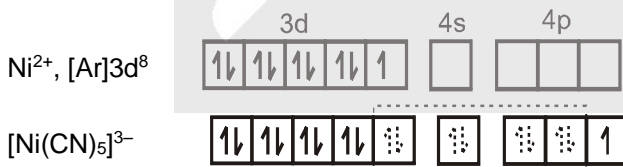
dsp^2 संकरित कक्षक; चार CN^- से प्राप्त चार इलेक्ट्रॉन युग्म

यह पाया गया है कि $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ वर्ग समतलीय है तथा $4p$ -कक्षक में एक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन सहित अनुचुम्बकीय होता है। संकरण योजना निम्न प्रकार है—

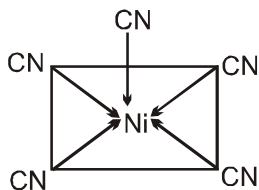


dsp^2 संकरित कक्षक; चार NH_3 अणु से प्राप्त चार इलेक्ट्रॉन युग्म

टिप्पणी : $[Ni(CN)_5]^{3-}$ प्रतिचुम्बकीय होता है जिनमें दो प्रकार की $Ni - C$ बन्ध लम्बाईयाँ होती है। उनमें से चार की बन्ध लम्बाईयाँ समान होती है व पाँचवें की भिन्न होती है। $[Ni(CN)_5]^{3-}$ के लिए संकरण निम्न तरह से दर्शाया जाता है।



dsp^3 संकरित कक्षक ; पाँच CN^- आयन से प्राप्त पाँच एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म



वर्ग पिरामिडीय

यद्यपि संयोजकता बंध (VB) सिद्धान्त उपसहसंयोजी यौगिकों के निर्माण, संरचना तथा चुम्बकीय व्यवहार को विस्तार से बताता है। परन्तु इसमें कुछ निम्न कमियाँ भी पायी गयी है :



1. इसमें अनेक प्रकार के पूर्वानुमान लिये जाते हैं।
2. यह चुम्बकीय आँकड़ों के लिए कोई मात्रात्मक व्याख्या नहीं करता है।
3. यह उपसहसंयोजी यौगिकों के स्पेक्ट्रल (रंग) गुणों के बारे में कुछ नहीं बताता है।
4. यह उपसहसंयोजी यौगिकों के ऊष्मागतिकीय अथवा बलगतिकीय स्थायित्व की मात्रात्मक व्याख्या नहीं करता है।
5. यह 4-उपसहसंयोजी संकुलों वाले चतुष्फलकीय तथा वर्ग समतलीय संरचनाओं के बारे में सही अनुमान नहीं बताता है।
6. यह प्रबल तथा दुर्बल लिगेण्ड के बीच विभेदन नहीं करता है।

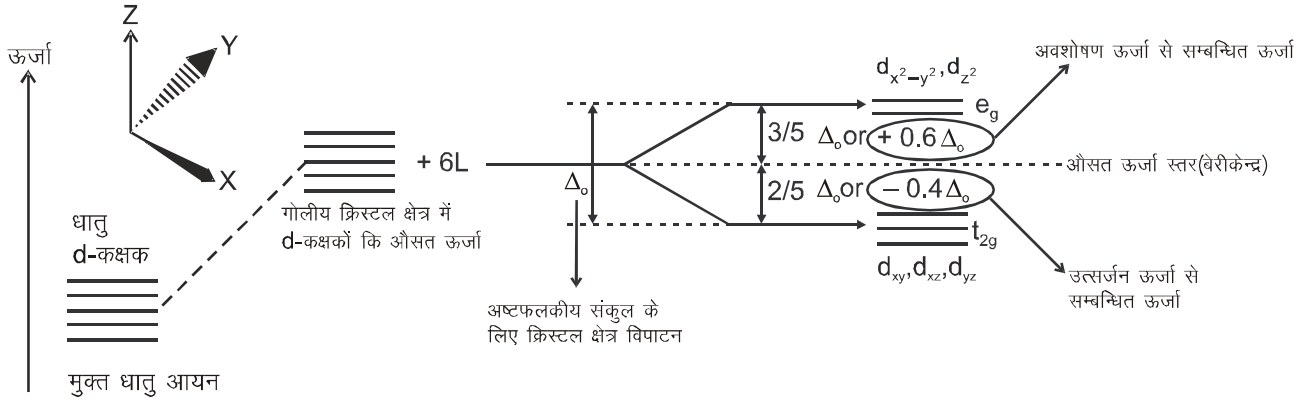
क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धान्त :

उपसहसंयोजक यौगिकों के संयोजकता बंध सिद्धान्त (VBT) की कमियों को एक सीमा तक क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धान्त (CFT) द्वारा दूर किया जा सकता है।

- (i) क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धान्त (CFT) एक स्थिर वैद्युत मॉडल है जिसके अनुसार धातु-लिगेण्ड आबंध आयनिक होते हैं जो केवल धातु आयन तथा लिगेण्ड के मध्य स्थिरवैद्युत अन्योन्य क्रियाओं द्वारा उत्पन्न होते हैं।
- (ii) ऋणायनों की स्थिति में लिगेण्ड को एक बिन्दु आवेश के रूप में एवं उदासीन अणुओं की स्थिति में लिगेण्ड को द्विध्रुवों के रूप में माना जाता है।
- (iii) किसी विलगित गैसीय धातु परमाणु/आयन के पाँचों d-कक्षकों की ऊर्जा का मान समान होता है अर्थात् ये अपभ्रंश (degenerate) अवस्था में होते हैं। यह अपभ्रंश अवस्था तब तक बनी रहती है जब तक कि धातु परमाणु/आयन के चारों ओर ऋणावेशों का एक गोलीयतः सममित क्षेत्र रहता है। परन्तु किसी संकुल में ऋणावेशित क्षेत्र, लिगेण्ड (या तो ऋणायन या किसी द्विध्रुवीय अणु के ऋणात्मक भाग जैसे NH_3 या H_2O) के कारण होता है तो यह असममित हो जाते हैं और d-कक्षकों की अपभ्रंशता (degeneracy) समाप्त हो जाती है। इसके परिणामस्वरूप d-कक्षकों का विपाटन हो जाता है। यह विपाटन (splitting) क्रिस्टल क्षेत्र की प्रकृति पर निर्भर करता है।

(a) अष्टफलकीय उपसहसंयोजक समूहों में क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन :

- (i) एक अष्टफलकीय उपसहसंयोजक मण्डल, जिसमें धातु परमाणु/आयन छः लिगेण्ड द्वारा घिरा रहता है, इसमें धातु के d-कक्षकों के इलेक्ट्रॉनों तथा लिगेण्ड के इलेक्ट्रॉनों (या ऋणावेश) के मध्य प्रतिकर्षण होता है।
- (ii) जब धातु का d-कक्षक लिगेण्ड से दूर न होकर सीधा निर्दिष्ट होता है तो प्रतिकर्षण अधिक होता है। इस प्रकार $d_{x^2-y^2}$ तथा d_{z^2} कक्षक, जो लिगेण्ड की दिशा वाले अक्षों पर हैं, अधिक प्रतिकर्षण अनुभव करते हैं तथा उनकी ऊर्जा में वृद्धि हो जाती है एवं d_{xy} , d_{yz} और d_{xz} कक्षक, जो अक्षों के मध्य निर्दिष्ट होते हैं, की ऊर्जा गोलीय क्रिस्टल क्षेत्र की औसत ऊर्जा की तुलना में घट जाती है। (iii) इस प्रकार अष्टफलकीय संकुल में लिगेण्ड इलेक्ट्रॉन तथा धातु इलेक्ट्रॉनों के मध्य प्रतिकर्षण के कारण d-कक्षकों की अपभ्रंशता (degeneracy) नष्ट हो जाती है तथा तीन निम्न ऊर्जा वाले, t_{2g} कक्षकों तथा दो उच्च ऊर्जा वाले, e_g कक्षकों के दो समुच्चय बनते हैं।
- (iv) इस प्रकार समान ऊर्जा वाले कक्षकों का, लिगेण्ड की निश्चित ज्यामिती में उपस्थिति से दो समुच्चयों में विपाटन क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन (crystal field splitting) कहलाता है तथा समुच्चयों की ऊर्जा के अन्तर को Δ_o (यहाँ 0 अधोलिखित अष्टफलक (octahedral) के लिए है) से दर्शाते हैं। इस प्रकार दो e_g कक्षकों की ऊर्जा में $(3/5)\Delta_o$ के बराबर वृद्धि होती है तथा तीन t_{2g} कक्षकों की ऊर्जा में $(2/5)\Delta_o$ के बराबर कमी आती है।



चित्र : अष्टफलकीय उपसहसंयोजन समूहों में क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन

क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन, Δ_o लिगेन्ड तथा धातु आयन पर विद्यमान आवेश से उत्पन्न क्षेत्र पर निर्भर करता है। कुछ लिगेन्ड प्रबल क्षेत्र उत्पन्न कर सकते हैं तथा इस परिस्थिति में विपाटन अधिक होता है जबकि अन्य, दुर्बल क्षेत्र उत्पन्न करते हैं जिसके फलस्वरूप d-कक्षकों का विपाटन कम होता है। सामान्यतः लिगेन्ड को उनके बढ़ती हुई क्षेत्र प्रबलता के क्रम में एक श्रेणी में निम्नानुसार व्यवस्थित किया जा सकता है।

$I^- < Br^- < S^{2-} < SCN^- < Cl^- < NO_3^- < N_3^- < F^- < OH^- < EtOH < C_2O_4^{2-} < H_2O < NCS^- < EDTA < NH_3 < en < bipy (2, 2'-बाइपिरीडिन) < NO_2^- < PPh_3 < CN^- < CO$

* हैलाइड दाता < O दाता < N दाता < C दाता

इस प्रकार की श्रेणी स्पेक्ट्रोमी रासायनिक श्रेणी (spectrochemical series) कहलाती है। यह विभिन्न लिगेन्ड के साथ बने संकुलों द्वारा प्रकाश के अवशोषण पर आधारित प्रायोगिक तथ्यों द्वारा निर्धारित श्रेणी है। d^4 इलेक्ट्रॉनिक विन्यास के प्रारूप में चतुर्थ इलेक्ट्रॉन e_g कक्षक में स्थान ग्रहण करता है (हुण्ड के नियमानुसार) अथवा पहले से उपस्थित t_{2g} कक्षकों के इलेक्ट्रॉन के साथ युग्मित हो जाता है। इनमें से कौनसी सम्भावना बनती है यह क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन, Δ_o तथा युग्मन ऊर्जा P (P एक कक्षक में इलेक्ट्रॉन युग्मन के लिए आवश्यक ऊर्जा है) के तुलनात्मक परिमाण पर निर्भर करता है। इसके लिए दो संभावनाएँ निम्न हैं :

- यदि $\Delta_o < P$, हो तो चतुर्थ इलेक्ट्रॉन किसी एक e_g कक्षक में जायेगा तथा अभिविन्यास $t_{2g}^3 e_g^1$ प्राप्त होगा। लिगेन्ड जिनके लिए $\Delta_o < P$ होता है, **दुर्बल क्षेत्र लिगेन्ड** कहलाते हैं और ये उच्च चक्रण / प्रचक्रण (high spin) संकुल बनाते हैं।
- यदि $\Delta_o > P$ हो तो, यह ऊर्जा की दृष्टि से अधिक अनुकूल होता है, अतः चौथा इलेक्ट्रॉन किसी एक t_{2g} कक्षक में जाएगा जिससे इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $t_{2g}^4 e_g^0$ प्राप्त होगा। लिगेन्ड जो इस प्रकार का प्रभाव उत्पन्न करते हैं **प्रबल क्षेत्र लिगेन्ड** (strong field ligands) कहलाते हैं तथा ये निम्न चक्रण / प्रचक्रण (low spin) संकुल बनाते हैं।

क्रिस्टल क्षेत्र स्थायीकरण ऊर्जा (C.F.S.E.) की गणना :

F2 सूत्र : C.F.S.E. = $[-0.4 (n) t_{2g} + 0.6 (n') e_g] \Delta_o + n^*P$.

