

अध्याय - ७

उपसहसंयोजक रसायन

[Co-ordination Chemistry]

I.U.P.A.C. नामकरण:-

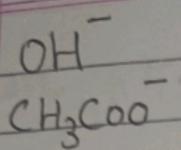
लीगेंड (Ligand) :-

वे अणु, आयन, परमाणु या समूह जो केन्द्रीय धातु परमाणु के साथ एक उपसह संयोजन बन्ध के द्वारा जुड़े होते हैं। उन्हें लीगेंड कहते हैं। ये निम्न प्रकार के होते हैं।

एक दन्तुर लीगेंड (Mono Dentate Ligand) :-

वे लीगेंड जो केन्द्रीय धातु परमाणु के साथ एक उपसह-संयोजक बन्ध के द्वारा जुड़े होते हैं; उन्हें एक दन्तुर लीगेंड कहते हैं।

Ligand	I.U.P.A.C. Name	General Name
Cl^-	Chloro	Chloride
Br^-	Bromo	Bromide
I^-	Iodo	Iodide
F^-	Floro	Floride
SO_4^{2-}	Salphato	Salphate
CO_3^{2-}	Carbonato	Carbonate
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	Oxallato	Oxallate
H_2O	aqua	Hydrate
CO	Carbonyle	—
NH_3	Ammine	—
CN^-	Cyno	Cynide



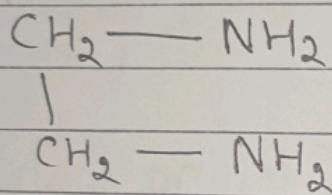
Hydroxy
Aceto

Hydroxide
Acetate

द्विदन्ती लीगेन्ड (Di Dentled Ligand) :- वे लीगेन्ड

जो दो उपसहसंयोजी बन्धों के द्वारा केन्द्रीय धातु परमाणु के द्वारा जुड़े होते हैं; उसे द्विदन्ती लीगेन्ड कहते हैं।

Ex- Ethleen di Ammine (en)

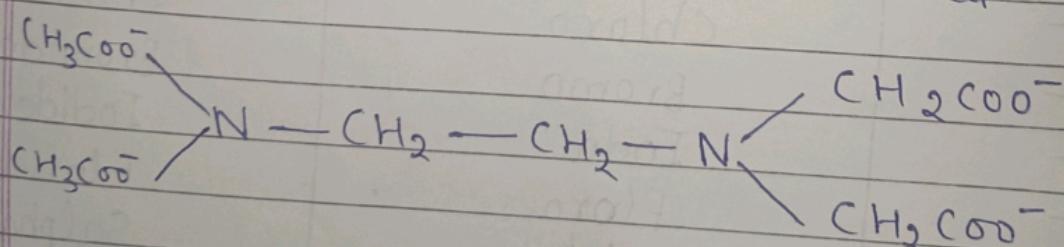


बहुदन्ती लीगेन्ड -

ऐसे लीगेन्ड जिसमें दो से अधिक उपसह संयोजक बन्ध उपस्थित होते हैं, उसे बहुदन्ती लीगेन्ड कहते हैं।

Ex- E.D.T.A

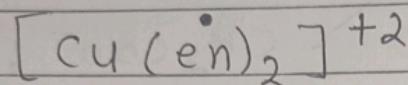
Ethleen Di Ammine Tetra Aceted



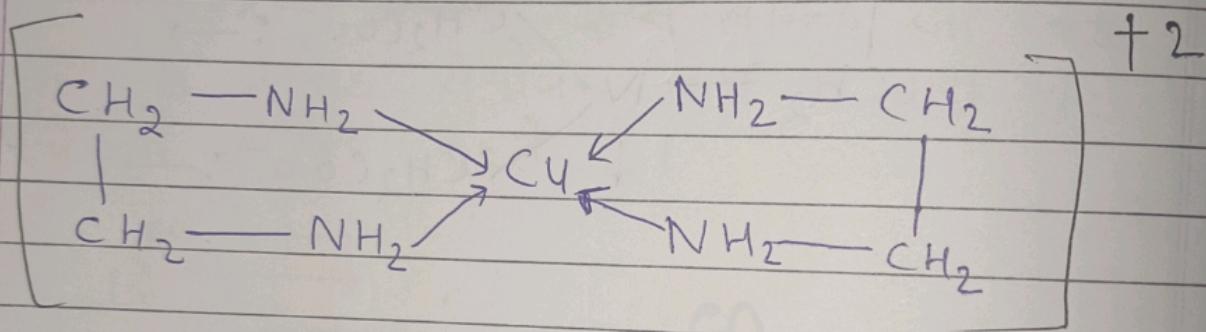
कीलेट :-

जब कोई बहुसंयोजी लीगेन्ड Center Ion के साथ एक से साथ एक से आधिक उपसहसंयोजक वर्षा के द्वारा जुड़ा होता है, तब उसे कीलेट कहते हैं।

Ex=



Viz Ethleen di ammine Cu II



नामकरण के नियम-

- (i) → नामकरण में सबसे पहले यदि संकुल में IA, IIA के तत्व उपस्थित हो, तो सबसे पहले उनका नाम लिखते हैं। इनकी संख्या को count नहीं करते।
- (ii)- इसके बाद लीगेन्ड का नाम लिखते हैं। सबसे पहले ऋणात्मक लीगेन्ड उसके बाद उदासीन लीगेन्ड तथा अन्त में धनात्मक लीगेन्ड का नाम लिखते हैं।
- (iii)- केन्द्रीय धातु परमाणु का नाम लिखने के लिए यदि संकुल में IA, IIA के तत्व उपस्थित हैं, तब उसके नाम में ATएलगाते हैं। तथा उपस्थित संयोजक क्षेत्र ऋणात्मक हैं, तब ATएलगाते हैं। यदि ये दोनों उपस्थित न हों केन्द्रीय धातु परमाणु का साधारण नाम लिखते हैं। इसके बाद उसकी ऑक्सीकरण संख्या को रोमन नम्बर में लिखते हैं।

[A_xTA [C + ate]]

(Na, K)

[C + ate]⁻

Fe → Ferate II III

Cu → Cuprate I, II

Al → Alumenate III

Cr → Cromate III IV

Hg → Mercurate I II

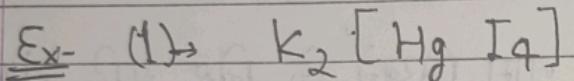
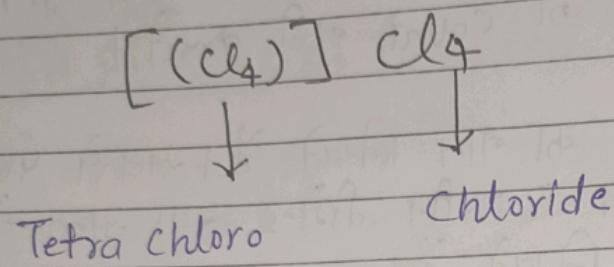
Ag → Argenate I

Ni → Niklate II IV

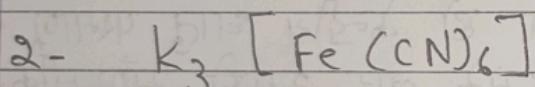
Zn → Zinkate II

Date: _____
Page: _____

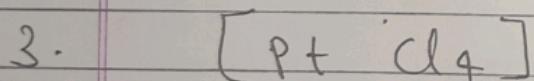
(iv)- सबसे अन्त में कोष्ठक के बाहर यदि लीग्रॉड उपस्थित है। तब उसका सबसे अन्त में सामान्य नाम लिखते हैं, उसकी संख्या को नहीं लिखा जाता।



