

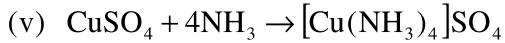
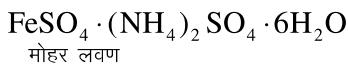
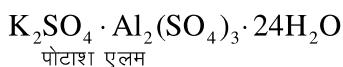
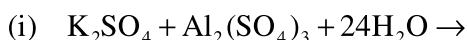
## उपसहसंयोजक यौगिक (Coordination Compounds)

### 9.1 योगात्मक यौगिक

जब दो या दो से अधिक सरल स्थायी यौगिकों को आणिक अनुपात में मिश्रित कर वापिस किया जाता है तो इसके फलस्वरूप नवीन स्टाईकियोमितीय पदार्थों के क्रिस्टल प्राप्त होते हैं।

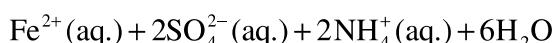
इन यौगिकों को योगात्मक यौगिक कहते हैं।

**उदाहरण :-**



योगात्मक यौगिक दो प्रकार के होते हैं :-

**(i) द्विक लवण (Double salt)-** इन्हें जालक यौगिक भी कहते हैं। ये यौगिक ठोस अवस्था में स्थायी होते हैं परन्तु जल में या अन्य विलायक में इनका जालक टूट जाता है एवं ये अवयवी आयनों के गुण प्रदर्शित करते हैं। उदाहरणार्थ मोहर लवण का जलीय विलयन  $Fe^{+2}$ ,  $NH_4^+$ ,  $SO_4^{2-}$  आयनों के परीक्षण देता है।



**(ii) संकुल यौगिक (Complex compounds)-**

इन्हें उपसहसंयोजक यौगिक भी कहते हैं। ये यौगिक ठोस एवं जलीय विलयन अवस्था दोनों में स्थायी होते हैं। इनमें उपस्थित अवयवी आयनों के गुण पृथक से प्रदर्शित नहीं होते हैं।

**उदाहरणार्थ-**  $KCN$  एवं  $Fe(CN)_2$  से निर्मित  $K_4[Fe(CN)_6]$  जलीय विलयन अवस्था में  $Fe^{+2}$  एवं  $CN^-$  आयनों के गुण नहीं देता है।

अतः वे यौगिक जिनमें केन्द्रीय धातु परमाणु/आयन अन्य उदासीन अणुओं या आयनों के साथ उपसहसंयोजक बंध द्वारा बंधित हो, उपसहसंयोजक यौगिक कहलाते हैं।

### 9.2 उपसहसंयोजक यौगिकों से संबंधित प्रमुख शब्द एवं उनकी परिभाषाएँ

**(1) केन्द्रीय आयन -** धनायन या उदासीन धातु परमाणु जिससे दो या दो से अधिक उदासीन अणु या ऋणायन उपसहसंयोजक बंध से बंधित हो केन्द्रीय आयन कहलाता है।

केन्द्रीय आयन इलेक्ट्रॉन युग्म ग्राही का व्यवहार करता है क्योंकि इसमें लगभग समान ऊर्जा वाले रिक्त कक्षक होते हैं।

**(2) लिंगैंड (Ligands)-** ध्रुवीय अणु और ऋणायन जिन पर न्यूनतम एक एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म उपस्थित हो लिंगैंड कहलाते हैं। लिंगैंड में वह परमाणु जो एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म केन्द्रीय आयन को प्रदान कर उपसहसंयोजक बंध बनाता है दाता परमाणु कहलाता है।

**उदाहरणार्थ-**

$[Ag(NH_3)_2]^+$  अथवा

$[H_3N \rightarrow Ag^+ \leftarrow NH_3]$  में  $Ag^+$  केन्द्रीय आयन है

$\ddot{N}H_3$  लिंगैंड है

एवं N दाता परमाणु है।

### 9.3 लिंगैंडों के प्रकार

एक अथवा अधिक दाता परमाणु की संख्या के आधार पर लिंगैंड को निम्नलिखित प्रकार वर्गीकृत किया गया है :-

**9.3.1 एक दंतुक या मोनोडेन्ट लिंगैंड-** वे लिंगैंड जिनमें केवल एक ही दाता परमाणु होता है तथा यही दाता परमाणु धातु आयन से परिबद्ध होता है। एक दंतुक लिंगैंड कहलाते हैं।

कुछ सामान्य एक दंतुक लिंगैंड को सारणी 1 में दिया गया है :—

लिंगैंड एक दंतुक	नाम	दाता परमाणु	आवेश
H <sub>2</sub> O:	एक्वा	O	O
NH <sub>3</sub>	ऐमीन	N	O
CO	कार्बोनिल	O	O
PH <sub>3</sub>	फास्फीन	P	O
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N या Py	पिरिडीन	N	O
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> P या Ph <sub>3</sub> P	ट्राईफेनिल फास्फीन	P	O
NO	नाइट्रोसिल	N	O
X <sup>-</sup>	हैलो या हैलिडो	X	-1
OH <sup>-</sup>	हाइड्रोक्सो	O	-1
CN	सायनो	C	-1
NC	आयसो सायनो	N	-1
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	नाइट्रो	N	-1
ONO <sup>-</sup>	नाइट्राइटो	O	-1
H <sup>-</sup>	हाइड्रिडो	H	-1
NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	एमीडो	N	-1
O <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	परऑक्सो	O	-1
O <sup>-2</sup>	ऑक्सो	O	-2
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	कार्बोनेटो	O	-2
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	सल्फेटो	O	-2
NH <sup>-2</sup>	इमीडो	N	-2
S <sup>-2</sup>	सल्फाइडो	S	-2
N <sup>-3</sup>	नाइट्राइडो	N	-3
P <sup>-3</sup>	फास्फीडो	P	-3

**9.3.2 द्वि दंतुक या बाईडेन्टेट लिंगैंड—** लिंगैंड जिनमें दो दाता परमाणु हो।

लिंगैंड द्वि दंतुक	नाम	दाता परमाणु	आवेश
CH <sub>2</sub> — NH <sub>2</sub>   CH <sub>2</sub> — NH <sub>2</sub>	ऐथिलीन डाई ऐमीन (en)	N	O
O = C — O <sup>-</sup> O = C — O <sup>-</sup>	आक्सेलेटो (ox)	O	-2
CH <sub>2</sub> — NH <sub>2</sub>   CH <sub>2</sub> — C — O <sup>-</sup>    O	ग्लाइसीनेटो (gly)	N एवं O	-1

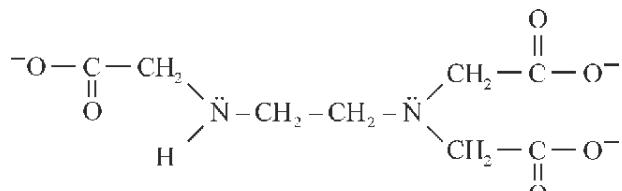
**9.3.2 त्रिदंतुक लिंगैंड—** लिंगैंड जिनमें तीन दाता परमाणु हो।

लिंगैंड त्रिदंतुक	नाम	दाता परमाणु	आवेश
H <sub>2</sub> C — NH — CH <sub>2</sub>   H <sub>2</sub> C — NH <sub>2</sub> — CH <sub>2</sub>	डाई ऐथिलीन ट्राई ऐमीन	N	O
-O — C — H <sub>2</sub> C — NH — CH <sub>2</sub> — C — O <sup>-</sup>    O	इमीनोडाई एसोटेटो	N एवं O	-2

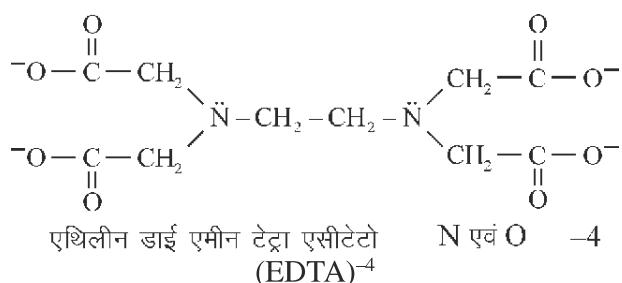
**9.3.4 चतुः दंतुक लिंगैंड—** लिंगैंड जिनमें चार दाता परमाणु हो।

लिंगैंड चतुःदंतुक	नाम	दाता परमाणु	आवेश
NH <sub>2</sub> — CH <sub>2</sub> — CH <sub>2</sub> — NH — CH <sub>2</sub> — CH <sub>2</sub> — NH — CH <sub>2</sub> — CH <sub>2</sub> — NH <sub>2</sub>	डाई ऐथिलीन ट्रेट्रा ऐमीन	N	O
CH <sub>2</sub> — C — O <sup>-</sup>   N — CH <sub>2</sub> — C — O <sup>-</sup>   CH <sub>2</sub> — C — O <sup>-</sup>    O	नाइट्रिलो ड्राई एसोटेटो	N एवं O	-3

