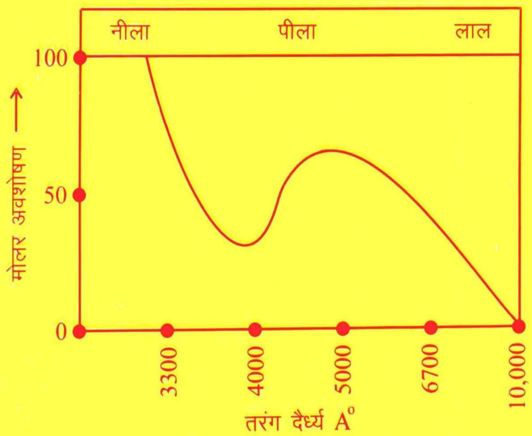
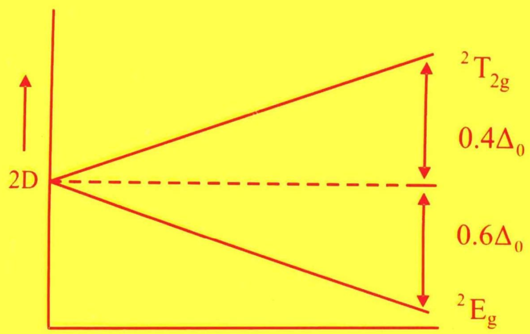
CH - 09

वर्धमान महावीर खुला विश्वविद्यालय, कोटा





अकार्बनिक रसायन

CH-09

वर्धमान महावीर खुला विश्वविद्यालय, कोटा

अकार्बनिक रसायन

पाठ्यक्रम अभिकल्प समिति

अध्यक्ष

प्रो. (डॉ.) नरेश दाधीच

कुलपति

वर्धमान महावीर खुला विश्वविद्यालय

कोटा(राज.)

संयोजक/ समन्वयक एवं सदस्य

विषय समन्वयक

प्रो. सी. के. ओझा

निदेशक अकादमिक

महात्मा गांधी इंस्टीट्यूट ऑफ एप्लाइड साइंसेज, जयपुर

सदस्य सचिव / समन्वयक

डॉ. अनुराधा शर्मा

सहायक आचार्य, वनस्पति शास्त्र

वर्धमान महावीर खुला विश्वविद्यालय, कोटा

1. **प्रो. सी.पी. भसीन**
   रसायन विज्ञान विभाग
   नार्थ गुजरात विश्वविद्यालय, पाटन (गुजरात)
2. **प्रो. आर.सी. शर्मा**
   रसायन विज्ञान विभाग
   अम्बेडकर विश्वविद्यालय, आगरा
3. **प्रो. पी.के. शर्मा**
   रसायन विज्ञान विभाग
   जय नारायण व्यास विश्वविद्यालय, जोधपुर
4. **प्रो. पी.एस. वर्मा**
   रसायन विज्ञान विभाग
   राजस्थान विश्वविद्यालय, जयपुर
5. **प्रो. रेणुका जैन**
   रसायन विज्ञान विभाग
   राजस्थान विश्वविद्यालय, जयपुर
6. **प्रो. पहूप सिंह**
   रसायन विज्ञान विभाग
   राजस्थान विश्वविद्यालय, जयपुर
7. **डॉ. के.के. शर्मा**
   रसायन विज्ञान विभाग
   सेवानिवृत्त उपाचार्य, अजमेर

संपादक एवं पाठ्यक्रम लेखन

सम्पादक

प्रो. सी. के. ओझा

निदेशक, महात्मा गांधी इंस्टीट्यूट ऑफ एप्लाइड साइंसेज, जयपुर

1. **डॉ. अल्का शर्मा**
   रसायन विज्ञान विभाग
   महारानी कॉलेज, जयपुर
2. **डॉ. सीमा अग्रवाल**
   रसायन विज्ञान विभाग
   राजकीय महाविद्यालय, कोटा
3. **डॉ. गीता गर्ग**
   रसायन विज्ञान विभाग
   राजकीय महाविद्यालय, कोटपूतली
4. **डॉ. कल्पना शर्मा**
   रसायन विज्ञान विभाग
   राजकीय महाविद्यालय, कोटा
5. **सैयद नफीस अली**
   रसायन विज्ञान विभाग
   राजकीय महाविद्यालय, कोटा
6. **डॉ. सुरेश मीणा**
   रसायन विज्ञान विभाग
   राजकीय महाविद्यालय, कोटा
7. **डॉ. सुमन शर्मा**
   रसायन विज्ञान विभाग
   राजकीय महाविद्यालय, कोटा
8. **डॉ. वरिन्दर सहगल**
   रसायन विज्ञान विभाग
   वैदिक कन्या कॉलेज, जयपुर
9. **डॉ. भरत मीणा**
   रसायन विज्ञान विभाग
   राजकीय महाविद्यालय, कोटा

अकादमिक एवं प्रशासनिक व्यवस्था

प्रो.(डॉ.) नरेश दाधीच
कुलपति
वर्धमान महावीर खुला विश्वविद्यालय,कोटा

प्रो. (डॉ.) एम.के. घड़ोलिया
निदेशक
संकाय विभाग

योगेन्द्र गोयल
प्रभारी अधिकारी
पाठ्य सामग्री उत्पादन एवं वितरण विभाग

पाठ्यक्रम उत्पादन

योगेन्द्र गोयल

सहायक उत्पादन अधिकारी

वर्धमान महावीर खुला विश्वविद्यालय, कोटा

उत्पादन - फरवरी 2010 ISBN-13/978-81-8496-197-3

सर्वाधिकार सुरक्षित : इस सामग्री के किसी भी अंश को वर्धमान महावीर खुला विश्वविद्यालय, कोटा की लिखित अनुमति के बिना किसी भी रूप मे मिमियोग्राफी (चक्रमुद्रण) के द्वारा या अन्यथा पुनः प्रस्तुत करने की अनुमति नहीं है।

कुलसचिव द्वारा वर्धमान महावीर खुला विश्वविद्यालय, कोटा के लिये मुद्रित एवं प्रकाशित।

वर्धमान महावीर खुला विश्वविद्यालय, कोटा

अनुक्रमणिका

अकार्बनिक रसायन

क्र. सं.	इकाई	पृष्ठ संख्या
1.	कठोर एवं मृदु अम्ल तथा क्षारक -I (Hard and Soft Acids and Bases-I)	8–23
2.	कठोर एवं मृदु अम्ल तथा क्षारक -II (Hard and Soft Acids and Bases-II)	24–35
3.	संक्रमण धातु संकुलों मे धातु-लिगेण्ड-बन्धन-I (Metal - Ligand Bonding in Transition Metal Complexes-I)	36–56
4.	संक्रमण धातु संकुलों मे धातु-लिगेण्ड-बन्धन-II (Metal - Ligand Bonding in Transition Metal Complexes-I)	57–74
5.	संक्रमण धातु संकुलों के चुम्बकीय गुण-I (Magnetic Properties of Transition Metal Complexes-I)	75–85
6.	संक्रमण धातु संकुलों के चुम्बकीय गुण-II (Magnetic Properties of Transition Metal Complexes-II)	86–96
7.	संक्रमण धातु संकुलों के इलेक्ट्रॉन स्पेक्ट्रॉ-I (Electron Spectra of Transition Metal Complexes-I)	97–105
8.	संक्रमण धातु संकुलों के इलेक्ट्रॉन स्पेक्ट्रॉ-II (Electron Spectra of Transition Metal Complexes-II)	106–117
9.	धातु संकुलों के उष्मगतिकीय एवं गतिकीय पक्ष (Thermodynamic & Kinetics Aspects of Metal Complexes)	118–139
10.	कार्बधात्विक रसायन-I (Organometallic Chemistry-I)	140–155
11.	कार्बधात्विक रसायन-II (Organometallic Chemistry-II)	156–174
12.	कार्बधात्विक रसायन-III (Organometallic Chemistry-III)	175–190
13.	जैव अकार्बनिक रसायन (Bio-Inorganic Chemistry)	191–202
14.	सिलिकॉन (Silicones)	203–215
15.	फॉस्फेजीन्स (Phosphazenes)	216–230

प्रस्तावना

प्रस्तुत पुस्तक वर्धमान महावीर खुला विश्वविद्यालय, कोटा की कक्षा बी.एस.सी. तृतीय वर्ष के लिए निर्धारित अकार्बनिक रसायन (प्रश्न-पत्र प्रथम) के पाठ्यक्रमानुसार तैयार की गयी है।

पुस्तक में अध्ययन सामग्री को सरल और ग्राहय भाषा में प्रस्तुत करने के प्रयास किये गये हैं, जिससे विषय का स्वयं पढ़ने और समझने में विद्यार्थियों को कठिनाई न हो।

प्रत्येक इकाई की संरचना और उद्देश्यों को प्रारम्भ में दिया गया है। इकाई के अन्तर्गत बोध प्रश्न दिये गये हैं, जिससे विद्यार्थी स्वयं का मूल्यांकन कर सकें। इकाई के पश्चात् शब्दावली में कठिन पदों और शब्दों की सरल व्याख्या की गयी है। अन्त में बोध प्रश्नों के उत्तर एवं अभ्यासार्थ प्रश्न दिये गये हैं, जो वार्षिक परीक्षा की तैयारी में सहायक सिद्ध होंगे।

पुस्तक लेखन में भारत सरकार द्वारा प्रकाशित वैज्ञानिक तथा तकनीकी शब्दावली का उपयोग किया गया है।

पुस्तक के आगामी संस्करण हेतु सुझाव स्वागत योग्य होंगे। इससे पुस्तक के उन्नयन में सहयोग प्राप्त होगा।

इकाई -1

कठोर एवं मृदु अम्ल तथा क्षारक - 1
(Hard and Soft Acids and Bases -I)

इकाई की रूपरेखा -

1.0 उद्देश्य
1.1 प्रस्तावना
1.2 अम्लों व क्षारकों का कठोर एवं मृदु रूप में वर्गीकरण
1.3 पीयरसन की HSAB अवधारणा
1.4 अम्ल-क्षारक सामर्थ्य एवं कठोरता व मृदुता
1.5 सारांश
1.6 शब्दावली
1.7 संदर्भ ग्रंथ
1.8 अभ्यासार्थ प्रश्न

1.0 उद्देश्य (objectives)

इस इकाई के अध्ययन के उपरान्त आप अम्लों एवं क्षारकों के बारे में निम्नलिखित जानकारी प्राप्त कर सकेंगे -

(i) अम्लों एवं क्षारकों का कठोर एवं मृदु के रूप में वर्गीकरण ।

(ii) पीयरसन की HSHB अवधारणा ।

(iii) अम्ल-क्षारक सामर्थ्य ।

(iv) अम्ल-क्षारक कठोरता एवं मृदुता ।

1.1 प्रस्तावना (Introduction)

अम्लों एवं क्षारकों को 'कठोर एवं मृदु' की श्रेणी में विभक्त करने से पूर्व लीविस की अम्ल एवं क्षारक की परिभाषा को ठीक से समझ लेना चाहिए ।

लीविस की परिभाषा के अनुसार "कोई भी ऐसा परमाणु, अणु या आयन क्षारक हो सकता है जिसके पास एक इलेक्ट्रॉन युग्म संयोजन के लिए हो । इसी प्रकार एक इलेक्ट्रॉन युग्म को ग्रहण करने की क्षमता रखने वाले परमाणु, अणु या आयन अम्ल कहलाते हैं ।"

लीविस अम्ल एवं क्षारक की अभिक्रिया सामान्यत: निम्न रूप से प्रदर्शित की जाती है :

$$A \quad + \quad :B \quad \rightleftharpoons \quad A \quad : \quad B$$

(लीविस अम्ल) (लीविस क्षारक) (उत्पाद-एक उपसहसंयोजक यौगिक)

सामान्यत: धनायन (cations)लीविस अन्त तथा ऋणायन (anions)लीविस क्षारक होते हैं, अत: हम यह कह सकते हैं कि समस्त जटिल यौगिकों का निर्माण अम्लों एवं क्षारकों से होता है । जैसे - मैग्नीशियम क्लोराइड ($MgCL_2$) की ठोस अवस्था में Mg^{2+} (लीविस अम्ल)

छह क्लोराइड आयनों (Cl^-) (लीविस क्षारकों) से घिरा रहता है, किन्तु जलीय विलयन Mg^{2+} (लीविस अम्ल), जल (लीविस क्षारक) अणुओं से संयोजित होकर विलायक संकरित आयन (solvated ion)बनाता है । Cl^- आयन भी हाइड्रोजन बन्ध द्वारा जल (लीविस अम्ल) अणुओं से मिलकर अम्ल-क्षारक संकर (acid-base complex) बनाता है ।

लीविस का अम्ल-क्षारक सिद्धान्त बहु त विस्तृत है । परन्तु यह सिद्धान्त इलेक्ट्रोनों पर आधारित होने के कारण उपर्युक्त अभिक्रिया का स्थायित्व-स्थिरांक, K (stability constant) निकाला जाना सम्भव नहीं है । जबकि ब्रान्सटेड एवं लौरी का अम्ल कारण प्रोटोन माना एवं उदासीनीकरण अभिक्रिया (neutralization reaction) को H^+ तथा OH^- द्वारा प्रदर्शित किया, जिसकी सहायता से किसी तापक्रम पर K (स्थायित्व स्थिरांक) का मान ज्ञात किया जा सकता है । लीविस के सिद्धान्त में सबसे बड़ा दोष यह था कि विभिन्न अभिक्रियाओं में क्षारकों की प्रबलता बदल जाती है, जिससे यह कहना सम्भव नहीं हो सका कि वास्तव में कौन सा क्षारक अधिक प्रबल है । उदाहरण के लिए, कीपर आयन (Cu^{2+}) अमोनिया (NH_3) क्षारक के साथ, फ्लोराइड आयन (F^-) की अपेक्षा प्रबल जटिल संकर बनाता है जो यह प्रदर्शित करता है कि फ्लोराइड आयन (F^-) की अपेक्षा अमोनिया प्रबल क्षारक है । किन्तु जब कॉपर (Cu^{2+}) का स्थान लौह आयन (Fe^{2+}/ Fe^{3+}) ले लेता है तो इस आयन का अमोनिया की अपेक्षा फ्लोराइड आयनों (F^-) के साथ प्रबल संकर (complex) बनता है जो यह प्रदर्शित करता है कि अमोनिया(NH_3) की अपेक्षा फ्लोराइड आयन (F^-) प्रबल क्षारक है । इसलिए लीविस के सिद्धान्त से यह समझना असम्भव हो जाता है कि अमोनिया (NH_3) एवं फ्लोराइड आयन (F^-) में से कौनसा प्रबल क्षारक है । इस कठिनाई का हल 1963 में आर.जी. पियरसन (R.G. Pearson) ने निकाला तथा कठोर-मृदु अम्ल और क्षारक का सिद्धान्त प्रतिपादित किया ।

संकुलन अभिक्रियाओं में एक धात्विक धनायन (लीविस अम्ल) एक लिगैण्ड (लीविस क्षार) से एक इलेक्ट्रॉन युग्म ग्रहण करता है । इसके साम्य स्थिरांक को निर्माण स्थिरांक (formation constant) अथवा स्थायित्व स्थिरांक (stability constant) कहते हैं । लिगैण्ड एक-एक करके (step- wise) विभिन्न पदों में जुड़ते हैं और उनका कुल (overall) निर्माण स्थिरांक β विभिन्न पदों का गुणनफल होता है । उदाहरणार्थ -

$$Ag^+ + NH_3 \overset{k_1}{\rightleftharpoons} \left[Ag\left(NH_3\right)\right]^+$$ (प्रथम पद)

$$\left[Ag\left(NH_3\right)\right]^+ + NH_3 \overset{K_2}{\rightleftharpoons} \left[Ag\left(NH_3\right)_2\right]^+$$ (द्वितीय पद)

$$Ag^+ + 2NH_3 \overset{\beta}{\rightleftharpoons} \left[Ag\left(NH_3\right)_2\right]^+$$ (कुल अभिक्रिया)

$\beta = K_1K_2$

किसी एक धातु आयन के साथ विभिन्न लिगैण्डों के संकुलों के निर्माण स्थिरांक के मानों के आधार पर लिगैण्डों की क्षारीय सामर्थ्य को ज्ञात किया जा सकता है जबकि किसी एक लिगैण्ड के साथ विभिन्न धातु आयनों के संकुलों के निर्माण-स्थिरांकों के आधार पर धातु आयनों की अम्लीय सामर्थ्य को ज्ञात किया जा सकता है ।

संकुलन अभिक्रियाओं में बन्धन की प्रायिकता के आधार पर आरलैण्ड (Arland), चैट्ट (Chatt) एवं डेविस (Davis) ने 1958 में धातु आयनों को दो वर्गों में बांटा - वर्ग (अ) एवं वर्ग (ब) ।

1. **वर्ग (अ) के धातु आयन ।[Metal ions of class(a)]:** .

   इस वर्ग में क्षारीय धातु आयन, क्षारीय मृदा धातु आयन, उच्च ऑक्सीकरण अवस्था में हल्के संक्रमण धातु आयन, उदाहरणार्थTi^{4+}, Fe^{3+}, Co^{3+}तथा हाइड्रोजन आयन (H^+)सम्मिलित हैं । इन आयनों में निम्नलिखित अभिलक्षणात्मक गुण पाए जाते हैं -

   (i) ये कम घनत्व वाले हल्के तत्व होते हैं.

   (ii) इनका आकार छोटा होता है

   (iii) इनकी ध्रुवण क्षमता उच्च होती है;

   (iv) ये उच्च ऑक्सीकरण अवस्था वाले होते हैं; और

   (v) इनके बाह्यतम इलेक्ट्रॉन या कक्षक आसानी से विकृत नहीं होते हैं ।

2. **वर्ग (ब) के धातु आयन [Metal ions of class (b)]:**

   भारी संक्रमण धातु आयन जिनकी ऑक्सीकरण अवस्था कम होती है, उन्हें इस श्रेणी में रखा गया है । उदाहरणार्थ - Cu^+, Ag^+, Hg_2^{2+}, pd^{3+}, pt^{2+} आदि । इन आयनों के अभिलक्षणात्मक गुण इस प्रकार से होते हैं -

   (i) ये उच्च घनत्व वाले भारी तत्व होते हैं;

   (ii) इनका आकार बड़ा होता है.,

   इनके बाह्यतम इलेक्ट्रॉन अथवा कक्षक आसानी से विकृत हो जाते हैं अर्थात इनकी ध्रुवित होने की शक्ति उच्च होती है ।

   धातु आयनों [वर्ग (अ) एवं (ब)] के प्रति विभिन्न लिगैण्डों के व्यवहार के आधार पर आरलैण्ड (Arland), चैट्ट (Chatt)एवं डेविस (Davis) ने लिगैण्डों को भी दो वर्गों में विभक्त किया है -

1. **वर्ग (अ)** - जिन लिगैण्डों की प्रायिकता वर्ग (अ) के धातु आयनों के साथ संकुलन करने की होती है, उन्हें वर्ग (अ) में रखा गया है । उदाहरणार्थ - NH_3, R_3N, H_2O, F^- आदि । वर्ग (अ) के धातु आयनों के साथ इन लिगैण्डों के संकुलन की प्रायिकता का क्रम निम्न प्रकार से होता है -

   F>CL>Br>I

   O>S>Se>Te

   N>P>As>Sb

2. **वर्ग (ब) -** जिन लिगैण्डों की वर्ग (ब) के धातु आयनों के साथ प्रायिकता से संकुलन करने की प्रवृत्ति होती है, उन्हें वर्ग (ब) में रखा गया है ।

उदाहरणार्थ : R_3P(फॉस्फीनें), एवं R_2Sआदि । इस वर्ग के लिगैण्डों की वर्ग (ब) के धातु आयनों के साथ संकुलन की प्रायिकता का क्रम निम्न तरह से होता है ।

F<Cl<Br<I

$O \leq S < Se \approx Te$

$N \leq P < As < Sb$

1.2 अम्लों एवं क्षारकों का कठोर एवं मृदु रूप में वर्गीकरण(Classification of Acids and Bases as Hard and Soft)

हम जानते हैं कि जब प्रबल' अम्ल एवं प्रबल क्षारक आपस में अभिक्रिया करते हैं तो स्थायी संकरों का निर्माण होता है, किन्तु जब दुर्बल अम्ल की अभिक्रिया दुर्बल क्षारक से होती है तो कम स्थायी संकरों का निर्माण होता है । इस प्रकार प्रतिस्पर्धा (competition) वाले प्रयोगों के आधार पर अम्लों एवं क्षारकों की प्रबलता ज्ञात कर इन्हें वर्गीकृत किया जा सकता है ।

वर्ग (अ) के धातु आयनों में वर्ग (अ) के लिगैण्डों के साथ संकुलन की प्रवृत्ति पाई जाती है और वर्ग (ब) के धातु आयन वर्ग (ब) के लिगैण्डों के साथ प्रायिकता के साथ संकुलन करते हैं । अत: इनका वर्गीकरण कठोर एवं मृदु के रूप में किया गया । वर्ग (अ) के धातु आयनों को कठोर अन्त (hard acids) तथा वर्ग (अ) के लिगैण्डों को कठोर क्षार (hard bases) कहा गया । इसी प्रकार वर्ग (ब) के धातु आयनों को मृदु अम्ल (soft acids) एवं वर्ग (ब) के लिगैण्डों को मृदु क्षार (soft bases) कहा गया ।

श्वारजेनबाख (Schwarzenbach) ने धनायन के रूप में मेथिल मरक्यूरिक आयन (CH_3Hg^+)का उपयोग किया एवं इसकी अभिक्रिया विभिन्न क्षारकों के साथ कराकर समझाया।

$$BH^+ + CH_3Hg^+ \rightleftharpoons CH_3HgB^+ + H^+$$

मृदु अम्ल कठोर अम्ल

उपर्युक्त साम्य में मृदु अम्ल (CH_3Hg^+) एवं कठोर अम्ल (H^+) में प्रतिद्वन्द्विता है । दो विभिन्न गुणों वाले अम्लों (H+ एवंCH_3Hg^+) की सहायता से विभिन्न क्षारकों के बारे में पता लगाया जा सकता है कि वह प्रोटॉन तथा CH_3Hg^+आयन में अभिक्रिया के लिए प्रथम किसे चुनता है ।

यदि अभिक्रिया का साम्य बाईं ओर खिसक जाता है तो इसके साथ क्रिया करने वाले क्षार को कठोर कहा जाएगा । इसके विपरीत यदि साम्य दाहिनी ओर खिसक जाता है तो क्रिया करने वाले क्षार को मृदु कहा जाएगा । अत:

$$BH^+ + CH_3Hg^+ \rightleftharpoons CH_3HgB^+ + H^+$$

कठोर क्षार मृदु अम्ल मृदु क्षार कठोर अम्ल

$$BH^+ + CH_3 Hg^+ \rightleftharpoons CH_3 HgB^+ + H^+$$

मृदु क्षार मृदु अम्ल कठोर क्षार कठोर अम्ल

इन तुलनाओं में प्रारूपिक मृदु अम्ल के रूप में सामान्यतया मेथिल मरक्यूरिक धनायन का उपयोग किया जाता है, क्योंकि यह प्रोटॉन की भाँति एकसंयोजी धनायन होने के कारण इसका उपयोग सुविधाजनक होता है और किसी साम्य के उपचार की व्याख्या सरलता से की जा सकती है ।

इन अभिक्रियाओं के अध्ययन में महत्त्वपूर्ण बात यह देखी गई कि नाइट्रोजन (N), ऑक्सीजन (O), फ्लोरीन (F) आदि दाता परमाणुओं से निर्मित क्षारक, मेथिल मरक्यूरिक आयनों (CH_3Hg^+) की अपेक्षा प्रोटॉनों से अधिक सुगमता से उप सहसंयोजक बन्ध बनाते हैं । इसी प्रकार फास्फॉरस (P), सल्फर (S), क्लोरीन (Cl), ब्रोमीन (Br), आयोडीन (I) तथा कार्बन(C) आदि दाता परमाणुओं से निर्मित क्षारक प्रोटॉनों की अपेक्षा मेथिल मरक्यूरिक आयनों (CH_3Hg^+) के साथ सुगमता से उप-सहसंयोजक बन्ध बनाते हैं ।

इन दाता परमाणुओं पर गौर करने पर पता चलता है कि प्रथम समूह (N, O, Fआदि) में दाता परमाणु वे हैं जिनकी विद्युत-ऋणता (electro- negativity) अधिक तथा ध्रुवणीयता (Polarizability) कम है और ऐसे परमाणु शीघ्रता से ऑक्सीकृत नहीं होते हैं, इसीलिए ऐसे परमाणुओं को 'कठोर क्षारक' (hard bases) कहा गया । दूसरे प्रकार के क्षारक परमाणु (P, S, Br, Iआदि) वे हैं जिनकी विद्युत-ऋणता कम एवं ध्रुवणीयता अधिक है तथा ऐसे परमाणु सुगमता से ऑक्सीकृत हो जाते हैं, इसीलिए ऐसे परमाणुओं को 'मृदु-क्षारक' (soft bases) की संज्ञा दी गई है ।

क्षारकों को मुख्यतः निम्न तीन वर्गों में विभक्त किया जा सकता है :

(1) कठोर वर्ग (2) मध्यम वर्ग एवं (3) मृदु वर्ग

सारणी 1.1 : क्षारकों का वर्गीकरण

कठोर वर्ग (Hard bases)	**मध्यम वर्ग** (Borderline bases)	**मृदु वर्ग** (Soft bases)
H_2O, OH^-, F^-, Cl^-, $CH_{3+}COO^-$,SO_4^{2-},PO_4^{3-} CO_3^{-2}, ClO_4^-, NO_3^- ROH, RO^-, ROR, NH_3 RNH_2, N_2H_2आदि	$C_6H_5NH_2$, C_6H_5N, N_3^- Br^-, NO_2^-, SO_3^{-2}, N_2 आदि	R_2, S, RSH, RS^-, I SCN-, $S_2O_3^{2-}$, R_3P, R_3, As, $(RO)_3P$, CN^- RNC, CO, C_2H_4, C_6H_6 H^-, R^- आदि

उपर्युक्त सारणी से यह स्पष्ट होता है कि क्लोराइड आयन (Cl^-) की अपेक्षा ब्रोमाइड आयन (Br^-) अधिक मृदु है तथा आयोडाइड आयन (I^-) दोनों आयनों (Cl^- एवं Br^-) से मृदु है, इसीलिए ब्रोमाइड आयन (Br^-) को मध्यम वर्ग में रखा गया है ।

इस प्रकार की सारणी का निर्माण सामान्यत: दो प्रकार से किया जा सकता है; प्रथम तो दाता परमाणुओं के गुणों (विद्युत ऋणता ध्रुवणीयता, ऑक्सीकरण आदि) के आधार पर,

तथा द्वितीय साम्य स्थिरांक की गणना द्वारा । कुछ अपवादों को छोड़कर दोनों प्रकार से लगभग वही परिणाम प्राप्त होते हैं जो उपर्युक्त सारणी 1.1 में दर्शाये गये हैं ।

अब प्रश्न यह उठता है कि क्या अम्लों को भी क्षारकों की तरह तीन वर्गों (कठोर, मध्यम तथा मृदु) में सरल विधि से विभक्त किया जा सकता है या नहीं । उदाहरणार्थ, जो लीविस अम्ल प्रोटॉन के समान कठोर क्षारकों के साथ बन्धित हों, उन्हें कठोर अम्ल (hard acid) एवं जो लीविस अम्ल मेथिल मरक्यूरिक आयन की तरह मृदु क्षारकों के साथ बन्धित हों उन्हें मृदु अम्ल की संज्ञा दी जाए । उपर्युक्त उदाहरण को ऑरलैण्ड (Arland), चैट (Chatt), एवं डेविस (Davis) ने अधिक महत्त्व नहीं दिया, बल्कि उन्होंने विभिन्न दाता परमाणुओं के संकर बनाकर उनके स्थायित्व स्थिरांक (stability constants) ज्ञात किए तथा स्थायित्व स्थिरांक की सहायता से अम्लों को वर्गीकृत किया (जिसकी चर्चा हम शुरू में कर चुके हैं) । इनके अनुसार अम्लों को निम्न रूप में विभक्त किया जा सकता है -

सारणी : 1.2 ऑरलैण्ड, चैट एवं डेविस द्वारा अम्लों का वर्गीकरण

वर्ग (अ)- कठोर वर्ग	**वर्ग (ब)- मृदु वर्ग**
N>>P>AS>Sb	N<<P<AS<Sb
O>>S>Se>Te	O<<S<Se ~Te
F>Cl>Br>I	F<Cl<Br<I

यदि लीविस अम्लों (Cu^+, NO^+, I_2)से निर्मित संकरों के स्थायित्व के बारे में विचार किया जाए तो यह विदित होता है कि CuI से CuF अधिक स्थायी है, तथा $[Cu(NH_3)_2]^+$की अपेक्षा $[Cu(PR_3)_2]^+$अधिक स्थायी है । उपर्युक्त वर्गीकरण जल में साम्य स्थिरांक ज्ञात करके ही किया गया है, जैसे -

$$CuF + I^- \rightleftharpoons CuI + F^-$$

जलीय जलीय जलीय जलीय

$$\left[Cu(PR_3)_2\right]^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_2^+ + 2PR_3$$

जलीय जलीय जलीय जलीय

किन्तु इस विधि से अनेक बार अपूर्ण आँकड़े प्राप्त हुए जिसके कारण कोई स्पष्ट निष्कर्ष नहीं निकल पाता । अत: "लीविस अम्ल कठोर क्षारकों एवं मृदु क्षारकों में से किसके साथ बन्धित होना पसन्द करता है', इसी को आधार मानकर अम्ल को कठोर, मध्यम एवं मृदु वर्गों में विभक्त किया गया है जिसे सारणी 1.3 में दर्शाया गया है ।

सारणी : 1 .3 लीविस-अम्लों का वर्गीकरण

कठोर वर्ग (अ) **(Hard acids)**	**मध्यम वर्ग** **(Borderline acids)**	**मृदु वर्ग (ब)** **(Soft acids)**
H^+, Li^+, Na^+, K^+, Be^{2+}, Mg^{2+} Ca^{2+} ,Sr^{2+} ,Mn^{2+} ,Al^{3+} ,Se^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}, La^{3+}, N^{3+}, Cl^{3+},	Fe^{2+}, CO^{2+},Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+},Sn^{2+},Cl^{3+}, Bi^{3+}, Rh^{3+},Ir^{3+},	Cu^+,Ag+,Au+,Hg+,Pd^{2+}, Cd^{2+},Pt^{2+},Hg^{2+},CH_3Hg^+, $CO(CN)_5^{2+}$,Pt^{4+},Te^{4+},Tl^3

Gd^{3+}, Lu^{3+}, Cr^{3+}, Co^{3+} ,Fe^{3+}, As^{3+} ,CH_3Sn^{3+} , Si^{4+}, Ti^{4+}, Zr^{4+} ,Th^{4+},U^{4+} , Pu^{4+}, Ce^{3+} Hf^{4+},Wo^{4+} Sn^{4+}, UO_2^{2+} $(CH_3)_2Sn^{2+}$,VO^{2+}, MoO^{3+}, $Be(CH_3)_2$,BF_3, B(OR) $Al(CH_3)_3$,$AlCl_3$,AlH_3, RPO_2,$ROPO_2^+$,RSO_2^+, $ROSO_2^+$, SO_3, I^{7+},I^{5+}, Cl^{7+}, Cr^{6+}, RCO^+, CO_2, NC^+, HX (हाइड्रोजन बंध वाले अणु)आदि	$B(CH_3)_3$ SO_2, R_3C^+, $C_6H_5^+$, GaH_3आदि	$^+$, $Tl(CH_3)_3$,BH_3,$Ga(CH_3)_3$, $GaCl_3$,GaI_3,$InCl_3$,RS^+, RSe^+, RTe^+, I^+,Br^+,HO^+, RO^+,I_2,Br_2,ICN, ड्राई नाइट्रोबेन्जीन,क्लोरोनिल, क्विनोन,टेट्रासायनो एथिलीन आदि O, Cl,Br,I,N,RO, RO_2,M(धातु परमाणु),भारी धातुएँ,CH_2,कार्बीन आदि

जैसा कि पूर्व में भी बताया जा चुका है कि वर्ग (अ) वाले अम्ल उच्च विद्युत ऋणता एवं कम ध्रुवणीयता वाले होते हैं क्योंकि ग्राही परमाणु परिमाण में छोटे और उच्च घनात्मक आवेश वाले होते हैं एवं इनके संयोजन कोष में असहभाजित इलेक्ट्रॉन युग्म नहीं होते हैं । अत: इन्हें 'कठोर' अम्ल कहा जाता है ।

इसी प्रकार वर्ग (ब) वाले अम्लों में, ग्राही परमाणु परिमाण में बड़े एवं कम घनात्मक आवेश वाले होते हैं और इनके संयोजन कोष में असहभाजित इलेक्ट्रॉन युग्म (p या d कक्षक में) उपस्थित होने के कारण ये उच्च ध्रुवणीयता एवं विद्युत ऋणता वाले होते हैं । इसीलिए इन्हें 'मृदु' अम्ल कहते हैं । यदि बढ़ती हुई विद्युत ऋणता के आधार पर दाता परमाणुओं को क्रमबद्ध करें, तो निम्न क्रम प्राप्त होता है -

$$As, P<C, Se, S, I<Br, N, Cl<O<F$$

इस क्रम में बाएँ हाथ के सदस्यों के साथ मृदु अम्ल अधिक स्थायी संकरों का निर्माण करते हैं, इसी प्रकार दायीं ओर वाले सदस्यों के साथ कठोर अम्ल अधिक स्थायी संकर बनाते हैं । उदाहरणार्थ, (La^{3+}) सिर्फ N,O एवं F या कठोर क्षारकों के साथ अधिक स्थायी संकर बनाता है ।

यदि सिर्फ एक तन्त्र में अम्ल क्षारकों के संकरों के स्थायित्व को देखा जाए तो अम्ल क्षारक के बारे में एक साधारण सिद्धान्त बनता है, जो बताता है कि -कठोर अम्ल, मृदु क्षारकों की अपेक्षा कठोर क्षारकों के साथ संयुक्त होते हैं तथा मृदु अम्ल, कठोर क्षारकों की अपेक्षा मृदु क्षारकों के साथ संयुक्त होना अधिक पसन्द करते हैं । यही नियम "कठोर-मृदु अम्ल तथा क्षारक सिद्धान्त" (Principle of hard and soft acids and bases) कहलाता है जो कि वास्तव में अपने आप में बहुत विस्तृत है ।

1.3 पीयरसन की HSAB अवधारणा:
(Pearson's HSAB Concept)

पीयरसन ने सन् 1963 में कठोर, मृदु अम्ल व क्षार की अवधारणा दी । पीयरसन ने ही यह वर्गीकरण दिया कि वर्ग (अ) के समस्त सदस्यों को कठोर तथा वर्ग (ब) के समस्त सदस्यों को मृदु कहा जाये । अत: वर्ग (अ) के समस्त धातु आयन कठोर अम्ल तथा वर्ग (अ) के समस्त लिगैण्ड कठोर क्षार हैं, जबकि वर्ग (ब) के समस्त धातु आयन मृदु अम्ल एवं वर्ग (ब) के सभी लिगैण्ड मृदु क्षार कहलाते हैं ।

एक सामान्य अम्ल-क्षार अभिक्रिया को निम्न प्रकार से दर्शाया जा सकता है:

A^+	+	:B	$\rightarrow$	A: B
लीविस अम्ल (इलेक्ट्रान ग्राही)		लीविस क्षार (इलेक्ट्रान दाता)		संकुल

AB के मध्य का बंध आयनिक, ध्रुवीय अथवा अध्रुवीय हो सकता है । वास्तव में बन्ध की प्रवृत्ति क्या है, विस्तृत क्षेत्र में यह संकुल AB के निर्माण स्थिरांक द्वारा ज्ञात किया जा सकता है । पीयरसन ने 1963 में इसकी व्याख्या करने के लिए ही कठोर एवं मृदु अम्ल एवं क्षार (hard and soft acids and bases) HSAB की अवधारणा दी । जैसा कि पिछले भाग में बताया गया है, इनके अनुसार, "मृदु क्षार वे हैं जिनके दाता परमाणु आसानी से ध्रुवित हो सकते हैं और जिनकी विद्युत ऋणात्मकता कम है ।" ये दोनों बातें एकदम तुल्य नहीं है और एक-दूसरे पर निर्भर करती हैं । वस्तुत: ये इस बात का निर्धारण करती हैं कि दाता परमाणु के नाभिक से उसके बाह्य इलेक्ट्रॉन कितनी आसानी से विकृत होकर दूर जा सकते हैं । मृदु अम्लों के एकदम विपरीत गुण कठोर अम्लों में होते हैं अर्थात् उनके दाता परमाणु अपने बाह्य इलेक्ट्रॉन को कितना रोक पाते हैं । अत: कठोर अम्लों को निम्न प्रकार से परिभाषित किया गया - 'कठोर अम्लों के दाता परमाणुओं की ध्रुवणता कम होती है जबकि उनकी विद्युत ऋणात्मकता अधिक होती है । सारणियों 1.1 एवं 1 .3 में क्रमश: कुछ प्रारूपिक क्षारकों एवं अम्लों को कठोर, सीमा रेखा (मध्यम) एवं मृदु रूपों में वर्गीकृत करके बताया गया है ।

मृदु अम्ल ऐसे क्षारकों के साथ स्थायी संकुल बनाते हैं जो उच्च ध्रुवणता वाले और अच्छे अपचायक हैं, और यह कतई आवश्यक नहीं कि वे प्रोटॉनों के प्रति अच्छे क्षारक हों । जबकि कठोर अम्ल सामान्यतया ऐसे क्षारकों के साथ स्थायी संकुल बनाते हैं जो प्रोटॉनों के साथ भी भली-भांति बन्धन बना सकते हों । अब यदि इस कठोरता एवं मृदुता वाली अवधारणा को संकुल A : B के स्थायित्व पर लागू करते हैं तो - संकुल A : B अत्यन्त स्थायी होगा, यदि अम्ल A व क्षारक B या तो दोनों ही मृदु हों अथवा दोनों ही कठोर हों, अर्थात् -

A	+	: B	→	A: B
मृदु अम्ल		मृदु क्षारक		स्थायी संकुल

A	+	: B	→	A: B
कठोर अम्ल		कठोर क्षारक		स्थायी संकुल

उपर्युक्त के विपरीत यदि अम्ल A व क्षारक : B दोनों में से कोई भी एक मृदु हो और दूसरा कठोर, इस दशा में संकुल AB का स्थायित्व कम हो जायेगा, अर्थात् -

A	+	: B	→	A: B
कठोर अम्ल		मृदु क्षारक		अस्थायी संकुल

A	+	: B	→	A: B
मृदु अम्ल		कठोर क्षारक		अस्थायी संकुल

पीयरसन का यह सिद्धान्त एक अनुमान है जिसके आधार पर लीविस अम्ल एवं लीविस क्षारक से बने योगात्पाद (संकुल) के स्थायित्व के बारे में गुणात्मक पूर्वानुमान किया जा सकता है।

1.4 अम्ल-क्षारक सामर्थ्य एवं कठोरता व मृदुता (Acid - Base Strength and Hardness and Softness)

हम जानते हैं कि अम्लों की प्रबलता आवेश एवं परिभाषा पर निर्भर करती है । यदि किसी अम्ल के धनायन में वृद्धि होती है या उसके परिमाण में कमी होती है तो उस आयन की अम्लीय प्रबलता बढ़ जाती है जैसे कि एल्यूमिनियम ट्राइक्लोराइड ($AlCl_3$)की अपेक्षा एल्यूमिनियम आयन (Al^{3+}) अधिक अम्लीय होता है -

$$Al^{3+} > AlCl^{2+} > AlCl_2^{+} > AlCl_3$$

इसी प्रकार क्षारकों की प्रबलता भी आवेश एवं परिमाण पर निर्भर करती है । अर्थात् किसी भी क्षारक के ऋणायन में वृद्धि होने से या परिमाण में कमी होने से उसकी क्षारकीय प्रबलता में वृद्धि होती है जैसे: हाइड्रॉक्सिल आयन की अपेक्षा ऑक्साइड आयन प्रबल क्षारक है जबकि सिलीनियम आयन से हाइड्रॉक्सिल आयन प्रबल क्षारक हैं -

$$O^{2-} > OH^{-} > Se^{2-}$$

विलायक संकरण का प्रभाव भी अम्लों एवं क्षारकों की प्रबलताओं पर अधिक पड़ता है, जैसे कि जलयोजित एल्यूमिनियम आयन से एल्यूमिनियम आयन प्रबल अम्ल है, जैसा कि यहाँ दर्शाया गया है -

$$Al^{3+} > Al\left(H_2O\right)_5^{3+} > Al\left(H_2O\right)_4 Cl^{2+} > Al\left(H_2O\right)_3 Cl_2^{+}$$

इसी प्रकार जलीय विलयन में हाइड्रॉक्सिल आयनों से मिथाइल (CH_3^-) आयन अधिक प्रबल क्षारक है, जबकि गैसीय प्रावस्था में दोनों की क्षारकीय-प्रबलता समान है । इसका कारण यह है कि हाइड्रॉक्सिल आयन का विलायक संकरण (solvation) जल के साथ होता है जिसके कारण उसकी प्रबलता कम हो जाती है ।

इसी प्रकार किसी भी अन्त एवं क्षारक की नैज प्रबलता (Intrinsic strength) का अनुमान लगाकर किसी भी आयन या अणु की कठोरता या मृदुता ज़ात की जा सकती है । जैसा कि सारणी 1.1 में बताया गया है कि दाता-परमाणु का आचरण (विद्युत ऋणता ध्रुवणीयता आदि) किस प्रकार है । इसी तरह अम्लों या क्षारकों की कठोरता ज्ञात हो जाने पर सम्बन्धित श्रेणियों को कम देना सरल हो जाता है जैसे कि आवर्त सारणी के क्षैतिज पीरियड में क्षारकों को कठोरता के आधार पर निम्न क्रम दिया जा सकता है -

$$CH_3^- > NH_2^- > OH^- > F^-$$

इसी तरह किसी समूह के अम्लों को मृदुता के आधार पर निम्न प्रकार प्रदर्शित किया जा सकता है

$$SbR_3 > AsR_3 > PR_3 > NR_3$$

ऑक्सीकरण क्रमांक (oxidation number) का भी कठोरता पर प्रभाव पड़ता है, जैसे - SO_3^{2-} आयन में सल्फर, S^{2-} की अपेक्षा अधिक कठोर है ।

जल (H_2O), हाइड्रॉक्सिल (OH^-) एवं आक्साइड आयन (O^{2-}) प्रबल कठोर क्षारक है किन्तु इनकी कठोरता में अधिक अन्तर नहीं है । अगर इनकी ध्रुवणीयता (अर्थात् मृदुता) को वर्धमान क्रम में रखा जाए तो निम्न क्रम. प्राप्त होता है -

$$H_2O < OH^- < O^{2-}$$

जबकि अनेक ऐसे यौगिक हैं जिनमें दाता परमाणु ऑक्सीजन की कठोरता का अनुमान करना कठिन है, जैसे कि - $CHCH_3COOH$, SO_4^{2-}, PO_4^{3-} आदि ।

लीविस-अम्लों की मृदुता ज्ञात करने के लिए उनके निम्न गुणों को जानना आवश्यक है -

(i) परिमाण	(ii) ऑक्सीकरण अवस्था
(iii) इलेक्ट्रॉनिक संरचना, एवं	(iv) दूसरे समूहों का संलग्न होना आदि ।

अम्ल क्षारक संकरों में धातु और अधातु दोनों ही ग्राही परमाणु हो सकते हैं किन्तु परिवर्तनशील संयोजन वाले तत्वों की कठोरता ऑक्सीकरण क्रमांक में वृद्धि होने से बढ़ती है, जैसे $[Ni(CO)_4]$में Ni का ऑक्सीकरण क्रमांक शून्य (०) है । अत: यह मृदु है, जबकि Ni (II) मध्यम तथा Ni (IV) कठोर वर्ग में आते हैं । इसी प्रकार सल्फेनिल समूह (RS^+) में सल्फर मृदु अम्ल है, जबकि सल्फोनिल समूह (RSO_2^+) में सल्फर कठोर अम्ल है ।

पी-ब्लॉक (p-Block) एवं संक्रमण श्रेणी (transition series) में कुछ अपवाद मिलते हैं; जैसे Tℓ (I) की अपेक्षा ℓ (III) मृदु अम्ल है । इसी तरह Hg (I) की अपेक्षा Hg (II) मृदु अम्ल है तथा Pb(II) से Pb (IV) अधिक अम्लीय-मृदुता प्रदर्शित करता है । इन समस्त उदाहरणों में 5s या 6s वाले अक्रिय इलेक्ट्रॉन युग्म उपस्थित हैं, इसीलिए यह सोचा जा सकता है कि बाहरी इलेक्ट्रॉनों पर परिरक्षण प्रभाव (shielding effect) के कारण मृदुता कम हो जाती है । धातु आयनों में d इलेक्ट्रॉन बहुत महत्त्वपूर्ण हैं क्योंकि संक्रमण श्रेणी में आयनीकरण-प्रभाव, परमाणु क्रमांक (atomic number) के साथ-साथ बढ़ता जाता है, इसका

कारण यह है कि केन्द्रक आवेश बढ़ता है । अर्थात् तत्वों की विद्युत-ऋणता बढ़ती जाती है । इसीलिए Ca से Zn तक परमाणु क्रमांक के साथ-साथ तत्वों की कठोरता बढ़ती जाती है। किसी भी अम्ल अथवा क्षारक की कठोरता अथवा मृदुता का निर्धारण का आधार प्रत्यक्षत: उसकी प्रायिकता कठोर क्रियाकारक से किया करने की है या मृदु क्रियाकारक से क्रिया करने की, को माना जा सकता है । उदाहरणार्थ एक क्षारक B कठोर या मृदु है यह निम्न अभिक्रिया के साम्य स्थिरांक K के मान पर निर्भर करेगा:

	$BH^+ + CH_3Hg^+ \rightleftharpoons CH_3HgB^+ + H^+$	____ (1.1)
इस साम्य का	$K = K_s = \frac{[CH_3HgB^+]}{[CH_3Hg^+][B]}$	____ (1.2)
	$BH^+ \rightleftharpoons B + H^+$	
इस साम्य का	Ks= $\frac{[B][H^+]}{[BH^+]}$	_______(1.3)
	$CH_3Hg^+ + B \rightleftharpoons CH_3HgB^+$	
इस साम्य के लिए	$K_s = \frac{[CH_3HgB^+]}{[CH_3Hg^+][B]}$	_______(1.4)
समीकरण (1.2)(1.3) एवं (1.4) से -		
	$K = k_a x k_s$	_______(1.5)

अत: (1) यदि K का मान इकाई से कम है तो B को कठोर क्षारक कहा जाएगा, और यदि प्र का मान इकाई से अधिक है तो B को मृदु क्षारक कहा जाता है ।

(2) समीकरण (1.4) में K_s का मान $[CH_3Hg^+]$ एवं [B] से $[CH_3HgB^+]$ के निर्माण स्थिरांक को दर्शाता है । जबकि समीकरण (1.3) में K_a का मान संयुग्मी अम्ल BH^+ के वियोजन स्थिरांक को दर्शाता है । K_a तथा K_S के मानों से भी यह निर्धारित किया जा सकता है कि B एक कठोर क्षारक होगा अथवा मृदु क्षारक ।

यदि pK_a का मान $logK_s$ से अधिक है तो B को कठोर क्षारक कहा जाएगा और यदि pK_a का मान $logK_s$ से कम । है तो B को मृदु क्षारक कहा जाएगा ।

(3) समीकरण (1.2) से यह निष्कर्ष निकाला जा सकता है कि यदि B एक कठोर क्षारक होगा तो अभिक्रिया (1.1) बाएं हाथ की ओर चलेगी और यदि B एक मृदु क्षारक होगा तो अभिक्रिया (1.1) दाहिनी ओर चलेगी ।

प्रश्न उठता है कि अम्लों व क्षारों की कठोरता एवं मृदुता का इनकी अम्ल या क्षारक सामर्थ्य से क्या सम्बन्ध है? कुछ भी नहीं । क्योंकि ये दोनों बिल्कुल भिन्न-भिन्न बातें हैं । कठोरता एवं मृदुता केवल कठोर-कठोर एवं मृदु-मृदु अन्तर्क्रिया को दर्शाते हैं । उदाहरणार्थ, F- एवं OH- दोनों ही कठोर क्षारक हैं, परन्तु दोनों की क्षारीय

सामर्थ्य में बहुत अन्तर है । OH- आयन (pK_a=15.7) F- आयन pK_a = 2.85) की तुलना में 10^{13} गुना अधिक क्षारीय है ।

ऐसे उदाहरण भी हैं जिनमें एक प्रबल क्षारक या अम्ल किसी दुर्बल अम्ल या दुर्बल क्षारक को प्रतिस्थापित करता है । यद्यपि यह HSAB अन्तर्क्रिया के सिद्धान्त का उल्लंघन होगा । उदाहरणार्थ, SO_3^{2-} (एक प्रबल मृदु क्षारक), F- (एक दुर्बल कठोर क्षारक) को कठोर अम्ल प्रोटीन से प्रतिस्थापित कर देता है-

$$SO_3^{2-} + HF \rightleftharpoons HSO_3^- + F^-, K_{eq} = 10^4$$

SO_3^{2-} की क्षारकीय सामर्थ्य F- से कहीं अधिक है । इसी प्रकार अत्यन्त प्रबल कठोर क्षारक OH- आयन दुर्बल मृदु क्षारक SO_3^{2-} को मृदु मेथिल मरक्यूरिक (II) धनायन में से प्रतिस्थापित कर देते हैं.

$$OH^- + CH_3HgSO_3^- \rightleftharpoons CH_3HgOH + SO_3^{2-}, K_{eq} = 10$$

OH^- की क्षारकीय सामर्थ्य SO_3^{2-} से कहीं अधिक है । उपर्युक्त प्रतिस्थापन अभिक्रियाऐं HSAB सिद्धान्त के विपरीत सम्पन्न होती हैं, लेकिन सामर्थ्य और कठोरता दोनों का ध्यान रखा जाए तो HSAB सिद्धान्त का सफलतापूर्वक पालन होता है ।

उदाहरणार्थ, निम्न अभिक्रियाओं को देखते है :

$$CH_3HgF + HSO_3^- \rightleftharpoons CH_3HgSO_3^{2-} + HF, K_{eq} = 10^3$$

मृदु-कठोर   कठोर-मृदु   मृदु - मृदु   कठोर-कठोर

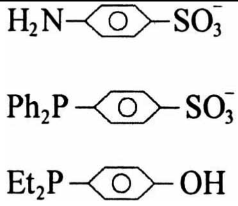
$$CH_3HgOH + HSO_3^- \rightleftharpoons CH_3HgSO_3^{2-} + HOH, K_{eq} > 10^7$$

मृदु-कठोर   कठोर-मृदु   मृदु -मृदु   कठोर-कठोर

इन अभिक्रियाओं में क्षारकीय प्रबलता के साथ-साथ कठोर-कठोर व मृदु-मृदु सिद्धान्त का भी पालन होता है । निम्न सारणी 1.4 में प्रोटीन (H^+) एवं मेथिल मरक्यूरिक धनायन (CH_3H^+) दोनों के प्रति विभिन्न क्षारकों की सामर्थ्य दी जा रही है।

सारणी 1.4 प्रोटॉन व मेथिल मरक्यूरिक धनायनों के प्रति क्षारक सामर्थ्य

क्षारक	बन्धी परमाणु	$Pk_s(CH_3Hg^+)^*$	$Pk_h(H^+)^{**}$
F^-	F	1.50	2.85
Cl^-	Cl	5.25	-7.0
Br^-	Br	6.62	-9.0
I^-	I	8.60	-9.5
OH^-	O	9.37	15.7
HPO_4^{2-}	O	5.03	6.79
S^{2-}	S	21.20	14.2
$HOC_2H_4S^-$	S	16.12	9.52
SCN^-	S	6.05	~4
SO_3^{-2}	S	8.11	6.79

NH_3	S	10.90	ऋणात्मक
	N	7.60	9.42
	N	2.60	3.06
	P	9.15	~0
	P	14.6	8.1
PEt_3	P	15.0	8.8
CN^-	C	14.1	9.14

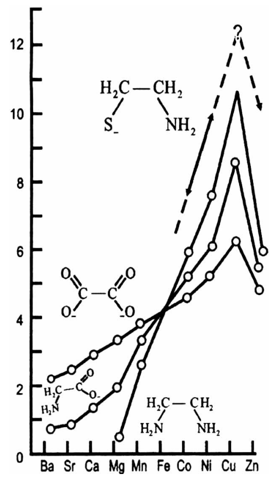
*Pk_s = $Log[CH_3HgB]/[CH_3Hg^+][B]$

**Pk_h = $Log[HB]/[H^+][B]$

सल्फाइड (S^{2-}) एवं ट्राइएथिल फॉस्फीन (Et_3P) जैसे क्षारक प्रबल तो मेथिल मरक्यूरिक आयन एवं प्रोटीन दोनों के लिए हैं परन्तु इनकी प्रबलता प्रोटीन की तुलना में मेथिल मरक्यूरिक आयन के लिए कहीं अधिक है । अत: ये मृदु क्षारक की श्रेणी में आते हैं । OH- आयन यों तो दोनों के प्रति प्रबल है, लेकिन मेथिल मरक्यूरिक आयन की तुलना में प्रोटीन के प्रति कहीं अधिक प्रबल है । अत: ये कठोर क्षारक की श्रेणी में माने जाते हैं ।

इसी प्रकार F- आयन यद्यपि दोनों अश्वों के प्रति दुर्बल क्षारक हैं लेकिन प्रोटीन के प्रति कुछ अधिक प्रबल है । अत: यह एक कठोर क्षारक है ।

निहित अम्लता का गुण और कठोर-मृदु कारक इन दोनों के संयुक्त प्रभाव को इरविंग-विलियम श्रेणी एवं कुछ नाइट्रोजन, ऑक्सीजन, सल्फर कीलेटों के स्थायित्व द्वारा आसानी से समझा जा सकता है । जैसा कि निम्न चित्र 1.1 में दर्शाया गया है ।



चित्र 1.1 : इरविंग-विलियम्स प्रभाव : सबका स्थायित्व Bu-Cu तक बढ़ता है जबकि Zn के साथ घटता है ।

श्रेणी में Br^{2+} से Cu^{2+} तक के कीलेटों का स्थायित्व बढ़ता जाता है, यह धातुओं के निहित बढ़ते हुए अम्लता के गुण का माप है, यह प्रमुखता इनके आकार पर निर्भर करती है। Br^{2+} से Cu^{2+} तक के आयनों का आकार घटते हुए क्रम में है। इसके साथ ही कठोरता व मृदुता का कारक कार्य कर रहा है। श्रेणी में बाद में आने वाले धातु आयनों में d इलेक्ट्रॉनों की संख्या बढ़ने के साथ मृदुता का गुण बढ़ता जाता है और लिगैण्डों के प्रति उनका आकर्षण S>N>S क्रम में घटता जाता है। इसी प्रकार श्रेणी के (अ) वर्ग के कठोर क्षारीय मृदा धातु और कम दे इलेक्ट्रॉनों वाले प्रारम्भिक संक्रमण धातु आयनों में कठोरता का गुण बढ़ने के साथ लिगैण्डों के प्रति आकर्षण O>N>S के क्रम में घटता जाता है।

अम्लों जैसे ROS^{+} (एस्टर तथा ऐसिल (acyl) हैलाइड में उपस्थित कार्बोनिल आयन); $PRO_3^{+}, PORPO_2^{+}$ [चतुष्फलकीय (Tetrahedral) फास्फोरस], $PRO_2^{+}, POSO_2^{+}$ [चतुष्फलकीय सल्फर], I(V),CI (VII) [चतुष्फलकीय] हैलाइड) SiI^{4+}' को उनके प्राप्त गतिज आकड़ों के आधार पर वर्ग (अ) में रखा गया है। इन समस्त अम्लों की अभिक्रिया प्रबल क्षारकों के साथ तीव्रता से होती है। SO_3, तथा उसी के सदृश सल्फेट एवं सल्फोनेट एस्टरों के लिए प्राप्त ऊष्मीय आकड़े (Thermal) वर्ग के (अ) गुणों की पुष्टि करते हैं। मिश्रित विलायकों में सल्फर ट्राइऑक्साइड (SO_3) की अभिक्रिया ऊष्मा (heat of reaction) को निम्न प्रकार प्रदर्शित करते हैं :

$$SO_3 + HF \rightarrow HSO_3F; \Delta H = \; = -20.9 \text{ कि.कै.}$$
$$SO_3 + HCI \rightarrow HSO_3CI; \Delta H = -6.0 \text{ कि.कै.}$$
$$SO_3 + HBr \rightarrow \text{कोई किया नहीं ।}$$

यदि हाइड्रोजन बन्ध अभिक्रिया (hydrogen-bond reaction) को अम्ल-क्षारक अभिक्रिया माना जाए तो उन्हें सामान्य-अभिक्रिया द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है -

$$Y + HX \rightarrow Y \text{ ---------- } H - X$$

इस परिस्थिति में समस्त HX अम्ल (अ) वर्ग के व्यवहार को प्रदर्शित करते हैं। उपर्युक्त परस्पर-अभिक्रिया उस समय अधिक प्रबल होगी जब Y के स्थान पर (F-) फ्लोरीन रहता है, किन्तु Y के स्थान पर I,O,N, S, या P के रहने पर अभिक्रिया की प्रबलता कम हो जाती है।

पियरसन द्वारा प्रतिपादित कठोर-मृदु अम्ल-क्षारक सिद्धान्त की सहायता से यह ज्ञात करना अत्यन्त सरल हो गया कि कौन-कौन से पदार्थ स्थायी होंगे एवं उनकी अम्लीयता या क्षारकीयता किस प्रकार की होगी।

1.5 सारांश (Summary)

1. अम्लों एवं क्षारकों को 'कठोर तथा मृदु' श्रेणियों में विभक्त करने से पूर्व लीविस की अम्ल व क्षारक की परिभाषा को समझना बेहद आवश्यक है ।
2. लीविस अवधारणा के अनुसार कोई भी परमाणु, अणु या आयन क्षारक हो सकता है जिसके पास एक इलेक्ट्रॉन युग्म संयोजन के लिए हो ।
3. इसी प्रकार एक इलेक्ट्रॉन युग्म को ग्रहण करने की क्षमता रखने वाले परमाणु, अणु या आयन अम्ल कहलाते हैं ।
4. संकुलन अभिक्रियाओं में बन्धन की प्रायिकता के आधार पर आरलैण्ड (Arland)] चैट्ट (Chatt) एवं डेविस (Davis) ने 1958 में धातु आयनों को वर्ग (अ) एवं वर्ग (ब) में वर्गीकृत किया ।
5. वर्ग (अ) धातु आयन में क्षारकीय धातु आयन, क्षारकीय मृदा धातु आयन, उच्च ऑक्सीकरण अवस्था में हल्के संक्रमण धातु आयन सम्मिलित हैं ।
6. गुणात्मक रूप से वर्ग (अ) धातु आयन-कम घनत्व वाले हल्के तत्व; छोटे आकार के, उच्च ध्रुवण क्षमता, उच्च ऑक्सीकरण अवस्था वाले तथा जिनके बाह्यतम इलेक्ट्रॉन या कक्षक आसानी से विकृत नहीं होते हैं ।
7. वर्ग (ब) धातु आयन में भारी संक्रमण धातु आयन, जिनकी ऑक्सीकरण अवस्था कम होती है ।
8. वर्ग (ब) धातु आयन अभिलक्षणात्मक गुणों के आधार पर-उच्च घनत्व वाले भारी तत्व, बड़े आकार के, उच्च ध्रुवित होने की शक्ति वाले अर्थात् इनके बाह्यतम इलेक्ट्रॉन अथवा कक्षक आसानी से विकृत हो जाते हैं ।
9. वर्ग (अ) एवं वर्ग (ब) के प्रति विभिन्न लिगैण्डों के व्यवहार को देखते हुए आरलैण्ड, चैट्ट एवं डेविस ने लिगैण्डों को भी दो वर्गों (अ एवं ब) में विभक्त किया ।
10. वर्ग (अ) के धातु आयनों में वर्ग (अ) के लिगैण्डों के साथ संकुलन की प्रवृत्ति पाई जाती है । इसी तरह वर्ग (ब) के धातु आयन वर्ग (ब) के लिगैण्डों के साथ संकुलन प्रवृति रखते हैं ।
11. 1963 में पीयरसन ने कठोर, मृदु, अम्ल व क्षारक की अवधारणा दी ।
12. पीयरसन के अनुसार - "वर्ग (अ) के समस्त सदस्यों को कठोर तथा वर्ग (ब) के समस्त सदस्यों को मृदु नाम दिया । अर्थात् (अ) वर्ग के धातु आयन एवं लिगैण्ड क्रमशः कठोर अम्ल एवं कठोर क्षारक हैं । जबकि वर्ग (ब) के धातु आयन एवं लिगैण्ड क्रमशः मृदु अम्ल एवं मृदु क्षारक हैं ।"
13. इस HSAB सिद्धान्त के अनुसार - मृदु क्षारकों के दाता परमाणु आसानी से ध्रुवित हो सकते हैं । साथ ही इनकी विद्युत-ऋणात्मकता कम होती है । दूसरी ओर कठोर अम्लों के दाता परमाणुओं में ध्रुवणता कम होती है तथा उनकी विद्युत-ऋणात्मकता अधिक होती है ।

14. किसी अम्ल अथवा क्षारक को मृदु अथवा कठोर मानने का आधार इस बात पर निर्भर करता है कि प्रत्यक्षत: उसकी प्रायिकता कठोर क्रियाकारक से क्रिया करने की है या मृदु क्रियाकारक से क्रिया करने की ।

15. कठोरता एवं मृदुता केवल कठोर-कठोर तथा मृदु-मृदु अन्तर्क्रिया को प्रदर्शित करते हैं ।

1.6 शब्दावली (Glossary)

1. **HSAB -** कठोर-मृदु अम्ल-क्षारक
2. **विद्युत ऋणता** (electronegativity) - किसी अणु में परमाणु की बन्ध इलेक्ट्रोनों को अपनी ओर आकर्षित करने की क्षमता ।

1.7 संदर्भ ग्रन्थ (Reference Book)

1. **इनऑर्गेनिक कैमिस्ट्री**- प्रिंसिपल्स ऑफ स्ट्रक्चर एण्ड रिएक्टीविटी (फोर्थ एडिशन), जेम्स इ. हुही हारपर इन्टरनेशनल एस.आई. एडिशन (लन्दन)
2. **अम्ल एवं क्षारक** - डॉ. आरसी. मेहरोत्रा एवं डी. एके. मिश्रा, राजस्थान हिन्दी गन्थ अकादमी,

जयपुर ।

1.8 अभ्यासार्थ प्रश्न (Exercise Questions)

1. अम्ल व क्षारकों की लीविस अवधारणा बताएं ।
2. धातु आयनों का वर्ग (अ) एवं (ब) में वर्गीकरण से आप क्या समझते हैं?
3. Cu^{+}, Ag^{+}, Fe^{3+} ,CO^{3+} को वर्ग (अ) तथा वर्ग (व) में वर्गीकृत करें । साथ ही अपने उत्तर की व्याख्या कीजिए।
4. पीयरसन के HSAB सिद्धान्त को उदाहरणों सहित समझाएं ।
5. $H^{-}, OH^{-}, R^{-}, Br^{-} CN^{-}, NO_3^{-}$ में से कठोर, मृदु एवं सीमारेखा (मध्यवर्गी) क्षारकों को छांटिए ।
6. अम्लों एवं क्षारकों की कठोरता एवं मृदुता से तात्पर्य है?
7. किसी संकुल का स्थायित्व अम्ल क्षारक की कठोरता या मृदुता से किस प्रकार प्रभावित होता है? व्याख्या कीजिए।

इकाई -2

कठोर एवं मृदु अम्ल तथा क्षारक - II
(Hard and Soft Acids and Bases-II)

इकाई की रूपरेखा-

2.0 उद्देश्य
2.1 प्रस्तावना
2.2 सहजीवन
2.3 कठोरता और मृदुता के सैद्धान्तिक आधार
2.4 विद्युत-ऋणात्मकता एवं कठोरता तथा मृदुता
2.5 HSAB सिद्धान्त के अनुप्रयोग एवं सीमाएँ
2.6 सारांश
2.7 शब्दावली
2.8 संदर्भ ग्रंथ
2.9 अभ्यासार्थ प्रश्न

2.0 उद्देश्य (Objectives)

इस इकाई के अध्ययन के पश्चात आप अम्लों एवं क्षारकों की कठोरता एवं मृदुता से सम्बन्धित निम्न जानकारियाँ प्राप्त कर सकेंगे -

(i) किसी परमाणु के जुड़े हुए प्रतिस्थापी परमाणुओं की प्रकृति बदलने पर उस परमाणु की कठोर या मृदु प्रकृति को बदल सकते हैं - अर्थात् सहजीवन ।

(ii) अणुओं के कठोरता एवं मृदुता के व्यवहार के लिए प्रतिपादित सिद्धान्तों की व्याख्या।

(iii) अम्लों एवं क्षारकों की कठोरता या मृदुता की विद्युत-ऋणात्मकता से सम्बन्ध ।

(iv) सिद्धान्त के अनुप्रयोग एवं सीमाएँ ।

2.1 प्रस्तावना (Introduction)

अम्लों एवं क्षारकों की कठोरता या मृदुता को समझाने के लिए कई सिद्धान्त दिए गए । इस अध्याय में हम उन प्रमुख सिद्धान्तों के बारे में विस्तार से समझेंगे । साथ ही कठोरता एवं मृदुता को परमाणु की विद्युत-ऋणात्मकता के आधार पर व्याख्या करेंगे । HSAB एक ऐसा सिद्धान्त है जो कि प्रायोगिक तथ्यों पर आधारित है । अत: जो प्रायोगिक तथ्य इस सिद्धान्त से मेल नहीं खाते हैं, उन्हें किसी और सिद्धान्त के आधार पर समझाया जाना चाहिए ।

2.2 सहजीवन (Symbiosis)

सहजीवन यह बताता है कि अम्ल या क्षारक की कठोरता या मृदुता किसी परमाणु का निहित गुण नहीं है वरन् परिस्थितियाँ बदल कर उसकी प्रकृति को बदला जा सकता है । अर्थात किसी

परमाणु के साथ जुड़े हुए प्रतिस्थापी परमाणुओं की प्रकृति बदलकर उस परमाणु की कठोर या मृदु अम्लीया क्षारकीय प्रकृति को बदला जा सकता है । किसी परमाणु के साथ यदि मृदु ध्रुवित होने वाला प्रतिस्थापी जुड़ा हुआ हो तो उसकी प्रकृति मृदु हो जाएगी । इसके ठीक विपरीत यदि इलेक्ट्रॉन आकर्षित करने वाला प्रतिस्थापी जुड़ा हो तो, वह कठोर प्रकृति का हो जाएगा।

उदाहरणार्थ-बोरोन एक सीमा रेखा तत्व है । अब यदि इसके साथ तीन कठोर इलेक्ट्रॉन आकर्षित करने वाले प्रतिस्थापी के रूप में I परमाणुओं को जोड़ दिया जाए तो वह (BF_3) एक प्रारूपिक रूप से कठोर लीविस अम्ल हो जाएगा -

$$R_2S.BF_3 \quad + \quad R_2O \quad \rightarrow \quad R_2O.BF_3 \quad + \quad R_2S$$

मृदु - कठोर   कठोर - कठोर

इसके विपरीत, यदि सीमारेखा पर स्थित बोरोन परमाणु के साथ तीन मृदु धनविद्युती हाइड्रोजन परमाणुओं को जोड़

दिया जाए तो वह (BH_3) एक प्रारूपिक रूप से मृदु लीविस अम्ल हो जाएगा -

$$R_2O.BH_3 \quad + \quad R_2S \quad \rightarrow \quad R_2S.BH_3 \quad + \quad R_2O$$

कठोर - मृदु   मृदु - मृदु

इसी प्रकार कठोर BF_3 अणु दूसरे कठोर फ्लोराइड F^- के साथ प्रायिकता से जुड़ते हैं, जबकि मृदु BH_3 अणु दूसरे मृदु हाइड्राइड आयन H^- के साथ जुड़ने को प्रायिकता देते हैं :

$$BF_3 + F^- \quad \rightarrow \quad BF_4^-$$

$$B_2H_6 + 2H^- \quad \rightarrow \quad 2BH_4^-$$

इसी कारण निम्न अभिक्रिया दाहिनी ओर पूर्णता को प्राप्त करती है -

$$BF_3H^- \quad + \quad BH_3F^- \quad \rightarrow \quad BF_4^- \quad + \quad BH_4^-$$

कठोर-मृदु   मृदु-कठोर   कठोर-कठोर   मृदु-मृदु

इसके सम इलेक्ट्रॉनिक फ़्लोरीनीकृत मिथेन का व्यवहार भी इसी प्रकार का होता है -

$$CF_3H \quad + \quad CH_3F \quad \rightarrow \quad CF_4 \quad + \quad CH_4$$

कठोर-मृदु   मृदु-कठोर   कठोर-कठोर   मृदु-मृदु

तीन फ्लोरीन युक्त CF_3H की चौथे फ्लोरीन के साथ जुड़ने की प्रवृत्ति, इसी प्रकार तीन हाइड्रोजन युक्त CH_3F की चौथे हाइड्रोजन के साथ जुड़ने की प्रवृति को जॉर्गेन्सन (Jorgensen) ने 1964 में सहजीवन (Symbiosis) का नाम दिया । सहजीवन की अवधारणा से अकार्बनिक रसायन की ऐसी कई अभिक्रियाओं की व्याख्या की जा सकती है, जिनमें मिश्रित प्रतिस्थापी अणु सममित प्रतिस्थापन की दिशा में अभिक्रियाओं को सम्पन्न करते हैं और इससे कठोर-कठोर व मृदु-मृदु अभिक्रियाओं के सम्पन्न होने की भी पुष्टि होती है ।

2.3 कठोरता एवं मृदुता के सिद्धान्त (Theories of Hardness and Softness)

अणुओं के कठोरता एवं मृदुता के व्यवहार की व्याख्या करने के लिए कई सिद्धान्त प्रतिपादित किए गए । इनमें से कुछ प्रमुख सिद्धान्तों की व्याख्या यहाँ की जा रही है -

(i) **इलेक्ट्रॉनिक सिद्धान्त (Electronic Theory)** - इस सिद्धान्त के अनुसार कठोर-कठोर अन्तर्क्रिया में आयनिक बन्ध होता है जबकि मृदु-मृदु अन्तर्क्रिया में सहसंयोजक बन्ध बनता है । छोटे आकार एवं उच्च धनावेश वाले आयनों से यह अपेक्षा की जाती है कि वे (अ) वर्ग के कठोर क्षारकों के साथ आयनिक बन्धन को प्रायिकता देंगे, यदि कठोर-मृदु अन्तर्क्रिया होती है तो बने हुए उत्पाद अस्थायी होंगे ।

मिसोनो (Misono) व उनके सहयोगियों ने 1987 में कठोरता व मृदुता के सम्बन्ध को दर्शाने वाली एक समीकरण प्रस्तुत की, जिसके अनुसार -

$pK = -logK = aX + bY + c$ यहाँ K= धातु-लिगैण्ड संकुल के वियोजन के लिए साम्य स्थिरांक, X तथा Y = धातुओं के लिए पैरामीटर a तथा b = लिगैण्डों के लिए पैरामीटर, तथा c = एक स्थिरांक (जिसे लिगैण्ड के साथ प्रस्तुत किया जाता है ताकि समस्त मान एक समान पैमाने पर व्यवस्थित हो जाएं) ।

कठोर अम्लों के लिए Y के मान 2.8 से न्यून होते हैं; मृदु अम्लों के लिए Y= 3.2 से उच्च होते हैं; जबकि सीमारेखा वाले अम्लों के लिए Y के मान 2.8 तथा 3.2 के मध्य होते हैं । उदाहरणार्थ, कुछ धातु आयनों के लिए पृ के मान निम्न सारणी (2. 1) में दर्शाये गए हैं -

सारणी 2.1

धातु आयन	Y	प्रकृति
Li^{+}	0.36	कठोर अम्ल
Al^{3+}	0.70	
Mg^{2+}	0.80	
Na^{+}	0.93	
K^{+}	0.93	
Ca^{2+}	1.62	↑
Fe^{3+}	2.32	बढ़ती हुई कठोरता
Co^{3+}	2.56	
Cs^{+}	2.73	↑
Co^{2+}	2.96	सीमा रेखा
Sn^{2+}	3.17	↓
Tl^{2+}	3.20	
Cu^{2+}	3.45	बढ़ती हुई मृदुता

Pb^{2+}	3.58	
Tl^{+}	3.78	
Hg^{2+}	4.25	
Au^{+}	5.95	मृदु अम्ल

इसी प्रकार (b) के मान लिगैण्ड के पैरामीटर हैं और कठोरता से मृदुता की ओर बढ़ने पर इनके मानों में वृद्धि होती जाती है । कुछ प्रमुख लिगैण्डों के b पैरामीटर के मान सारणी 2.2 में दिए गए हैं -

सारणी 2.2

लिगैण्ड	B	प्रकृति
OH^{-}	0.40	कठोर क्षारक
NH_3	1.08	↓
Cl^{-}	2.49	घटती हुई कठोरता व
Br^{-}	5.50	बढ़ती हुई मृदुता
I^{-}	7.70	↓
$S_2O_3^{2-}$	12.40	मृदु क्षारक

अत: X को भी कठोरता का एक माप माना जा सकता है और इसके द्वारा निर्धारित क्रम विलियमसन के संकुलों के स्थायी
त्व स्थिरांक के अनुरूप ही होता है ।

Mn(II) <Fe(II)<Co(II)<Ni(II)<Cu(II)

(ii) **π-बन्धन सिद्धान्त (π-Bonding Theory)** - चैट (J.Chatt) द्वारा प्रतिपादित प्र-बन्ध सिद्धान्त को मृदु-मृदु संकुलों के मध्य के बन्धन की व्याख्या करने में लागू किया जा सकता है । इस सिद्धान्त के अनुसार मृदु अम्लों में ढीले बंधे हु एd-कक्षक इलेक्ट्रॉन होते हैं जो उपयुक्त लिगैण्डों के साथ π-बन्धन द्वारा संकुलन कर सकते हैं । इन लिगैण्डों में मूल परमाणु पर रिक्त d-कक्षक उपलब्ध होते हैं ।

उदाहरणार्थ - P, As, S, I आदि CO अपवाद के अतिरिक्त इन लिगैण्डों में रिक्त d-कक्षको की उपस्थिति π-बन्धन को मजबूत बनाने में मदद करती है ।

(ii) **पिटजर सिद्धान्त (Pitzer Theory)** -लण्डन एवं वाण्डरवाल बलों का यह सिद्धान्त इस बात की व्याख्या है कि अन्तर्क्रिया करने वाले मृदुमृदु समूहों के मध्य के बल अन्तर्क्रिया करने वाले समूहों की करता -

ध्रुवणता के गुणनफल पर निर्भर करते हैं। मृदु अम्लों तथा मृदु क्षारकों दोनों की घुवणताओं के मान उच्च होते है ।

2.4 विद्युत-ऋणात्मकता एवं कठोरता व मृदुता (Electro negativity and Hardness and Softness)

सामान्यत: उच्च विद्युत-ऋणात्मकता वाले आयन कठोर होते हैं तथा कम विद्युत-ऋणात्मकता वाले आयन मृदु होते हैं । स्मरण योग्य बात यह है कि इस संदर्भ में हम धात्विक आयनों की बात करते हैं, परमाणुओं की नहीं । उदाहरणार्थ, लीथियम परमाणु (Li) की विद्युत-ऋणात्मकता तो अत्यन्त कम है, परन्तु लीथियम धनायन (Li^+) की विद्युत-ऋणात्मकता काफी अधिक है, क्योंकि इसके द्वितीय आयनन विभव का मान अत्यन्त उच्च होता है । इसके विपरीत कम ऑक्सीकरण अवस्था में संक्रमण धातुओं (Cu^+, Ag^+ आदि) के आयनन विभव के मान काफी कम होते हैं । अत: इनकी विद्युत-ऋणात्मकता के मान भी काफी कम होते हैं । कठोरता एवं विद्युत- ऋणात्मकता के इस सम्बन्ध से यह व्याख्या भी की जा सकती है कि मेथिल (CH_3) समूह की तुलना में ट्राइफ्लोरोमिथाइल (CF_3) समूह पर्याप्त कठोर क्यों है और बोरोन ट्राइफ्लोराइड (BF_3) की कठोरता बोरेन BH_3, की तुलना में अधिक क्यों है ।

मुलीकन जैफ ने अपनी विद्युत-ऋणात्मकता की परिभाषा में a एवं b दो पैरामीटर का उपयोग किया, इनमें से पैरामीटर a, आयनन ऊर्जा व इलेक्ट्रॉन बन्धुता वक्र का प्रथम व्युत्पन्न है तथा ब द्वितीय व्युत्पन्न । इनमें से पद a मुलीकन की मूल विद्युत-ऋणात्मकता के समरूप है जबकि पद b परमाणु या समूह के आवेश सामर्थ्य का व्युत्क्रम (b = 1/2) है । विद्युत-ऋणात्मकता एवं कठोरता का सम्बन्ध वस्तुत: इस पद b में निहित है । F के लिए B का मान काफी उच्च होते हैं, अत: यह न केवल ऋणायन के रूप में कठोर हैं बल्कि ट्राइफ़्लोरोमेथिल समूह को भी मेथिल की तुलना में कठोर बनाता है ।

हाल ही (1987) में पार (Parr)एवं पीयरसन (Pearson)ने धातु आयन एवं लिगैण्डों के कठोर एवं मृदु गुणों के लिए b पद का उपयोग किया और मुलीकन जैफ द्वारा a पद को दी गई संज्ञा परम विद्युत-ऋणात्मकता" (absolute electro negativity) की तर्ज पर इसका नाम “परम कठोरता” (absolute hardness) दिया और उसे निम्न प्रकार से परिभाषित किया-

$$n = \frac{(IP - EA)}{2}$$

कठोर-मृदु अम्ल-क्षार (HSAB) अन्तर्क्रिया की व्याख्या करने के लिए इन्होंने परम-कठोरता के उपयोग के पक्ष में प्रबल तर्क प्रस्तुत किए ।

कूपमैन (Koopman’s) प्रमेय के अनुसार किसी बन्द कोश स्पीशीज के लिए उच्चतम भरे हुए अणु कक्षक(Highest Occupied Molecular Orbital) HOMO ऊर्जा स्तर आयनन ऊर्जा को दर्शाता है, जबकि न्यूनतम रिक्त अणु कक्षक (Lowest Unoccupied Molecular Orbitals) (LUMO) का ऊर्जा स्तर उसकी इलेक्ट्रॉन बंधुता को प्रदर्शित करता है । कठोर स्पीशीज के HOMO-LUMO के मध्य का ऊर्जा अन्तर अधिक होता है, जबकि मृदु स्पीशीज में HOMO-LUMO के मध्य ऊर्जा का अन्तर कम होता है । निम्नतर ऊर्जा

स्तर वाले ऐसे रिक्त कक्षक जो निरन्तर ऊर्जा अवस्था के साथ मिश्रित हो जाएं, मृदु परमाणुओं की ध्रुवणता की व्याख्या करते हैं । पॉलिट्जर (Politzer) ने परमाणवीय ध्रुवणता एवं b पैरामीटर के मध्य के सम्बन्ध को दर्शाया । इस प्रकार की परस्पर ध्रुवणता से इलेक्ट्रॉन अभ्र में विकृति आ जाती है जिससे प्रतिकर्षण कम हो जाता है । इसके अतिरिक्त इन स्पीशीज के साथ युग्मित σ-दान एवं π-पश्चय बन्धन में वृद्धि हो जाती है ।

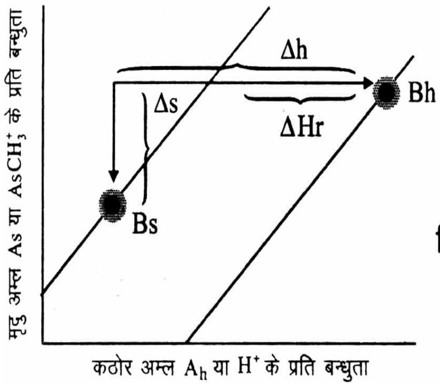
प्रबल बन्ध एवं समइलेक्ट्रॉनिक श्रेणी के सदस्य के अन्तर्गत Li; - F, Be -O-B -N तथा C -C आते हैं । इनमें सर्वाधिक प्रबल बन्ध Li - F है । इसका कारण इसमें निहित अनुनाद के साथ-साथ कठोर-कठोर अन्तर्क्रिया भी है ।

$$Li^{+}F^{-} \leftrightarrow Li - F$$

विद्युत-ऋणात्मकता एवं सरल बन्धन आधारित सरल गणनाओं से यह ज्ञात होता है कि इस बन्धन में 25% ऊर्जा सहसंयोजक बन्धन से, 50% आयनिक बन्धन से और शेष 25% ऊर्जा कम ऋणविद्युती लीथियम परमाणु से इलेक्ट्रॉन घनत्व के अधिक ऋणविद्युती फ्लोरीन परमाणु की ओर स्थानान्तरण से प्राप्त होती है और इसका मान लगभग पॉलिंग के आयनिक ऊर्जा के करीब है ।