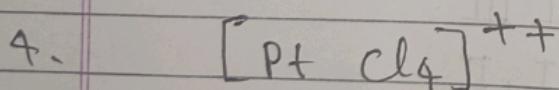
pote. Tetra Merquariate II



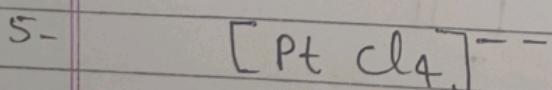
pote. Hexa cyano Ferate III



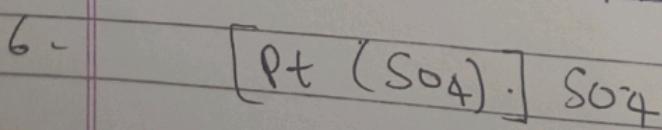
Tetra chloro pt (IV)



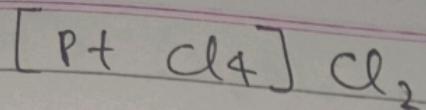
Tetra chloro Pt (VI)



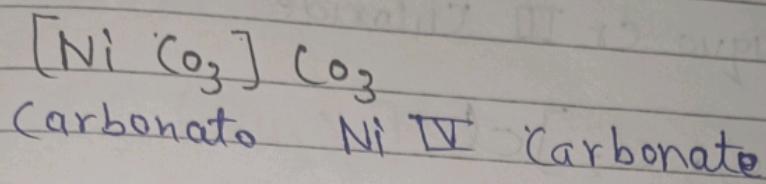
Tetra chloro Platenate -II



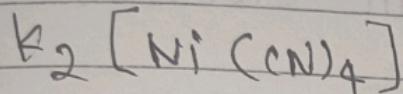
7.



8.

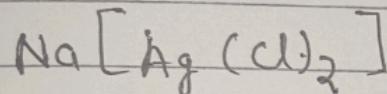


9.



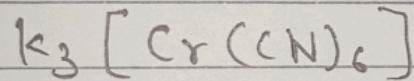
Pote . Tetra cyano Niklate II

10.



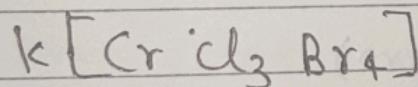
Sodi . Di chloro Argonate I

11.



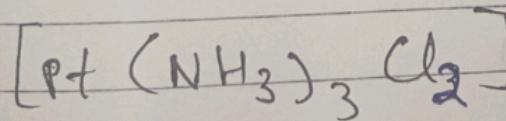
Pote Hexa Cyano Cromate III

12.



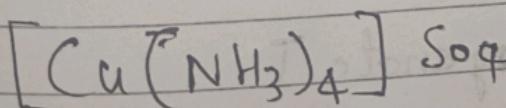
Pote . Tetra Bromo Tri chloro Cromate VI

13.



Di chloro Trimene pt II

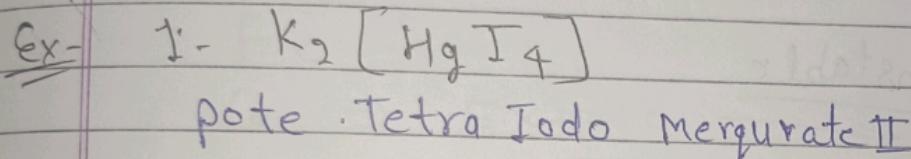
14.



Tetramene Cu II Sulphate

प्रभावी परमाणु क्रमांक (Effective Atomic No.) (E.A.N.)-

किसी संकुल में उपस्थित केन्द्रीय धातु मायन का परमाणु क्रमांक तथा लीगेन्ड द्वारा दिए गए इलेक्ट्रोनों की संख्या के योग को प्रभावी परमाणु क्रमांक कहते हैं। यदि यह संख्या अक्षिय गैस के परमाणु क्रमांक के बहाबर आती है; तब संकुल स्थायी होता है। और यदि संख्या अक्षिय गैस के बराबर नहीं आती तब संकुल अस्थायी होता है। प्रभावी परमाणु क्रमांक के द्वारा संकुल के स्थायित्व की व्याख्या कर देते हैं।

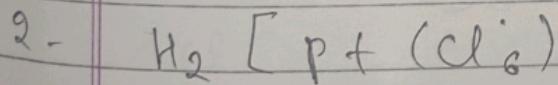


K 36
Xe 54
Rn 86

$$\begin{array}{r}
 Hg \ 80 \\
 Hg \ II \quad 80 - 2 = 78 \\
 \text{Ligand} \ 4I \cdot 4 \times 2 = 8 \\
 \hline
 86
 \end{array}$$

state

$$EAN \Rightarrow 86$$



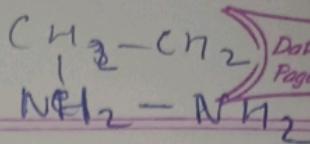
Hydrogen Hexa chloro platenate IV

$$Pt = 78$$

$$Pt \text{ (II)} \Rightarrow 78 - 4 = 74$$

$$\begin{array}{r}
 \text{Ligand} \Rightarrow 6 \times 2 = 12 \\
 \hline
 86
 \end{array}$$

(en) :-
↓



Ranker
Date: _____
Page: _____

[Pt (en)₂ Cl₄]

Tetra Chloro vis Ethelene di ammine Pt (IV)

$$Pt = 78$$

$$Pt - 78 - 4 \Rightarrow 74$$

$$2e_n - 2 \times 4 = 8$$

$$4d - 4 \times 2 \cdot 2 \otimes$$

समावयवता (Isomerism) :-

Ranker
Date: _____
Page: _____

Introduction -

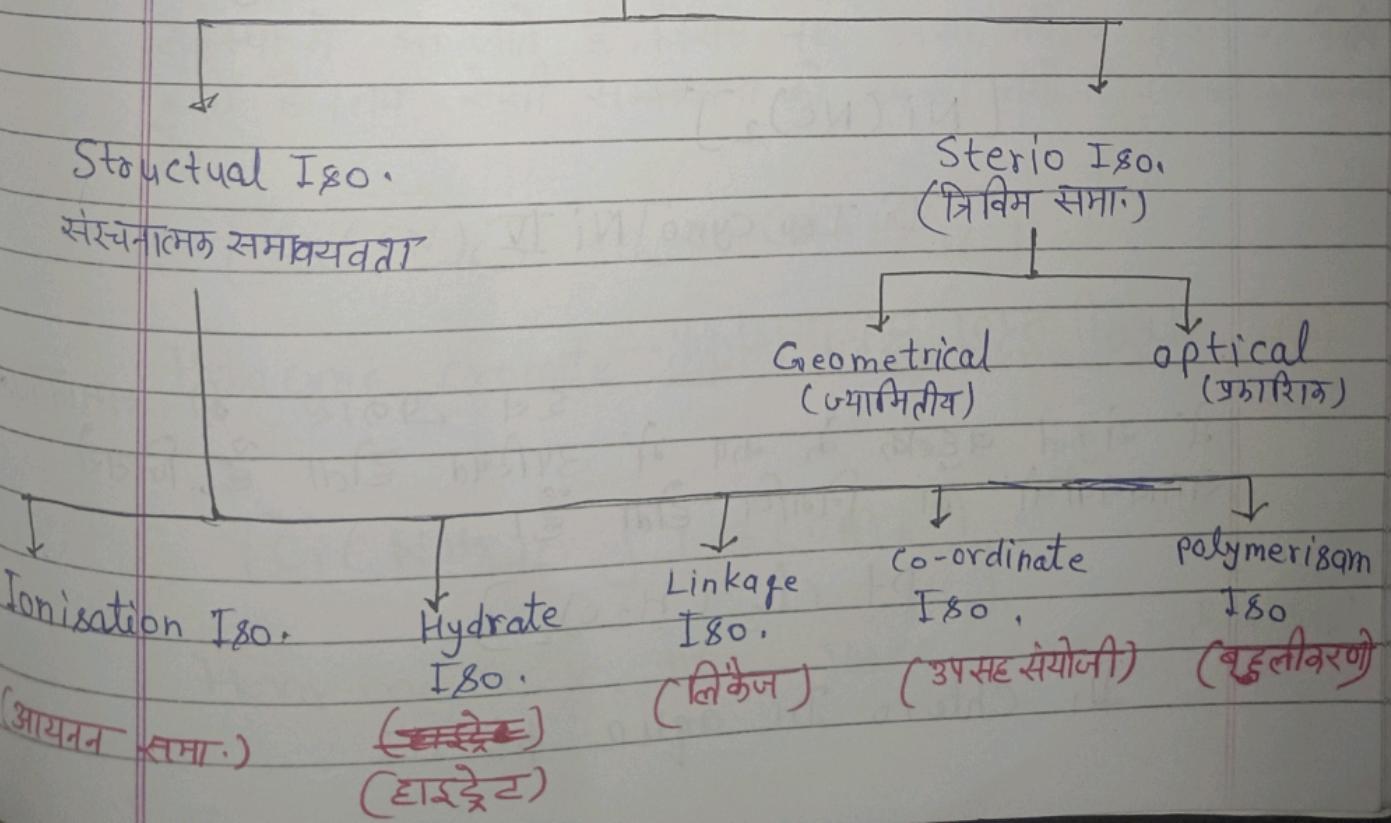
दो लेकिन उनके गुणों में भिन्नता पायी जाए तब वे यौगिक संकुल समावयवी कहलाते हैं, तथा इस घटना को संकुल समावयवता कहते हैं।