जहाँ n तथा n' क्रमशः t_{2g} व e_g कक्षकों में इलेक्ट्रॉनों की संख्या है तथा Δ_o अष्टफलकीय संकुल के लिए क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन ऊर्जा है। n^* सामान्य अपभ्रंश विन्यास की तुलना में लिगेन्ड के कारण बने अतिरिक्त इलेक्ट्रॉन युग्मों की संख्या को बताता है।

(b) चतुष्फलकीय उपसहसंयोजन समूहों में क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन

चतुष्फलकीय सहसंयोजन मण्डल के निर्माण में, d कक्षकों का विपाटन अष्टफलकीय के विपरीत तथा कम होता है। समान धातु, समान लिगेन्ड तथा समान धातु-लिगेन्ड दूरी के लिए, यह पाया गया है कि $\Delta_t = (4/9)\Delta_o$, यह निम्न दो कारणों से बताया जा सकता है।

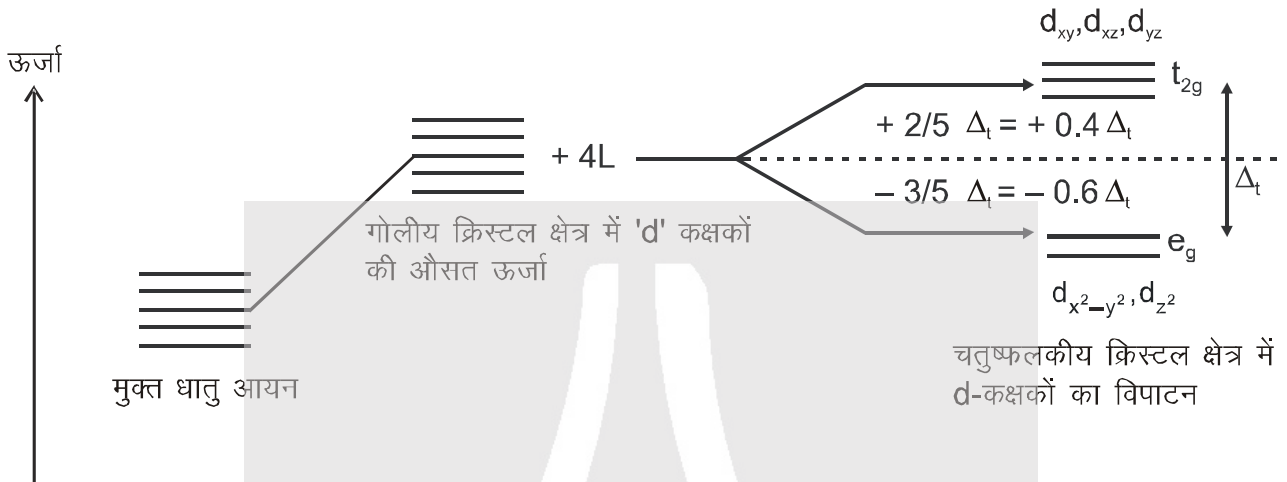


(i) यहाँ छः के स्थान पर केवल चार लिगेन्ड है तथा लिगेन्ड क्षेत्र अपने आकार का केवल दो तिहाई हो जाता है इसप्रकार लिगेन्ड क्षेत्र विपाटन भी दो तिहाई रह जाता है।

(ii) कक्षकों की दिशा, लिगेन्ड की दिशा के अनुदिश या सम्पाती नहीं होती है, यह भी क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन को पुनः

लगभग दो तिहाई कम कर देता है। अतः $\Delta_t = \frac{2}{3} \times \frac{2}{3} = \frac{4}{9} \Delta_o$

अतः कक्षकों की विपाटन ऊर्जा इतनी अधिक नहीं होती जो इलेक्ट्रॉनों को युग्मन के लिए बाध्य करे। इसीलिए, निम्न चक्रण/प्रचक्रण (low spin) विन्यास बहुत कम पाये जाते हैं।



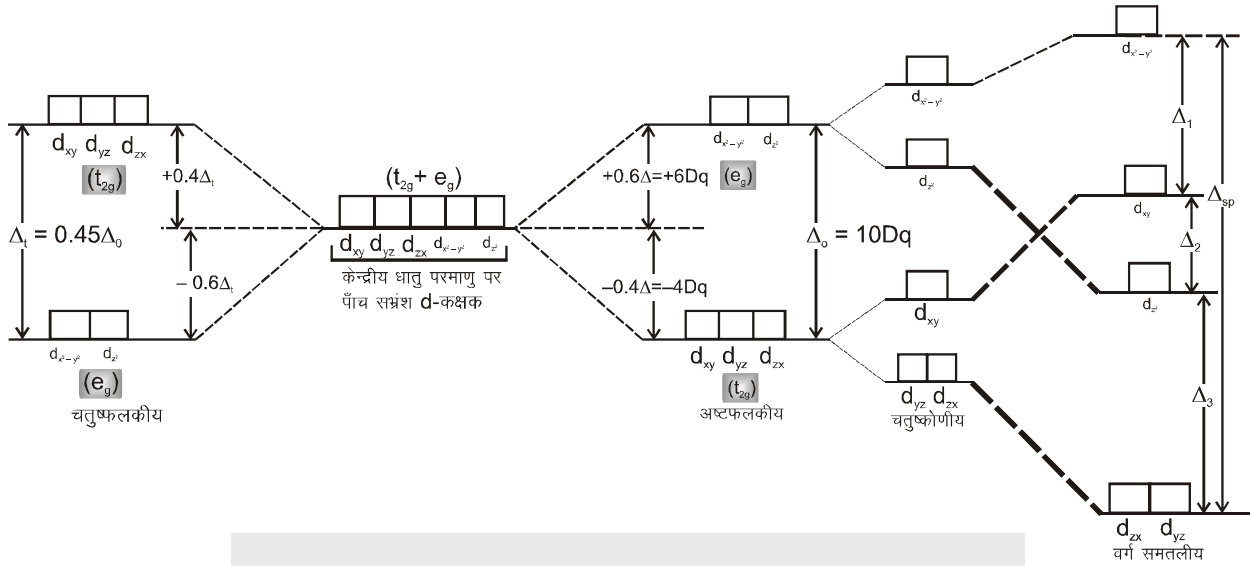
चित्र : चतुष्फलकीय उपसहसंयोजन समूहों में क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन

चूँकि $\Delta_t < \Delta_o$, क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन अष्टफलकीय संकुल के निर्माण के अनुकूल होता है।

(c) वर्ग समतलीय संकुलों में क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन :

लिगेन्ड की वर्गा समतलीय व्यवस्था को एक अष्टफलकीय क्षेत्र से प्राप्त किया गया है, जिसमें z-अक्ष के अनुदिश दो विपक्ष-लिगेन्ड को पृथक किया गया है। इस प्रक्रम में e_g तथा t_{2g} समुच्चयों के कक्षकों की ऊर्जा में वृद्धि होती है अर्थात् यह कक्षक अधिक समय तक समभ्रंश नहीं रहते हैं।

चित्र में केन्द्रीय धातु परमाणु के चारों ओर 4 लिगेन्ड वर्ग समतलीय व्यवस्था में दर्शाये गये हैं। जैसे-जैसे लिगेन्ड अक्ष के पास आते हैं, $d_{x^2-y^2}$ कक्षक सर्वाधिक अन्वोन्य अनुभव करते हैं। अतः इन कक्षकों की ऊर्जा सर्वाधिक होगी। d_{xy} कक्षक समान तल में, परन्तु लिगेन्ड के मध्य होते हैं; अतः इनकी अधिक ऊर्जा होगी तथा $d_{x^2-y^2}$ कक्षकों की तुलना में प्रभाव कम होगा। दूसरी ओर, z-अक्ष के अनुदिश, लिगेन्ड की अनुपस्थिति के कारण d_{z^2} कक्षक, अधिक स्थायी हो जाते हैं तथा d_{xy} कक्षक की तुलना में, कम ऊर्जा रखते हैं। इसी प्रकार, d_{yz} तथा d_{xz} अधिक स्थायी हो जाते हैं। चतुष्फलकीय क्षेत्र तथा अष्टफलकीय क्षेत्र के साथ, वर्ग समतलीय उपसहसंयोजन समूहों में क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन ऊर्जा स्तर आरेख निम्न चित्र द्वारा दर्शाया जा सकता है।



Δ_{sp} का मान Δ_o की तुलना में अधिक पाया जाता है क्योंकि वर्गाकार समतलीय संकुल में d_{xz} तथा d_{yz} कक्षक केवल दो लिगेण्ड के साथ अन्त्योन्त्य क्रिया करते हैं (अथवा सीधे सम्पर्क में आते हैं) जबकि अष्टफलकीय संकुल में यह केवल चार लिगेण्ड के साथ होता है। अतः Δ_{sp} , $1.3\Delta_o$ के बराबर पाया जाता है। इस प्रकार,

$$\Delta_{sp} = (\Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3) > \Delta_o \quad \text{तथा} \quad \Delta_{sp} = 1.3 \Delta_o.$$

खण्ड (F) : क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धान्त के अनुप्रयोग (संकुल का चुम्बकीय आघूर्ण, संकुल का रंग, सीमा, संकुल का स्थायित्व)

उपसहसंयोजी यौगिकों के लिए चुम्बकीय गुण :

समन्वय मण्डल की प्रकृति को समझने के लिए अतिरिक्त जानकारी चुम्बकीय सुग्राहिता मापन द्वारा प्रदान की जाती है। उपसहसंयोजी यौगिक सामान्यतः आंशिक रूप से भरे हुए d-कक्षक रखते हैं तथा यह अभिलाक्षणिक चुम्बकीय गुण दर्शाते हैं जो कि धातु की ऑक्सीकरण अवस्था, इलेक्ट्रॉन विन्यास, केन्द्रीय धातु की समन्वय संख्या तथा लिगेण्ड क्षेत्र की प्रकृति पर निर्भर करते हैं। उपसहसंयोजी यौगिकों के चुम्बकीय आघूर्ण को प्रायोगिक रूप से जानना सम्भव होता है जिसे कि इन यौगिकों की संरचनाओं को समझने के लिए काम में लेते हैं।

किसी संकुल में अयुग्मित इलेक्ट्रॉन की संख्या को धातु आयन के अभिविन्यास, इसकी समन्वय संख्या तथा सम्बन्धित लिगेण्ड की प्रकृति (स्पेक्ट्रोरासायनिक श्रेणी से प्रबल अथवा दुर्बल) से आसानी से परिकलित किया जा सकता है तथा इसके पश्चात् संकुल का चुम्बकीय आघूर्ण निम्न सूत्र को प्रयुक्त कर आसानी से परिकलित कर सकते हैं।

F3 चुम्बकीय आघूर्ण = $\sqrt{n(n + 2)}$ बोर मैग्नेटॉन ; n = अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या

d-कक्षकों में तीन इलेक्ट्रॉनों वाले धातु आयनों जैसे $Ti^{3+}(d^1)$; $V^{3+}(d^2)$; $Cr^{3+}(d^3)$; के लिए अष्टफलकीय संकरण हेतु दो रिक्त d-कक्षक सरलता से उपलब्ध होते हैं। इन मुक्त आयनों तथा इनके उपसहसंयोजन मण्डल का चुम्बकीय व्यवहार समान होता है। जब तीन से अधिक 3d इलेक्ट्रॉन उपस्थित हों जैसे कि (d^4) Cr^{2+} तथा Mn^{3+} ; (d^5) Mn^{2+} तथा Fe^{3+} ; (d^6) Fe^{2+} तथा Co^{3+} के लिए अष्टफलकीय संकरण हेतु आवश्यक दो रिक्त d कक्षक आसानी से उपलब्ध नहीं होते (हुंड के नियमानुसार) है। इस प्रकार d^4 , d^5 तथा d^6 परिस्थितियों में संकरण के लिए दो रिक्त d-कक्षक 3d इलेक्ट्रॉनों के युग्मित होने के परिणामस्वरूप प्राप्त होते हैं जिससे क्रमशः दो, एक व शून्य अयुग्मित इलेक्ट्रॉन शेष रह जाते हैं।

चुम्बकीय आघूर्ण का अनुप्रयोग :

- अनेक स्थितियों, विशेषतौर से d^6 युक्त आयनों के उपसहसंयोजक यौगिकों में, चुम्बकीय आँकड़े, उच्चतम चक्रण युग्मन से मेल खाते हैं। परन्तु d^4 और d^5 विन्यास वाले आयनों युक्त संकुलों/स्पीशीज में जटिलताएं पाई जाती हैं।



- (ii) $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ का चुम्बकीय आघूर्ण दो अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों के समान है जबकि $[\text{MnCl}_6]^{3-}$ का चुम्बकीय आघूर्ण चार अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों के समान है।
- (iii) इसी प्रकार $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ का चुम्बकीय आघूर्ण एक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन के कारण है जबकि $[\text{FeF}_6]^{3-}$ का अनुचुम्बकीय आघूर्ण पाँच अयुग्मित इलेक्ट्रॉन के कारण है।
- (iv) $[\text{CoF}_6]^{3-}$ चार अयुग्मित इलेक्ट्रॉन युक्त अनुचुम्बकीय संकुल आयन है जबकि $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)]^{3-}$ प्रतिचुम्बकीय है।
- (v) यह असामान्य व्यवहार संयोजकता आबंध सिद्धान्त द्वारा आंतरिक कक्षक तथा बाह्य कक्षक संकुलों के बनने के आधार पर स्पष्ट किया जाता है।
- (vi) $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ तथा $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{3-}$ आन्तरिक कक्षक संकुल हैं तथा प्रत्येक में धातु की संकरण अवस्था d^2sp^3 है। इनमें पहले दो संकुल अनुचुम्बकीय तथा तीसरा प्रतिचुम्बकीय है। $[\text{MnCl}_6]^{3-}$, $[\text{FeF}_6]^{3-}$ तथा $[\text{CoF}_6]^{3-}$ बाह्य कक्षक संकुल हैं जिनमें धातु की संकरण अवस्था sp^3d^2 है और क्रमशः चार, पाँच तथा चार अयुग्मित इलेक्ट्रॉन के साथ इनकी प्रकृति अनुचुम्बकीय होती है।

उपसहसंयोजी यौगिकों में रंग :