HSAB सिद्धान्त को $E_A E_B - C_A C_B$ तन्त्र द्वारा 1960 में जोड़ा गया था । $E_A E_B$ क्रमशः अम्ल व क्षारक के लिए स्थिर वैद्युत (electrostatic) या आयनिक बन्धन का पैरामीटर है तथा $C_A C_B$ क्रमशः अम्ल व क्षारक के लिए सहसंयोजक (Covalent) बन्धन का पैरामीटर है ।

1975 में मैकडेनियल (McDaniel) एवं उनके साथियों ने HSAB पैरामीटर दर्शाने वाला मैकडेनियल आरेख" रेखांकित किया जिसमें कठोर अम्ल-क्षारक बंधुता को चित्रांकित किया गया । (चित्र 2.1) ।



चित्र 2.1 HSAB पैरामीटर दर्शाने वाला मैकडेनियल आरेख

उपरोक्त चित्र 2.1 में यदि H^+ जैसे कठोर अम्ल के प्रति बन्धुता को और CH_3^+ जैसे मृदु अम्ल के प्रति बन्धुता को आरेखित करके उन पर इकाई स्लोप (ढाल) की रेखाओं को खींचा जाए तो X अथवा Y निर्देशांकों की दूरियों को मापकर निम्न प्रकार की अभिक्रिया के एन्थैल्पी परिवर्तन ΔHr का परिकलन किया जा सकता है ।

$$A_h B_S + A_s B_h \rightarrow A_h B_h + A_S B_S$$

चित्र 2.1 में,

(i) $\triangle H =$ दोनों क्षारकों 88 व 88 की कठोर अम्ल Ah के प्रति बन्धुता का अन्तर ।

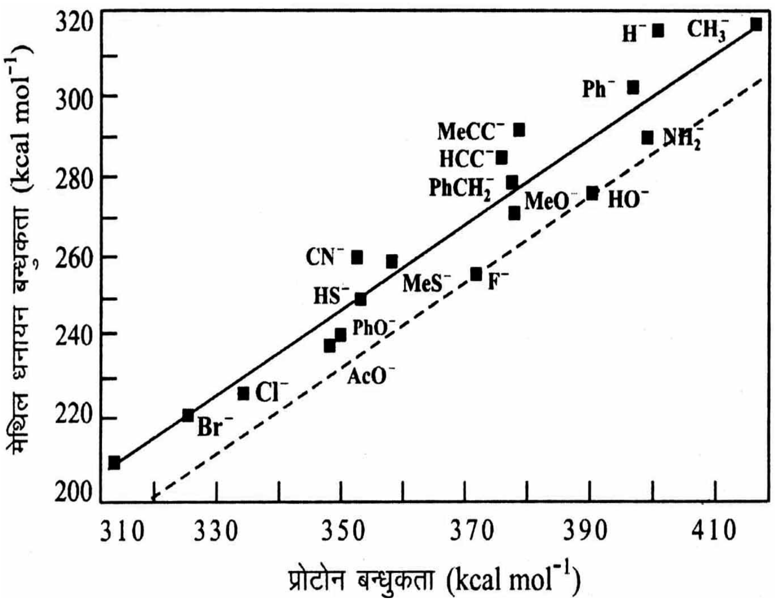
(ii) $\triangle s =$ दोनों क्षारकों की मृदु अम्ल As के प्रति बन्धुता का अन्तर ।

(iii) यदि दोनों क्षारकों Bs व Hh एक ही रेखा पर स्थित हो तो दोनों की कठोरता /मृदुता समान होती है ।

(iv) जिस क्षारक की रेखा ऊपर या दूसरे के बाई ओर हो तो वह दूसरे से मृदु होता है ।

(v) चूंकि इनकी सामर्थ्य अम्ल-क्षारक अन्तर्क्रिया के परिणाम से सम्बन्धित है, अत: किसी दिए गए क्षारक का बिन्दु मूल से जितना दूर होगा, वह उतना ही प्रबल होगा ।

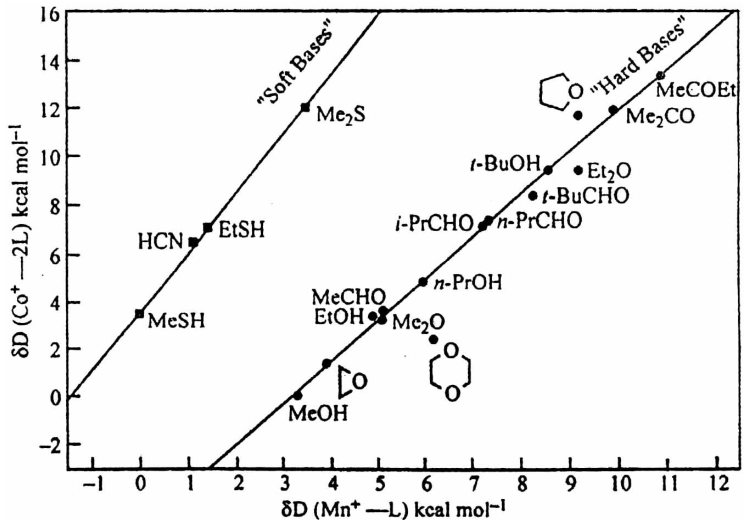
चित्र 2.2 में कुछ प्रारूपिक क्षारकों के प्रोटीन बखुता एवं CH_3^+ बन्धुता के मध्य के आरेख को दर्शाया गया है । मूल आकड़ों के मध्य की निष्कोण वक्र (smooth curve) को ठोस लाइन द्वारा दर्शाया गया है जिसमें समस्त बिन्दु इस वक्र के आस-पास हैं, जबकि द्वी हुई रेखा कठोर क्षारकों (F^- एवं OH^-) को जोड़कर तुलनात्मक अध्ययन के लिए खींची गई है । स्पष्ट रूप से चित्र दर्शाता है कि कठोर क्षारक द्वी हुई रेखा के अधिक निकट हैं जबकि मृदु क्षारक इस रेखा से थोड़ी दूरी पर स्थित है । जो क्षारक जितना अधिक मृदु है वह इस टूटी हुई रेखा से उतनी ही दूरी पर स्थित होगा



चित्र 2.2 : ऋणायनी क्षारकों की प्रोटीन बत्युकता एवं CH_3^+ बन्धुकता के मध्य का वक्र

1982 में स्टेले (Styley) एवं उसके साथियों ने संक्रमण धातुओं एवं विभिन्न लिगैण्डों के मध्य के वियोजन ऊर्जा का गैसीय प्रावस्था में अध्ययन किया । उन्होंने पाया कि $Co^+(d^8)$ की तुलना में $Cu^+(d^{10})$ अधिक मृदु है । जबकि भए $Mn^+(d^6)$ की तुलना में $Co^+(d^8)$ अधिक मृदु है । इन परिणामों को चित्र 2.3 में दर्शाया गया है । चित्र से स्पष्ट है कि ऑक्सीजन दाता लिगैण्ड या कठोर क्षारक लगभग एक रेखा में या उसके आस-पास स्थित हैं जबकि सल्फर दाता लिगैण्ड जैसे मृदु क्षारकों के आते ही वे Co^+ जैसे मृदु अम्ल के साथ

एक पृथक रेखा बना देते हैं, जिनकी वियोजन ऊर्जा का मान लगभग 30KJ अधिक है । इससे HSAB अन्तर्क्रिया का प्रत्यक्ष प्रमाण एवं परिमाण ज्ञात हो जाता है ।



चित्र 2.3 : Mn^+ एवं Co^+ के लिए विभिन्न लिगैण्डों के वियोजन ऊर्जाओं की तुलना

2.5 HSAB सिद्धान्त के अनुप्रयोग (Applications of HSAB Principle)

रसायन विज्ञान के कई क्षेत्रों की अभिक्रियाओं की व्याख्या HSAB सिद्धान्त द्वारा की जा सकती है । कुछ प्रमुख अनुप्रयोग निम्न प्रकार से है -

(i) सामान्य बन्ध नियमों के अनुसार सर्वाधिक ऋणविद्युती F- आयन एवं अत्यधिक धनविद्युती Cs^+ के मध्य का बन्ध अत्यन्त प्रबल होना चाहिए । साथ ही इसके निर्माण में ऊर्जा मुक्त (exothermic) होनी चाहिए । परन्तु वास्तविकता यह है कि निम्न अभिक्रिया एक उष्माक्षेपी अभिक्रिया है -

$$LiI + CsF \rightarrow LiF + CsI + 13.9KJ$$

इस अभिक्रिया में मृदु आयोडाइड आयन मृदु सीजियम आयन के साथ जुड़ने को प्राथमिकता देता है ।

(ii) HSAB सिद्धान्त के अनुसार विषमांगी उत्पेषण में मृदु धातु मृदु क्षारकों का अवशोषण करते हैं ।

(iii) HSAB सिद्धान्त कहता है कि कठोर विलेय पदार्थ कठोर विलायकों में विलयशील होते हैं । जबकि मृदु विलेय पदार्थों की विलेयता मृदु विलायकों में अधिक होती है ।

(iv) प्रकृति में पाये जाने वाले धातु भी इसी नियम की पालना करते हैं, अर्थात् धातु प्राकृतिक अवस्था में अधिक स्थायी रूप में HSAB सिद्धान्त के अनुसार पाए जाते हैं । जैसे कि - $Ca^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+}$ आदि कठोर अम्ल $Co_3^{2-} O^{2-}$ जैसे कठोर क्षारकों के साथ संयुक्त होकर प्रकृति में $CaCO_3 MgCO_3$, व Al_2O_3 रूप में मिलते हैं । दूसरी ओर

Cu^{+}, Ag^{+}, Hg^{2+} आदि मृदु धातु आयन S^{2-} जैसे मृदु क्षारक ऋणायनों के साथ संयुक्त होकर प्राकृतिक तौर से सल्फाइड अयस्क के रूप में मिलते $Ni^{2+}, Pb^{2+}, Cu^{2+}$ जैसे सीमारेखा (मध्यमवर्ती) आयन सल्फाइड व कार्बोनेट दोनों प्रकार के लवणों के रूप में प्राकृतिक तौर से पाये जाते हैं ।

(v) HSAB सिद्धान्तानुसार इस बात को भी सरलता से समझाया जा सकता है कि $[AgI_2]^-$ स्थायी आयन है जब $[AgF_2]^-$ का कोई अस्तित्व नहीं है । हम जानते हैं कि Ag^+ एक मृदु धनायन है अत: मृदु I^- ऋणायनों के साथ तो यह स्थायी संकुल बनाता है, परन्तु कठोर F^- आयनों के साथ इसका सकुलन नहीं होता ।इसी प्रकार, $[CoF_6]^{3-}$ कठोर अम्ल Co^{3+} कठोर क्षारक F^- का संकुल, -$[CoI_6]^{3-}$ कठोर अम्ल Co^{3+} व मृदु क्षारक I^- के संकुल की तुलना में अधिक स्थायी होता है । इसी प्रकार कैडमियम के दो संकुलों $[Cd(NH)_4]^{2+}$ एवं $[Cd(CN)_4]^{2-}$ के तुलनात्मक स्थायित्व को भी HSAB नियम के आधार पर सरलता से समझाया जा सकता है । इनमें $[Cd(CN)_4]^{2-}$ संकुल आयन अधिक स्थायी होता है, क्योंकि इसमें मृदु अम्ल Cd^+ आयन व मृदु क्षारक CN^- के मध्य बन्धन है जो कि प्रबल होगा । इसके विपरीत $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ में मृदु अप्ल Cd^{2+} व कठोर क्षारक लम्ल, में बन्धन है जो कम प्रबल होगा । अत: यह संकुल कम स्थायी होता है ।

(vi) HSAB सिद्धान्त की सहायता से हैलोजन अम्लों की आपेक्षिक अम्ल सामर्थ्य भी समझाई जा सकती है । हैलाइड आयनों की कठोरता का घटता हुआ क्रम निम्न प्रकार से होता है -

$$F > Cl > Br > I^-$$

अत: प्रोटीन H^+ एक कठोर अम्ल के साथ बन्धन की सामर्थ्य भी इसी क्रम में घटेगी, अर्थात् जलीय माध्यम में वियोजित होने की क्षमता इस क्रम में बढ़ेगी । अत: हैलोजन अस्तों की अप्ल सामर्थ्य का बढ़ता हुआ क्रम निम्न प्रकार से होगा

$$HF < HCI < HBr < HI$$

(vii) HSAB सिद्धान्त की सहायता से यह भी आसानी से समझाया जा सकता है कि पैलेडियम (Pd) व प्लैटिनम (Pt) जैसे धातु जो उत्प्रेरक का कार्य करते हैं वे CO, ओलीफिन फॉस्फोरस तथा आर्सेनिक लिगैण्डों से विषाक्त हो जाते हैं । इसका कारण यह है कि ये धातु मृदु हैं और CO, ओलीफिन फॉस्फोरस तथा आर्सेनिक आदि सब मृदु क्षारक हैं । अत: ये तुरन्त धातु की सतह पर तीव्रता से अवशोषित हो जाते हैं । जिससे उत्पेरक की सतह के समस्त सक्रिय बिन्दु ब्लॉक हो जाते हैं और उसकी उत्पेरकीय (Catalytic) क्षमता समाप्त हो जाती है ।

(viii) नाभिकस्तेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं के SN^1 एवं SN^2, क्रियाविधियों तथा अभिक्रियाओं के वेग को भी HSAB सिद्धान्त द्वारा समझाया जा सकता है ।

(ix) परिवर्ती संयोजकता वाले धातुओं की कठोरता उनकी ऑक्सीकरण अवस्था पर निर्भर करती है । अत: शून्य ऑक्सीकरण अवस्था में निकल ($[Ni(CO)_4]$ मृदु है, दो ऑक्सीकरण अवस्था Ni (II) सीमावर्ती है, जबकि चार ऑक्सीकरण अवस्था ला Ni(IV) कठोर है ।

(x) किसी अभिक्रिया की दिशा-निर्धारण को भी HSAB सिद्धान्त के आधार पर समझाया जा सकता है ।

उदाहरणार्थ-

$$H^{+}CH_3HgOH \quad \rightarrow \quad H_2O + CH_3Hg^{+}$$

उपर्युक्त अभिक्रिया अग्रिम दिशा में सम्पन्न होगी, क्योंकि इस दिशा में कठोर अम्ल H^+,कठोर क्षारक OH^- के साथ संयुक्ता हो रहा है ।

लेकिन निम्न अभिक्रिया-

$$H^{+} + CH_3HgSH \quad \rightarrow \quad H_2S + CH_3Hg^{+}$$

विपरीत दिशा में सम्पन्न होगी, क्योंकि विपरीत दिशा में मृदु अम्ल CH_3Hg^{+} (मेथिल मरक्यूरिक आयन), मृदु क्षारक SH के साथ संयुक्त हो रहा है ।

2.5.1 HSAB सिद्धान्त की सीमाएँ (Limitations of HSAB Principle)

रासायनिक अभिक्रियाओं एवं कई पदार्थो की प्रकृति की व्याख्या करने के उपरान्त भी इस सिद्धान्त की कई सीमाएँ हैं । इनमें से प्रमुख को निम्न प्रकार से बताया गया है -

(i) यह किसी भी मापन का कोई मात्रात्मक पैमाना उपलव्य नहीं करवाता है ।

(ii) किसी भी प्रक्रम को समझाने के लिए यौगिकों को अम्ल व क्षारक इकाइयों में बांटना आवश्यक होता है, यह तभी सम्मव है जब अभिक्रिया ज्ञात हो ।

(iii) इस सिद्धान्त के अनुसार किसी अप्ल या क्षारक की कठोरता या मृदुता उसकी सामर्थ्य पर निर्भर नहीं करती, लेकिन कहीं-कहीं यह निर्भर करती भी है ।

(iv) CH_3^{+} एक मृदु अम्ल है जबकि H^-एक मृदु क्षारक है, अत: -

$$CH_3^{+}(g) + H_2(g) \quad \rightarrow \quad CH_4(g) + H^{+}(g)$$

अभिक्रिया सम्पन्न होनी चाहिए, लेकिन वस्तुत: यह अभिक्रिया सम्पन्न नहीं होती ।

अत: हम उपरोक्त व्याख्याओं के आधार पर यह कह सकते हैं कि तेंध्रव्र चूंकि एक ऐसा सिद्धान्त है जो प्रायोगिक तथ्यों पर आधारित है । अत: जो प्रायोगिक तथ्य HSAB सिद्धान्त से मेल नहीं खाते, उन्हें किसी और सिद्धान्त के आधार पर समझाया जाना चाहिए ।

2.6 सारांश (Summary)

- सहजीवन के आधार पर अप्ल व क्षारक की कठोरता या मृदुता को परिस्थितियाँ बदल कर बदला जा सकता है । अर्थात् किसी परमाणु के साथ जुड़े हुए प्रतिस्थापी परमाणुओं

की प्रकृति बदलकर उस परमाणु की कठोरता अथवा मृदुता, अम्लीय या क्षारकीय, प्रकृति को बदल सकते हैं ।

- अणुओं की कठोरता एवं मृदुता की व्याख्या अनेक सिद्धान्तों द्वारा प्रतिपादित की गई हैं जिनमें प्रमुख हैं -
  इलेक्ट्रान सिद्धान्त; π-बन्धन सिद्धान्त व पिटजर सिद्धान्त ।
- अणुओं की कठोरता एवं मृदुता को विद्युत-ऋणात्मकता के आधार पर भी सरलता से समझा जा सकता है ।
- कई अभिक्रियाओं की व्याख्या को HSAB सिद्धान्त द्वारा सरलता से समझा जा सकता है ।HSAB के अनेकों अनुप्रयोग हैं जिन्हें इस अध्याय में विस्तार से समझाया गया है ।
- HSAB की कई सीमाएं भी हैं । इन्हें भी इस अध्याय में उद्धृत किया गया है ।

- पदार्थों के स्थायित्व को ज्ञात करने में पीयरसन का HSAB सिद्धान्त महत्चपूर्ण भूमिका रखता है । इसकी सहायता से पदार्थों के स्थायित्व के साथ उसकी अम्लीयता एवं क्षारकीयता भी ज्ञात कर पाना आसान हो गया है ।
- HSAB सिद्धान्त प्रायोगिक तथ्यों पर आधारित सिद्धान्त है ।

2.7 शब्दावली (Glossary)

1 **सहजीवन (Symbiosis)** - अम्ल व क्षारकों की कठोरता व मृदुता किसी परमाणु विशेष का निहित गुण नहीं है, वरन् परिस्थितियों को बदलकर उसकी प्रकृति को बदला जा सकता है ।

2 **HOMO** - उच्चतम भरे हुए अणु कक्षक

3 **LUMO** - निम्नतम रिक्त अणु कक्षक

2.8 संदर्भ ग्रंथ (Reference Books)

1. इनआर्गेनिक कैमिस्ट्री	– प्रिंसिपल्स ऑफ स्ट्रक्चर एण्ड रिएक्टीविटी (फोर्थ एडिशन), जेम्स ई. हुही, हारपर इन्टरनेशनल एस.आई. एडिशन (लन्दन)
2. अम्ल एवं क्षारक	– डॉ. आर.सी. मेहरोत्रा एवं डॉ. एके. मिश्रा राजस्थान हिन्दी ग्रन्थ अकादमी, जयपुर।

2.9 अभ्यासार्थ प्रश्न (Exerices Questions)

1. परम कठोरता से आप क्या समझते हैं?
2. अम्ल-क्षारकों की परम-कठोरता पर प्रकाश डालें ।

3. Li I + CsF Li F + CsI अभिक्रिया ऊष्माशोषी होगी अथवा ऊष्माक्षेपी । समझाएँ ।
4. सहजीवन से आप क्या समझते हैं?
5. LiF एक अत्यन्त स्थायी योगिक क्यों है?
6. HSAB सिद्धान्त के अनुप्रयोगों एवं सीमाओं पर प्रकाश डालिए ।
7. अम्लों एवं क्षारकों की सामर्थ्य एवं उनकी कठोरता व मृदुता में सम्बन्ध स्थापित कीजिए ।
8. कठोरता एवं मृदुता के विभिन्न सिद्धान्तों की व्याख्या कीजिए ।
9. कठोरता एवं मृदुता के इलेक्ट्रॉनिक $/\pi$ -बन्ध अथवा पिट्जर सिद्धान्त को समझाएँ ।
10. विद्युत-ऋणात्मकता एवं कठोरता व मृदुता के मध्य सम्बन्ध स्थापित कीजिए ।

इकाई - 3

संक्रमण धातु संकुलों में धातु-लिगेण्ड बन्धन- I
(Metal - Ligand Bonding in Transition Metal Complexes-I)

इकाई की रूप रेखा:-

3.0 उद्देश्य

3.1 प्रस्तावना

3.2 संयोजकता बंध सिद्धांत की सीमाएँ

3.3 क्रिस्टल फील्ड सिद्धांत का प्रारम्भिक ज्ञान एवं अष्ठफलकीय संकुलों में क्रिस्टल फील्ड का विघटन

3.4 चतुष्फलकीय संकुलों में क्रिस्टल फील्ड का विघटन

3.5 वर्ग समतलीय संकुलों में क्रिस्टल फील्ड का विघटन

3.6 सारांश

3.7 शब्दावली

3.8 संदर्भ ग्रन्थ

3.9 अभ्यासार्थ प्रश्न

3.0 उद्देश्य (Objective)

इस इकाई के अध्ययन के पश्चात् आप निम्न बिन्दुओं को समझ पाएंगे-

- संयोजकता बंध सिद्धांत की सीमाएँ ।
- क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत की विस्तृत जानकारी ।
- विभिन्न प्रकार के संकुलों में इलेक्ट्रॉन का वितरण ।
- क्रिस्टल क्षेत्र स्थाईकरण ऊर्जा, उसकी गणना एवं उपयोग ।

3.1 प्रस्तावना (Introduction)

कई दशकों तक रसायनशास्त्री संक्रमण धातु संकुलों अर्थात उपसहसंयोजक यौगिकों में धातु लिगेण्ड बंध प्रकृति की व्याख्या करने का प्रयास करते रहे हैं । इन्हीं प्रयासों के तहत यह माना गया कि इन संकुलों में धातु एवं लिगेण्ड के मध्य का बल उपसहसंयोजक बंध होता है, जिसमें धातु परमाणु लुईस अम्ल (इलेक्ट्रॉन युग्म ग्राही) तथा लुईस क्षार (इलेक्ट्रॉन युग्म दाता) की तरह' व्यवहार करता है ।

इसके उपरांत अमेरिकी वैज्ञानिक पॉलिंग ने संयोजकता बंध सिद्धांत दिया जिसमें मुख्य समूह तत्वों की भांति संक्रमण तत्वों में भी बंधन होता है । यौगिकों की ज्ञात ज्यामिति को उनमें उपस्थित धातु आयनों के विभिन्न प्रकार के संक्रमण के आधार पर समझाया गया है ।

संयोजकता बंध सिद्धांत यद्यपि संक्रमण धातु संकुलों के व्यवहार तथा ज्यामिति की संतोषप्रद व्याख्या करता है । परंतु इसकी कुछ सीमाएँ भी है ।

3.2 संयोजकता बंध सिद्धांत की सीमाएँ

इस सिद्धांत की प्रमुख कमियाँ निम्नलिखित है-

1. इस सिद्धांत में धातु आयनों की प्रकृति के बारे में बहुत चर्चा की गई है, परंतु लिगैण्डों की प्रकृति के बारे में कुछ नहीं कहा गया है, जबकि संकुल निर्माण में धातु एवं लिगेण्ड दोनों का महत्व होता है ।
2. अधिकांश संक्रमण धातु संकुल रंगीन है । परंतु V.B.T रंगों की तथा इनके इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रा की व्याख्या नहीं करती है ।
3. धातु संकुलों के उष्मागतिकी गुणों की व्याख्या भी यह सिद्धांत नहीं कर सकता है ।
4. संक्रमण धातुओं के गुणों की ताप पर निर्भरता को इस सिद्धांत के द्वारा नहीं समझा जा सकता है ।
5. d^1,d^2,d^3 तथा d^3 विन्यास वाले अष्ठफलकीय, चतुष्फलकीय, वर्ग समतलीय संकुलों में अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या के आधार पर विभेद नहीं किया जा सकता है ।
6. इस सिद्धांत द्वारा धातु की ज्यामिति चुम्बकीय गुणों के आधार पर ज्ञात की जाती है । परंतु यह विधि पूर्णतः सही नहीं पाई गई है ।

   जैसे : (1) X किरण विवर्तन विधि से कुछ अनुचुम्बकीय निकल (II) संकुलों की ज्यामिति वर्ग समतलीय प्राप्त हुई है ।
7. Cu(II) तथा Co(II) संकुलों की ज्यामिति एक इलेक्ट्रॉन को उच्च ऊर्जा स्तर में प्रोन्नत कर समझाई जाती है किन्तु V.B.T यह नहीं समझाती कि इन दोनों संकुलों के समान अपचायक गुण क्यों नहीं होते अर्थात् संकुलों के चुम्बकीय गुणों की मात्रात्मक व्याख्या इससे नहीं की जा सकती है ।
8. यह सिद्धांत यह स्पष्ट नहीं कर सकता है कि कुछ अवस्थाओं में आंतरिक कक्षक संकुल तथा कुछ में बाहरी कक्षक संकुल क्यों बनते हैं ।
9. Cu(II) तथा Ti(II) संकुलों की आकृति विकृत होती है । यह V.B.T द्वारा नहीं समझाया जा सकता है ।
10. Cr(III) तथा आन्तरिक कक्षक Co(III) अष्ठफलकीय संकुलों की गतिक अक्रियता को इस सिद्धांत द्वारा नहीं समझाया जा सकता है ।

बोध प्रश्न

1. निम्नलिखित कथनों के लिए सत्य / असत्य बताइए ।

(क) V.B.T संक्रमण धातु संकुलों के रंग तथा इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रा की व्याख्या करती है (सत्य / असत्य)

(ख) V.B.T सिद्धांत में लिगेण्ड की प्रकृति को उचित महत्व दिया गया है । (सत्य / असत्य)

(ग) Cu(II) तथा Ti(II) संकुलों की विकृत ज्यामिति V.B.T. द्वारा समझाई जा सकती है ।

(सत्य / असत्य)

(घ) V.B.T के द्वारा धातु संकुलों की उष्मागतिक गुणों तथा चुम्बकीय गुणों की व्याख्या की जा सकती है ।

(सत्य / असत्य)

बोध प्रश्नों के उत्तर

(क) असत्य (ख) सत्य (ग) असत्य (घ) असत्य

3.3 क्रिस्टल फील्ड सिद्धांत का प्रारम्भिक ज्ञान एवं अष्ठफलकीय संकुलों में क्रिस्टल फील्ड विघटन (An Elementary Idea of Crystal Field Theory and Crystal Field Splitting)

इस सिद्धांत के अनुसार धातु आयन मुक्त व गैसीय अवस्था में होता है तथा संक्रमण धातु संकुलों के बनने में लिगेण्ड ऋणात्मक बिन्दु आवेश की भांति व्यवहार करते हैं । इन दो विपरीत आवेशित स्पेशीज के मध्य बनने वाला बन्ध पूर्णतया स्थिर प्रकृति का होता है तथा धातु कक्षकों व लिगेण्ड कक्षको में कोई अन्तःक्रिया नहीं होती है ।

3.3.1 क्रिस्टल फील्ड सिद्धांत (Crystal Field Theory) का प्रारम्भिक ज्ञान -

सन् 1929 में हैन्स बैथे तथा जोन्स वीन ब्लेक ने संकुलों में धातु लिगेण्ड बन्ध की प्रकृति को समझाने के लिए नए विचार प्रस्तुत किए । उनके ये विचार स्थिर वैद्युत मॉडल पर आधारित थे जो बाद में क्रिस्टल फील्ड सिद्धांत (C.F.T) के नाम से विख्यात हुए । प्रारम्भ में यह सिद्धांत आयनिक क्रिस्टलों पर लागू किया गया था, अत: इसे क्रिस्टल सिद्धांत कहा गया ।

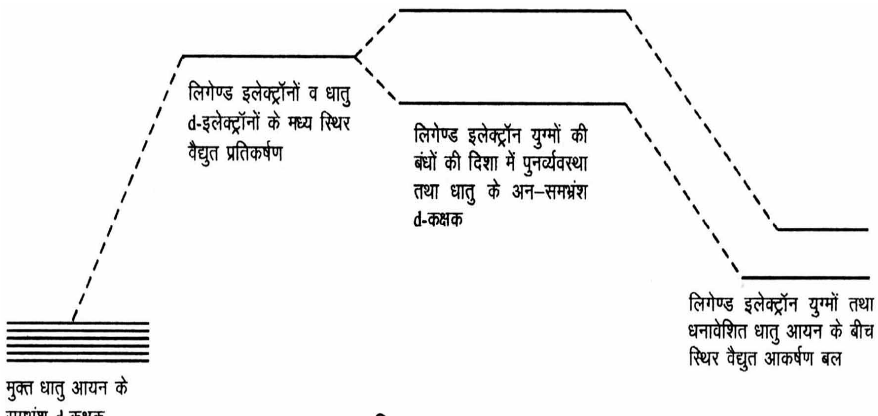
3.3.2 क्रिस्टल फील्ड सिद्धांत की प्रमुख अवधारणाएँ -

क्रिस्टल फील्ड सिद्धांत की प्रमुख अवधारणाएँ निम्नलिखित है-

1. लिगेण्ड को बिन्दु आवेश माना जाता है ।
2. धातु कक्षकों व लिगेण्ड कक्षकों में किसी प्रकार की अन्तःक्रिया नहीं होती है ।
3. धातु आयन तथा लिगेण्डों के मध्य बन्धन पूर्णत: स्थिर वैद्युत प्रकृति का होता है।
4. किसी विलगित गैसीय धातु आयन में पाँचों d कक्षक समान ऊर्जा के (degenerate) होते हैं परंतु जब यह लिगेण्डों के सम्पर्क में आता है तो इसकी समान ऊर्जा (degeneracy) नष्ट हो जाती है क्योंकि लिगेण्डों द्वारा लगाया गया क्षेत्र गोलाकार सममिति का नहीं होता तथा सभी d कक्षक लिगेण्ड क्षेत्र से समान रूप से प्रभावित नहीं होते है ।

अत: (C.F.T) के अनुसार संक्रमण धातु संकुल निम्नलिखित पदों में बनते हैं ।

1. लिगेण्ड इलेक्ट्रॉन धातु आयन की ओर अग्रसर होते हैं । जिससे धातु इलेक्ट्रॉनों व लिगेण्ड इलेक्ट्रॉनों में मध्य प्रतिकर्षण होता है । इससे धातु आयन के d कक्षकों की ऊर्जा में वृद्धि हो जाती है ।



चित्र 3.1

2. लिगेण्ड इलेक्ट्रॉन वास्तविक बंधों की दिशा (जैसे-अष्ठफलकीय, चतुष्फलकीय में व्यवस्थित होते हैं ।

3. जो d कक्षक बंध की दिशा में होते हैं वे लिगेण्डों से अधिक प्रतिकर्षित होते हैं । जिससे उनकी ऊर्जाओं में वृद्धि हो जाती है तथा जो कक्षक बंधों की दिशाओं के मध्य स्थित होते हैं उनकी ऊर्जा में कमी हो जाती है । परंतु d कक्षकों के मध्य ऊर्जा समान रहती है क्योंकि इनका गुरूत्व केन्द्र (Center Gravity) समान रहता है ।

4. लिगेण्ड इलेक्ट्रॉन व धनावेशित धातु आयनों के मध्य स्थिर वैद्युत आकर्षण बल होता है जिससे कुल - ऊर्जा में कमी हो जाती है जो संकुलन में सहायक होती है ।

उपर्युक्त सभी पदों को उपरोक्त चित्र - 3.1 में दिखाया गया है ।

3.3.3 क्रिस्टल फील्ड विभाजन (Crustal Field Splitting)

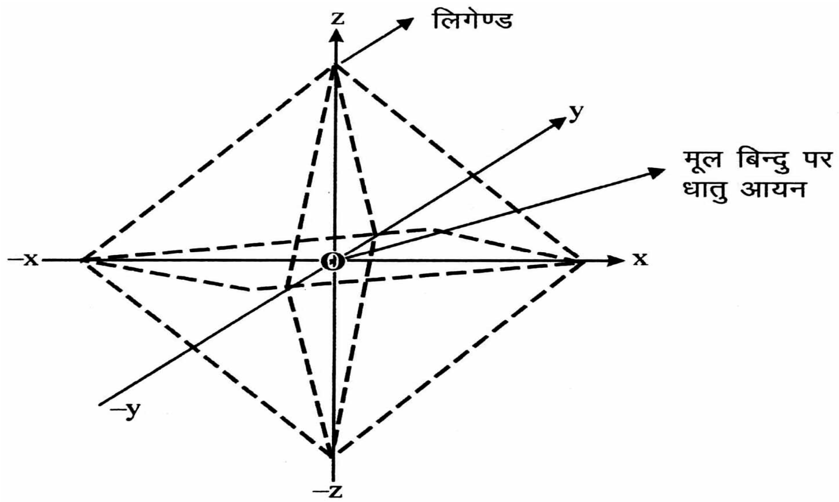
जैसा की हमने उपर्युक्त खंड में देखा कि संकुल निर्माण में धातु के सभी-d कक्षक लिगेण्ड इलेक्ट्रॉनों से समान रूप से प्रभावित नहीं होते हैं । इसके परिणामस्वरूप धातु त-कक्षक समान ऊर्जा के नहीं रहते तथा अलग-अलग ऊर्जा स्तरों में विभक्त हो जाते हैं । चूंकि d-कक्षकों में विभाजन लिगेण्डों के क्रिस्टल क्षेत्र के कारण होता है । अत: इसे क्रिस्टल क्षेत्र विभाजन कहते हैं तथा विभाजित कक्षकों के मध्य की ऊर्जा को क्रिस्टल फील्ड विभाजन ऊर्जा कहते हैं । इसे Δ या 10dq द्वारा प्रदर्शित करते हैं ।

अब हम अष्ठफलकीय, वर्ग समतलीय तथा चतुष्फलकीय संकुलों में d-कक्षकों के विभाजन का अध्ययन करेंगे ।

3.3.4 अष्ठफलकीय संकुलों में त-कक्षकों का विभाजन

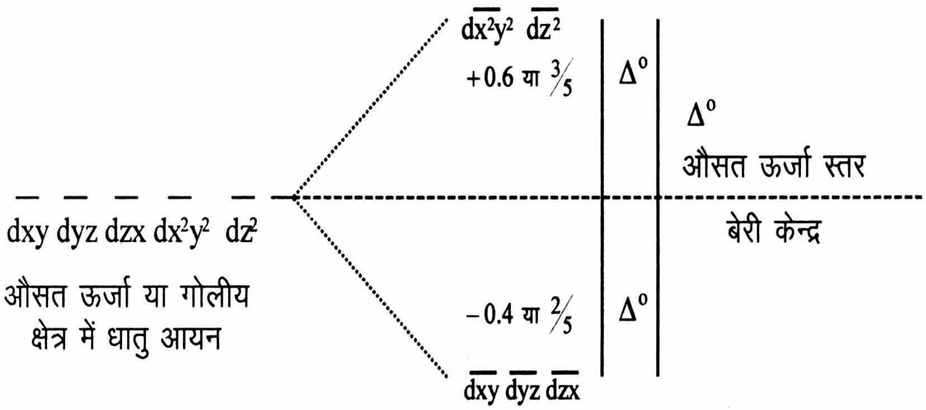
(Splitting of d-Orbitals in Octahedral Complexes)

अष्ठफलकीय संकुलों के निर्माण में यह माना जाता है कि धातु आयन कार्टीजन अक्षों के केन्द्र में तथा छः लिगेण्ड अक्षों की ओर अर्थात $x-x, y-y$ तथा z-z दिशाओं में होते हैं। आरम्भ में जब लिगेण्ड धातु आयन से अनन्त दूरी पर होते हैं, तब धातु के सभी त -कक्षक समान ऊर्जा के होते हैं। परन्तु जब लिगेण्ड धातु आयन के पास आते हैं तब इसके d-कक्षकों की समान ऊर्जा नष्ट हो जाती है। dx^2-y^2 व Dz^2 कक्षक चूंकि अक्षों की दिशा में होते है, अत: ये लिगेण्डों के मार्ग में पड़ते है। अत: अधिक प्रतिकर्षित होते हैं। जिससे इनकी ऊर्जाएं अधिक बढ़ जाती है। शेष तीन d -कक्षकों अर्थात dxy,dyz तथा dzx लिगेण्डों की दिशा से दूर होते हैं अत: इनकी ऊर्जाएं अपेक्षाकृत कम होती है। अष्ठफलकीय क्षेत्र में मूल बिन्दुओं धातु परमाणु (O) से तीनों अक्षों पर दोनों तरफ से समान दूरी पर यदि छः बिन्दु (लिगेण्ड) लिए जाएं तो यह निम्न प्रकार के एक अष्ठफलक का निर्माण करते हैं।



चित्र : 3.2 नियमित अष्ठफलक

अत: अष्ठफलकीय क्षेत्र में धातु के d-कक्षक दो ऊर्जा स्तरों में विभक्त हो जाते हैं। कम ऊर्जा वाले d-कक्षक (dxy,dyz) तथा dzx) t_{2g} कहलाते हैं तथा उच्च ऊर्जा वाले dx^2-y^2 ,तथा dz^2, कक्षक कहलाते हैं। यहाँ 'e' जर्मन शब्द आइजिन (eigen) तथा से (doubly degenerate) त्रिगुणित समऊर्जा कक्षकों को प्रदर्शित (triply degenerate orbitals) को प्रदर्शित करता है। यहाँ 'g' पद यह प्रदर्शित करता है कि अणु में प्रतीपन केन्द्र (center of symmetry) उपस्थित है। अष्ठफलकीय क्षेत्र में d-कक्षकों के विभाजन को निम्न प्रकार से प्रदर्शित किया जा सकता है।



अष्ठफलकीय क्षेत्र में धातु आयन

चित्र : 3.3 अष्ठफलकीय क्षेत्र में d-कक्षकों का विभाजन

अष्ठफलकीय क्षेत्र में है-कक्षकों के दोनों ऊर्जा स्तरों के मध्य के ऊर्जा अन्तर को Δ या 10 Δq से प्रदर्शित करते हैं । इन कक्षकों की ऊर्जाओं का योग समभ्रंश ऊर्जा के बराबर होता है । इसे बेरी केन्द्र भी कहते हैं ।

अत: $dx^2 - y^2$ तथा Dz^2 ऊर्जा +6dq या $+\frac{3}{5}\Delta_0$ तथा dxy, dyz तथा dzx कक्षकों की ऊर्जा -4Δq या $+\frac{3}{5}\Delta_0$ होती है । इलेक्ट्रॉनों के निम्न ऊर्जा वाले कक्षकों में आने से ऊर्जा मुक्त होती है । जिससे कुल ऊर्जा में कमी हो जाती है जिसे क्रिस्टल क्षेत्र स्थायित्व ऊर्जा (CFSE) कहते है ।

3.3.5 क्रिस्टल फील्ड स्थाईकरण ऊर्जा (Crystal Field Stabilization)

किसी धातु परमाणु के d-कक्षकों के विभाजन के परिणामस्वरूप उसकी ऊर्जा में हुई कुल कमी को क्रिस्टल क्षेत्र स्थाईकरण ऊर्जा कहते हैं । अष्ठफलकीय संकुलों के लिए यह निम्नलिखित सूत्र से ज्ञात की जाती है ।

CFSE (अष्ठफलकीय) $= (-)0.4_{(t_2g)} + \ (+)0.6n_{(eg)}$ ....(i)

तथा चतुष्फलकीय संकुलों के लिए

CFSE(चतुष्फलकीय) $= (-)0.6_{(eg)} + \ (+)0.4n_{(t_2g)}$ ....(ii)

यदि एक कक्षक में दो इलेक्ट्रॉनों के युग्मन की माध्य ऊर्जा P तथा m युग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या हो तो अष्ठफलकीय संकुल में किसी d^{n+} आयन की Δ_0 पदों में CFSE निम्न प्रकार से दी जाती है -

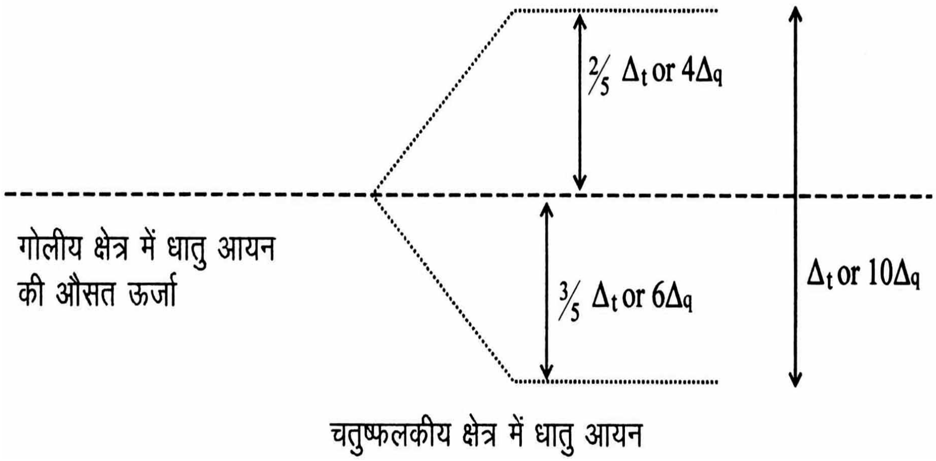
CFSE = [-0.4+0.6q] Δ_0+mp..(iii)

जहाँ p=t_2g कक्षकों में इलेक्ट्रॉनों की संख्या है ।

q=eg कक्षकों में इलेक्ट्रॉनों की संख्या है । तथा n = p +q है ।

यद्यपि कोई भी d-कक्षक लिगेण्डों की दिशा में नहीं होता परन्तु dxy, dyz तथा dzx अन्य दो कक्षकों की तुलना में लिगेण्डों के ज्यादा पास होते हैं । अत: चतुष्फलकीय क्षेत्र में भी धातु

के d-कक्षक दो भागों में विभाजित हो जाते हैं परन्तु इस अवस्था में त्रिगुणित समभ्रंश (समान ऊर्जा वाले) (t_2) कक्षकों की ऊर्जा आइजिन (e) कक्षकों से अधिक होती है । इसे निम्न चित्र द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है ।



चित्र : 3.4 चतुष्फलकीय क्षेत्र में d-कक्षकों का विभाजन

चतुष्फलकीय क्षेत्र में d-कक्षकों के दो खण्डों के मध्य ऊर्जा अन्तर को Δ_t (या 10Δ_q) से दर्शाते हैं जहाँ 't' से अभिप्राय: चतुष्फलकीय क्षेत्र से है । चतुष्फलकीय क्षेत्र में क्रिस्टल क्षेत्र विभाजन अष्ठफलकीय क्षेत्र में हुए विभाजन से कम होता है क्योंकि एक तो इसमें छः के स्थान पर केवल चार लिगेण्ड होते हैं, दूसरे इनमें से कोई भी लिगेण्ड क्षेत्र की अनुपस्थिति में धातु के सभी d-कक्षक समभ्रंश (समान ऊर्जा के) होते हैं । जब लिगेण्ड धातु आयन की ओर आते हैं तो धातु इलेक्ट्रॉनों तथा लिगेण्ड के इलेक्ट्रॉनों के मध्य प्रतिकर्षण होता है । यह प्रतिकर्षण सभी d-कक्षकों के लिए समान नहीं होता ।

(i) यदि n=0 या 10 हो तो उच्च व निम्न चक्रण दोनों अष्ठफलकीय संकुलों के लिए CFSE = 0 होगी अर्थात d-कक्षकों के विभाजन से कोई स्थायित्व नहीं आएगा ।

(a) n=0 के लिए p=q=0

$\therefore$ CFSE=$[-0.4\times 0+0.6\times 0]\,\Delta_0$=0

(b) n=10 के लिए p=6 तथा q=4

$\therefore$ CFSE=$[-0.4\times 6+0.6\times 4]\,\Delta_0$=0

(ii) यदि n=1,2 या 3 हो तो उच्च व निम्न चक्रण दोनों प्रकार के अष्ठफलकीय संकुलों के लिए Δ_{2g} कक्षकों में एक-एक इलेक्ट्रॉन आएंगे । अत: इनके लिए CFSE की गणना निम्न प्रकार की जा सकती है ।

(a) n=1 के लिए p=1, q=0

$\therefore$ CFSE=$[-0.4\times 1+0.6\times 0]\,\Delta_0$=$-0.4\,\Delta_0$

(b) n=2 के लिए p=2, q=0

$\therefore$ CFSE=$[-0.4\times 2+0.6\times 0]\,\Delta_0$=$-0.8\,\Delta_0$

(c) n=3 के लिए p=3, q=0

$\therefore$ CFSE=[$-0.4\times3+0.6\times0$]Δ_0=$-1.2\Delta_0$

(iii) यदि n=8 या 9 हो तब भी उच्च व निम्न चक्रण दोनों प्रकार के अष्ठफलकीय संकुलों में इलेक्ट्रॉन का वितरण समान होगा । अत: CFSE के मान भी समान होंगे ।

(a) n=8 के लिए p=6, q=2

$\therefore$ CFSE = [$-0.4\times6+0.6\times2$]Δ_0

= [$-2.4+1.2$] Δ_0=$-1.2\Delta_0$

(b) n=9 के लिए p=6, q=3

$\therefore$ CFSE = [$-0.4\times6+0.6\times3$]Δ_0

= [$-2.4+1.8$] Δ_0=$-0.6\Delta_0$

(iv) यदि n=4,5,6 या 7 हो तो इलेक्ट्रॉनों का वितरण भिन्न होगा अत: निम्न चक्रण व उच्च चक्रण अष्ठफलकीय संकुलों के लिए CFSE के मान भी भिन्न-भिन्न होंगे ।

(a) n=4 निम्न चक्रण वाले अष्ठफलकीय संकुलों में Δ_0>P

$\therefore$ इलेक्ट्रॉनों का वितरण $t_{2g}^4\,eg^0$ p=4, q=0, m=1

$\therefore$ CFSE = [$-0.4\times0+0.6\times0$]Δ_0+P

= $-1.6\Delta_0$+P

उच्च चक्रण वाले अष्ठफलकीय संकुलों में Δ_0<P अत: इलेक्ट्रॉनीय विन्यास $t_{2g}^3eg^1$ होगा।

अत: p=3, q=1, m=0

$\therefore$ CFSE = [$-0.4\times3+0.6\times1$]Δ_0+$0\times$P

= [$-1.2+0.6$]Δ_0=$0.6\Delta_0$

(b) n=5 निम्न चक्रण वाले अष्ठफलकीय संकुलों में इलेक्ट्रॉनों का वितरण $t_{2g}^5eg^0$

अत: p=5, q=0, m=2

$\therefore$ CFSE = [$-0.4\times5+0.6\times0$]Δ_0+$2\times$P

= $-2.0\Delta_0$+2P

उच्च चक्रण वाले संकुलों में अत: इलेक्ट्रॉनों का वितरण $t_{2g}^3eg^2$ होगा ।

अत: p=3, q=2, m=0

$\therefore$ CFSE = [$-0.4\times3+0.6\times2$]Δ_0+$0\times$P

= [$-1.2+1.2$]Δ_0=0

(c) n=6 निम्न चक्रण वाले संकुलों में इलेक्ट्रॉनों का वितरण $t_{2g}^6eg^0$

अत: p=6, q=0, m=3

$\therefore$ CFSE = [$-0.4\times6+0.6\times0$]Δ_0+$3\times$P

= $-2.0\Delta_0$+3P

उच्च चक्रण वाले संकुलों में इलेक्ट्रॉनों का वितरण $t_{2g}^{4}eg^{2}$ है ।

अत: p=4, q=2, m=1

$\therefore$ CFSE = [-0.4 $\times$ 4+0.6 $\times$ 2] Δ_0 +1 $\times$ P

= [-1.6+1.2] Δ_0 +P=-0.4 Δ_0 +P

(d) n=7 निम्न चक्रण वाले अष्ठफलकीय संकुलों में इलेक्ट्रॉनों का वितरण $t_{2g}^{6}eg^{1}$

अत: p=6, q=1, m=3

$\therefore$ CFSE = [-0.4 $\times$ 6+0.6 $\times$ 1] Δ_0 +3 $\times$ P

= [-2.4+0.6] Δ_0 +3P

= -1.8 Δ_0 +3P

उच्च चक्रण वाले संकुलों में इलेक्ट्रॉनों का वितरण $t_{2g}^{5}eg^{2}$ है ।

अत: p=4, q=2, m=2

$\therefore$ CFSE = [-0.4 $\times$ 5+0.6 $\times$ 2] Δ_0 +2P

= [-2.4+1.2] Δ_0 +2P

= -0.8 Δ_0 +2P

यह सभी मान व धातु आयनों के μ_s मान सारणी-1 में दिए गए हैं ।

इलेक्ट्रॉनों की संख्या	प्रबल क्षेत्र वाले संकुल			दुर्बल क्षेत्र वाले संकुल		
	इलेक्ट्रॉनिक विन्यास	CFSE	μ_s	इलेक्ट्रॉनिक विन्यास	CFSE	μ_s
d^1	[↑][ ][ ] [ ][ ]	– 0.4	1.73	[↑][ ][ ] [ ][ ]	– 0.4	1.73
d^2	[↑][↑][ ] [ ][ ]	– 0.8	2.83	[↑][↑][ ] [ ][ ]	– 0.8	2.83
d^3	[↑][↑][↑] [ ][ ]	– 1.2	3.87	[↑][↑][↑] [ ][ ]	– 1.2	3.87
d^4	[↑↓][↑][↑] [ ][ ]	– 1.6+P	2.83	[↑][↑][↑] [↑][ ]	– 0.6	4.90
d^5	[↑↓][↑↓][↑] [ ][ ]	– 2.0+2P	1.73	[↑][↑][↑] [↑][↑]	– 0.0	5.92
d^6	[↑↓][↑↓][↑↓] [ ][ ]	– 2.4+3P	0.00	[↑↓][↑][↑] [↑][↑]	– 0.4+P	4.90
d^7	[↑↓][↑↓][↑↓] [↑][ ]	– 1.8+3P	1.73	[↑↓][↑↓][↑] [↑][↑]	– 0.8+2P	3.87
d^8	[↑↓][↑↓][↑↓] [↑][↑]	– 1.2+3P	2.83	[↑↓][↑↓][↑↓] [↑][↑]	– 1.2+3P	2.83
d^9	[↑↓][↑↓][↑↓] [↑↓][↑]	– 0.6+4P	1.73	[↑↓][↑↓][↑↓] [↑↓][↑]	– 0.6+4P	1.73
d^{10}	[↑↓][↑↓][↑↓] [↑↓][↑↓]	0 +5P	0.00	[↑↓][↑↓][↑↓] [↑↓][↑↓]	0+5P	0.00

3.3.6 अष्ठफलकीय संकुलों में इलेक्ट्रॉनों का वितरण

(Distribution of Electrons in an Octahedal Complex)

हमें पूर्वाध्ययन के आधार पर यह विदित है कि अष्ठफलकीय क्षेत्र में धातु d-कक्षक दो ऊर्जा स्तरों t_{2g} व eg में विभाजित हो जाते हैं । इनमें से t_{2g} कक्षकों (dxy, dyz तथा dzx) की ऊर्जा कम तथा eg कक्षकों (dx^2-y^2 तथा dz^2) की ऊर्जा अधिक होती है ।

इलेक्ट्रॉनिक विन्यास d^1,d^2,व d^3,वाले धातु आयनों में इलेक्ट्रॉन निम्नतम ऊर्जा वाले t_{2g} कक्षकों में ही भरे जायेंगे तथा क्रिस्टल क्षेत्र की शक्ति से प्रभावित नहीं होंगे । इसमें हुई ऊर्जा में कुल कमी क्रिस्टल क्षेत्र स्थाईकरण ऊर्जा कहलाती है ।

	d^1	d^2	d^3
eg	— —	— —	— —
t_{2g}	1 — —	11 1 1 —	1 1 1

इलेक्ट्रॉनिक विन्यास d^4,d^5,d^6 व d^7वाले धातु आयनों के दो प्रकार के संकुल संभव है । तीन t_{2g} कक्षकों में एक-एक इलेक्ट्रॉन भरने के बाद इन धातु आयनों में अगले इलेक्ट्रॉन या तो इन एक-एक इलेक्ट्रॉन युक्त समभ्रंश कक्षकों (समान ऊर्जा कक्षकों) में भरे जा सकते हैं या उच्च ऊर्जा वाले eg कक्षकों में जा सकते हैं । इनमें से कौनसी व्यवस्था होगी यह इनके लिए आवश्यक ऊर्जा पर निर्भर करेगा ।

इनमें दो स्थितियाँ निम्न प्रकार की होगी

(i) विभाजन ऊर्जा < युग्मन ऊर्जा $(\Delta < \pi)$ **(splitting energy<pairing energy)**

यदि दोनों ऊर्जा स्तरों के मध्य विभाजन ऊर्जा का मान युग्मन ऊर्जा से कम हो तो इलेक्ट्रॉन उच्च ऊर्जा स्तर eg कक्षक में प्रवेश करेंगे, t_{2g} कक्षकों में उनका युग्मन नहीं होगा अत: सभी इलेक्ट्रॉन अयुग्मित रहेगें इस प्रकार प्राप्त संकुल चक्रण मुक्त या दुर्बल क्षेत्र संकुल कहलाते हैं ।

(ii) विभाजन ऊर्जा > युग्मन ऊर्जा $(\Delta < \pi)$ **(splitting energy>pairing energy)**

यदि विभाजन ऊर्जा का मान युग्मन ऊर्जा से अधिक होता है तो इलेक्ट्रॉन कम ऊर्जा वाले t_{2g} कक्षकों में ही प्रवेश करते हैं। चूंकि इस प्रकार के संकुलों में इलेक्ट्रॉनों का युग्मन होता है अत: इन्हें चक्रण युग्मित या प्रबल क्षेत्र संकुल कहते हैं।

प्रबल लिगेण्डों के साथ विभाजन ऊर्जा (Δ_0) का मान युग्मन ऊर्जा (π) से अधिक होता है । जिससे इलेक्ट्रॉन उच्च ऊर्जा स्तरों में नहीं जा पाते बल्कि उनका युग्मन हो जाता है । इस अवस्था में संकुलों में अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या कम होती है ।

दूसरी ओर दुर्बल लिगेण्डों जैसे (F^-, H_2O) आदि के साथ विभाजन ऊर्जा (Δ_0) युग्मन ऊर्जा (π) से कम होती है। इस अवस्था में इलेक्ट्रॉन के लिए युग्मित होने के बजाय उच्च

ऊर्जा स्तर (eg) में जाना ज्यादा आसान होता है । ऐसे संकुलों में अयुग्मित इलेक्ट्रॉन की संख्या अधिक होती है।

नाइहोम (Nyholm) के अनुसार प्रबल लिगेण्डों के साथ बने संकुलों को चक्रण युग्मित संकुल तथा दुर्बल लिगेण्डों के साथ बने संकुलों को चक्रण मुक्त संकुल कहा जाता है।

बेथे (Bethe) तथा वॉन व्लेक (Van Vleck) ने इन्हें उच्च/प्रबल क्षेत्र तथा निम्न/दुर्बल क्षेत्र संकुल कहा । ऑर्गल (Orgel) के अनुसार इन्हें क्रमश: निम्न चक्रण (प्रबल लिगेण्ड से) तथा उच्च चक्रण संकुल नाम दिया गया ।

संयोजकता बंध सिद्धांत में ये दो प्रकार के संकुल 'आंतरिक कक्षक' तथा 'बाह्य कक्षक' संकुल कहलाते हैं । दुर्बल व प्रबल क्षेत्रों में d^4,d^5, व d^6 तथा d^7 विन्यास वाले धातु संकुलों के इलेक्ट्रॉनीय विन्यास निम्नलिखित है ।

प्रबल क्षेत्र - $\lfloor d^4 \rfloor - t_{2g}^4 eg^0;\ \lfloor d^5 \rfloor - t_{2g}^5 eg^0;\ \lfloor d^6 \rfloor - t_{2g}^6 eg^0;\ \lfloor d^7 \rfloor - t_{2g}^6 eg^1$

दुर्बल क्षेत्र - $[d^4] - t_{2g}^3 eg^1;\ [d^5] - t_{2g}^3 eg^2;\ [d^6] - t_{2g}^4 eg^2;\ [d^7] - t_{2g}^5 eg^2$

	d^4		d^5		d^6		d^7	
	प्रबल क्षेत्र	दुर्बल क्षेत्र	प्रबल क्षेत्र	दुर्बल क्षेत्र	प्रबल क्षेत्र	दुर्बल क्षेत्र	प्रबल क्षेत्र	दुर्बल क्षेत्र
eg	_ _	↿ _	_ _	↿ ↿	_ _	↿ ↿	↿	↿ ↿
t_{2g}	⇅ ↿ ↿	↿ ↿ ↿	⇅ ⇅ ↿	↿ ↿ ↿	⇅ ⇅ ⇅	⇅ ↿ ↿	⇅ ⇅ ⇅	⇅ ⇅ ↿
अयुग्मित इलेक्ट्रॉन	2	4	1	5	0	4	1	3

उदाहरणार्थ : Fe (III) आयन CN^- व F^- आयन दोनों के साथ अष्ठफलकीय संकुल बनाता है । परंतु दोनों के चुम्बकीय व्यवहार भिन्न-भिन्न होते हैं । साइनाइड आयनों के साथ यह प्रबल अष्ठफलकीय संकुल बनायेगा जिसमें धातु का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $t_{2g}^5 eg^0$ होगा । इसमें एक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन होगा व इसका चुम्बकीय आधूर्ण 1.73 B.M. होगा

दूसरी ओर फ्लोराइड आयनों के साथ यह दुर्बल क्षेत्र अष्ठफलकीय संकुल बनाएगा जिसमें धातु आयन का विन्यास $t_{2g}^3 eg^2$ होगा । इसमें अयुग्मित इलेक्ट्रॉन की संख्या पाँच है, जिनके समतुल्य इसका चुम्बकीय आघूर्ण 5.92 B.M. होगा ।

धातु आयन जिनके विन्यास d^8,d^9 व d^{10} है, उनके लिए केवल एक ही संभावना होगी तथा वे $t_{2g}^6 eg^2$, $t_{2g}^6 eg^3$ व $t_{2g}^6 eg^4$ अवस्थाओं में संकुल का निर्माण करेंगें ।

	d^8	d^9	d^{10}
eg	↑ ↑	↑↓ ↑	↑↓ ↑↓
t_{2g}	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓
अयुग्मित इलेक्ट्रॉन	2	1	0

उपर्युक्त विवेचन से स्पष्ट है कि d^0, d^{10} विन्यास वाले आयन व प्रबल क्षेत्र में d^6 विन्यास वाले आयन प्रतिचुम्बकीय अष्ठफलकीय संकुलों का निर्माण करते हैं जबकि शेष अन्य सभी धातु आयन अनुचुम्बकीय संकुलों का निर्माण करते हैं।

बोध प्रश्न

1.निम्नलिखित वाक्यों में रिक्त स्थानों की पूर्ति कीजिए

सही शब्द/शब्दों का चयन दिए गए कोष्ठक में से करें

(क) धातु आयन तथा लिगेण्डों के मध्य बंधन पूर्णतः...प्रकृति का होता है ।

(स्थिर वैद्युत/सहसंयोजक)

(ख) d-कक्षकों की माध्य ऊर्जा समान रहती है । क्योंकि इनका गुरूत्व केन्द्र... रहता है ।

(समान/असमान)

(ग) अष्ठफलकीय संकुलों के निर्माण में धातु आयन...लिगेण्डों से घिरा रहता है । (चार / छः)

(घ) अष्ठफलकीय क्षेत्र में d-कक्षकों के विभाजन से उच्च ऊर्जा स्तर पर (i)... कक्षक तथा निम्न ऊर्जा स्तर पर (ii) .... कक्षक विद्यमान होते हैं । (t_{2g}/eg)

(च) धातु के d-कक्षकों के t_{2g} व eg कक्षकों ऊर्जा का अन्तर...................कहलाता है।

(क्रिस्टल फील्ड विभाजन ऊर्जा / क्रिस्टल फील्ड संयोजन ऊर्जा)

2. एक ही श्रेणी के संक्रमण धातुओं की आक्सीकरण अवस्था तथा विभाजन ऊर्जा में संबंध बताइए ।

3. निम्न संकुलों को उनकी विभाजन ऊर्जा के बढ़ते हुए क्रम में व्यवस्थित करें । $[Co(NH_3)_6]^{3+}$; $[Rh(NH_3)_6]^{3+}$ तथा $[Ir(NH_3)_6]^{+3}$

4. स्पे**क्ट्रो** रासायनिक श्रेणी में अधिकतम क्रिस्टल फील्ड विभाजन किस लिगेण्ड द्वारा तथा न्यूनतम विभाजन किस लिगेण्ड द्वारा होता है ।

बोध प्रश्नों के उत्तर

1. (क) स्थिर वैद्युत (ख) समान

(ग) छः (घ) i.e_g ii. t_{2g}

(च) क्रिस्टल फील्ड विभाजन ऊर्जा

2. विभाजन ऊर्जा α ऑक्सीकरण अवस्था

3. $[Co(NH_3)_6]^{3+} < [Rh(NH_3)_6]^{3+} < [Ir(NH_3)_6]^{+3}$

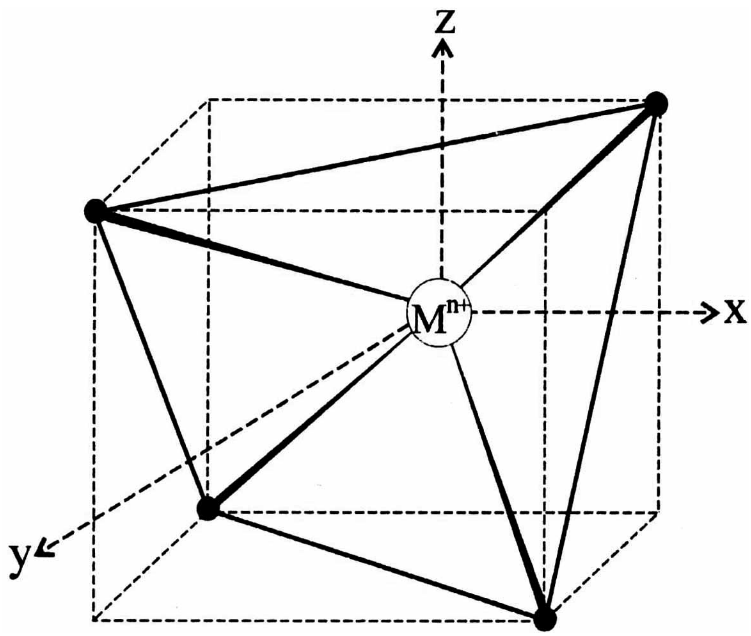
3d<4d<5d

4. अधिकतम - कार्बोनिल,

न्यूनतम - आयोडाइड

3.4 चतुष्फलकीय संकुलों में क्रिस्टल क्षेत्र विघटन(Splitting of d-Orbitals in Tetrahedral Complexes)

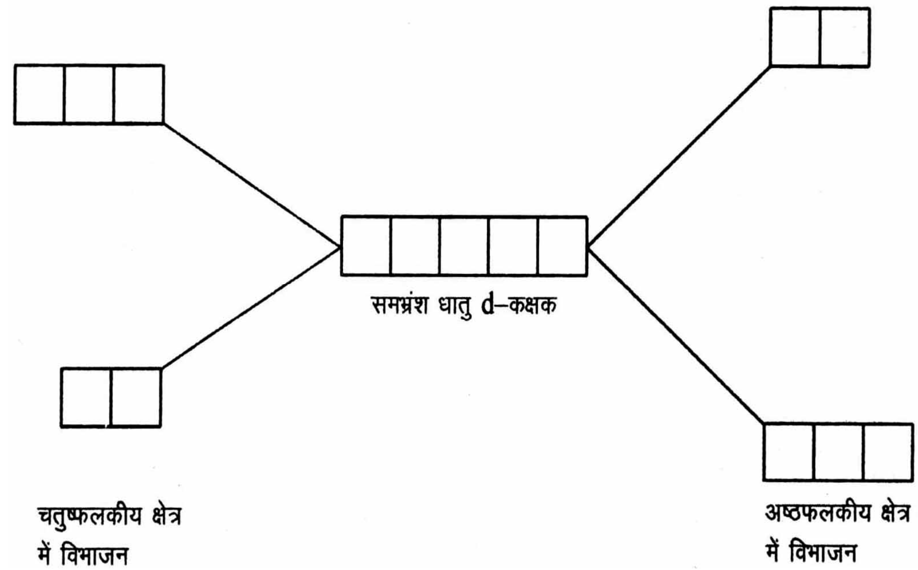
एक चतुष्फलकीय संकुल को समझने के लिए इसे केन्द्र अर्थात धातु आयन को एक घन के केन्द्र पर स्थित मानते हैं तथा घन के एक के बाद एक चार कोनों पर चार लिगेण्ड व्यवस्थित होते हैं ।



चित्र 3.4 : धातु के d-कक्षकों की तुलना में चतुष्फलकीय क्षेत्र में लिगेण्डों का विन्यास

लिगेण्ड किसी भी d-कक्षक की सीधी दिशा में नहीं होता । इन दोनों कारणों से यह पाया गया है कि चतुष्फलकीय क्षेत्र में विभाजन अष्ठफलकीय क्षेत्र में विभाजन का 4/9 गुणा होता है। अर्थात $\Delta_t = \frac{4}{9}\Delta_0$

d-कक्षकों के अष्ठफलकीय व चतुष्फलकीय क्षेत्र में विभाजन को तुलनात्मक रूप से निम्न प्रकार दर्शाया जा सकता है।



चित्र: 3.5 d- कक्षकों का चतुष्फलकीय एवं अष्ठफलकीय क्षेत्रों में विभाजन

3.4.1 चतुष्फलकीय संकुलों में क्रिस्टल फील्ड स्थाईकरण ऊर्जा :

जैसा कि हम पहले के विवेचन से जानते हैं कि लगभग सभी धातु संकुल उच्च चक्रण युक्त तथा चतुष्फलकीय ज्यामिति में होते हैं। इसके लिए CFSE के मान निम्न प्रकार ज्ञात किए जाते हैं ।

$$\text{CFSE} = [-0.6p + 0.4q]\Delta t + mp$$

जहाँ p=e_g ऊर्जा स्तरों में इलेक्ट्रॉनों की संख्या

q=t_{2g} ऊर्जा स्तरों में इलेक्ट्रॉनों की संख्या और

n=p+q

m=युग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या

(i) n=0 इलेक्ट्रॉनों का वितरण $e_g^0 t_{2g}^0, p=0, q=0$

$\therefore$ CFSE = [-0.6$\times$0+0.4$\times$0] Δt =0

(ii) n=1 इलेक्ट्रॉनों का वितरण $e_g^1 t_{2g}^0, p=1, q=0$

$\therefore$ CFSE = [-0.6$\times$1+0.4$\times$0] Δt =-0.6Δ

(iii) n=2 इलेक्ट्रॉनों का वितरण $e_g^2 t_{2g}^0, p=2, q=0$

$\therefore$ CFSE = [-0.6$\times$2+0.4$\times$0] Δt =-1.2Δt

(iv) n=3 इलेक्ट्रॉनों का वितरण $e_g^2 t_{2g}^1, p=2, q=1$

$\therefore$ CFSE = [-0.6$\times$2+0.4$\times$1] Δt

[-1.2+0.4]Δt=0.8Δt

(v) n=4 इलेक्ट्रॉनों का वितरण $e_g^2 t_{2g}^1, p = 2, q = 2$

$\therefore$ CFSE = [-0.6$\times$2+0.4$\times$2]Δt

[-1.2+0.8]Δt=-0.4Δt

(vi) n=5 इलेक्ट्रॉनों का वितरण $e_g^2 t_{2g}^3, p = 2, q = 3$

$\therefore$ CFSE = [-0.6$\times$2+0.4$\times$3]Δt

=[-1.2+1.2]Δt=0

(vii) n=6 इलेक्ट्रॉनों का वितरण $e_g^3 t_{2g}^3, p = 3, q = 3, m = 1$

$\therefore$ CFSE = [-0.6$\times$3+0.4$\times$3]Δt +p

=[-1.8+1.2]Δt+1$\times$p=-0.6Δt +p

(viii) n=7 इलेक्ट्रॉनों का वितरण $e_g^4 t_{2g}^3, p = 4, q = 3, m = 2$

$\therefore$ CFSE = [-0.6$\times$4+0.4$\times$3]Δt

=[-2.4+1.2]Δt+2p=-1.2Δt +2p

(ix) n=8 इलेक्ट्रॉनों का वितरण $e_g^4 t_{2g}^3, p = 4, q = 4, m = 3$

$\therefore$ CFSE = [-0.6$\times$4+0.4$\times$4]Δt +3$\times$p

=[-2.4+1.6]Δt+3p=-0.8Δt +3p

(x) n=9 इलेक्ट्रॉनों का वितरण $e_g^4 t_{2g}^5, p = 4, q = 5, m = 4$

$\therefore$ CFSE = [-0.6$\times$4+0.4$\times$5]Δt +4p

=[-2.4+2.0]Δt+4p=-0.4Δt +4p

(xi) n=10 इलेक्ट्रॉनों का वितरण $e_g^4 t_{2g}^6, p = 4, q = 6, m = 5$

$\therefore$ CFSE = [-0.6$\times$4+0.4$\times$6]Δt +5p=0+5p

उपर्युक्त सभी मान तथा d^n आयनों के चतुष्फलकीय संकुलों में केवल चक्रण चुम्बकीय आघूर्ण μ(spin) सारणी में दिए गये हैं ।

उच्च चक्रण चतुष्फलकीय संकुलों के CFSE व μ_s मान

d- इलेक्ट्रॉनों की संख्या	इलेक्ट्रॉनीय विन्यास	CFSE (Δ_t)	$\mu_s(D)$
d^1	[↑][ ] [ ][ ][ ]	-0.6	1.73
d^2	[↑][↑] [ ][ ][ ]	-1.2	2.83
d^3	[↑][↑] [↑][ ][ ]	-0.8	3.87
d^4	[↑][↑] [↑][↑][ ]	-0.4	4.90
d^5	[↑][↑] [↑][↑][↑]	0.0	5.92
d^6	[↑↓][↑] [↑][↑][↑]	-0.6+P	4.90
d^7	[↑↓][↑↓] [↑][↑][↑]	-1.2+2P	3.87
d^8	[↑↓][↑↓] [↑↓][↑][↑]	-0.8+3P	2.83
d^9	[↑↓][↑↓] [↑↓][↑↓][↑]	-0.4+4P	1.73
d^{10}	[↑↓][↑↓] [↑↓][↑↓][↑↓]	0.0+5P	0.00

3.4.2 चतुष्फलकीय संकुल में इलेक्ट्रॉनों का वितरण

(Distribution of Electrons in tetrahedral Complexes)

हम यह जानते हैं कि चतुष्फलकीय ज्यामिति में धातु के कक्षक दो ऊर्जा स्तरों में विभक्त हो जाते हैं जिनमें से दो e_g कक्षकों d_{x2-y2} तथा d_{z^2} की ऊर्जा कम तथा तीन t_{2g} कक्षकों की (dxy, dyz व dzx) ऊर्जा अधिक होती है। चतुष्फलकीय संकुलों में क्रिस्टल क्षेत्र विभाजन काफी कम होता है। यही कारण है कि लगभग सभी चतुष्फलकीय संकुल उच्च चक्रण के होते हैं।

चतुष्फलकीय संकुल जिनमें धातु आयनों के विन्यास d^1 एवं d^2 होते हैं, इलेक्ट्रॉन कम ऊर्जा वाले कक्षकों में जाते हैं। ये संकुल अनुचुम्बकीय होते हैं तथा इनमें क्रमशः एक व दो अयुग्मित इलेक्ट्रॉन होते हैं।

	d^1	d^2
t_{2g}	— — —	— — —
e_g	↑ —	↑ ↑
अयुग्मित इलेक्ट्रॉन	1	2

इलेक्ट्रॉनिक विन्यास d^3, d^4, d^5 तथा d^6 वाले धातु आयनों के सैद्धांतिक रूप से दो प्रकार के संकुल बनना संभव है (प्रबल एवं दुर्बल क्षेत्र संकुल) जैसा अष्ठफलकीय संकुलों में था। परन्तु इस अवस्था में विभाजन ऊर्जा का मान इतना कम है कि CN^- आयन जैसे प्रबल लिगेण्ड से भी उच्च चक्रण के संकुल बनने की ही प्रवृत्ति होती है। इन संकुलों में धातु आयनों के विन्यास निम्न प्रकार दर्शाए जाते हैं-

	d^3	d^4	d^5	d^6
e_g	↑ _ _	↑ ↑ _	↑ ↑ ↑	↑ ↑ ↑
t_{2g}	↑ ↑	↑ ↑	↑ ↑	↑↓ ↑
अयुग्मित इलेक्ट्रॉन	3	4	5	4

इलेक्ट्रॉनिक विन्यास d^7, d^8, d^9, तथा d^{10}, वाले धातु आयनों के इलेक्ट्रॉनों का दोनों ऊर्जा स्तरों में वितरण निम्न प्रकार से होता है ।

	d^7	d^8	d^9	d^{10}
e_g	↑ ↑ ↑	↑↓ ↑ ↑	↑↓ ↑↓ ↑	↑↓ ↑↓ ↑↓
t_{2g}	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓
अयुग्मित इलेक्ट्रॉन	3	2	1	0

उपर्युक्त विवेचन से यह स्पष्ट है कि चतुष्फलकीय ज्यामिति में d^0 व d^{10} विन्यास को छोड़कर अन्य संक्रमण धातु संकुल अनुचुम्बकीय होते हैं । चतुष्फलकीय संकुलों के बनने में निम्नलिखित अवस्थाएं सहायक होती है ।

1. जब लिगेण्ड बड़े हों तथा अष्ठफलकीय ज्यामिति में त्रिविम बाधा उत्पन्न हो रही हो ।
2. जब नियमित आकार का बनना महत्वपूर्ण हो । d^0, d^2, d^5, d^7 तथा d^{10} विन्यास वाले धातु आयन नियमित चतुष्फलकीय संकुल बनाते हैं ऐसे उदाहरण निम्नलिखित हैं।

   $TiCl_4\left(d^0\right), MnO_4^-\left(d^0\right), FeO_4^{-2}\left(d^2\right), Cocl_4^{-2}\left(d^7\right), ZnCl_4^{-2}\left(d^{10}\right)$

   जब लिगेण्ड दुर्बल हों ऐसे में CFSE में कमी अधिक महत्वपूर्ण नहीं होती है ।

बोध प्रश्न

1. निम्नलिखित प्रश्नों के उत्तर संक्षेप में दीजिए-

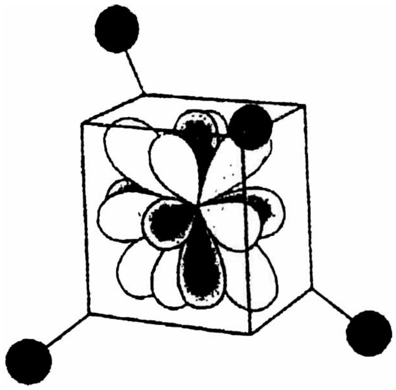
(क) चतुष्फलकीय ज्यामिति वाले संकुलों में धातु के कौन से d-कक्षक प्रयुक्त होते हैं?

(ख) चतुष्फलकीय ज्यामिति में कौन-कौन से विन्यास वाले धातु संकुल प्रति चुम्बकीय होते हैं?

(ग) Δ_0 व Δ_t में संबंध बताइए?

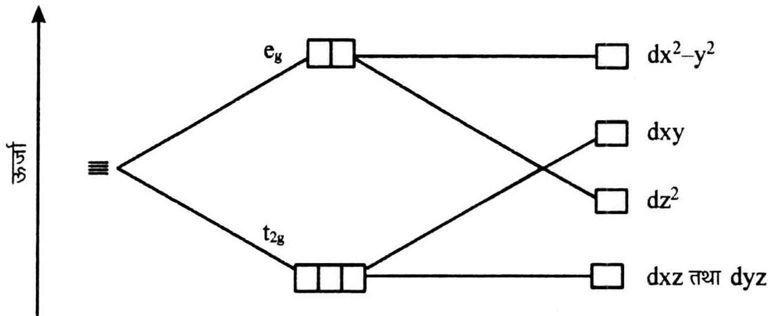
3.5 वर्गसमतलीय संकुलों में d-कक्षकों का विभाजन(Splitting of d-Orbitals in square planar complexes)

पुन: अष्ठफलकीय क्षेत्र की कल्पना करें जिसमें छ: लिगेण्ड अक्षों की ओर से धातु आयन की ओर आते हैं। अब यदि z-अक्ष पर आमने सामने वाले दो लिगेण्डों को हटा दिया जाए तो वर्ग समतलीय सरंचना प्राप्त हो जाएगी। इस अवस्था में dz^2 कक्षकों पर लिगेण्डों को कोई स्थिर वैद्युत प्रतिकर्षण नहीं लगेगा जिससे इस कक्षक की ऊर्जा में बहुत कमी आ जायेगी, दूसरे दो d-कक्षकों जिनमें z-घटक उपस्थित हैं अर्थात dyz तथा dzx की ऊर्जा भी कुछ कम हो जाएगी अत: दो अक्षीय लिगेण्डों के न होने से एक तल में उपस्थित चार लिगेण्डों व धातु आयन के मध्य प्रबलतम स्थिर वैद्युत आकर्षण बल लगेगा। पुन: ये चार लिगेण्ड आयन के निकट भी होंगे।



चित्र 3.7 धातु के d-कक्षकों की तुलना में चार लिगेण्डों का विन्यास

वर्ग समतलीय संकुलों में d_{x2-y2} कक्षकों की ऊर्जा काफी अधिक हो जाती है तथा d_{xy} कक्षक की ऊर्जा भी कुछ बढ़ जाती है। वर्ग समतलीय संकुलों में d-कक्षकों के विभाजन को निम्न प्रकार प्रदर्शित किया जा सकता है।



चित्र : 3.8 चतुष्फलकीय विकृति

बोध प्रश्न

1. निम्नलिखित प्रश्नों के उत्तर एक वाक्य में दीजिए-

(क) वर्ग समतलीय संकुल बनाने वाले (सर्वाधिक) धातु आयन का नाम लिखो?

(ख) वर्ग समतलीय क्रिस्टल क्षेत्र में कक्षकों की ऊर्जा को बढ़ते हुए क्रम में लिखो।

(ग) Δ_{sp} में तथा Δ_0 क्या संबंध है?