**9.3.5 पंच दंतुक लिंगैङ्ड**— लिंगैङ्ड जिनमें पाँच दाता परमाणु हों।



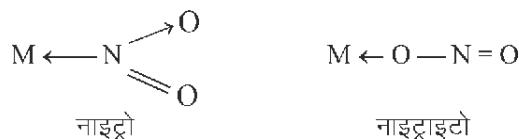
एथिलीन डाई एमीन द्राई एसिटेटो  
(EDTA)<sup>-3</sup>



#### **9.4 उपसहस्रायोजक यौगिकों से संबंधित प्रमुख परिभाषिक शब्दः—**

**(i) उभयदंती लिंगैंड** – एक दंतुक लिंगैंड जिनमें एक से अधिक दाता परमाणु केन्द्रीय आयन से उपसहसंयोजक बंधों द्वारा बंधित हो उभय दंतुक लिंगैंड कहलाते हैं। यद्यपि एक समय में एक ही दाता परमाणु केन्द्रीय आयन से बंधित होता है।

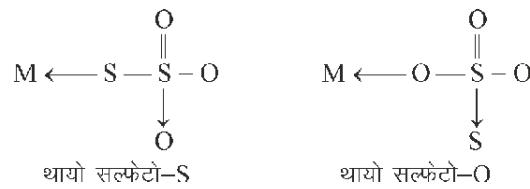
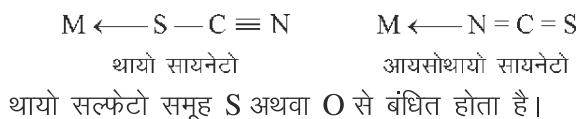
उदाहरणार्थ :—  $\text{NO}_2$  समूह केन्द्रीय आयन (M) से N या O दोनों से बंधित होता है।



समान रूप से CN समूह C अथवा N से बंधित होता है।

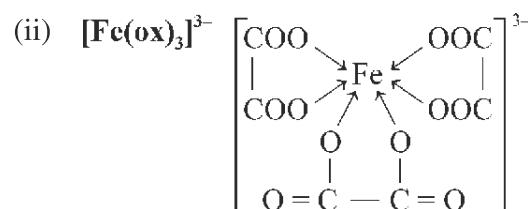
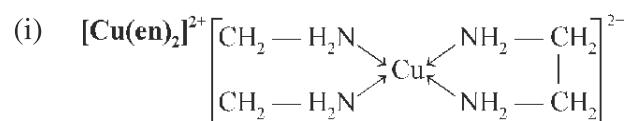


थायो सायनेटो समूह S अथवा N से बंधित होता है।



**(ii) कीलेट लिगैंड** – बहुदंतुक लिगैंड केन्द्रीय आयन से अपने दो या दो से अधिक दाता परमाणुओं का प्रयोग उपसंहस्रायोजक बंध के लिए करता है तो एक वलय संरचना प्राप्त होती है। इस वलय को कीलेट वलय और लिगैंड को कीलेट लिगैंड कहते हैं।

उदाहरणार्थ— एथिलीन डाइऐमीन (en), आक्सेलेटो  
(ox) आयन आदि।



**(iii) उपसहसंयोजन संख्या –** केन्द्रीय धातु आयन से लिंगौंडो द्वारा बनाए गए उपसहसंयोजक बंध की कुल संख्या उपसहसंयोजन संख्या कहलाती है।

उदाहरणार्थ :—  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$  में Cu की उपसहसंयोजन संख्या 4 है।

$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  में Ag की उपसहसंयोजन संख्या 2 है।

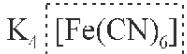
इसी प्रकार एथिलीन डाई एमीन (en) तथा आक्सेलेटो (ox) द्विदंतुक लिंगॅड है तो  $[Fe(ox)_3]^{3-}$  एवं  $[Co(en)_3]^{3+}$  में क्रमशः Fe एवं Co की समन्वयन संख्या 6, 6 है।

## 9.5 समन्वय मंडल एवं आयनिक मंडल

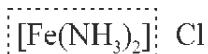
केन्द्रीय परमाणु/आयन से जुड़े लिंगैंडो को एक साथ वर्गाकार कोष्ठक [ ] में लिखते हैं एवं इस वर्गाकार कोष्ठक को समन्वय मंडल कहते हैं। यौगिक का यह भाग एक एकीकृत इकाई होता है एवं अनआयनीकृत होता है।

उपसहसंयोजक यौगिक में वर्ग कोष्ठक के बाहर आयनीकृत होने वाला समूह आयनिक मंडल कहलाता है।

उदाहरण :-

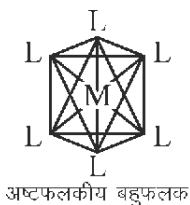


आयनिक मंडल समन्वय मंडल समन्वय मंडल आयनिक मंडल

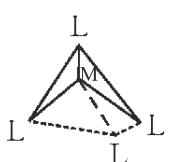


## 9.6 समन्वय बहुफलक-

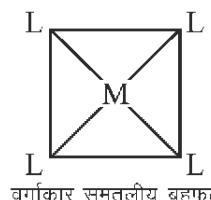
केन्द्रीय परमाणु/आयन से सीधे जुड़े लिंगेंड समूहों की दिक्खस्थान व्यवस्था को समन्वय बहुफलक कहते हैं। विभिन्न समन्वय बहुफलकों की आकृतियाँ निम्न प्रकार से हैं -



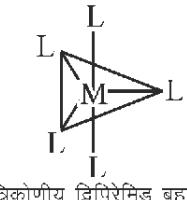
अष्टफलकीय बहुफलक



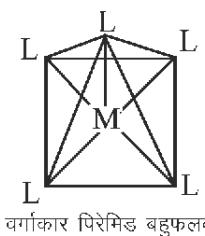
चतुर्फलकीय बहुफलक



वर्गाकार समतलीय बहुफलक



त्रिकोणीय द्विपिरेमिड बहुफलक



वर्गाकार पिरेमिड बहुफलक

## 9.7 होमोलेप्टिक तथा हेट्रोलेप्टिक संकुल

ऐसे संकुल जिनमें धातु परमाणु केवल एक प्रकार के दाता समूह से जुड़े रहते हैं, होमोलेप्टिक संकुल कहलाते हैं।

उदाहरण:-  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ ,  $[Cu(en)_2]^{2+}$ ,  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  आदि।

ऐसे संकुल जिनमें धातु परमाणु एक से अधिक प्रकार के दाता समूहों से जुड़े रहते हैं, हेट्रोलेप्टिक संकुल कहलाते हैं।

उदाहरण :-  $[Cr(en)_2Cl_2]$ ,  $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ ,  $[Co(NH_3)_4Cl(NO_2)]$  आदि।

## 9.8 केन्द्रीय धातु परमाणु की ऑक्सीकरण संख्या

केन्द्रीय धातु परमाणु से अन्य सभी परमाणुओं, अणुओं

एवं आयनों को पृथक कर लेने के पश्चात् शेष आवेश की संख्या धातु परमाणु की ऑक्सीकरण संख्या प्रदर्शित करती है। किसी संकुल यौगिक में केन्द्रीय धातु परमाणु की ऑक्सीकरण अवस्था निर्धारित करने के लिए निम्नलिखित नियम को ध्यान में रखना आवश्यक है-

(i) किसी भी उदासीन संकुल में अवयवी केन्द्रीय धातु परमाणु और उससे जुड़े लिंगेंड के आवेशों का योग शून्य होता है।

(ii) संकुल आयन के समन्वयी मंडल पर उपस्थित आवेश उसके अवयवी केन्द्रीय धातु परमाणु और उससे जुड़े लिंगेंडों के आवेश का योग होता है।

उदाहरण :-

(i)  $[Pt(NH_3)_3Cl_3]$  में Pt की ऑक्सीकरण अवस्था निम्न प्रकार निर्धारित कर सकते हैं-

$NH_3$  की ऑक्सीकरण अवस्था = 0

$Cl$  की ऑक्सीकरण अवस्था = -1

Pt की ऑक्सीकरण अवस्था = x

$$\text{अतः } x + 3(0) + 3(-1) = 0, x + 0 - 3 = 0, x = +3$$

(ii)  $K_4[Fe(CN)_6]$  में Fe की ऑक्सीकरण अवस्था निम्न प्रकार निर्धारित कर सकते हैं-