संक्रमण धातु के उपसहसंयोजी यौगिक कई चमकीले रंग रखते हैं। क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धान्त के अनुसार लिगेण्ड के प्रभाव में इलेक्ट्रॉन के $d-d$ संक्रमण के कारण रंग प्राप्त होता है। हम जानते हैं कि पदार्थ का रंग वैद्युत चुम्बकीय स्पैक्ट्रम के दृश्य भाग में एक विशिष्ट तरंग दैर्घ्य (400 से 700 nm) तक के प्रकाश के अवशोषण तथा शेष तरंग दैर्घ्य की परास के रूपान्तरण अथवा परावर्तन के कारण होता है। एक वस्तु जो सम्पूर्ण दृश्य प्रकाश का अवशोषण कर लेती है तब काली दिखायी देती है। उपसहसंयोजी यौगिकों में प्रकाश अवशोषण की क्रियाविधि यह है कि उपयुक्त (पर्याप्त) ऊर्जा वाले फोटोन उपसहसंयोजन मण्डल को इसकी आद्य अवस्था से उत्तेजित अवस्था में उत्तेजित कर सकते हैं। एक जलीय विलयन में $\text{Ti}(\text{III})$ आयन पर विचार करने पर जो कि वास्तव में $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ हैं। यह एक अष्टफलकीय बैंगनी रंग का संकुल है जहाँ संकुल की आद्य अवस्था में एक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन t_{2g} स्तर में उपस्थित होता है इसमें अगला उच्च स्तर (रिक्त e_g स्तर) संक्रमण के लिए उपलब्ध होता है। यदि यौगिक पीले हरे प्रकाश से संबंधित ऊर्जा वाले प्रकाश को अवशोषित करता है तब यह इलेक्ट्रॉन t_{2g} से e_g स्तर में उत्तेजित हो जाता है। परिणामस्वरूप संकुल बैंगनी रंग का दिखायी देता है। जलीय विलयन में $\text{Cu}(\text{II})$ आयन की परिस्थिति में, उदाहरण के लिए माना जा सकता है कि यह e_g समूह ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} कक्षक) से कोई d -इलेक्ट्रॉन को t_{2g} समूह (d_{xy} , d_{yz} , d_{zx}) में उत्तेजित कर सकता है। इस स्थिति में उच्च ऊर्जा का प्रकाश प्रसारित होता है अर्थात् निम्न ऊर्जा का प्रकाश (लाल क्षेत्र) अवशोषित होता है। जलीय विलयन में कॉपर (II) आयन के लिए ऊर्जा अन्तराल Δ_t अपेक्षाकृत काफी कम होता है।

नीचे दी गई सारणी अवशोषित तरंगदैर्घ्य तथा प्रेक्षित किए गये रंग के सम्बन्धों को बताती है।

Tab6 कुछ समन्वय मण्डल में अवशोषित प्रकाश की तरंगदैर्घ्य व प्रेक्षित रंगों के बीच सम्बन्ध

समन्वय मण्डल	अवशोषित प्रकाश की तरंग दैर्घ्य (nm)	अवशोषित प्रकाश का रंग	समन्वय मण्डल का रंग
$[\text{CoCl}(\text{HN}_3)_5]^{2+}$	535	पीला	बैंगनी
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$	500	नीला हरा	लाल
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	475	नीला	पीला नारंगी
$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$	310	पराबैंगनी	हल्का पीला
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	600	लाल	नीला
$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	498	नीला हरा	जामुनी



- नोट :** (a) लिगेन्ड की अनुपस्थिति में, क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन नहीं होता है। इसके फलस्वरूप पदार्थ रंगहीन होता है। उदाहरणार्थ ;
 (i) बैंगनी रंग के $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ संकुल को गर्म करने पर इसमें से जल अणु निकल जाने के कारण यह रंगहीन हो जाता है।
 (ii) इसी प्रकार निर्जलीय कॉपर सल्फेट (CuSO_4) सफेद रंग का होता है, लेकिन जलयोजित कॉपर सल्फेट ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) नीले रंग का होता है।
 (b) लिगेन्ड की प्रकृति तथा धातु : लिगेन्ड का मोलर अनुपात भी संकुल के रंग को प्रभावित करता है। उदाहरण के लिए, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]$ का हल्का हरा रंग परिवर्तित हो जाता है जब इसमें एथाइलीनडाइएमीन धीरे-धीरे मिलाया जाता है।

Tab7

en : Ni का मोलर अनुपात	प्रेक्षित रंग
1 : 1	हल्का नीला
2 : 1	नीला / जामुनी
3 : 1	बैंगनी

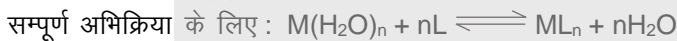
क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धान्त की सीमार्यें :

- (1) यह केवल धातु आयन के d-कक्षकों को सम्मिलित करता है तथा यह सिद्धांत धातु के अन्य कक्षकों को सम्मिलित नहीं करता है। (जैसे कि s, p_x , p_y तथा p_z कक्षक)।
- (2) यह सिद्धांत लिगेन्ड के आपेक्षिक सामर्थ्य के बारे में सही व्याख्या नहीं करता है। उदाहरण के लिए, स्पेक्ट्रोमीरासायनिक श्रेणी में H_2O , OH^- से प्रबल लिगेन्ड है क्यों ? यह सिद्धांत इसकी व्याख्या नहीं करता है।
- (3) इस सिद्धांत के अनुसार धातु तथा लिगेन्ड के मध्य बंध पूर्णतः आयनिक होते हैं। यह सिद्धांत धातु-लिगेन्ड बंध की आंशिक सहसंयोजी प्रकृति को नहीं समझाता है।
- (4) CFT, संकुलों में π -बंध निर्माण को नहीं समझाता है।

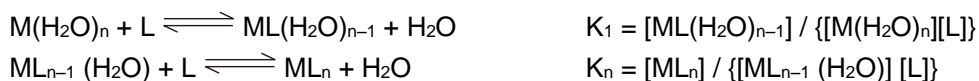
उपसहसंयोजी यौगिकों का स्थायित्व :

एक उपसहसंयोजी यौगिक $[\text{ML}_n]$ के स्थायित्व को निम्न व्यंजक द्वारा दिये गये स्थायित्व नियतांक (साम्य नियतांक) के पदों में मापित किया जाता है,

F4
$$\beta_n = \frac{[\text{ML}_n]}{[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n][\text{L}]^n}$$



सामान्य रूप से, विस्थापित जल की अवहेलना की जाती है क्योंकि इसकी सान्द्रता: हमेशा नियत रहती है। उपरोक्त पूर्ण अभिक्रिया विभिन्न पदों में होती है तथा प्रत्येक पद में एक स्थायित्व नियतांकों (संभवन नियतांकों) $K_1, K_2, K_3, \dots, K_n$ को निम्न तरह से प्रदर्शित करते हैं :



β_n , स्थायित्व नियतांक है जो उष्मागतिकीय स्थायित्व से सम्बन्धित है जब निकाय साम्य पर पहुँच जाता है। अधिकतर मापन जलीय विलयन से किये जाते हैं। जो इंगित करता है कि धातु आयन के जलीय संकुल से जल को विस्थापित कर



लिगेन्ड द्वारा संकुल बनाया जाता है। आवेश को ध्यान में न रखते हुए, L को एक दन्तुर लिगेन्ड के रूप में लेकर संकुल का विभिन्न पदों में निर्माण उपरोक्त दर्शाये अनुसार होता है। जहाँ $K_1, K_2, K_3 \dots K_n$ पदीय रूप से स्थायित्व (या निर्माण) नियतांक को प्रदर्शित करते हैं।

उपरोक्त ऊष्मागतिकीय स्थायित्व को बताता है यहाँ एक अन्य तरह का स्थायित्व भी होता है, जिसे बलगतिकीय स्थायित्व कहा जाता है जो लिगेन्ड के विस्थापन की दर को दर्शाता है।

स्थायित्व नियतांक के सन्दर्भ में कुछ महत्वपूर्ण सामान्यीकरण :

- (ii) एक दिये गये धातु तथा लिगेन्ड के लिए स्थायित्व अधिक हो जाता है जब वहाँ धातु आयन पर आवेश अधिक हों। अतः आवेश $3+$ वाले आयनों के उपसहसंयोजक मण्डल का स्थायित्व $2+$ आयनों वाले समन्वय मण्डल के स्थायित्व से अधिक होता है।
- (iii) संक्रमण तत्वों की प्रथम पक्ति के लिए लिगेन्ड से स्वतंत्र इनके द्विसंयोजी आयनों के लिए, स्थायित्व का क्रम इरविंग-विलियमस् क्रम में स्थायित्व परिवर्तित होता है :



- (iv) यह क्रम आयनों के आकार के अनुसार होता है, आयन का आकार जितना कम होता है, धातु पर आवेश घनत्व उतना अधिक होता है तथा संकुल का स्थायित्व उतना ही अधिक होता है। F^-, Cl^-, Br^-, I^- ; में F^- छोटे आकार तथा उच्च आवेश घनत्व के कारण प्रबलतम संकुल बनाते हैं।
- (v) (a) स्थायित्व, कीलेट वलय के निर्माण पर भी निर्भर करता है। यदि L एक एकदन्तुर लिगेन्ड है व L-L एक द्विदन्तुर लिगेन्ड हों तथा यदि L तथा L-L के दाता परमाणु समान तत्व से सम्बन्धित हों तो L-L, L को विस्थापित करेगा। कीलेटीकरण के कारण प्राप्त होने वाला स्थायित्व कीलेट प्रभाव कहलाता है। यह जैविक निकाय तथा विश्लेषण रसायन में अधिक महत्वपूर्ण होता है।
- (b) यदि एक बहुदन्तुर लिगेन्ड चक्रिय हों तथा वहाँ किसी प्रकार का प्रतिकूल त्रिविम प्रभाव न हों तो स्थायित्व में अधिक वृद्धि हो जाती है। इसे दीर्घ चक्रीय प्रभाव (**Macrocylic effect**) कहते हैं।

खण्ड (G) : उपसहसंयोजक यौगिकों में समावयवता

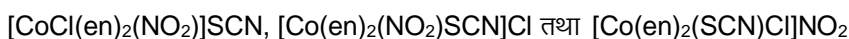
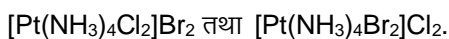
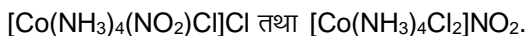
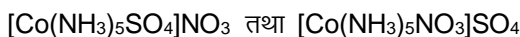
(संरचनात्मक समावयवता, त्रिविम समावयवता, ज्यामितीय समावयवता, प्रकाशिक समावयवता)

समावयवता :

(1) संरचनात्मक समावयवता :

D11 (A) आयनन समावयवता :

इस प्रकार की समावयवता उत्पन्न होती है, जब एक उपसहसंयोजी यौगिक में प्रति आयन स्वयं ही एक अन्तःशक्ति (potential) लिगेन्ड होता है तथा एक लिगेन्ड को विस्थापित कर सकता है तथा जो फिर एक प्रति आयन हो जाता है। उसे प्रति आयन बना देता है। उदाहरण के लिए; निम्न संकुल आयनन समावयवता दर्शाते हैं।




D12 (B) विलायकन समावयवता (हाइड्रेट समावयवता) :

इस प्रकार की समावयवता उत्पन्न होती है, जब जल अणु एक समन्वय गोलक अथवा आयनन गोलक में पाये जाते हैं। यह आयनन समावयवता के समान होती है। विलायकन समावयवी इस तथ्य से भिन्न होते हैं कि एक विलायक अणु धातु आयन से सीधे जुड़ा होता है, अथवा नहीं अथवा क्रिस्टल जालक में मुक्त विलायक अणुओं के रूप में रहता है। उदाहरण के लिए; $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ निम्न तीन विभेदित रूप में अस्तित्व रखता है : $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, बैंगनी; $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, नीला हरा; $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, गहरा हरा। इन तीनों धनायनिक समावयवियों को व्यवसायिक स्तर पर $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ से धनायन विनिमय द्वारा पृथक् किया जा सकता है। HCl की उच्च सान्द्रता पर चौथा समावयवी $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$, पीला हरा भी अस्तित्व रखता है। इन विभेदित रंगों के अलावा उनके जलीय विलयन में जलीय सिल्वर नाइट्रेट के आधिक्य को मिलाकर भी इनकी पहचान की जा सकती है जो कि क्रमशः 3 : 2 : 1 के मोलर अनुपात में सिल्वर क्लोराइड का श्वेत अवक्षेप देते हैं।

संकुल	AgNO_3 के साथ क्रिया	सान्द्र H_2SO_4 के साथ अभिक्रिया (निर्जलीकारक)
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$	3 : 1 मोलर अनुपात में	कोई जल अणु नहीं निकलता अथवा कोई अभिक्रिया नहीं होती
$[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2 : 1 मोलर अनुपात में	संकुल के लिए प्रति मोल एक जल अणु निकलता है।
$[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1 : 1 मोलर अनुपात में	संकुल के लिए प्रति मोल दो जल अणु निकलते हैं।

अन्य उदाहरण निम्न हैं :


D13 (C) बन्धनी/लिंगेज समावयवता :

कुछ लिगेन्ड जैसे कि उभयदन्तुर लिगेन्ड, दो उपसहसंयोजी स्थितियों (अर्थात् दो भिन्न दाता परमाणु) रखते हैं तथा इस प्रकार की परिस्थितियों लिंगेज समावयवता उत्पन्न करने के लिये उत्तरदायी होती हैं। उदाहरण के लिये; NO_2 समूह, धातु आयन से नाइट्रोजन द्वारा ($-\text{NO}_2$) जुड़ सकता है अथवा ऑक्सीजन ($-\text{ONO}$) द्वारा जुड़ सकता है। इसी तरह SCN को भी सल्फर द्वारा ($-\text{SCN}$) अथवा नाइट्रोजन द्वारा ($-\text{NCS}$) केन्द्रीय धातु आयन से बंधित कर सकते हैं।

उदाहरण के लिए : $[\text{Co}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ व $[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$

D14 (D) उपसहसंयोजी समावयवता :

ऐसे उपसहसंयोजी यौगिक जो कि धनायनिक व ऋणआयनिक समन्वय मण्डल के बने होते हैं, धनायन तथा ऋणायन मण्डल के बीच लिगेन्ड के अन्तः परिवर्तन के कारण इस प्रकार की समावयवता दर्शाते हैं। इनके कुछ उदाहरण निम्न हैं :

- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$ तथा $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$
- $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ तथा $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{CuCl}_4]$
- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{SCN})_6]$ तथा $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{SCN})_2][\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]$
- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_6]$ तथा $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2][\text{PtCl}_4]$

इस प्रकार के समावयवियों में भौतिक अथवा रासायनिक गुणों में सार्थक रूप से पर्याप्त अन्तर रखते हैं।