संकुल समावयवता के प्रकार :-

संरचनात्मक समावयवता :-

जब संकुल के अणुसूत समान हो लेकिन उसकी संरचना में भिन्नता के कारण उसके गुणों में भी भिन्नता पायी जाए तब ऐसे यौगिक संरचनात्मक समावयवी कहलाते हैं। और इस घटना को संरचनात्मक समावयवता कहते हैं।

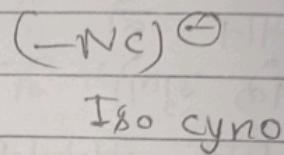
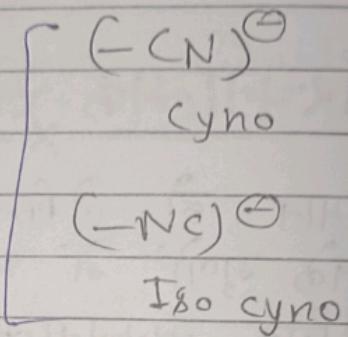
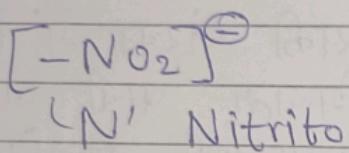
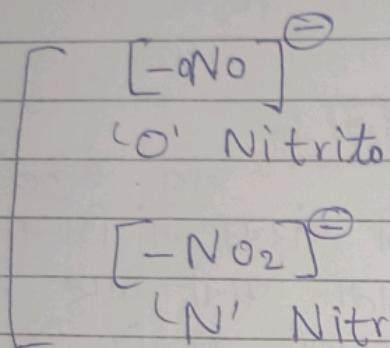
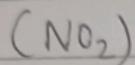
Isomerism (समावयवता)



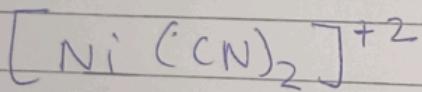
③ लिंकेज समावयवता या सेत्र समावयवता-

यह समावयवता उभयदन्ती लीगेन्ड के कारण उत्पन्न होती है। उभयदन्ती लीगेन्ड दो सिरों से केंद्रीय धातु परमाणु के साथ जुड़ता है। जिससे डलग-डलग समावयवी उत्पन्न होते हैं।

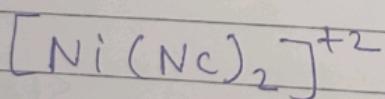
उभयदन्ती लीगेन्ड →



Ex-



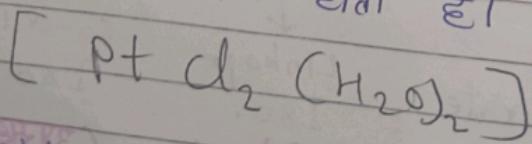
Di Cyno Ni IV



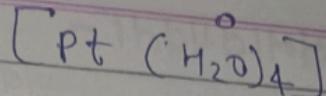
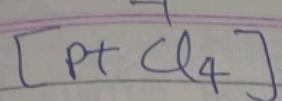
Di I₈₀ Cyno Ni IV

④ बहुलीकरण समावयवता:-

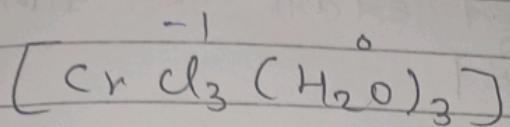
में संकुल बहुलक के रूप में उपस्थित होता है, जिससे समावयवीयों का निमिति होता है।



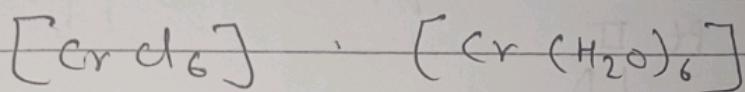
Di Chloro Di aqua Pt II



Tetra chloro platenate II Tetra aqua pt. II

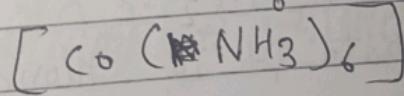
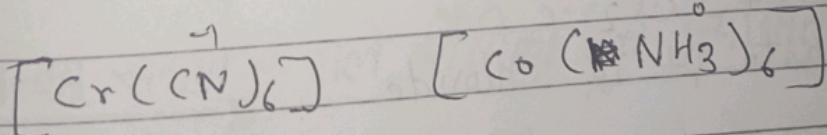


Tri chloro Tri aqua Cr. III

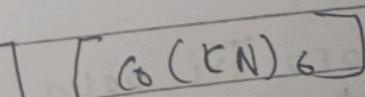
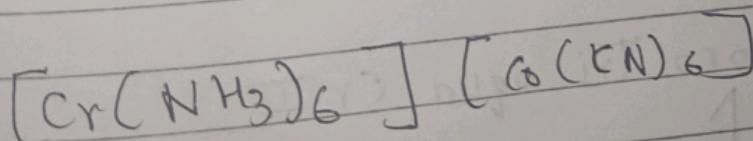


Hexa chloro cromate III Hexa aqua Cr. III

5. उपसह संयोजी समावयवता- इस प्रकार की समावयवता ऐसे संकुल में पायी जाती है, जिसमें दो क्रन्डीय धातु परमाणु होते हैं। ऐसे संकुल में क्रन्डीय धातु परमाणु से जुड़े लीगेन्ड उपसह संयोजन हीन्ट्र के बाहर जब exchange (विनिमय) मूवस्था में आ जाते हैं, जिससे नए उपसह संयोजक बन्धों का निर्माण होता है। तब ऐसी समावयवता को उपसह संयोजी समावयवता कहता है।



Hexa cyano cromate III Hexa mene Co III - 3



Hexa mene Cr III

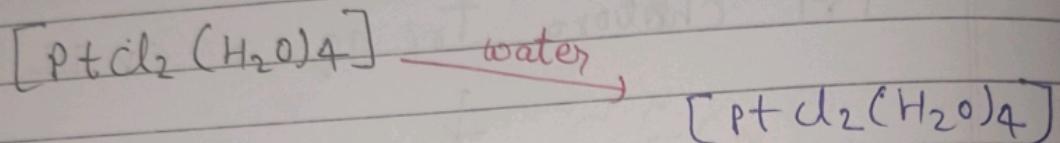
Hexa Cyano Cobaltate III

Q. आयनन समावयवता -

जब दो संकुल यौगिक जिनके अणुक्षेत्र समान होते हैं, परन्तु जल में वियोजित होकर अलग-अलग प्रकार के आयन देते हैं, तब इस प्रकार की समावयवता को आयनन समावयवता कहते हैं। तथा ऐसे यौगिक आयनन समावयवी नहीं होते हैं।