K की ऑक्सीकरण अवस्था = +1

$CN$  की ऑक्सीकरण अवस्था = -1

Fe की ऑक्सीकरण अवस्था = x

$$\text{अतः } 4(+1) + x + 6(-1) = 0, +4 + x - 2 = 0,$$

$$x = +2$$

## 9.9 उपसहसंयोजक यौगिकों का IUPAC नामकरण

1. आयनिक संकुल में धनायन का नाम पहले लिखते हैं और उसके बाद ऋणायन का नाम लिखते हैं। धनायन एवं ऋणायन की संख्या का उल्लेख नहीं करते हैं।

2. उदासीन संकुल का नाम एक ही शब्द में लिखते हैं।

3. समन्वयीमण्डल का नामकरण

लिंगेंड का नाम पहले लिखते हैं तत्पश्चात् केन्द्रीय धातु परमाणु/आयन का नाम लिखते हैं अंत में छोटे कोष्ठक में धातु परमाणु/आयन की ऑक्सीकरण अवस्था रोमन संख्या में लिखते हैं।

4. लिंगेंड का नामकरण

(i) ऋणायन लिंगेंड के नाम का समापन 'ओ' से होता है।

**उदाहरण-**  $\text{CN}^-$  सायनो,  $\text{CO}_3^{2-}$  कार्बोनेटो,  $\text{Cl}^-$  क्लोरो आदि।

(ii) उदासीन लिंगैंड का नाम यथावत होता है।

**उदाहरण-**  $\text{H}_2\text{O}$  ऐक्वा,  $\text{NH}_3$  ऐम्सीन,  $\text{CO}$  कार्बोनिल आदि।

(iii) धनात्मक लिंगैंड के नाम का समापन ईयम से होता है।

**उदाहरण-**  $\text{NO}^+$  नाइट्रोसोनियम,  $\text{NH}_2\text{NH}_3^+$  हाइड्रोजेनियम आदि।

(iv) सभी लिंगैंडो के नाम अंग्रेजी वर्णमाला के क्रमानुसार लिखते हैं।

(v) यदि एक ही लिंगैंड दो या अधिक बार आया है तो उसके नाम से पूर्व डाई, ट्राई, टेट्रा, पैंटा, हैक्सा आदि लिखते हैं।

यदि लिंगैंड के नाम में डाई, ट्राई आदि शब्द उपस्थित हैं तो उनके एक से अधिक बार आने पर पूर्वलग्न बिस, ट्रिस, टेट्रा किस पैंटा किस आदि को लिखते हैं एवं लिंगैंड के नाम को छोटे कोष्ठक में लिखते हैं।

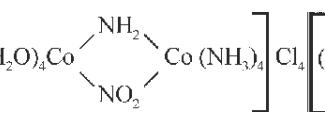
(vi) लिंगैंड जो दो धातु परमाणु के मध्य सेतु का कार्य कर के नाम से पूर्व ग्रीक शब्द  $\mu$  लिखते हैं।

### 5. केन्द्रीय आयन का नामकरण एवं समापन

(i) यदि संकुल ऋणायन है तो इसका समापन केन्द्रीय धातु परमाणु के नाम के बाद संलग्न ऐट लगाकर करते हैं।

(ii) यदि संकुल उदासीन अथवा धनायन है तो इसका समापन केन्द्रीय धातु परमाणु के यथावत नाम से करते हैं।

(iii) केन्द्रीय धातु परमाणु/आयन के नाम के बाद छोटे कोष्ठक में रोमन पद्धति में ऑक्सीकरण अंक लिखते हैं।

क्रम	संकुल यौगिक	IUPAC नाम
1.	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	पोटेशियम हैक्सासायनोफैरेट (II)
2.	$\text{Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$	सोडियम डाइसायनोअर्जन्टैट (I)
3.	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	टेट्रासायनोनिकलेट (II) आयन
4.	$[\text{CrF}_6]^{3-}$	हैक्सा फ्लोरोक्रोमेट (III) आयन
5.	$\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{NH}_3)]$	पोटेशियम ऐम्सीन ट्राईक्लोरो प्लेटीनेट (II)
6.	$\text{Hg}[\text{Co}(\text{CNS})_4]$	मर्करी ट्रेटाथायोसायनेटोकोबाल्ट (II)
7.	$[\text{Pt}(\text{Py})_4][\text{PtCl}_4]$	टेट्रापिरीडीन प्लैटीनम (II) टेट्राक्लोरोप्लेटीनेट (II)
8.	$[\text{Co}(\text{CO})_6]$	हैक्साकार्बनिलकोबाल्ट (O)
9.	$[\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}]$	डोडिकाकार्बनिलट्राइमैग्नीज (O)
10.	$[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$	बिस (साइबलोपेंटाडाइनिल) आयरन (II)
11.	$[\text{CoCl}(\text{ONO})(\text{en})_2]^+$	क्लोरोबिस (एथिलेनडाइऐमीन) नाइट्रोइटो कोबाल्ट (III) आयन
12.	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4]\text{ClO}_4$	टेट्राएम्सीनसल्फेटोक्रोमियम (III) परक्लोरेट
13.	$[\text{Cr}(\text{PPh}_3)(\text{CO})_5]$	पैंटाकार्बनिलट्राईफेनिलफास्फीन क्रोमियम (II)
14.	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$	फैरिक हैक्सासायनोफैरेट (II)
15.	$\text{Na}[\text{PtBrCl}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)]$	सोडियम ऐम्सीनब्रोमोक्लोरोनाइट्रोप्लेटीनेट (II)
16.	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$	टेट्राएम्सीनडाइएक्वाकापर (II) सल्फेट
17.	$[\text{Cu}(\text{Gly})_2]$	डाइग्लाइसिनेटोकापर (II)
18.		टेट्राएक्वाकोबाल्ट (III) -μ- ऐमीडो -μ- नाइट्रो टेट्राएम्सीन कोबाल्ट (III) क्लोरोट्राइड
19.	$[\text{PtCl}_2(\text{en})_2](\text{NO}_3)_2$	डाइक्लोरोबिस (एथिलीन डाइऐमीन) प्लैटीनम (IV) नाइट्रेट
20.	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$	पौटेशियम ट्राईआक्सलेटोफैरेट (III)

## 9.10 उपसहसंयोजन यौगिकों में समावयवता

दो या दो से अधिक रासायनिक यौगिक जिनके अणु सूत्र समान हो परन्तु उनकी संरचना या त्रिविम व्यवस्था भिन्न हो समावयवी कहलाते हैं एवं इस प्रक्रम को समावयवता कहते हैं।

ये यौगिक दो प्रकार की समावयवता प्रदर्शित करते हैं।

- (i) संरचनात्मक समावयवता (Structural Isomerism)
- (ii) त्रिविम समावयवता (Stereo Isomerism)

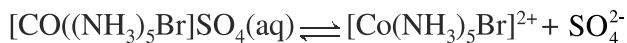
## 9.11 संरचनात्मक सावयवता

दो या दो से अधिक रासायनिक यौगिक जिनके अणु सूत्र समान हो परन्तु यौगिकों की संरचना में भिन्नता हो तो ऐसे यौगिक संरचनात्मक समावयवी कहलाते हैं।

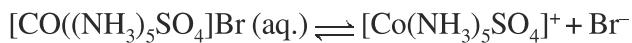
संरचनात्मक समावयवता को निम्न भागों में वर्गीकृत किया गया है—

**9.11.1 आयनन सावयवता—** वे उपसहसंयोजक यौगिक जिनके अणु सूत्र समान हो परन्तु जलीय विलयन में पृथक—पृथक आयन देते हो आयनन समावयवी कहलाते हैं।

उदाहरण :—  $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{BrSO}_4$  के दो आयनन समावयवी निम्न हैं—



यह समावयवी  $\text{BaCl}_2$  के साथ सफेद रंग का  $\text{BaSO}_4$  का अवक्षेप देता है।



यह समावयवी  $\text{AgNO}_3$  के साथ  $\text{AgBr}$  का हल्के पीले रंग का अवक्षेप देता है।

कुछ अन्य उदाहरण निम्न प्रकार हैं—

- (i)  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Br}_2$  एवं  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Cl}_2$
- (ii)  $[\text{Co}(\text{NO}_3)(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$  एवं  $[\text{Co}(\text{SO}_4)(\text{NH}_3)_5]\text{NO}_3$
- (iii)  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{NO}_2$  एवं  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{ClNO}_2]\text{Cl}$

**9.11.2 हाइड्रेट समावयवता—** ऐसे उपहसंयोजक यौगिक जिनके अणु सूत्र समान हो परन्तु जल के अणुओं की संख्या समन्वयी मण्डल और आयनिक मण्डल में भिन्न हो हाइड्रेट समावयवी कहलाते हैं।

उदाहरण :—  $\text{CrCl}_3.6\text{H}_2\text{O}$  में तीन प्रकार के हाइड्रेट समावयवी पाए जाते हैं—