D15 (E) लिगेन्ड समावयवता : चूँकि अधिकांश लिगेन्ड कार्बनिक यौगिक होते हैं, जो कि समावयवता दर्शाने की संभावना अधिक रखते हैं, तो परिणामी संकुल इस प्रकार के कार्बनिक लिगेन्ड से समावयवता प्रदर्शित कर सकते हैं। उदाहरण के लिए, लिगेन्ड, 1,2-डाइएमीनोप्रोपेन (प्रोपिलीनडाइएमीन या **pn**) तथा 1,3-डाइएमीनोप्रोपेन (ट्राइमेथिलीनडाइएमीन अथवा **tn**) इस प्रकार के युगल हैं। इसी प्रकार ऑर्थो, मेटा तथा पेरा-टॉल्युडीन ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$) में होता है।



D16 (F) बहुलकीकरण समावयवता : इस प्रकार की समावयवता में विभिन्न समावयवी एक दूसरे से सूत्रभार में भिन्न होते हैं लेकिन उनका मूलानुपाती सूत्र समान होता है। उदाहरण के लिए; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2][\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)][\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]_2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]_3$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ तथा $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)_2]_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]_2$ इन सभी का मूलानुपाती सूत्र $\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3$ है लेकिन सूत्र भार इससे क्रमशः 2,2,3,4,4 तथा 5 गुना अधिक हैं।

(2) त्रिविम समावयवता :

D17 वह समावयवी जिसमें परमाणु समान क्रम में एक-दूसरे से बन्धित हों लेकिन त्रिविम में इन परमाणुओं का विन्यास भिन्न हों तब इन्हें त्रिविम समावयवी कहते हैं तथा यह परिघटना त्रिविम समावयवता कहलाती है।

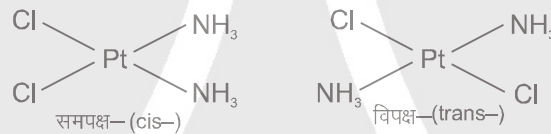
ज्यामितीय समावयवता :

D18 इस प्रकार की समावयवता हेटेरोलेप्टिक संकुलों में पाई जाती है जिनमें लिगेण्ड की भिन्न ज्यामितीय व्यवस्थाएं संभव हो सकती है। समन्वय संख्या 4 व 6 युक्त उपसहसंयोजी यौगिकों में ज्यामितीय समावयवता सामान्य मानी जाती है।

समन्वय संख्या चार :

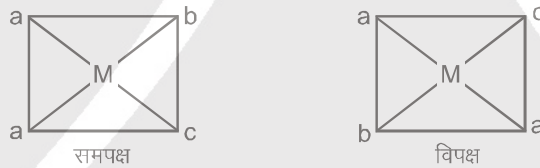
चतुष्फलकीय संकुल : चतुष्फलकीय यौगिक, ज्यामितीय समावयवता नहीं दर्शाते हैं क्योंकि चतुष्फलकीय ज्यामिती में चारो स्थितियाँ (positions) समतुल्य होती हैं।

वर्ग समतलीय संकुल : एक वर्ग समतलीय संकुल जिसका सूत्र $[\text{Ma}_2\text{b}_2]$ (जहाँ a व b एकदन्तुक लिगेण्ड है) है में दो समान 'a' लिगेण्ड, एक समपक्ष समावयवी में एक दूसरे के संयुग्मी रूप से विन्यासित होते हैं अथवा विपक्ष समावयवी में एक दूसरे के विपरीत विन्यासित होते हैं।

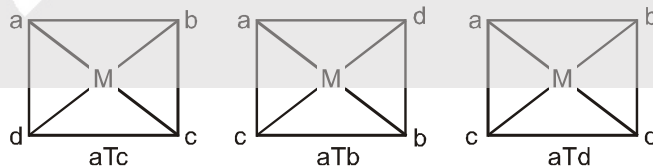


Pt(NH₃)₂Cl₂ के ज्यामितीय समावयवी (समपक्ष तथा विपक्ष)

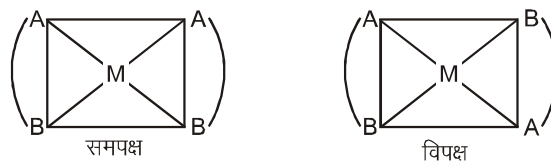
वर्ग समतलीय संकुल Ma_2bc (जहाँ a, b, c एकदन्तुर हैं), दो ज्यामितीय समावयवी दर्शाते हैं।



वर्ग समतलीय संकुल Mabcd (जहाँ a, b, c, d एकदन्तुर लिगेण्ड हैं), तीन ज्यामितीय समावयवी दर्शाते हैं।



उदाहरण : संकुल $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{BrCl}(\text{py})]$; संकुल $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{NH}_2\text{OH})(\text{py})(\text{NO}_2)]^+$ के तीन समावयवी पृथक तथा पहचाने जा चुके हैं। वर्ग समतलीय संकुल $\text{M}(\text{AB})_2$ (जहाँ AB असममित द्विदन्तुक लिगेण्ड है) ,दो ज्यामितीय समावयवी दर्शाता है। उदाहरण के लिये; $[\text{Pt}(\text{gly})_2]$, जिसमें gly असममित लिगेण्ड होता है।



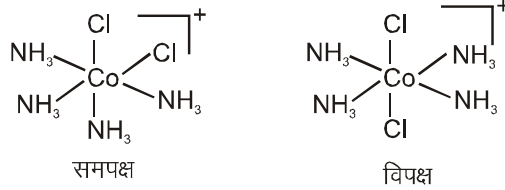
इसी प्रकार, $\text{M}(\text{AB})(\text{CD})$ भी दो ज्यामितीय समावयवता दर्शाते हैं।



नोट : $M(AA)_2$, (जहाँ AA सममित द्विदन्तुर लिगेन्ड है), ज्यामितीय समावयवता नहीं दर्शाता है। उदाहरण के लिये; $[Cu(en)_2]^{2+}$, $[Pt(ox)_2]^{2-}$ आदि।

समन्वय संख्या छः (six) :

अष्टफलकीय संकुल में भी ज्यामितीय समावयवता सम्भव है।



$[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ के ज्यामितीय समावयवी (समपक्ष तथा विपक्ष)

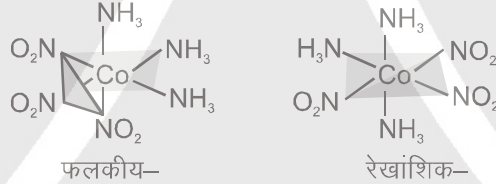
विशिष्ट संकुलों के लिए केन्द्रीय धातु के चारों ओर लिगेन्ड की विशिष्ट व्यवस्था तथा सम्भव समावयवियों की संख्या नीचे दी गई हैं।

(I) संकुल केवल एकदन्तुक लिगेन्ड युक्त होते हैं।

(i) Ma_2b_4	–	2	(aa)(bb)(bb)
			(ab)(ab)(bb)
(ii) Ma_4bc	–	2	(aa)(aa)(bc)
			(aa)(ab)(ac)

(iii) Ma_3b_3

Ma_3b_3 सूत्र के संकुल जहाँ a व b एकदन्तुक लिगेन्ड हैं, इसमें दो प्रकार के समावयवी फलकीय (fac)– तथा रेखांशिक (Meridional (mer)– प्राप्त होते हैं। फलकीय समावयवी में एक ही प्रकार के तीन लिगेन्ड के दाता परमाणु निकटवर्ती अष्टफलकीय फलक के कोनों पर स्थित होते हैं। जबकि रेखांशिक समावयवी में ये तीनों दाता परमाणु अष्टफलक के ध्रुववृत्त पर स्थित होते हैं। कुछ कीलेट लिगेन्ड के साथ समान समावयवी भी सम्भव है।



$[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$ के फलकीय (fac) व रेखांशिक (mer) समावयवी

असममित द्विदन्तुक लिगेन्ड फलकीय–रेखांशिक समावयवता भी दर्शाते हैं।

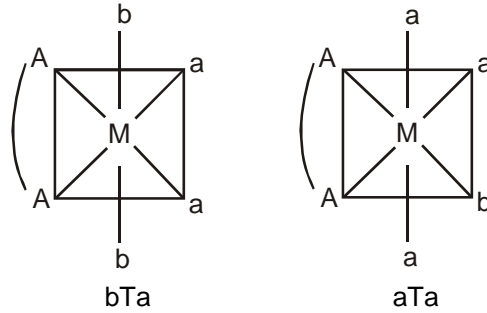
(iv) Ma_3b_2c	–	3	(aa)(ab)(bc)
			(aa)(bb)(ac)
			(ab)(ab)(ac)
(v) Ma_3bcd	–	4	(aa)(ab)(cd)
			(aa)(ac)(bd)
			(aa)(ad)(bc)
			(ab)(ac)(ad)
(vi) $Ma_2b_2c_2$	–	5	(aa)(bb)(cc)
			(aa)(bc)(bc)
			(bb)(ac)(ac)
			(cc)(ab)(ab)
			(ab)(ac)(bc)
(vii) Ma_2b_2cd	–	6	(viii) Ma_2bcde – 9
(viii) $Mabcdef$, $[Pt(py)(NH_3)(NO_2)(Cl)(Br)(I)]$	–	15	



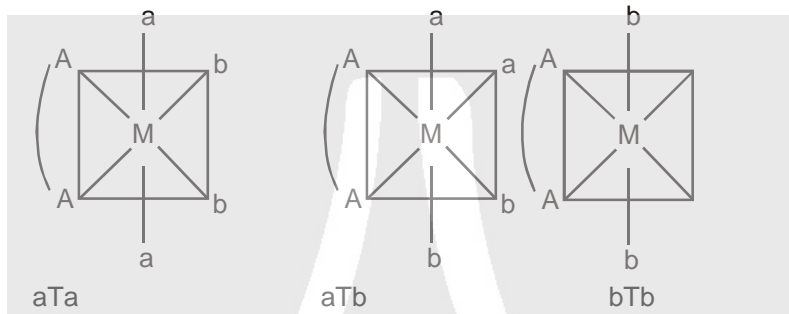
टिप्पणी : Ma_6 तथा Ma_5b का केवल एक रूप होता है।

(II) यौगिक जो द्विदन्तुक तथा एकदन्तुक लिगेण्ड युक्त हैं।

(i) $M(AA)a_3b$ – दो ज्यामितीय समावयवी सम्भव है।

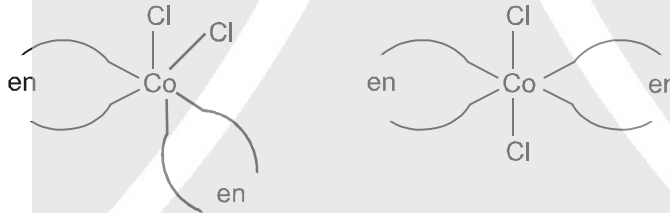


(ii) $M(AA)a_2b_2$ – तीन ज्यामितीय समावयवी सम्भव है।



टिप्पणी : $[M(AA)b_4]$ – केवल एक रूप सम्भव है। $M(AA)abcd$ के छः ज्यामितीय समावयवी होते हैं।

(iii) $M(AA)_2a_2$ – दो ज्यामितीय समावयवी सम्भव है।



$[CoCl_2(en)_2]$ के लिए ज्यामितीय समावयवता (समपक्ष तथा विपक्ष)

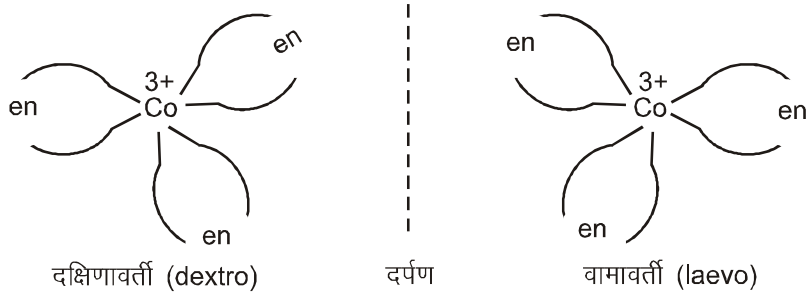
प्रकाशीय/ध्रुवण समावयवता :

D19 एक उपसहसंयोजक यौगिक जो कि ध्रुवित प्रकाश के तल को घूर्णित (परिवर्तित) कर सकता हो, प्रकाश सक्रिय कहलाता है। जब उपसहसंयोजक यौगिक जो कि समान सूत्र रखते हैं परन्तु ये ध्रुवित प्रकाश के तल को घूर्णित करने की क्षमता में भिन्न होते हैं, ध्रुवण समावयवी कहलाते हैं तथा इस घटना को प्रकाशीय अथवा ध्रुवण समावयवता कहते हैं। प्रकाशीय समावयवी एक-दूसरे के दर्पण प्रतिबिम्ब होते हैं इन्हें एक-दूसरे पर अध्यारोपित नहीं किया जा सकता है। इन्हें प्रतिबिम्ब रूपी (enantiomers) कहते हैं। अणु अथवा आयन जो एक-दूसरे पर अध्यारोपित नहीं किए जा सकते, किरैल (chiral) कहलाते हैं। यह संकुल में सममिति के तत्वों की अनुपस्थिति के कारण होता है, दो रूप में पाये जाते हैं, दक्षिण-ध्रुवण घूर्णक (d) और वामावर्ती ध्रुवण घूर्णक (l) कहलाते हैं, यह इस बात पर निर्भर करता है कि ये ध्रुवणमापी (polarimeter) में समतल ध्रुवित प्रकाश (ध्रुवित प्रकाश का तल) को किस दिशा में घूर्णित करते हैं (d दाईं तरफ घूर्णित करता है तथा l बाईं तरफ घूर्णित करता है।)