बोध प्रश्नों के उत्तर

(क) $Ni^{+2}\left\lfloor 3d^8 \right\rfloor$

(ख) dzx=dyz<dz^2<dxy<dx^2-y^2

(ग) $\Delta_{sp} = 1.3\Delta_0$ या $\Delta_{sp} > \Delta_0$

3.6 सारांश (Summery)

- धातु संकुलों में धातु व लिगेण्डों के मध्य बंधन समझने के लिए यह सिद्धांत प्रतिपादित किया गया ।
- इसमें धातु आयन तथा लिगेण्ड बिन्दु आवेश की भांति व्यवहार करते हैं तथा इनके मध्य स्थिर वैद्युत आकर्षण बल पाया जाता है ।
- समान ऊर्जा के पाँच d-कक्षकों की समभ्रंशता लिगेण्ड कक्षकों के प्रभाव में नष्ट हो जाती है । और d-कक्षक दो भागों में विभक्त हो जाते हैं । उच्च ऊर्जा स्तर पर स्थित d-कक्षक तथा निम्न ऊर्जा स्तर पर स्थित d-कक्षक।
- CFSE क्रिस्टल फील्ड विभाजन के परिणामस्वरूप निकलने वाली ऊर्जा को क्रिस्टल फील्ड स्थाईकरण ऊर्जा CFSE कहते हैं । अष्ठफलकीय क्षेत्र में इसे Δ_0, चतुष्फलकीय क्षेत्र में Δ_t, तथा वर्ग समतलीय क्षेत्र में Δsp, कहते हैं
- CFSE के मान अलग-अलग प्रकार के संकुलों में भिन्न-भिन्न होते हैं ।
- संक्रमण धातुएं निम्न चक्रण संकुल तथा उच्च चक्रण संकुल दोनों प्रकार के संकुलों का निर्माण करती है ।
- युग्मन ऊर्जा तथा विभाजन ऊर्जा के मानों द्वारा संकुल का प्रकार निर्धारित होता है ।
- प्रबल तथा दुर्बल लिगेण्ड भी धातु आयन के द्वारा बनाए गये संकुल की प्रकृति को प्रभावित करते हैं ।
- अयुग्मित इलेक्ट्रॉन की संख्या के द्वारा धातु संकुल की प्रकृति तथा चुम्बकीय गुणों की व्याख्या की जा सकती है ।

3.7 शब्दावली (Glossary)

1. **e_g तथा t_{2g} कक्षक-** e से तात्पर्य आइजिन (eigen) द्विगुणित समभ्रंश कक्षकों t_{2g} तथा से तात्पर्य त्रिगुणित समभ्रंश कक्षकों से है । g पद यह बतलाता है कि अणु में प्रतीपन केन्द्र या सममिति केन्द्र उपस्थित है ।
2. **समभ्रंशता** (degeneracy)-समान ऊर्जा पर स्थित कक्षक समभ्रंश कहलाते हैं तथा यह स्थिति समभ्रंशता कहलाती है ।

3. **क्रिस्टल फील्ड विभाजन ऊर्जा -** हम जानते हैं कि धातु के d-कक्षकों के t_{2g} व e_g कक्षकों में ऊर्जा का अन्तर लिगेण्डों के क्रिस्टल क्षेत्र के कारण होता है तथा इसे क्रिस्टल फील्ड विभाजन ऊर्जा कहते हैं ।

4. **युग्मन ऊर्जा -** कक्षकों में इलेक्ट्रॉनों के युग्मन में प्रयुक्त होने वाली ऊर्जा युग्मन ऊर्जा कहलाती है ।

3.8 सन्दर्भ ग्रन्थ (Reference Book)

1. Concise Inorganic Chemistry – J.D.Lee
2. Modern Aspects of Inorganic Chemistry – H.J. Emeleus and A.G. share
3. Inorganic Chemistry – J.E. Huheey, E.A. Keiter and R.L. Keiter
4. Basic Inorganic Chemistry – F.A. Cotton, G. Wilkinson and Paul. L. Gaus
5. Advanced Inorganic Chemistry – Satya Prakash, G.D. Tuli, S.K. Basu and R.D. Madan
6. Chemistry ofhe Elements – N.N. Greenwood and A.Earnshaw
7. Inorganic Chemistry – G.C. Shivahare, V.P.Lavania, K.G. Ojha and S.P. Bansal
8. अकार्बनिक रसायन – जी.के. रुस्तगी तथा यशपाल सिंह
9. अकार्बनिक रसायन – पी. भागचन्दानी

3.9 अभ्यासार्थ प्रश्न (Exercise Questions)

1. संयोजकता बंध सिद्धांत की कमियाँ क्या है?
2. क्रिस्टल क्षेत्र विभाजन ऊर्जा क्या है?
3. धातु d-कक्षक निम्न में किस प्रकार विभाजित होते हैं ।

   (i) अष्ठफलकीय क्षेत्र (ii) चतुष्फलकीय क्षेत्र (iii) वर्ग समतलीय क्षेत्र

4. क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत के आधार पर समझाइए कि अष्ठफलकीय क्षेत्र में प्रबल व दुर्बल क्षेत्र संकुल किस प्रकार बनते हैं।
5. निम्न चक्रण विन्यास वाले चतुष्फलकीय संकुलों का अस्तित्व नहीं होता । समझाइये।

6. निम्नलिखित आयनों में प्रबल तथा दुर्बल क्रिस्टल क्षेत्र (अष्ठफलकीय क्षेत्र) में उपस्थित युग्मित इलेक्ट्रॉन की संख्या बताइये ।

(i) Cr^{+2} (ii) m_n^{+2} (iii) Co^{+3} (iv) Fe^{+3}

इकाई - 4

सक्रमण धातु संकुलों में धातु-लिगेण्ड बंधन - II
(Metal-Ligand Bonding in Transition Metal Complexes-II)

इकाई की रूप रेखा:-

4.0 उद्देश्य

4.1 प्रस्तावना

4.2 क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत के आधार पर उपसहसंयोजक यौगिकों के चुम्बकत्व की व्याख्या

4.3 क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत के आधार पर उपसहसंयोजक यौगिकों की ज्यामिति की व्याख्या

4.4 क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत के आधार पर उपसहसंयोजक यौगिकों के रंग की व्याख्या

4.5 क्रिस्टल क्षेत्र पैरामीटर को प्रभावित करने वाले कारक

4.6 सारांश

4.7 शब्दावली

4.8 संदर्भ ग्रन्थ

4.9 बोध प्रश्नों के उत्तर

4.10 अभ्यासार्थ प्रश्न

4.0 उद्देश्य (Objectives)

इस इकाई के अध्ययन के पश्चात् आप निम्नलिखित बिन्दुओं को समझ पायेंगे ।

- क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत के आधार पर उपसहसंयोजक यौगिकों के चुम्बकत्व, ज्यामिति व रंग की व्याख्या किस प्रकार की जाती है ।
- क्रिस्टल क्षेत्र पैरामीटर को किस प्रकार विभिन्न कारक प्रभावित करते हैं ।

4.1 प्रस्तावना (Introduction)

इकाई 3 में आप क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत के बारे में जानकारी प्राप्त कर चुके हैं । साथ ही आप जान चुके हैं कि अष्ठफलकीय, चतुष्फलकीय एवं वर्गसमतल संकुलों में क्रिस्टल क्षेत्र विघटन किस प्रकार होता है । इस इकाई में आप उपसहसंयोजक यौगिकों के चुम्बकत्व, ज्यामिति तथा रंग की व्याख्या तथा क्रिस्टल क्षेत्र पैरामीटर को प्रभावित करने वाले कारकों के बारे में जानकारी प्राप्त करेंगे ।

4.2 क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत के आधार पर उपसहसंयोजक यौगिकों के चुम्बकत्व की व्याख्या Explanation of Magnetism of Coordination Compounds on the Basic of Crystal Field Theory

क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत के आधार पर उपसहसंयोजक संकुलों के चुम्बकीय गुणों की व्याख्या आसानी से की जा सकती है । संकुलों में चुम्बकीय गुण उनमें उपस्थित अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या पर निर्भर करते है, अर्थात यदि किसी संकुल में अयुग्मित इलेक्ट्रॉन नहीं है तो वह संकुल प्रतिचुम्बकीय प्रकृति का होगा, किसी अणु में अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या जितनी अधिक होगी उसके चुम्बकीय आघूर्ण का मान उतना ही अधिक होगा । क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत के अनुसार विभिन्न ज्यामितियों (अष्ठफलकीय, चतुष्फलकीय तथा समतलीय) के संकुलों के लिए अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या को आसानी से ज्ञात किया जा सकता है और इसके आधार पर निम्न सूत्र द्वारा उसके चुम्बकीय आघूर्ण के अपेक्षित मान को परिकलित किया जा सकता है ।

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

बोर मैग्नेटॉन (μ_B) या डिबाई (D)

μ_s = चक्रण चुम्बकीय आघूर्ण

प्रबल लिगेण्ड फील्ड व दुर्बल लिगेण्ड फील्ड में अष्ठफलकीय तथा दुर्बल लिगेण्ड फील्ड में चतुष्फलकीय संकुलों के चुम्बकीय आघूर्णो के मानों को सारणी 1 व 2 में दर्शाया गया है

सारणी 1 : अष्ठफलकीय संकुलों के लिए चुम्बकीय आघूर्णो के मान

प्रबल लिगेण्ड क्षेत्र वाले संकुल				दुर्बल लिगेण्ड क्षेत्र वाले संकुल			
धातु आयन में d–इलेक्ट्रॉनों की संख्या	इलेक्ट्रॉनिक विन्यास t_{2g}	इलेक्ट्रॉनिक विन्यास e_g	अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या	चुम्बकीय आघूर्ण μ_s(D)	धातु आयन में d–इलेक्ट्रॉनों की संख्या	इलेक्ट्रॉनिक विन्यास t_{2g}	इलेक्ट्रॉनिक विन्यास e_g	अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या	चुम्बकीय आघूर्ण μ_s(D)
d^1	[↑][ ][ ]	[ ][ ]	1	1.73	d^1	[↑][ ][ ]	[ ][ ]	1	1.73
d^2	[↑][↑][ ]	[ ][ ]	2	2.83	d^2	[↑][↑][ ]	[ ][ ]	2	2.83
d^3	[↑][↑][↑]	[ ][ ]	3	3.87	d^3	[↑][↑][↑]	[ ][ ]	3	3.87
d^4	[↑↓][↑][↑]	[ ][ ]	2	2.83	d^4	[↑][↑][↑]	[↑][ ]	4	4.90
d^5	[↑↓][↑↓][↑]	[ ][ ]	1	1.73	d^5	[↑][↑][↑]	[↑][↑]	5	5.92
d^6	[↑↓][↑↓][↑↓]	[ ][ ]	0	0.00	d^6	[↑↓][↑][↑]	[↑][↑]	4	4.90
d^7	[↑↓][↑↓][↑↓]	[↑][ ]	1	1.73	d^7	[↑↓][↑↓][↑]	[↑][↑]	3	3.87
d^8	[↑↓][↑↓][↑↓]	[↑][↑]	2	2.83	d^8	[↑↓][↑↓][↑↓]	[↑][↑]	2	2.83
d^9	[↑↓][↑↓][↑↓]	[↑↓][↑]	1	1.73	d^9	[↑↓][↑↓][↑↓]	[↑↓][↑]	1	1.73
d^{10}	[↑↓][↑↓][↑↓]	[↑↓][↑↓]	0	0.00	d^{10}	[↑↓][↑↓][↑↓]	[↑↓][↑↓]	0	0.00

नोट : इन संकुलों के चुम्बकीय आघूर्णों के प्रायोगिक मान इन अपेक्षित मानों के अनुरूप ही होते हैं । अष्ठफलकीय संकुलों में इलेक्ट्रॉनिक विन्यास के आधार पर चुम्बकीय गुणों का विवेचन नीचे किया गया है ।

d^1, d^2 व d^3 विन्यास - अष्ठफलकीय संकुलों में धातु आयन के d-कक्षक विभाजित होकर उच्च ऊर्जा के eg (d_{x2-y2},d_{z2}) एवं निम्न ऊर्जा के t_{2g} कक्षक (dxy, dyz, dzx) देते हैं d^1, d^2, व d^3, विन्यास वाले धातु आयन अनुचुम्बकीय प्रकृति के होते हैं क्योंकि इनमें इलेक्ट्रॉन t_{2g} कक्षक में जाते हैं एवं अयुग्मित रहते हैं । इनका इलेक्ट्रॉनीय विन्यास क्रमश $t_{2g}^{1}eg^{0}$, $t_{2g}^{2}eg^{0}$, तथा $t_{2g}^{3}eg^{0}$ द्वारा प्रदर्शित किया जाता है । लिगेण्ड फील्ड की सामर्थ्य (प्रबल या दुर्बल) चाहे कुछ भी हो, अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या में कोई परिवर्तन नहीं आता है, अर्थात d^1, d^2, d^3, विन्यासों के लिए एक ही प्रकार के संकुल बनते हैं जिनमें अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या क्रमश: 1, 2 व 3 होगी ।

d^4, d^5, d^6 तथा d^7 विन्यास - d^4, d^5, d^6 तथा d^7 विन्यास वाले धातु आयन से दो प्रकार के संकुल बन सकते हैं । प्रबल क्षेत्र वाले लिगेण्ड $(\Delta > \pi)$ से बने संकुल में इलेक्ट्रॉन उच्च ऊर्जा वाले eg कक्षक में युग्मन करते हैं । ऐसे संकुलों का इलेक्ट्रॉनीय विन्यास निम्न प्रकार का होगा -

$d^4\left(t_{2g}^{4}eg^{0}\right)$ उदाहरण $[Cr(CN)_6]^{4-}$

$d^5\left(t_{2g}^{5}eg^{0}\right)$ उदाहरण $[Fe(NO_2)_6]^{3-}, [Fe(CN)_6]^{3-}$

$d^6\left(t_{2g}^{6}eg^{0}\right)$ उदाहरण $[Co(NO_2)_6]^{3-}, [Fe(CN)_6]^{4-}$

$d^7\left(t_{2g}^{6}e^{1}g\right)$ उदाहरण $[Co(NO_2)_6]^{4-}$

इस प्रकार इनमें अयुग्मित इलेक्ट्रॉन की संख्या क्रमश: 2, 1, 0 तथा 1 होगी । इनमें निम्न चक्रण d^6 विन्यास $\left(t_{2g}^{6}eg^{0}\right)$ वाले $[Fe(CN)_6]^{4-}$ व $[Co(NO_2)_6]^{2-}$ संकुल प्रतिचुम्बकीय आयन है । निम्न चक्रण d^7 संकुलों में उच्च ऊर्जा के eg कक्षकों में उपस्थित एक इलेक्ट्रॉन को आसानी से हटाया जा सकता है । अत: Co(II) के प्रबल फील्ड संकुल जैसे $[Co(NO_2)_6]^{4-}$ अस्थायी हैं जिससे इनका आसानी से Co(III) संकुलों में ऑक्सीकरण किया जा सकता है (d^7 व d^6)।

दुर्बल क्षेत्र वाले लिगेण्ड $(\Delta < \pi)$ से बने संकुल में इलेक्ट्रॉन t_{2g} में युग्मन करने की बजाय कक्षक में जाते हैं । ऐसे संकुलों का इलेक्ट्रॉनीय विन्यास निम्न प्रकार का होगा -

$d^4\left(t_{2g}^{3}e^{1}g\right)$	उदाहरण	$[Cr(H_2O)_6]^{2+}$
$d^5\left(t_{2g}^{3}e^{2}g\right)$	उदाहरण	$[M_n(H_2O)_6]^{2+}, [FeF_6]^{3-}$
$d^6\left(t_{2g}^{4}e^{2}g\right)$	उदाहरण	$[Fe(H_2O)_6]^{2+}, [CoF_6]^{3-}$

$d^7\left(t_{2g}^5 e^2 g\right)$	उदाहरण	$[Co(H_2O)_6]^{2+}$

इस प्रकार $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ तथा $[FeF_6]^{3-}$ पाँच अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों के कारण प्रबल अनुचुम्बकीय संकुल होंगे । जबकि $[Fe(NO_2)_6]^{3-}$ तथा $[Fe(CN)_6]^{3-}$ दुर्बल अनुचुम्बकीय है जिनमें मात्र एक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन पाया जाता है ।

d^8, d^9, व d^{10} विन्यास - ये तीनों विन्यास वाले धातु आयन एक प्रकार के ही संकुल बनाते हैं जिनमें अयुग्मित इलेक्ट्रॉन की संख्या क्रमश: 2, 1 व 0 होती है अर्थात् लिगेण्ड फील्ड के प्रबल या दुर्बल होने से इनके चुम्बकीय गुणों पर कोई प्रभाव नहीं पड़ता । इस विन्यास वाले संकुलों में t_{2g} कक्षक पूर्ण रूप से भरे होते हैं । ऐसे संकुलों का इलेक्ट्रॉनीय विन्यास निम्न प्रकार होगा-

$d^8\left(t_{2g}^6 e^2 g\right)$	उदाहरण	$[Ni(NH_3)_6]^{2+}, [Ni(H_2O]^{2+}$
$d^9\left(t_{2g}^6 e^3 g\right)$	उदाहरण	$[Cu(H_2O)_6]^{2+}, [Cu(NH_3)_6]^{2+}$
$d^{10}\left(t_{2g}^6 e^4 g\right)$	उदाहरण	$[Z_n(H_2O)_6]^{2+}$

उपर्युक्त विवेचन से स्पष्ट है कि d^0, d^{10} व प्रबल फील्ड d^6 अष्ठफलकीय संकुल प्रतिचुम्बकीय होते हैं तथा शेष सभी संकुल अनुचुम्बकीय होंगे । चतुष्फलकीय संकुलों में इलेक्ट्रॉनिक विन्यास के आधार पर चुम्बकीय गुणों का विवेचन आगे किया गया है । इस प्रकार के संकुल में t_{2g} एवं eg कक्षकों को t_2 एवं e ही लिखा जाता है एवं क्रिस्टल क्षेत्र विभाजन अनुसार e निम्न ऊर्जा एवं t_2 उच्च ऊर्जा कक्षक प्राप्त होते हैं ।

सारणी 2 : उच्च चक्रण चतुष्फलकीय संकुलों के लिए चुम्बकीय आघूर्णों का मान

धातु आयन में d-इलेक्ट्रॉनों की संख्या	इलेक्ट्रॉनिक विन्यास		अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों कुल की संख्या	चुम्बकीय आघूर्ण $\mu_s(d)$
	e	t_2		
d^1	[↑][ ]	[ ][ ][ ]	1	1.73
d^2	[↑][↑]	[ ][ ][ ]	2	2.83
d^3	[↑][↑]	[↑][ ][ ]	3	3.87
d^4	[↑][↑]	[↑][↑][ ]	4	4.90
d^5	[↑][↑]	[↑][↑][↑]	5	5.92
d^6	[↑↓][↑]	[↑][↑][↑]	4	4.90
d^7	[↑↓][↑↓]	[↑][↑][↑]	3	3.87
d^8	[↑↓][↑↓]	[↑↓][↑][↑]	2	2.83
d^9	[↑↓][↑]	[↑↓][↑↓][↑]	1	1.73
d^{10}	[↑↓][↑↓]	[↑↓][↑↓][↑↓]	0	0.00

d^1 व d^2 विन्यास- d^1 व d^2 विन्यास वाले धातु आयन अनुचुम्बकीय प्रकृति के होते हैं। जिनके इलेक्ट्रॉनीय विन्यास क्रमशः $e^1 t_2^0$ तथा $e^2 t_2^0$ होते हैं।

d^3, d^4, d^5 व d^6 विन्यास- इन चारों विन्यासों के लिए सिद्धांततः प्रबल फील्ड व दुर्बल फील्ड संकुल संभव है। चतुष्फलकीय संकुलों में Δ_t का मान (जो Δ_0 का लगभग आधा होता है।) इतना कम होता है कि प्रबलतम चतुष्फलकीय फील्ड वाले संकुलों के लिए भी Δ_t का मान π से कम ही रहता है। फलतः धातु आयन प्रबल फील्ड (चक्रण युग्मित) संकुलों का निर्माण नहीं करते हैं तथा केवल दुर्बल फील्ड (उच्च चक्रण) संकुल ही बनाते हैं जिनमें उतने ही युग्मित इलेक्ट्रॉन होते हैं जितने संकुल बनाने से पूर्व पृथक धातु आयन में पाये जाते हैं। d^3 से लेकर d^6 तक के संकुलों के चुम्बकीय आघूर्णों के मान सारणी 2 में दिये गये हैं।

d^7, d^8, d^9, व d^{10} विन्यास- इन विन्यासों के लिए सिद्धांततः केवल एक ही प्रकार के संकुल हो सकते हैं। इनका इलेक्ट्रॉनीय विन्यास क्रमशः $e^4 t_2^3$, $e^4 t_2^4$, $e^4 t_2^5$ तथा $e^4 t_2^6$, द्वारा प्रदर्शित किया जाता है। यहाँ केवल d^{10} विन्यास वाले धातु प्रतिचुम्बकीय संकुलों का निर्माण करेंगे।

बोध प्रश्न

1. निम्नलिखित कथनों में सत्य / असत्य बताइये -

(क) केवल चक्रण चुम्बकीय आघूर्ण को $\mu_{s\sqrt{n(n+2)BM}}$ सूत्र द्वारा परिकलित किया जाता है।

(सत्य/असत्य)

(ख) प्रबल लिगेण्ड क्षेत्र एवं दुर्बल लिगेण्ड क्षेत्र वाले अष्ठफलकीय धातु आयन में d^1,d^2, d^3, d^8, d^9, d^{10} विन्यास में चुम्बकीय आघूर्ण का मान समान नहीं होता है। (सत्य/असत्य)

(ग) $[Fe(F_6)]^{3-}$ आयन, $[Fe(CN)_6]^{3-}$ तुलना में अधिक अनुचुम्बकीय है। (सत्य/असत्य)

(घ) $[Fe(NO_2)_6]^{3-}$ आयन, $[Fe(CN)_6]^{3-}$ दुर्बल अनुचुम्बकीय संकुल है। (सत्य/असत्य)

2. अष्ठफलकीय संकुलों में प्रबल लिगेण्ड क्षेत्र के लिए निम्न धातु आयनों में उपस्थित अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या बताइये।

(क) Cr^{2+} (ख) Co^{3+} (ग) Fe^{3+} (व) Mn^{2+}

3. उच्च चक्रण चतुष्फलकीय संकुलों में निम्न विन्यासों के लिए चुम्बकीय आघूर्णों के मान बताइये।

(क) d^2 (ख) d^5 (ग) d^7 (घ) d^9

नोट : अपने उत्तरों का मिलान इकाई के भाग 4.9 में दिये उत्तरों से करें।

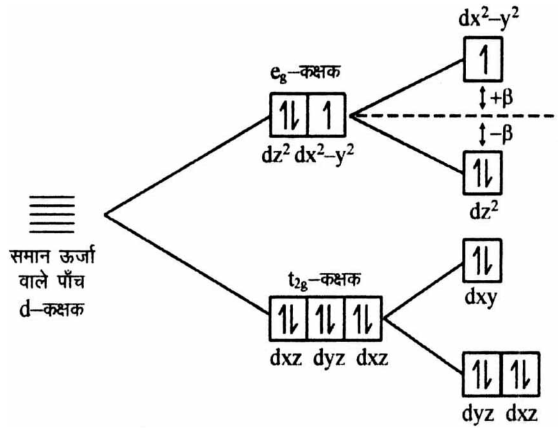
4.3 क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत के आधार पर उपसहसंयोजक यौगिकों की ज्यामिति की व्याख्या Explanation of Geometry of Coordination Compounds on the Basis of Crystal Field Theory

उपसहसंयोजक संकुल यौगिकों की ज्यामिति क्रिस्टल क्षेत्र स्थायीकरण के (Δ) मान पर निर्भर करती है । अधिकांशत: धातु आयन अष्ठफलकीय संकुल ही बनाते हैं क्योंकि अष्ठफलकीय संकुल बनने में छ: धातु लिगेण्ड (M-L) बन्ध बनते है । जिससे पर्याप्त मात्रा में ऊर्जा मुक्त होती है और स्थायी संकुल यौगिक प्राप्त होते हैं । विशेष परिस्थितियों में धातु आयन वर्ग समतलीय अथवा चतुष्फलकीय संकुल बनाता है।

यदि लिगेण्ड का आकार बड़ा हो एवं लिगैण्ड अत्यंत दुर्बल हो, धातु आयन कम ऑक्सीकरण अवस्था में हो तथा Δ का मान शून्य हो ($d^0 d^5 d^{10}$) अथवा d^1 या d^6 जिसके लिए Δ का मान अष्ठफलकीय तथा चतुष्फलकीय संकुलों में लगभग समान हो, तो चतुष्फलकीय संकुलों के बनने की संभावना रहती है । त'विन्यास वाले धातु आयन के सम्पर्क में यदि अत्यंत प्रबल लिगेण्ड आयें तो d_z^2 कक्षक की ऊर्जा $dx^2 - y^2$ कक्षक की तुलना में कम हो जाती है। रिक्त $dx^2 - y^2$ कक्षक की चारों पालियाँ $+x, -x, +y$ एवं -y अक्षों की और अभिविन्यासित हो जाती है, अत: इन अक्षों से चार लिगेण्ड केन्द्रीय धातु आयन के पास बिना प्रतिकर्षण के पहुँच जाते हैं और स्थायी वर्ग समतलीय संकुल बना लेते हैं ।

इस प्रकार इस सिद्धांत के आधार पर किसी भी संकुल के लिगेण्ड एवं केन्द्रीय धातु आयन की प्रकृति के आधार पर उस संकुल की ज्यामिति की व्याख्या की जा सकती है ।

इस सिद्धांत के आधार पर कई संकुलों की विकृत ज्यामिति की भी व्याख्या की जा सकती है । उदाहरणार्थ- d^9 विन्यास वाले कई Cu^{2+} संकुल अष्ठफलक के स्थान पर द्विसमलम्बाक्ष आकृति वाले होते हैं । d-कक्षकों का जब विभाजन होता है तो क्रिस्टल क्षेत्र स्थायीकरण ऊर्जा मुक्त होती है जिससे संकुल स्थायी हो जाता है । यदि इन eg एवं t_2g का और विभाजन हो जायें तो संकुल को अतिरिक्त स्थायित्व प्राप्त होता है, इस प्रभाव को जॉन-टेलर (John Teller Effect) प्रभाव कहते हैं । यह प्रभाव लगभग सभी असीमित विन्यास वाले संकुलों में पाया जाता है, परंतु मुख्यतया प्रभावी रूप से उच्च चक्रण संकुलों में d^4 विन्यास, निम्न चक्रण संकुलों में d^7 एवं दोनों प्रकार के d^9 संकुलों में प्रमुख रूप से देखने को मिलता है । **उदाहरणार्थ-** Cu^{2+} आयन (d^9 विन्यास) के लिए इस विभाजन को चित्र 4.1 द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है ।



अष्ठफलकीय क्षेत्र में d- कक्षकों का विभाजन

चित्र 4.1: Z-दिशा में लम्बे विकृत

चित्र 4.1 से स्पष्ट है कि इस विन्यास में t_{2g} कक्षकों के और विभाजन से क्रिस्टल क्षेत्र स्थायीकरण ऊर्जा के मान में कोई परिवर्तन नहीं होगा, क्योंकि इसके समस्त कक्षक पूर्ण रूप से भरे हुए हैं । इसके विपरीत eg कक्षकों के और विभाजन से अतिरिक्त क्रिस्टल क्षेत्र स्थायीकरण ऊर्जा (-β) मुक्त होगी जो संकुल के स्थायीकरण में सहायक होगी । अतः इस प्रकार के विन्यास वाले संकुल स्थायित्व को प्राप्त करने के लिए विकृत अष्ठफलकीय आकृति ग्रहण कर लेते है ।

बोध प्रश्न

4. निम्नलिखित वाक्यों में रिक्त स्थानों की पूर्ति कीजिए । सही शब्द/शब्दों का चयन दिये गये कोष्ठक से करें ।

(क) अधिकांश धातु आयन.................................... संकुल बनाते हैं ।

(अष्ठफलकीय / चतुष्फलकीय)

(ख) d^1या d^6 जिसके लिए Δ का मान अष्ठफलकीय तथा चतुष्फलकीय संकुलों में लगभग समान हो, तो..........................संकुल बनने की संभावना रहती है ।

(अष्ठफलकीय / चतुष्फलकीय)

(ग) eg एवं t_{2g} विन्यास वाले धातु आयन के सम्पर्क में यदि अत्यन्त प्रबल लिगेण्ड आयें तो स्थायी...संकुल बना लेते हैं ।

(अष्ठफलकीय / वर्ग समतलीय)

(घ) eg एवं t_{2g} कक्षकों का विभाजन जो क्रिस्टल को अतिरिक्त स्थायित्व प्रदान करता है।

यह प्रभाव.. कहलाता है ।

(जॉन टेलर प्रभाव / लैपोट प्रभाव)

5. निम्नलिखित कथनों के लिए सत्य / असत्य बताइये ।

(क) यदि लिगेण्ड अत्यन्त दुर्बल हों तो क्रिस्टल क्षेत्र स्थायीकरण ऊर्जा का मान अत्यंत कम हो जाता है और चुम्बकीय संकुल बनते हैं ।

(सत्य / असत्य)

(ख) केन्द्रीय धातु परमाणु यदि न्यून ऑक्सीकरण अवस्था में हो तो चतुष्फलकीय संकुल बनने की संभावनाएँ कम हो जाती है ।

(सत्य/असत्य)

(ग) Cu^{2+}आयन (d^9 विन्यास) जॉन टेलर प्रभाव दर्शाता है ।

(सत्य/असत्य)

(घ) क्रिस्टल क्षेत्र स्थायीकरण ऊर्जा के मान पर संकुल यौगिक की ज्यामिति निर्भर करती है ।

(सत्य/असत्य)

4.4 क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत के आधार पर उपसहसंयोजक यौगिक के रंग की व्याख्या Explanation of Colour of coordination Compounds on the Basis of Crystal Field Theory

संक्रमण धातु संकुलों के रंगों की व्याख्या करना क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत की सबसे बड़ी सफलता है । संक्रमण धातुओं के उपसहसंयोजक यौगिक प्रायः रंगीन होते हैं । क्योंकि संक्रमण धातु आयनों में अयुग्मित (n-1)d इलेक्ट्रॉन होते हैं जो प्रकाश के पराबैंगनी तथा दृश्य क्षेत्र (तरंग दैर्ध्य $\lambda = 400nm$ से 700nm) ऊर्जा अवशोषित करके एक (n-1)d कक्षक से दूसरे (n-1)d कक्षक में संक्रमण कर जाते हैं, ऐसी स्थिति में परावर्तित प्रकाश रंगीन होता है और वह यौगिक रंगीन नजर आता है । अवशोषित प्रकाश का रंग, परावर्तित प्रकाश के रंग से भिन्न होता है । परवर्तित प्रकाश का रंग (जो कि वास्तव में संकुल का रंग होता है), अवशोषित प्रकाश का पूरक रंग (complementary colour) कहलाता है । प्रकाश के किस रंग की तरंगों के अवशोषण से किस प्रकार का पूरक रंग बनेगा इसे सारणी 3 में दर्शाया गया है ।

सारणी-3 : अवशोषित एवं पूरक प्रकाश का रंग

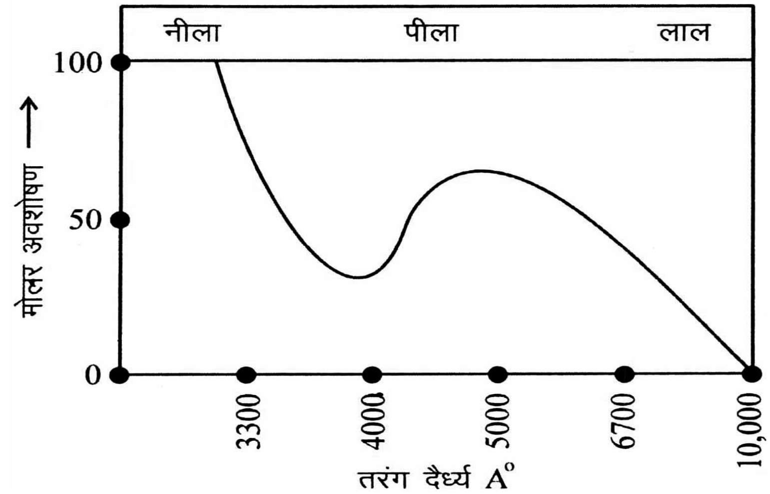
अवशोषित प्रकाश का रंग	अवशोषित प्रकाश की लगभग तरंग दैर्ध्य	परावर्तित प्रकाश रंग (पूरक रंग) अर्थात् पदार्थ का रंग
बैंगनी	400-435	पीला-हरा
नीला	435-480	पीला
हरा-नीला	480-490	नारंगी
नीला-हरा	490-500	लाल
हरा	500-560	गहरा बैंगनी
पीला-हरा	560-580	बैंगनी
पीला	580-595	नीला
नारंगी	595-605	हरा-नीला
लाल	605-700	नीला-हरा

संक्रमण धातु के संकुलों में रंग मुख्यत: दो कारणों से होता है-

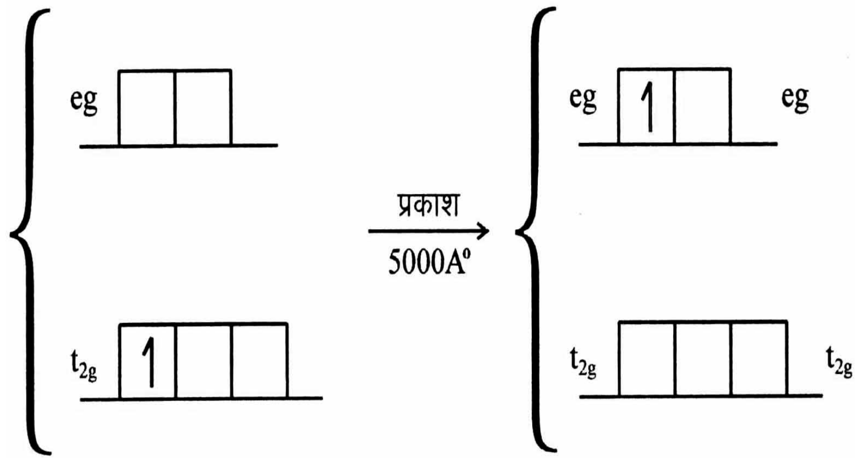
(i) d-d संक्रमण (ii) आवेश स्थानान्तरण स्पेक्ट्रा

(i) d-d संक्रमण (d-d Transition)

अष्ठफलकीय संकुलों में यदि कोई इलेक्ट्रॉन निम्न ऊर्जा स्तर वाले t_{2g} कक्षक से उच्च ऊर्जा स्तर वाले eg कक्षक में जाएगा तो वह पराबैंगनी अथवा दृश्य क्षेत्र में ऊर्जा का अवशोषण करेगा और रंगीन दिखाई देगा । संक्रमण धातुओं के लगभग सभी यौगिकों के जलीय विलयन रंगीन होते हैं । उदाहरणार्थ- $\left[T_i(H_2O)_6\right]^{3+}$ आयन का जलीय विलयन बैंगनी होता है । इस संकर की स्पेक्ट्रम दो अवशोषण बैण्ड प्रदर्शित करती है, एक पराबैंगनी क्षेत्र $\left(\lambda \sim 3200\mathring{A}\right)$ में अवशोषण बैण्ड और दूसरी दृश्य क्षेत्र $\left(\lambda \sim 5000\mathring{A}\right)$ में दुर्बल बैण्ड । संकुल आयन के बैंगनी रंग के लिए दृश्य क्षेत्र में यह दुर्बल बैण्ड उत्तरदायी है । (चित्र 4.2)



चित्र 4.2 : $\left[T_i(H_2O)_6\right]^{3+}$ संकुल का अवशोषण स्पेक्ट्रम



चित्र 4.3 : $\left[T_i(H_2O)_6\right]^{3+}$ के बैंगनी रंग के लिए उत्तरदायी d-d संक्रमण

अष्ठफलकीय क्षेत्र में T_i^{3+} आयन का विन्यास $t_{2g}^1 e_g^0$ होता है । अत: दृश्य क्षेत्र में निश्चित तरंग दैर्ध्य (5000Å) के प्रकाश के अवशोषण से निम्न ऊर्जा वाले eg कक्षक स्थित इलेक्ट्रॉन, उच्च ऊर्जा वाले ०8 कक्षक में चले जाते हैं । यह दृश्य प्रकाश में से हरे रंग को अवशोषित करता है तथा नीला व लाल रंग उत्सर्जित करता है । जिससे इस आयन का रंग बैंगनी प्रतीत होता है । इलेक्ट्रॉनों के इस प्रकार के d-d संक्रमण को चित्र 4.3 द्वारा दर्शाया गया है । यदि लिगेण्ड समान हो और अणुओं की ज्यामिति भी वही हो तो तथा (यहाँ अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या है) विन्यास वाले आयनों का रंग लगभग समान होता है । व विन्यास वाले आयन सामान्यतया रंगहीन होते हैं क्योंकि इनमें संक्रमण संभव नहीं है । यहाँ यह बात महत्वपूर्ण है कि संकुलों का रंग क्रिस्टल क्षेत्र स्थायीकरण ऊर्जा के मान पर निर्भर करता है । अत: वह सभी कारक (जैसे-लिगेण्ड की प्रकृति, धातु आयन पर आवेश, संकुल की ज्यामिति एवं इलेक्ट्रॉनों की संख्या) जो तु के मान को प्रभावित करते हैं, संकुल के रंग को भी प्रभावित करेंगे । यही कारण है कि सभी संकुलों में जिनमें धातु आयन समान हो लेकिन लिगेण्ड भिन्न हो तो संकुलों का रंग भी भिन्न होगा । उदाहरणार्थ-

धातु आयन	संकुल	रंग
N_i^{2+}	$\left[N_i(H_2O)_6\right]^{2+}$	हरा
N_i^{2+}	$\left[N_i(NH_3)_6\right]^{2+}$	नीला
N_i^{2+}	$\left[N_i(en)_6\right]^{2+}$	गहरा नीला

इसी प्रकार H_2o लिगेण्ड को किसी नाइट्रोजनयुक्त लिगेण्ड से विस्थापित करने पर रंग की तीव्रता बढ़ जाती है ।

सारणी 4 : प्रथम संक्रमण श्रेणी धातु आयनों के विन्यास एवं रंग

आयन	**विन्यास [A₂]**	**अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या**	**रंग**
Sc^3, T_i^4	$3d^0$	0	रंगहीन
T_i^{3+}	$3d^1$	1	गहरा-बैंगनी
V^{4+}	$3d^1$	**1**	नीला
V^{3+}	$3d^2$	**2**	हरा
V^{2+}	$3d^3$	**3**	बैंगनी
C_r^{3+}	$3d^3$	**3**	हरा
C_r^{2+}	$3d^4$	**4**	नीला
M_n^{3+}	$3d^4$	**4**	बैंगनी
M_n^{3+}	$3d^5$	**5**	लगभग रंगहीन
Fe^{3+}	$3d^5$	**5**	पीला

Fe^{2+}	$3d^6$	**4**	हल्का हरा
Co^{3+}	$3d^6$	**4**	नीला
Co^{2+}	$3d^7$	**2**	गुलाबी
Ni^{2+}	$3d^8$	**2**	हरा
Cu^{2+}	$3d^9$	**1**	नीला
Cu^{1+}, Zn^{2+}	$3d^{10}$	**0**	रंगहीन

उदाहरण : $[N_i(H_2O)_6]^{2+} \angle [N_i(NH_3)_6]^{2+} \angle [N_i(en)_3]^{2+}$

हरा नीला गहरा नीला

इसी प्रकार समान धातु आयन में लिगेण्ड तथा ज्यामिति बदलने पर रंग भी बदल जाता है।

उदाहरण : $[C_0(H_2O)_6]^{2+}$ $[C_0(CI)_4]^{2+}$

गुलाबी (अष्ठफलकीय) गहरा नीला (चतुष्फलकीय)

(ii) आवेश स्थानान्तरण स्पेक्ट्रा (Charge Transfer Spectra)

साधारणत: d^0 विन्यास वाले संकुल रंगहीन होते हैं। $MnO\bar{4}, Cr_2O_7^{-2}, CrO_4^{-2}$ जिनमें धातु आयन की ऑक्सीकरण अवस्था क्रमश: +7 , +6 , +6 है तथा धातु आयन का विन्यास d^0 है, फिर भी ये यौगिक रंगीन हैं ।

इन ऋणायनों के रंग को आवेश स्थानान्तरण स्पेक्ट्रा से समझा सकते हैं । लिगेण्ड अणु के आण्विक कक्षक से इलेक्ट्रॉनों का स्थानान्तरण धातु के रिक्त आण्विक कक्षकों में होता है । इस संक्रमण में भी इलेक्ट्रॉन प्रकाश के दृश्य क्षेत्र से ऊर्जा का अवशोषण करते हैं, अत: यौगिक रंगीन दिखते हैं । d-d संक्रमण की तुलना में आवेश स्थानानन्तरण से उत्पन्न रंग अधिक गहरे होते हैं । संक्रमण धातु आयन पर धनावेश की जितनी अधिक मात्रा होगी, रंग उतना ही गहरा होगा क्योंकि तब लिगेण्ड से धातु आयन पर आवेश स्थानान्तरण की संभावना उतनी ही अधिक होगी । इसी कारण T_1^{4+} के संकुल तो रंगहीन ही होते हैं लेकिन V^{5+} से Mn^{7+} तक धनायनों पर आवेश की मात्रा बढ़ने से इनमें लिगेण्ड के इलेक्ट्रॉनों को ग्रहण करने की शक्ति बढ़ती जाती है अर्थात् आवेश स्थानान्तरण की संभावना बढ़ती जाती है जिससे इनका रंग गहरा होता जाता है । (सारणी 5)

सारणी 5. आयन पर आदेश व रंग में संबंध

आयन	विन्यास इलेक्ट्रॉन	अयुग्मित रंग	रंग
T_1^{4+}	d^0	0	रंगहीन
V^{5+}	d^0	0	नारंगी पीला
C_r^{6+}	d^0	0	नारंगी
Mn^{7+}	d^0	0	गहरा बैंगनी

बोध प्रश्न

6. निम्नलिखित वाक्यों में रिक्त स्थानों की पूर्ति कीजिए ।

(क) यदि अवशोषित प्रकाश का रंग हरा है तो पूरक रंग..............................होगा ।

(ख) $\left[T_i(H_2O_6\right]^{3+}$ आयन का जलीय विलयन................................. रंग का होता है।

(ग) समान धातु आयन में लिगेण्ड तथा..................................... बदलने पर रंग भी बदल जाता है ।

(घ) d-d संक्रमण की तुलना में....................... उत्पन्न रंग अधिक गहरे होते हैं ।

7. निम्नलिखित संकुलों को उनके रंग की तीव्रता के बढ़ते क्रम में व्यवस्थित कीजिए।

$\left[N_i(H_2O_6\right]^{2+}$ $\left[N_i(NH_3)_6\right]^{2+}$ $\left[N_i(en)_3\right]^{2+}$

8. निम्नलिखित आयनों को उनके रंग की तीव्रता के बढ़ते क्रम में व्यवस्थित कीजिए।

T_1^{4+} V^{5+} C_r^{6+} Mn^{7+}

4.5 क्रिस्टल क्षेत्र पैरामीटर को प्रभावित करने वाले कारक Factors Affecting the Crystal Field Parameters

क्रिस्टल क्षेत्र पैरामीटर को प्रभावित करने वाले कारकों से तात्पर्य है क्रिस्टल क्षेत्र विभाजन ऊर्जा को प्रभावित करने वाले कारक । धातु आयन के पाँचों d-कक्षक लिगेण्ड की अनुपस्थिति में समान ऊर्जा के होते हैं लेकिन लिगेण्ड की उपस्थिति में इन पाँच d-कक्षकों का दो ऊर्जा तलों में विभाजन हो जाता है । धातु आयन के पाँच d-कक्षकों को भिन्न ऊर्जा के दो सेटों में विभाजन, क्रिस्टल क्षेत्र विभाजन कहलाता है तथा इन कक्षकों की ऊर्जा के मध्य अन्तर को क्रिस्टल क्षेत्र विभाजन ऊर्जा (Δ) कहते हैं । किसी संकुल के लिए क्रिस्टल क्षेत्र ऊर्जा के मान का उच्च या निम्न होना निम्नलिखित कारकों पर निर्भर करता है ।

1. धातु आयन पर आवेश-

एक ही संक्रमण श्रेणी के धनायन जिनकी ऑक्सीकरण अवस्थाएँ भी समान हों, के Δका मान लगभग बराबर होता है, परन्तु ऐसे. धनायन जिनकी उच्च ऑक्सीकरण अवस्था होती है के Δका मान अत्यधिक होता है । यह इस तथ्य पर आधारित है कि अधिक आवेशयुक्त केन्द्रीय आयन लिगेण्ड को अधिक प्रभावी रूप से ध्रुवित करेगा और इस प्रकार लिगेण्ड अधिक निकट आयेगा ।

संकुल	**आक्सीकरण अवस्था**	Δ∘
$\left[Fe(H_2O_6\right]^{+2}$	+2	10400 cm
$\left[Fe(H_2O)_6\right]^{+3}$	+3	13700 cm
$\left[Co(H_2O)_6\right]^{+2}$	+2	9300 cm

$\left[Co(H_2O)_6\right]^{+3}$	+3	18200 cm

2. d-इलेक्ट्रॉन्स की संख्या

ऐसे संकर जिनमें धातु आयनों की ऑक्सीकरण अवस्थाएँ समान हों लेकिन उनमें उपस्थित d-इलेक्ट्रॉनों की संख्या भिन्न हो तो, जैसे-जैसे d-इलेक्ट्रॉनों की संख्या बढ़ेगी Δका मान कम होगा । क्योंकि ज्यादा इलेक्ट्रॉन होने पर, इलेक्ट्रॉन उच्च ऊर्जा वाले e_g कक्षकों में भरे जाएंगे जिससे Δ का मान कम होगा । क्योंकि e_g में उपस्थित इलेक्ट्रॉन तंत्र को अस्थायित्व प्रदान करते है ।

संकुल	d-इलेक्ट्रान	Δ_0
$\left[Co(H_2O)_6\right]^{+2}$	$3d^7$	9300 cm^{-1}
$\left[N_i(H_2O_6\right]^{+2}$	$3d^8$	8500 cm^{-1}

3. धातु आयन के d-कक्षकों की मुख्य क्वांटम संख्या

$3d^n$ से $4d^n$ में Δ के मान में लगभग 30% से 50% की वृद्धि होती है और इसी प्रकार $4d^n$ से $5d^n$ में भी वृद्धि होती है।

अर्थात: Δ_0 3d < 4d < 5d

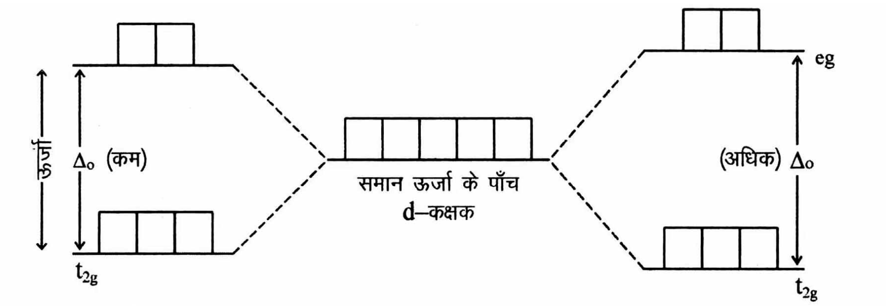
संकुल	**धातु आयन विन्यास**	Δ_0
$\left[Co(NH_3O)_6\right]^{3+}$	$3d^6$	2300 cm^{-1}
$\left[Rh(NH_3)_6\right]^{+3}$	$4d^6$	3400 cm^{-1}
$\left[Ir(NH_3)_6\right]^{+3}$	$5d^6$	4100 cm^{-1}

4. लिगेण्ड की प्रकृति

लिगेण्डों को बढ़ती हुई विभाजन शक्ति के क्रम में जमाया जा सकता है । इस श्रेणी में Δ का मान

$$I^- \angle Br < CI^- \sim SCN^- F^- OH^- HO^- H_2O < NH_3 < en < SO_3^{2-} NO_2^- CN^- CO$$

उपरोक्त क्रम में बढ़ता है । इस प्रकार CO,CN -प्रबल क्षेत्र लिगेण्ड हैं और Br^-,I^- दुर्बल क्षेत्र लिगेण्ड है । जिन लिगेण्डों के लिए Δका मान उच्च होता है, वे प्रबल क्षेत्र लिगेण्ड तथा जिन लिगेण्डों के लिए Δका मान कम होता है, वे दुर्बल क्षेत्र लिगेण्ड कहलाते हैं ।



दुर्बल लिगेण्ड (जैसे F^-)की उपस्थिति में d–कक्षकों का विभाजन

प्रबल लिगेण्ड (जैसे CN^-)की उपस्थिति में d–कक्षकों का विभाजन

5. लिगेण्ड का आकार

लिगेण्ड का आकार छोटा होने से अन्तरालिगेण्ड प्रतिकर्षण कम होगा तथा लिगेण्ड धातु के अपेक्षाकृत अधिक निकट आकर उसके d-कक्षकों के लिए प्रबल क्रिस्टल क्षेत्र उत्पन्न कर सकेंगे जिससे Δ का मान अधिक होगा ।

उदाहरणार्थ: Δका मान F⁻ के लिए सर्वाधिक होता है तथा I⁻ तक घटता जाता है ।

$F^- < CI^- Br^- > I^-$

6. संकुल की ज्यामिति

वर्ग समतलीय, चतुष्फलकीय तथा अष्ठफलकीय क्षेत्रों में Δका मान निम्न प्रकार है-

$\Delta sp > \Delta_0 > \Delta_i$

या $1.3\Delta_0 > \Delta_0 > 0.45\Delta_i$

अष्ठफलकीय संकुलों में छः लिगेण्ड जब धातु आयन की तरफ बढ़ते हैं तो वह eg कक्षकों से सीधे टकराते हैं जिससे इनके मध्य अत्यधिक प्रतिकर्षण होता है तथा Δ_0 का मान बढ़ जाता है । जबकि चतुष्फलकीय संकुलों में जब धातु आयन की तरफ बढ़ते हैं तो वह t_{2g} कक्षकों से सीधे नहीं टकराते, जिससे इनके मध्य प्रतिकर्षण कम होता है तथा Δ_i का मान भी कम होता है । वर्ग समतलीय में d-कक्षकों का विभाजन अधिक होने से Δsp का मान बढ़ जाता है ।

बोध प्रश्न

9. निम्नलिखित कथनों के लिए सत्य / असत्य बताइये ।

(क) $[Fe(H_2O)_6]^{+2}$ की क्रिस्टल क्षेत्र विभाजन ऊर्जा $[Fe(H_2O)_6]^{+3}$ से अधिक होती है । (सत्य/असत्य)

(ख) धातु आयन के d-कक्षकों की मुख्य क्वांटम संख्या बढ़ने से Δका मान बढ़ता है ।

(ग) $[Co(NH_3O)_6]^{+2}$ की तुलना में $[N_i(H_2O_6]^{+2}$ में Δ का मान अधिक है। ३ । (सत्य/असत्य)

(घ) Δ का मान F^- के लिए अधिक होता है तथा I^- तक घटता जाता है । (सत्य/असत्य)

10. $[CO(NH_3]_6^{3+}, [K_n(NH_3)_6]^{+3}, [I_r(NH_3)_6]^{3+}$ में किस संकुल का Δ_0 का मान सबसे अधिक होता है

11. निम्नलिखित आयनों को उनके Δ मान के बढ़ते क्रम में व्यवस्थित कीजिए ।
$Br^-, NH_{3,} CO^-_{,}, F^-, SO_3^{2-}$

4.6 सारांश Summary)

- क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत के आधार पर उपसहसंयोजक यौगिकों के चुम्बकत्व, ज्यामिति एवं रंग की व्याख्या आसानी से कर सकते हैं ।

- चक्रण चुम्बकीय आघूर्ण (μ_s) का अपेक्षित मान निम्न सूत्र द्वारा परिकलित किया जाता है-

$$\mu_s = \sqrt{n(n+2)} BM (\mu_B)$$

- अष्ठफलकीय संकुलों में d^{10}, d^{10} व प्रबल क्षेत्र d^6 विन्यास वाले संकुल प्रतिचुम्बकीय होते हैं तथा शेष सभी संकुल अनुचुम्बकीय होते हैं ।
- चतुष्फलकीय संकुलों में d^{10} विन्यास वाले संकुल प्रतिचुम्ब्कीय होते हैं तथा शेष सभी संकुल अनुचुम्बकीय होते हैं
- उपसहसंयोजक संकुलों की ज्यामिति Δ के मान पर निर्भर करती है । अधिकांशत: धातु आयन अष्ठफलकीय संकुल ही बनाते है लेकिन यदि लिगेण्ड का आकार बड़ा हो एवं लिगेण्ड अत्यंत दुर्बल हो, धातु आयन कम ऑक्सीकरण अवस्था में हो तो चतुष्फलकीय संकुलों के बनने की संभावना रहती है ।
- eg एवं t_{2g} कक्षकों का और विभाजन हो जाये तो संकुल को अतिरिक्त स्थायित्व प्राप्त होता है, इस प्रभाव को जॉन-टेलर प्रभाव कहते हैं ।
- उपसहसंयोजक यौगिक पराबैंगनी तथा दृश्य क्षेत्र में ऊर्जा का अवशोषण करके एक (n-1)त कक्षक से दूसरे (n-1)d कक्षक में संक्रमण कर रंगीन नजर आते हैं ।
- संक्रमण धातु के संकुलों में रंग मुख्यत: d-d संक्रमण व आवेश स्थानान्तरण स्पेक्ट्रा के कारण होता है ।
- धातु आयन पर आवेश d-इलेक्ट्रॉन्स की संख्या, धातु आयन के d-कक्षकों की मुख्य क्वांटम संख्या, लिगेण्ड की प्रकृति, लिगेण्ड का आकार तथा संकुल की ज्यामिति आदि कारक क्रिस्टल क्षेत्र पैरामीटर को प्रभावित करते हैं।

4.7 शब्दावली (Glossary)

अनुचुम्बकीय	:	वे पदार्थ जो चुम्बकीय क्षेत्र में रखने पर चुम्बकीय बल रेखाओं को अपने में से गुजारते हैं (निर्वात की अपेक्षा) अनुचुम्बकीय कहलाते हैं ।
प्रतिचुम्बकीय	:	यदि कोई पदार्थ चुम्बकीय क्षेत्र में रखने पर चुम्बकीय बल रेखाओं को प्रतिकर्षित करता है (निर्वात की तुलना में) प्रतिचुम्बकीय कहलाता है।
चुम्बकीय आघूर्ण	:	किसी चुम्बकीय छड़ का चुम्बकीय आघूर्ण उसकी ध्रुव सामर्थ्य एवं दोनों ध्रुवों के बीच की दूरी के गुणनफल के बराबर होता है ।
दृश्य क्षेत्र	:	तरंग दैर्ध्य (λ) = 400nm से 700nm, परास का क्षेत्र दृश्य क्षेत्र कहलाता है
स्पेक्ट्रमी रसायन श्रेणी	:	जब विभिन्न लिगेण्डों को उनकी बढ़ती हुई विभाजन शक्ति के क्रम में जमाया जाता है, तो यह स्पेक्ट्रमी रसायन श्रेणी कहलाती है ।

4.8 संदर्भ ग्रंथ (Reference Books) :

1. Concise Inorganic Chemistry : J.D.Lee
2. Modern Aspects of Inorganic : H.J. Emeleus and A.G. share

Chemistry
3. Inorganic Chemistry : J.E. Huheey, E.A. Keiter and R.L. Keiter
4. Basic Inorganic Chemistry : F.A. Cotton, G. Wilkinson and Paul. L. Gaus
5. Advanced Inorganic Chemistry : Satya Prakash, G.D. Tuli, S.K. Basu and R.D. Madan
6. Chemistry ofhe Elements : N.N. Greenwood and A.Earnshaw
7. Inorganic Chemistry : G.C. Shivahare, V.P.Lavania, K.G. Ojha and S.P. Bansal
8. अकार्बनिक रसायन : जी.के. रुस्तगी तथा यशपाल सिंह
9. अकार्बनिक रसायन : पी. भागचन्दानी

4.9 बोध प्रश्नों के उत्तर (Answer of Intext Questions)

1.	(क) सत्य	(ख) असत्य	(ग) सत्य	(घ) सत्य	(ङ) असत्य
2.	(क) 2	(ख) 0	(ग) 1	(घ) 1	
3.	(क) 2.83	(ख) 5.92	(ग) 3.87	(घ) 1.75	
4.	(क) अष्ठफलकीय	(ख) चतुष्फलकीय	(ग) वर्गसमतलीय	(घ) जॉन टेलर प्रभाव	
5.	(क) सत्य	(ख) असत्य	(ग) सत्य	(घ) सत्य	
6.	(क) गहरा बैंगनी	(ख) बैंगनी	(ग) ज्यामिति	(घ) आवेश स्थानान्तरण स्पेक्ट्रा	

7. $[N_i(H_2O_6]^{2+}\ [N_i(NH_3)_6]^{2+}\ [N_i(en)_3]^{2+}$

8. $T_i^{4+} < V^{-} < Cr^{6+} <, Mn^{7+}$

9. (क) असत्य (ख) सत्य (ग) असत्य (घ) सत्य

10. $[I_r(NH_3)_6]^{2+}$

11. $Br^{-} < F^{-} < H_2O < NH_3 < SO_3^{2-} < CN^{-} < CO$

4.10 अभ्यासार्थ प्रश्न

1. क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत के आधार पर उपसहसंयोजक यौगिकों के चुम्बकत्व की व्याख्या कीजिए ।
2. क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत के आधार पर रिक्त यौगिकों की दी गई चुम्बकीय चाक मात्रा को समझाइये ।

यौगिक	चुम्बकीय चाक मात्रा Magnetic Moment value (BM)
$(i)\ K_3[FeF_6]$	5.9
$(ii)\ [CO(CN_6]CI_3$	0.0
$(iii)\ [N_I[H_2O_6]CI_3$	2.9
$(iv)\ K_4MnF)_6$	5.9
$(v)\ K_4[Mn(CN)_6]$	1.9

[परमाणु संख्या: $[Mn = 25, Fe = 26, Co = 27, Ni = 28]$

3. समझाइये क्यों-

(i) चतुष्फलकीय संकुल सदैव उच्च चक्रण वाले होते हैं ।

(ii) CN-लिगेण्ड निम्न चक्रण तथा H_2O उच्च चक्रण यौगिक बनाते हैं ।

(iii) Cr^{3+} आयन सभी लिगेण्डों के साथ अनुचुम्बकीय यौगिक बनाता है ।

4. क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत के आधार पर व्याख्या कीजिए कि क्यों -

(i) $K_3[FeF_6$ संकुल $[K_3[Fe(CN)_6]$ संकुल की तुलना में अधिक अनुचुम्बकीय है ।

(ii) $[N_I[CN_4]^{2-}$ आयन प्रतिचुम्बकीय है जबकि $[NiCI_4]^{2-}$ अनुचुम्बकीय ।

(iii) अष्ठफलकीय प्रबल फील्ड कोबाल्ट (II) संकुल सुगमता से कोबाल्ट (III) संकुल में ऑक्सीकृत हो जाते है ।

(iv) $[CO(NH_3)_6]^{3-}$ प्रतिचुम्बकीय है, परंतु $[CoF_6]^{3-}$ अनुचुम्बकीय है ।

(v) $[Fe(CN_6]^{3-}$ से $[Fe(H_2O]^{3-}$ अधिक अनुचुम्बकीय है ।

(vi) $[Mn(CN_6]^{-3}$ के चुम्बकीय आघूर्ण का मान 2.8BM है, जबकि $[MnBr_4]^{2-}$-का मान 5.9BM है ।

(vii) $[Fe(CN_6]^{3-}$ प्रतिचुम्बकीय होता है, जबकि (?$[Fe(H_2O]^{2+}$ प्रबल अनुचुम्बकीय है ।

5. क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत के आधार पर उपसहसंयोजक यौगिकों की ज्यामिति की व्याख्या कीजिए । ०

6. Cu^{2+} आयन के लिए जॉन-टेलर प्रभाव को समझाइये ।

7. क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत के आधार पर उपसहसंयोजक यौगिकों के रंग की व्याख्या कीजिए ।

8. क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत के आधार पर समझाइये कि क्यों:

(i) संक्रमण धातुओं के उपसहसंयोजक यौगिक प्राय: रंगीन होते हैं ।

(ii) Fe^{3+}व Mn^{2+} आयन के विलयन हल्के रंग के होते हैं ।

(iii) $\left[T_i[H_2O)_6\right]^{3+}$ आयन का जलीय विलयन बैंगनी होता है ।

(iv) $V^{5+}Cr^{6+}, Mn^{+7}$ धनायनों पर आवेश की मात्रा बढ़ने से इनका रंग गहरा होता जाता है

9. निम्न पर संक्षिप्त टिप्पणी लिखिए -

(i) d-d संक्रमण

(ii) आवेश स्थानान्तरण स्पेक्ट्रा

(iii) अवशोषण स्पेक्ट्रम

(iv) जॉन-टेलर प्रभाव

(v) $\left[T_i[H_2O)_6\right]^{3+}$ संकुल का अवशोषण स्पेक्ट्रम

(vi) प्रथम संक्रमण श्रेणी धातु आयनों के विन्यास एवं रंग

10. क्रिस्टल क्षेत्र पैरामीटर को प्रभावित करने वाले कारकों का वर्णन कीजिए ।

11. समझाइये कि क्यों

(i) $\left[CO[H_2O)_6\right]^{+2}$ में Δ_0 का मान $\left[Ni[H_2O)_6\right]^{+2}$ से अधिक होता है ।

(ii) $\left[Fe[H_2O)_6\right]^{+3}$ में Δ_0 का मान $\left[Fe[H_2O)_6\right]^{+2}$ से अधिक होता है ।

(iii) $\left[Ir(NH_3)_6\right]^{3+}$ में Δ_0 का मान $\left[Co(NH_3)_6\right]^{3+}$ से अधिक होता है ।

12. टिप्पणी लिखिए ।

(i) क्रिस्टल क्षेत्र स्थायीकरण ऊर्जा

(ii) प्रबल व दुर्बल क्षेत्र लिगेण्ड

(iii) स्पेक्ट्रो रसायन श्रेणी

13. क्रिस्टल क्षेत्र विभाजन ऊर्जा को प्रभावित करने वाले पाँच कारकों का वर्णन कीजिए ।

14. क्षेत्र सिद्धांत के आधार पर निम्न यौगिकों में अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या बतलाइये ।

(i) $\left[CoF_6\right]^{3-}$ (ii) $\left[VF_6\right]^{2-}$ (iii) $\left[Fe[CN)_6\right]^{3-}$

15. क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत के आधार पर निम्न यौगिकों के प्रेक्षित चुम्बकीय घूर्ण के मान को समझाइये-

यौगिक	**चुम्बकीय पूर्ण का प्रेक्षित मान**
$\left[Fe[H_2O)_6\right]^{+2}$	5.0
$\left[CO[NO_2)_6\right]^{4-}$	1.9
$\left[Fe[CN)_6\right]^{3-}$	2.3
$\left[Fe[H_2O)_6\right]^{2+}$	5.3

इकाई - 5

संक्रमण धातु संकुलों के चुम्बकीय गुण - I
(Magnetic Properties of Transition Metal Complexes-I)

इकाई की रूप रेखा

5.0 उद्देश्य
5.1 प्रस्तावना
5.2 चुम्बकत्व की उत्पत्ति एवं चुम्बकत्व से सम्बंधित पद
5.3 चुम्बकत्व के प्रकार
5.4 चुम्बकीय प्रवृति व इसके निर्धारण की विधियाँ
5.5 सारांश
5.6 शब्दावली
5.7 सन्दर्भ ग्रन्थ
5.8 बोध प्रश्न के उत्तर
5.9 अभ्यासार्थ प्रश्न

5.0 उद्देश्य (Objective)

इस इकाई के अध्ययन के पश्चात आप -

i. चुम्बकत्व की उत्पत्ति के बारे में समझेंगे ।
ii. विभिन्न चुम्बकत्व के प्रकारों से परिचित होंगे ।
iii. चुम्बकीय प्रवृति व इसके निर्धारण के बारे में जान सकेंगे ।

5.1 प्रस्तावना (Introduction)

संक्रमण धातुओं के रसायन को समझने में इनके चुम्बकीय गुणों का अत्यधिक योगदान होता है । अत: इन गुणों का उपयोग करके कई संक्रमण धातु संकुलों की ज्यामिति एवं बंध की प्रकृति को समझा जा सकता है । रिक्त d कक्षकों की उपस्थिति के कारण ये तत्व स्थाई, रंगीन, क्रिस्टलीय तथा चमकदार संकुलों का निर्माण करते हैं । इन संकुलों के चुम्बकीय व्यवहार को ही इस अध्याय में हम समझेंगे ।

5.2 चुम्बकत्व की उत्पत्ति (Origin of Mangnetism)

किसी परमाणु में इलक्ट्रोन नाभिक के चारों ओर गति करता है । इलेक्ट्रोन की नाभिक के चारों ओर गति की तुलना विद्युत तारों की कुण्डली (Coil) में से प्रवाहित विद्युत से की जा सकती है, इसलिए इलेक्ट्रॉन की कक्षीय गति से चुम्बकीय क्षेत्र उत्पन्न होता है । क्योंकि जब कोई इलेक्ट्रॉन के समान आवेशित कण किसी अक्ष के सापेक्ष गतिशील अथवा घूर्णन अवस्था

में रहता है तो वह एक क्षेत्र उत्पन्न करता है । परमाणु के बाहरी क्षेत्र में न केवल इलेक्ट्रॉन गति करता है, बल्कि कक्षक (orbital) की गति भी होती है.।

परमाणु में प्रत्येक इलेक्ट्रोन से दो प्रकार के चुम्बकीय आघूर्ण सम्बन्धित होते है ।

(i) कक्षीय चुम्बकीय आघूर्ण (Orbital magnetic moment)

यह इलेक्ट्रॉन की कक्षीय गति के कारण होता है ।

(ii) चक्रण चुम्बकीय आघूर्ण (Spin Magnetic moment)

यह इलेक्ट्रॉन के चक्रण के कारण होता है ।

इन दोनों गतियों के कारण उत्पन्न चुम्बकीय आघूर्ण के कारण परमाणु एक चुम्बक के समान व्यवहार करता है । रसेल तथा सॉण्डर (Russel and Saunder) नामक वैज्ञानिकों ने चुम्बकीय प्रभाव की व्याख्या करने हेतु एक सम्बन्ध दिया जो निम्न है.

J= L + S

L = संपूर्ण कक्षकों की गति का योग तथा

S = संपूर्ण इलेक्ट्रॉन के चक्रण का योग

$L = \ell_1 + \ell_2 + \ell_3 + \ldots\ldots\ldots\ell_n$

जहाँ $S = s_1 + S_2 + S_3 + \ldots\ldots\ldots S_n$

5.2.1 चुम्बकत्व से संबंधित आवश्यक पद-

(i) **ध्रुव सामर्थ्य** (Pole Strength) - एक इकाई ध्रुव उसे कहते हैं जो वायु अथवा निर्वात में इकाई सामर्थ्य वाले दूसरे ध्रुव को एक डाइन बल से आकर्षित अथवा प्रतिकर्षित करे ।

(ii) **चुम्बकन तीव्रता** (Intensity of Magnetisation) -प्रति इकाई क्षेत्रफल में प्रेरित ध्रुव सामर्थ्य को चुम्बकन की तीव्रता (I) कहते हैं ।

$$I = \frac{m \times \ell}{v} = \frac{\text{चुम्बकीय आघूर्ण}}{\text{आयतन}}$$

यहां m= ध्रुव सामर्थ्य,

ℓ = दोनों ध्रुवों के मध्य दूरी

(iii) **चुम्बकीय आघूर्ण (Magnetic Moment)** - ध्रुव सामर्थ्य एवं दोनों ध्रुवों के मध्य दूरी के गुणनफल को चुम्बकीय आघूर्ण μ कहते हैं ।

चुम्बकीय आघूर्ण μ = ध्रुव सामर्थ्य (m)x दोनों ध्रुवों के मध्य दूरी (ℓ)

(iv) **गॉस का नियम एवं कुल चुम्बकीय प्रेरण (Gauss law and total magnetic Induction)** -

पदार्थ के इकाई क्षेत्रफल में से गुजरने वाली बल रेखाओं को चुम्बकीय फ्लक्स (Magnetic flux) या कुल चुम्बकीय प्रेरण (total magnetic Induction) कहते है । इसे "B" द्वारा प्रदर्शित करते हैं । यह चुम्बकन तीव्रता I एवं चुम्बकीय क्षेत्र की सामर्थ्य से निम्न प्रकार संबंधित होती है ।

$B = H + 4\pi \frac{I}{H}$ (गॉस का नियम)

अथवा $\frac{B}{H} = I + 4\pi \frac{I}{H}$

(v) **चुम्बकीय पारगम्यता (Magnetic permeability)** - किसी पदार्थ के कुल चुम्बकीय प्रेरण (B) एवं निर्वात में चुम्बकीय क्षेत्र की सामर्थ्य (H) के अनुपात को चुम्बकीय पारगम्यता (P) कहते हैं ।

$$P = \frac{B}{H}$$

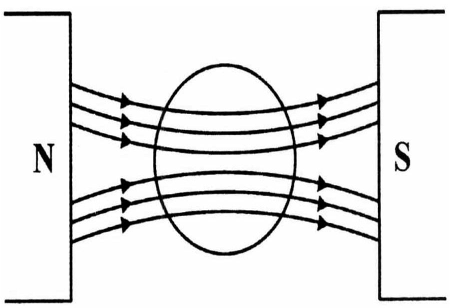
(vi) **चुम्बकीय प्रवृति / आयतन प्रवृति (Magnetic susceptibility / volume susceptibility)** - किसी पदार्थ के बाह्य चुम्बकीय क्षेत्र के प्रति संवेदनशीलता को उसकी चुम्बकीय प्रवृत्ति कहा जाता है । इसे ग्रीक शब्द 'काई' (χ) द्वारा प्रदर्शित किया जाता है ।

$$\chi = \frac{I}{H}$$

5.3 चुम्बकत्व के प्रकार (Types of magnetic)

चुम्बकीय क्षेत्र में व्यवहार के आधार पर पदार्थो को निम्न प्रकार वर्गीकृत किया जा सकता है ।

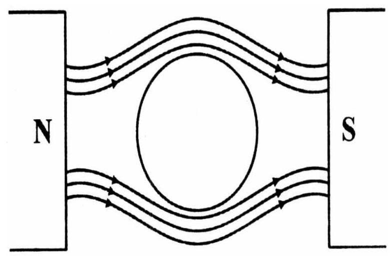
(i) **अनुचुम्बकत्व** (Paramagnetism) - यदि पदार्थ का चुम्बकीय क्षेत्र बाह्य चुम्बकीय क्षेत्र H से अधिक होता है तो पदार्थ अनुचुम्बकीय होता है । वे पदार्थ जो चुम्बकीय क्षेत्र में रखने पर चुम्बकीय बल रेखाओं को अपने में से गुजारते हैं (निर्वात की अपेक्षा) अनुचुम्बकीय पदार्थ कहलाते हैं तथा यह व्यवहार अनुचुम्बकत्व कहलाता है । यह



चित्र 5.1 : अनुचुम्बकत्व

गुण परमाणु में अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों के चक्रण के कारण उत्पन्न होता है । यह व्यवहार न केवल ठोस संक्रमण धातु, बल्कि जलीय विलयन में उनके आयन भी प्रदर्शित करते हैं । प्रथम संक्रमण श्रेणी के अधिकांश सदस्यों में यह गुण पाया जाता है तथा यह ताप पर निर्भर करता है । जैसे : क्रोमियम धातु का टुकड़ा अनुचुम्बकत्व दर्शाता है ।

(ii) **प्रति चुम्बकत्व (Diamagnetism)** - यह पदार्थ का मूल गुण (Fundamental Property) माना गया है ।यदि पदार्थ का चुम्बकीय क्षेत्र बाहयचुम्बकीय क्षेत्र H से कम हो तो पदार्थ प्रतिचुम्बकीय होगा। यदि कोई पदार्थ चुम्बकीय क्षेत्र में खने पर चुम्बकीय बल रेखाओं को कम कर देता है,(निर्वात की तुलना में) वह प्रति चुम्बकीय कहलाता है । $Sc^{+3}, Ti^{+4}, U^{+5}, Cu^{+1}, Zn^{+2}$ आयन्स जलीय विलयन में इस प्रभाव को प्रदर्शित करते है ।इस प्रभाव के परिणाम स्वरूप प्रति चुम्बकीय पदार्थ समान चुम्बकीय क्षेत्र में रखने पर दुर्बलतम क्षेत्र की ओर जाते हैं । प्रति चुम्बकत्व ताप पर निर्भर नहीं करता है । यह गुण युग्मित इलेक्ट्रॉनो की उपस्थिति के कारण उत्पन्न होता है । यह Zn, Cd के द्वारा प्रदर्शित किया जाता है।

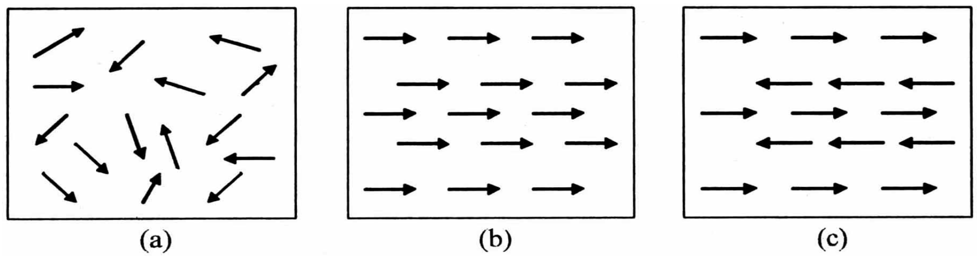


चित्र–5.2 : प्रतिचुम्बकत्व

(iii) **लौह चुम्बकत्व (Ferromagnetism)** - वे पदार्थ जिनमें अत्यधिक अनुचुम्बकीय गुण होते हैं, लौह चुम्बकत्व प्रदर्शित करते हैं । लौह चुम्बकत्व अनुचुम्बकत्व की एक विशेष अवस्था है जिसमें प्रत्येक परमाणु या आघूर्ण एक ही दिशा में व्यवस्थित होता है । बाह्यचुम्बकीय क्षेत्र के प्रभाव में सभी क्षेत्रों का बाह्य चुम्बकीय क्षेत्र की दिशा में संरेखण (alignment) होता है । लौहे का चुम्बकीय ऑक्साइड (Fe_4O_4) लौह चुम्बकत्व प्रदर्शित करता है । इसमें Fe^{+3} आयन जालक के चतुष्फलकीय छिद्रों में पाये जाते हैं तथा कुछ आयन्स अष्ठफलकीय छिद्रों में मिलते है ।

(iv) **प्रति लौह चुम्बकत्व (Anti Ferro magnetism)** - प्रति लौह चुम्बकत्व दो पास-पास वाले परमाणुओं के आघूर्णों के विपरीत दिशा में व्यवस्थित हो जाने पर प्राप्त होता है । अत: चक्रण युग्मों के विपरीत समानान्तर (Anti parallel) व्यवस्थित होने की प्रवृति से प्रति लौह चुम्बकत्व उत्पन्न होता है । इन पदार्थो में चुम्बकीय आघूर्ण का मान शून्य होता है ।

(v) **लघु लौह चुम्बकत्व (Ferrimagentism)-** यह एक विशेष प्रकार का चुम्बकीय व्यवहार है जिसे लौहे के चुम्बकीय $Fe_3\ O_4$, $Ru_3\ O_4$ आदि के क्रिस्टलों अथवा पाउडर में देखा जाता है । इनका चुम्बकीय आघूर्ण कभी भी शुन्य नहीं होता है ।



चित्र 5.3 चुम्बकीय द्विध्रुव (a) अनु चुम्बकीय (b) लौह चुम्बकीय तथा (c) प्रति लौह चुम्बकीय

अनुचुम्बकीय प्रति चुम्बकीय व लौह चुम्बकीय व्यवहारों की तुलना हम निम्न प्रकार से कर सकते हैं ।

	सारणी - 1	
अनुचुम्बकत्व	**प्रतिचुम्बकत्व**	**लौह चुम्बकत्व**
1. यह अयुग्मित इलेक्ट्रॉन की कक्षीय व चक्रण गति के कारण होता है ।	यह विपरीत चक्रण वाले इलेक्ट्रॉन के कक्षीय आघूर्णों के प्रभाव नष्ट होने के कारण होता है ।	यह समान चक्रण के इलेक्ट्रॉन वाले पदार्थो के जालक के कारण उत्पन्न होता है ।
2. इनकी चुम्बकीय प्रवृति का मान धनात्मक परन्तु कम ($10x10^{-6}$-$10^{3}x10^{-6}$cgs इकाई) होता है।	इन पदार्थो की चुम्बकीय प्रवृति (χ) का मान ऋणात्मक (-$Ix10^{-6}$) इकाई होता है ।	इनकी चुम्बकीय प्रवृति का मान काफी अधिक होता है । (10^{-2}-10^{-4}cgs इकाई)
3. अनु चुम्बकत्व ताप के व्यत्क्रमानुपाती होता है व H पर निर्भर होता है।	प्रति'चुम्बकत्व का मान ताप व चुम्बकीय क्षेत्र की सामर्थ्य पर निर्भर नहीं करता	क्यूरी ताप के नीचे लोह चुम्बकत्व का मान तेजी से कम होता है व H पर निर्भर नहीं करता है ।
4. I व H समान दिशा में कार्य करते है ।	I व H की दिशा विपरीत होती है	पदार्थ की चुम्बकीय बल रेखाओं व बाहरी चुम्बकीय क्षेत्र के मध्य प्रबल आकर्षण होता हैं ।

बोध प्रश्न -

1. निम्नलिखित कथनों में सत्य / असत्य बताइये ।

(क) प्रति इकाई क्षेत्रफल में प्रेरित ध्रुव सामर्थ्य को चुम्बकन की तीव्रता कहते हैं । (सत्य / असत्य)

(ख) चुम्बकीय प्रेरण (B) एवं चुम्बकीय क्षेत्र की सामर्थ्य (H) के अनुपात को चुम्बकीय अर्ध कहते है । (सत्य / असत्य)

(ग) अनुचुम्बकत्व ताप पर निर्भर नहीं करता है । (सत्य / असत्य)

(घ) Sc^{+3}, Ti^{+4} आयन जलीय विलयन में प्रति चुम्बकत्व दर्शाते हैं ।

(सत्य / असत्य)

2. निम्नलिखित वाक्यों में रिक्त स्थानों की पूर्ति कीजिए ।

(क) वे पदार्थ जो चुम्बकीय क्षेत्र में रखने पर चुम्बकीय बल रेखाओं को अपने में गुजारते हैं............ कहलाते हैं ।

(ख) वे पदार्थ जो चुम्बकीय क्षेत्र में रखने पर चुम्बकीय बल रेखाओं को प्रतिकर्षित करते हैं.. कहलाते हैं ।

(ग) प्रति लोह चुम्बकीय पदार्थो में चुम्बकीय आघूर्ण का मान .... होता है ।

(घ) Zn व Cd के द्वारा .... व्यवहार दर्शाया जाता है ।

5.4 चुम्बकीय प्रवृति व इसके निर्धारण की विधियाँ(Method of determination of magnetic susceptibility)

5.4.1 चुम्बकीय प्रवृति - जब कोई पदार्थ बाह्य चुम्बकीय क्षेत्र H में रखा जाता है तो पदार्थ के अन्दर का क्षेत्र B सामान्यत: H से भिन्न होता है इनके मध्य संबन्ध निम्न पाया जाता है । B=H + $4\pi I$ जहां यहा नमूने में उत्पन्न प्रेरित (Induced) चुम्बकीय क्षेत्र है । I चुम्बकत्व की तीव्रता है ।

उपरोक्त समीकरण को H से भाग देने पर

$$\frac{B}{H} = 1 + 4\pi \frac{1}{H}$$

$$P = 1 + 4\pi\chi$$

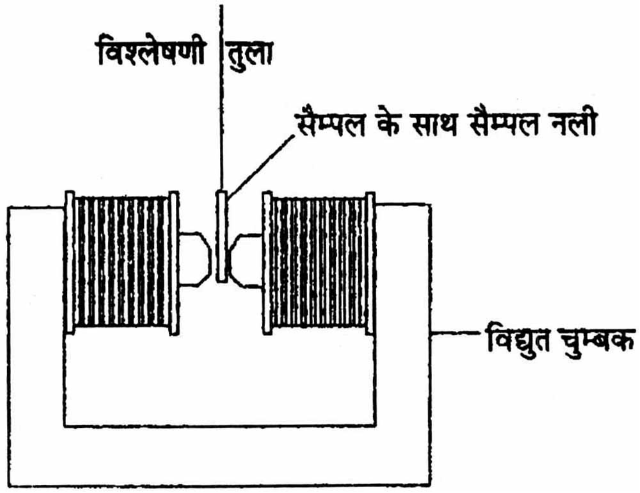
यहां P को चुम्बकीय पारगम्यता एवं χ को चुम्बकीय प्रवृत्ति कहा जाता है । यदि चुम्बकीय प्रवृति को ग्राम में (प्रति इकाई द्रव्यमान) में व्यक्त करें तो, यह ग्राम प्रवृत्ति कहलाती है ।

$$\chi g \frac{\chi}{d} or \quad \frac{\text{आयतन सुग्राहिता}}{\text{घनत्व}}$$

तथा मोलर सुग्राहीता / प्रवृति $X_m\left(X_m\right) = Xg \times M$

5.4.2 चुम्बकीय प्रवृति का मापन - चुम्बकीय प्रवृति के मापन की दो सामान्य विधियाँ है - फेराडे विधि तथा गॉय विधि (Gouy method) दोनों विधियाँ किसी विषमांग चुम्बकीय क्षेत्र द्वारा सेम्पल पर लगाये गये बल के निर्धारण पर निर्भर करती है । दोनों ही विधियों में नमूने के पदार्थ का भार चुम्बकीय क्षेत्र की उपस्थिति तथा अनुपस्थिति में ज्ञात किया जाता है । फेराडे विधि की उपयोगिता यह है कि इसमें पदार्थ की बहुत कम मात्रा की आवश्यकता होती है तथा इससे सीधे ही विशिष्ट प्रवृत्ति ज्ञात होती है । परन्तु चूंकि पदार्थ बहुत कम मात्रा (कुछ मिलिग्राम) में होता है, इससे प्रयोग में कठिनाइयाँ होती है । क्योंकि बलों का परिमाण बहुत कम होता है । इसलिए प्राय: गॉय विधि प्रयुक्त की जाती है।