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

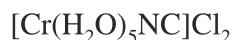


**9.11.3 बंधक समावयवता—** ऐसे यौगिक जिनमें एक दंतुक लिंगैंड, उभयदंतुक लिंगैंड हो अर्थात् केन्द्रीय धातु परमाणु से लिंगैंड के दो दाता परमाणु उपसहसंयोजक बंध से बंधित हो सकते हों बंधक समावयवी कहलाते हैं।

उदाहरण :—



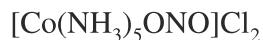
पैटाएक्वासायनोक्रोमियम (III) क्लोराइड



पैटाएक्वाआयसोसायनोक्रोमियम (III) क्लोराइड



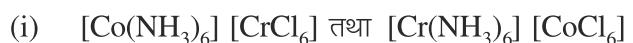
पैटाएम्मीननाइट्रोकोबाल्ट (III) क्लोराइड



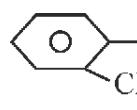
पैटाएम्मीननाइट्रोइटोकोबाल्ट (III) क्लोराइड

**9.11.4 उपसहसंयोजन समावयवता—** इस प्रकार की समावयवता ऐसे उपसहसंयोजक यौगिकों के द्वारा प्रदर्शित होती है जिनमें घनायन एवं ऋणायन दोनों संकुल आयन हो। संकुल घनायन एवं संकुल ऋणायन लिंगैंडों का विनियम कर लेते हैं।

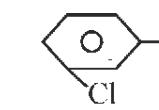
उदाहरण :—



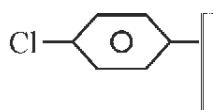
**9.11.5 लिंगैंड समावयवता—** वे उपसहसंयोजक यौगिक जिनमें लिंगैंड स्वयं समावयवता प्रदर्शित करते हों, लिंगैंड समावयवी कहलाते हैं।



-वलोरो फेनिल

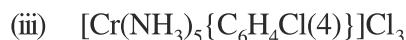
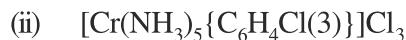
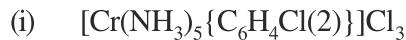


3-वलोरो फेनिल



4-वलोरो फेनिल

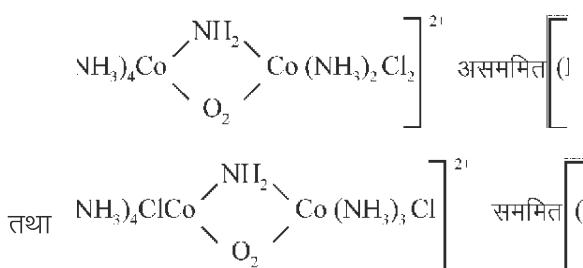
उदाहरण :—



**9.11.6 उपसहसंयोजन स्थिति समावयवता—** यह समावयवता सेतु लिंगैंड युक्त उपसहसंयोजक यौगिक में पाई जाती है जहाँ अणु सूत्र समान होते हैं परन्तु संरचनात्मक सूत्रों

में लिगैंड बंधन में भिन्नता पाई जाती है।

उदाहरण :-



## 9.12 त्रिविम समावयवता

उपसहस्रयोजक यौगिक जिनके अणु सूत्र, संरचनात्मक सूत्र समान हो परन्तु केन्द्रीय धातु परमाणु से बंधित लिगैंडों की आकाशीय व्यवस्था भिन्न हो तो वे त्रिविम समावयवी कहलाते हैं एवं इस परिघटना को त्रिविम समावयवता कहते हैं।

त्रिविम समावयवता को निम्न भागों में वर्गीकृत किया गया है—

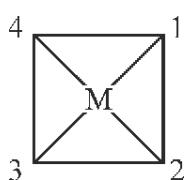
**9.12.1 ज्यामिती समावयवता—** इस समावयवता को समपक्ष-विपक्ष समावयवता भी कहते हैं। केन्द्रीय धातु परमाणु के चारों और उपस्थित लिगैंडों में से समान प्रकार के लिगैंड निकटवर्ती स्थिति पर हो तो यह समपक्ष समावयवी एवं विपरीत स्थिति में उपस्थित हो तो यह विपक्ष समावयवी कहलाते हैं?

ज्यामिती समावयवता सन्वयी संख्या 4 एवं समन्वयी संख्या 6 के संकुलों में पायी जाती है।

(i) समन्वयी संख्या 4 के वर्ग समतलीय संकुल में ज्यामिती समावयवता—

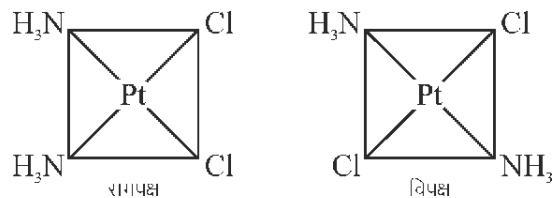
**समपक्ष समावयवी—** जब समान लिगैंड निम्न स्थितियों पर लगे हो— 1-2, 2-3, 3-4, 1-4

**विपक्षी समावयवी—** जब समान लिगैंड निम्न स्थितियों पर लगे हो— 1-3, 2-4

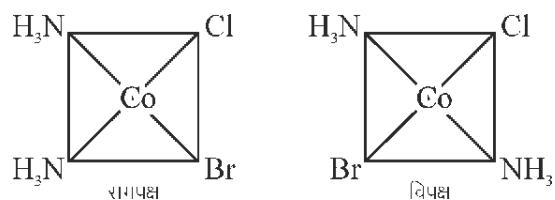


यदि केन्द्रीय धातु परमाणु को M से और एक दंतुक उदासीन लिगैंड को A, B से एवं एक दंतुक ऋणायनिक लिगैंड को X, Y से प्रदर्शित करे तो निम्न प्रकार के वर्ग समतलीय संकुल ज्यामिती समावयवता प्रदर्शित करते हैं—

★ **MA<sub>2</sub>X<sub>2</sub> प्रकार—** डाईएम्मीनडाईक्लोरोप्लेटिनम (II) [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]



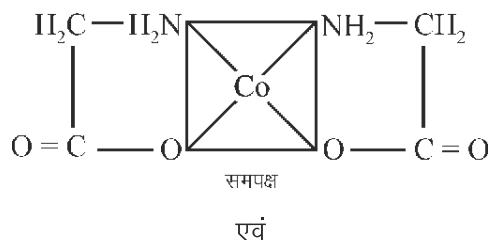
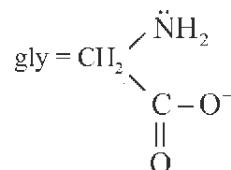
★ **MA<sub>2</sub>XY प्रकार—** डाईएम्मीनब्रोमोक्लोरोकोबाल्ट (II) [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>ClBr]



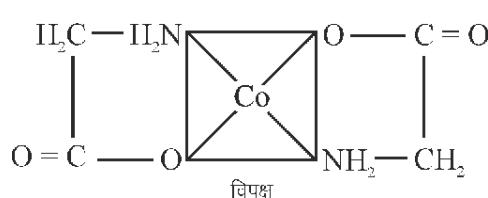
★ **MABX<sub>2</sub> प्रकार—** ये यौगिक भी MA<sub>2</sub>XY प्रकार के ही हैं।

★ असमित द्विदंतुक लिगैंड युक्त वर्गीय संकुल भी ज्यामिती समावयवता प्रदर्शित करते हैं—

उदाहरण— डाइ(ग्लाइसीनेटो) प्लेटिनम (II) [Pt(gly)<sub>2</sub>]

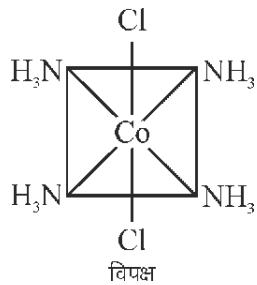
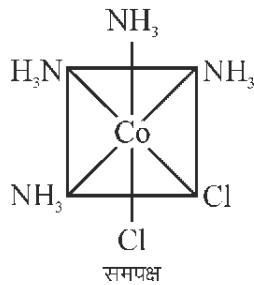


एवं



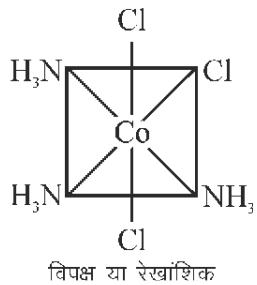
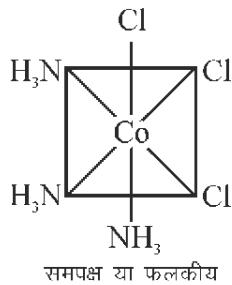
(ii) समन्वयी संख्या = 6 के अष्टफलकीय संकुल में ज्यामिती समावयवता MA<sub>4</sub>X<sub>2</sub> प्रकार