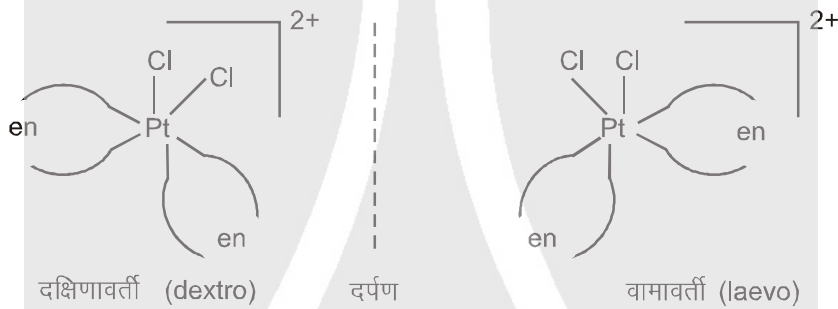
अष्टफलकीय संकुल :

प्रकाशिक समावयवता सामान्य रूप से द्विदंतुर लिगेंड युक्त अष्टफलकीय संकुलों में पाई जाती है। उदाहरण के लिए संकुल आयन $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$, *d* तथा *l* रूप रखता है, जिन्हें निम्न प्रकार प्रदर्शित कर सकते हैं।



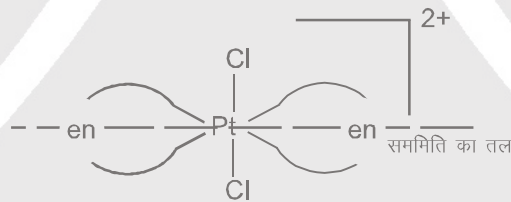
$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ का *d* तथा *l*

$[\text{PtCl}_2(\text{en})_2]^{2+}$ का समपक्ष समावयवी निम्न दर्शाये अनुसार प्रकाशीय समावयवता दर्शाता है, क्योंकि इसमें सममित तल के साथ-साथ सममित केन्द्र भी अनुपस्थित होता है।

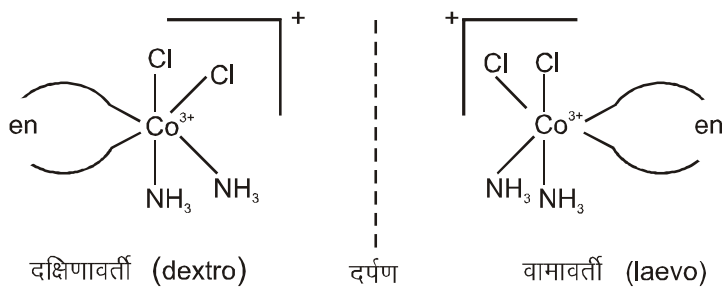


समपक्ष- $[\text{PtCl}_2(\text{en})_2]^{2+}$ के लिए *d* व *l*

$[\text{PtCl}_2(\text{en})_2]^{2+}$ का विपक्ष समावयवी प्रकाशीय समावयवता नहीं दर्शाता है।



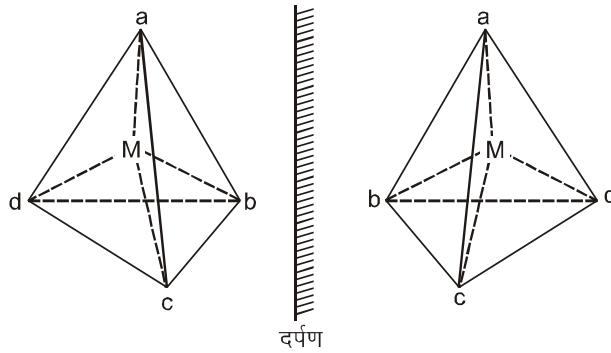
समपक्ष- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{en})]^+$, सममित तल तथा सममित केन्द्र कि अनुपस्थिति के कारण प्रकाशीय समावयवता प्रदर्शित कर सकता है।



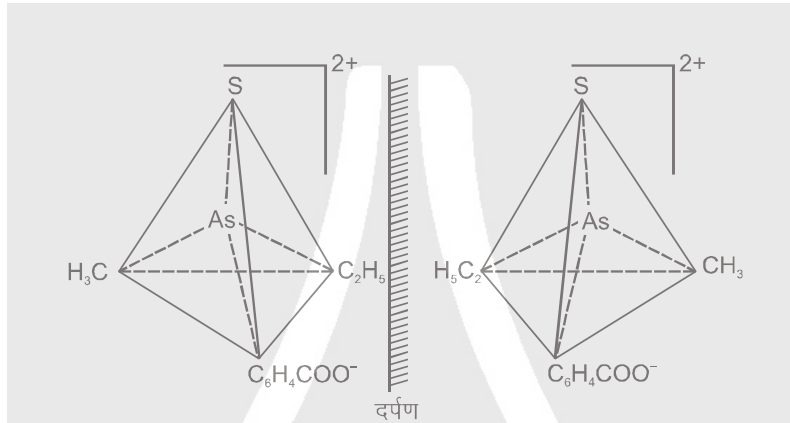


चतुष्फलकीय संकुल :

(i) चतुष्फलकीय संकुलों के प्रकार [Mabcd] में प्रकाशीय समावयवता संभावित होती है जो कि चतुष्फलकीय कार्बन परमाणु के अनुरूप है।



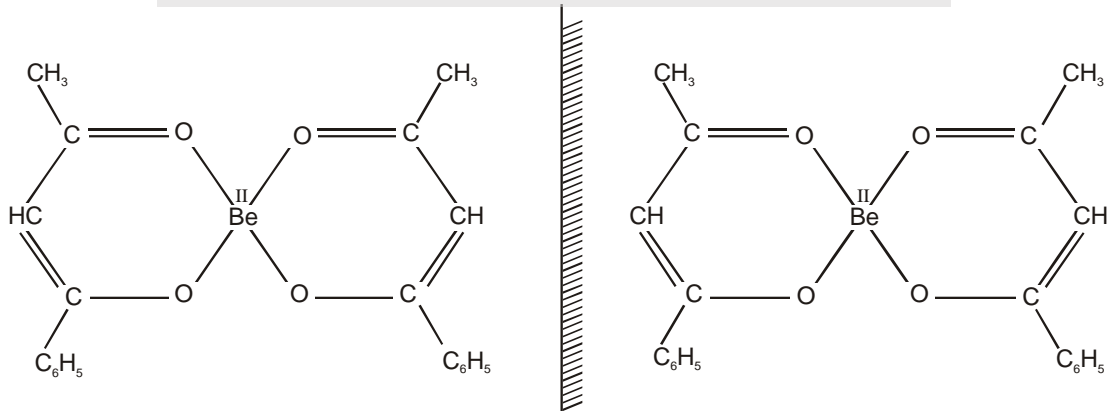
(i) उदाहरण के लिए ; [As(III)(CH₃)(C₂H₅)(S)(C₆H₄COO)]²⁺, प्रकाशीय समावयवता दर्शाता है। जैसा कि नीचे दर्शाया गया है।



यहाँ पर, ध्यान देने योग्य है कि संकुल द्वारा दर्पण प्रतिबिम्ब समावयवता दर्शाने के लिए केवल यह आवश्यक नहीं है कि संकुल के केन्द्रीय धातु आयन के चारों ओर 4 भिन्न समूह हो। इन सब में यह आवश्यक है कि अणु असममित होना चाहिये अर्थात् अणु में सममिति का कोई तल नहीं होना चाहिये, जिससे यह दो दर्पण प्रतिबिम्ब रूप रख सकता है।

(ii) असममित द्विदंतुक लिगेण्ड के साथ Be, B, Cu(II) तथा Zn(II) के चतुष्फलकीय संकुलों को प्रकाशीय समावयवी के रूप में पृथक किया जा चुका है। संकुल के किरैल (chiral) होने के लिए, कीलेट लिगेण्ड को असममित होना ही चाहिये (स्वयं असममित हो अथवा किरैल (chiral) हो आवश्यक नहीं है।)

इसका एक उदाहरण बिस (बिन्जोइलएसिटोनेटो) Be(II) संकुल, [(C₆H₅COCHCOCH₃)₂Be]⁰ है। जिसके दर्पण-प्रतिबिम्ब समावयवी निम्न चित्र में दर्शाये गये हैं।





उपरोक्त चित्र से देखा जा सकता है कि संकुल में कोई सममित केन्द्र तथा तल नहीं है तथा दोनों रूप एक-दूसरे पर पूर्ण रूप से अध्यारोपित नहीं होते हैं। यह संकुल की d- तथा l- रूपों में पृथक्करण की व्याख्या करता है।

वर्ग समतलीय संकुल :

वर्ग समतलीय संकुल में प्रकाशीय समावयवता बहुत कम पायी जाती है। चार जुड़ने वाले परमाणुओं तथा धातु आयन द्वारा एक तल बनाया जाता है, जिसे दर्पण तल के रूप में लिया जाता है। इस प्रकार यह किरैलता (chiral) की सम्भावना को अवरुद्ध करता है। यद्यपि वर्ग समतलीय संकुल कभी-कभी प्रकाशीय समावयवता दर्शाता है। फिर भी उदाहरण के लिए Pt(II) का एक चार उपसहसंयोजी संकुल, $[Pt(II)(NH_2.CH(C_6H_5).CH(C_6H_5NH_2).(NH_2.CH_2.C(CH_3)_2.NH_2)]^{2+}$ जो कि वर्ग समतलीय आकृति रखता है को मिल्स (Mills) तथा क्यूबेल (Quibell) वैज्ञानिकों ने 1935 में दो रूपों में पृथक् किया है।

अष्टफलकीय उपसहसंयोजक यौगिकों में त्रिविम समावयवियों का निर्धारण सारणी-1

सूत्र	त्रिविम समावयवियों की सम्भव संख्या	प्रतिबिम्बरूपी युग्मों की सम्भव संख्या	ज्यामितिय समावयवियों की सम्भव संख्या
Ma ₆	1	0	0
Ma ₅ b	1	0	0
Ma ₄ b ₂	2	0	2
Ma ₄ bc	2	0	2
Ma ₃ b ₃	2	0	2
Ma ₃ b ₂ c	3	0	3
Ma ₃ bcd	5	1	4
Ma ₂ b ₂ c ₂	6	1	5
Ma ₂ b ₂ cd	8	2	6
Ma ₅ bcde	15	6	9
Mabcdef	30	15	15

सारणी-2

सूत्र	त्रिविम समावयवियों की सम्भव संख्या	प्रतिबिम्बरूपी युग्मों की सम्भव संख्या	ज्यामितिय समावयवियों की सम्भव संख्या
[M(AA) ₃]	2	2	0
[M(AA) ₂ a ₂]	3	1	2
[M(AA) ₂ ab]	3	1	2
[M(AA)a ₄]	1	0	1
[M(AA)a ₃ b]	2	0	2
[M(AA)a ₂ b ₂]	4	1	3
[M(AA)a ₂ bc]	6	2	4
[M(AA)abcd]	12	6	6



सारणी-3

सूत्र	त्रिविम समावयवीयों की सम्भव संख्या	प्रतिबिम्बरूपी युग्मों की सम्भव संख्या	ज्यामितिय समावयवीयों की सम्भव संख्या
$[M(AB)_3]$	4	2	2
$[M(AB)_2a_2]$	8	3	5
$[M(AB)_2ab]$	11	5	6
$[M(AB)a_4]$	1	0	1
$[M(AB)a_3b]$	4	1	3
$[M(AB)a_2b_2]$	6	2	4
$[M(AB)a_2bc]$	12	5	7
$[M(AB)abcd]$	24	12	12

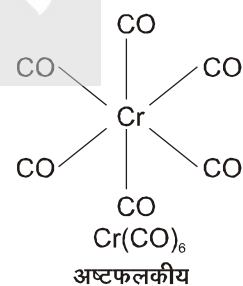
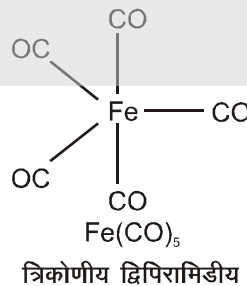
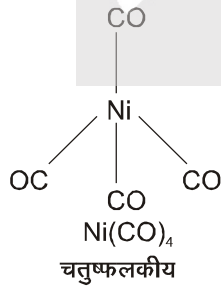
M एक धातु आयन है तथा a, b, c, d, e व f एकल दन्तुक लिगेण्डो को प्रदर्शित करते हैं। AA एक द्विदन्तुक सममित लिगेण्ड है। AB एक द्विदन्तुक असममित लिगेण्ड है।

खण्ड (H) : कार्बधात्विक यौगिक
कार्बधात्विक यौगिक :
D20 धातु कार्बोनिल :

CO के साथ धातु के यौगिक जिनमें CO लिगेण्ड के रूप में होते हैं धातु कार्बोनिल कहलाते हैं।

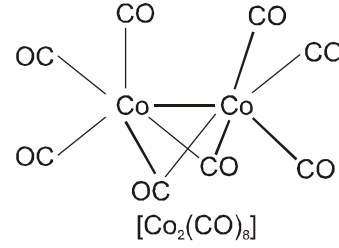
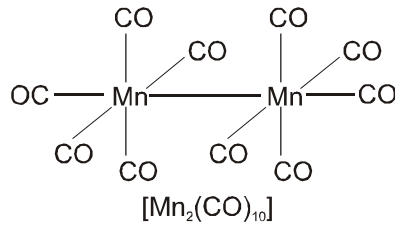
वे दो प्रकार के होते हैं –