गॉय विधि (Gouy Method) - इस विधि में पदार्थ के नमूने को एक लम्बी छड़, विलयन या काँच की नली में भरे हुऐ पाउडर के रूप में लिया जा सकता है । सेम्पल का एक सिरा समांग चुम्बकीय क्षेत्र में तथा इसका दूसरा सिरा अत्यधिक कम या शून्य क्षेत्र में रखा जाता है । इस पर प्रेक्षित बल को सेम्पल को तोल कर ज्ञात कर लिया जाता है । सेम्पल को तोलने के लिए एक सुधरी हुई प्रयोग शाला तुला (गॉय तुला) का प्रयोग करते हैं ।



चित्र 5.4 - गॉय तुला का रेखा चित्र

माना सेम्पल नली की अनुप्रस्थ काट का मान "a" है । तथा Δm चुम्बकीय क्षेत्र की उपस्थिति तथा अनुपस्थिति मे लिये गये भारों का अन्तर है । H चुम्बकीय क्षेत्र की तीव्रता तथा "g" गुरूत्वीय त्वरण है, तो सेम्पल पर लगने वाला बल

$$F = \Delta m \times g \text{.....................(i)}$$

यदि χ_1 व χ_2 क्रमश. सेम्पल व वायु की आयतन प्रवृत्तियाँ हों तो

$$F = \frac{1}{2}(\chi_1 - \chi_2)a.\mu_0 H^2 ....(ii)$$

समीकरण (i) व (ii) से

$$F = \frac{1}{2}(\chi_1 - \chi_2)a.\mu_0 H^2 ....$$

या

$$\chi_1 = \chi_2 + \frac{2\Delta mg}{a\mu_0 H^2} \text{.............(iii)}$$

समीकरण (iii) की सहायता से सेम्पल की आयतन प्रवृत्ति (χ_1) का मान ज्ञात किया जा सकता है । वायु की आयतन प्रवृति (χ_2)का मान .364 x 10^{-12} होता है । समीकरण (iii) में "a" व H^2 का सही -सही मान ज्ञात करने के लिए प्रयोग को किसी मानक पदार्थ (जिसकी चुम्बकीय प्रवृति ज्ञात हो) के साथ दोहराते हैं । पारे का संकुल मर्करी टेट्राथायो-साइनेटो कोबाल्टेट (II) अर्थात $Hg[Co(SCN)_4]$ एक ठोस मानक के रूप में प्रयुक्त होता है ।

$\left[\chi m = 206.6\times10^{-12} m^3 mol^{-1} at 293K\right]$ प्रकार चुम्बकीय तुला से ज्ञात की गई चुम्बकीय प्रवृति आयतन प्रवृति (χ) होती है । इसकी कोई इकाई नहीं होती, इसे मोलर प्रवृति में परिवर्तित कर लिया जाता है । जिसकी इकाई मीटर^3 मोल^1 होती है ।

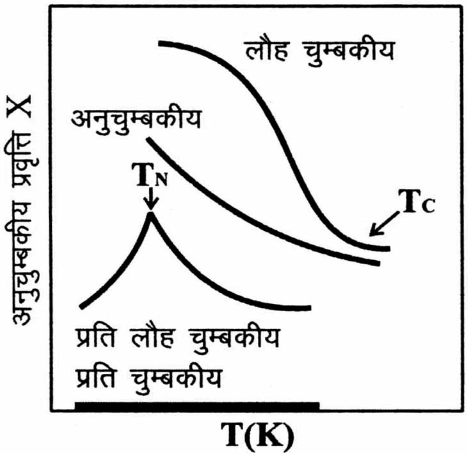
$$X_m = \frac{M}{D}\left[X_1 + \frac{2\Delta m.g}{a.\mu_0 h^2}\right]$$

उदाहरण : गॉय तुला द्वारा $CuSO_4.5H_2O$ का चुम्बकीय आघूर्ण $\chi_1 = 1.70\times10^{-4}$ पाया गया $CuSO_4.5H_2O$ का अणुभार 250.18 है अत: आणविक भार M.250kg/मोल है, घनत्व D2.29 ग्राम / ml X_m का मान ज्ञात करो ।

$$X_m = \frac{1.70\times10^{-4}\times 2.5 kgml^{-1}}{2.29\times10^3 kg/m^3}$$

$$= 1.858\times10^{-8} mol^{-} m^3$$

विभिन्न चुम्बकीय पदार्थो की प्रवृतियों का ताप के साथ परिवर्तन निम्नलिखित आरेख में दर्शाया गया है ।



चित्र 5.5

बोध प्रश्न -

3. निम्नलिखित कथनों में सत्य / असत्य बताइये ।

(क) चुम्बकन तीव्रता व चुम्बकीय क्षेत्र के अनुपात को पारगम्यता कहते हैं । (सत्य / असत्य)

(ख) ग्राम सुग्राहीता / प्रवृति और अणुभार का गुणनफल मोलर सुग्राहीता कहलाती है । (सत्य / असत्य)

(ग) फेराडे विधि - गॉय विधि से अधिक उपयुक्त विधि है । (सत्य / असत्य)

(घ) मोलर सुग्राहिता या प्रवृति की इकाई मीटर^2 मोल $^{-1}$ होती है । (सत्य / असत्य)

4. निम्नलिखित वाक्यों में रिक्त स्थानों की पूर्ति कीजिए ।

(क)	गॉय विधि में मानक पदार्थ के रूप में .... पदार्थ का उपयोग किया जाता है ।
(ख)	अनुचुम्बकीय पदार्थो की चुम्बकीय प्रवृति ताप के साथ ....होती है।
(ग)	वह न्यूनतम ताप जिस पर लोह चुम्बकीय पदार्थ अनुचुम्बकीय पदार्थ में परिवर्तित हो जाते है .... कहलाता हैं ।
(घ)	चुम्बकीय प्रवृति ज्ञात करने हेतु काम में आने वाली तुला को............. कहते हैं।

5.5 सारांश (Summary)

- B=H+ 4π I गॉस के नियम से जाना जाता है ।
- चुम्बकीय प्रेरण B व चुम्बकीय क्षेत्र की सामर्थ्य H के अनुपात को चुम्बकीय पारगम्यता P कहते है ।
- वे पदार्थ जो चुम्बकीय क्षेत्र में रखने पर चुम्बकीय बल रेखाओं को अपने में से गुजारते हैं या आकर्षित करते है अनुचुम्बकीय पदार्थ कहलाते है । जैसे Cr धातु ।
- वे पदार्थ जो चुम्बकीय क्षेत्र में रखने पर चुम्बकीय बल रेखाओं को प्रतिकर्षित करते हैं प्रतिचुम्बकीय पदार्थ कहलाते हैं। Sc^{+3}, Ti^{+4} आयन ।
- अत्याधिक अनुचुम्बकीय गुण रखने वाले पदार्थ लोह चुम्बकीय पदार्थ कहलाते हैं । जैसे Fe_3O_4
- प्रति लौह चुम्बकीय पदार्थो का चुम्बकीय आघूर्ण शून्य होता है ।
- लघु लोह चुम्बकीय पदार्थो का चुम्बकीय आघूर्ण शून्य नहीं होता है ।
- अनुचुम्बकीय अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की कक्षीय व चक्रण गति के कारण, प्रति चुम्बकत्च विपरीत चक्रण वाले इलेक्ट्रॉनों के कक्षीय आघूर्णो के प्रभाव नष्ट होने के कारण, तथा लौह चुम्बकत्व समान चक्रण के इलक्ट्रॉन पदार्थों के जालक के कारण उत्पन्न होता है।
- किसी पदार्थ की चुम्बकीय सुग्राहिता / प्रवृति को सूत्र $\chi = \frac{1}{H}$ द्वारा प्रदर्शित किया जाता है ।
- ग्रामचुम्बकीय सुग्राहिता प्रवृति व मोलर चुम्बकीय सुग्राहिता / प्रवृति में निम्न संबंध होता है ।

$X_m = Xg \times M$

- अनुचुम्बकत्व ताप पर निर्भर करता है । जबकि प्रतिचुम्बकत्व ताप पर निर्भर नहीं करता ।
- वह न्यूनतम तापक्रम जिस पर लौह चुम्बकत्व अनुचुम्बकत्व में परिवर्तित हो जाता है, नील ताप (Niel's Temperature) कहलाता है ।
- चुम्बकीय प्रवृति का निर्धारण गॉय तुला द्वारा किया जाता है । तथा मानक पदार्थ के रूप में मर्करी टेट्रा थायो साइनेटो कोबाल्टेट के रूप में लिया जाता है ।
- मोलर चुम्बकीय सुग्राहिता निम्न सूत्र के द्वारा ज्ञात की जाती है ।

$$X_m = \frac{M}{D}\left[X_2 + \frac{2\Delta m.g}{a.\mu_0 h^2}\right]$$

5.6 शब्दावली (Glossary)

अनुचुम्बकीय	चुम्बकीय बल रेखाओं का अनुदिश होना ।
प्रति चुम्बकीय	चुम्बकीय बल रेखाओं के विपरीत होना ।
संरेखण	एक दिशा में समायोजित होना ।

5.7 सन्दर्भ ग्रन्थ (Reference Books)

1. Selected Topics Inorganic Chemistry. (Malik, Tuli, Madan)
2. अर्काबनिक रसायन, बी.एस.सी. पार्ट - III (रमेश बुक डिपो जयपुर)
3. अर्काबनिक रसायन, बी. एस. सी. पार्ट - III (साक्षी पब्लिशिंग हाउस जयपुर)
4. अर्काबनिक रसायन, बी. एस. सी. पार्ट - III (कालेज बुक हाउस जयपुर)

5.8 बोध प्रश्नों के उत्तर (Answers of Intext Questions)

1.	(क) सत्य	(ख) असत्य	(ग) असत्य	(घ) सत्य
2.	(क) अनु चुम्बकीय	(ख) प्रति चुम्बकीय	(ग) शून्य	(घ) प्रति चुम्बकीय
3.	(क) असत्य	(ख) सत्य	(ग) असत्य	(घ) असत्य
4.	(क) $Hg[Co(SCN)_4]$	(ख) घटती है	(ग) नील ताप	(घ) गॉय तुला

5.9 अभ्यासार्थ प्रश्न (Exercise Questions)

1. परमाणु चुम्बक की तरह व्यवहार क्यों करता है ।
2. चुम्बकीय आघूर्ण से आप क्या समझते हैं ।
3. निम्नलिखित को समझाइये ।
   (क) चुम्बकन तीव्रता
   (ख) गॉस का नियम
   (ग) चुम्बकीय पारगम्यता
   (घ) चुम्बकीय प्रवृति
4. अनुचुम्बकत्व व प्रतिचुम्बकत्व को उदाहरण सहित समझाइये ।
5. लोह चुम्बकत्व, प्रतिलोह चुम्बकत्व व लघुलोह चुम्बकत्व से आप क्या समझते हैं ।
6. अनुचुम्बकत्व, प्रतिचुम्बकत्व व लोहचुम्बकत्व में तुलनात्मक विभेद कीजिए ।
7. चुम्बकीय प्रवृति से आप क्या समझते हैं । इसके मापन की गॉय विधि का वर्णन कीजिए।
8. मोलर चुम्बकीय सुग्राहिता को ज्ञात करने के लिए सूत्र लिखिए ।
9. ग्रामसुग्राहीता को परिभाषित कीजिए ।

बोध प्रश्न -

1. निम्नलिखित कथनों में सत्य / असत्य बताइये ।

(क) प्रति इकाई क्षेत्रफल में प्रेरित ध्रुवसामर्थ्य को चुम्बकन की तीव्रता कहते हैं ।
(सत्य / असत्य)

(ख) चुम्बकीय प्रेरण (B) एवं चुम्बकीय क्षेत्र की सामर्थ्य (H) के अनुपात को चुम्बकीय आघूर्ण कहते है ।
(सत्य/ असत्य)

(ग) अनुचुम्बकत्व ताप पर निर्भर नहीं करता है । (सत्य / असत्य)

(घ) SC^{+3}, Ti^{+4} आयन जलीय विलयन में प्रति चुम्बकत्व दर्शाते हैं । (सत्य / असत्य)

2. निम्नलिखित वाक्यों में रिक्त स्थानों की पूर्ति कीजिए ।

(क) वे पदार्थ जो चुम्बकीय क्षेत्र में रखने पर चुम्बकीय बल रेखाओं को अपने में गुजारते हैं,
........................कहलाते हैं ।

(ख) वे पदार्थ जो चुम्बकीय क्षेत्र में रखने पर चुम्बकीय बल रेखाओं को प्रतिकर्षित करते हैं,.. कहलाते हैं ।

(ग) प्रति लौह चुम्बकीय पदार्थो में चुम्बकीय आघूर्ण का मान .... होता है।

(घ) Zn व Cd के द्वारा .... व्यवहार दर्शाया जाता है ।

3. निम्नलिखित कथनों में सत्य / असत्य बताइये ।

(क) चुम्बकन तीव्रता व चुम्बकीय क्षेत्र के अनुपात को पारगम्यता कहते है ।
(सत्य / असत्य)

(ख) ग्राम सुग्राहिता / प्रवृति और अणुभार का गुणनफल मोलर सुग्राहिता कहलाती है ।
(सत्य / असत्य)

(ग) फेराडे विधि - गॉय विधि से उपयुक्त विधि है ।
(सत्य / असत्य)

(घ) मोलर सुग्राहिता या प्रवृति की इकाई मीटर ' मोल '' होती है ।
(सत्य और असत्य)

4. निम्नलिखित वाक्यों में रिक्त स्थानों की पूर्ति कीजिए -

(क) गॉय विधि में मानक पदार्थ के रूप में ....
.... पदार्थ का उपयोग किया जाता है ।

(ख) अनुचुम्बकीय पदार्थो की चुम्बकीय प्रवृति ताप के साथ.......................... होती है।

(ग) वह न्यूनतम ताप जिस पर लोह चुम्बकीय पदार्थ अनुचुम्बकीय पदार्थ में परिवर्तित हो जाते है .... कहलाता हैं ।

(घ) चुम्बकीय प्रवृति ज्ञात करने हेतु काम में आने वाली तुला को............. कहते हैं।

इकाई-6

संक्रमण धातु संकुलों के चुम्बकीय गुण -II
(Magnetic Properties of Transition Metal Complexes - II)

इकाई की रूप रेखा :

6.0 उद्देश्य
6.1 प्रस्तावना
6.2 चक्रण मात्र सूत्र
6.3 L-S युग्मन
6.4 μs तथा μeff मानों का सहसम्बंध
6.5 चुम्बकीय आघूर्ण में कक्षीय योगदान
6.6 3d-धातु संकुलों के लिये चुम्बकीय आघूर्ण आकड़ों के अनुप्रयोग
6.7 सारांश
6.8 शब्दावली
6.9 संदर्भ ग्रन्थ
6.10 बोध प्रश्नों के उत्तर
6.11 अभ्यासार्थ प्रश्न

6.0 उद्देश्य (Objective)

इकाई के अध्ययन के पश्चात् आप

(a) संक्रमण धातुओं के संकुलों के चुम्बकीय गुणों को समझ सकेंगे ।

(b) प्रथम संक्रमण श्रेणी के तत्वों के चुम्बकीय व्यवहार व मुक्त इलेक्ट्रॉन चक्रण सूत्र (चक्रण मात्र सूत्र) को समझ सकेंगे।

(c) L-S, युग्मन, μs व μeff मानों में सहसंबंध समझ कर चुम्बकत्व के लिये जिम्मेदार अयुग्मित इलेक्ट्रॉन की संख्या ज्ञात कर सकेंगे ।

(d) चुम्बकीय आघूर्ण में कक्षीय आघूर्ण का योगदान जान पायेंगे ।

(e) चुम्बकीय आघूर्ण द्वारा किस प्रकार अयुग्मित इलेक्ट्रॉन की संख्या ज्ञात की जा सकती है, ये भी जान पायेंगे तथा यह भी जान पायेंगे कि इसके द्वारा किस प्रकार से त्रिविम रसायन, बंध का प्रकार तथा संकुलित धातु आयन की ऑक्सीकरण अवस्था ज्ञात की जा सकती है ।

6.1 प्रस्तावना (Introduction)

गतिमान इलेक्ट्रॉन व परमाणु का नाभिक आंतरिक चुम्बकीय क्षेत्र उत्पन्न करने में सक्षम होते है । परन्तु नाभिक द्वारा उत्पन्न चुम्बकीय क्षेत्र गतिमान इलेक्ट्रॉन द्वारा उत्पन्न चुम्बकीय

क्षेत्र से 10^4 गुना कम होता है । गतिमान इलेक्ट्रॉन द्वारा उत्पन्न चुम्बकीय क्षेत्र का अध्ययन नाभिकीय चुम्बकीय अनुनाद (Magnetic Resonance) NMR तकनीक की खोज से पहले अत्यन्त महत्वपूर्ण था । चूंकि संक्रमण तत्व संकुलों में आशिक रूप से भरे हुये त कक्षक विद्यमान होते है, अत: इनमें चुम्बकीय गुण पाये जाते हैं । संक्रमण धातुओं के रसायन को समझने में इनके चुम्बकीय गुणों का अत्यधिक महत्वपूर्ण योगदान होता है । केन्द्रीय धातु परमाणु के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास, ऑक्सीकरण अवस्था एवं उपसहसंयोजन संख्या के अनुसार संक्रमण धातु संकुलों में चुम्बकीय गुणों की विविधता पायी जाती है । संक्रमण धातु संकुलों के चुम्बकीय व्यवहार के प्रकार व चुम्बकीय प्रवृति के निर्धारण की विधियों का अध्ययन हम पूर्ववर्ती इकाई में कर चुके हैं । इस इकाई में इनके आगे के चुम्बकीय व्यवहार एवं इन व्यवहारों के अनुप्रयोग के बारे में अध्ययन करेंगें ।

6.2 चक्रण मात्र सूत्र (Spin only formula)

संक्रमण धातुओं के चुम्बकीय आघूर्ण μ के मान से परमाणु में उपस्थित अयुग्मित इलेक्ट्रोनों की संख्या तथा भरे हुये कक्षकों की जानकारी मिल सकती है । यदि चुम्बकीय आघूर्ण केवल अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की चक्रीय गति से उत्पन्न हो रहा हो तो इसे μs कहते है.

$$\mu s = \sqrt{4S(S+1)}B.M \quad \text{............................} \quad (1)$$

जहाँ S = कुल चक्रण क्वांटम संख्या है ।

परन्तु चुम्बकीय क्षेत्र की उत्पत्ति अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों के कक्षीय कोणीय संवेग से भी हो सकती है । अत: प्रथम संक्रमण श्रेणी के धातु संकुलों के लिये चुम्बकीय आघूर्ण का सामान्य समीकरण निम्न होगा

$$\mu_{s+L} = \sqrt{4S(S+1)+L(L+I)} \quad \text{................} \quad (2)$$

L = इलेक्ट्रॉन की परिणामी कक्षीय कोणीय क्वांटम संख्या है ।

एक इलेक्ट्रॉन के लिये चक्रण क्वांटम संख्या m_s का मान $\pm\frac{1}{2}$ होता है । $S = m_s n$ जहाँ अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या है । प्रथम संक्रमण श्रृंखला के अनेक तत्वों के यौगिकों में कक्षीय योगदान का लिगैण्ड परमाणु के विद्युतीय क्षेत्र से शमन हो जाता है । अत: इन धातु आयनों से चुम्बकीय आघूर्ण के योगदान की अपेक्षा की जा सकती है तथा चुम्बकीय आघूर्ण को केवल अयुग्मित इलेक्ट्रॉन के चक्रण के कारण माना जा सकता है ।

$$\mu_s = \sqrt{4S(S+1)}B.M \quad \text{...................} \quad (3)$$

बोर मेग्नेटॉन (BM) में चुम्बकीय आघूर्ण युग्मित इलेक्ट्रॉन की चक्रण n से निम्न समीकरण के अनुसार ज्ञात की जा सकती है ।

$$\mu_s = \sqrt{n(n+2)}B.M \quad \text{.................} \quad (4)$$

चक्रण मात्र से प्राप्त परिणाम सारणी 6.1 में दिये गये है । प्रथम संक्रमण श्रृंखला के अनेक धातु आयनों के उच्च चक्रण संकुलों के लिये इनके मान काफी नजदीक हैं ।

सारणी 6.1 अयुग्मित इलेक्ट्रॉन संख्या के लिये चुम्बकीय आघूर्ण :

अयुग्मित इलेक्ट्रॉन की संख्या	चुम्बकीय आघूर्ण μ_s	सकल चक्रण क्वांटम संख्या (S)
1	1.73	$\frac{1}{2}$
2	2.83	$\frac{1}{2}=1$
3	3.87	$\frac{3}{2}$
4	4.90	$\frac{4}{2}=2$
5	5.92	$\frac{5}{2}$

6.3 L-S युग्मन (L-S Coupling)

किसी पदार्थ में उसके अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों के कक्षीय तथा चक्रण गति के कारण उसमें अनुचुम्बकीय आघूर्ण उत्पन्न होता है । इसमें तीन प्रकार के युग्मन की संभावना है । चक्रण-चक्रण (S-S), कक्षक - कक्षक (L-L)और कक्षक - चक्रण (L-S) कुछ संकुलों विशेषकर लैन्थेनाइड संकुलों में तीनों प्रकार के युग्मन को ध्यान में रखा जाता है । इस तरह की अनुचुम्बकीयता धातु आयन की ज्यामिति और उसके चारों ओर के वातावरण पर निर्भर नहीं करती । अत: ऐसे संकुलों का सैद्धांतिक अनुचुम्बकीय आघूर्ण निम्न समीकरण द्वारा दिया जा सकता है ।

$$\mu = g\sqrt{J(J+1)} \text{.................} \quad (5)$$

जहाँ J = कुल कोणीय संवेग क्वांटम संख्या है ।

g = लैण्डे विपाटन गुणांक

$$g = 1 + \frac{J(J+1)+S(S+1)-L(L+1)}{2J(J+1)} \text{..................................} (6)$$

J का मान L तथा के युग्मन से प्राप्त किया जा सकता है ।

L = कुल कक्षीय कोणीय संवेग क्वांटम संख्या

S = कुल चक्रण कोणीय संवेग क्वांटम संख्या

चूंकि L तथा S के युग्मन से J का मान प्राप्त होता है, इस विधि को L-S युग्मन कहा जाता है । इस विधि के बारे में सर्वप्रथम रसेल तथा सान्डर्स नामक वैज्ञानिक द्वारा प्रस्ताव दिया गया था अत: इस विधि को रसेल- सान्डर्स या R-S युग्मन भी कहा जाता है । इस विधि में सभी इलेक्ट्रॉनों के चक्रण कोणीय संवेगों के युग्मन कर परमाणु के लिये परिणामी चक्रण कोणीय संवेग ज्ञात कर लिया जाता है । इस प्रकार पृथक-पृथक इलेक्ट्रॉनों के कक्षीय

कोणीय संवेगों के युग्मन से परिणामी कक्षीय कोणीय संवेग प्राप्त कर लेते हैं। परिणामी चक्रण संवेग को क्वांटम संख्या S से तथा परिणामी कक्षीय संवेग को क्वांटम संख्या L द्वारा निर्धारित किया जा सकता है। इन दोनों परिणामी कोणीय संवेगों के युग्मन से परमाणु या आयन का कोणीय संवेग प्राप्त करते हैं. जिसकी अनुरूपी क्वांटम संख्या J है।

$$J=(L+S),(L+S-1),(L+S-2).............(L-S) - \quad (7)$$

समीकरण (1)से लैन्थेनाइडों के संकुलों के चुम्बकीय आघूर्णो के मान तो काफी सही प्राप्त होते हैं, लेकिन संक्रमण तत्व संकुलों के मान प्रायोगिक मानों से काफी भिन्न प्राप्त होते हैं। इनके लिये कक्षीय और चक्रीय कोणीय संवेगों के मान अलग-अलग कार्य करते हैं। इलेक्ट्रॉनों के चक्रण मात्र के लिये S=0, J=S तथा g=2, जबकि इलेक्ट्रॉन की कक्षीय गति के लिये S = 0,J = L तथा g = 1 होता है, तब

$$\mu=\sqrt{4S(S+1)+L(L+1)} \quad - \quad (8)$$

और इनमें यदि कक्षीय योगदान नहीं होता हो तो समीकरण (8), चक्रण मात्र सूत्र समीकरण (3)का रूप ग्रहण कर लेती है।

6.4 μ_S तथा μ_{eff} मानो का सहसबन्ध (correlation of μ_S and μ_{eff} values)

पियरे क्यूरी (Pierre Curie) ने सन् 1895 में चुम्बकीय पदार्थो के लिये एक नियम दिया जिसे क्यूरी का नियम कहते है। इसके अनुसार अनुचुम्बकीय सुग्राहिता (χ_m) परम ताप के व्युत्क्रमानुपाती होती है।

$$\chi_m=\frac{C}{T}$$

C=(क्यूरी स्थिरांक)= $\frac{N\mu^2}{3KT}$

$$\chi_m=\frac{N\mu^2}{3KT}$$

$$\mu=\frac{\sqrt{3KT\chi_m}}{N} \quad ....(9)$$

अनुचुम्बकीय गुणों को (प्रभावी चुम्बकीय आघूर्ण) बोर मेग्नेटॉन की (B.M) की इकाई में प्रदर्शित करना अधिक सुविधाजनक है। B.M में B का मान निम्न प्रकार होता है।

$$B=\frac{eh}{4\pi mc}=9.213\times1024JT^{-1}$$

जहाँ e^-- इलेक्ट्रॉनिक आवेश,

m इलेक्ट्रॉन का द्रव्यमान तथा

h प्लांक नियतांक है।

इस बोर मेग्नेटॉन में चुम्बकीय आघूर्ण का मान होगा

$$\mu = \mu_{eff}.B \quad ....(10)$$

दोनों समीकरण (9) व (1०) को मिलाने पर हम पाते हैं

$$\mu_{eff} = \frac{\sqrt{3KT\chi_m}}{N.B} \quad ....(11)$$

संक्रमण आयनों में इलेक्ट्रॉन सामान्यत: बाह्यतम कोष में पाये जाते हैं । ऐसे अयुग्मित इलेक्ट्रॉन की कक्षीय गति का इनके चारों ओर व्यवस्थित लिगेन्डों की इलेक्ट्रॉन से गंभीर रूप से बाधित होने के कारण इनके μ कक्षीय का शमन हो जाता है । इस प्रकार μ स्पिन का मान μ कक्षीय तुलना में अधिक महत्वपूर्ण हो जाता है । अत: μ कक्षीय को उपेक्षित किया जा सकता है, जिसके कारण प्रभावी चुम्बकीय आघूर्ण (μ_{eff}) को निम्न सूत्र दिया जा सकता है

$$\mu_{eff} = \mu_{spin} = \sqrt{4S(S+1)} \quad ....(12)$$

जहाँ S - सकल स्पिन क्वांटम संख्या है ।

यह समीकरण μ (चक्रण) को अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या से निम्न प्रकार संबंधित करती है

$$\mu_{(\text{चक्रण})} = \sqrt{n(n+2)}.B \quad ....(13)$$

बोध प्रश्न :

1. निम्न कथनों मे सत्य/असत्य बताइये -

1. केवल अयुग्मित इलेक्ट्रॉन की गति से उत्पन्न होने वाले चुम्बकीय आघूर्ण μ_s कहते है ।

   (सत्य/असत्य)

2. अनुचुम्बकीय सुग्राहिता परमताप के समानुपाती होती है ।

   (सत्य/असत्य)

3. μ (चक्रण) से अयुग्मित इलेक्ट्रॉन की संख्या के बारे मे पता चलता है ।

   (सत्य/असत्य)

2. निम्न वाक्यों मे रिक्त स्थान की पूर्ति कीजिये :

1. एक इलेक्ट्रॉन के लिए चक्रण क्वान्टम संख्या m_s का मान ....होता है ।
2. L तथा S के युग्मन की विधि को ....को कहा जाता है ।
3. दो अयुग्मित इलेक्ट्रॉन की संख्या वाले धातु संकुल मे μ_s का मान ....होता है ।

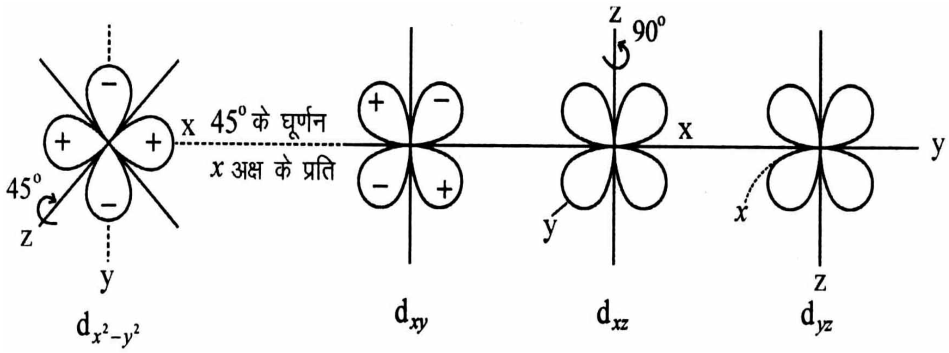
6.5 चुम्बकीय आघूर्ण में कक्षकीय योगदान: (Orbital contribution to magnetic moment)

प्रथम संक्रमण श्रृंखला के तत्वों के प्रयोगों द्वारा प्राप्त चुम्बकीय आघूर्ण के मान मात्र चुम्बकीय आघूर्ण से काफी मिलते है । अयुग्मित इलेक्ट्रॉन का चुम्बकीय आघूर्ण उसके चक्रण तथा कक्षीय आघूर्ण के कारण होता है । किसी एक इलेक्ट्रॉन के कक्षीय कोणीय आघूर्ण से संबंधित चुम्बकीय आघूर्ण निम्न सूत्र द्वारा दिया जाता है ।

$$\mu_\ell = \sqrt{\ell(\ell+1)} \quad \ell = \text{ एजीमुथाइल क्वान्टम संख्या}$$

संक्रमण तत्वों मे अयुग्मित इलेक्ट्रॉन ' कक्षकों में विद्यमान होते हैं जो संकुल आयन के घेरे में ही होते है । अत: इनके कक्षकीय गति के कारण उत्पन्न चुम्बकीय आघूर्ण उनके चारों ओर विद्यमान लिगैण्डों द्वारा उत्पन्न चुम्बकीय आघूर्ण द्वारा उदासीन कर दिया जाता है । इसके अतिरिक्त इनमें कक्षकीय योगदान का शमन भी होता है ।

क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत के अनुसार किसी इलेक्ट्रॉन के अपनी अक्ष के प्रति कक्षीय कोणीय आघूर्ण होने के लिये आवश्यक है कि वह कक्षक जिनमें वह इलेक्ट्रॉन गति कर रहा है, उसके अक्ष के प्रति घूर्णन से किसी अन्य समान एवं सम्भ्रंश कक्षक में परिवर्तित हो जाये । स्वतंत्र आयन में d_{xy} एवं d_{x2-y2} कक्षक एक दूसरे में Z अक्ष के प्रति 45^0 के घूर्णन से एक दूसरे में परिवर्तित किये जा सकते है । इस प्रकार d_{xy} एवं d_{yz} एक दूसरे में Z अक्ष के प्रति 90^0 के घूर्णन से परिवर्तित किये जा सकते हैं ।



कक्षकों का आकार चित्र में दिखाया गया है । घूर्णन में d_{x2-y2} , d_{xy} में तथा d_{xz}, d_{yz} में परिवर्तित हो जाते है ।

अत: जो इलेक्ट्रॉन इन कक्षकों में होता है, उसका कक्षीय कोणीय आघूर्ण होता है । दूसरी तरफ जब कोई इलेक्ट्रॉन d_{z^2} कक्षक में होता है तो z अक्ष के प्रति उसका कक्षीय कोणीय आघूर्ण नहीं होता है, क्योंकि उसको किसी अन्य कक्षक में घूर्णन कर समभ्रंश कक्षक में परिवर्तित नहीं किया जा सकता । लिगैण्ड क्षेत्र की उपस्थिति में यदि कक्षकों का अन्तपरिवर्तन संभव हो तो उनका कुछ कक्षकीय आघूर्ण होता है, अन्यथा उनका शमन हो जाता है ।

अन्तर संक्रमण तत्वों (Lanthanide) में अयुग्मित इलेक्ट्रॉन 4f कक्षकों में विद्यमान होते हैं । ये अन्दर के कक्षक होने के कारण बाहय 5d,6s, तथा 6p कक्षकों द्वारा अच्छादित रहते हैं । अत: इन 4f इलेक्ट्रॉनों की कक्षकीय गति के कारण उत्पन्न चुम्बकीय आधूर्ण लिगैन्डों

के इलेक्ट्रॉनिक प्रभाव द्वारा उत्पन्न चुम्बकीय आघूर्ण द्वारा उदासीन नहीं हो पाता, फलत: इनके चुम्बकीय आघूर्ण में इलेक्ट्रॉन के चक्रण के साथ-साथ कक्षकीय योगदान भी होता है। अत: लैन्थेनाइड के चुम्बकीय आघूर्णों के परिकलन में LS युग्मन से प्राप्त समीकरण

$$\mu = g\sqrt{J(J+1)} \quad ....(5)$$

का उपयोग किया जाता है ।

इस समीकरण में समीकरण (6) से g का मान

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

रखने पर निम्न समीकरण प्राप्त होगा

$$\mu = \left[\frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}\right][J(J+1)]^{\frac{1}{2}} ....(14)$$

उपर्युक्त सूत्र के आधार पर हम किसी भी लैन्थेनाइड आयन के लिये चुम्बकीय आघूर्ण की गणना कर सकते हैं ।

6.6 3d- धातु संकुलों के लिये चुम्बकीय आघूर्ण आंकड़ो के अनुप्रयोग(Application of magnetic moment data for 3d metal complexes)

प्रथम संक्रमण श्रेणी या 3d धातु संकुलों के अध्ययन में चुम्बकीय आघूर्ण का अत्यधिक उपयोग किया जाता है । प्रभावी चुम्बकीय आघूर्ण का प्रयोग अयुग्मित इलेक्ट्रॉन की संख्या ज्ञात करने तथा त्रिविम रसायन, बंध का प्रकार तथा संकुलित धातु आयन की ऑक्सीकरण अवस्था ज्ञात करने में किया जाता है । इसके कुछ प्रयोग निम्न है ।

1. इससे यह ज्ञात होता है कि कोई संकुल उच्च चक्रण का है या निम्न चक्रण का ।
2. संकुल की ज्यामिति क्या है?
3. संकुल में बंधन की प्रवृति क्या है?

उदाहरण (1): आयरन की ऑक्सीकरण अवस्था, संकुल की ज्यामिति तथा लिगैन्ड व बंधन की प्रवृति चुम्बकीय आघूर्ण के निम्न आंकडों से ज्ञात कीजिये ।

$$(FeL_6)^{n+} \;, \quad \mu = 59$$

हल : 3d धातु संकुलों में कक्षकीय आघूर्ण का योगदान नगण्य होता है । अत: इनके चुम्बकीय आघूर्ण पर चक्रण मात्र सूत्र का उपयोग करके इनमें विद्यमान अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या को ज्ञात किया जा सकता है ।

$$\mu = \sqrt{n(n+2)}BM$$

$$5.9 = \sqrt{n(n+2)}$$

$$n^2 + 2n = 34.81$$

$$n^2 + 2n - 34.81 = 0$$

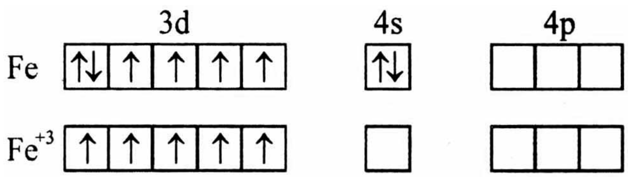
$$n = \frac{-2 \pm \sqrt{4 + 4 \times 34.81}}{2}$$

$$n = \frac{-2 \pm 11.968}{2} = \frac{-13.968}{2} = -6.984$$

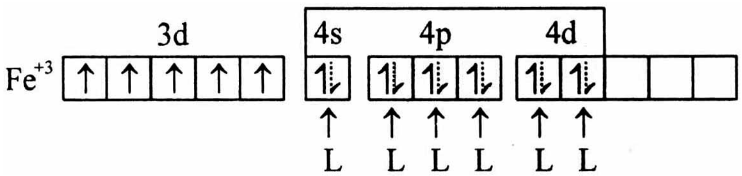
या

$$n = \frac{9.968}{2} = -4.98 \approx 5$$

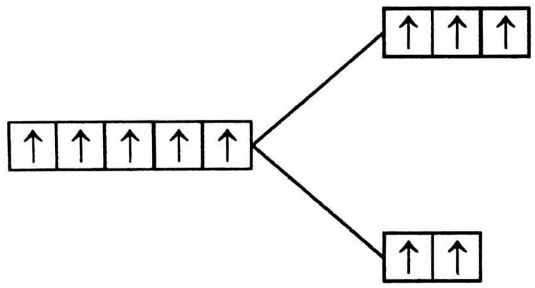
चूंकि अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या ऋणात्मक नहीं हो सकती अत: 6.9 को छोड़ दिया जाता है । इस प्रकार संकुल में 5 अयुग्मित इलेक्ट्रॉन होते हैं । जिनको समझने के लिये Fe की संकुल में +3 ऑक्सीकरण अवस्था माननी होगी।



संकुल में पाँच अयुग्मित इलेक्ट्रॉनो की उपस्थिति को संयोजकता बंध सिद्धांत के अनुसार अष्ठफलकीय बाह्य कक्षक मानकर समझाया जा सकता है । यहाँ दो यत कक्षक उपयोग में आते हैं अत: संकुल में 5 अयुग्मित इलेक्ट्रॉन बने रहेगें ।



क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत के अनुसार यह संकुल उच्च चक्रण संकुल है जो दुर्बल क्षेत्र संकुल होने के बारे में संकेत देता है ।



संकुल के बाह्य कक्षक होने से स्पष्ट है कि इस धातु लिगैन्ड के मध्य बन्ध मुख्य रूप से आयनिक प्रकृति का है ।

उदाहरण-2 : Cr की ऑक्सीकरण अवस्था, संकुल की ज्यामिति एवं लिगैन्ड की प्रकृति निम्न आंकडों से ज्ञात कीजिये।

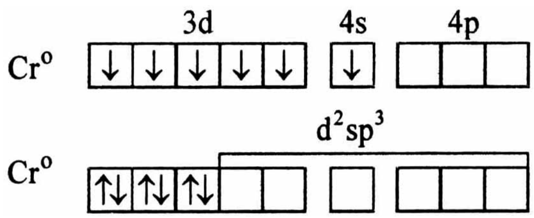
$(C_rL_6)^{n+}$, μ =0

प्रतिचुंबकीय

चुकी योगिक प्रतिचुंबकीय है अतः इसमे इलेक्ट्रॉनों की संख्या शून्य है । यह दो अवस्थाओं में ही संभव है ।

(1) जब Cr की ऑक्सीकरण अवस्था +6 हो अथवा

(2) Cr की ऑक्सीकरण अवस्था शून्य हो तथा सभी संयोजकता इलेक्ट्रॉन अष्ठफलकीय यौगिक में तीन 3d कक्षकों में युग्मित कर रिक्त दो 3d कक्षकों का उपयोग करते हुये आन्तरिक कक्षक संकुल बनाते हो।



यह तब ही संभव है जब लिगैन्ड प्रबल क्षेत्रीय हो । इस स्थिति में धातु लिगैन्ड बन्धन सहसंयोजी होगा।

बोध प्रश्न :

3. निम्नलिखित कथनों मे सत्य/असत्य बताइये ।

1. लिगैन्ड क्षेत्र की उपस्थिती मे कक्षको के अंतपरिवर्तन से इलेक्ट्रॉन मे कक्षीय आघूर्ण का शमन हो जाता है ।

(सत्य/असत्य)

2. प्रभावी चुम्बकीय आघूर्ण से अयुग्मित इलेक्ट्रॉन की संख्या का पता लगाया जा सकता है ।

(सत्य/असत्य)

3. लैन्थेनाइड मे अयुग्मित इलेक्ट्रॉन 4d कक्षकों मे विद्यमान होते है ।

(सत्य/असत्य)

4. निम्न वाक्यों मे रिक्त स्थान की पूर्ति कीजिये ।

1. लैन्थेनाइड के चुम्बकीय आघूर्ण के परिकलन का सूत्र ....है ।
2. d_{z^2} कक्षक मे उपस्थित इलेक्ट्रॉन का कक्षीय कोणीय आघूर्ण ....होता है ।
3. लैन्थेनाइड मे अयुग्मित इलेक्ट्रॉन ....कक्षकों मे विद्यमान होता है।
4. चुम्बकीय आघूर्ण का मान 5.9 होने पर धातु संकुलों मे अयुग्मित इलेक्ट्रॉन की संख्या ....होती है ।

6.7 सारांश (Summary)

(a) गतिमान इलेक्ट्रॉन व परमाणु का नाभिक आंतरिक चुम्बक क्षेत्र उत्पन्न करने में सक्षम होते है ।

(b) संक्रमण धातुओं के रसायन को समझने में इनके चुम्बकीय गुणों का महत्वपूर्ण योगदान होता है ।

(c) केन्द्रीय धातु परमाणु के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास, ऑक्सीकरण अवस्था एवं उपसहसंयोजन संख्या के अनुसार संक्रमण धातु संकुलों में चुम्बकीय गुणों की विविधता पायी जाती है ।

(d) यदि चुम्बकीय आघूर्ण केवल अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की चक्रीय गति से उत्पन्न हो रहा है तो इसे μ_s कहते है ।

(e) $\mu_s = \sqrt{4S(S+1)B.M}$

(f) μ_s अयुग्मित इलेक्ट्रॉन की संख्या से निम्न सूत्र द्वारा संबंधित, होता है ।

$$\mu_s = \sqrt{n(n+2)}B.M$$

(g) L तथा S के युग्मन की विधि को LS युग्मन कहते हैं ।

(h) LS युग्मन से प्राप्त नई क्वांटम संख्या को J से प्रदर्शित करतें हैं ।

(i) पियरे क्यूरी के अनुसार अनुचुम्बकीय सुग्राहिता (X_m) परमताप के व्युत्क्रमानुपाती होती है ।

(j) संक्रमण आयनों में अयुग्मित इलेक्ट्रॉन बाह्यतम कोश में पाये जाते है ।

(k) संक्रमण धातु संकुलों में अयुग्मित इलेक्ट्रॉन की कक्षीय गति का इनके चारों ओर व्यवस्थित लिगेण्डों के इलेक्ट्रॉनों से गंभीर रूप से बाधित होने के कारण इनके $\mu_{\text{कक्षीय}}$ का शमन हो जाता है ।

(l) संक्रमण धातु आयनों में μ_s का मान $\mu_{\text{कक्षीय}}$ की तुलना में अधिक महत्वपूर्ण होता है ।

(m) लैन्थेनाइड के चुम्बकीय आघूर्ण में इलेक्ट्रॉन के चक्रण के साथ-साथ कक्षकीय योगदान भी होता है ।

(n) चुम्बकीय आघूर्ण की सहायता से अयुग्मित इलेक्ट्रॉन की संख्या, संकुलों का त्रिविम रसायन, बंध का प्रकार तथा संकुलित धातु आयन की ऑक्सीकरण अवस्था ज्ञात की जा सकती है ।

6.8 शब्दावली (Glossary)

1. **कक्षीय गति :** इलेक्ट्रॉन के नाभिक के चारों और उपस्थित कक्ष में वृत्ताकार गति को कक्षीय गति कहते है ।
2. **चुम्बकीय सुग्राहिता** इकाई आयतन की प्रवृति अथवा आयतन प्रवृति को चुम्बकीय सुग्राहिता कहते है ।
3. **चुम्बकीय आघूर्ण :** छड़ चुम्बक के दोनों सिरों की ध्रुव शक्ति व उनके मध्य की दूरी का गुणनफल ।
4. **कक्षीय आघूर्ण :** इलेक्ट्रॉन की कक्षीय गति के कारण उत्पन्न चुम्बकीय आघूर्ण ।
5. **चक्रण आघूर्ण :** इलेक्ट्रॉन की चक्रण गति के कारण उत्पन्न चुम्बकीय आघूर्ण ।

6.9 संदर्भ ग्रन्थ : (Reference Books)

1. अकार्बनिक रसायन, बी.एस.सी. पार्ट-III (CBH, जयपुर)

2. अकार्बनिक रसायन, बी.एस.सी. पार्ट-III (RBD, जयपुर)

3. अकार्बनिक रसायन, बी.एस.सी. पार्ट-III (हिमांशु पब्लिकेशस नई दिल्ली)

6.10 बोध प्रश्नों के उत्तर (Answer of Intext Questions)

(1) 1. सत्य	2. असत्य	3. सत्य	
(2) 1. $\pm\frac{1}{2}$	2. LS युग्मन	3. 2.83	
(3) 1. असत्य	2. सत्य	3. असत्य	
(4) 1. $\mu = g\sqrt{J(J+1)}$	2. शून्य	3. 4f	4. 5

6.11 अभ्यासार्थ प्रश्न (Exercise Question)

1. क्यूरी का नियम क्या है?
2. L-S युग्मन क्या है?
3. μ की गणना के लिये केवल चक्रण सूत्र दीजिये ।
4. 5 इलेक्ट्रॉन युक्त $[FeF_6]^{-3}$ का चुम्बकीय आघूर्ण क्या है?
5. एक संकुल का चुम्बकीय आघूर्ण $\sqrt{15}$ है । इसमें अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या ज्ञात कीजिये ।
6. संक्रमण धातु संकुलों व लैन्थेनाइड संकुलों के चुम्बकीय गुणों में क्या अन्तर है?
7. चक्रण मात्र सूत्र से आप क्या समझते है? इसका अयुग्मित इलेक्ट्रॉन से क्या संबंध है?
8. चुम्बकीय आधूर्ण में कक्षीय योगदान से आप क्या समझते है? कक्षीय योगदान का शमन किन परिस्थितियों में होता है ।

इकाई- 7

संक्रमण धातु संकुलों के इलेक्ट्रॉन स्पेक्ट्रा-I

(Electron Spectra of Transition Metal Complexes - I)

इकाई की रूपरेखा

7.0 उद्देश्य

7.1 प्रस्तावना

7.2 सारांश

7.3 शब्दावली

7.4 संदर्भ ग्रंथ

7.5 बोध प्रश्न

7.6 बोध प्रश्न के उत्तर

7.7 अभ्यासार्थ प्रश्न

7.0 उद्देश्य (objective)

इस इकाई के अध्ययन के पश्चात विद्यार्थी निम्न बिन्दुओं को समझ पायेंगे -

- इलेक्ट्रॉनिक संक्रमण क्या होते हैं? ये कितने प्रकार के होते हैं?
- इलेक्ट्रॉनिक संक्रमण के दौरान किसी भी संकुल के रंग में क्या परिवर्तन होता है? इलेक्ट्रॉनिक संक्रमण की क्या परास होती है, जिनके मध्य में संक्रमण सम्भव पाया जाता है?

  $\left[Co(H_2O)_6\right]^{2+} \rightarrow$ Pink colour
- इस अध्याय में इलेक्ट्रॉनिक संक्रमण के अलावा, परमाणु में पाये जाने वाली विभिन्न ऊर्जा अवस्थाऐं (energy state) जैसे Ground state तथा Excited energy state का अध्ययन करेंगें ।
- इस अध्याय के अर्न्तगत हम एक विशेष श्रेणी जिसे Spectrochemical series कहते हैं, का अध्ययन करेंगे ।

7.1 प्रस्तावना (Introduction)

इलेक्ट्रॉन संक्रमणों के प्रकार (Type of electronic transitions)

संक्रमण धातुओं में निम्न चार प्रकार के इलेक्ट्रॉनिक संक्रमण पाये जाते हैं ।

(1) d-d सक्रमण अथवा लिगेण्ड क्षेत्र स्पेक्ट्रा (Transition or ligand field spectra)

(2) लिगेण्ड से धातु आवेश स्थानान्तरण (Ligand to metal charge transfer)

(3) धातु से लिगेण्ड आवेश स्थानान्तरण (Metal to Ligand change transfer)

(4) **लिगेण्ड - लिगेण्ड अथवा अन्तरलिगेण्ड संक्रमण (Ligand - Ligand or Interligand Transitions)**

(1) d-d संक्रमण अथवा लिगेण्ड क्षेत्र स्पेक्ट्रा (d-d Transitions or ligand field spectra)

इस प्रकार के स्पेक्ट्रॉ निकटअवरक्त, दृश्य तथा पराबैंगनी क्षेत्र में पाये जाते हैं (10000-30000 nm^{-1} 1000-333 nm) चुकी निम्न आवृत्तियों को प्रायोगिक तौर पर अध्ययन करना कठिन होता है। जबकि उच्च आवृत्तियों में आवेश स्थानान्तरण तथा अन्तरलिगेण्ड संक्रमण के कारण एक विशेष छाया का निर्माण होता है । चूंकि इन संक्रमणों का अध्ययन पूर्ण रूप से CFT तथा MOT के अन्र्तगत किया जाता है । MOT के अनुसार इलेक्ट्रॉनीय संक्रमण आणविक कक्षकों के मध्य होते हैं । d-d संक्रमण के अन्र्तगत जो अवस्थाऐं होती है उनमें d-कक्षक का विपाटन t_{2g} एवं e_g कक्षकों में हो जाता है। इन्हीं का अध्ययन हम d-d संक्रमण के अन्र्तगत करते हैं ।

(2) लिगेण्ड से धातु आदेश स्थानान्तरण (Ligand to metal change transfer)

चूकी इस प्रकार के इलेक्ट्रॉनीय संक्रमण के अन्र्तगत इलेक्ट्रॉन का स्थानान्तरण लिगेण्ड के आणविक कक्षकों से धातु के आणविक कक्षकों के अन्र्तगत होता है । लेकिन इस प्रकार के स्पेक्ट्रा को CFT समझाने में असमर्थ है ।

(3) धातु से लिगेण्ड आवेश स्थानान्तरण (Metal to Ligand change Transfer)

इस प्रकार के संक्रमण में इलेक्ट्रॉन का विस्थापन धातु से लिगेण्ड के कक्षकों में होता है । इस प्रकार के संक्रमण के द्वारा लिगेण्ड की उपचयित होने की प्रवृति को मापते हैं। इस प्रकार के संक्रमण uv व कभी-कभी अदृश्य क्षेत्र में भी पाये जाते हैं । सामान्यतया इस प्रकार के संक्रमण उन संकुलों में पाये जाते है, जिनमें लिगैण्डों के पास निम्न ऊर्जा के π (Pistar) कक्षक होते है । जैसे - $[Ru(bipy)_3]^{+2}$

(4) **लिगेण्ड-लिगेण्ड अथवा अंतर्लिगेण्ड संक्रमण (Ligand -Ligand or Interligand Transitions)** जब इलेक्ट्रॉन का संक्रमण एक Ligand से दूसरे लिगैण्ड में होता है तो इस प्रकार का संक्रमण अन्त: लिगेण्ड संक्रमण कहलाता है । इस प्रकार के संक्रमण भी uv पाये जाते है । चूंकि इस प्रकार के संक्रमण में केवल लिगैण्ड के आणविक कक्षकों का ही उपयोग होता है ।

7.1.1. इलेक्ट्रॉनिक संक्रमणों के लिए चयन नियम (selection rules for electronic transition)

इलेक्ट्रॉन के संक्रमण के लिए दो प्रकार के चयन नियम दिये गये हैं -

(1) चक्रण चयन नियम

(2) लैपोर्ट चयन नियम

7.1.2 बैण्ड चौड़ाई तथा आकृति (Band Width and Shape)

d-d संक्रमण के लिए वरण नियम वे नियम हैं जिनके द्वारा इलेक्ट्रॉनिक संक्रमण का संचालन होता है । चुकी ऊर्जा अवशोषण के कारण किसी धातु या परमाणु की अवस्था में परिवर्तन पर नियन्त्रण selection rule द्वारा ही होते हैं । अर्थात् selection rule के द्वारा हम ज्ञात कर सकते हैं कि किसी एक ऊर्जा स्तर से किन-किन ऊर्जा स्तर में इलेक्ट्रॉन का संक्रमण होना संभव है और किन-किन ऊर्जा स्तरों में वर्जित होगा । अत: जिन संक्रमणों में वरण नियम की पालना होती है उन्हें अनुमत (allowed) संक्रमण तथा जो संक्रमण वरण नियमों का उल्लंघन करते हैं, उन ऊर्जा स्तरों के मध्य होने वाले स्थानान्तरणों को वर्जित संक्रमण कहते हैं । यहां पर वर्जित संक्रमणों से यह तात्पर्य नहीं है की ऐसे संक्रमण बिल्कुल नहीं हो ऐसा नहीं लेकिन ऐसे संक्रमणों की होने की प्रायिकता बहुत कम होती है । अत: संक्रमण धातुओं से बने संकुलों की अवशोषण बैण्ड की निम्न तीव्रता उनमें उपस्थित d-d संक्रमण के कारण होती है ।

d-d संक्रमणों को समझाने के लिए दो प्रकार के नियम दिये गये हैं -

(1) चक्रण वरण नियम (Spin Selection rule)

इस नियम के अनुसार वे इलेक्ट्रॉनिक संक्रमण अनुमत हैं जिनमें अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या में कोई परिवर्तन नहीं होता है । अर्थात् इस प्रकार के संक्रमण के पश्चात तथा पूर्व में चक्रण क्वान्टम संख्या S के मान में कोई परिवर्तन नहीं होता है । अर्थात् $\Delta s = 0$ अत: किसी परमाणु की बहुलता(multiplicity) उसमें उपस्थित अयुग्मित इलेक्ट्रॉन की संख्या पर निर्भर करती है । इस नियम के द्वारा किसी भी स्पेक्ट्रा की व्याख्या करने के लिए उन ऊर्जा अवस्थाओं पर विचार किया जा सकता है, जिनकी बहुलता समान होती है । अर्थात् इस नियम के अनुसार वही संक्रमण सम्भव है, जिनकी ऊर्जा अवस्थाओं में बहुलता का मान समान होता है, वे ही (allowed) अनुमत है । जिन ऊर्जा अवस्थाओं के लिए multiplicity का मान भिन्न-2 होता है, इलेक्ट्रॉन संक्रमण अनुमत नहीं हैं । ऐसे संक्रमण जिनके लिए $\Delta s \neq 0$ चक्रण वर्जित संक्रमण कहलाते है ।

उदाहरण के लिए - यदि किसी परमाणु के एक कक्षक में दो इलेक्ट्रॉन उपस्थित है, लेकिन इनका चक्रण एक दूसरे के विपरीत हैं अर्थात् (S = 0 एकक (singlet) अवस्था) तो ऐसे इलेक्ट्रॉन का स्थानान्तरण वर्जित होगा ।

उदाहरणार्थ - $S^2 \rightarrow S^1P^1$ संक्रमण अनुमत होगा, यदि S^1P^1 अवस्था में दोनों इलेक्ट्रॉनों का चक्रण $+\frac{1}{2}$ तथा $-\frac{1}{2}$ अर्थात एकक अवस्था में होगा । लेकिन दोनों इलेक्ट्रॉनों का चक्रण समान होता है अर्थात् त्रिक अवस्था (Triple state) हो तो इसके लिए चयन नियम अनुमति नहीं देता है ।

चक्रण वरण नियम अपने आप में स्पष्ट हैं क्योंकि सभी एकक $\rightarrow$ त्रिंक, द्विक $\rightarrow$ चतुष्क(quartet), इस प्रकार के संक्रमण चक्रण वर्जित होंगे ।

जबकि सभी $\rightarrow$ एकक, द्विक $\rightarrow$ द्विक, त्रिक $\rightarrow$ त्रिक, इस प्रकार के चक्रण अनुमत होंगे ।

इस नियम के अपवाद बहुत कम होते हैं । चक्रण वर्जित संक्रमण का हम एक दुर्बल लिगेण्ड वाले अष्ठफलकीय संकुल जैसे $[Mn(H_2O)_6]^{+2}$ का उदाहरण लेते हैं । यहां पर Mn^{+2} आयन है जिसका "विन्यास पाया जाता है । अर्थात् प्रत्येक ' कक्षक में एक-एक इलेक्ट्रॉन होता है, अत: इसमें d-d संक्रमण वर्जित होते है । यहीं कारण है कि Mn^{+2} के संकुल बहुत हल्के पीले रंग के होते है । क्योंकि सभी सम्भव इलेक्ट्रॉनिक चक्रण वर्जित होंगे ।

सारणी नं. 7.1 कुछ संक्रमणों के लिए मोलर विलोपन गुणांक ($\in$)

लैपोर्ट (कक्षक)	चक्रण	स्पेक्ट्रॉ के प्रकार	$\in$ value	Example
अनुमत	अनुमत	आवेश स्थानांतरण	10.000	$[TiCl_6]^{-2}$
आशिक अनुमत	अनुमत	d-d	500	$[CoBr_4]^{-2}$ $[CoCl_4]^{-2}$
आशिक p-d अनुमत वर्जित	अनुमत	d-d	8-10	$Ti(H_2O)_6^{+2}$
आशिक अनुमत	वर्जित	d-d	4	$[MnBr_4]^{-2}$
आशिक p-d मिश्रण वर्जित	वर्जित	d-d	0.02	$[Mn(H_2O)_6]^{+2}$

(2) लैपोर्ट का कक्षक वरण नियम (Laparte's orbital selection rule)

इस वरण नियम के अनुसार केवल वे ही संक्रमण अनुमत है जिनमें द्विगंशी क्वांटम संख्या में +1 अथवा -1 का परिवर्तन होता है । यदि किसी अणु या आयन में सममिती उपस्थित हो तो उसमे उपस्थित p या d कक्षकों में होने वाले संक्रमण अर्थात् ऐसे संक्रमण जिनमें एक ही उप-ऊर्जा हो ।

(3) लैपोर्ट वरण नियम (Laport selection rule)

इस नियम के अनुसार उन्हीं परमाणु या आयन में संक्रमण अनुमत होता है जिनमें सममिती का परिवर्तन हो जाता है अर्थात सम (gerade, g) से विषम (ungerade,u) सममिती में ($g \rightarrow 0$) तथा ($u \rightarrow g$) अनुमत है । जबकि सम से सम, विषम से विषम संक्रमण वर्जित होता है ।

इस प्रकार एक ही प्रकार के सभी कक्षक, जिनकी सममिती भी एक सी होती है समान सममिती के कक्षकों में इलेक्ट्रॉन का स्थानान्तरण एक प्रकार से इलेक्ट्रॉन का पुनर्वितरण होगा, अनुमत नहीं । जैसे क्रिस्टल फील्ड प्रभाव से धातु के d कक्षक जो कि लिगेण्ड के आने के बाद भिन्न-भिन्न ऊर्जा स्तरों मे विभक्त हो जाते है, जो कि सभी d कक्षक g सममिती के होते हैं । लेकिन इनके विभक्त होने के पश्चात् निम्नतर ऊर्जा के d कक्षकों से उच्चतर ऊर्जा के 'कक्षको में इलेक्ट्रॉन का स्थानान्तरण $g \rightarrow g$ संक्रमण की श्रेणी में आयेगा जो की लैपोर्ट वरण नियम के अनुसार वर्जित संक्रमण हैं । इस प्रकार d-d संक्रमण एक वर्जित संक्रमण है । चूंकि अवशोषण बैण्ड की तीव्रता को गणितीय रूप से निम्न प्रकार परिभाषित किया जा सकता है -

$$-\log\frac{I0}{I} = c\ell\in \quad \text{..(1)}$$

जहां Io/I आपतित तथा उत्सर्जित प्रकाश की तीव्रता का अनुपात, c= मोलर सान्द्रता

$\in$ = मोलर अवशोषण गुणांक (Molar extinction coefficient)

ℓ = मार्ग की लम्बाई

चूंकि लैपोर्ट चयन नियम से अनुमत संक्रमण का अवशोषण उच्च होता है । इनमें क्वान्टम संख्या में परिवर्तन $\delta\ell = \pm 1$ होता है । उदाहरण के लिए Ca के लिए $S^2 \rightarrow S^1P^1$, संक्रमण में ℓ में परिवर्तन +1 होता है तथा मोलर अवशोषण गुणांक $\in$ का मान 5000-1000 लिटर $मोल^{-1}$ $सेमी^{-1}$ होता है ।

इसके विपरीत d-d संक्रमण जो कि लैपोर्ट अनुमत नहीं है क्योंकि ℓ में परिवर्तन शून्य होता है, तथा इनका अवशोषण स्पेक्ट्रा निम्न पर प्राप्त होते हैं । ($\in$=5-10 liter m^{-1} cm^{-1}) क्योंकि लैपोर्ट नियम से इसको थोडी सी छूट मिलती है । जब संक्रमण तत्व संकुल बनाते हैं तो यह लिगैंण्डो से घिरे होते है तथा d एवं p कक्षकों के मिश्रण से संक्रमण शुद्ध रूप से d-d प्रकृति के नहीं रह पाते हैं । इस प्रकार इन संकुलों में कक्षकों का मिश्रण पाया जाता है । परिणामस्वरूप सममिती नहीं रह पाती है ।

उदाहरणार्थ : $[MnBr_4]^{-2}$ एक चतुष्फलकीय संकुल है तथा $[Co(NH_3)_3Cl]^{+2}$ एक अष्ठफलकीय संकुल है । दोनो में सममिती केन्द्र नहीं होता है, दोनों रंगीन होते है ।

बैण्ड चौडाई तथा आकृति (Band width and shapes) -

चुकी कमरे के ताप पर d-d संक्रमणों के लिए अवशोषण बैण्ड की चौडाई लगभग 1000 cm^{-1} होती है । जिसके निम्न कारण है-

(1) आण्विक कम्पन (Molecular Vibration)

(2) चक्रण--कक्षक युग्मन (Spin-Orbit coupling)

(3) जॉन-टेलर विकृति (John-Teller distortions)

71.3 आवेश स्थानान्तरण स्पेक्ट्रा (change transfer spectra)

आवेश स्थानान्तरण स्पेक्ट्रा (change transfer spectra) एक महत्वपूर्ण पद होता है, जब किसी संकुल में उपस्थित लिगेण्ड से इलेक्ट्रोनों का स्थानान्तरण Ligands to metal ion या धातु आयन से लिगैण्ड्स की ओर होता है तब इस प्रकार के स्पेक्ट्रा प्राप्त होते हैं । यह प्रक्रम साधारण रूप से चयन नियमों के अन्र्तगत नहीं आता है । अत: आवेश स्थानान्तरण बैण्डों के अवशोषण गुणांक 500 से 2000 की परास में आते है । जबकि d-d संक्रमण की परास का मान कम होता है । आवेश स्थानान्तरण सामान्यत: पराबैंगनी क्षेत्र में पाये जाते हैं । लेकिन कई बार d-d संक्रमण तथा आवेश स्थानान्तरण का अतिव्यापन हो जाता है, जिससे d-d संक्रमण का spectrum प्राप्त करना कठिन हो जाता है ।

साधारण मोलर अवशोषण गुणांक ($\in$) के उच्च मान का होना ही यह सूचित करता है कि दिये गये विलयन में आवेश स्थानान्तरण हो रहा है अथवा नहीं ।

जैसे $[CO(NH_3)_5X]^{+2}$ वाले संकुलों में जहां $\in$ = हैलोजन होता है । यदि इन संकुलों का स्पेक्ट्रा लिया जाता है तो पराबैंगनी क्षेत्र में प्रबल अवशोषण पाया जाता है । इस प्रकार हैलोजन के

साथ उसकी आवृति क्रमशः I, Br, Cℓ तथा f के लिये बढ़ती जाती है । अत: हम यह निष्कर्ष निकालते हैं कि उच्च आवृति की ओर विस्थापन, इलेक्ट्रॉन के लिगैण्ड से धातु आयन की ओर स्थानान्तरण की कठिनाई के बढ़ने सें सम्बन्धित है ।

आयरन (III) तथा थायोसायनेट या फिनॉल की अन्तःक्रिया से बनने वाले रंगीन यौगिकों में भी इस प्रकार का प्रक्रम घटित होता है । इस प्रकार किसी भी संकुल में उपस्थित केन्द्रीय धातु का अपचयन होना, उसमें उपस्थित लिगैण्ड पर निर्भर करता है ।

यदि संक्रमण की आवृति कम है तो धातु का अपचयन होता है । यही कारण है कि फ्लोराइड की उच्च सान्द्रता की उपस्थिति में कॉपर (II) विलयन का रंग नीला ही रहता है ।

स्पेक्ट्रमी - रासायनिक श्रेणी (Spectro chemical series)-

किसी भी संकुल में उपस्थित अयुग्मित इलेक्ट्रोनिक का युग्मन होना, उसमें उपस्थित लिगेण्ड की प्रकृति पर निर्भर करता है । संकुल में उपस्थित लिगेण्ड प्रबल लिगैण्ड होंगे तो इलेक्ट्रॉन का युग्मन हो जाता है । अत: लिगैण्ड की बढ़ती हुई प्रबलता के आधार पर एक विशेष प्रकार की श्रेणी बनायी जाती है, जिसको स्पेक्ट्रोकेमिकल सीरीज कहते है ।

प्रबल क्षेत्र वाले लिगैण्ड (strong field ligands)-

$C\overline{N} > CO > NO_2^- > 1,10$ फिनेनथ्रोलीन> डाइपिरिडिल> एथीलिन डाइएमीन

$$>> NH_3 > Py > EDTA > H_2O > C_2O_4^- > C_2H_5OH > OH^- > \overline{F} > \overline{NO_3} > \overline{Cl} > S^{2-} > \overline{Br} > \overline{I}$$

Strong Ligands → *weak Ligands*

7.1.4 स्पेक्ट्रमीय रासायनिक श्रेणी (Spectro chemical Series)

अत: किसी भी लिगैण्ड की प्रबलता का मान Δ_0 पर निर्भर करता है । वे लिगैण्ड जिनके लिए Δ_0 के मान उच्च होते है, वे प्रबल लिगैण्ड कहलाते है । इस प्रकार ऊपर जो क्रम दिया गया है सभी धातुओं के लिए समान ही रहता है । इस प्रकार स्पेक्ट्रोकेमिकल (स्पेक्ट्रमी-रासायनिक) श्रेणी में उपस्थित लिगैण्डों की प्रबलता को समझाने के प्रयास किये गये, लेकिन आशिक सफलता ही मिल पायी । चूंकि हैलाइडों में प्रबलता का क्रम निम्न पाया गया है $\overline{I} < \overline{Br} < \overline{Cl} < \overline{F}$, जिसको वैद्युत प्रभाव के आधार पर समझाया गया है । सभी हैलाइडों पर आवेश स्थिर रहता है, इस प्रकार हम देखते हैं कि $\overline{F}$ का आकार छोटा होता है तथा आवेश घनत्व बढ़ने के कारण $\overline{F}$ की सामर्थ्य, दूसरे हैलाइडों की तुलना में अधिक होगी, $\overline{I}$ का आकार बडा होता है इस प्रकार $\overline{I}$ आसानी से केन्द्रीय परमाणु के पास आसानी से नहीं पहुंच पायेगा । इस प्रकार प्राप्त Δ_0 का मान I के लिए कम तथा $\overline{F}$ के लिए उच्च होता है । इसी प्रकार $\overline{Cl}$ तथा 1, 10 फिनेनथ्रोलीन के उच्च क्रिस्टलीय फील्ड प्रभाव का कारण धातु तथा लिगेण्डों के मध्य उपस्थित π बन्ध का पाया जाना है । चूंकि इस प्रकार के संकुलों में केन्द्रीय धातु परमाणु जो कि अपने भरे हुए t_2g कक्षकों से लिगैण्ड के खाली कक्षकों में इलेक्ट्रॉन का स्थानान्तरण कर देता है, इस प्रकार π बन्धन में t_2g कक्षकों का स्थायित्व बढ़ जाता

है क्योंकि M-L बन्ध दूरी कम हो जाती है । इनका प्रभाव यह होता है कि d कक्षकों का विभाजन बढ़ जाता है । यही कारण है कि $\overline{CN}$ श्रेणी में उच्च स्थान पर है ।

इस प्रकार H_2O की क्रिस्टल फील्ड सामर्थ्य जो कि $\overline{OH} ion$ की तुलना में अधिक है यह हमें श्रेणी के द्‌वारा ज्ञात होता है जो की एकदम विपरीत है जबकि आवेशित लिगैण्ड उदासीन लिगैण्ड की तुलना में अधिक प्रबल होते है, लेकिन यहां $\overline{OH}$ एक आवेशित लिगेण्ड होते हुए भी दुर्बल लिगैण्ड की भांति व्यवहार करता है इसका कारण यह है कि $\overline{OH}$ का O परमाणु अपने भरे हुए P कक्षकों के इलेक्ट्रॉन्स युग्म को धातु पर उपलब्ध t_2g कक्षक के साथ सहभाजित कर लेता है जिससे $\overline{OH}$ तथा धातु आयन दोनो पर आवेश में कमी हो जाती है, परिणाम स्वरूप $\overline{OH}$, दुर्बल लिगैण्ड की भाँति व्यवहार दर्शाता है ।

इसी प्रकार $\overline{CN}$ तथा 1,10 फिनैन्थ्रोलीन के संकुल निम्न चक्रण वाले होते है क्योंकि इन लिगैण्डों का प्रभाव प्रबल होता है । जबकि जलयोजित आयन तथा हैलाइड आयनों का उच्च चक्रण होता है । अत: निम्न चक्रण होना उसमें उपस्थित लिगैण्डस की प्रबलता पर निर्भर करता है ।

किसी भी संकुल में Δ_0 का मान उसमें उपस्थित धातु पर भी निर्भर करता है । अत: Δ_0 के मान के आधार पर धातुओं के लिए स्पेक्ट्रमी रसायन का निर्माण किया जा सकता है । अत: धातुओं में Δ_0 का मान निम्न कारकों पर निर्भर करता है ।

(1) धातु का आक्सीकरण अंक बढ़ने पर Δ_0 का मान भी बढ़ता है ।

(2) दूसरा यह है कि संक्रमण धातुओं में ऊपर से नीचे आने पर Δ_0 का मान भी बढ़ता है, अत: संक्रमण धातुओं के प्रथम सदस्य के लिए Δ_0 का मान न्यूनतम होगा । जबकि अन्तिम सदस्य के लिए Δ_0 का मान अधिकतम होगा । चूंकि धातुओं का आक्सीकरण अवस्था के बढ़ने पर Δ_0 का मान बढ़ता जाता है, इस प्रभाव को स्थिर वैद्‌युत आकर्षण बल द्‌वारा समझाया जा सकता है जैसे-जैसे आवेश बढ़ता जाता है तथा साथ ही केन्द्रीय परमाणु का आकार भी छोटा होता जाता है, परिणामस्वरूप आवेश घनत्व बढ़ जायेगा, जिससे लिगैण्डों का केन्द्रीय धातु परमाणु की ओर आकर्षित होने की क्षमता बढ़ जायेगी । जिससे Δ_0 का मान बढ़ जायेगा ।

दूसरे प्रकार की व्याख्या हम इस प्रकार कर सकते है । चूंकि 4d तथा 5d कक्षक 3d कक्षकों की अपेक्षाकृत अधिक फैले होते है । परिणामस्वरूप 4d तथा 5d के द्‌वारा लिगैण्ड के साथ बन्ध आसानी से बन जाते हैं । जिससे Δ_0 का मान भी बढ़ जाता है । अत: Δ_0 के बढ़ते हुए मान के आधार पर, धातुओं की एक श्रेणी बनायी गयी है जो निम्न है ।

$$Mn^{+2} < Ni^{+2} < Co^{+2} < Fe^{+2} < V^{+2} < Fe^{+3} < V^{+3} < Co^{+3} < Mn^{+4} < Mo^{+3} < Rh^{+3} < Ru^{+3} < Pd^{+4} < Ir^{+3} < Re^{+4}$$

7.2 सारांश (summary)

इलेक्ट्रॉनिक संक्रमण तीन प्रकार के होते है ।

(1) d-d संक्रमण (d-d transition)

(2) लिगैण्ड से धातु आवेश स्थानान्तरण (Ligand to metal transition)

(3) धातु से लिगैण्ड आवेश स्थानान्तरण (Metal to Ligand transition)

(4) लिगैण्ड से लिगैण्ड संक्रमण (Ligand to Ligand transition)

निम्न अवस्था- किसी भी संकुल में उपस्थित d कक्षकों की वह अवस्था जिसमें इलेक्ट्रॉन निम्न अवस्था से उच्चतम अवस्था में चला जाता है ।

d-d संक्रमण के लिए दो प्रकार के वरण नियम दिये गये -

(1) चक्रण वरण नियम (spin selection rule)

(2) लैपोर्ट का कक्षक वरण नियम (Laporate's orbital selection rule)

For spin selection rule

Allowed $\rightarrow \triangle_s=0$

Forbidden $\Rightarrow \triangle_s \neq 0$

(3) लैपौर्ट का कक्षक वरण नियम (Laporte's orbital selection rule)

For Azimuthal quantum number change +1 or -1

स्पेक्ट्रमी-रासायनिक श्रेणी (Spectro chemical series)

$$I^- < \overline{Br} < \overline{S^2} < Cl^- < NO_3^- < \overline{F} < O\overline{H} < C_2H_5OH < C_2O_4^{-2} < H_2O <$$

$\leftarrow$ Weak field ligands

$$EDTA < Py \sim NH_3 < Ethylenediammine < dipyrodyl < phenanthrene < N\overline{O}_2 < CO \sim \overline{CN}$$

$\rightarrow$ **Strong field ligands**

धातु आयनों की स्पेक्ट्रमी रासायनिक श्रेणी

$$MN^{+2} < NI^{+2} < CO^{+2} < Fe^{+2} < V^{+2} < Fe^{+3} < Cr^{+3} < V^{+3} <$$
$$CO^{+3} < Mn^{+4} < Mo^{+3} < Mn^{+3} < Pd^{4} < Ir^{+3} < Re^{+4} < Pt^{+4}$$

7.3 शब्दावली Glossary)

स्पेक्ट्रमी - रासायनिक श्रेणी (Spectrochemical series) लिगेण्डों की यह श्रेणी जिसमें लिगेण्ड अपने क्षेत्रों की प्रबलता के घटते अथवा बढ़ते क्रम में व्यवस्थित होते हैं । स्पेक्ट्रमी - रासायनिक श्रेणी कहलाते हैं ।

किसी अवशोषण बैण्ड की तीव्रता का अध्ययन करने के लिए बीयर लेम्बर्ट नियम का उपयोग किया जाता है ।

$$\text{Log}\frac{I0}{I} = A = \in Cl$$

Io = आपतित किरण पुंज की तीव्रता I = परगत किरण पुंज की तीव्रता

A= अवशोषणता $\in$ = मोल विलोपन गुणांक

C = विलयन की सान्द्रता मोल प्रति लिटर में ℓ = पथ की लम्बाई

अनुमत (Allowed) जिन संक्रमणों में वरण नियमों की अनुपालना होती है, उन्हें अनुमत कहते हैं ।

वर्जित (forbidden): जिन संक्रमणों में वरण नियमों की अनुपालना नहीं होती है, उन्हें वर्जित संक्रमण (forbidden) कहते हैं ।

सूक्ष्म अवस्था : इलेक्ट्रॉनिक विन्यास की सम्भावित अवस्थायें ।

पद (Term) : पद शब्द का प्रयोग किसी परमाणु की अवस्थाओं से सम्बन्धित ऊर्जा स्तरों के लिए किया जाता है ।

7. न्दर्भ ग्रन्थ (Reference Books)

Inorganic Chemistry	–	VBH , Jaipur
Inorganic Chemistry	–	SPH, Jaipur
Inorganic Chemistry	–	Himanshu Publication, Udaipur

7.5 बोध प्रश्न

1. निम्न में प्रभावी लिगेण्ड का सही क्रम होगा-

   (a) $\overline{Cl} < \overline{Br} < \overline{I}$ (b) $\overline{I} < \overline{Cl} < \overline{Br}$

   (c) $\overline{F} < NO_3^- < \overline{Cl}$ (d) $H_2O > EDAT > NH_3$

2. किसी अवशोषण बैण्ड के अध्ययन के लिए बीयर-लेम्बर्ट का सही सूत्र है-

   (A) $\in Cl = Log_{10}\frac{I_0}{I}$ (B) $\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = A = \in C\ell$

   (C) $-\log_{10}\frac{I_0}{I} = A$ (D) $-\log\frac{I}{I_0} = \in C\ell$

7.6 बोध प्रश्नों के उत्तर (Answer of Intext questions)

1- (C) 2- (B)

7.7 अभ्यासार्थ प्रश्न (Exercise Question)

(1) आवेश स्थानान्तरण को परिभाषित कीजिए तथा ये कितने प्रकार के होते हैं?

(2) d-d संक्रमणों के लिए वरण नियम दीजिए ।

(3) स्पेक्ट्रो- रासायनिक श्रेणी को समझाइये तथा उसको प्रभावित करने वाले कारक कौन-कौनसे होते है?