उदाहरण— टेट्राएम्मीनडाईक्लोरोकोबाल्ट (II)



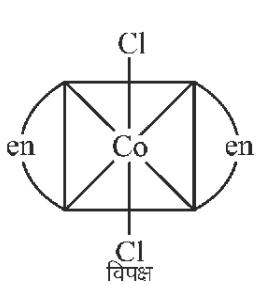
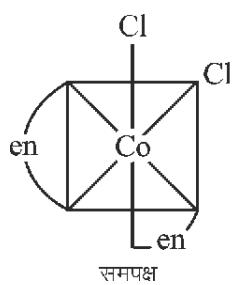
MA<sub>3</sub>X<sub>3</sub> प्रकार

उदाहरण:- ड्राई एमीन द्राई क्लोरो कोबाल्ट (III)  
[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>]



[M(AA)<sub>2</sub>X<sub>2</sub>] प्रकार के अष्टफलकीय संकुल जिनमें AA सममित द्विदंतुक लिंगैंड हैं भी ज्यामिती समावयवता प्रदर्शित करते हैं।

उदाहरण- डाईक्लोरोबिस (एथिलीन डाईएमीन) कोबाल्ट (III) आयन

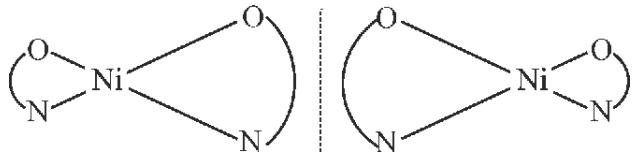


**9.12.2 प्रकाशिक समावयवता-** वे संकुल यौगिक जो समतल ध्रुवित प्रकार के तल को बाये या दाये घुमाते हो उन्हें प्रकाशिक समावयवी कहते हैं व इनके इस गुण को प्रकाशिक समावयवता कहते हैं प्रकाशिक समावयवी में सममिति तत्व नहीं होता है। वे समावयवी जो ध्रुवीत प्रकाश के तल को दायी ओर घुमा देते हैं d या (+) तथा जो बायी ओर घुमाते हैं l या (-) कहलाते हैं।

समन्वयी संख्या 4 के चतुष्फलकीय संकुल एवं समन्वयी

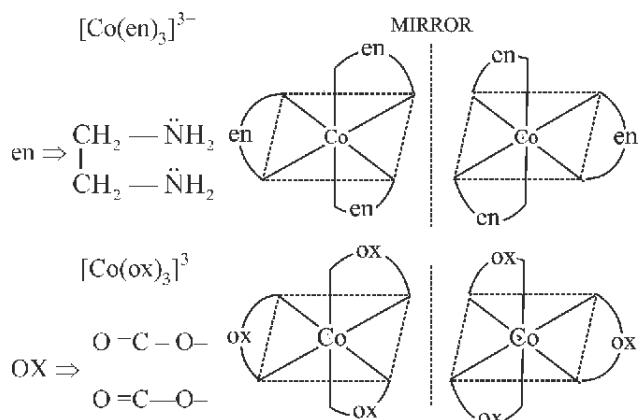
संख्या 6 के अष्टफलकीय संकुल प्रकाशिक समावयवता प्रदर्शित करते हैं।

**(i) चतुष्फलकीय संकुल-** द्विदंतुक सममित लिंगैंड युक्त चतुष्फलकीय संकुल उदाहरण [Ni(CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>COO)] प्रकाशिक समावयवता प्रदर्शित करता है:-



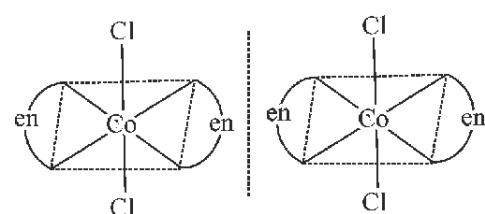
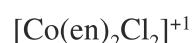
**(ii) अष्टफलकीय संकुल-** M(AA)<sub>3</sub> {जहाँ AA सममित द्विदंतुक लिंगैंड है} प्रकाशिक समावयवता प्रदर्शित करता है:-

उदाहरण-

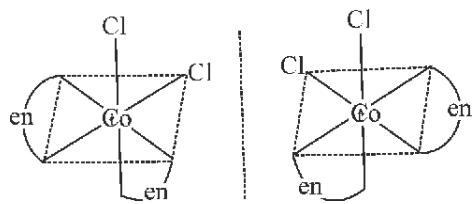


[M(AA)<sub>2</sub>XY] जहाँ AA सममित द्विदंतुक लिंगैंड एवं X, Y एक दंतुक लिंगैंड है भी प्रकाशिकी सक्रियता दर्शाता है।

उदाहरण:-

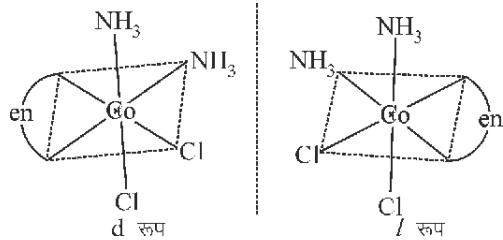


विपक्ष (Trans) रूप दर्पण रूप परस्पर अध्यारोपित अतः प्रकाशिकी असक्रिय होता है।



समपक्ष (Cis) रूप दर्पण रूप परस्पर अद्यारोपित नहीं अतः प्रकाशिकी सक्रिया होता है।

$[M(AA)X_2Y_2]$  जहाँ AA सममित द्विदंतुक लिंगें एवं X, Y एक दंतुक लिंगें हैं d- एवं l- समावयवी अवस्था में पाये जाते हैं।



### 9.13 उपसह संयोजक यौगिक में बंधन

**संयोजकता बंध सिद्धान्त-** इस सिद्धान्त को पॉलिंग में दिया था। इस सिद्धान्त के मुख्य बिन्दु निम्न हैं—

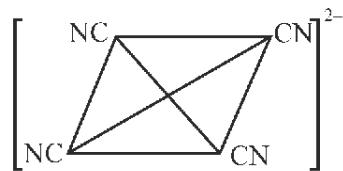
- केन्द्रीय धातु परमाणु में आवश्यकतानुसार निर्धारित संख्या में रिक्त s, p एवं d परमाणवीय कक्षक होते हैं जो लिंगों की संख्या के बराबर होते हैं।
- केन्द्रीय आयन के लगभग समान ऊर्जा युक्त रिक्त s, p एवं d परमाणवीय कक्षक परस्पर मिश्रित होकर संकरित कक्षक बनाते हैं।
- ये संकरित कक्षक लिंगों के उन कक्षकों के साथ अतिव्यापन करते हैं जो बंधन हेतु  $e^{(-)}$  युग्म प्रदान करते हैं। इस प्रकार निर्मित बंध दिशात्मक होते हैं।
- संकरण में केन्द्रीय धातु परमाणु द्वारा आंतरिक कोश के d कक्षक  $(n-1)d$  एवं बाह्य कोश के d कक्षक (nd) प्रयुक्त करने पर क्रमशः निम्न चक्रण संकुल एवं उच्च चक्रण संकुल बनते हैं।
- $dsp^2$  संकरण से वर्ग समतलीय संकुल,  $sp^3$  संकरण से चतुष्फलकीय संकुल एवं  $d^2sp^3$  या  $sp^3d^2$  संकरण से अष्टफलकीय संकुल प्राप्त होते हैं। इस सिद्धान्त के कुछ उदाहरण निम्न प्रकार से हैं।

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

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

	3d	4s	4p
Ni परमाणु	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\square\square\square$
N(II) आयन	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$	$\square$	$\square\square\square$
$[Ni(CN)_4]^{2-}$	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$	$\square\square$	$\square\square\square$

$dsp^2$  संकरण



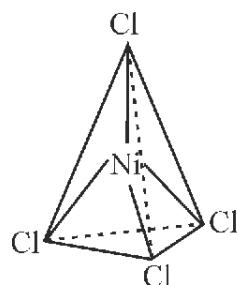
ज्यामिती = वर्गीय; बंध कोण =  $90^\circ$ ; प्रकृति-प्रतिचुम्बकीय

### (ii) $[NiCl_4]^{2-}$ टेट्राक्लोरो निकलेट (II)

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

	3d	4s	4p
Ni परमाणु	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\square\square\square$
Ni(II) आयन	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$	$\square$	$\square\square\square$
$[NiCl_4]^{2-}$	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$	$\square\square$	$\square\square\square$

$sp^3$  संकरण



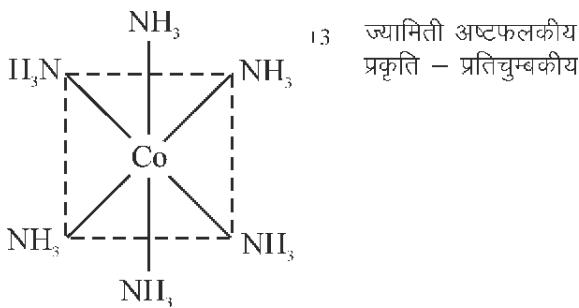
ज्यामिती → चतुष्फलकीय  
बंध कोण =  $190^\circ 28'$   
प्रकृति - अनुचुम्बकीय

### (iii) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ हेक्साएमीन कोबाल्ट (III)

इसमें Co परमाणु की ऑक्सीकरण अवस्था +3 है।  $\text{NH}_3$  के प्रबल लिंगैंड क्षेत्र के कारण  $\text{Co}^{3+}$  के 3d कक्षकों में इलेक्ट्रॉनों का युग्मन होता है। अतः  $\text{Co}^{3+}$  की  $d^2\text{sp}^3$  संकरित अवस्था के कारण संकुल की ज्यामिती अष्टफलकीय है।

	3d	4s	4p
Co परमाणु	↑↓↑↑↑↑	↑↓	
Co(III) आयन	↑↓↑↑↑↑	↑↓	
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	↑↓↑↑↑↓	..	.. .. ..