D21 (a) एकलकी (monomeric) : वह धातु कार्बोनिल जो प्रति अणु केवल एक धातु परमाणु रखता है एकलकी कार्बोनिल कहलाता है। उदाहरण के लिए : $[Ni(CO)_4]$ (sp^3 , चतुष्फलकीय); $[Fe(CO)_5]$ (dsp^3 , त्रिकोणीय द्विपिरामिडीय) ; $[Cr(CO)_6]$ (d^2sp^3 , अष्टफलकीय); $V(CO)_6$ (d^2sp^3 , अष्टफलकीय, यह ऐसा कार्बोनिल है जो कि अनुचुम्बकीय है तथा अयुग्मित इलेक्ट्रॉन रखता है। सभी चार कार्बोनिलों में सबसे कम स्थायी होता है)।



D22 (b) बहुलकी (polymeric) : वह धातु कार्बोनिल जो प्रति अणु दो अथवा दो से अधिक धातु परमाणु रखते हैं तथा उनमें धातु-धातु बंध पाया जाता है, बहुलकी कार्बोनिल कहलाते हैं। उदाहरण के लिये; $Mn_2(CO)_{10}$, $Co_2(CO)_9$ इत्यादि।

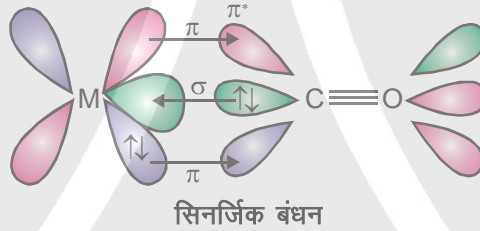




धातु कार्बोनिल कमरे के ताप व वातावरणीय दाब पर अधिकांशतः ठोस होते हैं। एकनाभिकीय कार्बोनिल वाष्पशील व विषेले होते हैं। $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ को छोड़कर सभी कार्बोनिल हाइड्रोकार्बन विलायक में विलेयशील होते हैं। एकनाभिकीय कार्बोनिल या तो रंगहीन होते हैं अथवा हल्के रंगीन होते हैं। बहुलकी नाभिकीय कार्बोनिल अधिक गहरे रंग के होते हैं। उदाहरण के लिये $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ डोडेकाकार्बोनिलट्राईआयरन (o) एक गहरा हरी घास के रंग जैसा ठोस होता है। धातु कार्बोनिल को औद्योगिक उत्प्रेरक के रूप में काम लेते हैं तथा कार्बनिक संश्लेषण में पूर्ववर्ती के रूप में प्रयुक्त करते हैं।

धातु कार्बोनिल में धातु कार्बन बंध s व p दोनों के अभिलक्षण दर्शाता है। कार्बोनिल कार्बन (CO एक दुर्बल क्षार है) एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म को धातु के रिक्त कक्षक में दान देकर $\text{M}-\text{C}\sigma$ बंध बनाता है।

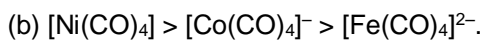
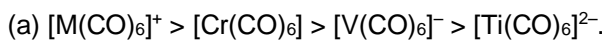
धातु के पूर्ण भरे d-कक्षक से एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म को कार्बन मोनोऑक्साइड के रिक्त प्रतिबंधित π^* कक्षक में दान देकर $\text{M}-\text{C}\pi$ बंध बनाते हैं। इस प्रकार कार्बन मोनोऑक्साइड σ दाता ($\text{OC} \rightarrow \text{M}$) तथा एक π ग्राही ($\text{OC} \leftarrow \text{M}$), दोनों के समान कार्य करता है। यह दोनों प्रकार के बन्ध कार्बोनिल संकुल में एक सहक्रियाशीलता का प्रभाव (synergic effect) उत्पन्न करते हैं, जो CO तथा धातु के मध्य बन्ध को प्रबल बनाता है, जैसा कि चित्र में दर्शाया गया है।



(i) जैसे-जैसे $\text{M}-\text{C}\pi$ बन्ध के सामर्थ्य में वृद्धि होती जाती है $\text{C}-\text{O}$ बन्ध दुर्बल होता जाता है। केन्द्रीय धातु परमाणु पर अधिक धनआवेश होने पर, धातु परमाणु कम तेजी से इलेक्ट्रॉन घनत्व कार्बन मोनोऑक्साइड लिगेन्ड के π^* कक्षक में दान करता है। यह $\text{C}-\text{O}$ बन्ध के सामर्थ्य को कम दुर्बल करता है।

(ii) ऋणआयनिक संकुल में (अर्थात् कार्बोनाइलेट ऋणायन), धातु विस्तारण के लिए उच्च इलेक्ट्रॉन रखता है। इसके फलस्वरूप $\text{M}-\text{C}\pi$ बन्ध सामर्थ्य में वृद्धि होती है तथा $\text{C}-\text{O}$ बंध की सामर्थ्य कम हो जाती है। उदाहरण के लिए समइलेक्ट्रॉनिक संकुलों में, संकुलों पर ऋणआवेश वृद्धि के साथ-साथ धातु लिगेन्ड बन्ध की सामर्थ्य में वृद्धि होती है तथा CO में $\text{C}-\text{O}$ बन्ध सामर्थ्य में कमी आती है। (क्योंकि बन्ध क्रम घटता है) क्योंकि संकुलो पर ऋणआवेश बढ़ता है।

इस प्रकार CO बन्ध सामर्थ्य का क्रम निम्न है :



सिग्मा (σ) बंधित कार्बधात्विक यौगिक :

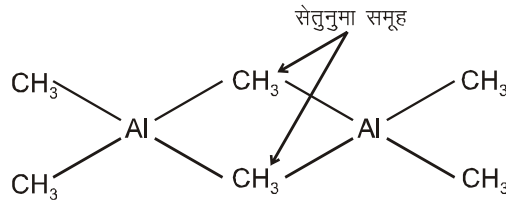
इस प्रकार के संकुलों में, लिगेन्ड के कार्बन परमाणु तथा धातु परमाणु σ बंध के साथ बंधित होता है जिसमें लिगेन्ड एक इलेक्ट्रॉन का योगदान देता है तथा इसलिए एक इलेक्ट्रॉन दाता कहलाता है।



उदाहरण के लिए :

(a) ग्रिगनार्ड अभिकर्मक, $R - Mg - X$ जहाँ R एल्किल अथवा एरिल समूह हैं तथा X हैलोजन हैं।

(b) $(CH_3)_4 Sn$, $(C_2H_5)_4 Pb$, $Al_2(CH_3)_6$, $Al_2(C_2H_5)_6$ आदि।

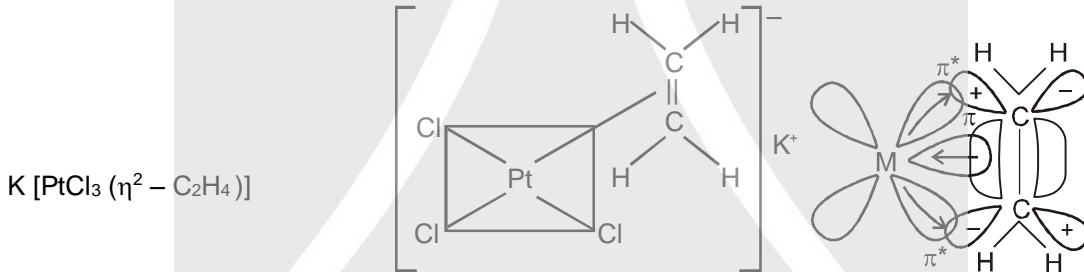


पाई (π)-बंधित कार्बधात्विक यौगिक :

एल्किन, एल्काइन, बेंजीन व अन्य वलय यौगिकों के साथ धातु के यौगिक होते हैं।

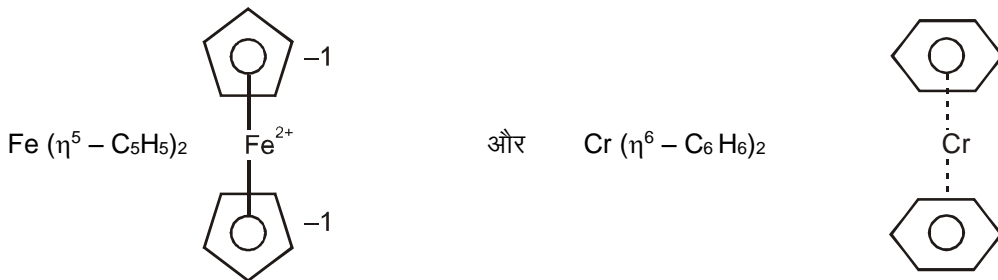
जिसेस् लवण (Zeise's salt) :

जिसेस् लवण की संरचना में एथाइलीन, वर्ग समतलीय संकुल की चतुर्थ स्थिति पर होता है तथा C — C अक्ष, प्लेटिनम लिगेन्ड तल के लम्बवत् होता है। इसमें मुक्त एथाइलीन की तुलना में C — C बंध लम्बाई में थोड़ी सी वृद्धि हो जाती है (133.77 pm से 137.5 pm तक) तथा हाइड्रोजन परमाणु तलीय व्यवस्था से थोड़ा सा पीछे मुड़े होते हैं। जिसेस् लवण में, एथिलीन अणु तथा धातु आयन के मध्य बने बंध को धातु पर उपलब्ध एक कक्षक में डेटिव सिग्मा बंध के रूप में माना जाता है। यह बंध योजना कार्बनमोनोऑक्साइड यौगिकों के समान है जिसमें एक लिगेन्ड धातु सिग्मा दाता बंध तथा व्युत्क्रमित धातु से लिगेन्ड π बंध पाया जाता है। पश्च बंधन के सामर्थ्य में परिवर्तन, धातु प्रतिस्थापी एथाइलीन तथा धातु पर उपस्थित अन्य लिगेन्ड पर निर्भर करती है।



फेरोसीन तथा बिस्(बेजीन) क्रोमियम :

फेरोसीन 18-इलेक्ट्रॉन नियम का पालन करती है। इलेक्ट्रॉन गिनने की विधि के आधार पर साइक्लोपेन्टाडाइईनाइल लिगेन्ड को या तो पाँच इलेक्ट्रॉन दाता (उदासीन परमाणु अवस्था में) या छः इलेक्ट्रॉन दाता (ऑक्सीकरण अवस्था में) के रूप में देखा जा सकता है। इसी प्रकार बेन्जीन लिगेन्ड को भी उदासीन परमाणु अवस्था के साथ—साथ ऑक्सीकरण अवस्था में भी, 6 इलेक्ट्रॉन दाता के रूप में देखा जा सकता है। फेरोसीन, तापीय स्थायित्व दर्शाता है तथा यह वायु द्वारा ऑक्सीकृत नहीं होता है।





* π -दाता के लिए η^x के समान पूर्वलंघन का प्रयोग होता है जहाँ η , π -इलेक्ट्रॉन के दान को इंगित करता है तथा x लिगेण्ड की हेप्टिकता (hapticity) कहलाता है अर्थात् यह π -दान में निहित परमाणुओं की संख्या है। उदा. के लिए :

(i) π -C₅H₅⁻ : η^5 – साइक्लोपेन्टाडाइईनाइल या पेन्टाहेप्टोसाइक्लोपेन्टाडाइईनाइल

(ii) π -C₃H₅⁻ : η^3 – एलिल या ट्राइहेप्टोएलिल

उपसहसंयोजक व कार्बधात्विक यौगिकों के अनुप्रयोग :

- (i) उपसहसंयोजक यौगिक जैव तंत्र में बहुत ही महत्वपूर्ण हैं। उदाहरण के लिए : क्लोरोफिल (पोधों में हरे रंग का वर्णक); हिमोग्लोबिन (रक्त का लाल रंग का वर्णक, जो कि ऑक्सीजन वाहक का कार्य करता है।), मायोग्लोबिन (जो कि ऑक्सीजन संग्राहक तथा श्वसन के नियन्त्रक का कार्य करता है।); विटामिन B₁₂, जो कि सायनोकोबालेमीन, (एन्टिघातक अरक्तता कारक) (anti pernicious) हैं, उक्त सभी मैक्रोसाइक्लिक पोरफायरिन तथा कोरिन लिगेण्ड (macrocyclic porphyrin and corrin ligands) के साथ क्रमशः मैग्नीशियम, आयरन तथा कोबाल्ट के उपसहसंयोजक यौगिक हैं।
- (ii) ऐसे बहुत सारे उपसहसंयोजक यौगिकों के उदाहरण हैं जिन्हें गुणात्मक तथा मात्रात्मक रासायनिक विश्लेषणों में प्रयुक्त किया जाता है। बहुत सारे धातु आयन, लिगेण्ड (विशेष रूप से कीलेट लिगेण्ड से) से अभिक्रिया कर रंगीन उपसहसंयोजक मण्डल बनाते हैं। विश्लेषण की चिरसम्मत (classical) तथा यांत्रिक (instrumental) विधियों द्वारा धातु आयनों की पहचान व निष्कर्षण का आधार है। ऐसे अभिकर्मकों के उदाहरण हैं : एथाइलीन डाईएमीन टेट्राएसीटिक अम्ल (EDTA), डाइमेथिलग्लाइऑक्सीम, α -नाइट्रोसो β -नेफथॉल, क्यूपरॉन आदि।
- (iii) धातुओं की कुछ प्रमुख निष्कर्षण विधियों जैसे सिल्वर तथा गोल्ड के निष्कर्षण में संकुल निर्माण का उपयोग होता है। उदाहरणार्थ, ऑक्सीजन तथा जल की उपस्थिति में गोल्ड, सायनाइड आयन से संयोजित होकर जलीय विलयन में उपसहसंयोजन मण्डल, [Au(CN)₂]⁻ बनाता है। इस विलयन में जिंक मिलाकर गोल्ड को अवक्षेपित किया जा सकता है।
- (iv) इसी प्रकार से धातुओं का शुद्धिकरण उनके उपसहसंयोजक यौगिक के निर्माण तथा उसे पुनः विघटित करके किया जा सकता है। उदाहरणार्थ, अशुद्ध निकल को [Ni(CO)₄] में परिवर्तित किया जाता है तथा इसे अपघटित कर शुद्ध निकल प्राप्त कर लिया जाता है।
- (v) EDTA, लेड के विष के उपचार में प्रयुक्त किया जाता है। प्लेटिनम के कुछ उपसहसंयोजी यौगिक आबुद्ध (कैंसर) की वृद्धि को प्रभावी रूप से रोकते हैं।
उदाहरण : समपक्ष प्लेटिन (समपक्ष-[Pt(NH₃)₂Cl₂] तथा संबंधित यौगिक है।
- (vi) कार्बधात्विक यौगिक को उत्प्रेरक के रूप में प्रयुक्त करते हैं। यह उत्प्रेरक या तो समांगी प्रकार (अभिक्रिया माध्यम में विलेयी) अथवा विषमांगी प्रकार (अभिक्रिया माध्यम में अविलेयी) के होते हैं। वायुमण्डलीय दाब व परिवेशी ताप पर, जिगलर नाटा उत्प्रेरक (टाइटेनियम टेट्राक्लोराइड + ट्राइएथिल एलुमिनियम) की उपस्थिति में एल्किन का उत्प्रेरकीय बहुलकीकरण, कार्बधात्विक रसायन की एक प्रमुख खोज है। हाइड्रोजनीकरण के लिए प्रथम प्रभावी समांगी उत्प्रेरक क्लोरिडोट्रिस् (ट्राइफेनिल फॉस्फीन)रोडियम (I), [RhCl(PPh₃)₃], विल्किन्सन द्वारा दिया गया।
- (vii) टेट्रा एथिल लेड (TEL) को गैसोलीन में अपस्फोटरोधी यौगिक (antiknock compound) के रूप में काम में लिया गया।