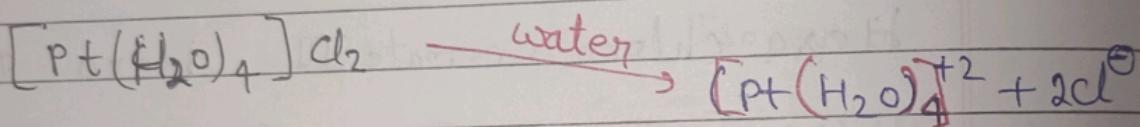
Ex-

1-



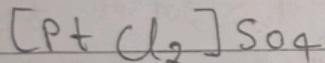
Di chloro Tetra aqua

Pt II

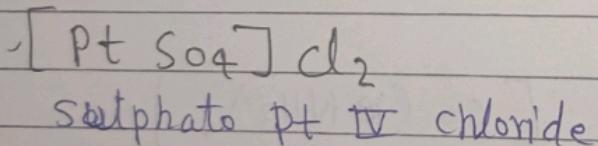


Tetra aqua pt II Chloride

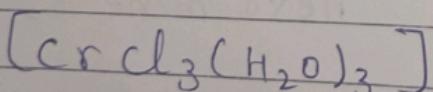
2-



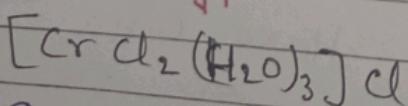
Di chloro pt IV Sulphate



3-



Tri chloro Tri aqua Cr III

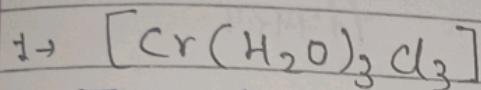


Di chloro Tri aqua Cr III chloride

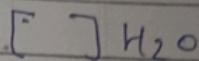
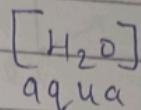
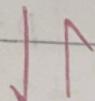
② हाइड्रेट समावयवता -

यह समावयवता जल के अणुओं के उपसद संयोजक क्षेत्र के अन्दर या बाहर आदान-प्रदान के कारण उत्पन्न होती है। ऐसे यौगिकों को हाइड्रेट समावयवी कहते हैं, तथा इस समावयवता को हाइड्रेट समावयता कहते हैं।

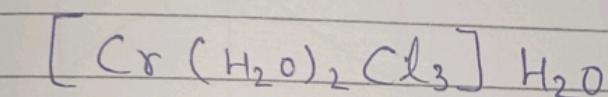
Ex



Tri chloro Tri aqua Cr III



Hydrate



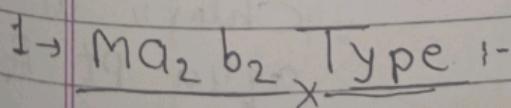
Tri chloro Di aqua Cr III Hydrate

③ त्रिविम समावयवता -

जब किसी सेंकुल में center ion के साथ जुड़े हुए लीगेन्डों की आकाशीय व्यवस्था में मन्त्र आ जाए, तब ऐसी समावयवता को त्रिविम समावयवता कहते हैं।

समन्वय संख्या 4 वाले यौगिकों में ज्यामितीय समावयवता:-

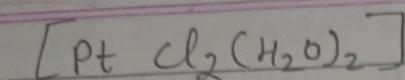
समन्वय संख्या 4 वाले सोनिक ज्यामितीय समावयवता प्रदर्शित करते हैं, इनकी समावयवता हिन्म प्रकार की होती है।



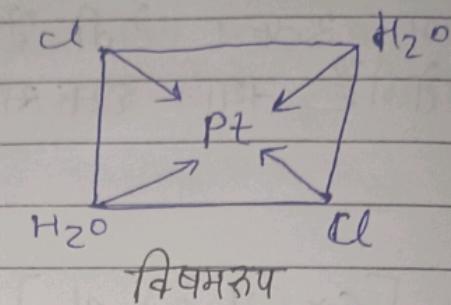
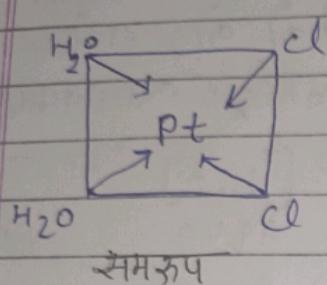
M = केंद्रीय धातु परमाणु

a b = लीगेन्ड

Ex- (ii)