(4) निम्न पर टिप्पणी लिखिए-

(a) चक्रण वरण नियम

(b) लैपोर्ट वरण नियम

इकाई -8

संक्रमण धातु संकुलों के इलेक्ट्रॉन स्पेक्ट्रा - II

(Electron Spectra of Transition Metal complexes -II)

इकाई की रूप रेखा :

8.0 उद्देश्य

8.1 प्रस्तावना

8.2 स्पेक्ट्रॉस्कॉपिक निम्नतम अवस्था

8.3 d^1 व d^9 अवस्था के लिये आर्गेल ऊर्जा अवस्था आरेख

8.4 $[Ti(H_2O)_6]^{+3}$ संकुल आयन के लिये इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रम की विवेचना

8.5 सारांश

8.6 शब्दावली

8.7 संदर्भ ग्रंथ

8.8 बोध प्रश्नों के उत्तर

8.9 अभ्यासार्थ प्रश्न

8.0 उद्देश्य (Objective):

इस इकाई के अध्ययन के पश्चात् आप

- संक्रमण धातु आयनों में ऊर्जा स्तर तथा स्पेक्ट्रॉस्कॉपिक अवस्थाओं को समझ सकेंगे ।
- इलेक्ट्रॉन ऊर्जा स्तरों का विपाटन तथा d^1 व d^9 अवस्थाओं के लिये आर्गेल चित्र बनाना सीख सकेंगे।
- $[Ti(H_2O)_6]^{+3}$ संकुल आयन के इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रम का अध्ययन कर सकेंगे ।

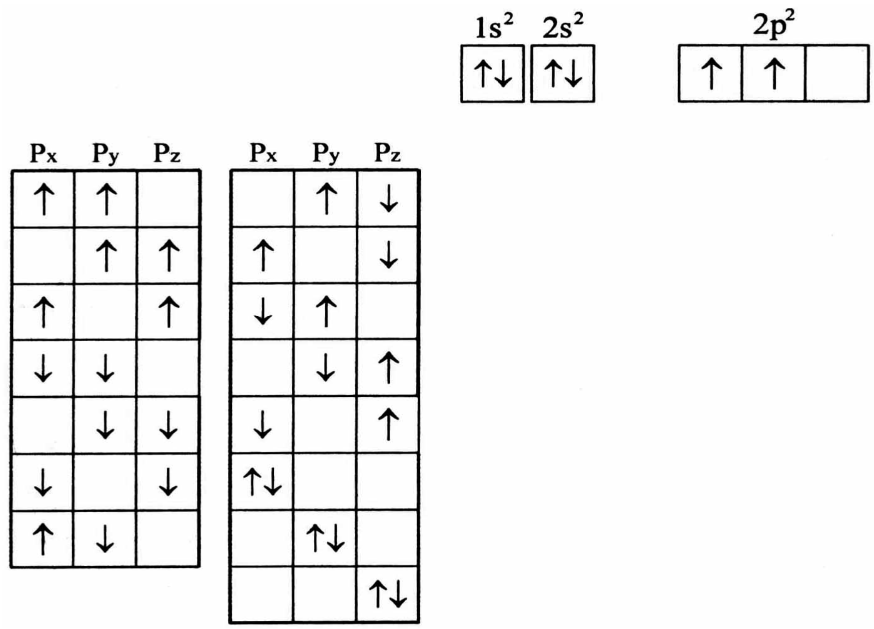
8.1 प्रस्तावना (Introduction)

संक्रमण धातु लवण कई प्रकार के रंगो में होते हैं । यह रंग देखने वालों को कई प्रकार से आकर्षित करते हैं । यह रंग विभिन्न ऊर्जा स्तरों में इलेक्ट्रॉनिक संक्रमण से उत्पन्न होते है । इस इलेक्ट्रॉनिक संक्रमण में प्रकाश के दृश्य क्षेत्र से ऊर्जा का अवशोषण होता है, जिससे परावर्तित किरणों के आंखों से टकराने के कारण वह रंगीन दिखाई देता है । सामान्यत: इन संक्रमणों के लिये ऊर्जा स्पेक्ट्रम के दृश्य भाग से मिलती है । इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रा का उपयोग मुख्यत: संयोजकता कक्षकों की ऊर्जा स्तरों की स्थिति के बारे में जानकारी प्राप्त करने के लिये किया जाता है क्योंकि दृश्य स्पेक्ट्रम में अधिकांश संक्रमण इलेक्ट्रॉन के एक स्तर से दूसरे स्तर में संक्रमण के रूप में होते हैं । इससे पूर्व की इकाई में आपने इलेक्ट्रॉनिक संक्रमण के प्रकार d-d संक्रमण के लिये चयन नियम, स्पेक्ट्रॉ रासायनिक श्रेणी के बारे में जाना । इस इकाई में हम स्पेक्ट्रॉस्कॉपिक निम्नतम अवस्था के साथ-साथ स्पेक्ट्रोस्कोपिक पदों के बारे में जानेंगे । साथ ही पूर्ण पद संकेत व बहुकता के बारे में समझेंगे । साथ ही ऊर्जा स्तरों

के विपाटन के परिमाण तथा लिगेण्ड क्षेत्र की प्रबलता के मध्य आलेख खींचकर, चक्रीय कक्षीय युग्मन तथा प्रबल क्षेत्र में विभिन्न ऊर्जा स्तरों को मिश्रित कर आर्गेल चित्र बनाना भी सीखेंगे । तथा Ti^{+3} संकुल के इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रा को समझकर उसके रंग के बारे में भी जानेंगे।

8.2 स्पेक्ट्रॉस्कोपिक निम्नतम अवस्था (spectroscopic Ground state)

किसी परमाणु के ऊर्जा स्तरों को चार क्वांटम संख्याओं के आधार पर समझाया जाता है । ये चार क्वांटम संख्यायें क्रमश: मुख्य क्वांटम संख्या ('n'), द्विगंशी क्वांटम संख्या ('l'), चुम्बकीय क्वांटम संख्या ('m') व चक्रण क्वांटम संख्या ('s') होती है । किसी भी तत्व में इलेक्ट्रॉन भरने का क्रम हुण्ड के नियम, पॉउली के नियम तथा ऑफबाउ नियम के अन्तर्गत होता है । परमाणु व आयनों के अभी तक हम जो इलेक्ट्रॉनिक विन्यास लिखते आये हैं उनमें विभिन्न कक्षकों में इलेक्ट्रॉनों की संख्या बताई जाती है । सामान्य रूप से कोई एक इलेक्ट्रॉनिक विन्यास किसी परमाणु आयन की किसी एक ऊर्जा अवस्था को प्रदर्शित नहीं करता, अपितु एक इलेक्ट्रॉनिक विन्यास से बहुत से ऊर्जा स्तर सम्बद्ध होते हैं जिनमें से प्रत्येक को पद या अवस्था कहते हैं । इस प्रकार एक विन्यास में बहुत से पद होते हैं तथा विभिन्न विन्यासों, चाहे उनमें इलेक्ट्रॉनों की कुल संख्या समान हो, के लिये पदों के समूह भी भिन्न होते हैं । **उदाहरणत:** कार्बन की निम्नतम अवस्था $1s^2, 2s^2, 2p^2$ लिखी जाती है । इसके इलेक्ट्रॉनिक विन्यास में z इलेक्ट्रॉन 2p कक्षक में जाते हैं, जिनकी निम्न 15 अवस्थायें संभव है ।



इन्हे विभिन्न ऊर्जा के तीन वर्गो में बाँटा जा सकता है । जिन्हें तीन ऊर्जा अवस्थायें कहते हैं । अत: p कक्षक के समभ्रंश तथा समान ऊर्जा के होते हुये भी इनमें उपस्थित इलेक्ट्रॉनों की अन्तःक्रिया के परिणामस्वरूप परमाणु अथवा आयन में निम्नतम अवस्था (निम्न ऊर्जा की) एक या एक से अधिक उत्तेजित अवस्थायें बनती है ।

इलेक्ट्रॉनों के स्थिर वैद्युत आकर्षण के साथ ये एक दूसरे को निम्न प्रकार से भी प्रभावित करते हैं ।

(1) इनके चक्रण से उत्पन्न चुम्बकीय क्षेत्र की अन्तर्क्रिया अथवा युग्मन द्वारा

(2) इलेक्ट्रॉनों की कक्षीय गति से उत्पन्न क्षेत्र के युग्मन (कक्षीय कोणीय संवेग) द्वारा जब कोई इलेक्ट्रॉन एक उप ऊर्जा स्तर में भरते है तो प्राप्त होने वाली ऊर्जा अवस्थायें प्रत्येक इलेक्ट्रॉन के कक्षीय कोणीय संवेग क्वांटम संख्या के परिणाम पर निर्भर करती है ।

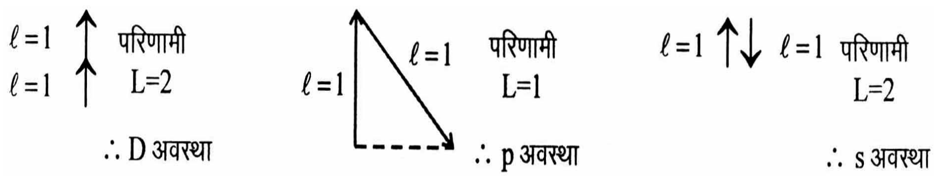
सभी ℓ मानों के परिमाण को एक नयी क्वांटम संख्या p द्वारा व्यक्त किया जाता है, जो परमाणु की ऊर्जा अवस्था को परिभाषित करती है ।

L	=	0	1	2	3	4	5	6	7	8.....
अव स्था		s	p	d	f	g	h	i	k	1.....

(J को उपयोग में नहीं लिया गया है क्योंकि यह बाद में आने वाली दूसरी क्वांटम संख्या को प्रदर्शित करता है ।

1. कक्षीय कोणीय संवेग का युग्मन -

एक p^2 विन्यास के लिये ℓ का परिणामी मान निम्न प्रकार से परिभाषित किया जाता है ।



चित्र में ℓ=1 को इकाई लंबाई वाले तीर से दर्शाया गया है ।

d^2 विन्यास के लिये भी उपर्युक्त प्रकार से परिणामी मान ज्ञात किया जा सकता है, लेकिन d कक्षकों के लिये ℓ=2, अतः तीरों की लम्बाई दोगुनी रखते हैं ।

2. **चक्रीय कोणीय संवेग का युग्मन :** एक इलेक्ट्रॉन के लिये चक्रण संख्या ms के मान $+\frac{1}{2}$ या $-\frac{1}{2}$ होते है । यदि दो या अधिक इलेक्ट्रॉन के एक उप ऊर्जा स्तर में उपस्थित होने पर उनके द्वारा उत्पन्न चुम्बकीय क्षेत्रों की अन्तर क्रिया द्वारा अर्थात 'युग्मन' से परिणामी क्वांटम संख्या S प्राप्त होती है । P^2 विन्यास के लिये प्रत्येक इलेक्ट्रॉन के ms के मानों के साथ जुड़ी क्वांटीकृत ऊर्जा की मात्रा को तीर के चिन्ह द्वारा प्रदर्शित करने पर हम देखते हैं कि परिणामी चक्रण क्वांटम संख्या s के मान 0 या 1 होते हैं ।

$$\underbrace{ms = +\frac{1}{2}\uparrow\downarrow ms = -\frac{1}{2}}$$

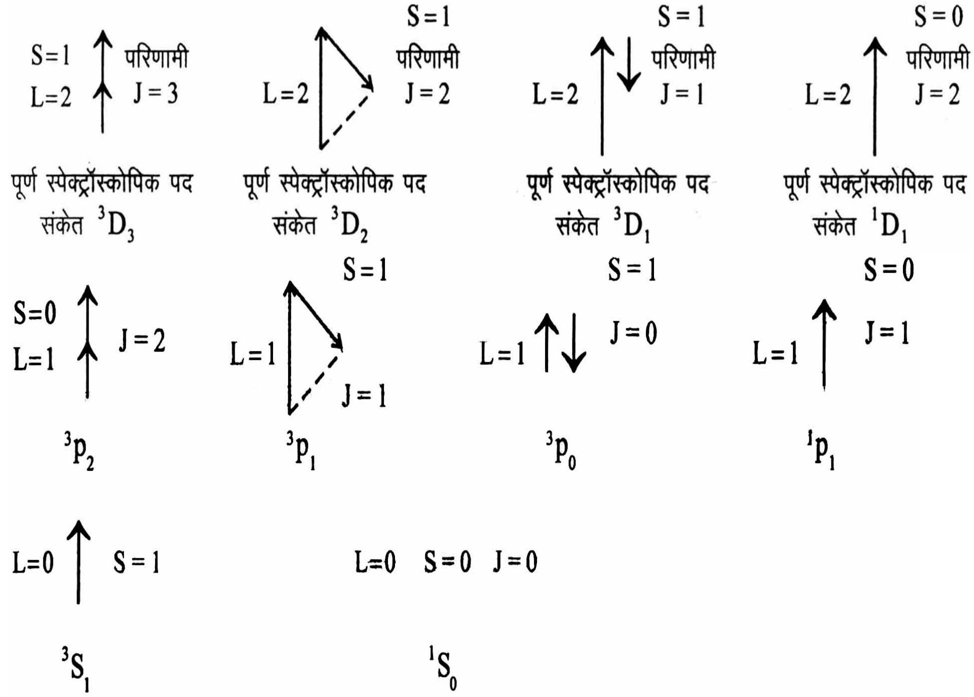
परिणामी $s = 0$

$$\underbrace{ms = +\frac{1}{2}\uparrow\uparrow ms = 0}$$

परिणामी $s = 1$

किसी परमाणु में L व S दोनों के चुम्बकीय प्रभाव की अन्तरक्रिया से या 'युग्मन से एक नई क्वांटम संख्या बनती है जिसे कुल कोणीय क्वांटम संख्या कहते है. इसे 'J' से प्रदर्शित करते हैं ।

P^2, व्यवस्था के लिये चक्रण कोष युग्मन को निम्न चित्र में दर्शाया गया है ।



चित्र 8.2 परिणामी L तथा S के संयोग से स्पेक्ट्रॉस्कॉपिक पद संकेत का बनना ।

इनमें से प्रत्येक अवस्था एक इलेक्ट्रॉनिक व्यवस्था -को प्रदर्शित करती है । पूर्ण पद संकेत (full term symbol) द्वारा इनकी व्याख्या की जा सकती है ।

D शब्द यह संकेत देता है कि L क्वांटम संख्या का मान 2 है । P यह संकेत देता है कि L = 1, जबकि L=0 S को प्रदर्शित करता है । दायीं और नीचे वाला (Subscript) कुल क्वांटम संख्या क्वांटम संख्या को तथा बायीं ओर ऊपर वाला (Superscript) बहुलता (multiplicity) को व्यक्त करता है । जो S के प्रत्येक मान के लिये J के कुल मानों को प्रदर्शित करती है । जिसके मान 2S+1 होते हैं । इसका निर्धारण अयुग्मित इलेक्ट्रॉन की

संख्या n से भी कर सकते है । प्रत्येक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन के लिये बहुलकता का मान n+1 होता है ।

अयुग्मित इलेक्ट्रोनों की संख्या (n), परिणाम चक्रण क्वांटम संख्या S तथा बहुलकता का संबंध नीचे सारणी में दिया गया है ।

अयुग्मित इलेक्ट्रोन	S	बहुलकता (2S=1) or (n+1)	अवस्था का नाम
0	0	1	सिंगलेट
1	$\frac{1}{2}$	2	डबलेट
2	1	3	ट्रिपलेट
3	$1\frac{1}{2}$	4	क्वार्टरेट
	2		
4		5	क्विन्टेट

अत: संकेत $^3D_2$ (जिस ट्रिपलेट D टू पढ़ा जाता है ।) प्रदर्शित करता है कि D अवस्था अर्थात L = 2 है बहुलकता तीन है (अयुग्मित इलेक्ट्रॉन की संख्या दो है अत: $n+\ell=2+1=ors=12s+1=3$) तथा कुल क्वांटम संख्या J=2 है । इन सब पदों को जानने के बाद इन्हें ऊर्जा के क्रम में व्यवस्थित कर देते हैं और फिर हुण्डनियम के आधार पर निम्नतम अवस्था का निर्धारण करते हैं । इसके लिये इन्हें ऊर्जा के क्रम में निम्न प्रकार से जमाया जा सकता है ।

1. पदों को बहुलकता (multiplicities) या S के मान के अनुसार व्यवस्थित करते हैं । अधिकतम S वाला पद सर्वाधिक स्थायी होता है तथा S के मानो में कमी होने के साथ-साथ, स्थायित्व में भी कमी आती है ।
2. S के दिये गये मान के लिये L का उच्चतम मान सबसे, अधिक स्थायी होता है ।
3. यदि कोई उपकोष अर्द्धपूर्ण से कम भरा हुआ है तो J के न्यूनतम मान वाला पद सर्वाधिक स्थायी होता है, और यदि उपकोष में इलेक्ट्रॉनों की संख्या अर्द्धपूर्ण अवस्था में अधिक है तो J के उच्चतम मान वाला पद सर्वाधिक स्थायी होता है ।

बोध प्रश्न :

1. निम्नलिखित कथनों में सत्य / असत्य बताइये -

1. संक्रमण धातु रंगीन संकुल बनाते हैं । सत्य / असत्य
2. परमाणु के ऊर्जा स्तरों को चार क्वांटम संख्या से समझाया जा सकता है । सत्य / असत्य
3. L और S युग्मन से 'ℓ' क्वांटम नम्बर बनता है । सत्य / असत्य

4.	$^3D_2$ अवस्था के लिये L =1 होता है । सत्य / असत्य
2.	**निम्नलिखित वाक्यों में रिक्त स्थानों की पूर्ति कीजिये -**
1.	कार्बन क इलेक्ट्रॉनिक विन्यास में..............................अवस्थायें संभव है।
2.	पदों को..............................के मान के अनुसार व्यवस्थित करते है ।
3.	S के दिये गये मान के लिये L का.................................. मान अधिक स्थायी होता है ।
4.	3 अयुग्मित इलेक्ट्रॉन वाले धातु आयन की बहुलकता .... होती है ।

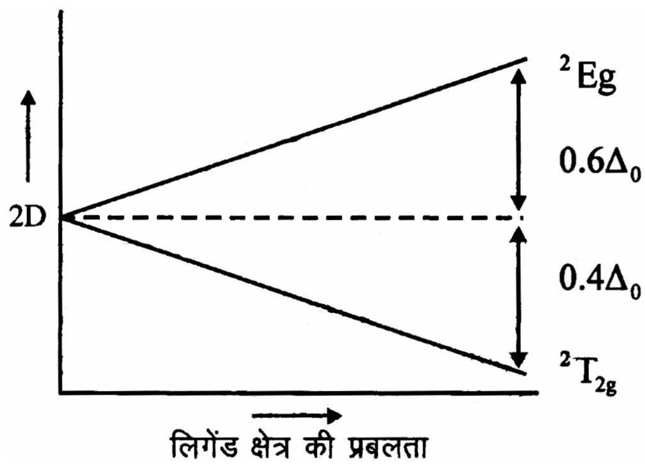
8.3 d^1 ओर d^9 अवस्थाओं के लिये आर्गेल ऊर्जा अवस्था आरेख (Orgel energy level diagrams for d^1 and d^2 states)

एक मुक्त गैसीय धातु आयन में d कक्षक समभ्रंश होते है अत: d-d संक्रमण से कोई स्पेक्ट्रा प्राप्त नहीं होगा । जब एक संकुल बनता हैं तो लिगेन्डों के स्थिर वैद्युत क्षेत्र के कारण d कक्षक दो ऊर्जा स्तरों t_{2g}तथाe_g में विघटित हो जाता है । अष्ठफलकीय क्षेत्र में (दुर्बल हो या प्रबल) पाँचों d कक्षकों का विभाजन निम्न ऊर्जा के तीन समभ्रंश t_{2g} कक्षकों तथा उच्चतर ऊर्जा के दो समभ्रंश e_g कक्षकों में हो जाता है । अत: ^2D पद भी इसी प्रकार अष्ठफलकीय क्षेत्र $^2T_{2g}$ तथा ^2E_g पदों में विभाजित हो जाता है । इस पदों की ऊर्जा क्षेत्र की प्रबलता पर निर्भर करती है । पदों की ऊर्जा तथा क्रिस्टल फील्ड की प्रबलता को चित्रित करने वाले सहसंबंध आरेख को ही आर्गेल आरेख कहते है ।

d^1, के लिये आर्गेल आरेख :

d^1 संकुल के सबसे सरल उदाहरण Ti (III) के अष्ठफलकीय संकुल जैसे $[TiCl_6]^{-3}$, $(Ti(H_2O)_6)^{+3}$ आदि है ।

चित्र 8.3 में अष्ठफलकीय लिगैण्ड क्षेत्र का प्रभाव d^1 आयन पर दिखाया गया है । क्रिस्टलफील्ड की अनुपस्थिति में d^1 दर्शाने वाला सममित लेबल चित्र के बायी ओर-प्रतीक ^2D द्वारा प्रदर्शित किया गया है ।



चित्र 8.3: अष्ठफलकीय क्षेत्र में d^1 विन्यास के लिए ऊर्जा स्तरों का विपाटन

धातु आयन पर अष्ठफलकीय क्षेत्र लगाने से यह पद निम्नतम अवस्था प्रदर्शित करने वाले $^2T_{2g}$ ऊर्जा स्तर तथा उत्तेजित अवस्था प्रदर्शित करने वाले ^2E_g ऊर्जा स्तर में विभाजित हो जाता है। ^2D पद का यह विभाजन बिल्कुल d कक्षकों के विभाजन जैसा है, जिसमें d^1 इलेक्ट्रॉनिक विन्यास वाले धातु आयन की अष्ठफलकीय क्षेत्र में t^1_{2g} निम्नतम अवस्था तथा e^1_g उत्तेजित अवस्था प्राप्त होती है । क्रिस्टल क्षेत्र की प्रबलता बढ़ने के साथ-साथ इन दो ऊर्जा स्तरों (अवस्थाओं) का पृथीकरण और अधिक होता जाता है ।

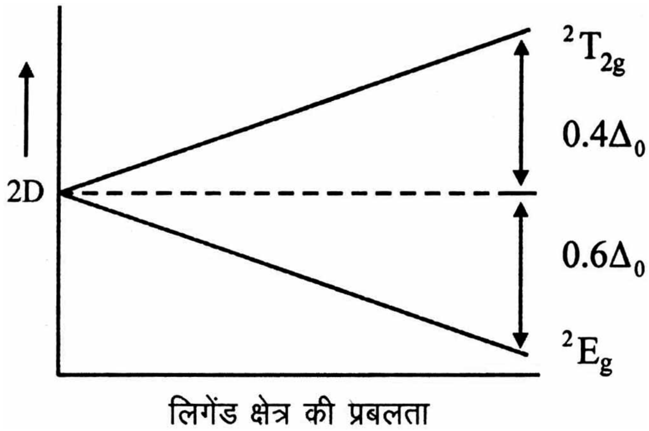
d^9 के लिये आर्गेल आरेख

d^9 विन्यास वाले संकुलों उदाहरणार्थ $[Cu(H_2O)_6]^{+2}$ की व्याख्या भी d^1 विन्यास वाले Ti(III) के संकुलों की भांति की जा सकती है । निम्नतम अवस्था में 9 विन्यास को एक ऐसे पूर्ण रूप से भरे हुये सममित इलेक्ट्रॉनिक विन्यास से निर्मित माना जा सकता है, जिसमें एक इलेक्ट्रॉन के स्थान पर एक रिक्तिका हो जिसे छिद्र (hole) कहा जाता है । अत: d^9 विन्यास वाले Cu^{+2} जैसे धनायन के लिये विभाजन के पश्चात t_{2g} कक्षक पूर्ण रूप से भरे रहेगें तथा शेष तीन इलेक्ट्रॉन e_g कक्षकों में स्थान ग्रहण करेंगें जिससे संकुलित Cu^{+2} का विन्यास $t_{2g}{}^6e_g{}^3$ जायेगा, अर्थात Cu^{+2} की निम्नतम अवस्था में छिद्र E_g ऊर्जा स्तर में पाया जायेगा । आयन के उत्तेजित होने पर t_{2g}, कक्षकों से एक इलेक्ट्रॉन प्रोन्नत होकर e_g स्तर में चला जायेगा अर्थात अब आयन का विन्यास $^2t^5_{2g}$ तथा $e_g{}^4$ हो जाऐगा इस अवस्था में छिद्र t_{2g} कक्षकों में होगा । स्पष्ट है कि इस उत्तेजित अवस्था का ऊर्जा पद $^2T_{2g}$, होगा । इस प्रकार d^9 विन्यास के लिये ऊर्जा स्तरों की स्थिति d^1 की तुलना में पूर्णत: विपरीत है अर्थात d^1 प्रकरण में एक इलेक्ट्रॉन का स्थानांतरण t_{2g} स्तर से e_g स्तर में होता है, जबकि d^9 विन्यास में एक छिद्र का स्थानांतरण e_g स्तर d^9से स्तर में होता है । अत: d^1 विन्यास के लिये जहाँ निम्नतम ऊर्जा T_{2g} स्तर है, d^9 विन्यास के लिये यह ऊर्जा स्तर उत्तेजित अवस्था को प्रदर्शित करता है । इन दोनों विन्यासों के लिये इलेक्ट्रान तथा छिद्र का स्थानांतरण निम्न प्रकार परस्पर विपरीत दिशा की ओर प्रदर्शित किया जा सकता है ।

d^1 विन्यास के लिये इलेक्ट्रॉन का स्थानांतरण $\quad {}^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$

d^9 विन्यास के लिए छिद्र का स्थानांतरण $\quad {}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$

चतुष्फलकीय लिगैण्ड क्षेत्र का प्रभार d कक्षकों के विपाटन पर विपरीत पड़ता है । अर्थात् इसमें दोनों e_g कक्षक निम्न ऊर्जा के होते हैं जबकि t_{2g} कक्षक उच्च ऊर्जा वाले हो जाते है ।

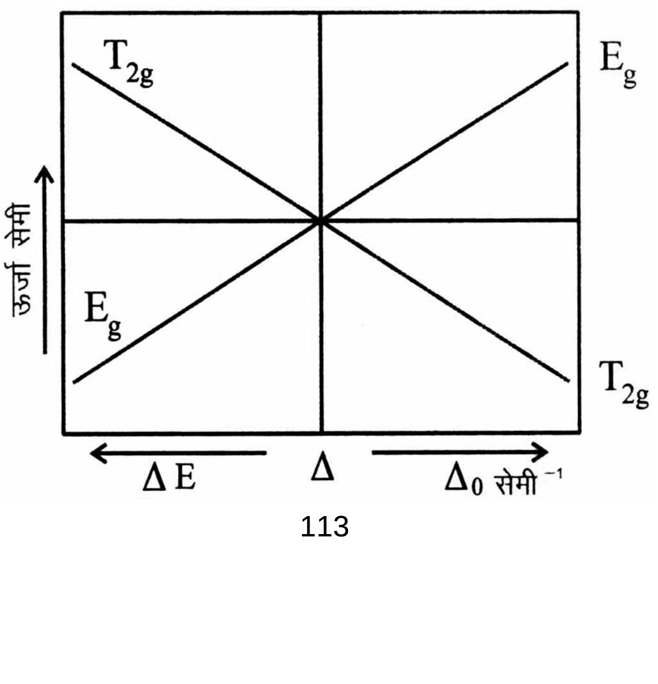


चित्र 8.4. अष्ठफलकीय क्षेत्र में d^9 विन्यास के लिए ऊर्जा स्तरों का विपाटन

इस प्रकार d^1 विन्यास के लिये चतुष्फलकीय क्षेत्र में ऊर्जा स्तर आरेख अष्ठफलकीय क्षेत्र के आरेख से विपरीत होता है । चूंकि d^9 अष्ठफलकीय भी d^1 अष्ठफलकीय से विपरीत होता है । d^1 चतुष्फलकीय तथा d^9 अष्ठफलकीय एक जैसे होंगे । d^9 विन्यास वाले धनायन की चतुष्फलकीय क्षेत्र में निम्नतम अवस्था विन्यास $e_g^4\ t^5_{2g}$; अर्थात त्रिक t_{2g} में एक छिद्र होगा जो उत्तेजित अवस्था में e_g कक्षक में स्थानांतरित हों जायेगा क्योंकि इलेक्ट्रॉन के उत्तेजित होने पर यह t_{2g} कक्षकों को पूर्ण रूप से भर देगा, जिससे इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $e_g^2\ t^6_{2g}$ हो जायेगा अर्थात छिद्र e_g कक्षकों में स्थानांतरित हो जायेगा । d^9, विन्यास के चतुष्फलकीय क्षेत्र में संकुचित आयन की स्थिति इस प्रकार अष्ठफलकीय क्षेत्र में d^1 आयन जैसी है । अत: d^9, चतुष्फलकीय के D पद का विभाजन चित्र 8.3 में दिखाये गये आर्गेल आरेख द्वारा दिया जा सकता है ।

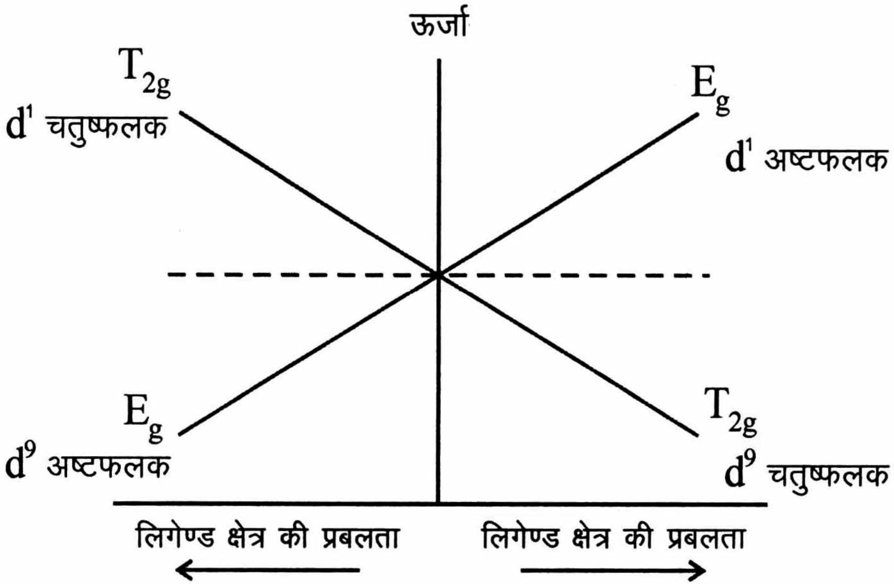
यदि हम ऊर्जा स्तरों के विघटन के परिमाण तथा लिगेण्ड क्षेत्र की प्रबलता के मध्य आलेख खींचें तथा साथ ही चक्रीय कक्षीय युग्मन तथा प्रबल क्षेत्र में विभिन्न ऊर्जा स्तरों का मिश्रित होना भी आलेख में अंकित करें तो हमें आर्गेल चित्र प्राप्त होगा ।

अत: 8.3 व 8.4 को मिलाकर एक चित्र बनाये (8.6) तो हमें जो चित्र प्राप्त होगा वह आर्गेल चित्र कहलायेगा जो एक इलेक्ट्रॉन पर इलेक्ट्रॉनिक विन्यास का प्रभाव गुणात्मक रूप से वर्णित करता है ।



चित्र 8.5 : d^1 विन्यास के चतुष्फलकीय तथा अष्ठफलकीय संकुलों का आर्गेल चित्र

जैसा कि बताया जा चुका है अष्ठफलकीय तथा चतुष्फलकीय क्षेत्रों में d कक्षकों एवं ऊर्जा विभाजन परस्पर विपरीत प्रकार का होता है । इसी प्रकार एक इलेक्ट्रॉन तथा एक छिद्र वाले विन्यासों के लिये इन ऊर्जा स्तरों का विभाजन भी विपरीत दिशा में होता है । अत: अष्ठफलकीय क्षेत्र में जिस विन्यास के लिये ऊर्जा स्तरों का विभाजन चित्र 8.6 में दायें भाग से प्रदर्शित किया जा सकेगा उन्हीं विन्यासों के लिये चतुष्फलकीय क्षेत्र में इस चित्र का बायां भाग लागू होगा । एक छिद्र वाली संरचनायें अष्ठफलकीय क्षेत्र में बायीं ओर तथा चतुष्फलकीय क्षेत्र में दायीं ओर स्थान ग्रहण करेगी ।

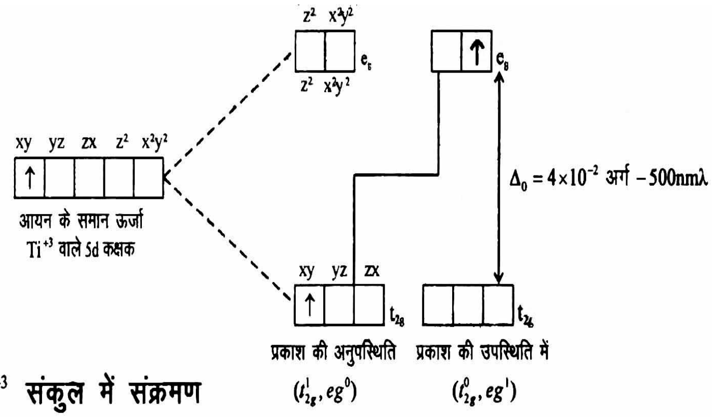


चित्र 8.6 : d^1 व d^9 विन्यास के लिये आर्गेल संयुक्त ऊर्जा स्तर आरेख

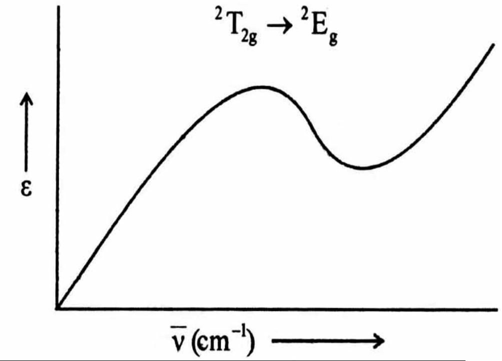
8.4 $[Ti(H_2O)_6]^{+3}$ संकुल आयन के इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रम की विवेचना (Discussion of the electronic spectrum of $[Ti(H_2O)_6]^{+3}$)

टाइटेनियम का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $3d^2 4s^2$ है अत: Ti(III) आयन के d कक्षक में केवल एक इलेक्ट्रॉन रहता है । इस आयन का जलीय विलयन $[Ti(H_2O)_6]^{+3}$ लालू बैंगनी रंग का होता है । इसमें टाइटेनियम +3 ऑक्सीकरण अवस्था में है । अत: इसके इलेक्ट्रॉनिक विन्यास, में d^1 व्यवस्था होगी 1 लिगैण्ड के 6 अणु इसके साथ बन्ध बना रहे हैं, अत: यह एक अष्ठफलकीय संकुल बनेगा । क्रिस्टल फील्ड सिद्धांत के अनुसार हम यह जानते हैं कि H_2O अणुओं द्वारा' निर्मित अष्ठफलकीय क्षेत्र में Ti(III) आयन के पाँच समभ्रंश d कक्षकों का विभाजन दो समूहों में हो जाता है । जिसमें से तीन कक्षकों का समभ्रंश समूह निरन्तर ऊर्जा के t_{2g} में तथा शेष दो समभ्रंश समूह उच्चतर 'ऊर्जा के e_g के कक्षकों में बंट जाते हैं । इन दोनों समूहों के मध्य की दूरी Δ_0 द्वारा प्रदर्शित किया जाता है जिसका मान 4 × 10^{-12} अर्ग के बराबर होता है $[Ti(H_2O)_6]^{+3}$ का एक मात्र इलेक्ट्रॉन स्वभाविक तौर पर t_{2g} कक्षकों में (निम्नतर ऊर्जा के होने के कारण) स्थान ग्रहण करेगा तथा यह इलेक्ट्रॉन Δ_0 (4

× 10^{-12} अर्ग) ऊर्जा का अवशोषण करने e_g कक्षकों में प्रोन्नत हो जाता है । (चित्र 8.7 के अनुसार) विलयन का रंग Δ_0 के मान पर निर्भर करता है। जो अवशोषण स्पेक्ट्रम के माध्यम से स्पेक्ट्रमी अध्ययन द्वारा आसानी से मापा जा सकता है, क्योंकि अवशोषित विकिरणों की आवृति तथा मोलर अवशोषण के मध्य खींचा गया आरेख ही अवशोषण स्पेक्ट्रम है ! $[Ti(H_2O)_6]^{+3}$ आयन के Δ_0 का मान (4 × 10^{-12} अर्ग) के बराबर होता है जो कि 500nm तरंग दैर्ध्य के (हरे) प्रकाश की ऊर्जा है, अर्थात यदि इस पदार्थ को श्वेत प्रकाश में रखा जाये तो उसके हरे भाग का अवशोषण करके इसका t_{2g} इलेक्ट्रॉन e_g कक्षक में चलो जायेगा अत: इससे परावर्तित हु ये प्रकाश या लौटे हु ये प्रकाश से हमें यह बैंगनी रंग का दिखाई देगा। अन्य संक्रमण धातु आयनों के अवशोषण स्पेक्ट्रमों की तुलना में इस आयन का स्पेक्ट्रम अत्यंत सरल होता है । अवशोषण बैण्ड 204,400 cm^{-1} पर उत्पन्न होता है । $[Ti(H_2O)_6]^{+3}$ के स्पैक्ट्रॉ में अवशोषण बैण्ड संयुक्त होता है ऐसा उत्तेजित अवस्था में ^2E_g जानटेलर प्रभाव से विपाटन के कारण होता है



चित्र 8.7 $[Ti(H_2O)_6]^{+3}$ संकुल में संक्रमण



चित्र 8.8 $[Ti(H_2O)_6]^{+3}$ का अवशोषण बैण्ड

बोध प्रश्न

3. निम्न-कथनों में सत्या'असत्य बताइये

1. अष्ठफलकीय क्षेत्रों में दे कक्षकों का विभाजन संभव नहीं है ।

(सत्य / असत्य)

2. Ti^{+3} में d^1 विन्यास पाया जाता है ।

(सत्य / 'असत्य)

3. d^9 विन्यास में छिद्र का स्थानांतरण t_{2g} से e_g यह में ऊर्जा स्तर में होता है ।
(सत्य / असत्य)

4. $[Ti(H_2O)_6]^{+3}$ का विलयन रंगीन होता है ।
(सत्य / असत्य)

4. निम्नलिखित वाक्यों में रिक्त स्थानों की पूर्ति कीजिये

1. पदों की ऊर्जा तथा क्रिस्टल फील्ड की प्रबलता को चिन्हित करने वाले सहसंबंध आरेख. को..को कहते है ।
2. अष्ठफलकीय d^1 विन्यास में इलेक्ट्रॉन का स्थानांतरण.................... से.................. में होता है ।
3. चतुष्फलकीय लिगैण्ड क्षेत्र में ....कक्षक निम्न ऊर्जा के होते है।

8.5 सारांश (Summary)

1. किसी परमाणु, के ऊर्जा स्तरों को चार क्वांटम संख्याओं के आधार पर समझाया जाता है ।
2. किसी भी तत्व में इलेक्ट्रॉन भरने का क्रम हुण्ड के नियम, पॉउली के अपवर्जन नियम तथा ऑफबाउ नियम के अन्तर्गत आता है ।
3. एक इलेक्ट्रॉनिक विन्यास किसी परमाणु या आयन की किसी एक ऊर्जा अवस्था को प्रदर्शित नहीं करता ।
4. एक इलेक्ट्रॉनिक विन्यास में बहुत से ऊर्जा स्तर सम्बद्ध होते हैं-। जिनमें से प्रत्येक को पद या अवस्था कहते है ।
5. एक इलेक्ट्रोनिक विन्यास में बहुत से पद होते हैं तथा विभिन्न विन्यासों के लिये पदों के समूह भी भिन्न-भिन्न होते हैं ।
6. इलेक्ट्रॉनों के वैद्युत आकर्षण, इनके चक्रण में उत्पन्न चुम्बकीय क्षेत्र की अन्तर क्रिया अथवा युग्मन द्वारा व कक्षीय कोणीय संवेग के युग्मन द्वारा ये 'एक दूसरे को प्रभावित? करते हैं ।
7. L व S के युग्मन से नयी क्वांटम संख्या, J प्राप्ति होती है
8. प्रत्येक इलेक्ट्रॉनिक व्यवस्था को पूर्ण पद' संकेत द्वारा प्रदर्शित! किया जाता है ।
9. दायीं ओर नीचे वाला कुल क्वांटम संख्या को तथा बायीं ओर ऊपर वाला बहुलकता को व्यक्त करता है
10. बुहुलक्ता का निर्धारण (2S+1) या ($n+\ell$) से कर सकते हैं जहाँ n= अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या है ।
11. पदों को बहुलकता या S के मान के अनुसार व्यवस्थित करते है ।
12. S के दिये गये मान के लिये L का उच्चतम मान सबसे अधिक स्थायी होता है ।

13. पदों की ऊर्जा तथा क्रिस्टल फील्ड की प्रबलता को चित्रित करने वाले सहसंबंध आरेख को ही आर्गेल आरेख कहते है ।

14. $[Ti(H_2O)_6]^{+3}$ का बैंगनी रंग इसमें उपस्थित एक इलेक्ट्रॉन के t_{2g} से e_g कक्षक में उत्तेजित होने के कारण होता है।

8.6 शब्दावली (Glossary)

1. d-d संक्रमण – एक d कक्षक से दूसरे d कक्षक में इलेक्ट्रॉन का संक्रमण
2. क्वांटम संख्या – परमाणु में ऊर्जा स्तर की व्याख्या करने वाले पद
3. समभ्रंश कक्षक – समान ऊर्जा के कक्षक

8.7 संदर्भ ग्रन्थ (Reference Book)

1. अकार्बनिक रसायन – बी.एस.सी. पार्ट III (कालेज बुक हाउस)
2. अकार्बनिक रसायन – बी.एस.सी. पार्ट III (रमेश बुक डिपो)
3. अकार्बनिक रसायन – बी.एस.सी. पार्ट III (साहित्य भवन)
4. अकार्बनिक रसायन – बी.एस.सी. पार्ट III (हिमांशु पब्लिकेशन)

8.8 बोध प्रश्नों के उत्तर (Answer of Intext Question)

1.	सत्य	2. सत्य	3. असत्य	4. असत्य
1.	15	2. बहुलकता	3. उच्चतम	4. 4
1.	असत्य	2. सत्य	3. असत्य	4. असत्य
1.	आर्गेल	$2T_g$ से $2E_g$	3. eg	

8.9 अभ्यासार्थ प्रश्न (Exercise Questions)

1. निम्नतम अवस्था से क्या तात्पर्य है?
2. पद प्रतीक क्या है ।
3. स्पेक्ट्रोस्कोपिक पद 3०3 की व्याख्या कीजिये ।
4. P^2 विन्यास के लिये सूक्ष्म की व्याख्या कीजिये ।
5. P^2 विन्यास के लिये L (Term) परिणाम सदृश चित्र की सहायता से समझाइये ।
6. D^1 विन्यास के लिये आर्गेल चित्र बनाइये
7. समझाइये क्यों d^2 विन्यास के लिये प्राप्त आर्गेल चित्र d^1 विन्यास का उल्टा होता है ।
8. पूर्ण स्पेक्ट्रोस्कोपिक पद संकेतों से आप क्या समझते है? S,L व J क्वांटम संख्याओं से विभिन्न स्पेक्ट्रोस्कोपिक पद संकेत किस प्रकार से ज्ञात किये जाते है? उदाहरण द्वारा स्पष्ट कीजिये ।
9. $[Ti(H_2O)_6]^{+3}$' के अवशोषण स्पेक्ट्रम की व्याख्या कीजिये ।

इकाई-9

धातु संकुलों के ऊष्मागतिकीय एवं गतिकीय पक्ष (Thermodynamic & Kinetic Aspects of Metal Complexes)

इकाई की रूपरेखा

9.0 उद्देश्य
9.1 प्रस्तावना
9.2 सारांश
9.3 शब्दावली
9.4 संदर्भ ग्रन्थ
9.5 बोध प्रश्न
9.6 बोध प्रश्नों के उत्तर
9.7 अभ्यासार्थ प्रश्न

9.0 उद्देश्य (Objectives)

इस इकाई के अध्ययन के पश्चात विद्यार्थी निम्नलिखित पदों के बारे में समझ सकेंगे -

- संकुल स्थायित्व के बारे में समझ पायेंगे ।
- संकुल स्थायित्व कितने प्रकार के होते हैं? तथा संकुल स्थायित्व को प्रभावित करने वाले कारक कौन-कौन से हैं? इन सभी का अध्ययन इस अध्याय में करेंगे ।
- इस अध्याय में संकुल स्थायित्व में होने वाली रासायनिक अभिक्रियाओं का भी अध्ययन किया जायेगा साथ ही रासायनिक अभिक्रियाओं के प्रकार व उनको प्रभावित करने वाले कारकों का अध्ययन किया जाएगा ।
- विशेष शब्दावली का अध्ययन जैसे लेबाइल (labile), अक्रिय (Intert), केन्द्रीय धातु परमाणु (Central Metal Ion)।

इन सभी का अध्ययन इस अध्याय में किया जायेगा ।

9.1 प्रस्तावना (Introduction)

रसायन शास्त्र की वह शाखा जिसमें संकुल यौगिकों का बनना तथा साथ ही संकुल यौगिक बनने के बाद कितने समय तक बने हुए संकुल यौगिक स्थिर है या अस्थिर इनका अध्ययन हम इस अध्याय में करेंगें । साथ ही हम देखेंगे की वह कौन से कारक हैं जिनकी वजह से संकुल स्थायी होता है या अस्थायी, इस प्रकार किसी भी संकुल की स्थायित्वता का पता लगाने के लिए एक विशेष प्रकार का स्थिरांक होता है । जिसको "स्थायित्व स्थिरांक" कहते हैं । सामान्यतया स्थायित्व स्थिरांक दो प्रकार के होते हैं ।

(1) Thermodynamic Stability Constant (ऊष्मीय स्थायित्व स्थिरांक)

(2) Kinetic Stability Constant (बलगतिकीय स्थायित्व स्थिरांक)

9.1.1 संकुलों का बनना

ब्यॉम (Bievvum) ने उन 1941 में बताया की संकुल यौगिकों का निर्माण एक विशेष पदक्रम अर्थात Stepwise process के द्वारा होता है, जिसमें लिगेंडों का जुड़ना ओर बाहर निकलना प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं के द्वारा होता है ।

$$M + L \xrightleftharpoons{K_1} ML \quad K_1 = \frac{ML}{[M][L]}$$

$$M + L \xrightleftharpoons{K_2} ML_2 \quad K_2 = \frac{ML_2}{[ML][L]}$$

$$ML_2 + L \xrightleftharpoons{K_3} ML_3 \quad K_3 = \frac{ML_3}{[ML_2][L]}$$

$$ML_{n-1} + L \xrightleftharpoons{K_n} ML_n \quad K_n = \frac{ML_n}{[ML_{n-1}][L]}$$

यहाँ पर K_1 k_2......Kn एक स्थायित्व स्थिरांक है जिनको पदक्रम स्थायित्व स्थिरांक कहते हैं ।

उदाहरण के लिए $\left[Ni(NHLL_3)_6\right]^{+2}$ के निर्माण को पदों के रूप में प्रत्येक पद के निर्माण स्थिरांक सहित इस प्रकार दर्शाया गया है ।

(1) $\left[Ni(H_2O)_6\right]^{+2} \rightarrow \left[Ni(H_2O)_5(NH_3)\right]^{+2} + H_2O, K_1 = 5\times10^2$

(2) $\left[Ni(H_2O)_5(NH_3)\right]^{+2} + NH_3 \rightarrow \left[Ni(H_2O)_4(NH_3)_2\right]^{+2} + H_2O, K_2 = 1.3\times10^2$

(3) $\left[Ni(H_2O)_4(NH_3)_2\right]^{+2} + NH_3 \rightleftharpoons \left[Ni(H_2O)_3(NH_3)_3\right]^{+2} + H_2O, K_3 = 4\times10^1$

(4) $\left[Ni(H_2O)_3(NH_3)_3\right]^{+2} + NH_3 \rightleftharpoons \left[Ni(H_2O)_3(NH_3)_4\right]^{+2} + H_2O, K_4 = 1.2\times10^1$

(5) $\left[Ni(H_2O)_2(NH_3)_4\right]^{+2} + NH_3 \rightleftharpoons \left[Ni(H_2O)(NH_3)_5\right]^{+2} + H_2O, K_5 = 4$

(6) $\left[Ni(H_2O)(NH_3)_5\right]^{+2} + NH_3 \rightleftharpoons \left[Ni(NH_3)_6\right]^{+2} + H_2O, K_6 = 0.8$

इस प्रकार सभी पदों को जोड़ने पर,

$$\left[Ni(H_2O)_6\right]^{+2} + 6NH_3 \rightleftharpoons \left[Ni(NH_3)_6\right]^{+2} + 6H_2O$$

अत: ब्यॉम ने सभी पदों को एक विशेष स्थिरांक अर्थात कुल निर्माण स्थिरांक (overall formation constant) के द्वारा प्रदर्शित किया ।

$$\beta n = K_1 \times k_2 \times k_3 \times ....Kn$$

अथार्त दो पदों का कुल निर्माण स्थिरांक होगा

$\beta n = K_1 \times k_2$

इसी प्रकार $\beta_3 = K_1 \times k_2 \times k_3 \times$

इसी प्रकार n पदों के लिए कुल निर्माण स्थिरांक β_n होगा ।

इसी प्रकार $\beta_n = K_1 \times k_2 \times k_3 \times ....Kn$

$$or \beta n \sum_{n=1}^{n=n} km$$

यहाँ β_n संकुल का स्थायित्व स्थिरांक है जो कि संकुल का उष्मागतिकीय स्थायित्व प्रदर्शित करता है ।

अत:

$$M^{n+} nL = [ML_n]^{n+}$$

$$\beta_n = \frac{[ML_n]^{n+}}{[M^{n+}][L]}$$

अत: β_n तका मान ज्ञात होने पर, संकुल के निर्माण में मुक्त ऊर्जा परिवर्तन की गणना भी उष्मागतिकी द्वारा आसानी से ज्ञात की जा सकती है ।

चूंकि मानक मुक्त ऊर्जा परिवर्तन ΔG^0 एवं साम्य स्थिरांक के बीच निम्नलिखित सम्बन्ध है ।

$$\Delta G^0 = 2.303 RT \log k ....(1)$$

अत: इस समीकरण में $K = \beta_n$ रखने पर

$$\Delta G^0 = 2.303 RT \log k \beta_n ....(2)$$

$$\text{चूंकि } \Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 ....(3)$$

समीकरण (1) व (2) से

$$-2.303 RT \log k \beta_n \quad \frac{\Delta H^0}{T} - \Delta S^0 ....(3)$$

चूंकि कई बार स्थायित्व स्थिरांकों को उनके लघुगुणक के रूप में भी अभिव्यक्त किया जाता है ।

जैसे $\log K_1, \log K_2, \log K_3$ etc.

चूंकि $\beta_n = \log K_1, \log_2 \log K_3 ......\log K_n \left[Ni(NH_3)_6\right]^{+2}$ के निर्माण में $\log K_6$ का मान -0.10 है तथा $\log K_5$ का मान0.60 है जो यह दर्शाता है की उष्मागतिकीय दृष्टि से, $\left[Ni(H_2O)(NH_3)_5\right]^{+2}$ Comlex, $\left[Ni(NH_3)_6\right]^{+2}$ की अपेक्षा अधिक स्थायी होगा ।

(Factors affecting the stability of complexes)

9.1.2 संकुल के स्थायित्व को प्रभावित करने वाले कारक

(Factors affecting the stability of complexes)

संकुल के स्थायित्व को प्रभावित करने वाले कई कारक हैं जिनमें से कुछ धातु आयन की प्रकृति पर एवं कुछ लिगेण्ड की प्रकृति पर निर्भर करते हैं ।

स्थायित्व को प्रभावित करने वाले कुछ मुख्य कारक यहां दिये जा रहे हैं-

(1) धातु आयन का आकार एवं आवेश (size of the metal ion)

(2) धातु आयन की विद्युत ऋणता (Electronegativity of metal ion)

(3) लिगेण्ड का आकार एवं आवेश (size of the ligands)

(4) लिगेण्ड की क्षारीय सामर्थ्य (Basic nature of the Ligands)

(5) लिगेण्ड का द्विध्रुव आघूर्ण एवं ध्रुवणता (Polarity of Solvent)

(6) पश्चय बन्धन प्रभाव (Black bonding Effect)

(7) विलायक की प्रकृति (Natural of Solvent)

(8) pH का प्रभाव

(9) कीलेट एवं कीलेट प्रभाव (Chelate and chlate effect)

(10) त्रिविम बाधा का प्रभाव (Stearic effect)

(11) लिगेण्ड परिवर्तन का प्रभाव (Ligand Effect)

(1) धातु आयन का आकार एवं आवेश (Size of the metal ion)

संकुल में उपस्थित केन्द्रीय धातु आयन का छोटा आकार एवं अधिक धन आवेश संकुल के स्थायित्व में वृद्धि करता है । छोटे आकार के कारण लिगेण्ड तथा धातु आयन के बीच स्थिर वैद्युत आकर्षण बल बढ़ जाता है । जैसे $Fe(CN)_6^{-3}$ में Fe पर +3 आवेश है तथा इसका स्थिरांक 31.0 है, जबकि $Fe(CN)_6^{-4}$ में Fe पर +2 आवेश है तथा इसका निर्माण स्थिरांक 8.3 है । अतः $Fe(CN)_6^{-3}$ अपेक्षाकृत अधिक स्थायी है ।

(2) धातु आयन की विद्युत ऋणता

उच्च वैद्युत ऋणता वाले धातु आयन संकुल के स्थायित्व में वृद्धि करते हैं । अधिक विद्युत ऋणी धातु आयन लिगेण्ड में आसानी से इलेक्ट्रॉन ले लेते हैं और धातु आयन और लिगेण्ड के मध्य मजबूत बन्ध बन जाता है ।

(3) लिगेण्ड का आकार एवं आवेश

लिगेण्ड का आकार जितना छोटा होगा, संकुल का स्थायित्व भी अधिक होगा क्योंकि लिगेण्ड की छोटी साइज के कारण, लिगेण्ड और केन्द्रीय धातु आयन के मध्य स्थिर वैद्युत आकर्षण बल बढ़ जाता है । चूंकि हैलाइड आयनों में F^- जो कि सबसे छोटा है, स्थायी लिगेण्ड बनाता है । अतः इनका क्रम $\overline{F} > \overline{Cl} > \overline{Br} > \overline{I}$ है । जैसे $[FeF_6]^{-4}$ एवं $[FeF_6]^{-4}$ के स्थायित्व स्थिरांक का मान क्रमशः 10^6 एवं 2 है । अतः $[FeF_6]^{-4}$ अधिक स्थायी है ।

(4) लिगेण्ड की क्षारीय सामर्थ्य

जो लिगेण्ड अधिक क्षारीय प्रवृति के होते हैं, वे आसानी से इलेक्ट्रॉन धातु आयन को देते हैं । अत: लिगेण्ड की क्षारीयता में वृद्धि के साथ संकुल के स्थायित्व में भी वृद्धि होती है । जो लिगेण्ड H^+ आयन को ग्रहण करने की प्रवृति रखते हैं वे लिगेण्ड धातु आयनों के साथ भी स्थायी संकुल बनाते हैं । इसलिए F^- से निर्मित संकुल का स्थायित्व Cl , $\overline{Br}$ $\overline{I}$ की अपेक्षा अधिक होगा । इसी प्रकार HN_3 , H_2Oकी एवं HF की H^+ को ग्रहण करने की क्षमता उतरोत्तर कम होती है । इसलिए इनसे निर्मित संकुलों का स्थायित्व क्रम निम्न होना चाहिए $NH_3>H_2O>HF$

(5) लिगेण्ड का द्विध्रुव आघूर्ण एवं ध्रुवणता

यदि लिगेण्ड का द्विध्रुव आघूर्ण एवं ध्रुवणता अधिक हो तो धातु आयन लिगेण्ड में परस्पर क्रिया भी अधिक होगी, जिसके फलस्वरूप संकुल के स्थायित्व में भी वृद्धि होगी ।

(6) पश्चय बन्धन प्रभाव

धातु एवं लिगेण्ड के मध्य π -बन्ध बनने से संकुल के स्थायित्व में सदैव वृद्धि होती है । यह π -बन्ध धातु आयन के भरे हुए कक्षक एवं लिगेण्ड के रिक्त कक्षकों(M L) के बीच अतिव्यापन द्वारा निर्मित होता है । अत: CN^-,CO, PR_3, AsR_3आदि लिगेण्ड अधिक स्थायी संकुल बनाते हैं ।

(7) कीलेट एवं कीलेट प्रभाव

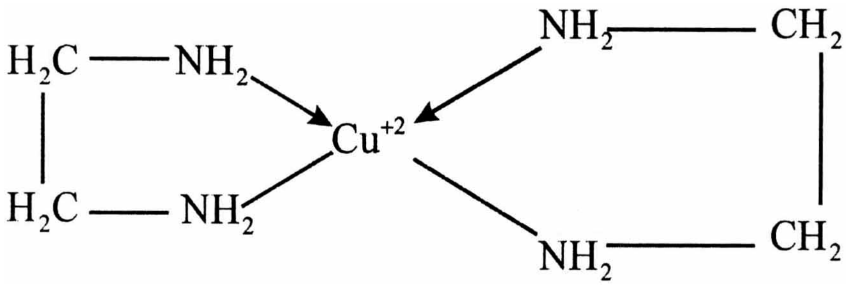
वे संकुल यौगिक जो कि कीलेट वलय संरचना युक्त होते है, वे सामान्य संकुल यौगिकों की तुलना में अधिक स्थायी होते है । चूंकि कई संकुल यौगिकों में तो कुछ लिगेण्ड एक दन्तुक (Monodentate) होते है तथा कुछ में बहुदन्तुक (Polydentate) लिगेण्ड होते हैं इस प्रकार बहुदन्तुक लिगेण्ड केन्द्रीय धातु परमाणु के साथ मिलकर एक वलयनुमा संरचना का निर्माण करते है । इस प्रकार की बनी हुई संरचना कीलेट संरचना कहलाती है । जैसे -

$Ni^{+2}+6NH_3 \rightleftharpoons [Ni(NH_3)_6]^{+2}$ $\log\beta=7.99$

$Ni^{+2}+3en \rightleftharpoons [Ni(en)_3]^{+2}$ $\log\beta=18.1$

इस प्रकार हम देखते हैं कि NH_3, एकदन्तुक लिगेण्ड है, जबकि इथाइलीन एक बहुदन्तुक लिगेण्ड हैं तथा साथ ही इनकी $\log\beta$ value भी उच्च है अत: हम देखते हैं कि $[Ni(en)_3]^{+3}$अधिक स्थायी है ।

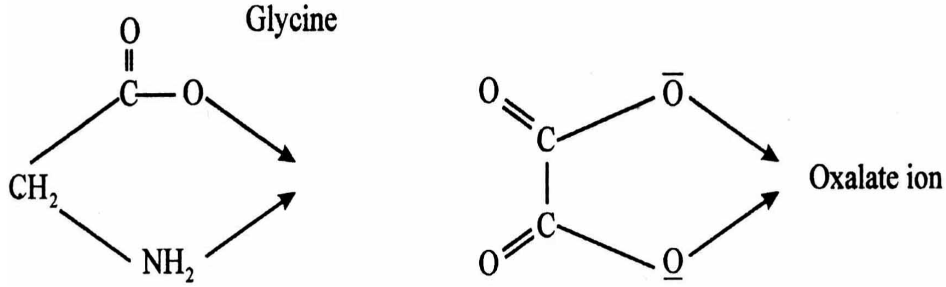
इसी तरह त्रिदन्ती (tri dentate), चतुर्दन्ती (tetra dentate),षटदन्ती (hexa dentate) आदि लिगेण्ड भी कीलेट बनाते है । एथिलीन डाइएमीन एक द्विदन्ती लिगेण्ड है, जो कि कॉपर (II) आयन के साथ एक कीलेट संरचना बनाता है । जिसकी संरचना यहाँ प्रदर्शित की गयी है ।



इस प्रकार इस संकुल में एथिलिन डाइएमीन के दो अणु Cu^{+2} आयन के साथ जुडे हुए है । इस संकुल को कॉपर कीलेट भी कह सकते है, क्योंकि यहां पर पांच अवयवी वलय का निर्माण हो रहा है और इस प्रकार बनने वाली संरचनाएं ही कीलेट संरचनाएं कहलाती हैं ।

कीलेट संकुलों का स्थायित्व ऐसे ही एकदन्तुकी लिगेण्ड से निर्मित संकुलों की अपेक्षा अधिक होता है क्योंकि कीलेट संरचना में दो बन्धों को तोड़ने के लिए अपेक्षाकृत अधिक ऊर्जा की आवश्यकता होती है

जैसे $[Co(NH_3)_6]^{+3}$ एवं $[Co(en)_3]^{+3}$ का अध्ययन करने पर पाया गया है कि $[Co(en)_3]^{+3}$ जो कि $[Co(NH_3)_6]^{+3}$ की अपेक्षा अधिक स्थायी हैं क्योंकि NH_3,एक दन्तुकी लिगेण्ड होता है । जबकि $[Co(en)_3]^{+3}$ में एक कीलेट संरचना का निर्माण होता है । इसमें उपस्थित बन्धों को तोड़ने के लिए अधिक ऊर्जा की आवश्यकता होगी । कुछ द्विदन्तुक लिगेण्डों के उदाहरण आगे दिये गये हैं ।



कीलेट प्रभाव- जिन संकुलों में कीलेट वलय का निर्माण होता है वे अपेक्षाकृत अधिक स्थायी होते हैं । जिनमें वलय का निर्माण नहीं होता है वे कम स्थायी होते हैं । अत: वे संकुल जिनमें कीलेट वलय का निर्माण होता है वे अधिक स्थायी होंगे तथा उनकी स्थायित्व में अधिक वृद्धि होगी, इस वृद्धि को ही 'कीलेट प्रभाव' कहते हैं । जैसे-

$$[Ni(H_2O)_6]^{+2} + 6NH_3 \rightleftharpoons [Ni(NH_3)_6]^{+2} + 6H_2O \quad \log\beta = 7.99$$

$$[Ni(H_2O)_6]^{+2} + 3\underset{(en)}{\begin{array}{l}CH_2-NH_2\\ |\\ CH_2-NH_2\end{array}} \rightleftharpoons [Ni(en)_3]^{+2} + 6H_2O, \quad \log\beta = 18.1$$

अमोनिया जो कि एकदन्तुकी लिगेण्ड है, जबकि एथिलीन डाइएमीन द्विदन्ती लिगेण्ड है, अत: एथीलिन डाइएमीन द्वारा निर्मित संकुल में वलय होगी, जबकि अमोनिया लिगेण्ड द्वारा कोई वलय निर्मित नहीं होगी । अत: एथिलीन डाइएमीन द्वारा निर्मित संकुल अधिक स्थायी होगा ।

अत: निम्नलिखित संकुलों का स्थायित्व भी निम्न क्रम में होगा ।

$[Cu(NH_3)_4]^{+2} < [Cu(en)_2]^{+2} < [Cu(trien)]^{+2}$

इनके स्थायित्व स्थिरांक निम्न है । 12.7, 19.7, एवं 20.5 है ।

$[Cu(NH_3)_4]^{+2} < [Cu(en)_2]^{+2} < [Cu(trien)]^{+2}$

log=12.7<19.7<20.7

कीलेट प्रभाव को उष्मागतिकी सम्बन्ध से समझा जा सकता है ।

$\Delta G^0 = -RT \log \beta = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ ....(1)

चूंकि (ΔH^0 ऋणात्मक है)

यहां $\Delta G^0 =$ मानक मुक्त ऊर्जा परिवर्तन

R= गैस स्थिरांक, T=परम ताप

ΔH^0= मानक एन्थैल्पी परिवर्तन (Enthaply)

$\Delta S^0 =$मानक एन्ट्रोपी परिवर्तन

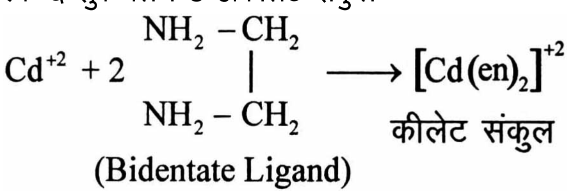
यहाँ अमोनिया और एथिलीन डाइऐमीन दोनों में इलेक्ट्रॉन दाता परमाणु नाइट्रोजन ही है, अत: धातु आयन के साथ बनने वाले बन्ध दोनो लिगेण्डों के लिए समान होंगे । साथ ही दोनो संकुलों के बीच स्थिर वैद्‌युत आकर्षण बल भी लगभग समान होगा और कीलेट संकुल और अकीलेट संकुल के बीच एन्थैल्पी परिवर्तन का अन्तर बहु त होगा । साथ ही इस बात की पुष्टि भी नीचे लिखे कीलेट संकुल और अकीलेट संकुल के उष्मागतिकीय फलनों के मानों से होती है ।

$Cd^{+2} + 4CH_3NH_2 \longrightarrow [Cd(CH_3NH_2)_4]^{+2}$ logβ=6.52

$Cd^{+2} + 4CH_3NH_2 \longrightarrow [Cd(CH_3NH_2)_4]^{+2}$ logβ=6.52

$Cd^{+2}(av) + 4CH_3NH_2 \longrightarrow [Cd(CH_3NH_2)_4]^{+2}$ logβ=6.52

एक दन्तुक लिगेण्ड अकीलेट संकुल



लिगेण्ड	$(\Delta H^0 KJmol^{-1})$	$(\Delta S^0 KJmol^{-1} deg^{-1})$	$(-T\Delta S^0 KJmol^{-1})$	$(\Delta G^0 KJmol^{-1})$
$4CH_3NH_2$	-57.3	67.3	20.1	-37.2
CH_2NH_2 | CH_2NH_2	-56.5	+14.1	-4.2	-60.7

चूंकि सारणी से ज्ञात होता है कि दोनो प्रकार के संकुलों के लिए ΔH^0 का मान लगभग समान है, अत: कीलेट के स्थायित्व को समझाने के लिए हमें एन्ट्रॉपी परिवर्तन को ही आधार मानना होगा

। समीकरण 3 से स्पष्ट है कि ΔH^0 के अधिक ऋणात्मक होने पर β के मान में वृद्धि होती है तथा ΔG^0 अधिक ऋणात्मक तभी हो सकता है, जब ΔG^0 अधिक ऋणात्मक हो तथा ΔS^0 अधिक धनात्मक हो । लेकिन सारणी में दर्शाये आंकडों से यह पता चलता है कि यहां ΔH^0 के मान लगभग समान है, अतः ΔS^0 के अधिक धनात्मक मान, ΔG^0 के अधिक ऋणात्मक होने के लिए सहायक होंगे । अतः ΔG^0 का अधिक ऋणात्मक मान होना संकुल के स्थायित्व में वृद्धि करता है । यही वजह है कि कीलेट संकुल, अकीलेट संकुल की अपेक्षाकृत अधिक स्थायी होते हैं ।

चूंकि उष्मागतिकी के अनुसार किसी भी संकुल का साम्य नियतांक का मान अभिक्रिया के दौरान मुक्त होने वाली ऊर्जा तथा एन्ट्रोपी परिवर्तन के द्वारा ज्ञात किया जाता है । अतः किसी भी तरह की एन्ट्रोपी जितनी अधिक होगी, उत्पाद उतना ही अधिक स्थायी होगा । चूंकि ऐथिलिन डाइएमीन के Cd^{+2} साथ कीलेट निर्माण में ΔS^0=+14.1 हैं जबकि ΔG^0=-60.7 है, अतः कीलेट संकुल अधिक स्थायी होगा ।

चूंकि किसी भी संकुल का स्थायित्व, एन्ट्रोपी के बढ़ने के साथ बढ़ता है, इसको समझाने के लिए हम निम्न उदाहरण लेते हैं-

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

यहां हम देखते हैं कि इथाइलीनडाइएमीन हाइड्रेट संकुल के साथ अभिक्रिया करके दो जल के अणुओं का निष्कासन करती हैं क्योंकि इथाइलीनडाइएमीन एक द्विदन्तुकी लिगेण्ड है । चूंकि संकुल $[M(H_2O)_4(en)]^{+2}$ जो $[M(H_2O)_6]^{+2}$ के अपेक्षाकृत अधिक स्थायी है । इसका कारण यह है कि निकाय में कणों की संख्या में वृद्धि हुई है, जो कि एन्ट्रोपी के बढ़ने का घोतक है ।

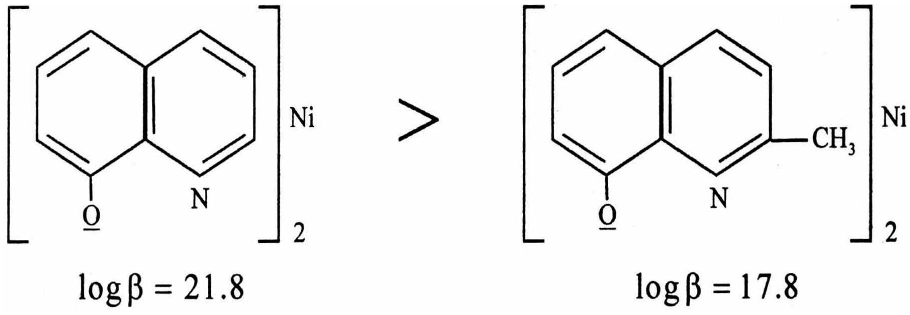
कीलेट रिंग साइज का प्रभाव- चूंकि कीलेट रिंग का आकार जितना अधिक होगा, वह उतना ही अधिक स्थायी होगा ।

धातु संकुल	$M(NH_3)_4$	$M(en)_2$	$M(trien)$	$M(dien)_2$
कीलेट रिंग की संख्या	0	2	3	4
Logß values with Ni^{+2}	7.79	14.5	14.1	18.9

अतः सारणी के द्वारा यह दर्शाया गया है कि जैसे-जैसे कीलेट रिंग की संख्या में वृद्धि होती है वैसे-वैसे संकुल के स्थायित्व में वृद्धि होती है ।

(10) त्रिविम बाधा का प्रभाव

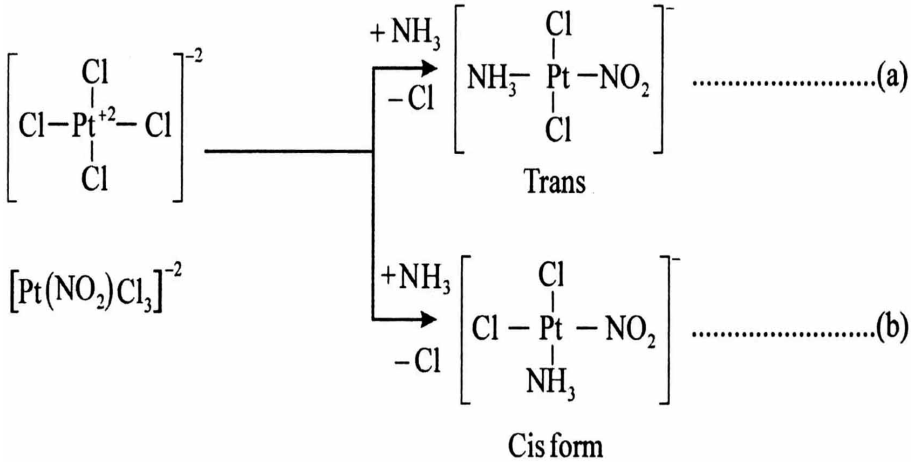
यदि संकुल निर्माण में भाग लेने वाले लिगेण्ड का आकार बडा हो तो, लिगेण्ड में आपस में प्रतिकर्षण होगा परिणामस्वरूप संकुल अस्थायी होगा । यही कारण है कि 2-मेथिल-8 हाइड्रोक्सीकिवनोलीन से निर्मित संकुल 8-हाइड्रोक्सीकिवनोलीन से बने संकुल से कम स्थायी होगा ।



9.1.3 वर्गाकार समतलीय संकुलों की प्रतिस्थापन अभिक्रियाऐं

Substitution reactions of square planar complexes

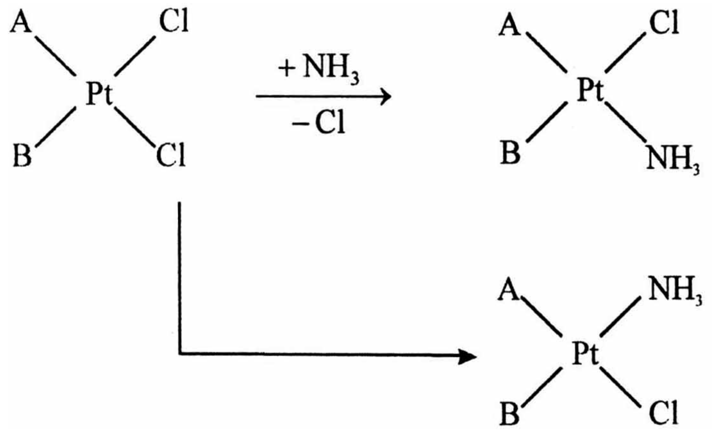
ट्रान्स प्रभाव- वर्गाकार समतलीय संकुलों की अभिक्रियाओं में सबसे अधिक अध्ययन Pt-II के संकुलों का किया गया । ट्रान्स प्रभाव को हम निम्न संकुल के द्वारा स्पष्ट करना चाहेंगे।



चूंकि यहां पर दो प्रकार के उत्पाद बनते हैं जिनमें (a) Trans $[Pt^{+2}Cl_2(NH_3)(NO_2)]^-$ एवं (b) cis$[Pt^{+2}Cl_2(NH_3)(NO_2)]^-$ है लेकिन यहाँ स्थायी उत्पाद Trans संकुल ही बनेगा । अत:Trans $[Pt^{+2}Cl_2(NH_3)(NO_2)]^-$ के निर्माण में $\overline{Cl} ion$ जो कि NO_2^- के सामने स्थित होता है, का प्रतिस्थापन NH_3 के द्वारा होता है, अत: NO_2 समूह एक निर्देशित समूह कहलाता है जो निश्चित करता है कि आने वाला किस समूह की जगह लेगा । अत: इस प्रकार का प्रभाव ट्रान्स प्रभाव कहलाता है । ट्रान्स प्रभाव का सबसे पहले अध्ययन चैट (Chatt) तथा उनके सहयोगियों ने किया था ।

यह प्रभाव बलगतिकी रूप से नियन्त्रित होता है न कि उष्मागतिकीय रूप से क्योंकि स्थायी समावयव ही प्राप्त होता है ।

कई अभिक्रियाओं के द्वारा कई सारे लिगेण्डों को बदल कर प्रत्येक की ट्रॉस निर्देश क्षमता की तुलना की जा चुकी है । जिसे नीचे चित्र द्वारा दर्शाया गया है ।



अर्थात $A > B$

अर्थात $B > A$

अत: ट्रांस प्रभाव को समझाने के लिए एक विशेष प्रकार की श्रेणी का निर्माण किया गया है, जिसे ट्रॉस निर्देश श्रेणी कहते है, जो कि निम्न है-

$$CN, CO, C_2H_4, NO > PR_3, \bar{H} > CH_3^-, SC(NH_2)_2 > C_6H_5^-,$$
$$NO_2^-, \bar{I}, SC > \bar{Br}, \overline{CL} > Py, NH_3, \overline{OH}, H_2O$$

अत: यह सीरीज ट्रॉस प्रभाव सीरीज कहलाती है । उपरोक्त श्रेणी दर्शाती है कि CN^-, CO तथा NO प्रबल ट्रांस निर्देशक है जबकि $\overline{OH}$ तथा H_2O की ट्रॉस निर्देशी क्षमता न्यूनतम है । अत: जो लिगेण्ड प्रबल ट्रॉस निर्देशी होते है उनमें रिक्त π व π कक्षक होते है एवं ये M-L π बन्ध भी बनाते हैं । अत: इन लिगेण्ड को π बन्धी लिगेण्ड भी कहा जाता है । वे लिगेण्ड जो (M-L) π बन्ध नहीं बनाते हैं, उनमें ट्रॉस प्रभाव उनकी ध्रुवण क्षमता पर निर्भर करता है, जिस लिगेण्ड की ध्रुवण क्षमता जितनी अधिक होगी, वह उतना ही अधिक ट्रॉस प्रभाव दर्शायेगा $\bar{I}$ की ध्रुवण क्षमता $B\bar{r}$ से अधिक है अत: $\bar{I}$ का ट्रॉस प्रभाव भी $B\bar{r}$ से अधिक होगा ।

$\overline{CI} < B\bar{r} < \bar{I}$

- Polarisability increases $\longrightarrow$

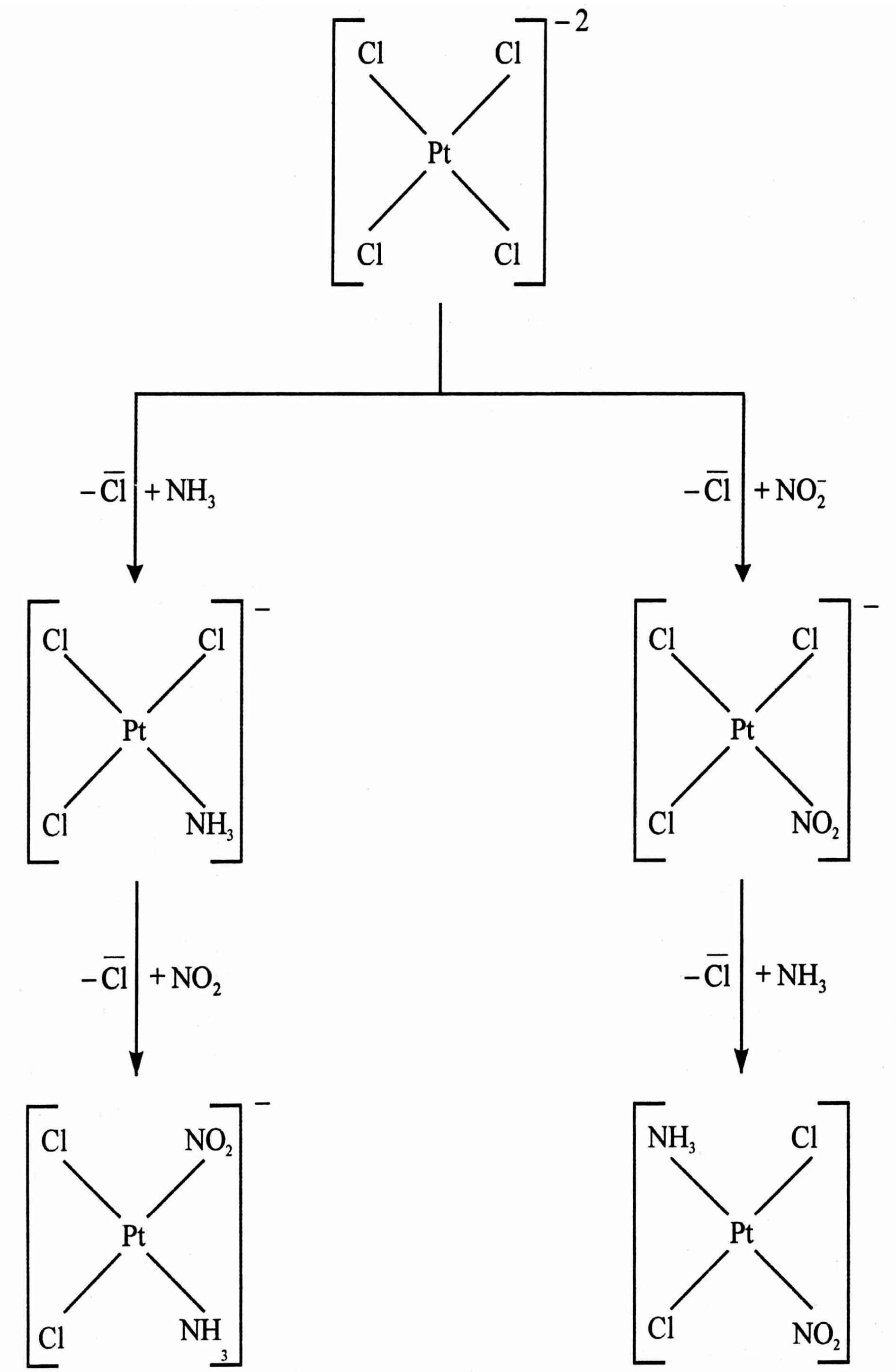
- Trans effect increases $\longrightarrow$

ट्रॉस प्रभाव का सबसे अधिक अध्ययन Pt(II) संकुल पर किया गया ।

9.1.4 ट्रॉस प्रभाव के अनुप्रयोग (Applications of trans effect)

(1) Pt(II) संकुलों के संश्लेषण में- इस प्रभाव से $[PtA_2X_2]^-$ प्रकार के कई सिस व ट्रॉस संकुल संश्लेषित किये जा सकते है । यहां A=एम्मीन, NH_3 एवं PR_3 हो सकते है तथा X= हैलाइड आयन, $NO_2^-, SC\bar{N}$ हो सकते हैं ।

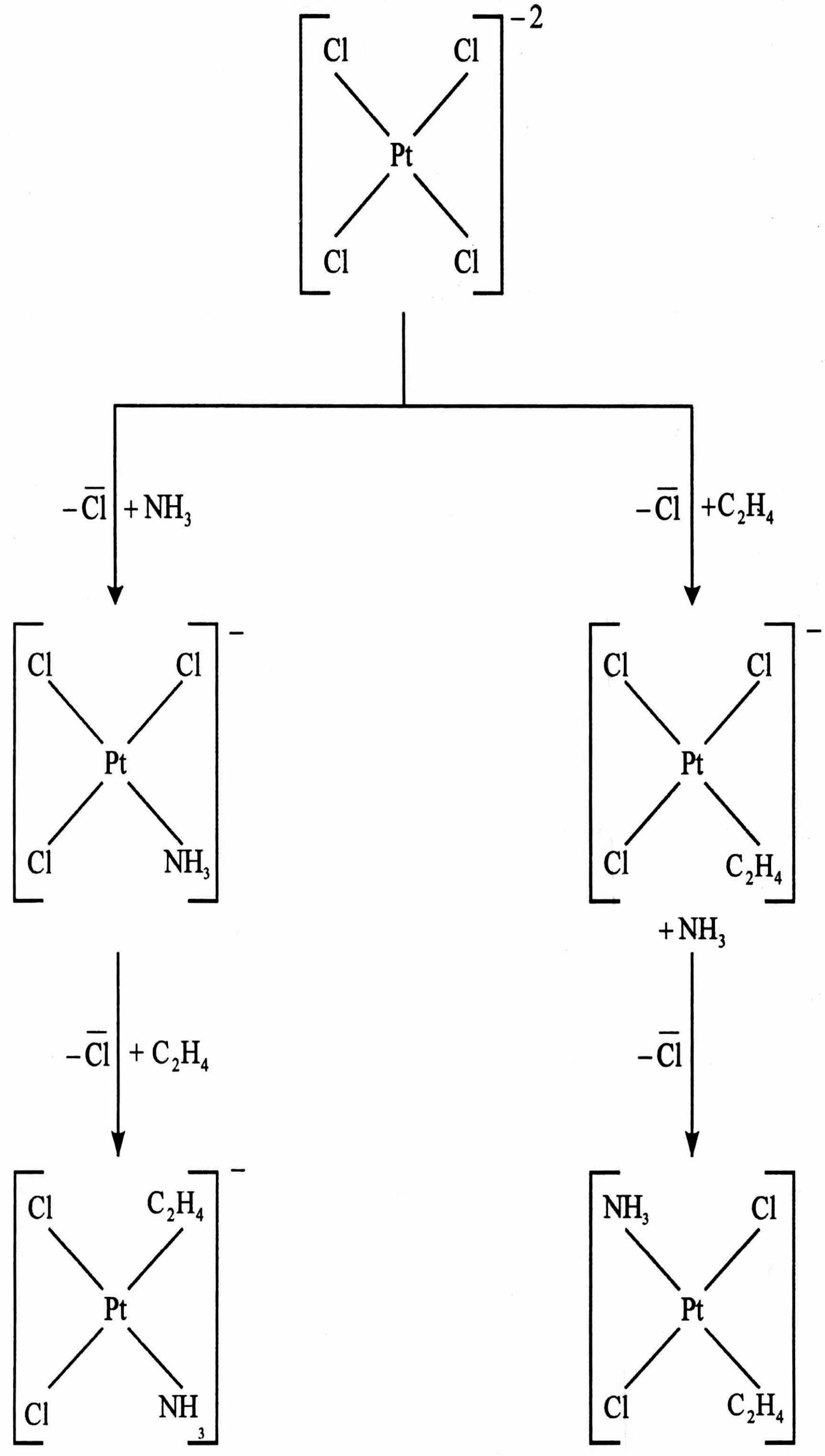
(अ) सिस व ट्रॉस $[PtCl_2(NO_2)(NH_3)]$ के संश्लेषण में-



cis$[Pt(NO_2)(NH_3)Cl_2]$ Trans$[Pt(NO_2)(NH_3)Cl_2$.