MISCELLANEOUS SOLVED PROBLEMS (MSPs)

1. निम्न लिगेण्डों के कीलेटीकरण प्रभाव का क्रम बताइयें :

- (i) $C_2O_4^{2-}$ (ii) EDTA (iii) dien
 (A) iii > ii > i (B) i > ii > iii (C) ii > iii > i (D) i > iii > ii

Ans. (C)

Sol. दाता परमाणु की संख्या बढ़ने के साथ बन्धों की संख्या बढ़ती है। अतः लिगेण्डो के कीलेटीकरण का प्रभाव बढ़ता है। ऑक्सेलेटो, dien तथा EDTA में क्रमशः 2, 3 तथा 6 दाता परमाणु होते हैं।

2. निम्न IUPAC नामों से संबंधित प्रत्येक का संरचनात्मक सूत्र लिखो।

- (a) पोटेशियम टेट्रासायनाइडो(II) (b) टेट्राकार्बोनिलनिकल(0)
 (c) पोटेशियम टेट्रासायनोनिकलेट(0) (d) पोटेशियम ट्रिस(ऑक्सेलेटो)एलुमिनेट(III)

Ans. (a) $K_2[Zn^{II}(CN)_4]$ (b) $[Ni^0(CO)_4]$ (c) $K_4[Ni^0(CN)_4]$ (d) $K_3[Al^{III}(C_2O_4)_3]$

Sol. IUPAC नियम के आधार पर।

3. निम्न के IUPAC नाम लिखें।

- (a) $[Cr(acac)_3]$ (b) $[V(H_2O)_6]Cl_3$ (c) $(NH_4)_3[Co(C_2O_4)_3]$ (d) $K_2[CrO_4]$

Ans. (a) ट्रिस (एसिटिलएसिटोनेटो)क्रोमियम(III)
 (b) हैक्साएक्वावैनेडियम(III) क्लोराइड
 (c) अमोनियम ट्रिस(ऑक्सेलेटो)कोबाल्टेट(III) या अमोनियम ट्राइआक्सेलेटोकोबाल्टेट(III)
 (d) पोटेशियम टेट्राऑक्साइडोक्रोमेट (VI).

Sol. IUPAC नामकरण के आधार पर।

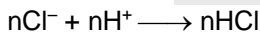
4. 0.319 g $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ संकुल युक्त एक विलयन को एक धनायन विनिमयक (cation exchanger) में से प्रवाहित किया गया तथा बाहर निकलने वाले विलयन को 0.125 M NaOH के 28.5 ml से उदासीन किया गया। संकुल का सही सूत्र क्या होगा?

[संकुल का अणुभार = 266.5].

- (A) $[CrCl(H_2O)_5]Cl_2 \cdot H_2O$ (B) $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$
 (C) $[CrCl_2(H_2O)_4]Cl \cdot 2H_2O$ (D) सभी सही है।

Ans. (B)

Sol. $Cl^- = HCl = NaOH$



इसी प्रकार 1 मोल संकुल, n मोल HCl बनाएगा।

1 मोल संकुल = n मोल HCl = n मोल NaOH

$$\text{संकुल के मोल} = \frac{0.319}{266.5} = 0.0012; \text{ प्रयुक्त NaOH के मोल} = \frac{28.5 \times 0.125}{1000} = 0.0036$$

इसलिए 0.0012 मोल संकुल = 0.0036 मोल NaOH = 0.0036 मोल HCl

$$1 \text{ मोल संकुल} = \frac{0.0036}{0.0012} = 3 \text{ मोल HCl}$$

$$\therefore n = 3$$

इसलिए संकुल $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ है।



5. निम्नलिखित संकुलों/संकुल आयनों में धातु परमाणुओं की प्रभावी परमाणु संख्या ज्ञात करो।

- (a) $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ (b) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (c) $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$ (d) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$
 [Cr = 24 ; Fe = 26; Co = 27 और Ni = 28 परमाणु संख्या हैं]

Ans. (a) 36 (b) 35 (c) 37 (d) 38

Sol. प्रभावी परमाणु संख्या = धातु परमाणु/आयन में उपस्थित इलेक्ट्रॉन की संख्या + लिगेण्ड द्वारा धातु को दान किये गये इलेक्ट्रॉन की संख्या

- (a) $[\text{Cr}^0(\text{CO})_6]$; EAN = 24 + 12 = 36 ; (b) $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$; EAN = 23 + 12 = 35
 (c) $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$; EAN = 25 + 12 = 37 ; (d) $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$; EAN = 26 + 12 = 38

6. निम्न संकुलो का अवलोकन कीजिए ;

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

जलीय विलयन में इनकी वैद्युत चालकता होगी :

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

Ans. (A)

Sol. संकुलो की वैद्युत चालकता, जलीय विलयन में उनके द्वारा दिये गये आयनों की संख्या पर निर्भर करती है।

- (i) $\text{K}_2[\text{PtCl}_6] \xrightleftharpoons{\text{aq}} 2\text{K}^+(\text{aq}) + [\text{PtCl}_6]^{2-}(\text{aq})$ (ii) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4] \xrightleftharpoons{\text{aq}} [\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4](\text{aq})$
 (iii) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]\text{Cl} \xrightleftharpoons{\text{aq}} [\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ (iv) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3 \xrightleftharpoons{\text{aq}} [\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{3+} + 3\text{Cl}^-$

	संकुल	आयनों की संख्या	अनुमानित वैद्युत चालकता
(i)	$\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$	3	256
(ii)	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$	0	0
(iii)	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]\text{Cl}$	2	97
(iv)	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$	4	404

अतः (A) विकल्प सही है।

7. निम्न की व्याख्या कीजिए।

(i) Ni^{2+} के सभी अष्टफलकीय संकुल बाह्य कक्षक संकुल होने चाहिए।

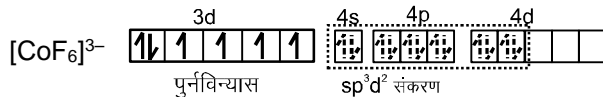
(ii) $[\text{CoF}_6]^{3-}$ अनुचुम्बकीय है लेकिन $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ प्रतिचुम्बकीय है।

Sol. (i) Ni^{2+} विन्यास $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$ \square \square \square \square \square \square

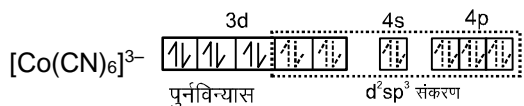
पुनर्विन्यास के दौरान इलेक्ट्रॉन के युग्मन के लिए केवल एक 3d-कक्षक उपलब्ध होता है।

इसलिए, $d^2 sp^3$ संकरण सम्भव नहीं है। इसलिए केवल $sp^3 d^2$ (बाह्य) संकरण होता है।

(ii) $[\text{CoF}_6]^{3-}$ में, Co^{3+} का $sp^3 d^2$ संकरण होता है। चार d-कक्षक एकल इलेक्ट्रॉन द्वारा भरे होते हैं। अतः यह अनुचुम्बकीय होता है।



$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ में, Co^{3+} का $d^2 sp^3$ संकरण होता है। सभी इलेक्ट्रॉन युग्मित होते हैं तथा इस प्रकार यह प्रतिचुम्बकीय होता है।

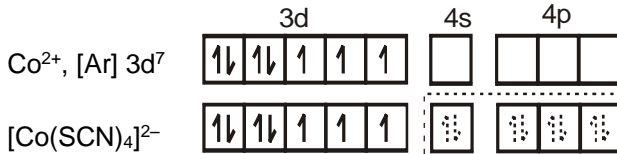




8. आपको दो संकुल X तथा Y दिये गये हैं जो कि एक दूसरे के समावयवी हैं, X, $\text{Hg}[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ है। आगे यह पाया गया कि X का 'केवल चक्रण' चुम्बकीय आघूर्ण 3.78 B.M. तथा Y का 1.73 B.M. है। तब इनमें से कौनसा कथन सही है ?
 (A) X का ऋणायन चतुष्फलकीय होगा तथा Y का वर्ग समतलीय होगा।
 (B) X का ऋणायन वर्ग समतलीय होगा तथा Y का चतुष्फलकीय होगा।
 (C) दोनों के ऋणायन चतुष्फलकीय होंगे।
 (D) दोनों के ऋणायन वर्ग समतलीय होंगे।

Ans. (A)

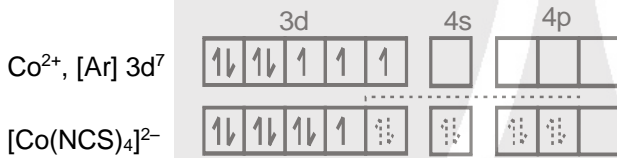
Sol. $\text{Hg}[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ (X) में कोबाल्ट +2 ऑक्सीकरण अवस्था में है। अतः, $\mu = \sqrt{n(n+2)}$ या 3.78 B.M. = $\sqrt{n(n+2)}$ या $n = 3$



sp³ संकरित कक्षक

SCN⁻ आयन से प्राप्त चार इलेक्ट्रॉन युग्म

$\text{Hg}[\text{Co}(\text{NCS})_4]$ (Y), में कोबाल्ट +2 ऑक्सीकरण अवस्था में है। अतः, संकुल $\text{Hg}[\text{Co}(\text{NCS})_4]$ का 'केवल चक्रण' चुम्बकीय आघूर्ण 1.73 BM है अतः $\mu = \sqrt{n(n+2)}$ या 1.73 B.M. = $\sqrt{n(n+2)}$ या $n = 1$



dsp² संकरित कक्षक

चार NCS⁻ आयन से प्राप्त चार इलेक्ट्रॉन युग्म

अतः, X, चतुष्फलकीय है तथा Y वर्गसमतलीय है।

9. निम्न सभी संकुल अपने भार में कमी दर्शाते हैं जब इन्हें चुम्बकीय तुला में रखा जाता है। तब इनमें से वर्ग समतलीय ज्यामिति किसकी होगी ?

(A) $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (B) $\text{K}[\text{AgF}_4]$ (C) $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$ (D) इनमें से कोई नहीं।

Ans. (B)

Sol. $\text{K}[\text{AgF}_4]$ में Ag(III), 4d⁸ विन्यास रखता है तथा इसकी CFSE का मान उच्च है जो कि इलेक्ट्रॉन को युग्मन के लिए बाध्य करता है। इस प्रकार संकुल प्रतिचुम्बकीय तथा वर्ग समतलीय होता है।

10. यह एक प्रायोगिक तथ्य है कि $\text{Cs}_2[\text{CuCl}_4]$ नारंगी रंग का होता है लेकिन $(\text{NH}_4)_2[\text{CuCl}_4]$ पीला होता है। यह आगे देखा जाता है कि एक अयुग्मित e⁻ का कुल अनुचुम्बकीय आघूर्ण, चक्रण के साथ-साथ कक्षक की प्रकृति के कारण होता है। d-कक्षक 's' व 'p' कक्षकों की अपेक्षा अधिक योगदान देते हैं। अतः नारंगी यौगिक का कुल अनुचुम्बकीय आघूर्ण, पीले यौगिक की अपेक्षा अधिक प्राप्त होता है। तब इनमें से कौनसा कथन सही है ?