Di chloro Di aqua pt II

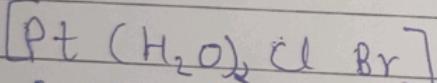


Cis Di chloro Di
aqua pt II

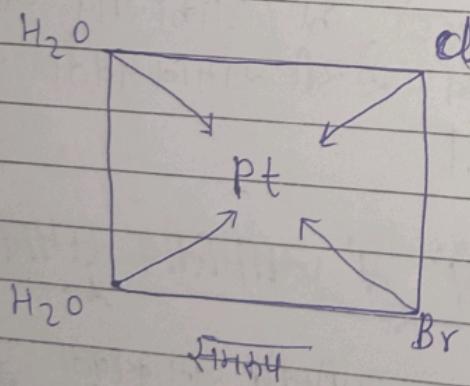
Trans Di chloro Di aqua
pt II

Q-2

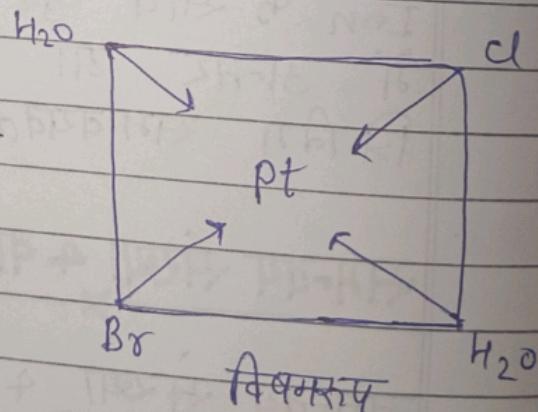
Mg₂b c Type -



Bromo chloro di aqua pt II



Cis- Bromo chloro
di aqua
pt II

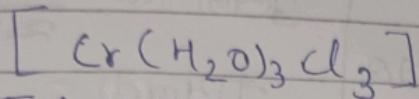


Trans Bromo
chloro di
aqua pt II

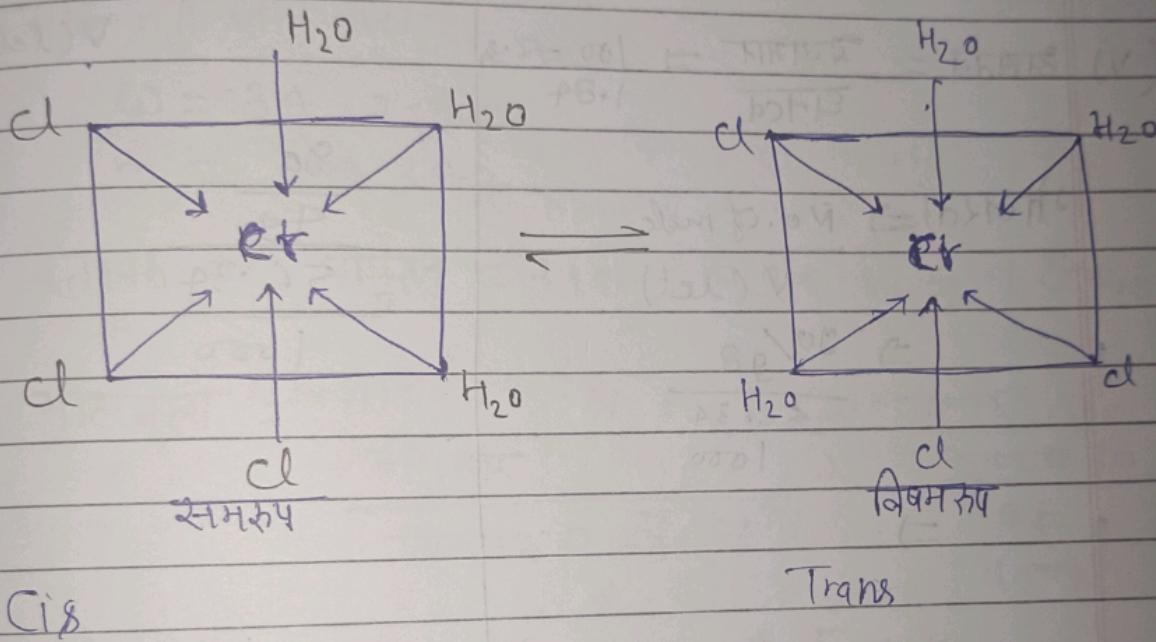
Ranker
Date _____
Page _____

समन्वय संख्या ८ वाले योगिकों में ज्यामितीय समावयता

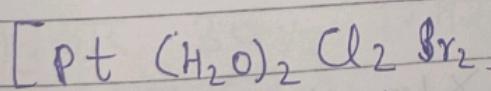
1- $Ma_3 b_3$ Type :-



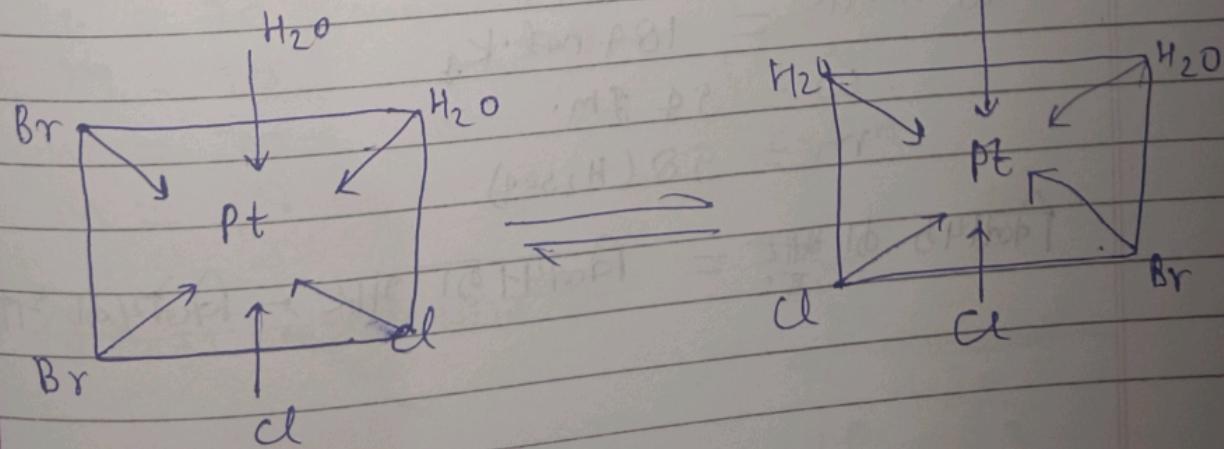
Tri chloro Tri aqua Cr III



2- $Ma_2 b_2 C_2$ Type :-



Di Bromo Di ~~H₂O~~ aqua Di chloro Pt IV



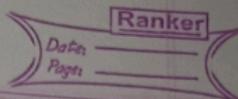
उपसह संयोजक रसायन

[V.B.T.] संयोजकता बन्ध सिद्धान्त (Valence bond Theory)

Introduction :- 1932 में जीनियस पाउलिंग ने उपसह संयोजक यौगिकों की संरचना को समझाने के लिए एक सिद्धान्त प्रस्तुत किया जिसे संयोजकता बन्ध सिद्धान्त कहते हैं, जो इस षकार है-

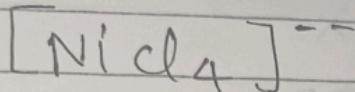
- 1 → केन्द्रीय धातु परमाणु अपनी सम्भव्य संख्या के बराबर लीगेन्डों के लिए रिक्त कक्षके उपलब्ध छरता है।
- 2 → इन रिक्त कक्षकों में Ligand उपसहसंयोजक बन्ध के द्वारा भुट्ठा है।
- 3 → Ligand के द्वारा एक जोड़ा द्विगण इलेक्ट्रॉन, इन्हीं रिक्त कक्षकों में प्रवेश करते हैं।
- 4 → यदि संकुल में प्रबल Ligand, सायनाइड (CN^-) तथा काबोनिल (CO) उपस्थित हो, तब इनमें केन्द्रीय धातु परमाणु में हूँड के नियम के विरुद्ध उगमन हो जाता है।
- 5 → यदि अणु कक्षक में अधिक इलेक्ट्रॉन होते हैं। तब उसे अनुचुम्बकीय कहते हैं। और यदि युग्मित इलेक्ट्रॉन होते हैं, तब उत्तिचुम्बकीय होता है।
- 6 → संकुल में Lone pair इलेक्ट्रॉन, जो बन्ध बनाने में मान नहीं लेते, वे संरचना को प्रभावित नहीं करते।

V.B.T. के अनुप्रयोग:-

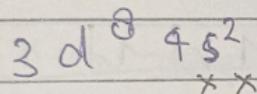
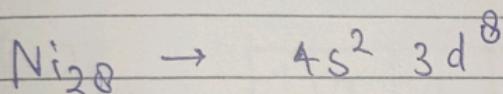


1. समन्वय संख्या 4 वाले यौगिकों में संयोजकता बंध सिद्धांत
ये दो प्रकार के होते हैं।

(A) Tetrahedral (चतुरफलकीय):-

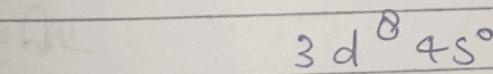


Tetra chloro Niklate II



प्रारम्भिक
अवस्था

1V	1V	1V	1	1	1
----	----	----	---	---	---



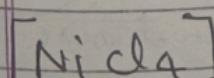
Ni II	1V	1V	1V	1	1	1	1	1
	3d			4s		4p		

cl:

cl:

cl:

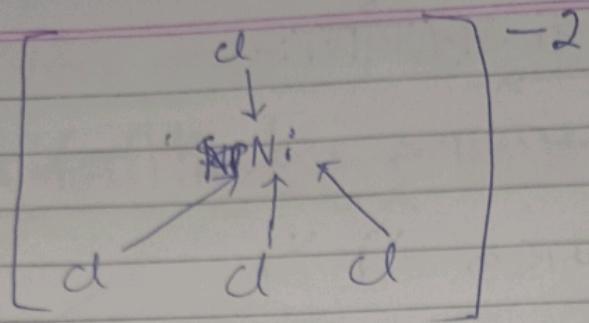
cl:



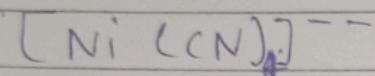
..	1	1	1V	1V	1V
----	----	----	----	---	---	----	----	----

अनु.