इस प्रकार इस संश्लेषण के द्वारा यह ज्ञात होता है कि सिस समावयवी बनता है। चूंकि $\overline{Cl}$ का ट्रॉस प्रभाव NH_3 से तथा NO_2^- का ट्रॉस प्रभाव $\overline{Cl}$ से अधिक होता है ।

(ब) सिस व ट्रॉस $[Pt(C_2H_4)(NH_3)CL_2]$ के संश्लेषण में-



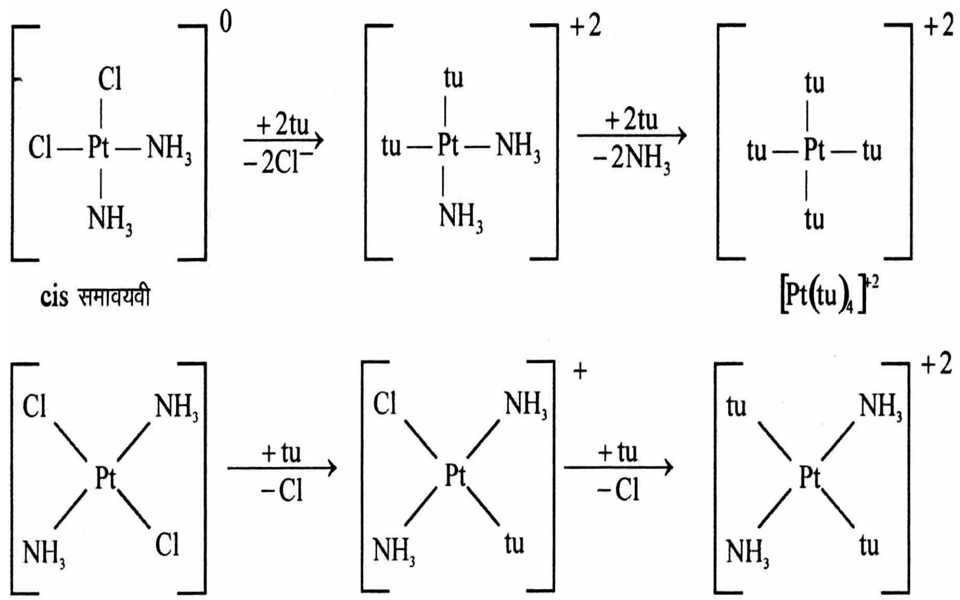
cis$[Pt(C_2H_4)(NH_3)Cl_2]^0$ Trans$[Pt(C_2H_4)(NH_3)Cl_2]$

(स) सिस $[PtCL_2(Py)(CO)]$ संकुल के संश्लेषण में

(द) $[Pt(Py)(NH_3)(Br)(Cl)]$ संकुल के निर्माण में

(2) $[PtA_2X_2]^0$ प्रकार के संकुलों के सिस व ट्रांस समावयवियों में विभेद करना-

इसे $Pt\ (NH_3)_2\ (Cl)_2$ की थायोयूरिया के साथ क्रिया के उदाहरण द्वारा समझा जा सकता है । यह पाया गया है कि $[Pt\ (NH_3)_2\ (Cl)_2]$ की थायोयूरिया (tu) से अभिक्रिया द्वारा $[Pt\,(\text{tu})_4]^{+2}$ बनता है ।



सिस व ट्रान्स समावयवी अलग-अलग उत्पाद देते है । अत: इनका आसानी से विभेदन किया जा सकता है ।

9.1.5 वर्गाकार समतलीय संकुलों में लिगेण्ड प्रतिस्थापन

(Ligand substitution in Square planar complexes) -

वर्गाकार समतलीय संकुलों में मुख्यत: दो प्रकार की अभिक्रियाऐं होती हैं-

(1) प्रतिस्थापन अभिक्रियाऐं (Substitution Reactions)

(2) आक्सीकरण अपचयन अभिक्रियाऐं (Oxidation Reduction Reaction)

(1) प्रतिस्थापन अभिक्रियाऐं (Substitution Reactions)

इस प्रकार की अभिक्रियाओं में संकुल में उपस्थित केन्द्रीय परमाणु की समन्वय संख्या में परिवर्तन के साथ, आक्सीकरण अवस्था में परिवर्तन नहीं होता है ।

(2) आक्सीकरण अपचयन अभिक्रियाऐं (Oxidation Reduction Reaction)

इस प्रकार की अभिक्रियाओं में दो संकुल परमाणु के केन्द्र में उपस्थित धातु परमाणुओं की समन्वय संख्या में परिवर्तन हुए बिना ही इलेक्ट्रॉन का स्थानान्तरण होता है । अत: हम यहां केवल प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं की गतिकी एवं क्रियाविधि का ही अध्ययन करेंगें । इन अभिक्रियाओं से पूर्व कुछ महत्वपूर्ण बिन्दुओं को समझना जरूरी है ।

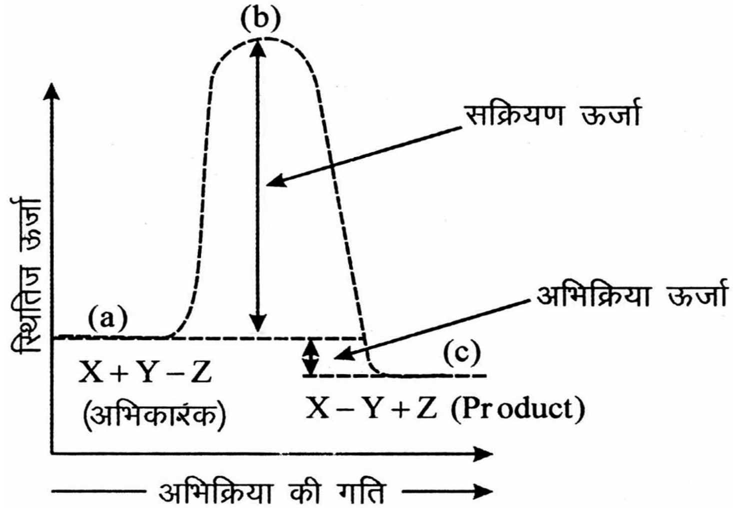
(i) संक्रमण अवस्था या सक्रियित संकुल (Transition state or Activated Complex) -

किसी भी रासायनिक अभिक्रिया के पूर्ण होने से पहले एक विशेष प्रकार की संक्रमण अवस्था का निमार्ण होता है, जो कि उच्च ऊर्जा युक्त व अस्थायी होती है ।

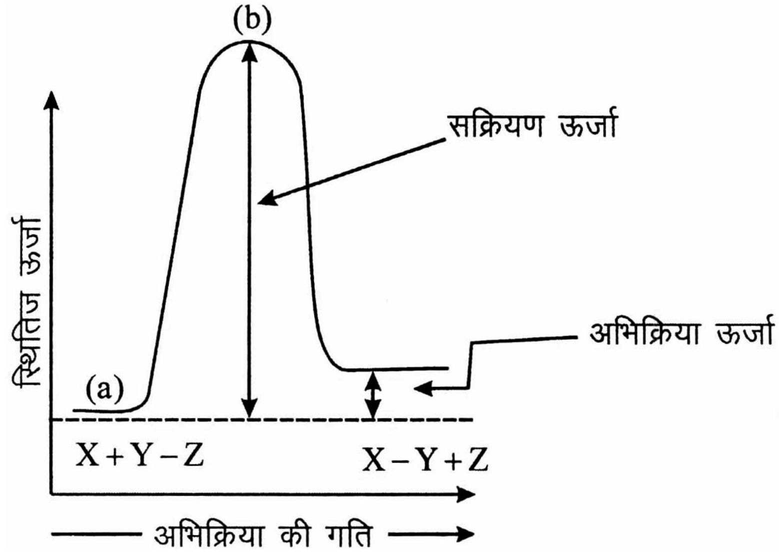
$X+Y\text{-}Z \longrightarrow X\text{-}Y+Z$

उष्माक्षेपी अभिक्रियाओं के लिए, उत्पादों की स्थितिज ऊर्जा, अभिकारकों की स्थितिज ऊर्जा से कम होती है । अभिकारकों व उत्पादों की ऊर्जा के मध्य अन्तर को अभिक्रिया उष्मा कहते हैं । लेकिन

ऊष्माशोषी अभिक्रियाओं में कुछ ऊर्जा का अवशोषण होता है तथा उत्पादों की ऊर्जा अभिकारकों की ऊर्जा से अधिक होती है ।



चित्र- उष्माक्षेपी ऊष्माशोषी अभिक्रियाओं में ऊर्जा परिवर्तन



$$X+Y-Z+\Delta H \longrightarrow X-Y+Z$$

चित्र- उष्माक्षेपी ऊष्माशोषी अभिक्रियाओं में ऊर्जा परिवर्तन

इस प्रकार यह अभिक्रिया एक संकर अवस्था से होकर गुजरती है जो कि उच्च ऊर्जा युक्त होती है तथा तुरन्त उत्पाद में बदल जाती है ।

अत: X+Y-Z के मध्य अभिक्रिया निम्न प्रकार सम्पन्न होती है ।

$$X+Y\text{-}Z \longrightarrow X.....Y.....Z \longrightarrow X\text{-}Y+Z$$

अभिकारक   संक्रमण अवस्था   उत्पाद

संक्रमण अवस्था में X व Z दोनों ही एक दुर्बल बन्ध द्वारा जुडे होते है तथा इनके मध्य की दूरी समान होती है । इस प्रकार अभिकारकों एवं सक्रियता संकुल के मध्य ऊर्जा अन्तर को संक्रमण ऊर्जा कहते है ।

(ii) सब्सट्रेट या अभिकारक (Reactants)

वे यौगिक जिनमें पुराने बन्ध टूटते हैं तथा नये बन्धों का निर्माण होता है, अभिकारक कहलाते है ।

(iii) **आक्रमणकारी अभिकर्मक** - वे रासायनिक स्पेशीज, जो अभिकारकों से क्रिया करके उन्हे उत्पाद में परिवर्तित करती है, आक्रमणकारी अभिकर्मक कहलाती है । सामान्यतया आक्रमणकारी अभिकर्मक दो प्रकार के होते है ।

(अ) इलेक्ट्रॉन स्नेही अभिकर्मक (Electrophilic Reagents)

ये एक प्रकार के इलेक्ट्रॉन न्यून यौगिक होते है जो कि इलेक्ट्रॉन ग्रहण करने की प्रवृति रखते है । अर्थात यह स्पेशीज लुइस अम्ल होते है । अर्थात धनावेशित आयन जैसे कार्बोनियम आयन, डाइऐजोनियम आयन आदि । अथवा उदासीन अणु जैसे BF_3,$AlCl_3$,So_2,$FeCl_3$ आदि हो सकते है ।

(ब) नाभिक स्नेही अभिकर्मक (Nucleophilic Reagents)

ये स्पेशीज इलेक्ट्रॉन धनी होते है तथा ये धनावेशित केन्द्र की ओर आकर्षित होते हैं । सभी लूइस क्षार नाभिक स्नेही अभिकर्मक होते है । ये ऋणावेशित आयन उदाहरणत: - कार्बेनायन, क्लोराइड आयन, हाइड्राइड आयन अथवा ऐसे उदासीन अणु होते हैं जिनमें कम से कम एक परमाणु पर एक इलेक्ट्रॉन युग्म उपस्थित हो ।

9.1.6 प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं के प्रकार (Type of Substitution Reactions)

संकुल यौगिकों में मुख्य रूप से दो प्रकार की प्रतिस्थापन क्रियाऐं होती हैं ।

(1) नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन (Nucleophilic Substitution Reactions)

(2) इलेक्ट्रॉन स्नेही प्रतिस्थापन (Electrophilic Substitution Reactions)

संकुल यौगिकों में धातु आयन इलेक्ट्रॉन स्नेही एवं लिगेण्ड नाभिक स्नेही की भांति कार्य करता है ।

$$M^{n+} + L \longrightarrow [ML]^{n+}$$

$$\downarrow$$

संकुल

(1) **नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन** (Nucleophilic Substitution Reactions)

इस प्रकार की अभिक्रियाओं में संकुल में उपस्थित लिगेण्ड का प्रतिस्थापन, दूसरे लिगेण्ड के द्वारा होता है । इन अभिक्रियाओं को SN द्वारा दर्शाया जाता है ।

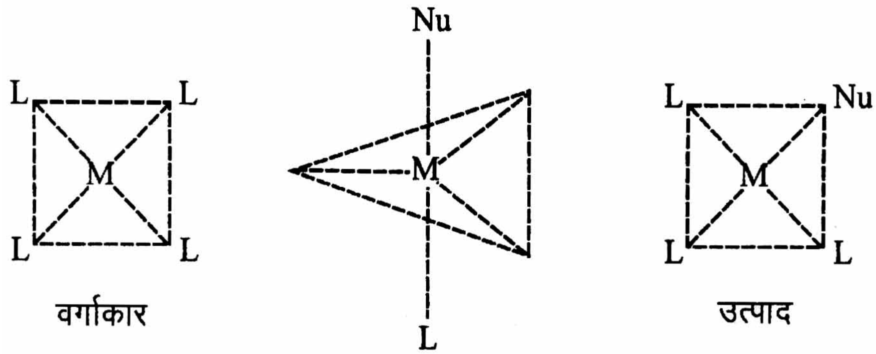
$ML_n + L^1 \longrightarrow ML_{n-1}L^1 + L$

(2) **इलेक्ट्रॉन स्नेही प्रतिस्थापन क्रियाएं** (Electrophilic Substitution Reactions) - जब किसी संकुल में उपस्थित धातु आयन का प्रतिस्थापन किसी दूसरे धातु द्वारा होता है तो इस प्रकार की अभिक्रियाओं को इलेक्ट्रॉन स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाऐं कहते हैं । इन्हें (SE) द्वारा प्रदर्शित करते है ।

$ML_n + L^1 \longrightarrow M^1L_nL + M$

9.1.7 प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं की क्रियाविधि (Mechanism of Substitution Reaction)-

सामान्यतया वर्गाकार समतलीय संकुलों में प्लेटीनम (II) पर सबसे अधिक अध्ययन किया गया । इसमें सम्पन्न होने वाली अभिक्रियाओं की क्रियाविधि द्विअणुक विस्थापन SN_2 द्वारा सम्पन्न होती है क्योंकि इन अभिक्रियाओं में आने वाला लिगेण्ड व विलायक नाभिक स्नेही अभिकर्मक के रूप में कार्य करता है ।



पाँच–समन्वयी मध्यवर्त्ती

वर्गाकार- समतलीय संकुलों में प्रतिस्थापन अभिक्रियाएं दो पदों में सम्पन्न होती है ।

(1) **प्रथम पद** में नाभिक स्नेही ($(N\bar{u})$) वर्गाकार संकुल पर आक्रमण करता है एवं एक प्रकार की मध्यवर्ती अवस्था का निर्माण होता है जिसको संक्रमण अवस्था कहते है जो कि अस्थायी तथा उच्च ऊर्जा युक्त होती है । इस पद के द्वारा हम गति का निर्धारण करते है क्योंकि यह धीमा पद होता है । इस प्रकार इसमें बनने वाली संकर अवस्था की ज्यामिति त्रिभुजीय द्विपिरीमिडीय होती है । (trigonal bipyramidal)

$ML_4 + N\bar{u}: \xrightarrow{Slow} ML_4Nu$

यह पद धीमा पद होता है साथ में गति निर्धारक पद होता है तथा अभिक्रिया की गति द्वितीय कोटी की होती है ।

अभिक्रिया की दर -K[ML_4] [Nu]

(2) **द्वितीय पद** - यह पद बहुत तेजी से सम्पन्न होता है जैसे-जैसे नाभिक स्नेही आक्रमण करता है उसके तुरन्त पश्चात चार लिगेण्डों में से कोई लिगेण्ड बाहर निकल जाता है एवं ML_3Nu बनता है ।

$$ML_4Nu \xrightarrow{Fast} ML_3Nu + L$$

वर्गाकार समतलीय संकुलों की प्रतिस्थापनीय अभिक्रियाओं को प्रभावित करने वाले कारक -

(1) **त्रिविम प्रभाव** (Steric effects) - वर्गाकार समतलीय संकुलों की प्रतिस्थापन अभिक्रियाऐं उसमें उपस्थित लिगेण्ड के आकार पर भी निर्भर करती है । यदि केन्द्रीय धातु परमाणु पर उपस्थित लिगेण्ड का आकार छोटा होगा तो, अभिक्रिया आसानी से हों जायेगी । प्रवेश करने वाले लिगेण्ड का आकार छोटा होना चाहिए तथा उसका केन्द्रीय परमाणु पर प्रवेश इस तरह होना चाहिए की एक मध्यवर्ती अवस्था का निर्माण हो सके अथार्त यह तभी सम्भव है जबकि लिगेण्ड का आकार छोटा हो ।

(2) **विलायक प्रभाव** (Solvent effect) - संकुल यौगिकों में सम्पन्न होने वाली प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं में विलायक का एक महत्वपूर्ण योगदान होता है, क्योंकि विलायक की उपसहसंयोजन प्रवृति बढ़ने से, रासायनिक अभिक्रिया की दर भी बढ़ जाती है । प्रायोगिक रूप से यह सही भी पाया गया है । उदाहरण के लिए ट्रांस $[Pt(Py)_2Cl_2$ में $\overline{Cl}$ आयन पर विभिन्न प्रकार के विलायकों का विस्थापन पर पड़ने वाले प्रभावों के आधार पर दो श्रेणियां बनाई गई हैं ।

(i) अधिक उपसहसंयोजन क्षमता वाले विलायक जैसे H_2O,R-OH एवं NH_3 जो कि लगभग पूर्णत: विलायक पथ बनाते है । इन विलायकों में अभिक्रिया का वेग क्लोराइड आयनों की सान्द्रता पर निर्भर नहीं करता है ।

$[K_1 >> K_2]$

(ii) वे विलायक जो कि कम उपसहसंयोजन क्षमता वाले होते है जैसे CCl_4,C_6H_6 आदि, इनका अभिक्रिया के वेग में बहुत कम योगदान होता है । इन अभिक्रियाओं का वेग क्लोराइड आयनों की सान्द्रता पर निर्भर करता है ।

$[K_1 << K_2]$

इस अभिक्रिया के प्रति कुछ विलायकों का अभिक्रिया वेग इस सारणी में दिया गया है । जिनका क्रम निम्न प्रकार है।

$ROH < H_2O < CH_3NO_2 < (CH_3)_2SO$

सारणी

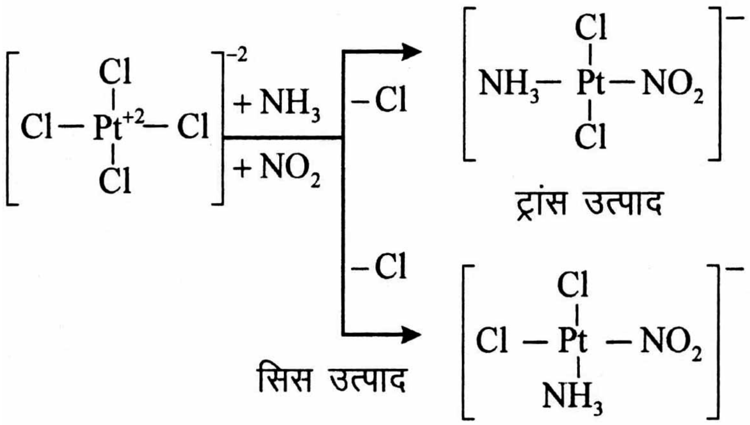
प्रयुक्त विलायक	**Kobs (Min^{-1})**
ROH	$8.5X10^{-4}$
H_2O	$2.1X10^{-3}$
CH_3NO_2	$1.9X10^{-3}$
$(CH_3)_2SO$	$2.3X10^{-2}$

(3) संकुल पर उपस्थित आवेश (Effect Change on the complex)

यह देखा गया है कि जैसे-जैसे संकुल पर आवेश की मात्रा बढ़ती है वैसे-2 अभिक्रिया का वेग भी बढ़ता जाता है ।

ट्रॉस प्रभाव- इस प्रकार के प्रकरण में किसी भी संकुल में उपस्थित लिगेण्ड का प्रतिस्थापन आने वाले लिगेण्ड के द्वारा होता है, लेकिन संकुल में कौनसी स्थिति ग्रहण करेगा यह संकुल में उपस्थित लिगेण्ड पर निर्भर करेगा की आने वाला लिगेण्ड उसके सामने जुड़ेगा या दूसरी स्थिति पर । अतः इस प्रकार का प्रभाव ट्रॉस प्रभाव कहलाता है तथा जो लिगेण्ड आने वाले लिगेण्ड को स्थान उपलब्ध कराता है, वह लिगेण्ड ट्रॉस निर्देशक समूह कहलाता है ।

यहां हम एक उदाहरण द्वारा ट्रॉस प्रभाव को स्पष्ट करेंगे ।



यहां पर हमें दो प्रकार के उत्पाद प्राप्त होते है । लेकिन ट्रॉस उत्पाद ही एक स्थायी उत्पाद होता है । -NO_2 जो कि $\overline{Cl}$ आयन के सामने स्थित होता है, एवं -NO_2 का ट्रॉस प्रभाव $\overline{Cl}$ अधिक होता है, इसलिए NH_3 द्वारा $\overline{Cl}$ का विस्थापन हो जाता है इसलिए ये प्रभाव NO_2^- समूह का ट्रॉस प्रभाव कहलाता है । अतः ट्रांस प्रभाव के आधार पर एक विशेष श्रेणी बनायी गयी जो कि ट्रॉस श्रेणी कहलाती है ।

$$\overline{C}N, CO, C_2H_4, NO > PR_3, \overline{H} > C\overline{H}_3, SC(NH_2)_2 > C_6H_5^-$$

$$NO_2^-, \overline{I}, SC\overline{N} > B\overline{r}, \overline{Cl}, > Py, NH_3, O\overline{H}, H_2O$$

9.2 सारांश (Summary)

स्थायित्व स्थिरांक दो प्रकार के होते हैं -

(i) Thermodynamic Stability Constant

(ii) Chemical Kinetic Stability Constant

- किसी भी संकुल का बनना स्थायित्व होना, उसके स्थायित्व स्थिरांक के मान पर निर्भर करता है ।
- किसी भी संकुल का बनना एक Stepwise पदक्रम द्वारा होता है ।
- किसी भी संकुल का पूर्णतया बनना एक overall स्थिरांक द्वारा दर्शाया जाता है ।

- किसी भी संकुल के स्थायित्व का होना या नहीं होना उसमें उपस्थित Central Metal ion तथा Ligand के ऊपर निर्भर करता है । इस प्रकार हम देखते है कि वह संकुल जिसका Central metal ion छोटा होता है वह संकुल अधिक स्थायी होगा ।
- वर्गाकार समतलीय संकुलों में दो प्रकार की अभिक्रियाऐं पाई जाती है ।

(i) प्रतिस्थापन अभिक्रियाऐं
(Substitution reactions)

(ii) ऑक्सीकरण अपचयन अभिक्रियाऐं
(oxidation reduction reactions)

- **ट्रॉंस प्रभाव -** किसी भी संकुल में उपस्थित केन्द्रीय परमाणु से जुडे लिगेण्ड की प्रतिस्थापन क्षमता पर ही निर्भर करता है कि आने वाला लिगेण्ड किस जगह को ग्रहण करेगा । इस प्रकार वह लिगेण्ड एक निर्देशी समूह कहलाता है तथा इस प्रकार की प्रक्रिया ही ट्रॉंस प्रभाव कहलाती है । इस आधार पर एक विशेष श्रेणी बनाई गई है जिसको ट्रॉंस श्रेणी कहते हैं।

$$\overline{C}N, CO, C_2H_4, NI > PR_3, \overline{H}, > C\overline{H}_3, SC(NH_2)_2$$
$$> C_6\overline{H}_5, N\overline{O}_2, \overline{I}, S\overline{SN} > B\overline{r}, > \overline{I}, \overline{CI} > Py, NH_3, O\overline{H}, H_2O$$

- ट्रॉंस प्रभाव को दो सिद्धान्तों द्वारा समझाया जाता है ।
  (i) स्थिर वैद्युत सिद्धान्त
  (ii) π बन्धन सिद्धान्त
- हैलाइड आयनों की polarity बढ़ने के साथ-साथ उनका ट्रॉंस प्रभाव भी बढ़ता है ।

$$\xrightarrow{F < CI < Br < I}$$
Polarity Increases
$$\longrightarrow$$
Trans Effects Increases

9.3 शब्दावली (Glossary)

1. **स्थायित्व स्थिरांक-** किसी भी संकुल के बनने के पश्चात वह कितने लम्बे समय तक स्थिर या अस्थिर होता है, इसका निर्धारण स्थायित्व स्थिरांक के ऊपर निर्भर करता है ।
2. **उष्मागतिक स्थिरांक**- उष्मागतिक स्थिरांक का सम्बन्ध, धातु लिगेण्ड बन्ध ऊर्जा स्थायित्व स्थिरांक एवं संकुलों के निर्माण में प्रयुक्त रासायनिक साम्य द्वारा ज्ञात किया जाता है ।
3. **गतिकी स्थायित्व स्थिरांक**- किसी भी संकुल यौगिक का बनने की गति का निर्धारण जैसे किसी एक लिगेण्ड, संकुल में जुड़ना तथा उसके द्वारा दूसरे संकुल का बाहर निकलना अर्थात प्रतिस्थापन आइसोमराइजेशन रेसमाइजेशन का अध्ययन गतिकी स्थायित्व के अन्दर किया जाता है ।

4. **लिगेण्ड-** वह स्पेशीज जो केन्द्रीय धातु परमाणु को इलेक्ट्रॉन देता हो लिगेण्ड कहलाता है । जैसे ML_n, M एक केन्द्रीय धातु परमाणु है । L एक लिगेण्ड है जो कि केन्द्रीय धातु परमाणु को इलेक्ट्रॉन देता है ।

   जैसे - $Ni(H_2o)_6^{+2}, [Ni(co)_4]$

5. **अक्रिय (Inert) -** वह संकुल जिसमें लिगेण्ड का प्रतिस्थापन धीमी गति से होता है । वह संकुल अक्रिय संकुल कहलाता है ।

6. **अस्थिर-** वह संकुल जिसमें लिगेण्ड का प्रतिस्थापन बहुत तीव्र गति से होता है वह (Labile) अस्थिर संकुल कहलाता है ।

7. **केन्द्रीय परमाणु-** किसी भी संकुल में उपस्थित वह केन्द्रीय परमाणु जो कि लिगेण्ड के द्वारा घिरा रहता है । केन्द्रीय परमाणु कहलाता है ।

   जैसे- $K_4[Fe(CN)_6]$ में Fe एक केन्द्रीय परमाणु है ।

8. **संक्रमण अवस्था-** किसी भी रासायनिक अभिक्रिया के पूर्ण होने से पहले एक विशेष प्रकार की अवस्था का निर्माण होता है, संक्रमण अवस्था कहलाती है, जो कि अस्थायी तथा उच्च ऊर्जा युक्त होती है ।

9. वे रासायनिक स्पेसीज जो कि अभिकारकों पर आक्रमण करके उन्हें उत्पाद में बदल देते हैं, आक्रमणकारी अभिकर्मक कहलाते हैं ।

10. आक्रमणकारी अभिकर्मक दो प्रकार के होते है-

    (i) इलेक्ट्रोफिलिक अभिकर्मक (ii) न्यूक्लियोफिलिक अभिकर्मक

9.4 सन्दर्भ ग्रन्थ (Reference Books)

1.	**Inorganic Chemistry**	– Puri, Sharma Pathania
2.	**Inorganic Chemistry**	– S.Chand and Company,New Delhi
3.	**Inorganic Chemistry**	– By Gurdeep Raj
4.	**अकार्बनिक रसायन भाग 1**	– साहित्य भवन पब्लिकेशन, आगरा
5.	**अकार्बनिक रसायन भाग 1**	– कालेज बुक हाउस, जयपुर
6.	**अकार्बनिक रसायन भाग 2**	– हिमांशु पब्लिकेशन, उदयपुर

9.5 बोध प्रश्न

नोट- (1) प्रत्येक प्रश्न में छोड़ी गयी जगह का इस्तेमाल अपने उतर लिखने के लिए करें।
(2) अपने उत्तर इकाई के अन्त में दिये गये उत्तरों से मिलायें ।

I. निम्नलिखित प्रश्नों के उत्तर दें -

1. रिक्त स्थानों की पूर्ति करो -

1. ब्यॉम के अनुसार संकुल निर्माण प्रक्रिया................................ प्रक्रम हैं ।

2. स्थायित्व स्थिरांक सामान्यतया.................................... प्रकार के होते हैं।

3. वे संकुल जिनमें उपस्थित एक लिगेण्ड का प्रतिस्थापन दूसरे लिगेण्ड द्वारा आसानी से हो जाता है, वे संकुल.. कहलाते हैं ।

4. वे संकुल बहुत ही कम क्रियाशील होते हैं,............................कहलाते हैं ।

5. संकुल धातुओं में जैसे-जैसे एन्ट्रॉपी की मात्रा बढ़ती है उतना ही संकुल........ ....होता है ।

6. किसी भी संकुल का स्थायी होना उसमें उपस्थित लिगेण्ड की .... पर निर्भर करता है ।

II. बहु विकल्पी प्रश्न:

2. निम्न में से सही उत्तर कोष्ठक में लिखे -

1. संकुलों का निर्माण एक पदक्रम प्रक्रम है, का अध्ययन किया -

a) B. Jerrum b) Chatt & Coworkers

c) Pauli d) Chadwick

2. Square planar complexes का अध्ययन सबसे अधिक कौनसी धातु के साथ किया गया-

a) Pt(II) b) Zn^{+2}

c) Cu^{+2} d) Fe^{+2}

3. निम्न में से किसका ट्राँस प्रभाव कम होगा -

a) $\overline{C}N$ ∘) b) CO

c) PR_3 d) NH_3

4. निम्न में से प्रबल लिगेण्ड होगा -

a) H_2O b) NH_3

c) $\overline{C}N$ d) $\overline{F}$

5. निम्न हेलाईडों में सबसे प्रबलतम लिगेण्ड होगा -

a) $\overline{F}$ b) $\overline{CI}$

c) $B\overline{r}$ d) $\overline{I}$

6. निम्न में से सबसे प्रबलतम ट्राँस प्रभाव दर्शायेगा -

a) $\overline{F}$ b) $\overline{CI}$

c) $B\overline{r}$ d) $\overline{I}$

9.6 बोध प्रश्नों के उत्तर (Answer of Intext Questions)

I. 1. पदक्रम (stepwise)	दो प्रकार

2. लेबाइल (labile)	अक्रिय (inert)	
3. स्थायी (stable)	प्रकृति (nature)	
II. 1. (a)	2. (a)	3. (d)
4. (c)	5. (b)	6. (d)

9.7 अभ्यासार्थ प्रश्न (Exercise Questions)

(1) स्थायित्व स्थिरांक क्या है? परिभाषा दीजिए ?

(2) उष्मागतिकीय एवं गतिज स्थायित्व से आप क्या समझते हैं?

(3) संकुल को परिभाषित कीजिए?

(4) संकुलों की अक्रियता व स्थिरता को समझाइये ।

(5) संकुलों के स्थायित्व को प्रभावित करने वाले कौन-कौन से कारक है?

(6) समझाइये? एन्ट्रॉपी संकुल के स्थायित्व को किस प्रकार प्रभावित करती है ।

(7) कीलेट को परिभाषित कीजिए? तथा कीलेट संकुलों के स्थायित्व को किस प्रकार प्रभावित करते है । उदाहरण सहित समझाइये ।

(8) निम्नलिखित कारक संकुलों के स्थायित्व को किस प्रकार प्रभावित करते हैं, समझाइये।

(i) कीलेट प्रभाव

(ii) लिगेण्ड का आकार एवं आवेश

(iii) लिगेण्ड की क्षारीय प्रकृति

(iv) त्रिविम प्रभाव

(v) सहसंयोजक गुण

(9) निम्न पदों को परिभाषित कीजिए ।

(i) अभिकारक

(ii) सक्रियण ऊर्जा

(iii) आक्रमणकारी अभिकर्मक

(iv) इलेक्ट्रॉनस्नेही अभिकर्मक

(v) नाभिक स्नेही अभिकर्मक

(10) ट्राँस प्रभाव क्या है? समझाइये । ध्रुवणता ट्राँस प्रभाव को किस प्रकार प्रभावित करती है?

(11) ट्राँस प्रभाव के दो उपयोग दीजिये ।

(12) संकुलों में पायी जाने वाली प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं को समझाइये । वर्गाकार समतलीय संकुलों में लिगेण्ड प्रतिस्थापन समझाइये ।

इकाई -10

कार्बधात्विक रसायन - I
(Organometallic Chemistry-I)

इकाई की रूपरेखा

10.0 उद्देश्य

10.1 प्रस्तावना

- परिभाषा
- नामकरण
- वर्गीकरण
- महत्व
- गुण
- संरचना
- उपयोग

10.2 सारांश

10.3 शब्दावली

10.4 संदर्भ ग्रन्थ

10.5 बोध प्रश्न

10.6 बोध प्रश्नों के उत्तर

10.7 अभ्यासार्थ प्रश्न

10.0 उद्देश्य (Objectives)

हम इस अध्याय में निम्नलिखित पदों के बारे में अध्ययन करेंगे -

- कार्बधात्विक यौगिकों की परिभाषा एवं इतिहास ।
- कार्बधात्विक यौगिकों का नामांकरण ।
- कार्बधात्विक यौगिकों का संश्लेषण तथा इनकी उपयोगिता ।

10.1 प्रस्तावना (Introduction)

कार्बधात्विक यौगिकों में सम्भवतया सबसे पहले केकोडिल नामक यौगिक खोजा गया था । उसकी खोज का श्रेय 1760 में कैडेट पे ग्लूसिकोर्ट को जाता है । इसके बाद सन 1853 में फ्रेंकलैण्ड नामक वैज्ञानिक ने ऐथिलजिंक आयोडाइड तथा डाइऐथिल जिंक का पृथक्करण कर इनका अध्ययन किया था । उन्होंने निम्न कार्बधात्विक यौगिक का संश्लेषण किया ।

$$2Zn + 2C_2H_5I \rightarrow Zn(C_2H_5)_2 ZnI_2$$

सन 1900 ईस्वी में विक्टर ग्रिन्यार द्वारा ग्रिन्यार अभिकर्मक की खोज की गई जो की एक महत्वपूर्ण खोज थी । फ्रेंकलैण्ड ने कई धातु यौगिकों जैसे Hg, Cd, Sn, Pb व Si के कार्बधात्विक यौगिकों का संश्लेषण किया । सन् 1951 में कैली एवं पासन (Kealy &

Payson) द्वारा कैरोसीन की खोज हुई जो कि एक महत्वपूर्ण कार्बधात्विक यौगिक है । यद्यपि प्लेटिनम सकुल-पौटेशियम ऐथिलिन ट्राइक्लोरो प्लेटिनेट $K^{+}[PtCl_3(C_2H_4)]$ जाइस लवण एवं बिस एथिलीन डाइक्लोरो प्लेटिनम (II) का संश्लेषण क्रमश: 1827 एवं 1831 में किया जा चुका था ।

10.1.1 परिभाषा (Definition)

कार्बधात्विक यौगिक वे यौगिक है जिनमें कम से कम एक कार्बनिक समूह सीधे ही धातु परमाणु द्वारा जुड़ा होता है । कार्बधात्विक यौगिक के उदाहरण निम्न है -

$C_2h_5Mg\,Br -$ एथिल मैग्निशियम ब्रोमाइड

$(C_2H_5)_2Zn -$ डाइ एथिल जिंक

$C_6H_5Li -$ फैनिल लिथियम

$Fe(CO)_5 -$ अमारन पेन्टा कार्बोनिल

$(C_2H_5)_4Pb -$ टेट्रामेथिल लैड

कई ऐसे यौगिक है जिनमें धातु परमाणु उपस्थित होता है लेकिन वे सीधे कार्बन परमाणु से नहीं जुडे होते हैं । इनको कार्बधात्विक यौगिकों की श्रेणी में सम्मिलित नहीं किया जाता है । जैसे $(C_3H_7O)_4Ti$ तथा $Zn(OOC\ \ CH_3)_4$ आदि । इनमें उपस्थित धातु परमाणु सीधे कार्बन से नहीं जुड़ा होता है ।

10.1.2 नामांकरण (Nomenclature Metallic Compounds)

कार्बधात्विक यौगिकों क नामांकरण करने के लिए आई.यू.पी.ए.सी. के अनुसार कुछ सामान्य नियम बनाये गये, जिनके अनुसार इनका नामकरण करते हैं ।

(1) कार्बधात्विक यौगिकों ने में सबसे पहले कार्बनिक समूह का नाम लिखा जाता है तथा उसके पश्चात धातु का नाम लिखा जाता है तथा नाम एक साथ में ही लिखा जाता है अर्थात धातु तथा एल्किल समूह के मध्य कोई स्थान नहीं छोड़ा जाता है ।

उदाहरण	C_2H_5Na	–	एथिलसोडियम
	C_6H_5Li	–	फेनिललीथियम

(2) यदि यौगिक में एक से अधिक समान कार्बनिक समूह उपस्थित हों तो उनकी संख्या को डाई-ट्राई- ट्रेटा आदि पूर्वलग्नों द्वारा प्रदर्शित किया जाता है ।

उदाहरण	$(CH_3)_4Al$	–	ट्रेटामेथिल एल्युमिनियम
	$(C_6H_5)_2Hg$	–	डाइफेनिल मर्करी
	$(C_6H_5)_4Pb$	–	ट्रेटाएथिल लैड
	$(C_6H_5)_3Al$	–	ट्राइफैनिल एलुमिनियम

उपस्थित यौगिकों में भिन्न-भिन्न प्रकार के एल्किल समूह उपस्थित होने पर उनको अंग्रेजी वर्णमाला के कम के अनुसार लेखा जाता है । उदाहरण के लिए:

$CH_3 - Mg - C_2H_5$ – ऐथिल मेथिल मैगनीशियम

$CH_3 - Zn - C_2H_5$ – एथिल मेथिल जिंक

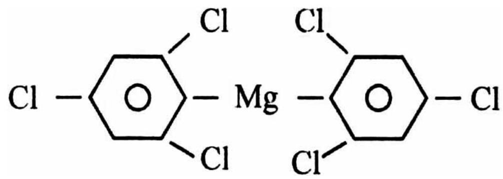
(3) यदि किसी यौगिक में एक से अधिक भिन्न-भिन्न प्रकार के कार्बनिक समूह उपस्थित हों तो, लिखने के प्रकार भी उनकी अंग्रेजी वर्णमाला के अनुसार होता है ।

जैसे- $(C_2H_5)(C_2H_7)_2Sn$ – डाइएथिलडाइप्रोपिलटिन

$(C_6H_5)(C_2H_5)Mg$ – एथिलफेनिलमैग्नीशियम

(4) कार्बधात्विक यौगिक में उपस्थित कार्बनिक समूह में प्रतिस्थापन होने पर कार्बनिक रसायन में उपयोग में लाई जाने वाली पद्धति के अनुसार नामकरण किया जाता है ।

उदाहरण के लिए $(C_6H_5Cl_3)_2Mg$ का नाम निम्न होगा ।



बिस-(2,4,6 ट्राइक्लोरोफेनिल) मैग्नीशियम

(5) धातु कार्बोनिल के नामांकरण में पहले धातु का नाम लिखा जाता है उसके पश्चात उसमें उपस्थित कार्बोनिल समूहों की संख्या (डाई, ट्राई, टेट्रा आदि के रूप में) दर्शाकर कार्बोनिल शब्द लिखा जाता है । यदि किसी यौगिक में एक से अधिक धातु परमाणु उपस्थित हों तो, उनको डाई, ट्राई आदि पूर्वलग्न लगाकर लिखा जाता है ।

$Ni(CO)_4$ निकिलट्रेटाकार्बोनिल

$Fe(CO)_5$ आयरनपेन्टाकार्बोनिल

$Mn_2(CO)_{10}$ डाइमैंग्नीज डेकाकार्बोनिल

$Fe_3(CO)_{12}$ ट्राईआयरनडोडेकाकार्बोनिल

$Fe_2(CO)_9$ डाईआयरन नोनैनोकार्बोनिल

(6) मिश्रित कार्बधात्विक अर्थात ऐसे यौगिक जिनमें कार्बनिक व अकार्बनिक समूह उपस्थित हो तो, पहले कार्बनिक समूह को पूर्वलग्न के रूप में तथा अकार्बनिक समूह को अनुलग्न के रूप में लिखा जाता है ।

CH_3MgCl – मेथिलमैग्निशियमक्लोराइड

C_2H_5MgI – एथिलमैग्निशियमआयोडाइड

(7) कार्बधात्विक यौगिकों में कार्बनिक समूह के साथ हाइड्रोजन उपस्थित होता है।कार्बनिक समूह के साथ वर्णमाला क्रम में 'हाइड्रिडो' शब्द जोड दिया जाता है ।

उदाहरण $(CH_3)(C_2H_5)AsH$ – एथिल हाइड्रिडोमेथिल आर्सेनिक

$(C_6H_5)(C_3H_7)AuH$ – हाइड्रिडोफेनिल प्रोपील गोल्ड

(8) कार्बधात्विक यौगिकों में ऋणायन (anion) उपस्थित हो तो धातु परमाणु में 'एट' अनुलग्न के रूप में लिखा जाता है, इसके बाद में धातु परमाणु की आक्सीकरण अवस्था दर्शायी जाती है ।

उदाहरण- $Zn(C_2H_5)AuH$ - ट्राइएथिल जिंकेट (II) आयन

(9) यदि कार्बधात्विक यौगिक धनायन हो तो, धातु परमाणु के नाम के बाद उसकी आक्सीकरण अवस्था दर्शायी जाती है तथा आक्सीकरण अवस्था के बाद 'आयन' लिखा जाता है ।

उदाहरण- $[(C_6H_{11})_3Sn]^+$ - ट्राइसाइक्लौहैक्साइलटिन (IV) आयन

10.1.3 वर्गीकरण (Classification)

कार्बधात्विक यौगिकों में उपस्थित धातु कार्बन बन्ध की प्रकृति के आधार पर इनको निम्न प्रकार से वर्गीकृत किया गया है ।

(1) आयनिक यौगिक (Ionic Compounds)

(2) सहसंयोजक यौगिक (Covalent Compounds)

(3) इलेक्ट्रॉन न्यून यौगिक (Electron Deficient π- Bonded Compounds)

(4) विस्थानीकृत या π-बन्धित यौगिक (Declocalised π- Bonded Compounds)

(1) **आयनिक यौगिक (Ionic Compounds)**

S-Block तत्व जो कि अधिक विद्युत धनी होते है वे सभी कार्बधात्विक यौगिक बनाते है (केवल Li, Be तथा Mg) को छोड़कर। चूँकि कार्बन की विद्युत ऋणता का मान उच्च होता है जो कि S-Block तत्वों के साथ कार्बधात्विक यौगिक बनाता हैं ।

धातु परमाणु तथा कार्बन की विद्युत ऋणता में अधिक अन्तर होने के कारण M-C बन्ध में ध्रुवणता आ जाती है । इस प्रकार कार्बनिक समूह कार्बऋणायन में परिवर्तित हो जाता है । चूँकि क्षार तथा क्षारीय-मृदा धातुओं के कार्बधात्विक यौगिकों में उपस्थित कार्बनिक समूह तथा धातुओं में विद्युत ऋणता में अन्तर अधिक होता है । जिसमें इन यौगिकों में आयनिक लक्षण पाये जाते हैं ।

ये यौगिक रंगहीन, अवाष्पशील और हाइड्रोकार्बन विलायकों में अघुलनशील होते हैं । यह विद्युत के सुचालक होते हैं । इनका स्थायित्व और क्रियाशीलता कार्बऋणायनों के स्थायित्व पर निर्भर करता है । सभी कार्बनऋणायनों का स्थायित्व संकरण घटने के साथ घटता है । $sp > sp^2 > sp^3$ क्रियाशीलता का क्रम इसके विपरीत होता है अर्थात $sp^3 > sp^2 > sp$।
ऋणात्मक आवेश उपस्थित संकरित कक्षकों में केन्द्रित अथवा स्थानीकृत हो सकता है । जैसे चित्र में दर्शाया गया है-

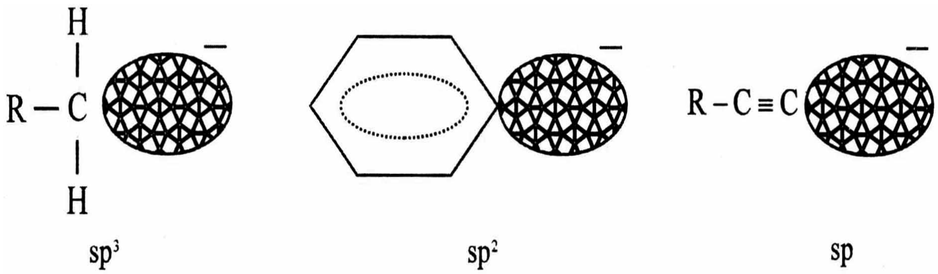


Fig.: Carbanions having, sp, sp^2, or sp^3 hybridised orbitas

कार्बधात्विक यौगिक निम्न विस्थापन अभिक्रियाऐं देते हैं ।

$C_2H_5^-K^+ + C_2H_6 \rightarrow C_6H_5^-K^+ + C_2H_6$

$C_2H_5Na + C_2H_5Br \rightarrow C_4H_{10} + NaBr$

$(c_2H_5)_2Mn + FeCl_2 \rightarrow (C_5H_5)_2Fe + MnCl_2$

यदि कार्बधात्विक यौगिकों में उपस्थित कार्बनिक यौगिक एरोमेटिक होता है तो उसका स्थायित्व और

इस प्रकार $(C_5H_5)_2M$ और $HC \equiv \overline{C}Na^+$ स्थायित्व को भी समझाया जा सकता है ।

(2) सहसंयोजक यौगिक (Covalent Compounds)

ऐसे तत्व जिनकी विद्युत ऋणता के मान में अन्तर 1.5 से 2.0 के मध्य होता है । सहसंयोजक कार्बधात्विक यौगिक बनाते है । इन यौगिकों में उपस्थित धातु तथा कार्बन के मध्य भी केवल $\sigma\overline{\alpha}$ बन्ध ही होता है जो कि $2e^-$ इन के साझे से बना होता है । सभी सहसंयोजक यौगिकों की संरचना भी उपस्थित संकरण के प्रकार पर निर्भर करती है ।

उदाहरण	**संकरण**	**संरचना (ज्यामिति)**
$(C_2H_5)_2Zn(C_2H_5)_2Hg$	sp	रेखीय
$(CH_3)_3B,(CH_3)_3Ga$	sp^2	त्रिभुजीय
$(C_2H_5)_4Gn(CH_3)_4Si,(C_2H_5)_4Si$	sp^3	चतुष्फलकीय
$(C_6H_5)_2P(PEt_3)_2$	dsp^2	वर्गाकार समतलीय
$(C_6H_5)Mn(CO)_5$	d^2sp^3	अष्ठफलकीय

(3) इलेक्ट्रोन न्यून यौगिक (Electron Deficient Compounds)

ऐसे यौगिक जिनके बाह्यतम कोष में अपूर्ण अष्टक होता है इलेक्ट्रॉन न्यून यौगिक कहलाते है । Li, Be, B, Al आदि तत्व इलेक्ट्रॉन न्यून कार्बधात्विक यौगिक बनाते है । इनके द्वारा बने हुए यौगिक बहुलक प्रकृति के होते है ।

उदाहरण $[(C_2H_5)_3B,(C_6H_5)_3In,(CH_3)_3Ga], R_3, Al, RLi, R_2Be, R_3B$

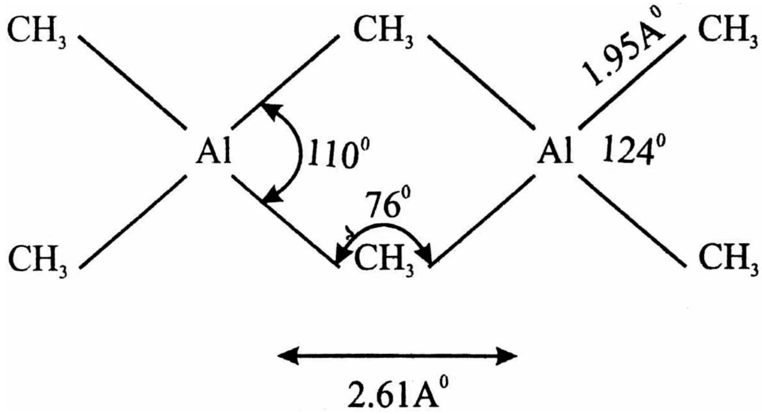
यह दो प्रकार के होते है

(1) त्रिकेन्द्री-2 इलेक्ट्रॉन बन्ध वाले यौगिक

(2) बहुकेन्द्री-2 इलेक्ट्रॉन बन्ध वाले यौगिक

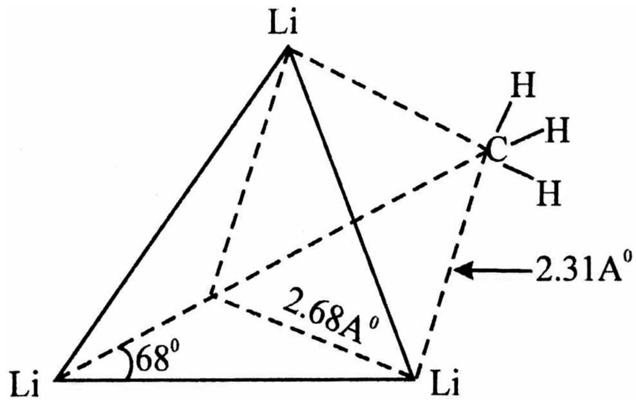
1. **त्रिकेन्द्री-2 इलेक्ट्रॉन बन्ध वाले यौगिक (Try-Centre-Two Electron Bond Compounds)**

इस प्रकार के बहुलक सामान्यत: बैरीलियम तथा एल्युमिनियम द्वारा बनाये जाते है, जिनमें उपस्थित एल्किल समूह दो धातु परमाणुओं के मध्य एक सेतु का कार्य करता है ।



2. **बहु केन्द्रीय-2 इलेक्ट्रॉन बन्ध वाले यौगिक (Multicentre 2-Electron Bound Compounds)**

मेथिल व ऐथिल लीथियम इस प्रकार के कार्बधात्विक यौगिक बनाते है तथा इनका $X - Ray$ अध्ययन करने पर यह पता चलता है कि यह यौगिक चतुष्फलकीय संरचना वाले होते है, जिनमें लीथियम परमाणु चतुष्फलक के चार शीर्षस्थ कोणों पर स्थित होते है तथा कार्बनिक समूह इन फलकों के केन्द्रों से थोड़े ऊपर स्थित होते हैं । चित्र में ट्रेटामेथिल लीथियम की संरचना दर्शायी गई है ।



चित्र - $(LiCH_3)_3$ संरचना

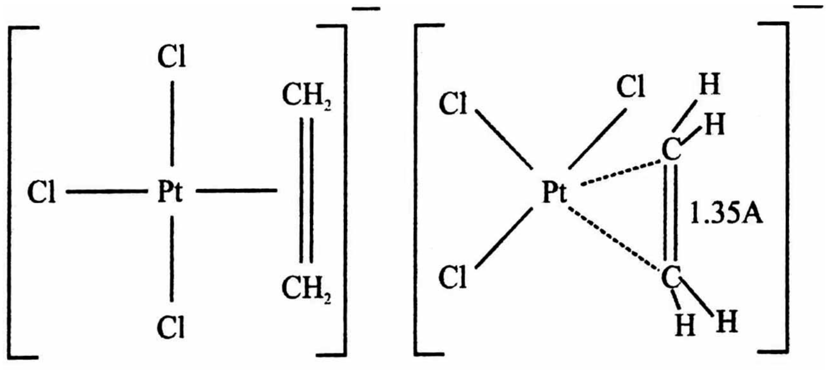
(4) **विस्थापित इलेक्ट्रॉन बन्ध यौगिक (Delocalised Electron Bond Compounds)**

संक्रमण धातु इस प्रकार के कार्बधात्विक यौगिक बनाते है । इस प्रकार के यौगिकों में असंतृप्त कार्बनिक समूह का π इलेक्ट्रॉन धातु परमाणु के रिक्त d कक्षकों से अतिव्यापन करते है, जब रिक्त d कक्षक भर जाते है तो ये कार्बनिक समूह प्रतिबंधी रिक्त कक्षकों के साथ अतिव्यापन करते है तथा $d\pi - p\pi$ बन्ध का निर्माण करते है । इन यौगिकों को सामान्यत: दो भागों में विभक्त किया गया है ।

(1) ओलीफिनिक और एसिटीलिनिक यौगिक

जाइस (Zeise) नामक वैज्ञानिक ने सन 1830 में इस प्रकार का यौगिक संश्लेषित किया, जो कि एक वर्गाकार समतलीय संरचना वाला यौगिक होता है । जिसका निर्माण एथिलीन और $[PtCl_4]^{-2}$ के द्वारा बनाया जाता है । इसमें उपस्थित धातु परमाणु दोनों कार्बन

परमाणुओं से जुड़ा होता है तथा $C = C$ अक्ष प्लेटिनम क्लोरीन बन्ध के लम्बवत् स्थित होते है ।



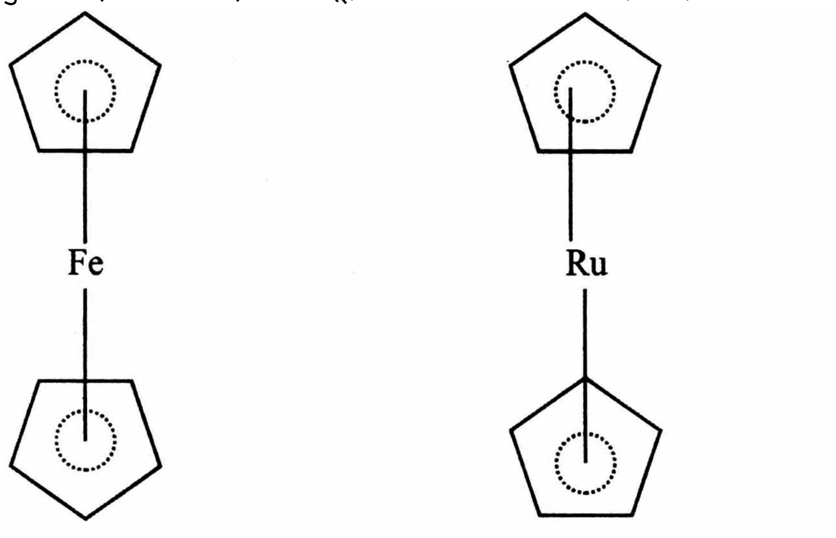
(a) (b)

(2) सैण्डविच यौगिक (Sandwitch Compounds)

सन 1951 में कैली एवं पासन द्वारा सैण्डविच यौगिक फेरोसीन का संश्लेषण किया गया जो कि इस प्रकार का पहला यौगिक है । चूँकि इसकी संरचना सैण्डविच की तरह होने के कारण इनको सैण्डविच यौगिक कहा जाता है । संक्रमण तत्व इस प्रकार के यौगिक बनाते हैं । फेरोसीन को निम्नलिखित अभिक्रिया द्वारा बनाया गया था ।

$$2C_5H_5MgBr + FeCl_2 \longrightarrow (C_5H_5)_2Fe + 2Mg\genfrac{<}{}{0pt}{}{Br}{Cl}$$

X- Ray विवर्तन के द्वारा अध्ययन करने पर पता चलता है की फेरोसीन में एक आयरन परमाणु दो साइकलोपेन्टाडाइनिल समूहों के बीच में व्यवस्थित होता है ।



Ferrocene Bis (Cyclopentadienyl Ruthenium)

10.1.4 महत्व

कार्बधात्विक यौगिक बहुत महत्वपूर्ण होते हैं, इनका दैनिक जीवन में बहुत महत्व है । अतः इनका उपयोग निम्न क्षेत्रों में किया जाता है -

(1) उद्योगों में (In Industry)

सिलीकोन द्वारा बने हुए कार्बधात्विक यौगिक बहुत महत्वपूर्ण होते है, क्योंकि सिलिकोन, अक्रिय, जलप्रत्याकर्षी, इनसूलेटर व उच्च ताप पर भी स्थायी होते है । सिलीकोन के द्वारा बने हुए कपड़े जो कि उच्च ताप सहने वाले होते है, इसलिए अन्तरिक्ष यात्री भी इनका उपयोग करते है । सिलीकोन रबर एक महत्वपूर्ण यौगिक है जो इनसूलेटर के रूप में काम करते है ।

टेट्राएथिल लेड अपस्फोटनरोधी के रूप में काम लिया जाता है । इसको पेट्रोल के साथ मिलाने पर यह उनकी कार्यक्षमता को बढ़ा देता है । सिलीकोन ग्रीस एक महत्वपूर्ण यौगिक है जिसका उपयोग कई औद्योगिक क्षेत्रों में किया जाता है । सिलिकोन ऑयल -70^{0}C पर भी कार्य करता है ।

(2) कृषि विज्ञान में (In Agricultural Science)

नवजात पौधों को संक्रमण रोगों से बचाने के लिए इनके बीजों को फेनिल मर्करी के व्युत्पन्नों के द्वारा उपचारित किया जाता है । एल्किल टिन का उपयोग भी कवकनाशी के रूप में किया जाता है ।

(3) चिकित्सा के रूप में

कई कार्बधात्विक यौगिक जैसे मरक्यूरो क्रीम का उपयोग घावों को सड़ने से रोकने के लिए रोगाणु नाशक के रूप में उपयोग किया जाता है । मर्करीहाइड्रिन का उपयोग वृक्क की कार्यक्षमता को बढाने में किया जाता है । आर्सेनिक के द्वारा बनें हुये कार्बधात्विक यौगिक आर्सफिनैविन का उपयोग सिफलिस व अफ्रीकी अनिद्रा रोग में काम लिया जाता है ।

(4) उत्प्रेरक के रूप में (As Catalyst)

कार्बधात्विक यौगिकों का उपयोग उत्प्रेरक के रूप में किया जाता है । जिगलर नाटा उत्प्रेरक (Ziegler- Natta- Catalyst) एक महत्वपूर्ण कार्बधात्विक यौगिक है जो $R_3Al + TiCl_4$ का मिश्रण होता है । इसका उपयोग एथीलीन के बहुलीकरण में किया जाता है ।

(5) अनुसंधान में (In Research)

टेट्रा मेथिल सिलेन (TMS) का उपयोग NMR स्पेक्ट्रॉस्कोपी में मानक यौगिक के रूप में किया जाता है । इस प्रकार इनके बढ़ते हुए उपयोग से दिनों दिन इनका संश्लेषण बढ़ता जा रहा है ।

लीथियम के कार्बधात्विक यौगिक

लिथियम के द्वारा कई प्रकार के महत्वपूर्ण कार्बधात्विक यौगिक बनाये जाते हैं । रासायनिक अभिक्रियाओं में इनका उपयोग अभिकर्मक के रूप में किया जाता है, चूँकि इनकी क्रियाशीलता ग्रिन्यार अभिकर्मक से बहुत ज्यादा होती है इसलिए इनको सुपर ग्रिन्यार अभिकर्मक कहते हैं ।

बनाने की विधियाँ-

(1) एल्किल तथा एरिल हैलाइडों की लिथियम धातु पर अभिक्रिया द्वारा (Reaction of Alkyl halides with Metal)

लीथियम धातु की अभिक्रिया जब एल्किल हैलाइड से करवायी जाती है तो एल्किल अथवा एल्किल लीथियम का निर्माण होता है। इस अभिक्रिया में विलायकों के रूप में बेन्जीन, ईथर, हल्के पेट्रोलियम का उपयोग किया जाता है। इस अभिक्रिया को सम्पन्न करने के लिए वातावरण बिल्कुल शुष्क होना चाहिए। यह क्रिया शुष्क नाइट्रोजन की उपस्थिति में सम्पन्न करायी जाती है। आक्सीजन की उपस्थिति में यह O_2 से अभिक्रिया कर लेते हैं।

$$2Li + R- \rightarrow RLi + LiX \quad X = Cl, Br, I$$

$$2Li + C_4H_9Cl \rightarrow C_4H_9Li + LiCl$$

$$C_6H_5 + 2Li \rightarrow C_6H_5Li + LiCl$$

इन अभिक्रियाओं में विलायक के रूप में डाईऐल्किल ईथर नहीं लिया जा सकता क्योंकि यह Li से अभिक्रिया कर लेता है। इसमें ली जाने वाली धातु की भौतिक अवस्था भी बहुत महत्वपूर्ण होती है, यदि धातु के ऊपर जंग लगा हो तो कई बार अभिक्रिया सम्पन्न नहीं हो पाती है।

(2) धातु विनिमय द्वारा (By Metal exchange)

इस विधि के द्वारा लिथियम के कई कार्बधात्विक यौगिक बनाये जाते है। भारी धातुओं के बने हुए कार्बधात्विक यौगिकों की अभिक्रिया करवाने पर, विभिन्न प्रकार के लीथियम कार्बधात्विक यौगिक बनते हैं।

$$R_2Mg + 2Li \rightarrow 2LiR + Mg$$

$$(C_6H_5)_2Hg + 3Li \rightarrow +C_6H_5Li + LiHg$$

$$(C_4H_9)_2Mg + 2Li \rightarrow 2C_4H_9Li + Mg$$

(3) धातु हैलोजन विनिमय द्वारा (by मेटल Halogen exchange)

$$C_4H_9Li + C_6H_5I \xrightarrow{\text{बैन्जीन}} C_4H_9I + C_6H_5Li$$

$$C_4H_9Li + H_2C = CHBr \rightarrow C_4H_9Br + CH_2 = CHLi$$

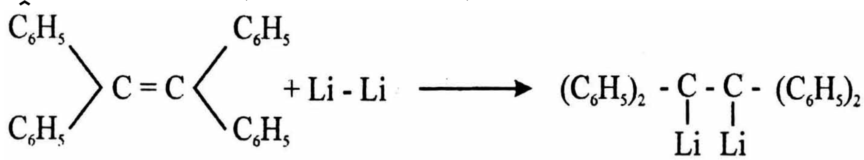
(4) धातु हाइड्रोजन विनिमय द्वारा

$$C_6H_5Li + C_6H_5 - C \equiv CH \rightarrow C_6H_6 + C_6H_5 - C \equiv CLi$$

$$C_4H_9Li + C_6H_6 \rightarrow C_4H_{10} + C_6H_5Li$$

इस अभिक्रिया में उपस्थित अम्लीय हाइड्रोजन का प्रतिस्थापन Li द्वारा हो जाता है।

(5) टेट्राफैनिल एथिलिन पर लीथियम के योग से



10.1.5 गुण (Properties)

लिथियम Li के छोटे आकार के कारण Li-C के मध्य सहसंयोजक गुण आ जाते है । अत: यह सहसंयोजक यौगिकों के समान व्यवहार दर्शाते हैं । यह कार्बनिक विलायकों में भी विलय होते हैं । ये वायु से तीव्र अभिक्रिया करते हैं । ये जल से अभिक्रिया कर हाइड्रोकार्बन बनाते हैं ।

$$C_4H_9Li + H_2O \rightarrow C_4H_{10} + LiOH$$

रासायनिक अभिक्रियाएें -

(1) जल से अभिक्रिया (Reaction With Water)

लीथियम के कार्बधात्विक यौगिक जल से अभिक्रिया करके एल्केन का निर्माण करते हैं ।

$$C_4H_9Li + H_2O \rightarrow C_4H_{10} + LiOH$$

(2) हैलोजनों से अभिक्रिया (Reaction with Halogens)

$$C_2H_5Li + Br_2 \rightarrow C_2H_5Br + LiBr$$

(3) ये अम्लों के साथ अभिक्रिया करते हैं तथा हाइड्रोकार्बन का निर्माण करते हैं ।

$$C_4H_9Li + HCl \rightarrow C_4H_{10} + LiCl$$

(4) अमोनिया से अभिक्रिया (Reaction With Ammonia)

$$C_4H_9Li + CH_3 \rightarrow C_4H_{10} + LiNH_2$$

(5) ऑलीफिन यौगिकों से अभिक्रिया (Reaction With Oleifinic Compounds)

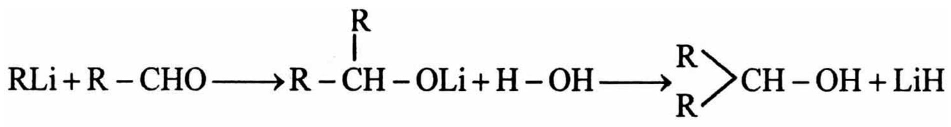
कार्बलिथियम यौगिक असंतृप्त यौगिकों से क्रिया करके रंगीन उत्पाद देते हैं जो आयनिक प्रकृति का होता है ।

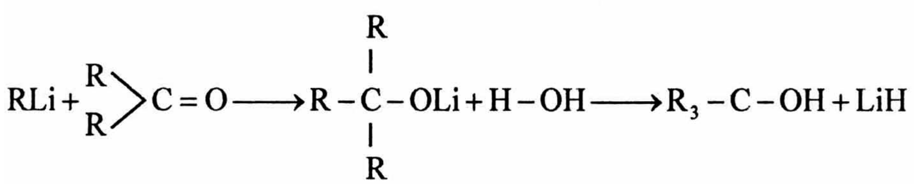
$$C_6H_9Li + (C_6H_5)_2C = CH_2 \longrightarrow C_4H_9CH_2(C_6H_5)_2CLi^+$$

(6) कार्बोनिल यौगिकों से क्रिया (Reaction With Carbonyl Compounds)

कार्बलिथियम यौगिक ऐल्डिहाइड तथा कीटोन से अभिक्रिया करके ग्रिन्यार अभिकर्मकों के समान उत्पाद बनाते हैं ।

$$RLi + H - CHO \rightarrow R - CH_2 - O - Li + H - OH \xrightarrow{H_2O^+} R - CH_2 - OH + LiH$$

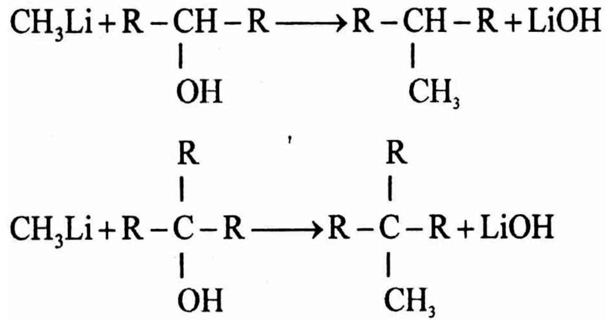




(7) एल्कोहॉलों से क्रिया (Reaction With Alcohals)

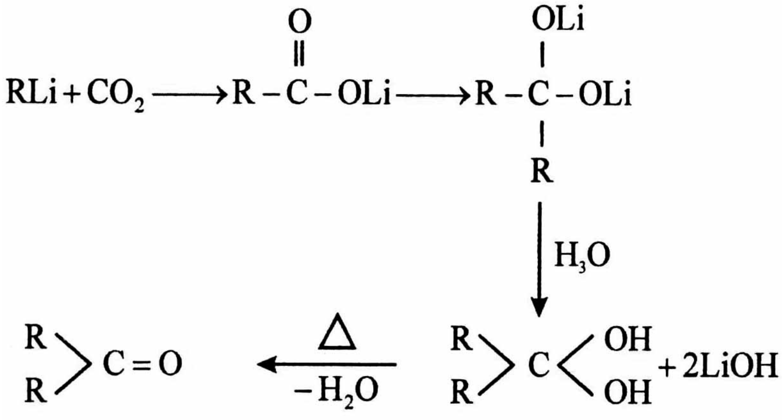
कार्बलिथियम यौगिक एल्कोहॉलों से क्रिया करके ऐलकेन देते हैं ।

$$C_4H_9RLi + CH_3 - OH \rightarrow CH_3 - CH_2 - R + LIOH$$



(8) कार्बन डाइआक्साइड से क्रिया (Reaction With Carbon dioxide)

कार्बनडाईऑक्साइड से क्रिया करके कीटोन का निर्माण करते हैं ।



कीटोन

(9) संकुल यौगिकों का निर्माण (Synthesis of Complex Compounds)

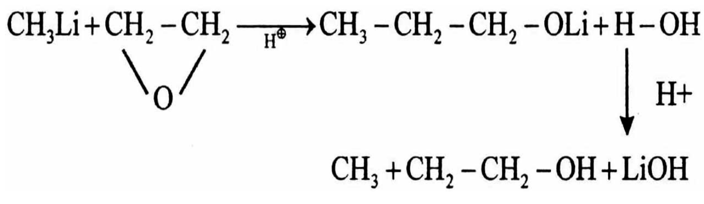
Lithium के कार्बधात्विक यौगिक की अभिक्रिया दूसरे कार्बधात्विक से कराने पर एक संकुल का निर्माण होता है ।

$$2C_2H_5Li + (C_6H_5)_2Mg \rightarrow Li_2[Mg(C_6H_5)_4]$$

$$C_2H_5Li + (C_2H_5)_2Zn \rightarrow Li[Zn(C_2H_5)_3]$$

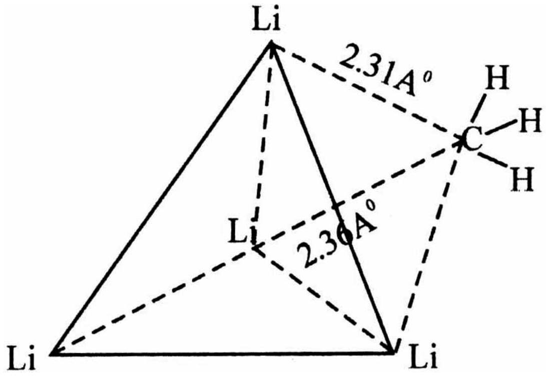
$$C_2H_5Li + LiBr \rightarrow Li[Li(C_2H_5)Br]$$

(10) एथिलीन आक्साइड से क्रिया (Reaction With ethylene oxide)



10.4.6 संरचना

X-Ray द्वारा अध्ययन करने पर पता चलता है एल्किल लीथियम की संरचना एक चतुष्फलकीय रूप में होती है । इसमें उपस्थित चारों लीथियम परमाणु के चतुष्फलकीय कोणों पर स्थित होते हैं ।



10.1.7 उपयोग (Uses)

कार्बलीथियम का उपयोग दैनिक जीवन में बहुत होता है जो निम्न हैं-

(1) सामान्यतया लीथियम के कार्बधात्विक यौगिकों का उपयोग बहुलीकरण में किया जाता है जैसे ब्युटिलीन के बहुलीकरण हेतु $(C_4H_9)Li$ व $TiCl_4$ का उपयोग किया जाता है । वाइनिल क्लोराइड का पोलीवाइनिल क्लोराइड में बदलने के लिए $TiCl_4$ / C_4H_9Li उत्प्रेरक का उपयोग किया जाता है ।

(2) लीथियम एसिटीलाइड का उपयोग शामक औषधी के रूप में किया जाता है ।

(3) लीथियम के कई कार्बधात्विक यौगिकों का उपयोग वहां किया जाता है, जहाँ पर ग्रिन्यार अभिकर्मक का उपयोग नहीं होता है इसलिए इनको सुपर ग्रिन्यार अभिकर्मक कहते हैं ।

ऐलुमिनियम के कार्बधात्विक यौगिक (Organo metallic Compounds of Alumunium)

ऐलुमिनियम के कार्बधात्विक यौगिक बहुतमहत्वपूर्ण होते हैं, इनकी बढ़ती उपयोगिता के कारण इनका संश्लेषण औद्योगिक स्तर पर किया जाता है ।

संश्लेषण विधियां (Synthesis of Aluminium Organometallic Compounds)

(1) इनको सबसे पहले सन 1865 में Aluminium की क्रिया डाइमेथिल मर्करी से कराकर बनाया गया ।

$$2Al + 3Me_2Hg \xrightarrow{80-90^0 C} 2Me_3Al + Hg$$

(2) Aluminium की हाइड्रोजन, एवं एल्कीन पर अभिक्रिया द्वारा

$$Al + \frac{2}{2}H_2 + 3CH_2 = CH_2 \xrightarrow{80^0 C} (C_2H_5)_3Al$$

(3) $2Al_2Mg_3 + 6C_2H_5Cl \rightarrow 2(C_2H_5)_3Al + 3MgCl_2$

(4) $2Al + 3RX \rightarrow R_3Al_2X_3$

$R_3Al_2X_3 + 3Na \rightarrow R_3Al + 3Na + Al$

गुण (Properties)

ट्राईएल्किलएलुमिनियम एकलक है । बैन्जीन में इसका बहु लीकरण हो जाता है । ये यौगिक ऑक्सीजन के प्रति अतिसंवेदनशील होते है, वायु से क्रिया कर जल जाते हैं ।

(1) ये एल्कोहॉल तथा ऐमीन आदि से क्रिया करके एलकेन देते हैं ।

$R_3Al + /E - OH \rightarrow (R_2 - Al - OR)_n + RH$

$AlR_3 + NHR_2 \rightarrow (R_2 - Al - OR_2)_n + RH$

(2) लुइस क्षारों के साथ क्रिया करके, संकुल यौगिक बनाते हैं ।

$R_3Al + NMe_3 \rightarrow R_3Al \leftarrow NMe_3$

$R_3Al + OEt_2 \rightarrow R_3Al \leftarrow OEt_2$

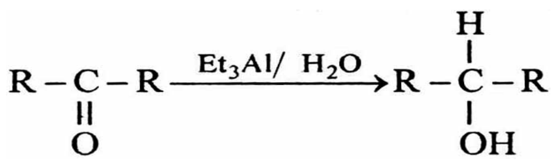
(3) **उष्मीय विघटन** (Thermal Decomposition) - इन यौगिकों को 200-300^{0}C पर गर्म करने पर ये विघटित हो जाते है तथा एलकीन का निर्माण होता है ।

$AlEt_3 \rightarrow Al + 2CH_2H_4 + \frac{3}{2}H_2$

(4) **अपचायक प्रवृत्ति** (Reducing Agent) - एलुमिनियम कार्बधात्विक यौगिकों का उपयोग अपचायक के रूप में किया जाता है ।

(i) $(C_2H_5)_3Al + C_2H_5Cl \rightarrow 6Cu + AlCl_3 + 3C_2H_5Cl$

(ii)

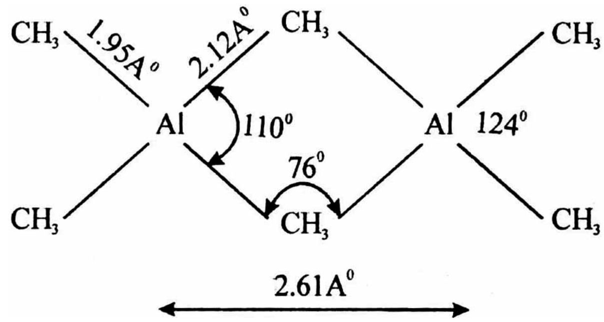


(iii) $RCHO \xrightarrow{Et_3Al/H_2O} RCH_2OH$

(iv) $RCN \xrightarrow{Et_3Al/H_2O} R - CH_2 - NH_2$

संरचना:

X-Ray अध्ययन द्वारा ज्ञात होता है कि ट्राईऐल्किल एलुमिनियम वाष्प अवस्था में एकलक के रूप में होता है, लेकिन बैन्जीन विलयन में यह द्विलक रूप में होता है ।



संरचना में उपस्थित एलुमिनियम परमाणु sp^3 अवस्था में होते है । दो एल्किल बन्ध $CH_3 - Al,$ किनारों पर स्थित होते हैं। इस प्रकार चार $Al - CH_3$ बन्ध होते हैं जो कि sp^3 संकरित अवस्था में होते हैं । दो एल्किल सेतु युक्त बहुकेन्द्रिय बन्ध $Al - CH_3 - Al$ बनाते है । ये बन्ध त्रिकेन्द्रीय-दो इलेक्ट्रान बन्ध युक्त होते है ।

10.2 सारांश (Summary)

- कार्बधात्विक यौगिकों में कार्बन धातु से सीधे ही जुडे होते है । सबसे पहले संभवतया कैकोडील नामक कार्बधात्विक यौगिक को खोजा गया था ।
- Zeise Salt का सुत्र $K\left[PtCl\left(\eta^2 - C_2H_4\right)\right]$ होता है ।
- फेरोसीन एक सैण्डवीच यौगिक होता है, जिसमें हद दो वलयों के बीच में स्थित होता है।
- एक धातु परमाणु द्वारा कार्बनिक समूह के जितने कार्बन परमाणु जुडे रहते है । उस संख्या को हैप्टिसिटी कहते हैं ।

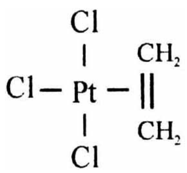
10.3 शब्दावली (Glossary)

कार्बधात्विक यौगिक - वे यौगिक जिनमें धातु परमाणु सीधे कार्बन परमाणु से जुड़े होते हैं । कार्बधात्विक यौगिक कहलाते हैं ।

जैसे :- $(C_2H_5)_2Zn, (C_2H_5)_2Fe$

सुपर ग्रिन्यार अभिकर्मक - लीथियम के कार्बधात्विक यौगिकों की अभिक्रिया ग्रिन्यार अभिक्रिया से तेज होती है । इसलिये इनको सुपर ग्रिन्यार अभिकर्मक कहते हैं ।

जाइस लवण - यह एक प्रकार का एथिलीन तथा $PtCl_4^-$ के द्वारा बना हुआ वर्गाकार समतलीय संरचना वाला यौगिक है, इसकी संरचना निम्न है-



इलेक्ट्रॉन न्यून यौगिक - ऐसे यौगिक जिनके बाह्यतम कोश में उपस्थित इलेक्ट्रॉनों की संख्या उपलब्ध बन्धी कक्षकों की संख्या से कम होती है, इलेक्ट्रॉन न्यून यौगिक कहलाते हैं ।

जिगलर नाटा उत्प्रेरक - $R_3Al + TICL_4$ के मिश्रण को जिगलर नाटा उत्प्रेरक कहते है । क्योंकि इसका उपयोग एलकीनों के बहुलीकरण में किया जाता है ।

विलकिन्सन उत्प्रेरक - $[RhCl(PPh_3)_3]$ को विलकिन्सन उत्प्रेरक कहते हैं, इसका उपयोग एलकीनों के संभागी हाइड्रोजनीकरण में किया जाता है ।

10.4 सन्दर्भ ग्रन्थ (Reference Books)

• Selected topic in Inorganic Chemistry	Madan, Malik,Tuli
• Inorganic Chemistry	Shakhi Publishing House, Jaipur

• Inorganic Chemistry	Himanshu Publication,Udaipur
• Inorganic Chemistry	By Gurdeep Raj

10.5 बोध प्रश्न

नोट : (1) प्रत्येक प्रश्न में छोड़ी गई जगह का इस्तेमाल अपने उत्तर लिखने के लिए करें।
(2) अपने उत्तर इकाई के अंत में दिये गये उत्तरों से मिलान करें ।

प्रश्न 1. निम्नलिखित प्रश्नों के उत्तर दो-

(1) सबसे पहले ज्ञान संभवतया कार्बधात्विक यौगिक..........................था ।

(2) वे यौगिक जिनमें उपस्थित कार्बन सीधे ही............................जुड़ें हों कार्बधात्विक यौगिक कहलाते हैं।

(3) एक धातु परमाणु द्वारा कार्बनिक समूह के जीतने कार्बन परमाणु जुड़े होते है, उस संख्या को ....कहते हैं ।

(4) लिथियम के कार्बधात्विक यौगिकों को .... कहते हैं।

(5) ग्रीन्यार अभिकर्मक की खोज .... थी ।

(6) फेरोसीन यौगिक को .... भी कहते हैं।

प्रश्न 2. बहुविकल्पी प्रश्न-

(1) *fu* Zeise Salt है-

(अ) $(C_2H_5)_2Zn$ (ब) $CH_3ZnC_6H_5$

(स) $Mn(\eta^7-C_3H_5)(CO)_4$ (द) $K^+[PtCl_4^-\left(\eta^2-C_2H_4\right)]$

(2) निम्न में से किसका उपयोग Anti Knocking में किया जाता है -

(अ) $(C_2H_5)_3Pb$ (ब) $TI(CH_3)_4$ (स) $Ti(CH_2M)_4$ (द) $(C_2H_5)_4Sn$

(3) $Ni(CO)_4$ की खोज की थी -

(अ) माण्ड (ब) फ्रेंकलेण्ड ग्रिन्यार (स)) कैली (द) बर्थोलेट

(4) विलकिन्सन **उत्प्रेरक** है -

(अ) $(Ph_3P)_3RhCl$ (दं) $K[PtCl_3C_2H_4]$ (स) $\mathrm{CpTICL_2}$ (द) $(C_5H_5)_4Ti$

10.6 बोध प्रश्नों के उत्तर (Answers of Intext Question)

प्रश्न 1 के उत्तर

1. केकोडील
2. कार्बन सीधे ही धातु परमाणु
3. हैप्टेसिटी
4. सुपर ग्रिन्यार अभिकर्मक
5. विक्टर ग्रिन्यार
6. सैण्डविच

प्रश्न 2 के उत्तर

1. (द) 2. (अ) 3. (अ) 4. (अ)

10.7 अभ्यासार्थ प्रश्न (Exercise Questions)

(1) कार्बधात्विक यौगिक किसे कहते हैं?