(A) नारंगी यौगिक का ऋणायन चतुष्फलकीय व पीले का वर्ग समतलीय होता है।
 (B) नारंगी यौगिक का ऋणायन वर्ग समतलीय व पीले का चतुष्फलकीय होता है।
 (C) दोनों ऋणायन चतुष्फलकीय होते हैं।
 (D) दोनों ऋणायन वर्ग समतलीय होते हैं।

Ans. (A)

Sol. $\text{Cs}_2[\text{CuCl}_4]$ (नारंगी) चतुष्फलकीय है, क्योंकि Cu(II) में अयुग्मित इलेक्ट्रॉन 3d में है। लेकिन $(\text{NH}_4)_2[\text{CuCl}_4]$ पीला वर्ग समतलीय होता है क्योंकि अयुग्मित इलेक्ट्रॉन 3d में न होकर उच्च 's' व 'p' अवस्था में होते हैं।





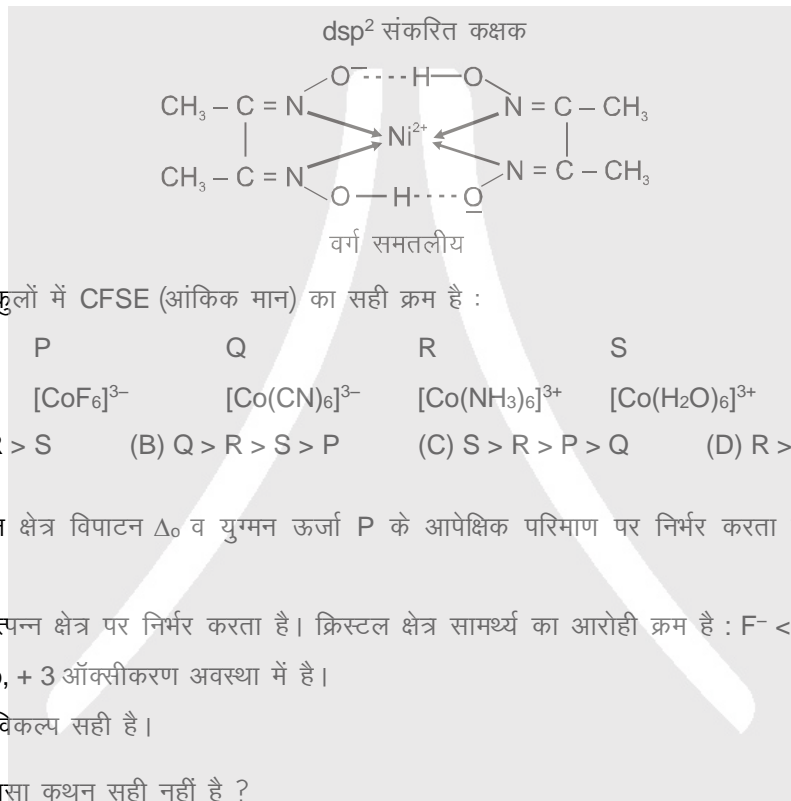
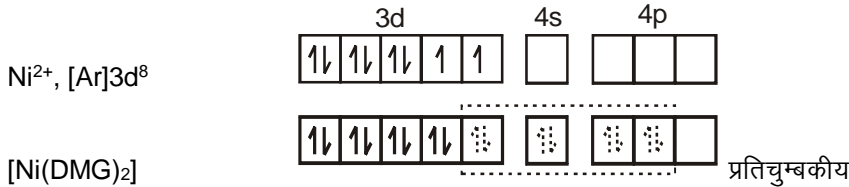
11. यह एक प्रायोगिक तथ्य है कि $\text{DMG} + \text{Ni(II) लवण} + \text{NH}_4\text{OH} \longrightarrow$ लाल अवक्षेप।

इस लाल अवक्षेप के लिए कौनसा कथन असत्य है ?

- (A) यह अन्आयनिक संकुल होता है। (B) यह अन्तः आण्विक H-बन्धन रखता है।
 (C) Ni(II) sp^3 संकरण में है। (D) यह एक प्रतिचुम्बकीय संकुल है।

Ans. (C)

Sol. संकुल $[\text{Ni}(\text{DMG})_2]$, में निकेल +2 ऑक्सीकरण अवस्था में है ; आयन $3d^8$ इलेक्ट्रॉनिक विन्यास रखता है तथा डाईमेथिलग्लॉईऑक्साइम एक कीलेट लिगेन्ड है। इस प्रकार संकरण योजना को निम्न चित्र द्वारा दर्शाया गया है।



12. निम्नलिखित संकुलों में CFSE (आंकिक मान) का सही क्रम है :

संकुल	P	Q	R	S
सूत्र	$[\text{CoF}_6]^{3-}$	$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

- (A) $P > Q > R > S$ (B) $Q > R > S > P$ (C) $S > R > P > Q$ (D) $R > Q > P > S$

Ans. (B)

Sol. CFSE, क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन Δ_0 व युग्मन ऊर्जा P के आपेक्षिक परिमाण पर निर्भर करता है, तथा Δ_0 धातु आयन पर आवेश तथा

लिगेन्ड द्वारा उत्पन्न क्षेत्र पर निर्भर करता है। क्रिस्टल क्षेत्र सामर्थ्य का आरोही क्रम है : $\text{F}^- < \text{H}_2\text{O} < \text{NH}_3 < \text{CN}^-$ (सभी संकुलों में Co, +3 ऑक्सीकरण अवस्था में है।

इस प्रकार (B) विकल्प सही है।

13. निम्न में से कौनसा कथन सही नहीं है ?

- (a) $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ तथा $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ के लिए CFSE का मान समान होता है।
 (b) $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ तथा $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ के लिए चुम्बकीय आघूर्ण का मान समान होता है।
 (A) केवल a (B) केवल b (C) a तथा b दोनों (D) इनमें से कोई नहीं।

Ans. (A)

Sol. (a) अमोनिया, जल की तुलना में एक प्रबल क्षेत्र लिगेन्ड है। अतः $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ की तुलना में उच्च CFSE रखेगा।

(b) दोनों संकुल $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ व $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ दो अयुग्मित इलेक्ट्रॉन के साथ sp^3d^2 संकरण रखते हैं। अतः यह समान ('केवल चक्रण') चुम्बकीय आघूर्ण रखते हैं।



14. **वक्तव्य-1** : $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ आसानी से $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ में ऑक्सीकृत नहीं होता है जब इसमें से वायु प्रवाहित की जाती है।

वक्तव्य-2 : d^6 विन्यास वाले $\text{Co}(+\text{III})$ की क्रिस्टल क्षेत्र स्थायीकरण ऊर्जा d^7 विन्यास वाले $\text{Co}(+\text{II})$ की अपेक्षा उच्च होती है।

- (A) वक्तव्य-1 सत्य है, वक्तव्य-2 सत्य है; वक्तव्य-2 वक्तव्य -1 का सही स्पष्टीकरण है।
 (B) वक्तव्य-1 सत्य है, वक्तव्य-2 सत्य है; वक्तव्य-2 वक्तव्य-1 का सही स्पष्टीकरण नहीं है।
 (C) वक्तव्य-1 सत्य है, वक्तव्य-2 असत्य है।
 (D) वक्तव्य-1 असत्य है, वक्तव्य-2 सत्य है।

Ans. (D)

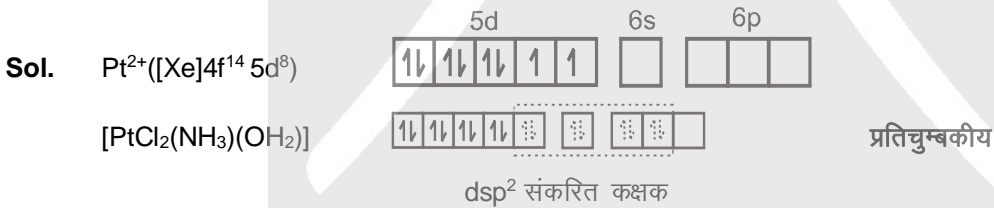
Sol. **वक्तव्य-1** : यह गलत कथन है।

$d^7(0.8 \Delta_0)$ विन्यास की तुलना में d^6 विन्यास के उच्च CFSE ($2.4 \Delta_0$) मान के कारण वायु की उपस्थिति में, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ आसानी से $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ में ऑक्सीकृत हो जाता है।

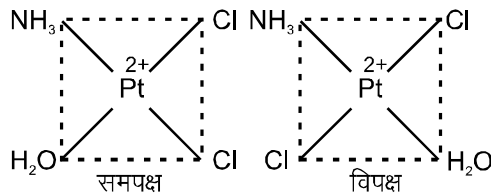
15. संकुल $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)(\text{OH}_2)]$; के लिए कौनसा कथन सत्य है ? [Pt का परमाणु क्रमांक = 78]

- (i) यह समपक्ष तथा विपक्ष दो ज्यामितीय समावयवी के रूप में रहता है।
 (ii) Pt(II) आयन की संकरण अवस्था sp^3 है।
 (iii) यह एक वर्ग समतलीय संकुल है।
 (iv) यह एक प्रतिचुम्बकीय संकुल है।
 (v) यह हाइड्रेट समावयवता दर्शाता है।
 (vi) यह एक चतुष्फलकीय संकुल है।
 (A) (i), (iii),(iv) (B) (ii),(iv),(v) (C) (ii),(v),(vi) (D) (i),(v),(vi)

Ans. (A)



Ma_2bc समपक्ष तथा विपक्ष समावयवी रखते हैं।



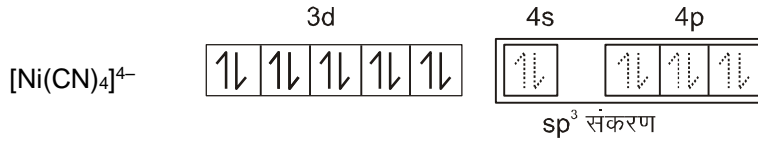
16. $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{4-}$, $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_3\text{Br}]$ तथा $[\text{Ni}(\text{dmg})_2]$ स्पीशीज में, Ni परमाणु की संकरण अवस्थायें क्रमशः है :

- (A) dsp^2 , dsp^2 , sp^3 (B) sp^3 , sp^3 , dsp^2 (C) sp^3 , dsp^2 , dsp^2 (D) dsp^2 , sp^3 , dsp^2

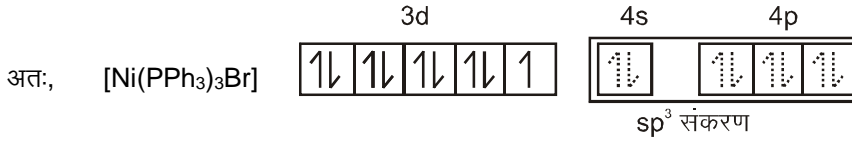
Ans. (B)



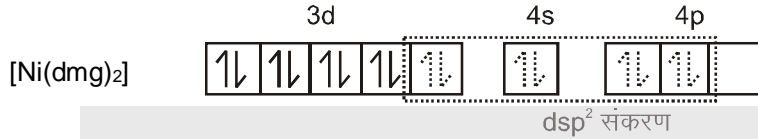
Sol. $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{4-}$ - में Ni शून्य ऑक्सीकरण अवस्था में है, CN^- एक प्रबल क्षेत्र लिगेण्ड है तथा इस प्रकार इलेक्ट्रॉन की पुनर्व्यवस्था होती है, अतः



$[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_3\text{Br}]$ - में Ni की ऑक्सीकरण अवस्था +1 है तथा विन्यास $3d^9$ है। (PPh_3 एक प्रबल क्षेत्र लिगेण्ड है अतः).

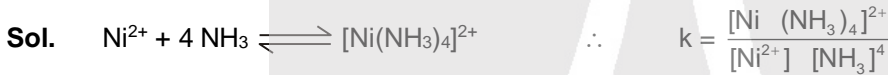


$[\text{Ni}(\text{dmg})_2]$ - में Ni की ऑक्सीकरण अवस्था +2 है तथा विन्यास $3d^8$ है (dmg एक वलयकारक लिगेण्ड है). अतः,



17. अभिक्रिया $\text{Ni}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ के लिए, साम्य पर यदि विलयन मुक्त अवस्था में $1.6 \times 10^{-4}\%$ निकल रखता हो तथा साम्य पर NH_3 की सान्द्रता 0.5 M हो तो संकुल का अस्थायित्व नियतांक निम्न के लगभग बराबर होगा —
 (A) 1.0×10^{-5} (B) 1.5×10^{-16} (C) 1.0×10^{-7} (D) 1.5×10^{-17}

Ans. (C)



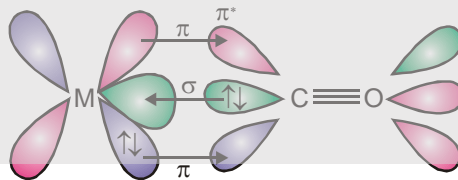
परन्तु $= \frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}] + [\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}} \cdot 1.6 \times 10^{-6}$ अथवा $\frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}} \approx 1.6 \times 10^{-6}$

$\therefore k = \frac{10^6}{1.6 \times (0.5)^4} = 10^7$

अतः अस्थायित्व नियतांक = 10^{-7}

18. धातु कार्बोनिल में धातु कार्बन बंध लम्बाई संभावित बंध लम्बाई से कम प्राप्त होती है। समझाइये, क्यों ?

Sol. यहाँ धातु तथा CO के मध्य संकर्म अन्तर्क्रिया (synergic bonding) के कारण, धातु तथा CO के मध्य आंशिक द्विबंध लक्षण विकसित हो जाता है।



संकर्मी अन्तर्क्रिया (Synergic Bonding)

19. निम्न में से किसमें π -बंध नहीं पाया जाता है ?

- (A) फ़ैरोसीन (B) ड़ाईबेंजीन क्रोमियम (C) जिसेस् लवण (D) ग्रीन्यार अभिकर्मक

Ans. (D)

Sol. RMgX अर्थात ग्रीन्यार अभिकर्मक σ बंधित संकुल होता है।

20. विल्किन्सन् उत्प्रेरक निम्न में से कौनसा तत्व रखता है ?

- (A) रोडियम (B) आयरन (C) एल्युमिनियम (D) कोबाल्ट

Ans. (A)

Sol. विल्किन्सन् उत्प्रेरक, $[\text{Rh}(\text{I})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_3]$ है, अतः यह रोडियम तत्व रखता है ?