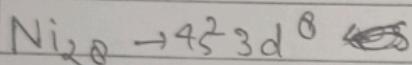
5p³



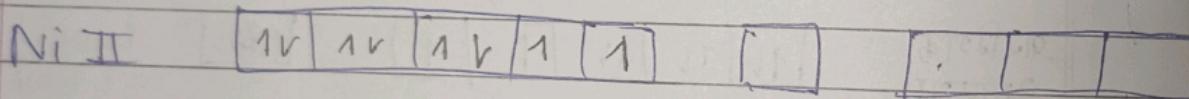
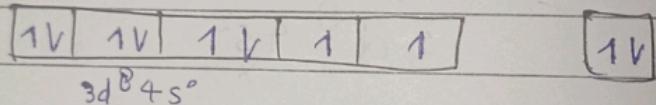
(b) समतलीय यौगिकों में V.B.T. रिहात -



Tetra Cyno Niklate II



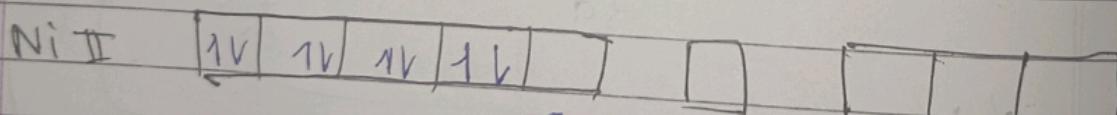
प्रारंभिक स्था -



CN का प्रबल Ligand

Hund, युग्मन

प्रतिचुम्बकीय

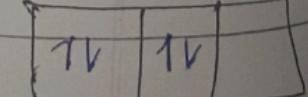
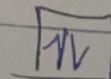
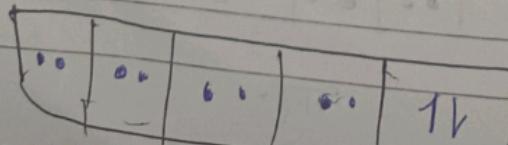
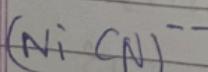


CN:

CN:

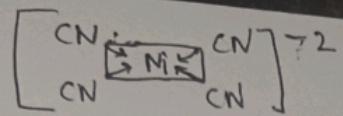
CN:

C.N.:



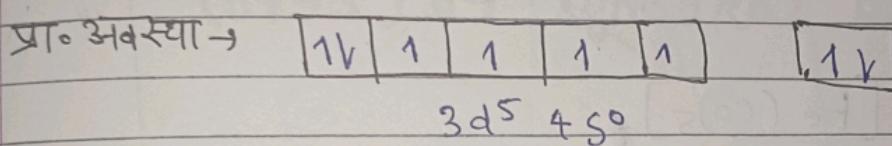
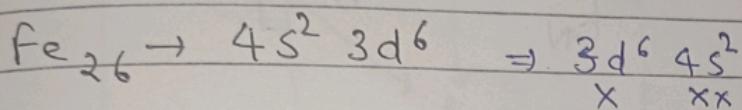
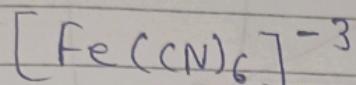
dSP²

संकेत

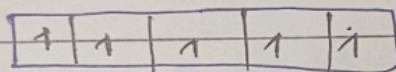


2- सम्बन्ध संख्या 6 वाले योगिकों में V.B.T सिद्धान्त -

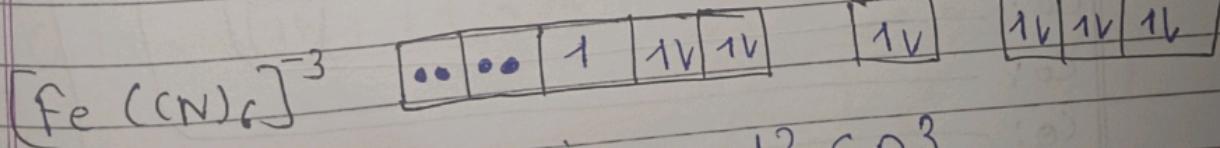
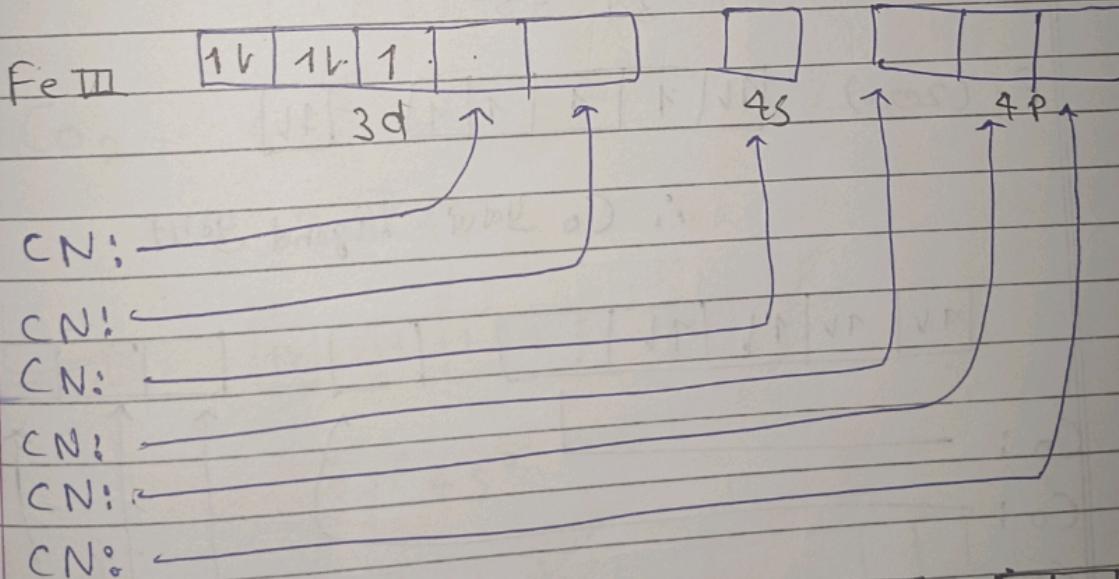
Hexa cyanoferrate III



Fe III

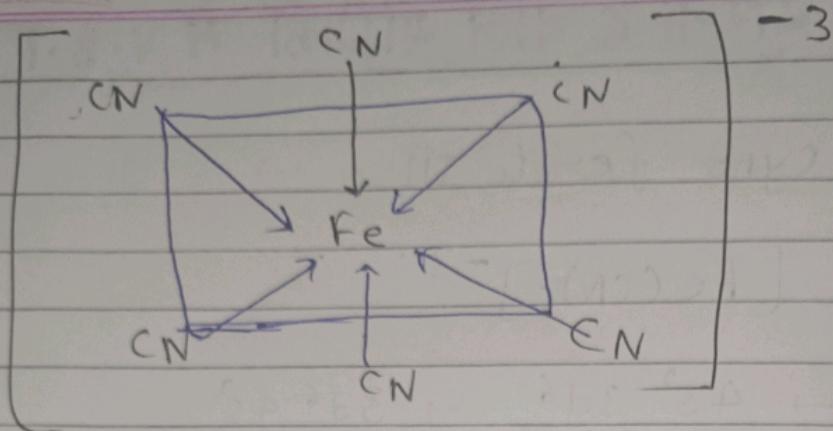


∴ CN प्रबल Ligand युक्ति

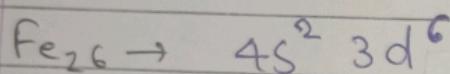
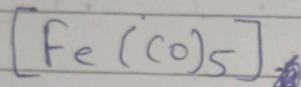


संकरण $d^2 \text{sp}^3$

अनुचुक्तीय



2- penta Carbonyl Fe(zero)



प्राक्तिक अवस्था -

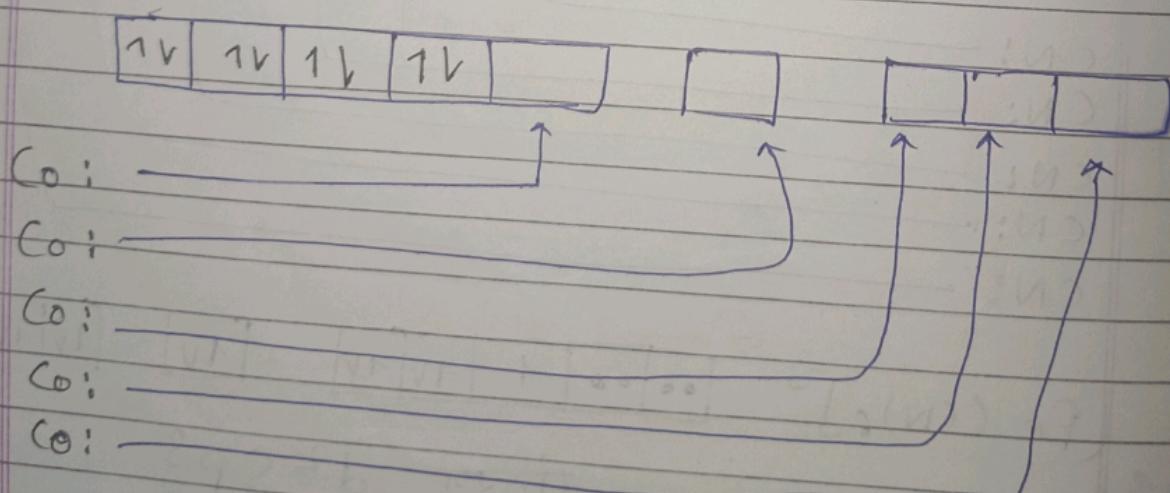
1v	1	1	1	1	1	1v
----	---	---	---	---	---	----