(2) कार्बधात्विक यौगिकों की नामकरण पद्धति समझाइये।

(3) निम्नलिखित कार्बधात्विक यौगिकों के आई. यू. पी. ए. सी नाम लिखिए-

(अ) $(CH_3)_2(C_2H_5)_2Si$ (ब) $(C_6H_5)_2Hg$

(स) $(C_6H_5)(C_2H_5)Mg$ **(द)** $C_sH_sMn(Co)_s$

(य) $(C_2H_5)_2Mg$ **(र)** $(C_6H_6)_2Cr$

(4) कार्बधात्विक यौगिकों का उपयोग लिखिए।

(5) लिथियम कार्बधात्विक यौगिकों की उन अभिक्रियाओं को दीजिए जो कि कार्बोनिल यौगिकों के समान होती है।

(6) कार्बलिथियम यौगिकों को बनाने की विधियाँ, गुण एवं रासायनिक अभिक्रियाऐं दीजिए।

(7) कार्बलिथियम यौगिकों को सुपर ग्रिन्यार अभिकर्मक क्यों कहते हैं ?

(8) टिप्पणी लिखिए

(अ) Zeise Salt (ब) सैण्डविच यौगिक

इकाई-11

कार्बधात्विक रसायन -11

(Organometallic Chemistry-II)

इकाई की रूप रेखा

11.0 उद्देश्य

11.1 प्रस्तावना

11.2 मर्करी के ऐल्किल व ऐरिल व्युत्पन्न

11.3 टिन के ऐल्किल व ऐरिल व्युत्पन्न

11.4 टाइटेनियम के ऐल्किल व ऐरिल व्युत्पन्न

11.5 धातु-ऐथिलिनिक संकुल

11.6 सारांश

11.7 शब्दावली

11.8 संदर्भ ग्रंथ

11.9 अभ्यासार्थ प्रश्न

10.0 उद्देश्य (Objectives) :

इस इकाई के अध्ययन के पश्चात आप समझ सकेंगे कि-

- Hg, Sn और Ti के एल्किल तथा ऐरिल व्युत्पन्न कितने प्रकार के होते हैं। इन्हें किस प्रकार बनाया जाता हैं ।
- इनके गुण तथा इनकी संरचना कैसी होती हैं ।
- Hg, Sn, Ti के एल्किल तथा ऐरिल व्युत्पन्नों के क्या उपयोग हैं ।
- धातु ऐथिलिनिक संकुल क्या होते हैं? इनमें किस प्रकार की संरचना एवं बंधन होता हैं । इनका विरचन किस प्रकार किया जाता हैं तथा इनके भौतिक गुण और रसायनिक अभिक्रियाऐं क्या होती हैं?

11.1 प्रस्तावना (Introduction)

आप जानते हैं कि कार्बधात्विक रसायन में कार्बधात्विक यौगिकों को धातु कार्बन (M-C) बंध की प्रकृति के आधार पर तीन वर्गों में वर्गीकृत किया गया हैं ।

Hg, Sn तथा Ti के ऐल्किल व एरिल व्युत्पन्नों का जैविक, औषधीय तथा कृषि विज्ञान में अत्यधिक महत्व हैं । इसलिए इस अध्याय में हम विस्थानीकृत π-इलेक्ट्रॉन बंध युक्त Hg, Sn, Ti के ऐल्किल तथा ऐरिल बंध युक्त मिश्रित कार्बधात्विक यौगिकों का और धातु ऐथिलिनिक संकुलों का संक्षेप में अध्ययन करेंगें ।

11.2 मर्करी के एल्किल व ऐरिल व्युत्पन्न (Alkyl and Aryl Derivatives of Mercury)

मर्करी का पहला कार्बधात्विक यौगिक 1853 में फ्रैकलेंड द्वारा मेथिल आयोडाइड तथा मर्करी धातु से सूर्य के विकिरण में बनाया गया था। बहुत बड़ी संख्या में कार्बमर्करी यौगिक बनाये गये हैं जिनका औषधियों के रूप में महत्व हैं। बहुत से यौगिक कवक रोधी (Fungicides) के रूप में प्रयुक्त होते हैं। मनुष्य तथा जन्तुओं पर इनके हानिकारक प्रभाव होने की जानकारी के बाद रासायनिक उपचार और कवकरोधी दोनों ही प्रकार से इनका उपयोग निषेध कर दिया गया हैं। कार्ब-मर्करी यौगिकों को दो श्रेणियों में विभाजित किया गया हैं।

1. $R-Hg-X$ यहाँ R एल्किल और ऐरिल समूह तथा X एक विद्युत ऋणीय मूलक है।
2. R_2Hg

11.2.1 ऐल्किल व ऐरिल मर्करी हैलाइड (Alkyl and Aryl Halides of Mercury)[R–Hg-X]:

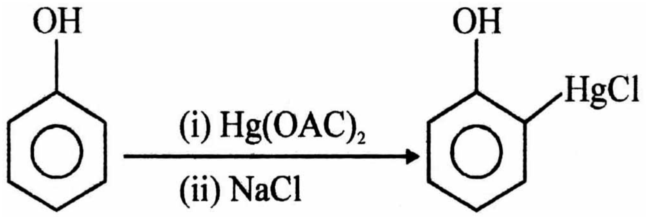
11.2.2 बनाने की विधियाँ :

1. सूर्य के प्रकाश में एल्किल हैलाइड मर्करी से सीधे अभिक्रिया कर ऐल्किल मर्करी हैलाइड बनाते हैं।
   $R-X+Hg \xrightarrow{h\nu} R-Hg-X$
2. ग्रीन्यार अभिकर्मक की T.H.F. की उपस्थिति में मर्क्यूरिक क्लोराइड से अभिक्रिया करवाने पर ऐल्किल मर्करी की दोनों प्रकार की श्रेणियों के यौगिक बनते हैं।
   $2RMgBr+2HgCl_2 \rightarrow 2HgCl+MgCl_2+MgBr_2$
   $2RMgBr+2HgCl \rightarrow 2E_2Hg+MgCl_2+MgBr_2$
3. सोडियम अमलगम $(Na-Hg)$ तथा ऐल्किल हैलाइड अथवा ऐल्किल सल्फेट की अभिक्रिया से भी $RHgX$ बनते हैं
   $2Na-Hg+3R-X \rightarrow R-HgX+2NaX+E_2Hg$
4. डाइऐल्किल मर्करी की मरक्यूरिक क्लोराइड से अभिक्रिया द्वारा $RHgX$ बनते हैं।
   $R_2Hg+HgX_2 \rightarrow 2RHgX$
5. डाइऐजोमेथेन (CH_2N_2) की $HgCl$ से अभिक्रिया द्वारा क्लोरोमेथिल मर्करी क्लोराइड बनाया जा सकता हैं।
   $HgCl_2+CH_2N_2 \rightarrow ClCH_2HgCl+N_2$
6. ऐरिल डाइऐजोनियम क्लोराइड की मर्करी से 0.5^{0}C पर अभिक्रिया करवाने से Ar-Hg-Cl बनाते हैं।
   $ArN_2Cl+Hg \xrightarrow{0-5^0C} Ar-Hg-Cl+N_2$
7. ऐरिल सल्फोनिक अम्ल की $HgCl_2$ से अभिक्रिया द्वारा ऐरिलमर्करी क्लोराइड बनते हैं।

$$ArSO_3H + HgCl_2 \rightarrow Ar - Hg - Cl + SO_2 + HCl$$

8. ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन की मर्करी लवण (HgX_2 सामान्यत: X=ऐसीटेट या परक्लोरेट) से अभिक्रिया द्वारा ऐल्किल मर्करी क्लोराइड बनाये जाते हैं । यह अभिक्रिया मर्क्यूरीकरण (Mercuration) कहलाती हैं ।

$$ArH + HgX_2 \rightarrow Ar - Hg - X + HX$$



O- हाइड्रॉक्सी फेनिल मर्क्यूरिक क्लोराइड

11.2.3 गुण (Properties) :

1. ऐल्किल तथा ऐरिल मर्करी हैलाइड RHgX, क्रिस्टलीय ठोस यौगिक हैं ।
2. ये निम्न दाब पर उर्ध्वपातित होते हैं ।

RHgX यौगिकों में जब X = Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^- , या OH^- होता हैं तब ये यौगिक सहसंयोजक अध्रुवीय व कार्बनिक यौगिकों में विलेय होते हैं । यदि X =F^- , NO^-_3 या SO^{2-}_4 होता है तो ये यौगिक आयनिक व जल में विलेय होते हैं ।

ऐल्किल / ऐरिल मर्करी हैलाइडों की कुछ प्रमुख अभिक्रियाएं निम्नलिखित हैं ।

1. ऐल्काइनो से अभिक्रिया -

$$RHgCl + HC \equiv CH \xrightarrow{EtOH} RHgC \equiv CH + HCl$$

2. क्लोरोफार्म से अभिक्रिया -

$$ArHgBr + CHCl_3 \xrightarrow[C_6H_6]{KOH} ArHgCBrCl_2 + HCl$$

फेनिल मर्क्यूरिक ब्रोमाइड फेनिल ट्राइहैलोमेथिल मर्करी

3. ट्राइऐल्किल फास्फीनो से अभिक्रिया -

$$RHgX + PR_3 \rightarrow [RHgPR_3]^+ X^-$$

(जटिल)

4. सोडियम सल्फाइड से अभिक्रिया -

$$2RHgX + Na_2S \longrightarrow R - Hg - S - HgS - R \longrightarrow R_2Hg + HgS$$

$$R - Hg - S - HgS - R \xrightarrow{H_2Cr_2O_7} [R(Hg)_3]^{2+} [Cr_2O_7]^{2-}$$

5. कार्बन मोनोक्साइड से अभिक्रिया -

$$RHgNO_3 + CO + CH_3OH \rightarrow RCOOCH_3 + Hg + HNO_3$$

वैद्युत अपघटन (Electrolysis) : मेथिल मर्करी ऐसीटेट के पिरीडीन व जल में बने विलयन का वैद्युत अपघटन करने पर उसका विसमानुपातीकरण हो जाता हैं तथा डाइमेथिल मर्करी प्राप्त होता हैं ।

$$CH_3Hg[CH_3COO] \rightarrow CH_3Hg^+ + CH_3COO^-$$
$$CH_3Hg^+ + e^- \rightarrow CH_3Hg$$
$$2CH_3Hg \rightarrow (CH_3)_2Hg + Hg$$

11.2.4 मर्करी के डाइऐल्किल व डाइऐरिल यौगिक (Dialkyl and Diary l compounds of mercury)

[R_2Hg]

11.2.5 बनाने की विधियाँ :

1. ग्रीन्यार अभिकर्मक से -

$$HgX_2 + 2RMgX \rightarrow R_2Hg + 2MgX_2$$
$$HgX_2 + 2LiR \rightarrow R_2Hg + 2LiX$$

सोडियम अमलगम की ऐल्किल व ऐरिल हैलाइड से अभिक्रिया द्वारा -

$$2Na - Hg + 2RX \xrightarrow{\text{जाइलीन}} R_2Hg + 2NaX$$

2. पौटेशियम साइनाइड की अभिक्रिया से-

$$2RHgX + 2KCN \rightarrow R_2Hg + K_2[HgX_2(CN)_2]$$

3. कार्बऐल्यूमिनियम यौगिक की मर्करी हैलाइड से अभिक्रिया द्वारा-

$$2AIR_3 + 3HgCl_2 + 2NaCl \rightarrow 3R_2Hg + 2NaAlCl_4$$

4. कुछ मर्करी कार्बोक्सिलेटों के विकार्वोक्सिलीकरण से-

$$Hg(COOC_6H_5)_2 \rightarrow (C_5H_5)_2Hg + 2CO_2$$

5. सोडियम / थेलियम (I) साइक्लोपेन्टाडाइनिल की अभिक्रिया $HgCl_2$ से कराने पर-

$$HgCl_2 + 2TlC_5H_5 \rightarrow (C_5H_5)_2Hg + 2TlCl$$

6. RHgX का सोडियम द्वारा अपचयन कराने पर-

2RHg $2RHgX + 2Na \rightarrow R_2Hg + 2NaX + Hg$

11.2.6 गुण (Properties)

1. अधिकांश डाइऐल्किल यौगिक, एकलक (Monomer) अध्रुवीय, वाष्पशील, रंगहीन द्रव हैं । $(CH_3)_2$,Hg,b.p 92^0C,$(C_2H_5)_2$ Hg,b.p. 159^0C
2. ये अत्यधिक विषैले होते हैं ।
3. ये जल तथा वायु से अप्रभावित रहते हैं ।
4. अन्धकार में इन यौगिकों को लम्बे समय तक रखा जा सकता हैं ।

डाइऐल्किल / डाइऐरिल मर्करी की कुछ प्रमुख अभिक्रियाऐं निम्नलिखित हैं ।

$$R_2Hg + 2Na \rightarrow 2NaR + Hg$$

$$R_2Hg + Ca \rightarrow CaR_2 + Hg$$

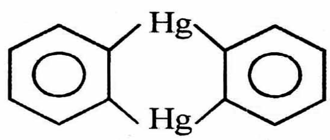
$$3Ar_2Hg + 2Al \rightarrow [Al(Ar)_3]_2 + 3Hg$$

$$3HgR_2 + 2Ga \rightarrow (GaR_3)_2 + 3Hg$$

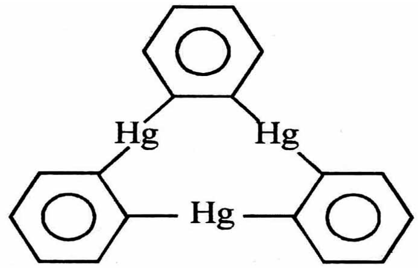
$$R_2Hg + Zn \rightarrow ZnR_2 + Hg$$

11.2.7 कार्ब-मर्करी यौगिकों की संरचना (Structure of Organomercury compounds)

सभी RHgx व R_2Hg यौगिक रेखीय होते हैं । इन यौगिकों में Hg की संकरण अवस्था sp होती हैं । रेखीय बने रहने के लिए ये बहु लीकृत भी हो जाते हैं । उदाहरणार्थ 0-फेनिलमर्करी जिसे पूर्व में द्विलक (Dimer) माना जाता था । (चित्र-अ) यह वास्तव में एक चक्रीय त्रिलक (चित्र-ब) हैं ।

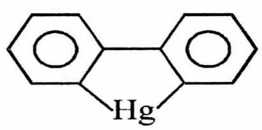


अस्थाई संरचना
(अ) द्विलक (बंध कोण 120^o)

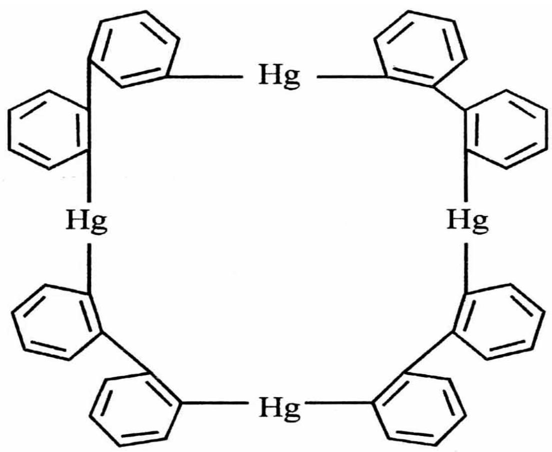


स्थाई संरचना
(ब) त्रिलक (बंध कोण 180^o)

इसी प्रकार 2,2' बाइफेनिल मर्करी की मूल रूप में संरचना (स) मानी जाती थी । परन्तु बाद में ज्ञात हु आ कि इसकी सही संरचना में यह चतुष्टय (द) है, जिसमें 180^0 का बंध कोण संभव है ।

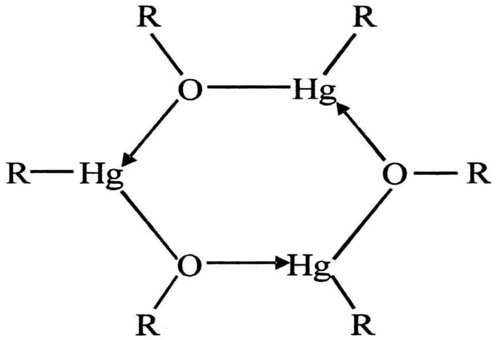


अस्थाई संरचना
(स) एकलक



स्थाई संरचना
(द) चतुष्टय (बंध कोण 180^o)

ऐल्किल मर्करी एलकॉक्साइड त्रिलक (Trimer) के रूप में पाया जाता हैं तथा इसकी चक्रीय संरचना होती हैं ।



11.3 टिन के ऐल्किल व ऐरिल व्युत्पन्न (Alkyl and Aryl Derivatives of Tin) :

टिन के कार्बधात्विक यौगिकों में बहु त से यौगिकों का औधोगिक महत्व हैं । टिन के कार्बधात्विक यौगिकों में टिन की ऑक्सीकरण अवस्था +2 या +4 होती हैं । Sn(II) के कार्बधात्विक यौगिक सामान्यत: अस्थाई होते हैं । यद्‌यपि Sn(IV) के ऐल्किल व ऐरिल व्युत्पन्न स्थाई होते हैं । Sn(II) के कार्बधात्विक यौगिकों में $((C_6H_5)_2$ Sb तथा $((C_5H_5)_2$ Sn प्रमुख हैं ।

11.3.1 टिन (II) के ऐल्किल व ऐरिल व्युत्पन्न (Alkyls and Aryls of tin (II)):

11.3.1 बनाने की विधियाँ :

1. (C_5H_5) Na की $SnCl_2$ के साथ अभिक्रिया द्‌वारा $((C_5H_5)_2$ Sn बनाता है ।

$$2(C_5H_5)Na + SnCl_2 \rightarrow (C_5H_5)_2Sn + 2NaCl$$

2. टिन (II) क्लोराइड एवं LiCH $(SiME_3)_2$ की अभिक्रिया ईथर मे करने पर $Sn[CH(SiMe_3)_2]_2$ बनाता है ।

$$SnCl_2 + 2LiCH(SiMe_3)_2 \xrightarrow{\text{ईथर}} Sn[CH(SiMe_3)_2]_2 + 2LiCl$$

3. टिन (II) क्लोराइड तथा फेनिल मैग्निशियम ब्रोमाइड की अभिक्रिया ईथर मे करने पर डाइफेनिल टिन बनाता है ।

$$SnCl_2 + 2(C_6H_5)MgBr \rightarrow (C_6H_5)_2Sn + MgCl_2 + MgBr_2$$

4. R_2SnX_2 का विहैलोजनीकरण कार्बोनिक विलयकों मे क्षार धातु से कराने पर R_2Sn बनाता है ।

$$R_2SnX_2 + 2Na \rightarrow R_2Sn + 2NaX$$

11.3.3 गुण (Properties)

1. ये यौगिक वायु में अतिक्रियाशील होते हैं । अत: इन यौगिकों को प्रकाश से बचाकर अक्रिय वातावरण में ही काम में लेना चाहिये ।

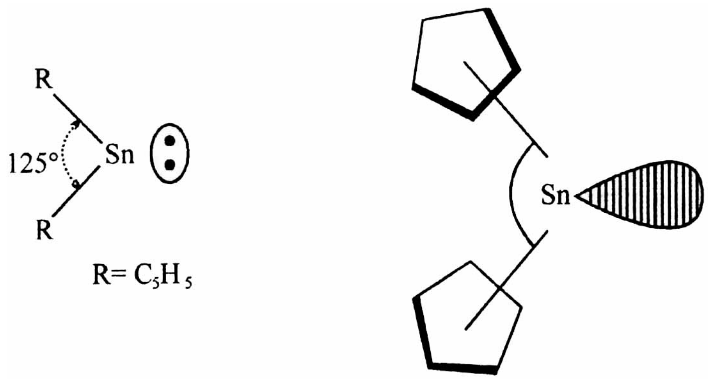
$$2(C_6H_5)_2Sn + O_2\ (\text{वायु}) \rightarrow 2(C_6H_5)_2SnO$$

2. ऐथिल ब्रोमाइड $(C_6H_5)_2Sn$ के साथ क्रिया करके एक योगशील यौगिक बनाता हैं । इस अभिक्रिया में Sn(II) का Sn(IV) में परिवर्तन हो जाता हैं ।

$$(C_6H_5)_2Sn + (C_2H_5)Br \rightarrow (C_6H_5)_2(C_2H_5)SnBr$$

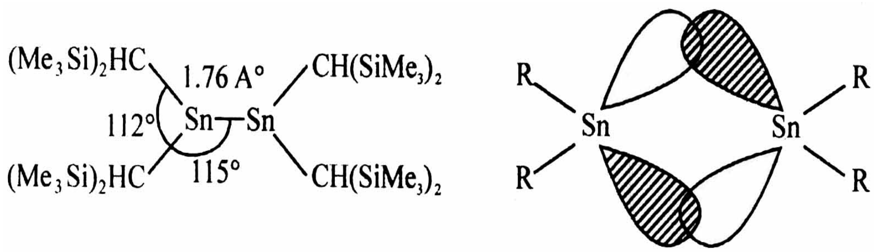
11.3.4 संरचना (Structure)

गैसीय अवस्था में $(C_5H_5)Sn$ की संरचना कोणीय सेण्डविच (sandwich) अणु के समान होती हैं । (चित्र व 11.1)



चित्र 11.1: $(C_5H_5)Sn$ की कोणीय तथा सेण्डविच संरचना

$Sn\left[CH\left(SiMe_3\right)_2\right]_2$ की क्रिस्टलीय संरचना इसकी द्विलक प्रकृति को दर्शाती हैं । प्रत्येक अणु के टिन के परमाणु का एकल युग्म दूसरे अणु परमाणु कक्षक संयुक्त एक झुका हुआ बंध (Bent Bond) बनाता हैं तथा प्रत्येक टिन परमाणु sp^2, संकरित होता हैं ।



चित्र 11.2 : क्रिस्टलीय संरचना

11.3.5 टिन (IV) के ऐल्किल व ऐरिल व्युत्पन्न (Alkyls and Aryls of Tin (IV)):

टिन (IV) अधिक संख्या में कार्बधात्विक यौगिक बनाता हैं, जैसे R_4Sn, R_3SnX, R_2SnX_2, और $RSnX_3$ । ये सहसंयोजक यौगिक होते हैं और कार्बनिक विलायकों में विलयशील होते हैं ।

11.3.6 बनाने की विधियां :

1. ये सामान्यत: ग्रीन्यार अभिकर्मक और टिन टेट्राक्लोराइड की अभिक्रिया द्वारा बनाये जाते हैं ।

$$SnCl_4 + 4LiCH_3 \rightarrow Sn(CH_3)_4 + 4LiCl$$
$$SnCl_4 + 4CH_3MgCl \rightarrow Sn(CH_3)_4 + 4MgCl_2$$

2. सोडियम तथा सोडियम टिन मिश्र धातुओं की क्रिया से-

$$SnCl_4 + 4Na + 4CH_3Cl \rightarrow Sn(CH_3)_4 + 4NaCl_2$$
$$4Na - Sn + 4CH_3Br \rightarrow Sn(CH_3)_4 + 4NaBr + 3Sn$$

3. कार्ब-मर्करी व कार्ब-जिंक यौगिकों की क्रिया से-

$$SnCl_2 + R_2Hg \rightarrow R_2SnCl_2 + Hg$$
$$SnCl_4 + 2R_2Zn \rightarrow R_4Sn + 2ZnCl_2$$
$$SnCl_2 + (CH_3)_2Hg \rightarrow (CH_3)_2SnCl_2 + Hg$$
$$SnCl_4 + 2(C_2H_5)_2Zn \rightarrow (C_6H_5)_2Sn + 2ZnCl_2$$

4. डाइऐजोमेथेन की टिन (IV) क्लोराइड की क्रिया से -

$$4CH_2N_2 + SnCl_4 \rightarrow Sn(ClCH_2)_4 + 4N_2$$

5. ऐल्किल हैलाइड और टिन की क्रिया से-

$$6CH3Cl + 3Sn \xrightarrow{175^0 C} CH_3SnCl_3 + (CH_3)_2SnCl + (CH_3)_2SnCl$$

6. ट्राइऐल्किल एल्यूमिनियम की टिन (IV) क्लोराइड की क्रिया से

$$4(CH_3)_3Al + 3SnCl_4 \rightarrow 3Sn(CH_3)_4 + 4AlCl_3$$

7. R_4Sn तथा SnX_4 के मध्य विनिमय अभिक्रिया द्वारा -

अभिकर्मकों का यथोचित अनुपात एवं अभिक्रिया प्रतिबन्धों पर सतर्कता पूर्ण नियंत्रण के द्वारा टेट्राऐल्किल टिन (या टेट्राऐरिल टिन) और स्टैनिक क्लोराइड से मोनो, डाइ व ट्राइऐल्किलों का बनाना सम्भव हो जाता हैं ।

$$R_2Sn \xrightarrow[20^0 C]{SnCl_4} R_3SnCl \xrightarrow[180^0]{SnCl_4} R_2SnCl_2 \xrightarrow{SnCl_4} RSnCl_3$$

11.3.7 गुण (Properties)

1. टेट्राऐल्किल टिन रंगहीन द्रव होते हैं ।
2. इन यौगिकों के बंध की सहसंयोजक प्रकृति होती हैं, ये जल में अविलेय परन्तु कार्बनिक विलायकों में विलेय होते हैं।
3. ये वायु मन्द अम्ल व क्षारों में स्थाई होते हैं ।
4. ये उच्च धनविद्युती धातुओं के हैलाइडों से अभिक्रिया करके दूसरे कार्बधात्विक यौगिक बनाते हैं ।

$$(C_2H_5)_4Sn + InCl_3 \rightarrow (C_2H_5)_3SnCl + C_2H_5InCl_2$$

5. हैलोजन या हाइड्रोजन हैलाइड की अभिक्रिया से ऐल्किल समूह हैलोजन परमाणु के द्वारा प्रतिस्थापित हो जाता हैं।

$$(C_2H_5)_4Sn + Br_2 \rightarrow (C_2H_5)_3SnBr + C_2H_5Br$$
$$(C_2H_5)_4Sn + HCl \rightarrow (C_2H_5)_3SnCl + C_2H_6$$

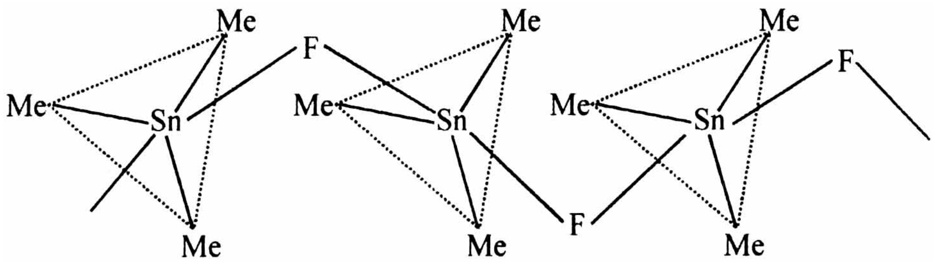
6. उपयुक्त अभिकर्मक से अभिक्रिया करने पर इनके हैलोजन परमाणु का कार्बनिक समूह से प्रतिस्थापन हो जाता हैं ।

$$R_3SnCl + NaMn(CO)_5 \rightarrow R_3SnMn(CO)_5 + NaCl$$

11.3.8 संरचना (structure)

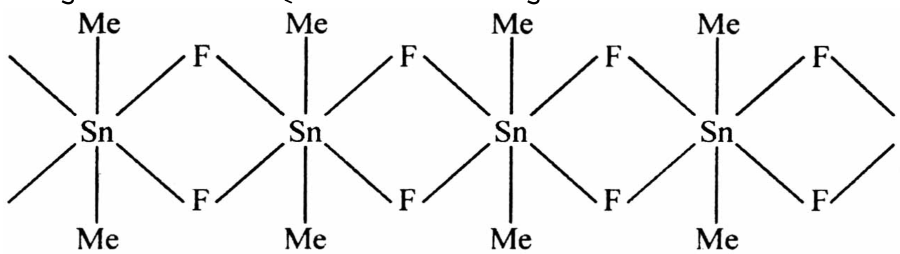
टेट्राऐल्किल तथा टेट्राऐरिल टिन सरल चतुष्फलकीय यौगिक होते हैं, लेकिन कार्ब-टिनहैलाइड विषेशतः फ्लुओराइड, बहुलक यौगिक हैं जिनमें अन्तराअणिवक बंधन के कारण टिन पांच या छः युग्म युक्त होता हैं ।

उदाहरणार्थ: $(CH_3)_3$, SnF चित्र 11.3 में $(CH_3)_3$,Sn^- समूह फ्लोरीन परमाणु से संलग्न होकर बहुलकी श्रृंखला बनाते हैं, जिनमें टिन पांच बंध युक्त होता हैं ।



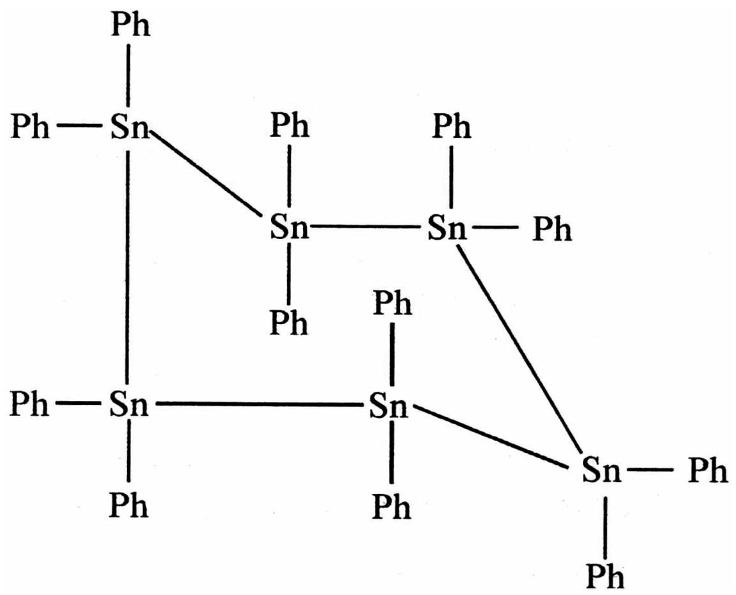
चित्र 11.3 : $(CH_3)_3$, SnF की संरचना

$(CH_3)_3$, SnF , (डाइमेथिल टिन डाइफ्लुओराइड) (चित्र 11.4) के क्रिस्टल में टिन अष्ठफलकीय (octahedral) होता हैं तथा $(SnF_2)_n$ समतल में स्थित टिन के ऊपर तथा नीचे मेथिल समूह विपक्षी विन्यास में होते हैं । $(SnF_2)_n$ समतल स्वयं टिन-परमाणु एवं सेतु बंधन फ्लुओरीन के अनन्त द्विविमि जाल का बना हुआ हैं ।



चित्र 11.4 $(CH_3)_3$, SnF_2 की संरचना

$(Ph_2Sn)_6$ चित्र 11.5 प्रकार के यौगिकों की चक्रीय संरचना होती हैं, जिसमें Sn_6 एक कुर्सी संरूपण (chair conformation) में होता हैं । जिसमें Sn-Sn बंध दूरी धात्विक टिन की जितनी होती हैं ।



चित्र 11.5 $(Ph_2SN)_6$ की संरचना

11.3.9 उपयोग (Uses) :

इन यौगिकों का बहु त विस्तृत औधोगिक महत्व हैं । इनके कुछ प्रमुख उपयोग निम्नलिखित है-

1. टेट्राऐल्किल टिन उत्प्रेरक के रूप में ऑलिफीन के बहु लीकरण के काम में लिए जाते हैं ।
2. ट्राइऐल्किल टिन का उपयोग अस्पताल की वस्तुओं जैसे कम्बल, तकिया, इत्यादि में स्थाई रोगाणुरोधक (Antiseptic) प्रभाव प्रदान करने में किया जाता हैं । इस कार्य के लिए बिस ट्राइब्यूटिलटिन ऑक्साइड $[(C_4H_9)_3Sn]_2O$ का उपयोग करते हैं । यह वस्त्र रेशों को रंग. करने के काम में लिया जाता हैं और उनको कई बार धोने के पश्चात भी यह उनसे संलग्न रहता हैं ।
3. टिन के कार्बधात्विक यौगिकों का उपयोग बीजों को सुरक्षित रखने में किया जाता है ।
4. डाइऐल्किल टिन डाइहैलाइड का उपयोग बहु लीकरण उत्प्रेरक, परिरक्षक (Preservatives) व स्थायीकारी (stabilizers) के रूप में किया जाता है ।
5. पॉलीवाइनिल क्लोराइड (PVC) प्लास्टिक (Plastics) में एक स्थायीकारी (stabilizer) के रूप में उपयोग में लाया जाता है ।
6. सामान्य ताप पर इनका उपयोग सिलिकोन्स के वल्कनीकरण (vulcanization) को सुरक्षित रखने में किया जाता है।
7. बिस (ट्राइब्यूटिल टिन) ऑक्साइड का उपयोग कागज की मिलों में किया जाता है।

8. समुद्री जल को दुर्गंध मुता करने तथा लकड़ी के परिरक्षण में भी इनका उपयोग होता है ।

9. फास्फोरिक अम्ल के एस्टरों के निर्माण में टेट्रा ऐल्किल टिन का प्रयोग उत्प्रेरक के रूप में किया जाता है ।

10. डाइवाइनिल टिन ऑक्साइड को एक कीटाणुनाशक औषधि के रूप में प्रयुक्त किया जाता है ।

11.4 टाइटेनियम के ऐल्किल व ऐरिल व्युत्पन्न(Alkyl or Aryl Derivatives of Titanium)

टाइटेनियम के कार्बधात्विक यौगिकों का अध्ययन सन् 1952 से प्रारम्भ हुआ । सामान्य अवस्था में टाइटेनियम के द्विअंगी ऐल्किल या ऐरिल यौगिक बनाना अत्यन्त कठिन होता है क्योंकि कमरे के ताप पर ये विखंडित हो जाते हैं । कम ताप पर विलेय अवस्था में इन यौगिकों को बनाया जाता है ।

टाइटेनियम का सर्वाधिक महत्वपूर्ण कार्बधात्विक यौगिक जिगलर-नाटा उत्प्रेरक है जो $Al(C_2H_5)_3+TiCl_4$ का मिश्रण होता है । इसके अतिरिक्त कुछ टाइटेनियम यौगिक नाइट्रोजन के स्थिरीकरण (Nitrogen Fixation) में भी उपयोगी साबित हुए है ।

11.4.1 बनाने की विधियाँ :

1. ग्रीन्यार अभिकर्मक, कार्बऐल्यूमिनियम तथा कार्बलिथियम अभिकर्मकों की टाइटेनियम हैलाइड से अभिक्रिया में हैलोजन को कार्बनिक समूह से प्रतिस्थापित करके बनाया जा सकता है ।

$$2TiCl_4 + 2AlCl_2Me \rightarrow 2TiCl_3Me.2AlCl_3$$
$$TiCl_2(C_5H_5)_2 + 2MeLi \rightarrow TiMe_2(C_5H_5)_2$$
$$TiCl_4 + 4MeLi \rightarrow TiMe + 4LiCl$$

2. टाइटेनियम के द्विचक्रीय पेन्टाडाइनिल यौगिकों को निम्न प्रकार से बनाया जा सकता है ।

$$2TiCl_4 + 2M(C_5H_5) \xrightarrow[25^0C]{THF} (C_5H_5)_2TiCl_2 + 2MCl$$

(M=Na,Li,Tl)

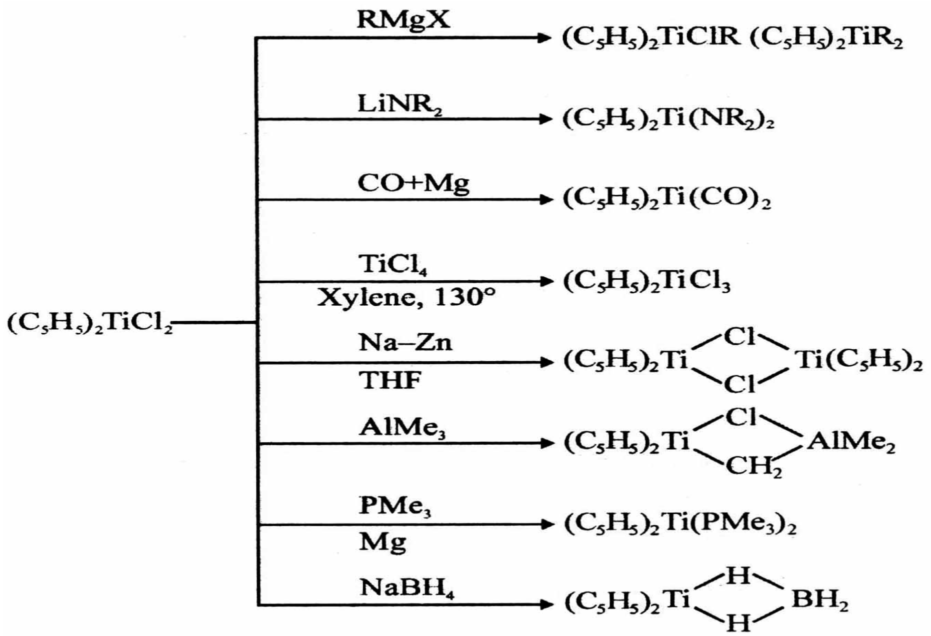
$$TiCl_4 + (C_5H_5)_2 \xrightarrow[130^0C]{Xylene} 2(C_5H_5)_2TiCl_3$$
$$2TiCl_3 + 2(C_5H_5)_2 \rightarrow 2(C_5H_5)_2TiCl_2 + MgCl_2$$

3. टाइटेनियम आइसोप्रोपॉक्साइड तथा फेनिल लीथियम की अभिक्रिया से-

$$Ti(O\Pr i)_4 + C_6H_5Li \rightarrow \underset{\text{फेनिल टाइटेनियम आइसोप्रोपॉक्साइड}}{C_6H_5Ti(O\Pr i)_3}$$

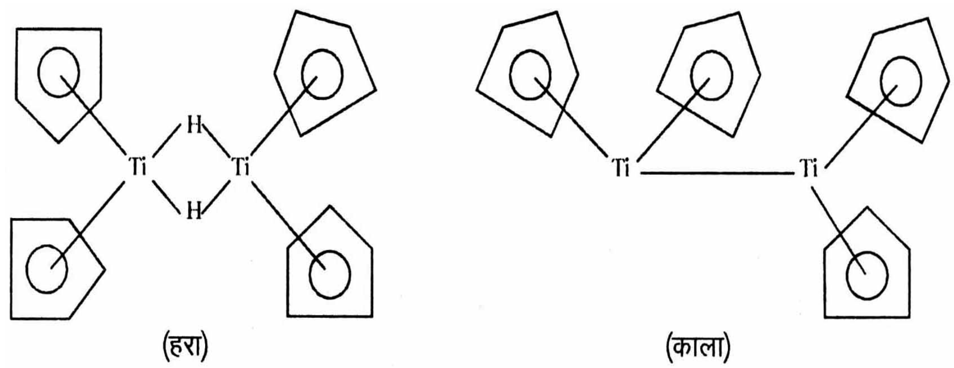
11.4.2 गुण (Properties):

1. टाइटेनियम के ऐल्किल व ऐरिल यौगिक सामान्य ताप पर अस्थाई होते हैं तथा तीव्रता से विघटित हो जाते हैं ।
2. टाइटेनियम के साइक्लो पेन्टाडाइनिल व्युत्पन्न ऐल्किल या ऐरिल व्युत्पन्न की तुलना में अधिक स्थायी होते है । इसलिए इन यौगिकी का विस्तृत अध्ययन हुआहैं । ($(C_5H_5)_2TiCl_2$, $(C_5H_5)\ TiCl_3$, और $(C_5H_5)_2$ Ti प्रकार के यौगिक ज्ञात हैं ।
3. $(C_5H_5)_2TiCl_2$ एक लाल क्रिस्टलीय ठोस है जो अनेक टाइटेनियम यौगिकों के संश्लेषण में प्रारम्भिक यौगिक के रूप में प्रयुक्त होता हैं । इसकी कुछ अभिक्रियाऐं निम्नलिखित हैं-



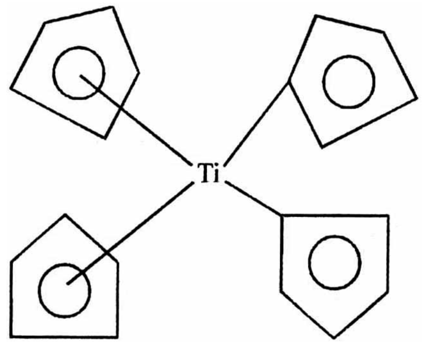
11.4.3 संरचना (Structure) :

टाइटेनियम के विभिन्न यौगिकों की संरचना निम्न प्रकार होती हैं $(C_5H_5)_2$ Ti (चित्र 11.6) दो प्रकार के द्विलक रूपों में पाया जाता हैं ।



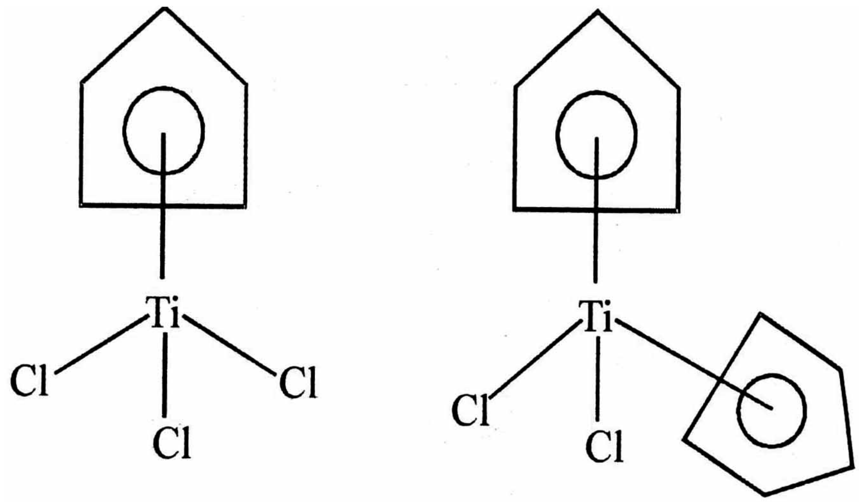
चित्र 11.6

चित्र 11.7 $(C_5H_5)_2$ Ti में टाइटेनियम दो पेन्टाहैप्टो और दो मोनोहैप्टा वलयों से जुड़ा रहता हैं ।



चित्र 11.7

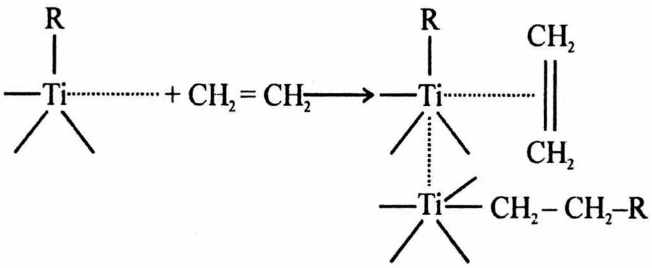
चित्र 11.8 $(C_5H_5)_2TiCl_2$ और $C_5H_5TiCl_3$ चतुष्फलकीय आकृति के होते हैं ।



चित्र 11.8

11.4.4 उपयोग (Uses) :

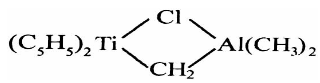
1. $TiCl_4$ व Et_3Al का हाइड्रोकार्बन विलायकों में बना विलयन सामान्य ताप व दाब पर ऐथिलीनों के बहुलीकरण में उत्प्रेरक का कार्य करता हैं । यह उत्प्रेरक जिंग्लर-नाटा उत्प्रेरक नाम से जाना जाता हैं । इसका उपयोग अन्य ऐल्कीनों के उत्पेरण में भी होता हैं तथा त्रिविम विशिष्ट उत्पाद (Stereospecific Products) प्राप्त होते हैं ।

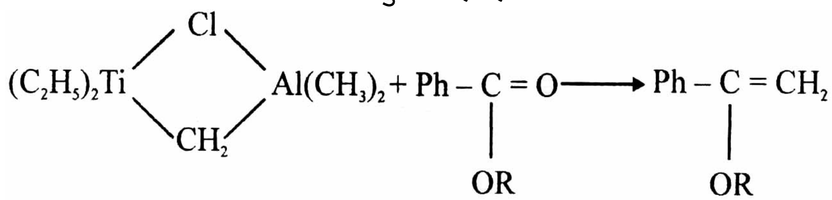


इस उत्प्रेरक में बना ऐल्किल टाइटेनियम यौगिक ऐल्किनों के साथ π -संकुल बनाता है, जो σ -संकुल में बदल जाता हैं और पुन: एक अन्य ऐल्किन से जुड़ जाता हैं । इस प्रकार इन पदों की पुनरावृत्ति में ऐल्कीनों का बहुलीकरण हो जाता है ।

2. टाइटेनियम के कुछ यौगिक वायुमण्डल में नाइट्रोजन स्थिरीकरण में काम आते है । जब $(C_5H_5)_2$ व C_6H_6Li के ईथर में बने विलयनों की नाइट्रोजन से क्रिया कराने पर उनका जल अपघटन हो जाता है तथा अमोनिया या ऐल्कीन बनती है ।

$$Ti-Ph \xrightarrow{N_2} \underset{\substack{| \\ Ph}}{Ti} - N \equiv N \longrightarrow TiN = N - Ph \xrightarrow[\text{(ii) Hydrolysis}]{\text{(i) Reduction with LiPh}} PhNH_2 + NH_3$$

3.  संकुल को टैबे अभिकर्मक (Tebbe Reagent) कहते हैं ।यह विटिग अभिकर्मक (wittig Reagent) का विकल्प हैं । टैबे अभिकर्मक $(CH_3)_2AlCl$ निष्कासन के बाद $(C_5H_5)_2Ti{=}CH_2$ देता है । जो मेथिलीन समूह के स्थानान्तरण में काम आता है । यह अभिकर्मक ऐस्टरों को विनाइल ईथर में परिवर्तित करने के काम आता हैं । जिसके लिए विटिग अभिकर्मक उपयुक्त नहीं हैं ।

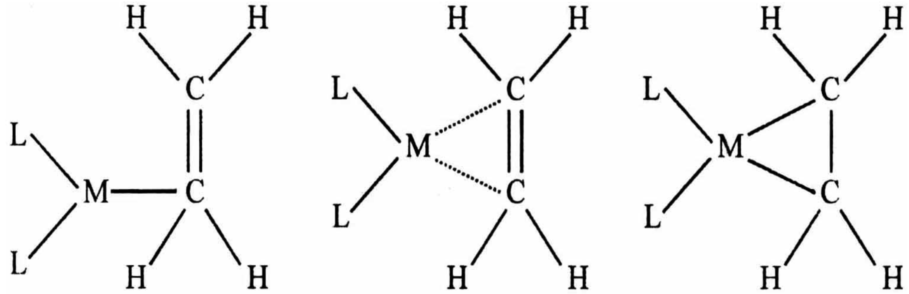


11.5 धातु-ऐथिलिनिक संकुल (Metal - Ethylenic Complexes) :

संक्रमण धातुऐं असंतृप्त कार्बनिक अणुओं (जैसे ऐल्कीनों) से संयुक्त होकर π बंधित कार्बधात्विक संकुल बनाती है । इन संकुलो में ऐथीन अणु के C = C द्विबंध के दो π -इलेक्ट्रॉन धातु परमाणु को प्रदान किये जाते है । इन संकुलों में बंधन धातु कार्बोनिलों के समान होता है, वास्तव में ये धातु कार्बोनिल में से कार्बोनिल समूह के ऐल्कीनों द्वारा प्रतिस्थापन से ही बनाये जाते है । सामान्यत: कम ऑक्सीकरण अवस्था में धातु अधिक स्थायी एल्कीन संकुल बनाती है तथा सिडविक के प्रभावी परमाणु संख्या (ENA) नियम का पालन करती है ।

पहला धातु ऐथिलीन संकुल जाइस लवण (Ziese's salt) $K[PtCl_3(C_2H_4)]$ सन् 1830 में बनाया गया था ।

संक्रमण धातु, संकुलों में धातु व ऐल्कीन के मध्य निम्न प्रकार का बंधन होता है ।



11.5.1 बनाने की विधियाँ

1. धातु यौगिकों की ऐल्कीन से अभिक्रिया-

   $Mn(CO)_3X + CH_2 = CH_2 \rightarrow [M(CO)_3(CH_2 = CH_2)]^+ + X^-$

2. अपचायक ऐल्कीनीकरण- इन यौगिकों में धातु का अपचयन एक ऋणात्मक लिगेंड (X^-) को एक उदासीन लिगेंड (C_2H_4) द्वारा प्रतिस्थापित करने से होता है ।

   $Rh^{III}Cl_3 + 2C_2H_4 \rightarrow [Rh^ICl(n^2 - C_2H_4)_2] + 2Cl^-$

3. ऐल्किल संकुलों में से हाइड्राइड आयन के निकलने से-

   $L_5Fe - CH_2CH_3 + Ph_3C^+BF_4^- \rightarrow L_5Fe[n^2 - C_2H_4] + Ph_3CH + BF_4^-$

11.5.2 गुण (Properties) :

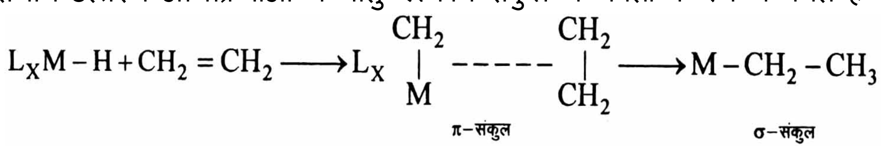
1. उपसहसंयोजक बंधन (π व दोनों प्रकार के दान से बने) के कारण धातु ऐल्कीन संकुलों में पाये जाने वाले द्विबंध दुर्बल होते हैं ।
2. धातु आयनों के लिए ऐल्कीन अणु बहुत ही अच्छे इलेक्ट्रॉनदाता लिगैण्ड हैं ।
3. धातु ऐल्कीन संकुलों का स्थायित्व ऐल्कीन पर प्रतिस्थापित समूहों की संख्या में वृद्धि के साथ घटता हैं ।

   $CH_2 = CH_2 > PhCH = CH_2 > Ph_2C = CH_2 > Ph_2C = CH_2$

4. धातु आयन के लिए ऐथिलीन एक मध्यम दाता लिगैण्ड है तथा साइनाइड, तृतीयक फास्फाइन तथा उच्च सान्द्रता में हैलाइड एनाइनों के द्वारा प्रतिस्थापित हो जाती है ।

11.5.3 महत्वपूर्ण अभिक्रियाएं (Important Reactions) :

1. समांग उत्प्रेरण अभिक्रियाऐं जिनमें धातु ऐल्कीन मध्यवर्ती के रूप में बनते हैं । बहुत सी समांग उत्प्रेरण अभिक्रियाओं में धातु ऐल्कीन संकुल मध्यवर्ती के रूप में बनते हैं ।



2. हाइड्रोजनीकरण

$$RCH = CH_2 + H_2 \xrightarrow[25^0 C, 1atm]{PhCl(PPh_3)_3} R - CH_2 - CH_3$$

ऐल्कीन ऐल्केन

3. हाइड्रोफॉर्मिलीकरण -

$$R - CH = CH_2 + CO + H_2 \xrightarrow[150^0 C, 100 atm]{Co_2(CI)_8} R - CH_2 - CH_2CHO$$

ऐल्कीन ऐल्डिहाइड

4. कार्बोक्सलीकरण

$$R - CH = CH_2 + CO + ROH \xrightarrow[25^0 C, 200 atm]{Ni(CO)_4} R - CH_2 - CH_2COOR$$

5. ऐल्कीनों का समावयवीकरण :

$$CH_3CH_2CH = CH_2 \xrightarrow[HCl]{[RhCl_2(CO)_2]} CH_3 - CH = CH - CH_3$$

2 - ब्यूटीन

6. ऐल्कीनों का विनिमय -

$$\left\{\begin{matrix} CH_3CH = CH_2 \\ CH_3CH = CH_2 \end{matrix}\right\} \xrightarrow[Al_2O_3]{Mo(CO)_6} \begin{matrix} CH_2CH \\ \| \\ CH_2CH \end{matrix} + \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix}$$

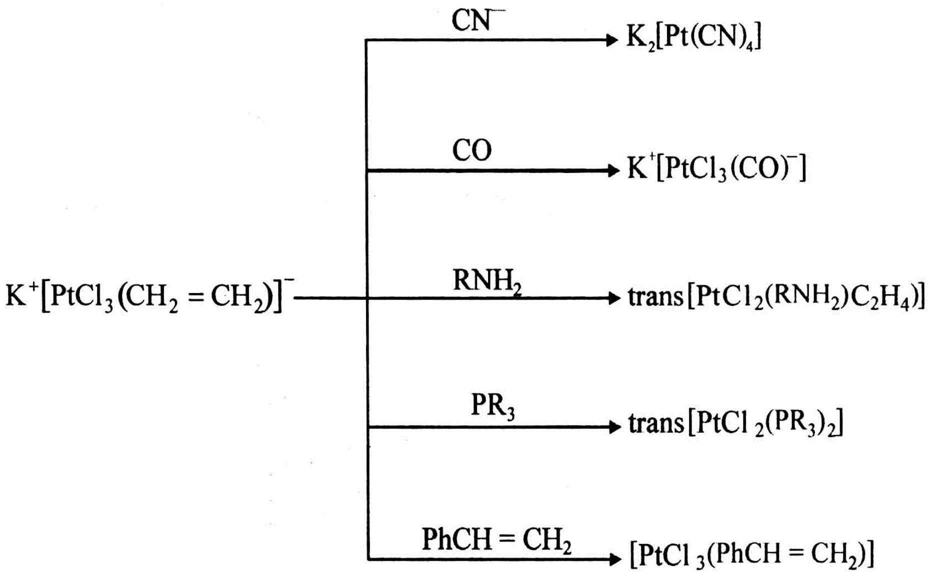
7. ऐल्कीनों का हाइड्रोसिलाइलीकरण '

$$CH_2 = CH_2 + R_2SiH \xrightarrow[0^0 C, 1atm]{Co_2(CO)_8} R_3SiCH_2CH_3$$

11.5.4 धातुऐल्कीन संकुलो की नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाऐं-

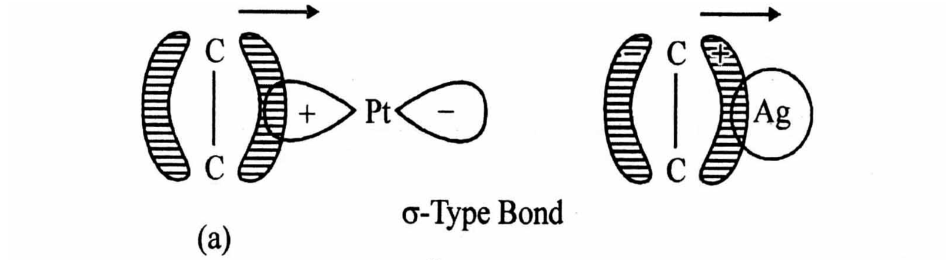
ये दो प्रकार से होती हैं

1. नाभिक स्नेही द्वारा ऐल्कीन का प्रतिस्थापन ।
2. नाभिक स्नेही द्वारा ऐल्कीन के अतिरिक्त अन्य लिगैण्ड का प्रतिस्थापन ।

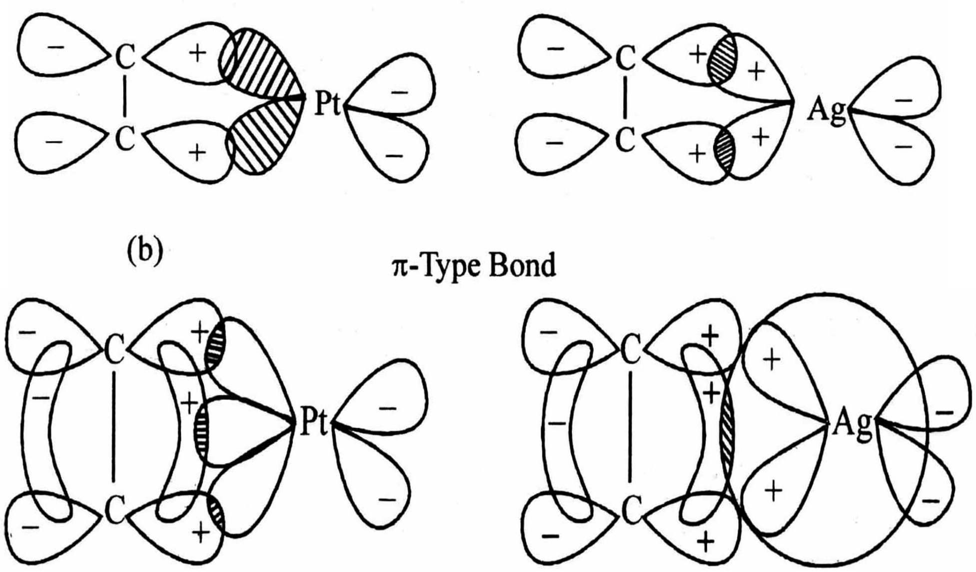


11.5.6 संरचना एवं बंधन (Structure and Bonding) :

सर्वप्रथम 1951 में देवार (Dewar) ने धातु ऐल्कीन संकुलों में बंधन व उनकी संरचना को समझाया जिसका 1953 में चैट (Chatt) और डनकैन्सन (Duncanson) ने समर्थन किया। धातु ऐथिलिनिक संकुलों की इस अणु कक्षक धारणा के अनुसार ऐथिलीन के बंधी अणु धातु के रिक्त कक्षकों से अतिव्यापन कर σ -प्रकार के बंध बनाते हैं तथा धातु से भरे हुए कक्षक ऐथिलीन के रिक्त विपरीत बंधी आण्विक कक्षकों से अतिव्यापन कर एक π -बंध बनाते



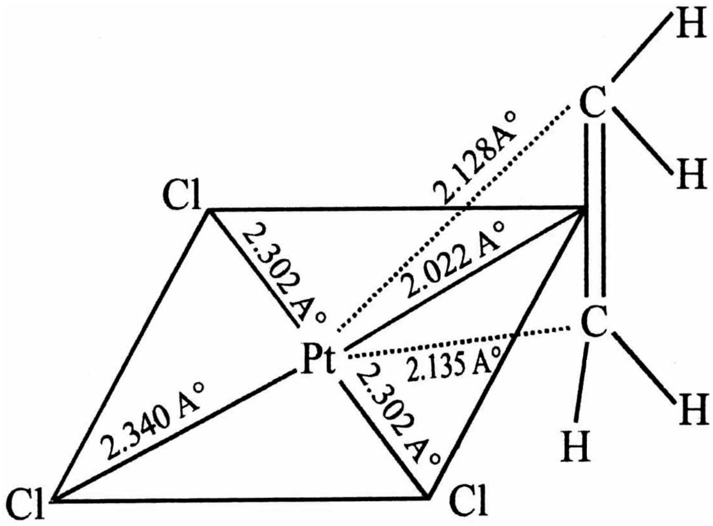
चित्र 11.7



(C) Synergic (Cooperativ σ and π) Bonding

चित्र 11.7The Bonding in $[PtCl_3(C_2H_4)]^-$ or $[Ag(C_2H_4)]$-]

$K^+[ptCl_3(C2H_4)]^-$ संकुल का अणु आणविक संरचना निम्न प्रकार हैं । (चित्र 11.8)



चित्र 11.8 Molecular Structure of $K^+[PtCl_3\ (C_2H_4)]^-$

11.6 सारांश (Summary)

1. मर्करी के ऐल्किल तथा ऐरिल व्युत्पन्न सहसंयोजक होने के साथ वाष्पशील द्रव होते हैं और अत्यधिक विषैले होते हैं ।
2. इन यौगिकों का उपयोग बीजों को उपचारित करने में तथा कीटनाशी एवं फंगसनाशी के रूप में किया जाता हैं । इनका उपयोग वर्ग I व II के साथ-साथ Al, Ga, Sn, Pb, Bi, Se, Te, Zn, Cd, के कार्बधात्विक यौगिक बनाने में किया जाता हैं ।
3. टिन दो ऑक्सीकरण अवस्थाओं Sn(II) तथा Sn(IV) में कार्बधात्विक यौगिक बनाते हैं । Sn(II) की अपेक्षा Sn(IV) के कार्बधात्विक यौगिक स्थाई होते हैं ।
4. कार्ब-टिन यौगिकों का उपयोग रोगाणुरोधक (Antiseptic) पी.वी.सी. (PVC), कृषि क्षेत्र (Agriculture) तथा पॉलीस्टर (Polyesters) बनाने में होता हैं ।
5. टाइटेनियम के कार्बधात्विक यौगिकों कें जिंग्लर-नाटा उत्प्रेरक महत्वपूर्ण हैं । इसका उपयोग ऐल्कीनों के उत्पेरण में किया जाता है ।
6. धातु ऐल्कीन संकुलों का उपयोग समांगी उत्प्रेरक के रूप में तथा कार्बनिक संश्लेशण में

किया जाता है ।

7. धातु आयनों के लिए ऐल्कीन अणु बहुत अच्छे इलेक्ट्रान्दाता लिगेंड है।

11.7 शब्दावली (Glossary) :

1. एकलक (Monomer) : ऐसा रासायनिक यौगिक जिसमें एक ही अणु हो।
2. द्विलक (Dimer) : ऐसे रासायनिक यौगिक जिसमें दो एकलक इकाइयाँ (अणु आपस में जुडी रहती हैं ।
3. बहुलीकरण : ऐसी क्रियाविधि जिसमें एक से अधिक एकलक अणु

	(Polymerisation)	आपस में मिलकर बहुलक अणु का निर्माण करते हैं।
4.	सैण्डविच अणु (Sandwich Molecule)	: ऐसा संकुल यौगिक जिसमें संक्रमण तत्व का एक परमाणु, दो समानान्तर ऐरोमैटिक वलय (बेन्जीन) के मध्य उपस्थित हो ।
5.	सेतुबंधन (Bridging)	: दो धातु आयनों को सेतु बंध करने वाले लिगेण्ड को सेतु बंधन कहते हैं ।
6.	अष्टफलकीय संरचना (Octahedral Structure)	: जिसमें केन्द्रीय परमाणु छःलिगेन्डों से घिरा रहता हैं।
7.	समन्वय संख्या (Coordination Number)	: संकुल यौगिकों में एक धातु आयन से उपसहसंयोजक बंध द्वारा जुडे लिगेन्डों की संख्या उस धातु की समन्वय संख्या कहलाती हैं।

11.8 संदर्भ ग्रंथ (Reference Books) :

1. Organometallic Chemistry : R.C. Mehrotra and A. Singh, New Age International
2. The Organometallic Chemistry of The Transition Metal : R.H. Crabtree, John Wiley
3. Metallo Organic Chemistry : A.J. Pearson, Wiley

11.9 अभ्यासार्थ प्रश्न (Exercise Questions)

1. मर्करी के कार्बधात्विक यौगिकों के चार उपयोग लिखिये ।
2. निम्न यौगिकों के संरचना सूत्र लिखिये-
   1. डाइऐल्किल मर्करी
   2. डाइमेथिल टिन डाइफ्लुओराइड
3. कार्ब-टाइटेनियम यौगिक बनाने की एक विधि लिखिये ।
4. धातु ऐथिलिनिक संकुलों में किस प्रकार का बंध पाया जाता है ।
5. धातु ऐथिलिनिक संकुल यौगिकों के तीन उपयोग लिखिये ।
6. निम्न कार्बधात्विक यौगिकों के आई.यू.पी.ए.सी. (IUPAC) नाम लिखिये ।
   1. $(CH_3)_2SnBr$
   2. $(CH_3)_3SnBr$
   3. $(C_6H_5)_2Hg$
   4. CH_3SnCl_3

इकाई- 12

कार्बधात्विक रसायन -III

(Organometallic Chemistry-III)

इकाई की रूप रेखा

12.0 उद्देश्य
12.1 प्रस्तावना
12.2 समांग हाइड्रोजनीकरण
12.3 धातु कार्बोनिल
12.4 एक नाभिकीय कार्बोनिल यौगिक - निकल टेट्राकार्बोनिल
12.5 एक नाभिकीय कार्बोनिल यौगिक - आयरन पेन्टाकार्बोनिल
12.6 एक नाभिकीय कार्बोनिल यौगिक - क्रोमियम हैक्साकार्बोनिल
12.7 सारांश
12.8 शब्दावली
12.9 संदर्भ ग्रंथ
12.10 अभ्यासार्थ प्रश्न

12.0 उद्देश्य (Objectives)

इस इकाई के अध्ययन के पश्चात आप समझ सकेंगे कि-

- कार्बधात्विक रसायन में समांग हाइड्रोजनीकरण क्या होता हैं तथा इसकी क्रियाविधि क्या है ।
- समांग हाइड्रोजनीकरण में किस प्रकार के उत्प्रेरक काम में लिये जाते है ।
- एक नाभिकीय धातु कार्बोनिल क्या होते है?
- इनके गुण, संरचना तथा बंधन की प्रकृति कैसी होती है? धातु कार्बोनिल क्या तथा कितने प्रकार के होते है?
- धातु कार्बोनिल कितने प्रकार की रासायनिक अभिक्रियाऐं दर्शाते है?

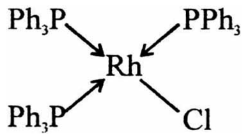
12.1 प्रस्तावना (Introduction)

आप जानते है कि समांग हाइड्रोजनीकरण में C=C बंध का वरणात्मक अपचयन होता है । ऐल्कीनों के समांग हाइड्रोजनीकरण का विस्तार असममित संश्लेषण तथा बहुलीकरण उत्प्रेरक की उपस्थिति में किया जाता है ।

धातु कार्बोनिल का उपयोग धात्विक चूर्ण तथा दर्पण बनाने में होता हैं । $Fe(CO)_5$ आयरन पेन्टाकार्बोनिल को अपस्फीटरोधी (Antiknocking) के रूप में काम में लिया जाता है । अनेक अभिक्रियाओं में इनका समांग उत्प्रेरक के रूप में उपयोग होता है ।

12.2 समांग हाइड्रोजनीकरण (Homogenous Hydrogenation) :

समांग हाइड्रोजनीकरण के लिए सबसे ज्यादा उपयुक्त उत्प्रेरक विल्किन्सन उत्प्रेरक (Wilkinson's Catalyst) हैं । यह एक संक्रमण धातु रोडियम (Rhodium) का संकुल हैं । इसका नाम ट्रिस ट्राईफेनिल फास्फीन) रोडियम (I) क्लोराइड हैं । इसकी संरचना निम्न है-



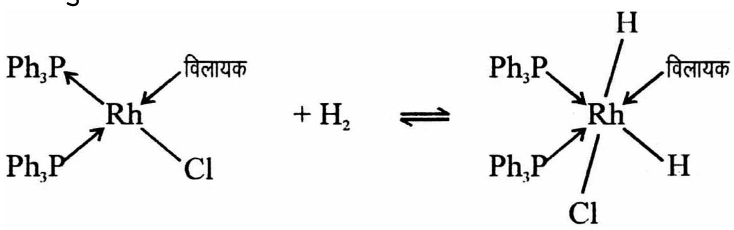
विल्किन्सन उत्प्रेरक

(यहाँ Ph_3P ट्राइफेनिल फास्फीन हैं ।)

पहले उत्प्रेरक को विलायक में घोल लिया जाता हैं । फिर ऐल्कीन व हाइड्रोजन गैस के मिश्रण को इसमें से प्रवाहित किया जाता है। तब ऐल्केन बनती हैं । उत्प्रेरक बचा रहता हैं । अभिक्रिया निम्न प्रकार से होती है-

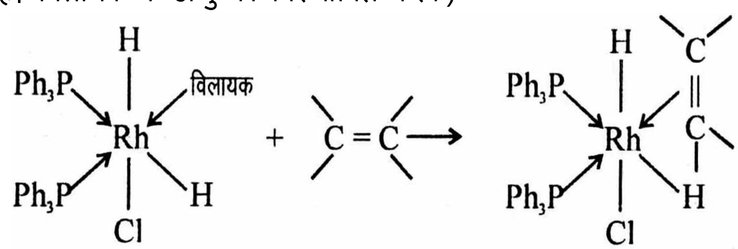
यह एक उत्क्रमणीय अभिक्रिया है, जो विलायक तथा Ph_3P के अणुओं की अदला बदली से होती है ।

हाइड्रोजन संकुल



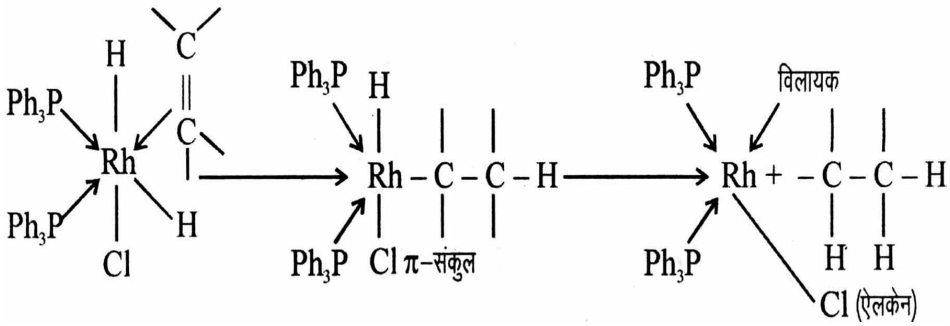
हाइड्रोजन संकुल

इस पद में हाइड्रोजन अणु का H-H बंध टूट कर दो हाइड्रोजन परमाणु बनते है । जो रोडियम परमाणु से अलग-अलग जुड़ जाते है और रोडियम (I) आक्सीकृत होकर रोडियम (III) में बदल जाता है । अगले पद में डाइहाइड्रो संकुल से ऐल्कीन अणु क्रिया करके एक π -संकुल बना लेता हैं। विलायक के अणु को विस्थापित करके)



π–संकुल

π -संकुल में दोनों अभिकर्मक (ऐल्कीन व हाइड्रोजन) रोडियम से जुडे हैं । अब एक-एक करके दोनो हाइड्रोजन परमाणु ऐल्कीन पर स्थानान्तरित हो जाते है । यह क्रिया दो अलग-अलग चरणों में होती हैं । पहले द्विबंध का एक कार्बन रोडियम से व दूसरा कार्बन एक हाइड्रोजन से σ बंधो द्वारा जुड़ता है ।



दूसरे चरण में दूसरा हाइड्रोजन परमाणु जो अभी भी रोडियम धातु से जुड़ा है, स्थानान्तरित होकर ऐल्कीन के कार्बन से जाकर जुड़ जाता हैं और ऐलकेन बन जाते है । उत्प्रेरक पूर्ववत् बचा रहता है ।

हाइड्रोजनीकरण की क्रिया में समांग उत्प्रेरक का कार्य करने वाले अन्य संक्रमण धातुओं के संकुल आयन

$[RhH(CO)PPh_3)_2]$,$[IrCl(Co)PPh_3)_2]$,$[RuHCl(PPh_3)_3]$,$RuH(Cl)(CO)(PPh_3)]$ और $[PtH(SnCl_3)PPh_3)_2]$ है ।

ऐल्कीनों के समांग हाइड्रोजनीकरण का विस्तार असममित संश्लेषण (Asymmetric Synthesis) तथा बहुलीकरण उत्प्रेरकों (Polymer Supported Catalysis) में किया जाता है ।

12.3 धातु कार्बोनिल (Metal Cabonyls) :

कार्बन मोनोक्साइड (CO) का एक महत्वपूर्ण गुण इसकी संक्रमण धातुओं के प्रति दाता लिगेंड (Ligand) के रूप में अभिक्रिया करने की क्षमता हैं । जिससे द्विअंगी (Binary) यौगिक बनते हैं । जो कार्बोनिल कहलाते हैं ।

समस्त कार्बोनिल में कार्बन परमाणु के द्वारा CO समूह धातु से बंधे होते हैं । कार्बोनिल इसलिए अद्वितीय हैं । क्योंकि इसमें धातु के परमाणु शून्य ऑक्सीकरण अवस्था में होते हैं।

12.3.1 धातुकार्बोनिलों का वर्गीकरण (Classification of Metal Cabonyls) :

धातुओं में परमाणुओं की संख्या के आधार पर कार्बोनिल का वर्गीकरण किया जाता है ।

1. **एक नाभिकीय धातु कार्बोनिल (Mono Nuclear metal Carbonyls) :** इन यौगिकों में प्रत्येक अणु में एक धातु परमाणु होता है । इन्हें $M(CO)x$ सूत्र से प्रदर्शित किया जा सकता हैं । इन यौगिकों की संरचना चतुष्फलकीय $[Ni\ (CO)_4]$ त्रिकोणीय द्विपिरामिडीय $[Fe(CO)_3]$ अष्ठफलकीय $[Cr(CO)_6]$ हो सकती है ।

इनमें क्रमशः sp^3,dsp^3,d^2sp^3 संकरण होता है । लगभग सभी धातु कार्बोनिल प्रतिचुम्बकीय प्रकृति के होते है । इसमें $V(CO)_6$ एक अपवाद है ।

2. **द्विनाभिकीय धातु कार्बोनिल (Binuclear Metal Carbonyls)** : जिन धातु कार्बोनिलों में दो धातु परमाणु होते हैं । उन्हें द्विनाभिकीय धातु कार्बोनिल कहते है । सामान्यतः इनकी सेतु संरचना होती है ।

   उदाहरण -$Mn_2(CO)_{10}$ और $Fe_2(CO)_9$

3. **बहुनाभिकीय धातु कार्बोनिल (Polynuclear Metal Carbonyls) :** इन धातु कार्बोनिलों में तीन या अधिक धातु परमाणु होते हैं । इनकी संरचना रेखीय या चक्रीय (Cyclic) होती हैं ।$Os_3(CO)_{12}$ की चक्रीय संरचना होती हैं।

12.3.2 बनाने की विधियां

1. **धातुओं व कार्बन मोनोक्साइडो के सीधे संयोग द्वारा :**

$$Ni + 4CO \xrightarrow[Atmosheric\ Pressvre]{Room Temperature} Ni(CO)_4$$

$$FE + 5CO \xrightarrow[1000\,Atm]{200^0 C} Fe(CO)_5$$

$$W + 6CO \xrightarrow[Heat]{Pressvir} W(CO)_6$$

$$MO + 6CO \xrightarrow[Heat]{Pressvre} MO(CO)_6$$

$$2CO + 8CO \xrightarrow[Heat]{Pressvre} CO_2(CO)_8$$

2. **किसी उपयुक्त अपचायक के उपयोग से :** धातु लवणों का किसी अपचायक जैसे ईथर में ट्राईऐथिल एल्यूमिनियम, पिरीडिन में जिंक और मैग्नीशियम पाउडर, डाइग्लाइम में सोडियम, लिथियम ऐल्यूमिनियम हाइड्राइड, हाइड्रोजन के साथ ऐल्यूमिनियम या कीपर आदि से अपचयन कर धातु कार्बोनिल प्राप्त होते हैं ।

$$VCI_3 + 3Na + 6Co \xrightarrow[diglyme]{100^0 C150atm} V(CO)_6 + 3NaCI$$

$$CrCI_3 + 6CO + LiAIH_4 \xrightarrow[ether]{115^0 C,70atm} Cr(CO)_6 + LicI + AlCl_3$$

$$RuI_3 + 5CO + 3Ag \xrightarrow[Heat]{175^0 C,250atm} Ru(CO)_5 + 3AgI$$

3. **धातु आक्साइड पर CO की अभिक्रिया से :**

$$Re_2O_7 + 17CO \xrightarrow{250^0 C,200atm} Re_2(CO)_{10} + 7CO_2$$

$$OSO_4 + 10CO \xrightarrow{1000C,500atm} Os(CO)_6 + 4CO_2$$

4. **धातु के लवण पर दूसरी धातु के कार्बोनिल की अभिक्रिया :**

$$2MoCI_5 + 5Fe(CO)_5 \rightarrow 2Mo(CO)_6 + 5FeCI_2 + 13CO$$

$$2Mn(PhCO)_2 \xrightarrow[THE]{200^0 C,200atm} Mn_2(CO)_{10} + 4Ph_2CO$$

5. **ऊष्मीय या प्रकाश विघटन से :** साधारण कार्बोनिलों के ऊष्मीय या प्रकाश रासायनिक विघटन से बहुनाभिकीय धातु कार्बोनिल प्राप्त होते है ।

$$2Fe(CO)_5 \xrightarrow{UVLight} Fe2(CO)_9 + CO$$
$$2Fe_2(CO)_9 \rightarrow Fe_3(CO)_{12} + Fe(CO)_5 + CO$$

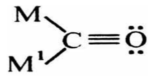
12.3.3 गुण (Properties) :'

1. सामान्यत: ये यौगिक जल में अविलेय तथा कार्बनिक विलायकों में विलेय होते हैं । वायु के सम्पर्क में आने पर इसका ऑक्सीकरण हो जाता है ।
2. लगभग सभी एक नाभिकीय कार्बोनिल रंगहीन होते है । $V(CO)_6$ अपवाद हैं । इसका रंग काला होता है ।
3. $Fe(CO)_5$, $RU(CO)_5$, $Os(CO)_5$ तथा $Ni(CO)_4$ द्रव होते हैं । जबकि अन्य धातु के कार्बोनिल ठोस होते है।
4. सभी धातु कार्बोनिल सहसंयोजक प्रकृति के होते है । अत: प्रतिचुम्बकीय होते हैं । केवल $V(CO)_6$ अनुचुम्बकीय प्रकृति का होता है । इसमें एक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन युग्म होता है ।
5. कार्बन मोनोक्साइड सामान्यत: दुर्बल लुईस बेस होता हैं । लेकिन कार्बोनिल यौगिकों में काफी प्रबल बंध होता हैं ।
6. लगभग सभी कार्बोनिल यौगिक प्रभावी परमाणु क्रमांक नियम (Effective Atomic Number Rule) अथवा 18 इलेक्ट्रॉन नियम का पालन करते हैं ।
7. अन्य दाता समूहों, जैसे पिरीडीन तथा ट्राइ ऐल्किल फॉस्फीन, PR3 के साथ अभिक्रिया करने पर कार्बोनिल में CO का प्रतिस्थापन हो जाता है ।
   $$Mo(CO)_6 + 3Py \rightarrow Mo(CO)_3(Py)_3 + 3CO$$
   $$Fe(CO)_5 + 2PR_3 \rightarrow Fe(CO)_3(PR_3)_2 + 2CO$$
   $$Ni(CO)_4 + 2Py \rightarrow Ni(CO)_2(py)_2 + 2CO$$
8. हैलोजन की अभिक्रिया से कुछ कार्बोनिल यौगिक कार्बोनिल हैलाइड बनाते हैं ।
   $$Fe(CO)_5 + I2 \rightarrow Fe(CO)_4 + CO$$
   $$Mn2(CO)_{10} + Br2 \rightarrow 2Mn(CO)_5Br$$
   $$2MO(CO)_6 + 2CI_2 \rightarrow [MO(CO)_4CI_2]_2 + 4CO$$
9. क्षारीय विलयनों में ये यौगिक कार्बोनिल हाइड्राइड बनाते हैं ।
   $$Fe(CO)_5 + 3OH^- \rightarrow HFe(CO)^-{}_4 + CO3^{2-} + H_2O$$
10. क्षारीय धातु, क्षारीय धातु अमलगम अथवा बोरी-हाइड्राइडों द्वारा कार्बोनिल यौगिकों के अपचयन से ऋणायन बनते हैं ।
   $$CO_2(CO)_8 \xrightarrow{Na/Hg} 2Na[Co(Co)_4]$$
   $$Mn_2(CO)_{10} \xrightarrow{Na/Hg} 2Na[Mn(Co)_5]$$
   $$2Cr(CO)_6 \xrightarrow{Na/Hg} Na_2[Cr_2(Cr_2(CO)_{10}] + 2CO$$