$d^2\text{sp}^3$  संकरण

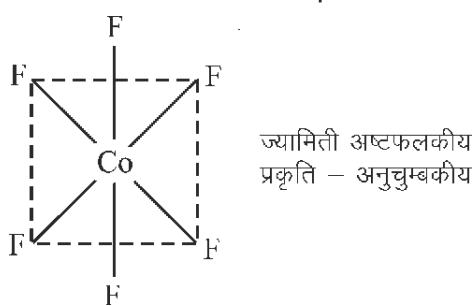


### (iv) $[\text{CoF}_6]^{3-}$ हेक्साफ्लोरो कोबाल्ट (III)

इसमें Co परमाणु की ऑक्सीकरण अवस्था 3+ है। F<sup>-</sup> के दुर्बल लिंगैंड क्षेत्र के कारण  $\text{Co}^{3+}$  के 3d कक्षकों में इलेक्ट्रॉनों का युग्मन नहीं हो पाता है। अतः  $\text{Co}^{3+}$  की  $\text{sp}^3\text{d}^2$  संकरित अवस्था के कारण संकुल की ज्यामिती अष्टफलकीय है।

	3d	4s	4p	4d
Co परमाणु	↑↓↑↑↑↑	↑↓		
Co(III) आयन	↑↓↑↑↑↑	□		
$[\text{CoF}_6]^{3-}$	↑↓↑↑↑↑	..	.. .. ..	.. .. ..

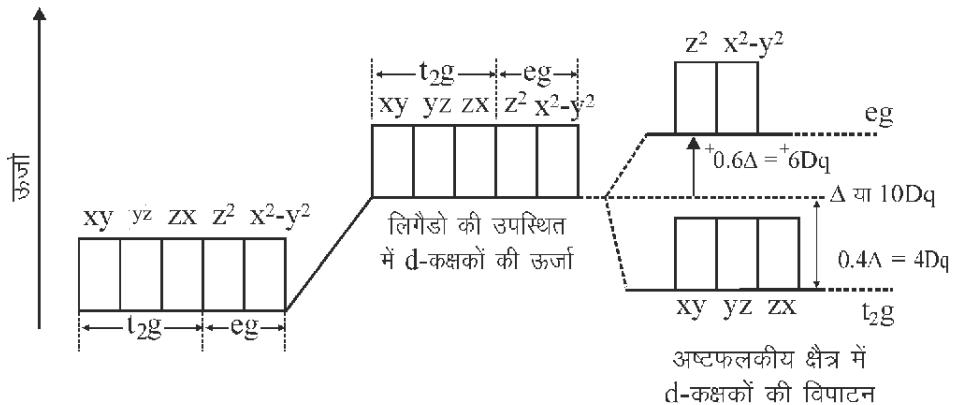
$\text{sp}^3\text{d}^2$



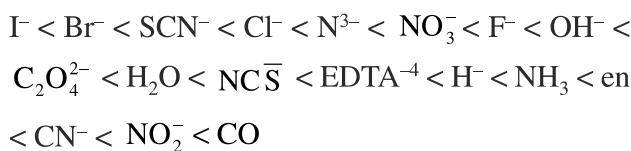
**9.13.1 क्रिस्टल क्षैत्र सिद्धान्त-** इस सिद्धान्त को बेथे ने दिया था। इस सिद्धान्त को मुख्य धारणाएँ निम्न हैं:-

1. किसी संकुल में केन्द्रीय धातु आयन एवं लिंगैंड परस्पर रिश्वर विद्युत आकर्षण बल द्वारा या आयनिक बंधित होते हैं।
2. वैद्युत आकर्षण बल धातु आयन पर घनावेश एवं लिंगैंड पर उपस्थित ऋणावेश के कारण होता है।
3. यदि लिंगैंड उदासीन है तो वे द्विध्रुव का व्यवहार करते हैं और लिंगैंड का ऋणात्मक सिरा धातु आयन की ओर विन्यासित रहता है।
4. किसी विलगित अथवा मुक्त धातु परमाणु/आयन के पाँचों d कक्षक की ऊर्जा एक समान होती है अर्थात् ये समप्रशंश कक्षक कहलाते हैं।
5. धातु परमाणु/आयन के चारों और ऋणावेश का सममित क्षैत्र होता है परन्तु संकुल में ऋणावेशित लिंगैंड अथवा उदासीन द्विध्रुवीय लिंगैंड के कारण समप्रशंश d-कक्षकों का दो भिन्न ऊर्जा स्तर के समुच्चयों में विभाजन हो जाता है। धातु के समप्रशंश कक्षकों का विभाजन लिंगैंडों के क्रिस्टल क्षैत्र के कारण होता है। इसलिए इसे क्रिस्टल क्षैत्र विभाजन कहते हैं तथा दोनों समुच्चय के ऊर्जा स्तर की ऊर्जा का अंतर क्रिस्टल क्षैत्र विभाजन ऊर्जा कहलाती है। ( $\Delta$ )

1. **अष्टफलकीय संकुल में क्रिस्टल क्षैत्र विपाटन-** केन्द्रीय परमाणु/आयन के पाँचों d-कक्षक की ऊर्जा एक समान होती है एवं ये समप्रशंश कक्षक कहलाते हैं। अष्टफलकीय संकुल में केन्द्रीय परमाणु/आयन छः लिंगैंड से घिरा होता है जहाँ आयन के d-कक्षक के इलेक्ट्रॉन एवं लिंगैंड के इलेक्ट्रॉन के मध्य प्रतिकर्षण उत्पन्न होता है। वे d-कक्षक ( $dx^2-y^2$  एवं  $dz^2$ ) जिनकी पालियों लिंगैंडों के विचलन की दिशा में पड़ती हैं अन्य d-कक्षक ( $dxy, dyz, dzx$ ) की अपेक्षा अधिक प्रतिकर्षित होते हैं। इस प्रकार  $dx^2-y^2, dz^2$  के समुच्चय को  $e_g$  कक्षक कहते हैं कि ऊर्जा  $dxy, dyz, dzx$  समुच्चय जिन्हें  $t_{2g}$  कक्षक कहते हैं से अधिक हो जाती है।  $t_{2g}$  एवं  $e_g$  कक्षकों की ऊर्जाओं के अंतर को क्रिस्टल क्षैत्र विभाजन ऊर्जा कहते हैं? तथा इसे  $\Delta_o$  अथवा  $10Dq$  से प्रदर्शित करते हैं! क्रिस्टल क्षैत्र विपाटन  $\Delta_o$  धातु आयन एवं लिंगैंड पर उपस्थित आवेश से उत्पन्न क्षैत्र पर निर्भर करता है। यदि लिंगैंड प्रबल क्षैत्र उत्पन्न करे तो विपाटन अधिक होता है एवं लिंगैंड के दुर्बल क्षैत्र उत्पन्न करने पर विपाटन कम होता है।



**स्पेक्ट्रोरासायनिक श्रेणी—** लिंगैंडो को उनकी बढ़ती हुई प्रबलता के क्रम में एक श्रेणी में व्यवस्थित करे तो यह श्रेणी स्पेक्ट्रोरासायनिक श्रेणी कहलाती है। यह श्रेणी निम्नांकित है:—