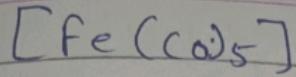
$3d^6 4s^2$

Fe (zero)

1v	1	1	1	1	1v
----	---	---	---	---	----

∴ Co प्रत्येक Ligand युक्त

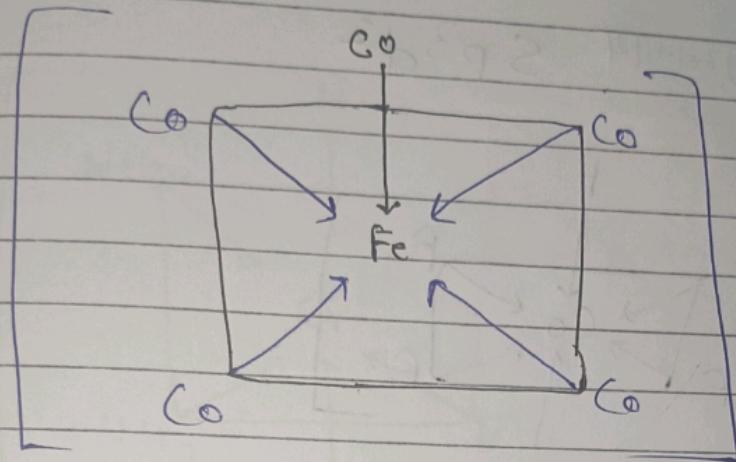




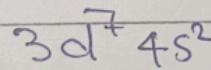
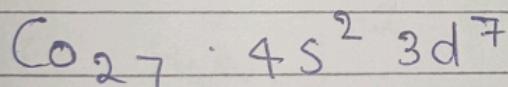
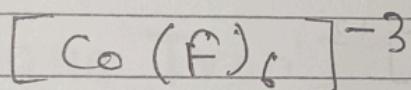
..	1V	1V	1V	1V	1V
..	1V	1V	1V	1V	1V

Ranker
Date: _____
Page: _____

प्रतिचुम्बकीय
dsp3



3- Hexa fluoro cobaltate III

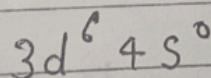


प्रांत
भवस्था - Co III

1V	1V	1	1	1	1V
----	----	---	---	---	----

Co III

1V	1	1	1	1
1V	1	1	1	1



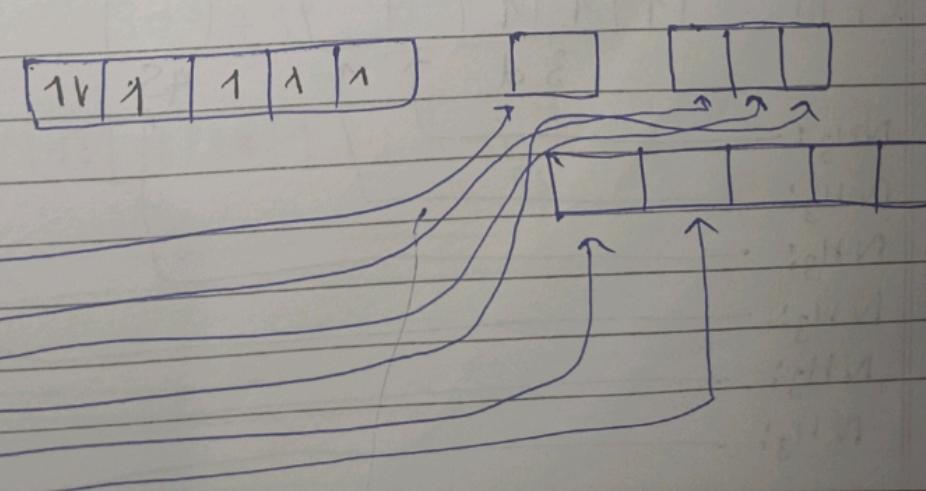
F_{Fe}:

F_{Co}:

F₁:

F₂:

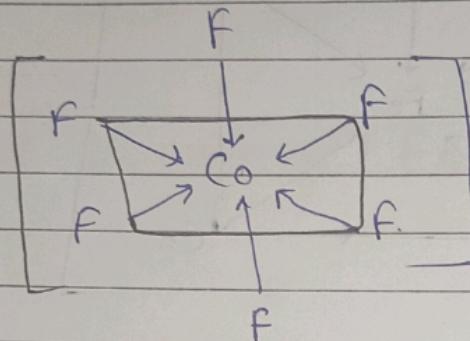
F₃:



$$[c_0 \cdot f_c]^{-3}$$

1v 1' 1 1 1v 1v 1v 1v 1v 1v .

अनुचुम्बकीय sp^3d^2



4. Hexamene Cr III

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

Cr₂g 4s¹ 3d⁵

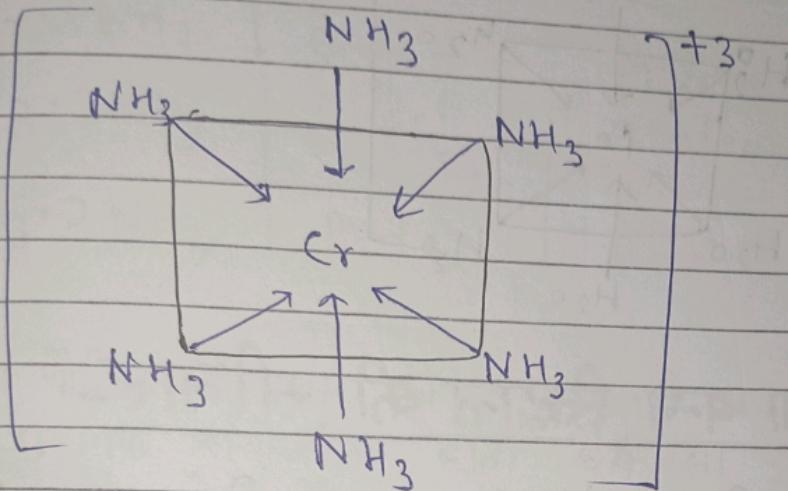
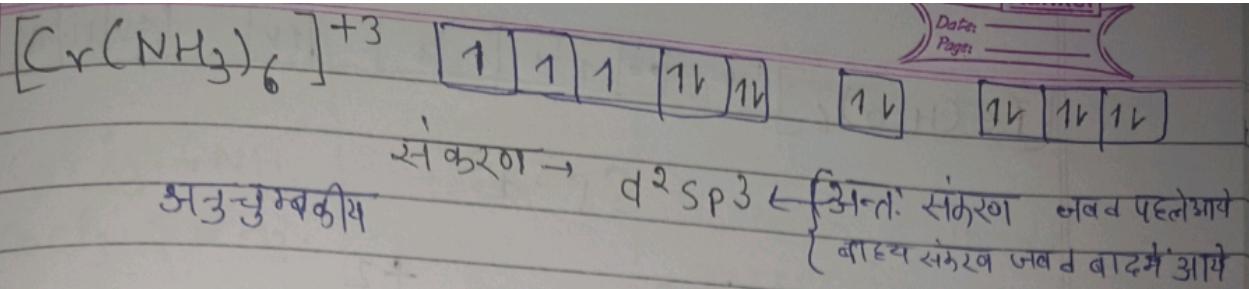
~~3d⁵4s¹~~

\$ 3d^3 4s^0

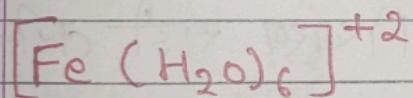
Molecular orbital energy level diagram for Cr(III) complex with NH_3 ligands.

The diagram shows the atomic orbitals (AOs) of the central metal ion (Cr³⁺) and six NH_3 ligands.

- Central Metal Ion (Cr³⁺):** Represented by a horizontal row of 10 boxes. The first three boxes are filled (labeled 1s), the next five are empty, the next two are filled (labeled 3d), and the last one is empty (labeled 4s).
- Ligands (NH_3):** Represented by six vertical columns of 3 boxes each. Each column is labeled $\text{NH}_3:$. The first three boxes in each column are filled (labeled 1s), and the next three are empty.
- Molecular Orbitals:** The AOs are combined to form molecular orbitals. The bonding MOs are formed by the overlap of the 1s AOs from all atoms, resulting in a single bonding MO per ligand. There are 6 bonding MOs (one per ligand) and 6 antibonding MOs (one per ligand). These are shown as horizontal rows of boxes above the ligand columns.
- Electron Configuration:** The total number of electrons is 24. The bonding MOs (18 electrons) are filled, while the antibonding MOs (6 electrons) are empty.



5 → Hexa aqua Iron ~~II~~ IInd



Fe₂₆ $4s^2 \ 3d^6$
 ~~$3d^6 \ 4s^2$~~ XX

1V	1	1	1	1	1V
----	---	---	---	---	----

$3d^3 \ 4s^0$

FeII

1V	18	1	1	1
----	----	---	---	---

$4s$

$4p$

$4d$

$\text{H}_2\text{O}:$

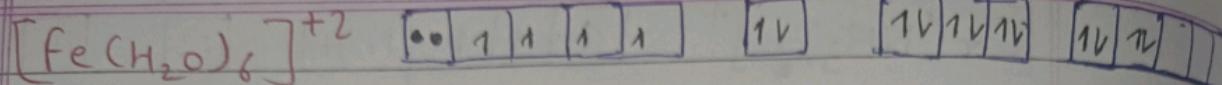
$\text{H}_2\text{O}:$

$\text{H}_2\text{O}:$

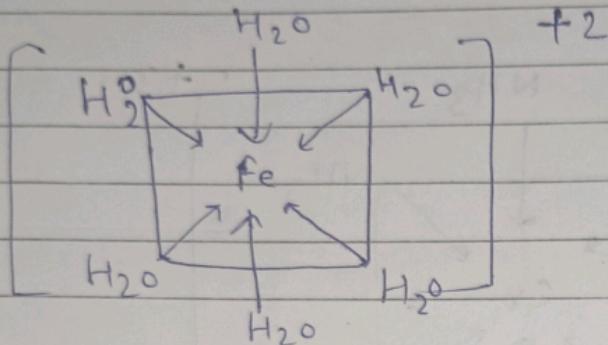
$\text{H}_2\text{O}:$

$\text{H}_2\text{O}:$

$\text{H}_2\text{O}:$



SP^3d^2



संयोजकता बन्ध सिद्धान्त की सीमाएँ-

यह चुम्बकीय गुणों की वाल्या नहीं करता।

प्रबल तथा दुर्बल Ligand में सही तरीके से विभेद नहीं करता।

संकुल यौगिकों की ज्यामिति का निर्धारण सही तरीके से नहीं करता।

-:- वनर सिद्धान्त -:-

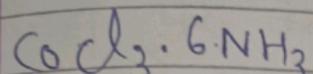
Introduction -

अलेंड वनर ने संकुल यौगिकों की बन्ध सिद्धान्त को समझाने के लिए एक सिद्धान्त प्रस्तुत किया जिसे वनर ठा सिद्धान्त कहते हैं, उन्होंने कॉबाल्ट क्लोराइड नी अमोनिया के साथ किया करा कर द्वारा जैवी प्राप्त नी जिसे वनर थैरी कहते हैं।

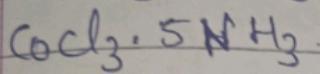
यौगिक

रँग

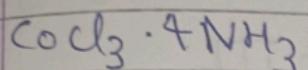
रँग के आधार पर नाम



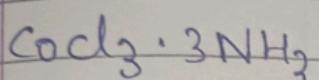
Yellow

Luteo chloride
purpeorio "

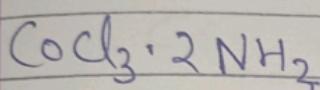
Purple



Green



Violet



Red

prucio
violeo

Rosio

1→ सेक्युल यौगिक दो प्रकार की संयोजकताएँ प्रदर्शित करता है। एक प्राथमिक संयोजकता होती है। तथा दूसरी द्वितीयक संयोजकता होती है।

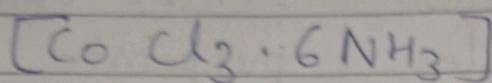
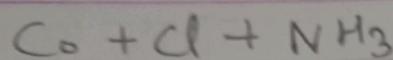
2→ प्राथमिक संयोजकता को आयनिक संयोजकता कहते हैं, तथा द्वितीयक संयोजकता को अनआयनिक संयोजकता कहते हैं।

3→ प्राथमिक संयोजकता उसकी ऑक्सिकरण संख्या को प्रदर्शित करती है, जबकि द्वितीयक संयोजकता, उसकी समन्वय संख्या को प्रदर्शित करती है।

4→ प्राथमिक संयोजकता भिन-भिन यौगिकों में भिन-भिन हो जाती है।

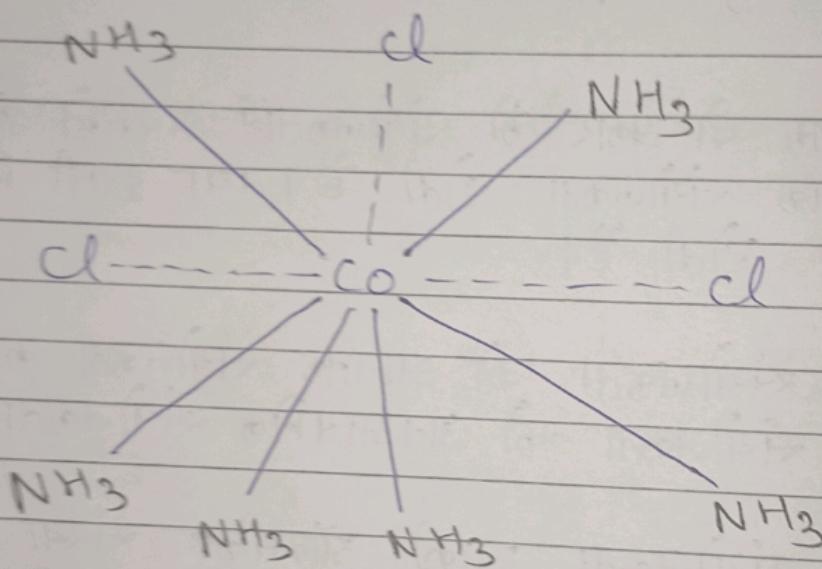
5→ केन्द्रीय धातु परमाणु में द्वितीयक संयोजकता निरिचित होती है।

6→ प्राथमिक संयोजकता को Dotted line द्वारा द्वितीयक संयोजकता को Dash line से प्रदर्शित करते हैं।



Tri chloro Hexamene Co III

प्राधानिक संयोजकता
डित्रीयनता संयोजकता



वर्णर के सिद्धान्त की सीमाएँ-

1. यह केवल कोबाल्ट के यौगिक पर ही लागू होता है।
2. यह चुम्बकीय तथा रंगीन गुणों की व्याख्या नहीं करता।