अष्टफलकीय संकुल में विभिन्न इलेक्ट्रॉनिक विन्यास वाले थातु आयनों **d e<sup>(-)</sup>** वितरण

d-इलेक्ट्रॉनों का वितरण निम्न दो प्रकार की ऊर्जाओं पर निर्भर करता है—

- क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन ऊर्जा  $\Delta_0$  का मान
- किसी एक कक्षक में इलेक्ट्रॉन के युगमन हेतु आवश्यक ऊर्जा P का मान
- प्रबल क्षेत्र लिंगैंड हेतु  $\Delta_0 > P$  तो इलेक्ट्रॉन युगमन करेंगे एवं निम्न चक्रण संकुल बनेगा।
- दुर्बल क्षेत्र लिंगैंड हेतु  $\Delta_0 < P$  तो इलेक्ट्रॉन  $e_g$  स्तर में स्थान ग्रहण करता है उच्च चक्रण संकुल बनेगा।

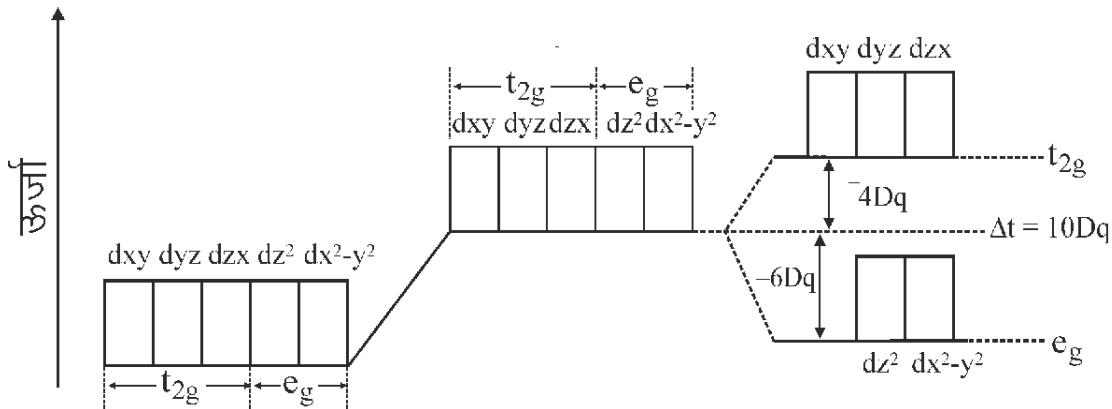
<b>de<sup>(-)</sup></b>	प्रबल क्षेत्र लिंगैंड <b>t<sub>2g</sub>, e<sub>g</sub></b> विन्यास	<b>n</b> मान	$\mu = \sqrt{n(n+2)}$	दुर्बल क्षेत्र लिंगैंड <b>t<sub>2g</sub>, eg</b> विन्यास	<b>n</b> मान	$\mu = \sqrt{n(n+2)}$
d <sup>1</sup>	$t_{2g}^1 e_g^0$	1	1.73 BM	$t_{2g}^1 e_g^0$	1	1.73 BM
d <sup>2</sup>	$t_{2g}^2 e_g^0$	2	2.82 BM	$t_{2g}^2 e_g^0$	2	2.82 BM
d <sup>3</sup>	$t_{2g}^3 e_g^0$	3	3.87 BM	$t_{2g}^3 e_g^0$	3	3.87 BM
d <sup>4</sup>	$t_{2g}^4 e_g^0$	2	2.82 BM	$t_{2g}^3 e_g^1$	4	4.89 BM
d <sup>5</sup>	$t_{2g}^5 e_g^0$	1	1.73 BM	$t_{2g}^3 e_g^2$	5	5.91 BM
d <sup>6</sup>	$t_{2g}^6 e_g^0$	0	0	$t_{2g}^4 e_g^2$	4	4.89 BM
d <sup>7</sup>	$t_{2g}^6 e_g^1$	1	1.73 BM	$t_{2g}^5 e_g^2$	3	3.87 BM
d <sup>8</sup>	$t_{2g}^6 e_g^2$	2	2.82 BM	$t_{2g}^6 e_g^2$	2	2.82 BM
d <sup>9</sup>	$t_{2g}^6 e_g^3$	1	1.73 BM	$t_{2g}^6 e_g^3$	1	1.73 BM
d <sup>10</sup>	$t_{2g}^6 e_g^4$	0	0	$t_{2g}^6 e_g^4$	0	0

## 2. चतुष्फलकीय संकुल में क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन

चतुष्फलकीय संकुल में  $t_{2g}$  स्तर के कक्षक लिंगेंडो से अद्यक्ष प्रतिकर्षित होते हैं अतः इनकी ऊर्जा  $e_g$  स्तर से अधिक होती है।

चतुष्फलकीय संकुल हेतु सदैव  $\Delta_t < P$  इस कारण इलेक्ट्रान का युग्मन नहीं होता है इस कारण निम्न चक्रण संकुल सम्भव नहीं है।

$\Delta_t$  एवं  $\Delta_0$  के मध्य सम्बन्ध निम्नांकित हैं:-



**संकुल के रंग-** जब श्वेत प्रकाश किसी वस्तु पर आपतित होता है तो उसका कुछ भाग अवशोषित हो जाता है कुछ भाग परावर्तित हो जाता है एवं संकुल उस रंग का दिखता है जो कि उसके द्वारा अवशोषित किये गए रंग का पूरक होता है।

अवशोषित प्रकाश का रंग	पूरक रंग
लाल	नीला
परा बैंगनी	हल्का पीला
पीला	बैंगनी
नीला हरा	नीला लोहित
नीला	पीला नारंगी

क्रिस्टल क्षेत्र के सिद्धान्त के अनुसार ये संकुल  $d-d$  संक्रमण प्रदर्शित करते हैं व इसी कारण रंगीन होते हैं। इस प्रकार के संक्रमण में धातु की निम्नतम ऊर्जा अवस्था से एक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन उत्तेजित होकर उपलब्ध अगले उच्च रिक्त कक्षक  $d$  जाता है।

## 9.14 उपसहसंयोजक यौगिकों का स्थायित्व

अधिकांश संकुल अत्यन्त स्थायी होते हैं। धातु आयन एवं लिंगेंड के मध्य की अंतः क्रिया की तुलना लुईस अम्ल-क्षार

$$\Delta_t = \frac{4}{9} \Delta_0 \quad (\text{समान धातु आयन हेतु})$$

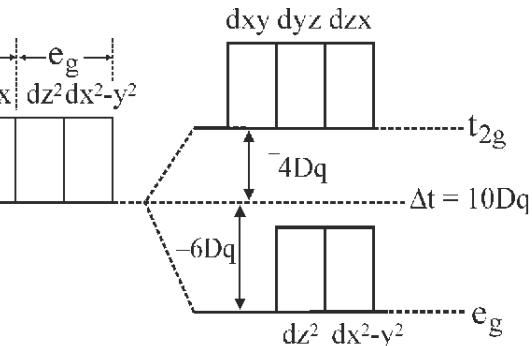
क्रिस्टल क्षेत्र स्थायीकरण ऊर्जा (**CFSE**)—  
अष्टफलकीय संकुल हेतु

$$(\text{CFSE}) = [-4 n(t_{2g}) + 6 n(e_g)] D_q$$

चतुष्फलकीय संकुल हेतु

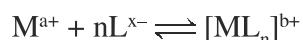
$$(\text{CFSE}) = [+6 n(t_{2g}) - 4 n(e_g)] D_t$$

जहां  $n$  = इंगित कक्षकों में इलेक्ट्रॉनों की संख्या है।



अभिक्रिया से की जा सकती है। यदि अंतः क्रिया प्रबल है तो निर्मित संकुल भी उष्मागतिकीय अधिक स्थायी होगा।

माना कि  $M^{a+}$  एवं  $L^{x-}$  एक संकुल बनाते हैं:-



जहाँ  $a^+$ ,  $x^-$ ,  $b^+$  क्रमशः धनायन, लिंगेंड संकुल आवेश मान है एवं  $n$  लिंगेंड संख्या है संतुलन हेतु  $b^+ = a^+ + x^-$  उपरोक्त अभिक्रिया हेतु द्रव्यमान अनुपाती क्रिया नियमानुसार

$$K_s = \frac{[ML_n^{b+}]}{[M^{a+}][L^{x-}]^n}$$

जहाँ  $K_s$  संकुल हेतु स्थायित्व स्थिरांक कहलाता है।

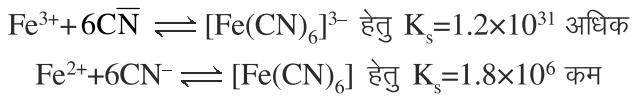
$$K_s \text{ मान } \propto \text{स्थायित्व}$$

उदाहरण :-

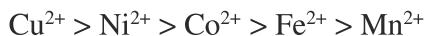


$K_s$  मान के आधार पर संकुल हेतु स्थायित्व निम्नांकित कारकों से प्रभावित होता है—

- (1) **केन्द्रीय धातु आयन की प्रकृति**— केन्द्रीय धातु आयन हेतु उच्च आवेश मान, निम्न आयनिक त्रिज्या अथवा आवेश घनत्व (आवेश/त्रिज्या) के बढ़ने पर संकुल यौगिक के स्थायित्व में वृद्धि होती है।



आवेश समान होने पर भी निम्नांकित आयनों के संकुल का स्थायित्व करता है : त्रिज्या में कमी आती है:-



- (2) **लिंगैंड की प्रकृति**— अधिक क्षारीय लिंगैंड द्वारा  $e^-$  युग्म देने की प्रवृत्ति में वृद्धि होती है एवं स्थायी उपसहसंयोजक यौगिक बनता है।

- (3) **कीलेटीकरण**— कीलेटकारी लिंगैंड से बने संकुल का स्थायित्व, एकदंतुक लिंगैंड से बने संकुल से अधिक होता है।

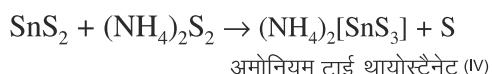
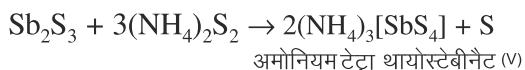
## 9.15 उपसहसंयोजक यौगिकों का महत्व

### (A) गुणात्मक विश्लेषण में

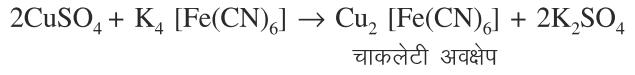
- (i) गुणात्मक विश्लेषण के क्षारकीय मूलकों के प्रथम समूह में  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$  के पृथक्करण के लिए  $\text{AgCl}$  का श्वेत अवक्षेप,  $\text{NH}_4\text{OH}$  से अभिकृत होकर जल में विलेय संकुल बनाता है। जबकि  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  की  $\text{NH}_4\text{OH}$  से क्रिया पर  $[\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl}]$  का काला अवक्षेप बनता है।



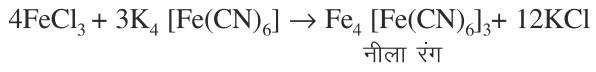
- (ii) द्वितीय समूह में IIA व IIIB घनायनों के सल्फाइडों के पृथक्करण हेतु पीले अमोनियम सल्फाइड का प्रयोग करते हैं। IIA समूह के सल्फाइड अविलेय रहते हैं जबकि IIIB समूह के सल्फाइड विलेयशील संकुल बनाते हैं।



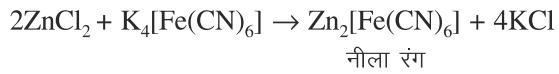
द्वितीय समूह में  $\text{Cu}^{2+}$  का परीक्षण इसकी पोटेशियम फैरो सायनाइड विलयन के साथ अभिक्रिया से करते हैं।



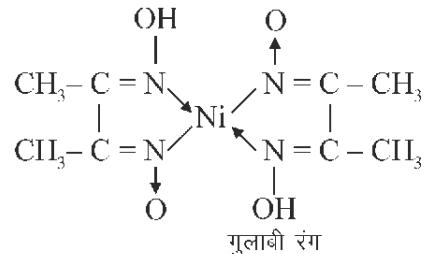
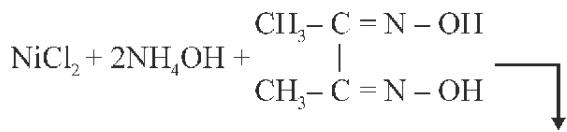
- (iii) तृतीय समूह में  $\text{Fe}^{+3}$  का परीक्षण इसकी पोटेशियम फैरोसायनाइड विलयन के साथ अभिक्रिया से करते हैं।



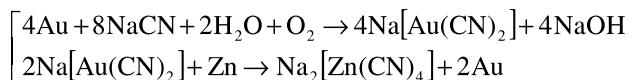
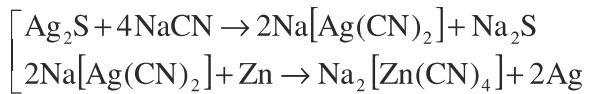
- (iv) चतुर्थ समूह में  $\text{Zn}^{2+}$  का परीक्षण इसके विलयन को अम्लीकृत करके पोटेशियम फैरोसायनाइड विलयन के साथ अभिक्रिया से करते हैं।



$\text{Ni}^{+2}$  का परीक्षण इसकी डाइमेथिल ग्लाइआक्सिम विलयन के साथ अभिक्रिया से करते हैं।



- (B) **धातुओं के निष्कर्षण में** — सिल्वर एवं गोल्ड को उनके अयस्क की सोडियम सायनाइड के साथ अभिक्रिया द्वारा निष्कर्षित करते हैं।



- (C) **जैव प्रणाली में** — संकुल का जैव तंत्र में महत्वपूर्ण स्थान है—

उदाहरण:—

- (i) **रक्त का लाल वर्णक**— हीमोग्लोबिन जो कि ऑक्सीजन का वाहक है। आयरन का संकुल है।

- (ii) प्लैटिनम का एक संकुल सिस प्लैटिन [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] कैंसर के उपचार में प्रयुक्त होता है।
  - (iii) प्रकाश संश्लेषण के लिए प्रमुख कारक व्लोरोफिल—मैग्निशियम का संकुल है।
  - (iv) विटामिन B<sub>12</sub>—सायनोकोबालेमीन, कोबाल्ट का संकुल है।
  - (v) ब्रिटिश ऐन्टिलुइसाइट (BAL) एक संकुल यौगिक है जो As, Hg, Sb, Pb, Cd के विष के इलाज के रूप में प्रयुक्त होता है।

अभ्यासार्थ प्रश्न

## बहुचयनात्मक प्रश्न :



- (द)  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

7.  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  में पाया जाने वाला संकरण है—

(अ) SP	(ब) $\text{SP}^2$
(स) $\text{dSP}^2$	(द) $\text{SP}^3$

8. वलोरोफिल में है—

(अ) कोबाल्ट	(ब) मैग्नीशियम
(स) आयरन	(द) निकिल

### अतिलघुत्तरात्मक प्रश्न :-

1. संकुल यौगिक  $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$  में केन्द्रीय धातु परमाणु की ऑक्सीकरण संख्या एवं उपसहसंयोजन संख्या लिखिए।
  2. जल की कठोरता के निर्धारण के लिए आवश्यक लिंगैंड का नाम लिखिए।
  3.  $Li[AlH_4]$  का IUPAC नाम लिखिए।
  4. सिस (समपक्ष)–  $[CO(en)_2Cl_2]$  के दोनों प्रतिबिम्बी रूप दर्शाइए।
  5.  $Ni^{+2}$  आयन का चुम्बकीय आधूर्ण ज्ञात कीजिए।
  6.  $[Mn_2(CO)_{12}]$  का IUPAC नाम लिखिए।
  7. उभयदंती लिंगैंड का एक उदाहरण लेकर बताइए कि यह क्यों उभयदंती लिंगैंड कहलाता है?
  8. निम्नलिखिए लिंगैंडों का एक दंतुक, द्विदंतुक.... आदि में वर्गीकरण कीजिए।

(i) en	(ii) $CN^-$
(iii) acac	(iv) dmg

## लघुत्तरात्मक प्रश्न :

- कीलेट प्रभाव से आप क्या समझते हैं? एक उदाहरण दीजिए।
  - अणुसूत्र  $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4\text{Br}$  वाले दो संकुलों को बोतल A व B में भरा गया है। इनमें से एक संकुल  $\text{BaCl}_2$  के साथ श्वेत अवक्षेप जबकि दूसरा  $\text{AgNO}_3$  के साथ हल्का पीला अवक्षेप देता है, तो बोतल A व B में उपस्थित संकुलों के सूत्र लिखिए।
  - निम्नलिखित संकुलों में केन्द्रीय धातु परमाणु की ऑक्सीकरण अवस्था ज्ञात कीजिए।
    - $[\text{Ni}(\text{gly})_4]^{2+}$

- (ii)  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
4.  $\text{sp}^3, \text{dsp}^2$  कक्षक प्रयुक्त करने वाले संकुलों की ज्यामितीय आकृति क्या होगी, प्रत्येक का एक उदाहरण दीजिए।
  5. धातुओं के निष्कर्षण में उपसहसंयोजक यौगिकों के महत्व को समझाइए।
- निबन्धात्मक प्रश्न :**
1.  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  आयन का स्वच्छ आकृति चित्र बनाते हुए इसके केन्द्रीय परमाणु की संकरण अवस्था को समझाइए।
  2. क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धान्त की सहायता से  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  एवं  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  की तुलनात्मक विवेचना कीजिए।
- उत्तर—** 1. (ब) 2. (ब) 3. (ब) 4. (ब)  
5. (अ) 6. (स) 7. (स) 8. (ब)

□ □ □