12.3.4 धातु कार्बोनिल में M-CO बंधन : कार्बन मोनोक्साइड की संरचना में कार्बन परमाणु के पास इलेक्ट्रॉन्स का एक एकल युग्म है । इसका धातु कार्बोनिल में धातु परमाणु से बंध बनाने में उपयोग किया जा सकता है।

कार्बन परमाणु से एक इलेक्ट्रॉन युग्म लेकर CO अणु धातु परमाणु से संयोग कर सकता है । यह निम्न प्रकार से संभव हो सकता है ।

$M{-}C{\equiv}O^{+}:$ (a) $\quad M - C \equiv \ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}$ (b)

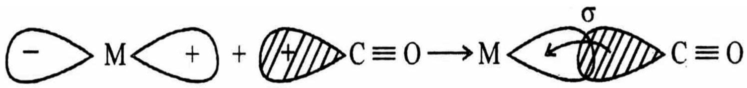


(c)

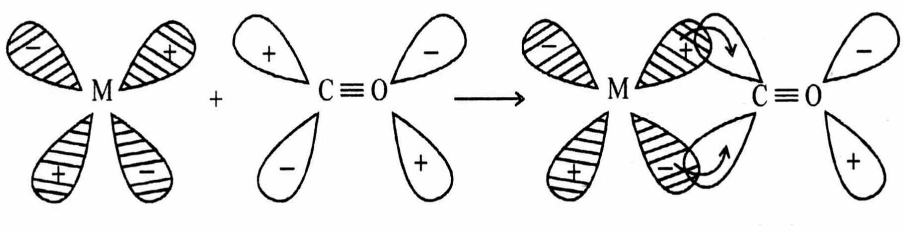
1. **M$\leftarrow$CO बंधन द्वारा (चित्र-a) :** इस प्रकार के बंधन में CO के कार्बन का एक इलेक्ट्रान युग्म धातु परमाणु के रिक्त संकरित कक्षक के साथ σ बंध बनाता है ।
2. **एक द्विबंध बनाकर M=CO बन्धन द्वारा (चित्र b)** : इस प्रकार बंधन में CO के कार्बन का एक इलेक्ट्रॉन धातु के संकरित कक्षक के साथ σ बंध बनाता है तथा कार्बन का दूसरा इलेक्ट्रॉन धातु के असंकरित कक्षक के साथ π-बंध बनाता है ।
3. **दो भिन्न धातु परमाणुओं से कार्बन परमाणु के बंधन द्वारा (चित्र c) :** दो धातु परमाणुओं से जुड़ा कार्बोनिल समूह सेतु (Bridge) कहलाता हैं और जब कार्बोनिल समूह केवल एक धातु परमाणु से जुड़ा होता है तब यह टर्मिनल कार्बोनिल समूह कहलाता है ।

धातु कार्बोनिल में पहले भरे हुए कार्बन σ-कक्षक से दाता (Dative) अतिव्यापन (M $\xleftarrow{\sigma} C \equiv O$) होता हैं ।

(चित्र 12.3.4 (a)) । इसके पश्चात धातु कक्षक के भरे हुए dπ का CO अणु के रिक्त विपरीत बंधी pπ' कक्षक से दाता अतिव्यापन होता हैं तथा फलस्वरूप dπ-pπ बंध (M$\xrightarrow{\pi}(O)$) बनता हैं । (चित्र 12.3.4 (b))



चित्र 12.3.4 (a)



चित्र 12.3.4 (b)

कार्बन द्वारा धातु को इलेक्ट्रॉन देने से CO धनीय हो जाता है । इस प्रकार CO से Pπ' कक्षकों के ग्राही सामर्थ्य में वृद्धि होती है । इसके साथ ही CO में $p\pi$' कक्षकों के धातु इलेक्ट्रॉन्स के अनुगमन से कुल मिलाकर CO ऋणीय हो जाता है और इसकी भास्मिकता

में वृद्धि होती है । अत: σ-बंधन से π-बंधन दृढ़ होता हैं और π-बंधन से σ -बंधन दृढ़ होता है । π-बन्धन की इस क्रिया विधि को सिनरजिक (Synergic परस्पर कार्य करना) कार्य विधि कहते हैं ।

12.3.5 धातु कार्बोनिल की संरचना व M-CO बंधन की प्रकृति

(Structure of Metal Carbonyls and Nature of M-CO Bonding)

1. **प्रभावी परमाणु संख्या का नियम (Effective Atomic Number Rule) या EAN का नियम** संक्रमण धातुओं के आयन अथवा परमाणु किसी दाता अणुओं द्वारा इतने इलेक्ट्रॉन युग्मों को ग्रहण करते हैं कि उनकी प्रभावी परमाणु संख्या का मान निकटतम उत्कृष्ट गैस जैसा हो जाता है । इसे (EAN Rule) प्रभावी परमाणु संरचना का नियम कहा जाता हैं संक्रमण धातु परमाणु के घेरे में कुल कितने इलेक्ट्रॉन का आवेश घनत्व है यह संख्या उसकी प्रभावी परमाणु संख्या कहलाती हैं और इसे परिकलित करने के लिए उस धातु परमाणु अथवा आयन के इलेक्ट्रॉनों की संख्या में उपसहसंयोजक बंध द्वारा ग्रहण किये गए इलेक्ट्रॉनो को जोड देते हैं । धातु कार्बोनिल बनने में एक CO अणु इलेक्ट्रॉनों का एक युग्म केन्द्रीय धातु परमाणु को देकर एक उपसहसंयोजक बंध बनाता है । एक केन्द्रीय धातु परमाणु CO अणुओं द्वारा इतने इलेक्ट्रॉन युग्मों को ग्रहण करता है कि उसकी प्रभावी परमाणु संख्या उसके निकटतम उत्कृष्ट गैस के बराबर हो जाए । इस प्रकार ये धातु, संकुल या उपसहसंयोजक यौगिकों की भांति EAN नियम का पालन करते हुए कार्बोनिल यौगिक बनते हैं । इसकी पुष्टि के लिए हम कुछ उदाहरण सारणी-1 में दे रहे हैं ।

धात्विक कार्बोनिल	COसे ग्रहण किए इलेक्ट्रॉनों की संख्या	केन्द्रीय धातु की परमाणु संख्या	केन्द्रीय धातु की प्रभावी परमाणु संख्या (EAN)	निकटतम उत्कृष्ट गैस (उसकी परमाणु संख्या)
$Ni(CO)_4$	4x2=8	28	8+28=36	Kr (36)
$Fe(CO)_5$	5x2=10	26	10+26=36	Kr (36)
$Cr(CO)_6$	6x2=12	24	12+24=36	Kr (36)
$Mo(CO)_6$	6x2=12	42	12+42=54	Xe (54)
$Ru(CO)_5$	5x2=10	44	10+44=54	Xe (54)
$W(CO)_6$	6x2=12	74	12+74=86	Rn (86)

बहुनाभिकीय धातु कार्बोनिलों में प्रति धातु परमाणु EAN का परिकलन किया जाता हैं।

उदाहरणत: $Fe_2(CO)_9$ में

1. Fe की परमाणु संख्या = 26
2. $\frac{9}{2}CO$ अणुओं से प्राप्त इलेक्ट्रॉन $=\frac{9\times 2}{2}=9$
3. Fe-Fe बंध के कारण प्रत्येक परमाणु के पास 1-1 इलेक्ट्रॉन की वृद्धि होगी ।

प्रत्येक Fe का EAN = 26 + 9 + 1 = 36=kr

इस प्रकार प्रभावी नाभिकीय आवेश या प्रभावी परमाण्विक संख्या के आधार पर तय होता है कि केन्द्रीय धातु परमाणु कितने CO अणुओं के साथ उपसहसंयोजक बंध बनाएगा। लेकिन यह नियम केवल उन धातुओं के कार्बोनिलों पर लागू होता हैं जिनके परमाणु क्रमांक का मान कोई सम संख्या हो जैसा कि उपर्युक्त उदाहरण से स्पष्ट है। CO का एक अणु इलेक्ट्रॉनों का एक युग्म धातु परमाणु को देता है। अत: धातु परमाणु के साथ चाहे जितने CO अणु उपसहसंयोजक बंध बनाए, उनके द्‌वारा दिये गये इलेक्ट्रॉनों की संख्या सम ही होगी। समस्त उत्कृष्ट गैसों के परमाणु क्रमांक के मान भी सम संख्या में होते हैं। स्वभाविक हैं कि ऐसी स्थिति में इस नियम का पालन करने के लिए परमाणु की परमाणु संख्या का मान कोई सम संख्या ही होनी चाहिए।

2. **18-इलेक्ट्रोन नियम (Electron Rule)** : इस नियम के अनुसार कार्बोनिल बनाते समय संक्रमण धातु आयन CO अणुओं द्‌वारा इतने इलेक्ट्रॉनों को ग्रहण करते हैं कि उनके बाह्यतम संयोजकता इलेक्ट्रॉन [n व (n-1d] इलेक्ट्रॉनों की कुल संख्या 18 हो जाए। उदा. $Fe(CO)_5$ में Fe(26) का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास है, $IS^2,2S^2,2P^6,3S^2d^6\text{-}d^64S^2$ हैं। अर्थात् बाह्यतम संयोजकता कोष के इलेक्ट्रॉनों की संख्या हैं- 8 तथा 5, CO समूहों से उपसहसंयोजक बंध द्‌वारा ये 10 इलेक्ट्रॉन ग्रहण करते हैं।
   अत: इनके बाह्यतम संयोजकता कोष में उपस्थित इलेक्ट्रॉनों की कुल संख्या है = 8 +10 =18

12.4 एक नाभिकीय कार्बोनिल यौगिक (Mononuclear Carbonyl Compound)

निकल टेट्राकार्बोनिल $Ni(CO)_4$

12.4.1 बनाने की विधियां :

1. निकल चूर्ण पर 60^0C पर CO गैस प्रवाहित करके :

$$Ni + 4CO \xrightarrow{60^0 C} Ni(CO)_4$$

2. NiS या $Ni(CN)_2$ के क्षारीय विलयन में CO गैस प्रवाहित करके :

$$NiS + 4CO \longrightarrow Ni(CO)_4 + S$$

3. निकल (II) फेनिल डाइथायोकार्बामेट पर कार्बन मोनोक्साइड की क्रिया द्‌वारा :

$$Ni(S.SCNHC_6H_5)_2 + 4CO \longrightarrow Ni(CO)_4 + Ni(SSCNHC_6H_5)_4$$

4. किसी हैलोजन ग्राही की उपस्थिति में NiI_2 की क्रिया CO से कराने पर :

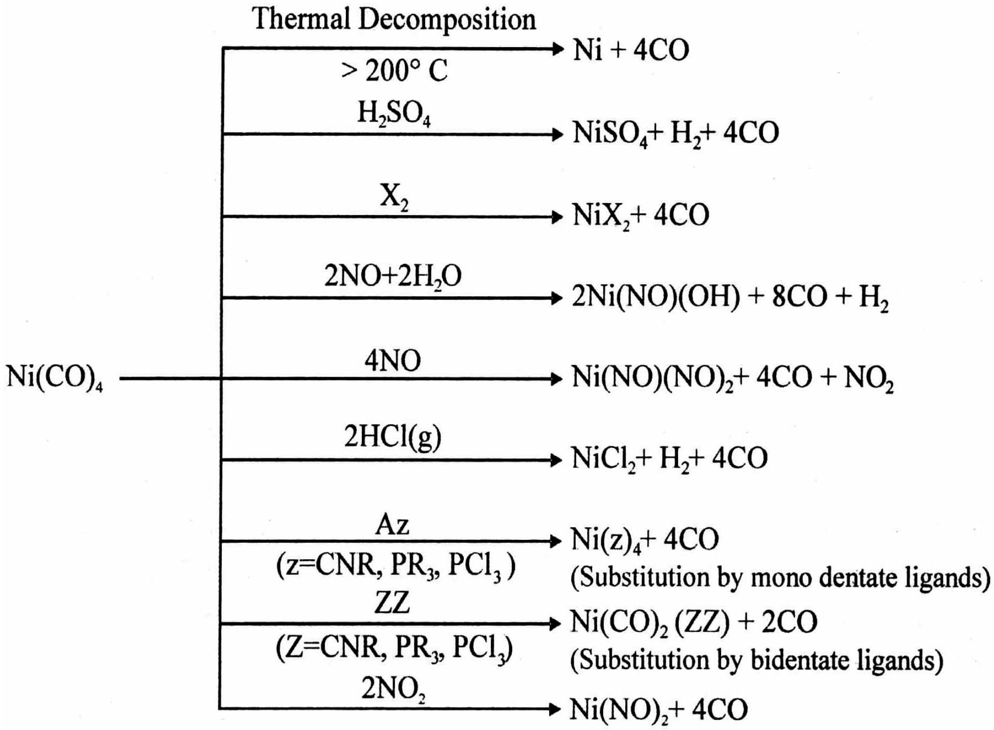
$$NiI_2 + 4CO + 2Cu \longrightarrow Ni(CO)_4 + Cu_2I_2$$

12.4.2 गुण (Properties) :

1. **भौतिक गुण (Physical Properties) :**

1. यह एक रंगहीन द्रव हैं । m.p. = 25^0C,dp=43^0C
2. यह प्रतिचुम्बकीय होता हैं ।
3. यह जल में अविलेय तथा बेन्जीन में विलेय होता हैं ।
4. यह अत्यन्त विषैला होता हैं ।

2. रासायनिक गुण (Chemical Decomposition) :



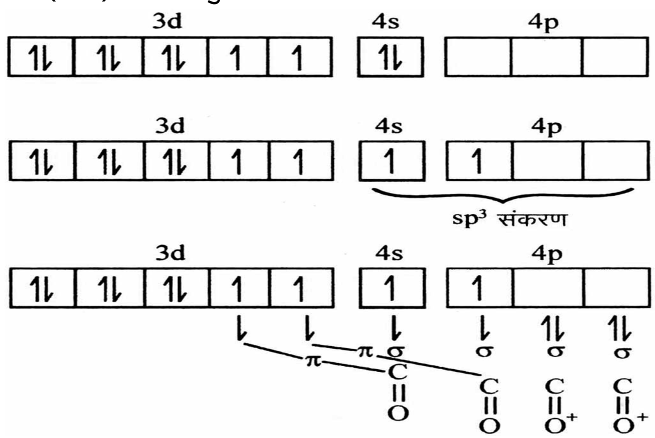
12.4.3 संरचना (Structure)

निकल टेट्राकार्बोनिल में केन्द्रीय धातु परमाणु निकल की आक्सीकरण अवस्था शून्य होती है और sp3 संकरण द्वारा यह Ni(CO)4 की चतुष्फलकीय संरचना बनाता है ।

Ni° (28) का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास

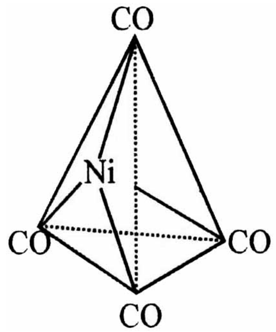
Ni° (28) का e^- विन्यास (उत्तेजित अवस्था में)

Ni° (28) में e^- विन्यास (sp^3 संकरित चतुष्फलकीय संरचना



($Ni(CO_4)$ का कक्षक आरेख)

अत: इसकी आकृति को निम्न चित्र द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है ।



$[Ni(CO)_4]$

12.4.4 उपयोग (Uses) :

1. निकिल के धातु कर्म में माण्ड विधि द्वारा निकिल प्राप्त करने में इसका उपयोग होता हैं ।
2. गैस प्लेटिग में इसका उपयोग होता हैं ।
3. इसे उत्प्रेरक के रूप में भी प्रयुक्त किया जाता है।

12.5 एक नाभिकीय कार्बोनिल यौगिक (Mononuclear Carbonyl Compound) :

आयरन पेन्टाकार्बोनिलFe(CO)3

12.5.1 बनाने की विधियाँ :

1. सीधे संयोग से :

$$Fe + 5CO \xrightarrow[100 atm]{200^0 C} Fe(CO)_5$$

2. कॉपर की उपस्थिति में FeI2 या FeS पर कार्बनमोनोक्साइड प्रवाहित करने पर :

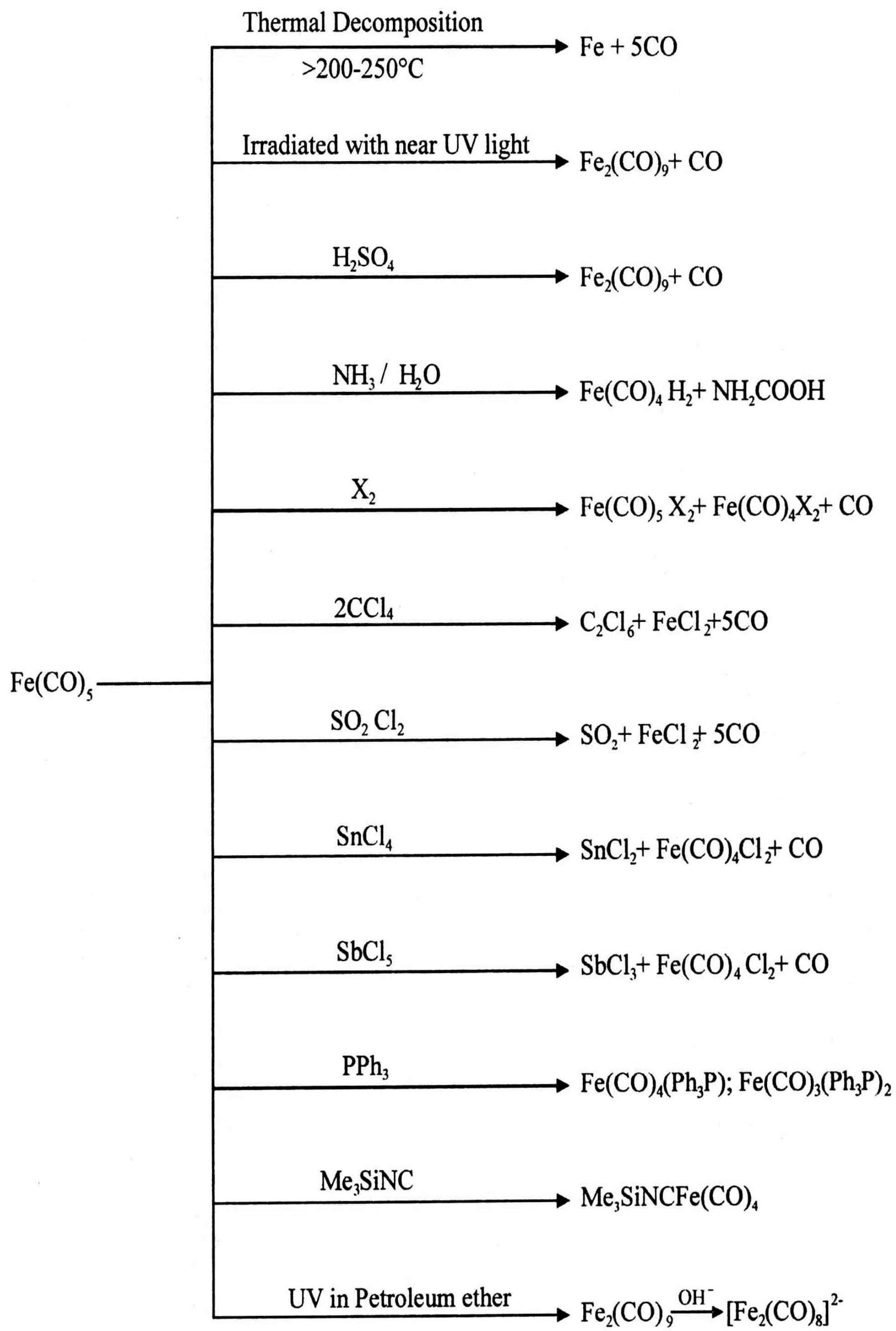
$$FeI_2 + 5CO + 2Cu \xrightarrow[200 atm]{200^0 C} Fe(CO)_5 + Cu_2I_2$$

12.5.2 गुण (Properties) :

1. भौतिक गुण :

1. यह पीले रंग का द्रव होता है । जल में अविलेय तथा कार्बनिक विलायकों में विलेय होता
2. यह अत्यधिक विषैला होता हैं ।
3. इसका गलनांक -20^{O}C तथा क्वथनांक 103^{0}C होता है ।
4. यह प्रतिचुंबकीय प्रकृति का होता है ।

2. रासायनिक गुण (Chemical Properties) :

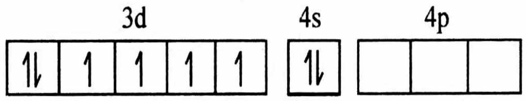


12.5.3 संरचना (Structure) : आयरन पेन्टाकार्बोनिल में आयरन परमाणु dsp^3 संकरित हैं तथा इसके पास दो रिक्त कक्षक है और तीन अर्द्ध भरे कक्षक है । आयरन परमाणु से दो CO

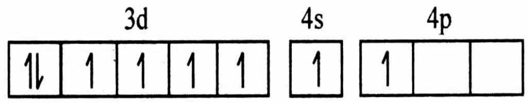
अणु उपसहसंयोजक बंध द्वारा तथा तीन CO अणु द्विबंध द्वारा जुड़कर त्रिकोणीय द्विपिरामिडीय संरचना बनाते है। (चित्र अ,ब)

Fe[26] : $1s^2$, $2s^2$ $2p^6$,$3s^2$ $3p^6$ $3d^6$,$4s^2$

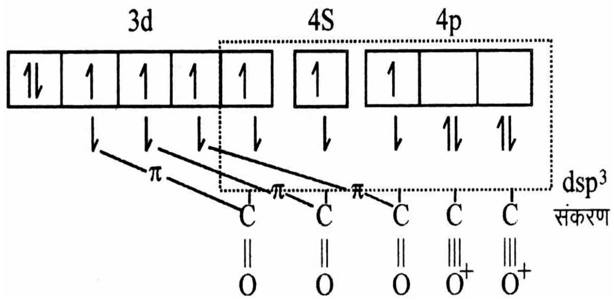
आद्य अवस्था Fe atom
(Ground State)



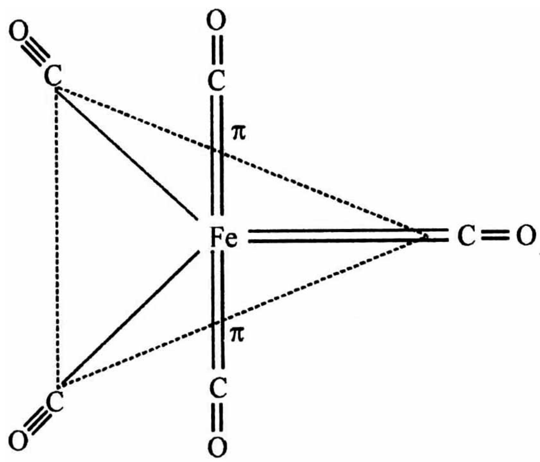
उत्तेजित अवस्था Fe atom
(Excited State)



Fe atom in Fe $(CO)_5$



[(ब) $(Fe(CO)_5$ की कक्षक आरेख]



[(ब) $(Fe(CO)_5$ की बंध संरचना]

12.6 एक नाभिकीय कार्बोनिल यौगिक (Mononuclear Carbonyl Compound) :

क्रोमियम हेक्साकार्बोनिल $Cr(CO)_6$

12.6.1 बनाने की विधियां :

1. $LiAlH_4$ अपचायक की उपस्थिति में $CrCl_3$ की अभिक्रिया से

$$CrCI_3 + CO + LiAIH_4 \xrightarrow[700\,atm]{175^0} Cr(CO)_6 + LiCI + AICI_3$$

2. $CrCl_3$ की क्रिया CO से ईथर में फेनिल मैग्नीशियम ब्रोमाइड की उपस्थिति में कराने पर

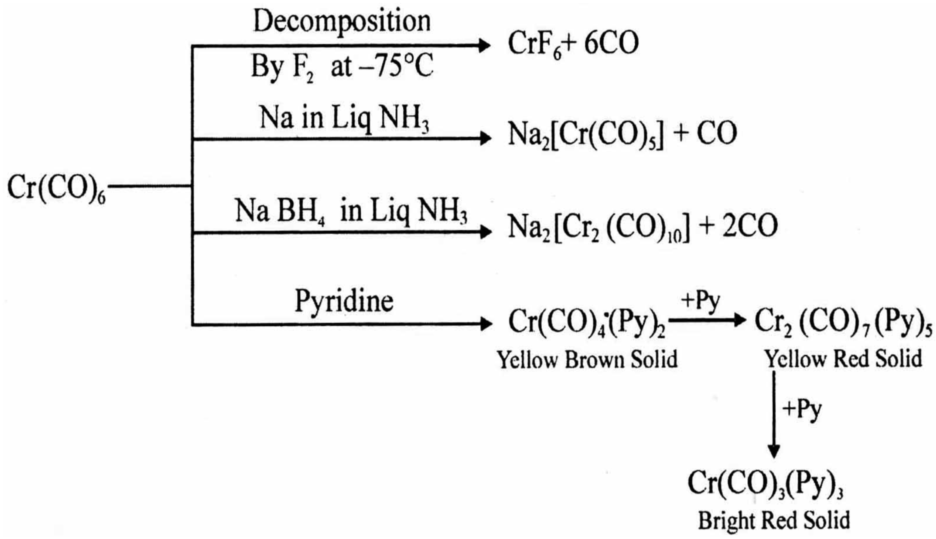
$$CrCI_3 + 6CO + \xrightarrow{PhMgBr} Cr(CO)_6$$

12.6.2 गुण (Properties) :

1. भौतिक गुण (Physical Properties) :

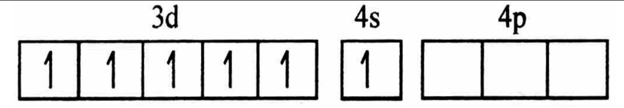
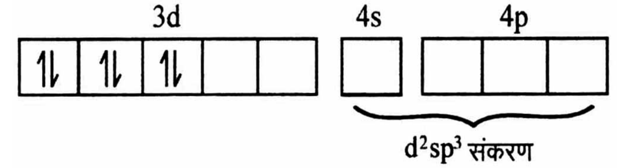
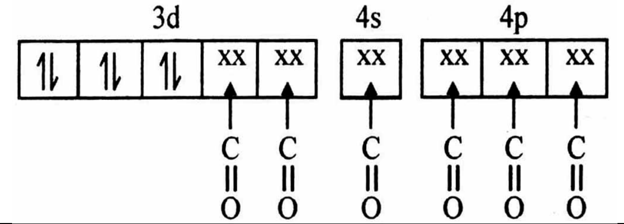
1. यह रंगहीन क्रिस्टलीय ठोस हैं ।
2. यह ईथर, क्लोरोफार्म, CCl_4 व बेन्जीन में विलेय हैं ।
3. यह प्रतिचुम्बकीय होता हैं ।

2. **रासायनिक गुण (Chemical Properties)** : $Cr(CO)_6$ रसायनों के प्रति उदासीनता प्रदर्शित करता हैं तथा वायु, तनु, सान्द्र H_2SO_4 HCl तथा ठंडे तनु क्षारों से क्रिया नहीं करता हैं ।

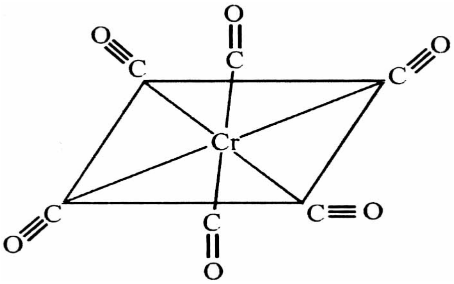


12.6.3 संरचना (Structure) :

शून्य ऑक्सीकरण अवस्था में d^2sp^3 संकरण द्वारा क्रोमियम परमाणु अष्ठफलकीय $Cr(CO)_6$ अणु की संरचना करता है । (चित्र अ,ब)

Cr°(24) का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास (निम्नतम ऊर्जा अवस्था में)	
Cr°(24) का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास (उत्तेजित अवस्था में)	
Cr°(24) का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास	

[(अ) $(Cr(CO)_6)$ का कक्षक आरेख]



[(ब) $(Cr(CO)_6)$ की बंध संरचना]

12.6.4 धातु कार्बोनिल के उपयोग (Uses of Metal Carbonyls)

1. ये धात्विक चूर्ण बनाने में उपयोगी हैं । इनसे शुद्ध धातु प्राप्त किये जा सकते हैं । (माण्ड की विधि द्वारा निकल)
2. इनसे धातु के दर्पण, निकल तथा क्रोमियम की प्लेट्स बनाई जाती हैं ।
3. मोटरों के ईधन में $Fe(CO)_5$ मिलाया जाता हैं । जहाँ से अपस्फोटरोधी (Anti- Knock) के रूप में कार्य करते हैं ।
4. अनेक संश्लेषण अभिक्रियाओं में समांग उत्प्रेरक (Homogenous Catalyst) के रूप में उपयोग किया जाता है ।

12.7 सारांश (Summary) :

- वर्गसमतलीय ऐथिलीन संकुल, हाइड्रोजनीकरण में समांग उत्प्रेरक की भांति व्यवहार प्रदर्शित करते हैं । हाइड्रोजनीकरण की अभिक्रिया के लिए सबसे पहले खोजा गया प्रभावी समांग उत्प्रेरक विल्किन्सन उत्प्रेरक $[RhCl(PPh_3)_3$ है । यह एक रोडियम का संकुल है ।

- धातु तथा कार्बनमोनोक्साइड के यौगिकों को धात्विक कार्बोनिल कहा जाता है । CO अणु [C≡O] एक उत्तम लिगेण्ड की भांति व्यवहार करता है और अधिकांश संक्रमण धातुओं के साथ उपसहसंयोजक बंध बनाता है ।
- धातु कार्बोनिल अधिकांशत: शून्य ऑक्सीकरण अवस्था में बनते है ।
- धातु कार्बोनिल तीन प्रकार के होते हैं । एक नाभिकीय, द्विनाभिकीय तथा बहुनाभिकीय धातु कार्बोनिल ।
- एक नाभिकीय धातु कार्बोनिल की संरचना चतुष्फलकीय त्रिकोणीय द्विपिरामिडीय या अष्ठफलकीय हो सकती है ।
- द्विनाभिकीय धातु कार्बोनिल की सेतु संरचना (Bridged Structure) होती है ।
- बहुनाभिकीय धातु कार्बोनिल की संरचना रेखीय, चक्रीय अथवा चतुष्फलकीय हो सकती है ।
- इस इकाई में धातु कार्बोनिल' की संरचना तथा बंधन की प्रकृति को समझने में प्रभावी परमाणु संख्या का नियम (EAN) तथा 18-इलेक्ट्रॉन नियम का उपयोग किया गया है ।
- अधिकांश धातु कार्बोनिल जल में अविलेय तथा कार्बनिक विलायकों में विलेय होते हैं । इनका उपयोग धात्विक चूर्ण, दर्पण, अपस्फोटरोधी तथा समांग उत्प्रेरक के रूप में किया जाता है ।

12.8 शब्दावली (Glossary)

1. **लिगेंड (Ligand) :** केन्द्रीय परमाणु से बंधित परमाणु या परमाणुओं का समूह ।
2. **एक नाभिकीय (Mononouclear) :** यह पद एक केन्द्रीय परमाणु की उपस्थिति को प्रदर्शित करता है ।
3. **बहुनाभिकीय (Polynuclear) :** यह पद एक से अधिक केन्द्रीय परमाणुओं की उपस्थिति को प्रदर्शित करता है।
4. **समांगी विलयन (Homogenous Solution) :** जिस विलयन के प्रत्येक भाग में विलेय पदार्थ की सान्द्रता होती है।
5. **संकुल (Complex) :** यह पद उपसहसंयोजक यौगिकों के काम में लिया जाता है ।
6. **उत्प्रेरक (Catalyst) :** ऐसे पदार्थ जो रासायनिक अभिक्रिया की दर को परिवर्तित कर देते हैं और स्वयं अपरिवर्तित रहते है ।
7. **समावयवता (Isomerism) :** दो या दो से अधिक यौगिक जिनका रासायनिक एक होता हैं तथा उनकी संरचनाऐं अथवा विन्यास भिन्न होता है ।

12.9 संदर्भ ग्रंथ (Reference Books) :

1. Organometallic Chemistry : R.C. Mehrotra and A. Singh,

New Age International
2. The Organometallic Chemistry of The Transition Metal : R.H. Crabtree, John Wiley
3. Metallo Organic Chemistry : A.J. Pearson, Wiley

12.10 अभ्यासार्थ प्रश्न (Exercise Questions) :

1. समांग हाइड्रोजनीकरण प्रक्रम में कौनसा कार्बधात्विक यौगिक उत्प्रेरक के रूप में प्रयुक्त होता है?
2. धातु कार्बोनिल क्या होते है?
3. धातु कार्बोनिल बनाने की दो विधियां लिखिये ।
4. धातु कार्बोनिल का वर्गीकरण कीजिए ।
5. धातु कार्बोनिल की विशेषताएं लिखिये ।
6. निम्न की संरचना तथा संकरण लिखिये-
   (अ) $Ni(CO)_4$ (ब) $Fe(CO)_5$ (स) $Cr(CO)_6$
7. निम्न यौगिकों के संरचना सूत्र लिखिये-
   (अ) वैनेडियम हैक्साकार्बोनिल (ब) आयरन पेन्टाकार्बोनिल (स) निकल टेट्राकार्बोनिल
8. जीगलर-नाट्टा उत्प्रेरक क्या है?

इकाई-13

जैव अकार्बनिक रसायन
(Bio-Inorganic Chemistry)

इकाई की रूपरेखा

13.0 उद्देश्य
13.1 प्रस्तावना
13.2 जैविक प्रक्रमों में आवश्यक और कम मात्रिक तत्व
13.3 धातु पॉरफीरिन
13.4 हीमोग्लोबिन एवं मायोग्लोबिन
13.5 क्षार तथा क्षारीय मृदा धातु आयनों की जैविक भूमिका
13.6 कैल्सियम आयनों की भूमिका
13.7 नाइट्रोजन स्थिरीकरण
13.8 सारांश
13.9 शब्दावली
13.10 सन्दर्भ ग्रन्थ
13.11 बोध प्रश्नों के उत्तर
13.12 अभ्यासार्थ प्रश्न

13.0 उद्देश्य (Objectives)

प्रस्तुत इकाई के अध्ययन के पश्चात् आप निम्न तथ्यों को आसानी से समझ सकेंगे-

- आवश्यक तत्व
- सूक्ष्म तत्व
- धातु पॉरफीरिन
- जैविक तन्त्र में क्षारीय तथा क्षारीय मृदा धातुऐं
- नाइट्रोजन स्थिरीकरण

13.1 प्रस्तावना (Introduction)

वर्तमान में जब हम विभिन्न जैविक प्रक्रियाओं का विस्तृत अध्ययन कर चुके हैं तो देखते हैं कि विभिन्न जैविक क्रियाओं में विभिन्न धातु आयनों का कहीं कम मात्रा में तो कहीं अधिक मात्रा में, लेकिन महत्वपूर्ण योगदान है ।

धात्विक पॉरफीरिन जैव जगत, वनस्पति एवं जन्तु जगत दोनों के महत्वपूर्ण यौगिक हैं । पौधों में पाया जाने वाला हरा पदार्थ क्लोरोफिल, जो कि पौधों में प्रकाश-संश्लेषण की क्रिया के लिए उत्तरदायी है, मैग्नीशियम पॉरफीरिन है । इसी प्रकार उच्च जाति के समस्त जन्तुओं में पाये जाने वाले रक्त में लाल रंग के लिए उत्तरदायी पदार्थ हीमोग्लोबिन आयरन होता है।

क्षार धातु Na^+ व K. आयन तथा क्षारीय मृदा धातु Mg^{2+} व Ca^{2+}' आयनों का जीवन में अत्यधिक महत्व है । नाइट्रोजन का स्थिरीकरण प्राकृतिक एवं कृत्रिम दोनों विधियों द्वारा सम्पन्न होता है ।

13.2 जैविक प्रक्रमों में आवश्यक और कम मात्रिक तत्व (Esssential and trace elements in biological processes)

विकास की प्रक्रिया ने प्राकृतिक रूप से पाये जाने वाले 103 तत्वों का ही चयन किया है तथा शेष तत्वों; को उपयोगी नहीं पाया है । ये तत्व आवश्यक तत्व कहलाते हैं । इनकी सहायता से विभिन्न शारीरिक क्रियाऐं physiological functions) पूर्ण होती है । आवश्यक तत्वों की कमी से जीव के विकास में बाधा पड़ती है । प्रकृति ने कम परमाणु क्रमांक वाले तत्वों का चयन किया है । भारी तत्व सामान्यत: विषैले होते हैं । जैविक तन्त्रों में पाये जाने वाले तत्वों में मॉलिब्डिनम (Z=42) सबसे भारी धातु तथा आयोडीन (Z=53) सबसे भारी अधातु होती है । भार प्रतिशत के आधार पर इन तत्वों को दो समूहों में बांटा गया है । 27 तत्वों में से 11 तत्व मुख्य तत्व माने जाते हैं तथा शेष तत्व सूक्ष्म तत्व कहलाते हैं ।

कार्बनिक पदार्थ में पाये जाने वाले तत्व	एक परमाणुक आयन	सूक्ष्म तत्व (कुल1%)
O (65)	Na (0.15)	Mn Ni I
C (18)	K (0.35)	Fc Cr Si
H (10)	Mg (0.01)	Co Mo Sn
N (0)	Ca (0.31)	Ca B F
P (1.1)	Cl (0.15)	Zn Al Se
S (0.1)		V

सारणी 13.1 जैव तन्त्रों में पाये जाने वाले आवश्यक तत्व तथा प्रतिशत

आवश्यक तत्व का जैव तन्त्रों में वितरण इनके भूपर्पटी में वितरण के अनुपात में नहीं है । ऑक्सीजन, सिलिकन, ऐलुमिनियम तथा आयरन भूपर्पटी में सर्वाधिक पाये जाने वाले तत्व हैं जो भूपर्पटी का 88% बनाते है । इसके विपरीत चार तत्व हाइड्रोजन, कार्बन, नाइट्रोजन एवं आक्सीजन जैव कोशिकाओं का लगभग 98%' बनाती है । (सारणी 13.1)

अत: यह माना जा सकता है कि C,H,O एवं N की जैव तन्त्रों में होने वाली अभिक्रियाओं के लिए विशिष्ट आण्विक दक्षता पाई जाती है । ये चारों तत्व अन्य दूसरे तत्वों से तथा आपस में इलेक्ट्रान युग्म का साझा करके प्रबल सहसंयोजी बन्ध बनाते है । कार्बन एवं नाइट्रोजन दो इलेक्ट्रान युग्मों का साझा करके द्विबन्ध भी बनाते हैं । इसके कारण इनके यौगिकों में अभिक्रिया एवं संरचना के दृष्टिकोण से अत्यधिक विविधता आ जाती है । कार्बन में सरलरेखीय श्रृंखलित तथा वलय संरचनाऐं बनाने की विशिष्टता पायी जाती है जिसे श्रृंखलन कहते है । इसी कारण से विविध कार्बनिक यौगिकों का निर्माण होता है ।

शरीर के भार का मुख्य हिस्सा (60-80%) मुख्यत: जल से बना है । इससे हाइड्रोजन तथा आक्सीजन के अधिकांश भाग की व्याख्या हो जाती है । जैव तन्त्र में पाये जाने वाले अधिकांश रसायन कार्बन के यौगिक हैं जिनमें यह तत्व मुख्यत: हाइड्रोजन, आक्सीजन एवं नाइट्रोजन तथा कभी-कभी सल्फर से संयुक्त होता है । अधिकांश कैल्सियम एवं फास्फोरस, कैल्सियम फास्फेट के रूप में पाया जाता है । जो हड्डी, दांत एवं खोपड़ी के निर्माण में काम आता है ।

सूक्ष्म तत्व अल्प मात्रा में पाये जाते हैं । इनमें से अधिकांश तत्व धातु है । अभी तक V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Mo, W, एवं Li धातुओं की पहचान की गई है । अधिकांश धातुऐं मैटलोएन्जाइम के रूप में पायी

जाती हैं जो धात्विक प्रोटीन(Metallic Protein) का सबसे बड़ा भाग है । धातु आयन इन एन्जाइमों का सक्रिय केन्द्र होते हैं । दूसरे शब्दों में, ये धातु आयन धात्विक एन्जाइमों की उत्प्रेरक अभिक्रिया के लिए उत्तरदायी है । इसके अतिरिक्त इलेक्ट्रॉन स्थानान्तरण में ये धातु आयन प्रोटीनों में रेडॉक्स केन्द्र का कार्य करते हैं ।

इन धातुओं के अलावा कुछ अधातु I, Si, F, As, Se, B भी शरीर में आवश्यक अतिसूक्ष्म मात्रा में तत्वों के रूप में पाये जाते हैं । 1 (आयोडीन) थायराइड ग्रन्थि के सुचारू कार्य के लिए आवश्यक है । F (फ्लोराइड) आयन दांतों के इनेमल को मजबूत करता है । Se (सिलिनियम) कुछ रेडॉक्स अभिक्रियाओं के लिए आवश्यक एन्जाइमों में आवश्यक रूप से पाया जाता है । उदाहरण के लिए ग्लूटाथायोन परॉक्सीडेज H_2O_2 को H_2O में परिवर्तित करता है, Se का ही एक यौगिक है । B (बोरोन) हरे शैवाल (Green Algae) तथा ऊंचे पौधों के लिए आवश्यक है । यह तत्व सम्भवत: चूजों तथा चूहों (Chickens and Algae) के अस्थि पंजर के विकास के लिए आवश्यक है । सम्भवतया उच्च पादपों में सिलिकन डाइऑक्साइड संरचना कार्य के लिए काम में आता है ।

13.3 धातु पॉरफीरिन (Metalloporphyrins)

धातु पॉरफीरिन जीव जगत के दोनों वनस्पति एवं जन्तु जगत के महत्वपूर्ण यौगिक हैं । जैव तन्त्रों में धातु मुख्य रूप से वृहत् अणु लिगेण्ड पॉरफीरिन के संकुल के रूप में पाया जाता है । ये संकुल पॉरफीरिन द्वारा विस्थापित होने के कारण भिन्न होते हैं । पॉरफीरिन लिगेण्ड चार पाइरोल (Pyrole) वलयों के परस्पर संयुग्मी (Conjugate) द्विबन्धों द्वारा जुड़ने से बनते हैं । पॉरफीरिन लिगेण्ड नाइट्रोजन से जुड़े दो हाइड्रोजन को त्यागकर एक द्विऋणायन बनाता है जो धातु के साथ पॉरफीरिन संकुल बनाता है। क्लोरोफिल, हीमोग्लोबिन तथा मायोग्लोबिन कुछ महत्वपूर्ण धातु पॉरफीरिन है । हीमोग्लोबिन तथा मायोग्लोबिन महत्वपूर्ण ऑक्सीजन वाहक है ।

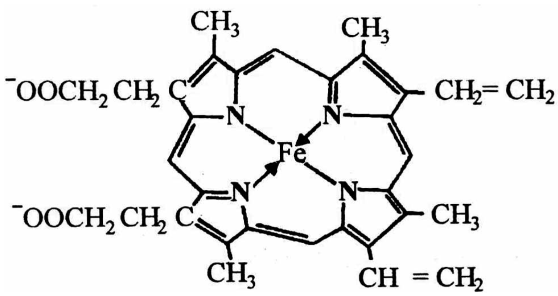
13.4 हीमोग्लोबिन एवं मायोग्लोबिन (Haemoglobin and Myoglobin)

कुछ जन्तुओं में हीमोग्लोबिन (Hb) एवं मायाग्लोबिन (Mb) ऑक्सीजन के भण्डारण एवं परिवहन के लिए उत्तरदायी है ।

स्तनधारियों में हीमोग्लोबिन ऑक्सीजन को इसके स्त्रोत (जैसे कि फेफड़े, त्वचा तथा गिल) से मांसपेशियों तक ले जाता है जहां यह ऑक्सीजन को Mb को स्थानान्तरित कर देता है । यहां ऑक्सीजन माइटोकॉन्ड्रिया में ऑक्सीजन अर्थात् श्वसन प्रयोग में आती है ।

मायोग्लोबिन एक एकलकी प्रोटीन है जिसमें एक पॉलीपेप्टाइड श्रृंखला पायी जाती है । इस श्रृंखला में स्वयं संयुग्मन की प्रवृत्ति नहीं पायी जाती है । दूसरी ओर, हीमोग्लोबिन चर्तुलक प्रोटीन है । इसमें दो α तथा दो β - पेप्टाइड श्रृंखलाऐं परस्पर हाइड्रोजन बन्ध (COO......NH) से जुड़ी रहती है ।

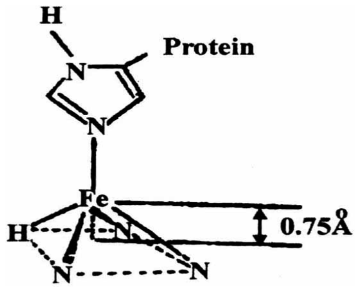
हीमोग्लोबिन तथा मायोग्लोबिन दोनों हीम प्रोटीन के प्रकार हैं । हीम एक आयरन पॉरफाइरिन संकुल है जिसकी संरचना निम्न प्रकार से दर्शाई जा सकती है ।



चित्र 13.2 हीम समूह की संरचना

इसमें Fe(II) चार पाइरोल (Pyrole) नाइट्रोजन से उपसहसंयोजक बंध बनाता है । पंचमी उपसहसंयोजन स्थिति पर प्रोटीन श्रृंखला (ग्लोबिन प्रोटीन) का इमिडेजोल (Imidazole) नाइट्रोजन परमाणु पाया जाता है । छठी स्थिति रिक्त रहती है । परन्तु यह स्थिति प्रोटीन श्रृंखला के अध्रुवीय जल विरोधी (Hydrophobic) भाग से घिरा रहता है जिसके परिणाम स्वरूप इस छठी स्थिति से अध्रुवीय उदासीन अणु O_2,CO_2आदि ही जुड़ पाते हैं । फलत: आयरन पारफाइरिन वलय के तल से लगभग 0.75 A^0 ऊपर पाया जाता है जैसाकि चित्र 13.3 में दिखाया गया है । इस प्रकार विआक्सीजनित हीमोग्लोबिन में आयरन उच्च (हद,') चक्रण संकुल होता है जिसमें चार अयुग्मित इलेक्ट्रॉन होते हैं तथा इसकी वर्गाकार पिरैमिडीय ज्यामिति होती है ।

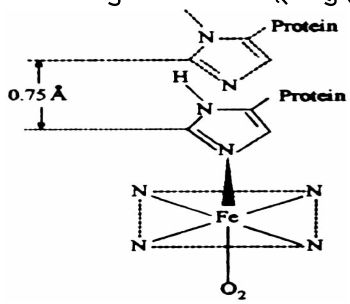
ग्लोबिन की संरचना आठ कुंडलाकार (Hexical) भागों की बनी होती है जिसके दो भागों के मध्य हीम समूह स्थित रहता है । ग्लोबिन प्रोटीन में दो प्रकार के समूह, ध्रुवीय तथा अध्रुवीय जलविरोधी (Hydrophobic) होते है । प्रोटीन का अध्रुवीय भाग बाहर की ओर तथा जल विरोधी भाग अन्दर होता है जो हीम समूह को घेरे रहता है ।



चित्र 13.3 विऑक्सीजनित हीमोग्लोबिन की संरचना

ग्लोबिन की अनुपस्थिति में छठी उपसहसंयोजक स्थिति किसी ध्रुवीय अणु जैसे कि जल से जुड़ी होती है जिससे यह अनुत्क्रमणीय रूप से वायु की ऑक्सीजन द्वारा ऑक्सीकरण से Fe^{3+} हीमेटिन में परिवर्तित हो जाता है। शेष धनावेश के कारण यह अध्रुवीय अणुओं जैसे कि O_2 से जुड़ने के स्थान पर आवेशित लिगेण्डों जैसाकि CN-, S^{2-},OH^{-}- आदि से बंध बनाता है जिससे ऑक्सीजन के साथ बन्ध बनाने की हीम इकाई की क्षमता समाप्त हो जाती है।

ऑक्सीजन Fe (II) हीम की छठी स्थिति से जुड़ जाता है तथा इस प्रकार प्राप्त अष्ठफलकीय क्षेत्र उच्च चक्रण Fe(II) को निम्न चक्रण.Fe(II)में परिवर्तित करने के लिए पर्याप्त रूप से प्रबल है। जिसके कारण Fe(II) आयन की त्रिज्या मे $0.17A^{0}$ की कमी आती है तथा Fe(II) आयन आक्सीहीमोग्लोबिन तथा आक्सीमायोग्लोबिन की सक्रिय इकाई हीम में पॉरफीरिन वलय तल में उसकी गुहा (cavity) में फिट हो जाता है। फलत: यह इमिडेजोल के माध्यम से जुड़े ग्लोबिन समेत नीचे की ओर खिसक जाता है। ऑक्सीजनित हीमोग्लोबिन में Fe^{2+} तथा इमिडेजोल की स्थितियां चित्र 13.4 में दिखाई गई है जिसमें ऑक्सीजन के बन्धन से पूर्व की स्थिति को भी तुलना के लिए टूटी हुई लाइनों से दिखाया गया है।



चित्र 13.4 ऑक्सीहीमोग्लोबिन की एक उपइकाई की संरचना जिसमें आयरन हीम वलय के तल में हैं।

चारों उपइकाईयों के आपस में बंधित होने के कारण उपर्युक्त प्रभाव (आयरन का पॉरफीरिन के तल में खिसक आने का) शेष तीन उपइकाईयों में स्थानान्तरित हो जाता है जिसके कारण इन उपइकाईयों में हीम समूह के आयरन को छठी उपसहसंयोजन स्थिति ऑक्सीजन से जुड़ने के लिए खुल जाती है। दूसरे शब्दों में एक इकाई के हीम समूह से ऑक्सीजन अणु के जुड़ने से शेष तीनों इकाईयों की ऑक्सीजन के प्रति बंधुता बढ़ जाती है। यह घटना सहकारिता (Cooperativity) कहलाती है।

कशेरूकी प्राणियों (Vertibrates) में डाइऑक्सीजन रूधिर में फेफड़ों अथवा गिल से प्रवेश करती है जहां डाइऑक्सीजन का आंशिक दाब तुलनात्मक रूप से उच्च होता है । यहां से यह आदर्श स्थिति में ऊतकों में ले जायी जाती है जहां आंशिक दाब काफी कम होता है । अभिक्रिया निम्न प्रकार की होती है ।

फेफड़ों में- $Hb+4O_2 \rightarrow Hb\ (O_2)_4$

ऊतकों में- $Hb(O_2)_4 +4\ Mb \rightarrow 4Mb\ (O_2)+ Hb$

यहां ध्यान देने वाली बात है कि हीमोग्लोबिन द्वैद्यवृत्ति (ambivalent) का होता है । इसका कार्य ऑक्सीजन को मजबूती से बांधकर जितना संभव हो ऊतकों तक ले जाना चाहिये तथा जितनी जल्दी हो सके मायोग्लोबिन को डाइऑक्सीजन स्थानान्तरित कर सके जहां यह भोजन के ऑक्सीकरण हेतु भण्डारित रह सके । ऑक्सीजन का ऑक्सी Hb से Mb को स्थानान्तरण के लिए मायोग्लोबिन की ऑक्सीजन के लिए बंधुता हीमोग्लोबिन की तुलना में अधिक होनी चाहिये । एकलकी प्रवृति तथा सहकारिता की अनुपस्थिति के कारण मायोग्लोबिन 1:1 मोलर अनुपात में ऑक्सीजन ग्रहण करता है ।

$$Mb+O_2 \rightarrow Mb(O_2)$$

इस समीकरण के लिए साम्य स्थिरांक निम्न समीकरण द्वारा दिया जा सकता है:

$$KMb = \frac{[Mb(O_2)]}{[Mb][O_2]}$$

एक कोशिका (Cell) में मायोग्लोबिन की कुल मात्रा $[Mb+Mb(O_2)]$ स्थिर मानी जा सकती है । यदि f मायोग्लोबिन के उस अंश को प्रदर्शित करता है जिससे ऑक्सीजन जुड़ी है p ऑक्सीजन के आशिक दाब को प्रदर्शित करता है तो

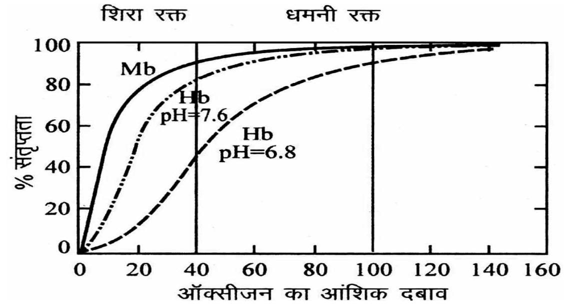
$$KMb = \frac{f}{(1-f)p}$$

$$f = \frac{Kp}{1+Kp}$$

यह समीकरण अतिपरवलयिक वक्र (Hyperbolic Curve) जिसे चित्र 13.5 में दिखाया गया है की है । हीमोग्लोबिन जिसमें चार उपइकाइयाँ है का व्यवहार थोड़ा जटिल होता है । यह निम्न समीकरण की तरह व्यवहार करती है ।

$$f = \frac{Kp^n}{1+Kp^n} \qquad n= 2.8$$

यहां n का ठीक मान pH पर निर्भर करता है ।



चित्र 13.5 हीमोग्लोबिन (Hb) व मायोग्लोबिन (Mb) का ऑक्सीजन बंधन चक्र

Hb तथा Mb ऑक्सीजन के उच्च दाब पर लगभग O_2की बंधनकारी क्षमता बराबर है परन्तु मांसपेशियों में जहां O_2 का दाब कम होता है, Hb की ऑक्सीजन बंधन क्षमता काफी कम होती है । अत: यह आवश्यकता पड़ने पर ऑक्सीजन को Mb को स्थानान्तरित कर देता है जो ऊतक कोशिकाओं को आसानी से ऑक्सीजन दे देता है । ऊतक ऑक्सीजन को उपयोग में लेकर कार्बनडाईऑक्साइड मुक्त करते है । अत: यहां ऑक्सीजन की आवश्यकता सर्वाधिक होती है । CO_2रक्त का PH कम कर देती है जिससे Hb और अधिक O_2मुक्त करता है । PH का हीमोग्लोबिन की ऑक्सीजन बंधनकारी क्षमता पर प्रभाव को बोर प्रभाव कहते है।

बोध प्रश्न 1 : जैविक प्रक्रमों में आवश्यक तत्वों की संख्या बताइये ।

13.5 क्षार तथा क्षारीय मृदा धातु आयनों की जैविक भूमिका (Biological role of alkali and alkaline earth metal ions)

क्षार धातु N^{a+} व K^+ आयन तथा क्षारीय मृदा धातु Mg^{2+} व Ca^{2+} आयनों का जीवन में अत्यधिक महत्व है । रासायनिक दृष्टि से N^{a+} तथा K^+परस्पर समान है और Mg^{2+} व Ca^{2+} आयन भी परस्पर समान होते हैं, लेकिन जैविक दृष्टि से इनकी भूमिका एक दूसरे से बिलकुल भिन्न है । Na+' व Ca^{2+} आयन कोशिकाओं के बाहर के जीवद्रव्य में सान्द्रित होते हैं जबकि K^+एवं Mg^{2+} आयन कोशिकाओं के भीतर के जीवद्रव्य में सान्द्रित होते हैं ।

अधिकांश जन्तु कोशिकाओं के भीतर K^+ आयनों की सान्द्रता लगभग 0.15 M होती है जबकि कोशिकाओं के बाहर इनकी सान्द्रता 0.0004 M होती है । इसी प्रकार N^{a+} आयनों की सान्द्रता कोशिकाओं के भीतर लगभग 0.10 M होती है जबकि कोशिकाओं के बाहर इनकी सान्द्रता 0.15 M होती है । सान्द्रता के इतने अधिक अन्तर को बरकरार रखने के लिए कोशिकाओं में सोडियम पम्प (N^{a+} /K^+ पम्प) कार्य करता है । इन आयनों के परिवहन (transportation) के लिए आवश्यक ऊर्जा को ATP के जल अपघटन द्वारा प्राप्त किया जाता है ।

Mg सभी जीवों के लिए आवश्यक है । यह हरे पौधों में क्लोरोफिल के रूप में पाया जाता है तथा एन्जाइम सक्रियण में एवं अन्य वैधुत रसायनिक कार्यो में उपयोगी है । यह एन्जाइम के भेषज गुण विज्ञानीय (Pharmacological) सक्रियक (Activator) का कार्य करता है जो ATP का उपयोग करता है । यह मांसपेशियों के लिए भी आवश्यक है । यद्‌यपि 90% कैल्सियम हड्‌डियों में पाया जाता है मांसपेशियों के संकुचन के लिए इसकी उपस्थिति आवश्यक हैं । यह प्रोटीन तथा एन्जाइमों में सक्रिय केन्द्रों का कार्य करता है ।

13.6 कैल्सियम आयनों (Ca^{2+}) की भूमिका (Role of calcium ion)

जैव तन्त्रों में कैल्सियम का भण्डारण एवं संवहन पेराथायराइड हार्मोन विटामिन डी, कैल्सियुस्टरिन, कैल्सिटोरिन एवं ओस्टोकैल्सियम द्वारा नियंत्रित होता है । कैल्सियम

सामान्यत: ऊतकों में कणिकाओं के रूप में जमा रहते हैं जिसका उपयोग आवश्यकता पड़ने पर कर लिया जाता है ।

कैल्सियम (Ca^{2+}) आयनों का जीवन में अत्यधिक महत्व है । इसके कुछ प्रमुख कार्य निम्न हैं-

(i) **कैल्सियम (Calcium ion)** - कैल्सियम का मुख्य कार्य शरीर की संरचना को आधार प्रदान करने में होता है। लघु प्राणियों, प्रोटोजोआ से मोलस्का प्राणियों में संरचना को आधार प्रदान करने वाला पदार्थ $CaCO_3$ होता है जबकि कशेरूकी (Vertibrate) प्राणियों में हड्डियां मुख्यत: एपेटाइट (apatite) $CaCO_3(PO_4)_2x$ की बनी होती है । हाइड्रोक्सीएपेटाइट (hydroxyapatite) हड्डियों तथा दांतों का मुख्य घटक होता है । हाइड्रॉक्सी समूह के फ्लुओराइड आयन द्वारा आशिक विस्थापन से पलुओरोएपेटाइट का निर्माण होता है जो कार्बनिक पदार्थो के किण्वन (germentation) से बनने वाले अम्ल से दांतों की रक्षा करता है । संरचनात्मक ढांचे (हड्डियों, कवच (Shell)) इत्यादि के लिए कैल्सियम का जमाव कोशिकाओं के बाहर होता है । कोशिकाओं के अन्दर अथवा अन्य अनुपयुक्त स्थान पर कैल्सियम का जमाव होने से गुर्दो में पथरी (stone) बनना, गठिया (arthritis), मोतिया (catract) तथा धमनीय (arterial) दोष उत्पन्न हो जाते हैं ।

(ii) **रूधिर का थक्का बनना (blood Clotting)** - उत्तकों के क्षतिग्रस्त होने पर रक्त का प्रवाह रक्त के थक्का बनने से रूक जाता है । थक्का बनने की प्रक्रिया जटिल होती है परन्तु इसके लिए Ca^{2+} आयनों की उपस्थिति आवश्यक है ।

(iii) **कैल्सियम एवं स्त्राव (calcium and secretion)** - शरीर में अनेकों स्त्रावी ग्रन्थियाँ (secretory glands) पाई जाती है जो हार्मोन एन्जाइम तथा अन्य उपयोगी पदार्थो का स्त्राव करती है । उद्दीपन के लिए Ca^{2+} आयनों की आवश्यकता होती है । उदाहरण के लिए अग्न्याशयी ग्रन्थि (pancreas) द्वारा इन्सुलिन का उत्सर्जन इसी विधि से होता है ।

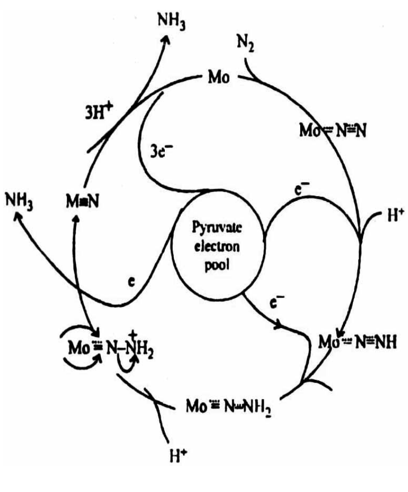
(iv) **मांसपेशी संकुचन (muscular Contraction)-** कैल्सियम का सर्वाधिकमहत्वपूर्ण उपयोग मांसपेशियों के संकुचन में होता है । पेशियों के संकुचन में Ca^{2+} का कार्य तन्त्रिका स्पंद (Nerve Pulse) को स्थानान्तरित करना है।

(v) पौधों की कोशिकाभित्ति का प्रमुख अवयव कैल्सियम पिक्टेट होता है जो कैल्सियम के पिक्टेट के साथ संयोग करने से बनता है ।

13.7 नाइट्रोजन स्थिरीकरण (Nitrogen fixation)

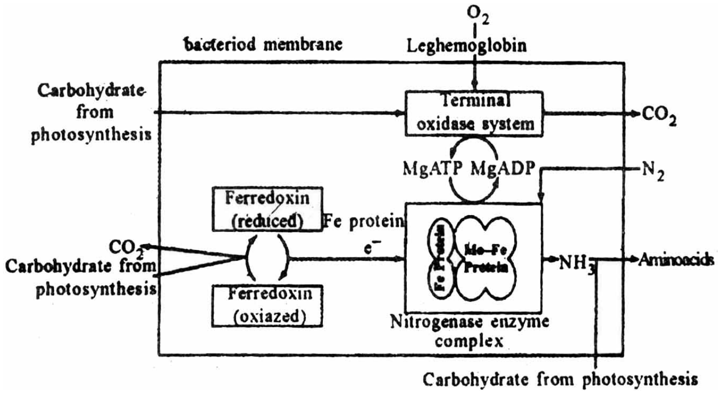
नाइट्रोजन तत्व N_2 तुलनात्मक रूप से अक्रिय होता है । नाइट्रोजन के यौगिकीकरण अर्थात् नाइट्रोजन को अन्य यौगिकों से क्रिया कराकर नाइट्रोजन के यौगिक बनाने के लिए उच्च ऊर्जा परिस्थितियों की आवश्यकता होती है । उच्च ताप अथवा विद्युत स्फुलिंग (electrical dischrage) आवश्यक सक्रियण ऊर्जा (activation energy) प्रदान कर सकते हैं ।

काफी संख्या में बैक्टीरिया तथा नीले हरे शैवाल जीव (in vivo) नाइट्रोजन यौगिकीकरण करते हैं । दोनों प्रकार की प्रजातियां स्वतन्त्र रहने वाली एवं सहजीवी बैक्टीरिया नाइट्रोजन यौगिकीकरण करती है । इनमें विशुद्ध अवायुजीवी क्लोस्ट्रिकुलम पास्तिरेनियम (colstriculum pasteroniam) विकल्पी वायुजीवी जैसे कि क्लेब्सीला न्युमोनियी (klebsella pneunioiac) व विशुद्ध वायुजीवी जैसे कि एजोबेक्टर विनेलेन्डी (azobactor vinelandii) वायुजीवी प्रजातियों में भी ऐसा प्रतीत होता है कि नाइट्रोजन यौगिकीकरण के लिए सबसे महत्वपूर्ण प्रजाति सहोपकारिक राइजाबियम की है जो कि फलीदार पौधों की (lengune) की प्रजाति की जड़ों के गांठों में पाये जाते हैं । नाइट्रोजन यौगिकों में सक्रिय एन्जाइम नाइट्रोजीनेस होता है । यद्यपि यह कोई विशिष्ट एन्जाइम नहीं होता फिर भी यह प्रजाति से प्रजाति में विविधता प्रदर्शित करता है । छोटे आण्विक भार (60,000) वाले एन्जाइम में एक Fe_4S_4 का एक गुच्छ (cluster) होता है । बड़ी प्रोटीन एक $\alpha_2\beta_2$ चर्तुलक होती है । इसका अणुभार 220,000-240,000 होता है जिसमें दो मालिब्डेनम, 30 आयरन तथा 30 चंचल (labile) सल्फाइड आयन पाये जाते हैं । आयरन सल्फर केन्द्र रेडॉक्स (redox) केन्द्र की भांति कार्य करता है । एक प्रोटीन मुक्त विलेय सहकारक (copactor) को विलगित करना संभव हैं जिसमें मालिब्डेनम तथा आयरन उपस्थित हैं । सहकारक तथा अक्रिय नाइट्रोजीनेस को पुन: मिलाने पर इस मिश्रण की सक्रियता पुन: वापस आ जाती है । उपसहसंयोजन क्षेत्र कई सल्फर परमाणुओं से बना होता है । जबकि इसके पास लगभग $2.70A^0$पर अन्य भारी तत्व संभवतया आयरन पाया जाता है । अपचयन क्षमता का परम स्त्रोत पायरूवेट (pyruvate) होता है तथा इलेक्ट्रोन नाइट्रोजीनेस को फेरोडोक्सीन के माध्यम से स्थानान्तरित होते हैं । इस बात के कुछ प्रमाण हैं कि Mo (III) इस क्रिया में शामिल हैं । दो Mo (III) परमाणु चक्रण में Mo (VI) के माध्यम से डाइनाइट्रोजन के लिए आवश्यक छ: इलेक्ट्रान उपलब्ध कराता है । इसके अतिरिक्त यह भी संभव है कि मोलिब्डेनम एक या दो ऑक्सीकरण अवस्था में रहता हो जो शीघ्रता से डाइनाइट्रोजन एवं माध्य अपचायक से बंध बनाता है ।



चित्र 13.6 नाइट्रोजन स्थिरीकरण

नाइट्रोजन यौगिकीकरण का नाइट्रोजन के यौगिक पदार्थो के ऊर्जा के उद्‍गम सभी अभिक्रियाओं का एक व्यवस्थित आरेख चित्र 13.7 में दिया गया है । इसमें लेहीमोग्लोबिन (lehemoglobin)की उपस्थिति ध्यान देने योग्य है । यह एकलकी ऑक्सीजन बंधी अणु है जो मायोग्लोबिन से अधिक समानता रखता है । लेहीमोग्लोबिन किसी उपस्थित आक्सीजन अणु को मजबूती से पकड़ लेता है तथा नाइट्रोजीनेस को बचाता है क्योंकि यह ऑक्सीजन की उपस्थिति में कार्य नहीं कर पाता । दूसरी तरफ यह ऑक्सीजन को श्वसन के लिए सुरक्षित रखता है जिससे ऊर्जा मिलती है जो नाइट्रोजन यौगिकीकरण की क्रिया को जारी रखती है ।



चित्र 13.7 बैक्टीरिया में नाइट्रोजीनेस सक्रियता का व्यवस्थित आरेख

बोध प्रश्न 2 : नाइट्रोजन स्थिरीकरण में कौनसा बैक्टीरिया सहभागी होता है?

13.8 सारांश (Summary)

- प्राकृतिक रूप से पाये जाने वाले 103 तत्वों में से 30 तत्व आवश्यक तत्व के रूप में जाने जाते है जिनमें से 17 धातु तत्व हैं ।
- जैविक तन्त्र में 30 में से 11 तत्व मुख्य तत्व माने जाते हैं - H,C,N,O, P, s, Na, k, Mg, Ca, तथा Cl
- शेष तत्व सूक्ष्म तत्व कहलाते हैं Fe, Zn, Cu, F, I, As, Si, B, Mn, Mo, Co, Cr, Ni, Cd, Sn तथा Pb
- पॉरफीरिन लिगेण्ड चार पाइरोल (Pyrole) वलयों के परस्पर संयुग्मी (conjugate) द्‍विबन्धों द्‍वारा जुड़ने से बनते है ।
- हीमोग्लोबिन (Hb) तथा मायोग्लोबिन (Mb) दोनों हीम प्रोटीन के प्रकार हैं । हीम एक आयरन पॉरफीरिन संकुल है ।
- मात्र चार क्षारीय एवं क्षारीय मृदा धातुऐं जैव तन्त्र के लिए महत्वपूर्ण होती है । ये धातु है-सोडियम, पोटैशियम, मैग्नीशियम तथा कैल्सियम ।
- वायुमण्डलीय नाइट्रोजन का उन नाइट्रोयौगिको में परिवर्तन, जो जीवन के लिए आवश्यक है, नाइट्रोजन स्थिरीकरण कहलाता है। नाइट्रोजन का स्थिरीकरण प्राकृतिक तथा कृत्रिम दोनों विधियों द्‍वारा सम्पन्न होता है ।

13.9 शब्दावली (Glossary)

शारीरिक क्रियायें	–	Physiological functions
जैविक प्रक्रम	–	Biological Processes
आवश्यक तत्व	–	Essential elements
कम मात्रिक तत्व	–	Trace elements
धातु पॉरफीरिन	–	Metalloporphyrin
संयुग्मी द्विबन्ध	–	Alternate double bond
कुंडलाकार	–	Hexical
वर्गाकार पिरैमिडिय ज्यामिति	–	Square Pyramidal geometry
जल विरोधी	–	Hydrophobic
अष्ठफलकीय	–	Octahedral
सहसंयोजन	–	Coordinate
अतिपरवलयिक वक्र	–	Hyperbolic curve
परिवहन	–	Transportation
भेषज गुण विज्ञानीय	–	Pharmacological Science
कशेस्की	–	Vertebrate
किण्वन	–	Fermentation
सक्रियण ऊर्जा	–	Activation energy

13.10 सन्दर्भ ग्रन्थ (Reference Books)

जैव कार्बनिक, जैव अकार्बनिक तथा सुपरामोलुक्युलर रसायन – पी. एस. कलसी, जे.पी. कलसी

जैव अकार्बनिक रसायन – के. हुसैन रेड्डी

जैव अकार्बनिक रसायन – बर्टिनी ग्रे, लिपार्ड, वेलनटाइन

जैव अकार्बनिक रसायन – जी.आर. चटवाल, ए.के. भागी

जैव अकार्बनिक रसायन के सिद्धान्त – पुरी, शर्मा, कालिया

13.11 बोध प्रश्नों के उत्तर (Answers of Intext Questions)

1. आवश्यक तत्व 30 होते हैं ।
2. राइजोबियम बैक्टीरिया

13.12 अभ्यासार्थ प्रश्न (Exercise Questions)

1. हमारे जीवन के लिए आवश्यक तत्व कौन-कौन से हैं?

2. हीमोग्लोबिन तथा मायोग्लोबिन में क्या अंतर है?
3. कौन-कौन से क्षार एवं क्षारीय मृदा आयनों का जैविक महत्व है?
4. सोडियम पम्प से क्या समझते हो?
5. Ca^{2+} आयनों के जैविक महत्व पर एक टिप्पणी लिखिये ।
6. नाइट्रोजन स्थिरीकरण से क्या समझते हैं?

इकाई-14

सिलिकॉन
(Silicones)

इकाई की रूपरेखा

14.0 उद्देश्य

14.1 प्रस्तावना

14.2 अकार्बनिक बहुलकों के प्रकार

14.3 सिलिकॉन

14.3.1 सिलिकॉन के विरचन की विधियां

14.3.2 सिलिकॉन के गुण

14.3.3 सिलिकॉनों के अनुप्रयोग

14.4 सारांश

14.5 शब्दावली

14.6 सन्दर्भ ग्रन्थ

14.7 बोध प्रश्नों के उत्तर

14.8 अभ्यासार्थ प्रश्न

14.0 उद्देश्य (Objectives)

इस इकाई के अध्ययन से आपको सिलिकॉन्स के बारे में निम्न जानकारी प्राप्त हो जायेगी-

- अकार्बनिक बहुलकों का वर्गीकरण विभिन्न आधार पर
- सिलिकॉन का संश्लेषण
- सिलिकॉन के भौतिक तथा रासायनिक गुणधर्म
- सिलिकॉन के अनुप्रयोग

14.1 प्रस्तावना (Introduction)

बहुलक वे पदार्थ कहे जा सकते हैं जिनकी संरचनाऐं संयोजकता बन्ध युक्त सरलतर संरचनात्मक इकाईयों की पुनरावृत्ति से बनी मानी जा सकती है । बहुलकों के अणु में रीढ़ की मूल इकाई के आधार पर इन्हें निम्न प्रकार की श्रेणियों में बांटा जा सकता है-

(i) कार्बनिक बहुलक

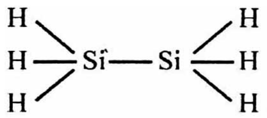
(ii) अकार्बनिक बहुलक

अकार्बनिक बहुलकों का कई प्रकार से वर्गीकरण किया गया है ।

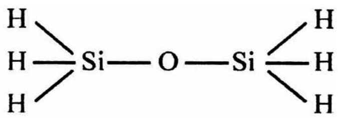
सिलिकॉन यौगिक सर्वप्रथम 1901 में कीपिंग द्वारा बनाये गये थे । कीपिंग ने उत्पादों में भिन्नता के 'आधार पर इन अभिक्रियाओं की खोज की क्योंकि उन्होंने देखा कि एल्किल एवं एरिल सिलिकॉन हैलाइड तेल बनाते है, यद्यपि कुछ उत्पाद क्रिस्टलीय ठोस होते हैं । उन्होंने

निष्कर्ष निकाला कि जलअपघटन में बनने वाले अणु जिनमें Si-OH∘ बन्ध उपस्थित है का संघनन होता है जिसमें जल अणु निकलता है । इस प्रकार मध्यवर्ती हाइड्रोक्सी यौगिक, जिन्हें सिलेनॉल कहते हैं से जल निकलकर Si-O-Si लिंक, सिलॉक्सी लिंक, वाले यौगिक बनाते हैं । इस प्रकार सिलिकॉन, सिलिकन के वे कार्बधात्विक यौगिक है जिनमें Si-O-Si बन्ध पाया जाता है ।

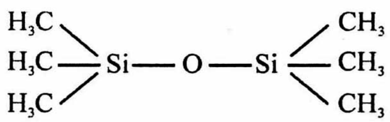
नामकरण के लिए इन यौगिकों को सिलोक्सेन के व्युत्पन्न माना जाता है । जब सिलिकन परमाणु केवल हाइड्रोजन से या हाइड्रोजन के साथ-साथ अन्य किसी सिलिकॉन से सीधे ही बन्धित हो तो यौगिक को सिलेन कहते हैं । यदि ये सिलिकन परमाणु ऑक्सीजन के माध्यम से बन्धित हों तो यौगिक सिलोक्सेन कहलाते हैं । सभी H के स्थान पर एल्किल या एरिल समूह लगा देने पर सिलिकॉन प्राप्त होते हैं ।



डाइसिलेन



डाइसिलोक्सेन



हेक्सामेथिल डाइसिलोक्सेन

14.2 अकार्बनिक बहुलकों के प्रकार (Types of Inorganic polymers)

अकार्बनिक बहुलकों का कई प्रकार से वर्गीकरण किया गया है ।

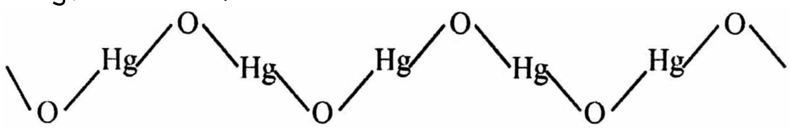
आण्विक संरचना के आधार पर वर्गीकरण

(1) **समपरमाण्विक (Homoatomic)** - यदि बहुलक श्रृंखला के मेरूदण्ड (back bone) में केवल एक ही प्रकार के परमाणु विद्यमान हो तो ऐसे बहुलकों समपरमाण्विक बहुलक कहा जाता है । उदाहरण-बहुलक गन्धक, बहुलक सेलीनियम, बहुलक टेलुरियम तथा काले फॉस्फोरस में क्रमश: S-S बन्ध, Se-Se बन्ध, Te-Te बन्ध, तथा P-P बन्ध द्वारा कई परमाणु रेखीय क्रम में परस्पर जुड़े रहते हैं । इसके अतिरिक्त धातुओं के बोराइड, सिलिसाइड तथा फॉस्फाइड भी M-M बन्धयुक्त बहुलकीय संरचना वाले यौगिक होते हैं । हाइड्रोजन पॉलीसक्साइड H_2S भी एक ऐसा समपरमाणुक रेखीय बहुलक है जिसके दोनों सिरों पर हाइड्रोजन परमाणु होते हैं और मध्य में S-S बन्धयुक्त रेखीय श्रृंखला होती है । हाइड्रोजन पॉलीसक्साइड के इन सिरे वाले हाइड्रोजन परमाणुओं को हैलोजन अथवा सल्फोनिक अन्त समूह द्वारा प्रतिस्थापित किया जा सकता है । S-S एकल बन्ध के घूर्णन द्वारा ये यौगिक सिस व ट्रान्स समावयवता भी दर्शाते हैं ।

उदाहरण : $H_2S_6O_6$ दो समावर्ती संरचनाओं में पाया जाता है ।

सिस ट्रान्स

(2) **विषमपरमाण्विक (Heteroatomic)** - यदि बहुलकश्रृंखला के मेरूदण्ड में एक से अधिक प्रकार के परमाणु विद्यमान हो तो ऐसे बहुलक को विषमपरमाणुक बहुलक कहते हैं । उदाहरण: बहुलकीय मर्क्यूरिक आक्साइड की संरचना को निम्न प्रकार से प्रदर्शित किया जा सकता है जिसमें श्रृंखला का मेरूदण्ड एकान्तर क्रम में मर्करी व ऑक्सीजन परमाणुओं के जुड़ने से बनता है ।



त्रिविम आकाश में बहुलक की संरचना तथा बहुलकके अवयवी परमाणुओं की संयुक्तता के आधार पर बहुलकों का वर्गीकरण:

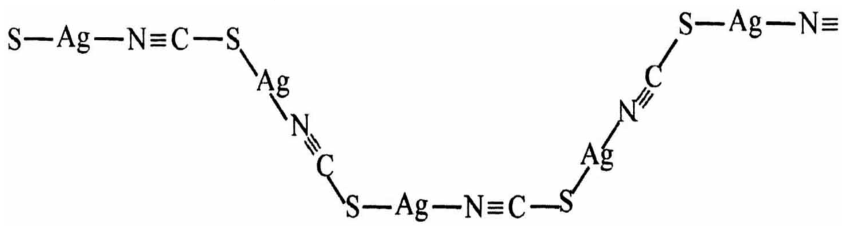
(1) **रेखीय बहुलक (Linear Polymer)** - इन बहुलकों में श्रृंखला के केन्द्रीय परमाणु की संयुक्तता (connectivity) दो होती है तथा वह दोनों तरफ समान अथवा असमान परमाणुओं द्वारा जुड़ा रहता है । ये श्रृंखलाऐं छड़नुमा सीधी सरल संरचना में भी विद्यमान हो सकती हैं,

उदाहरण : $[Ag(CN)]_n$ अथवा टेढ़ी-मेढ़ी (Zig-Zag),

उदाहरण : ($Ag(NCS)]_n$

-Ag-C≡N-Ag -C≡N-Ag-C≡N-

$[Ag(CN)]_n$ की छड़ीनुमा सीधी संरचना ।



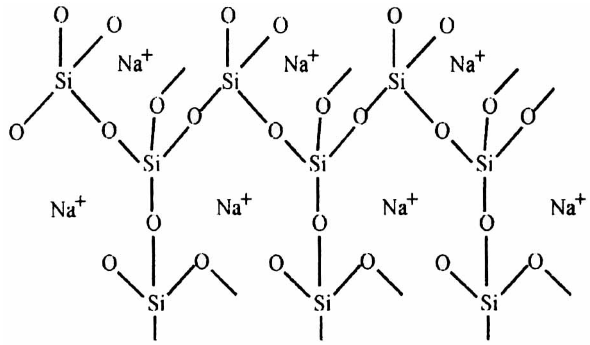
$[Ag(NCS)]_2$ की टेढ़ी-मेढ़ी संरचना

(2) **द्विविमिय चद्दरनुमा बहुलक (Two-dimensional sheet type Polymer)** - इस प्रकार के बहुलक में मुख्य केन्द्रीय परमाणु की संयुक्तता तीन होती है । ये परमाणु परस्पर किसी विषम परमाणु (सामान्यतया ऑक्सीजन परमाणु के द्वारा जुड़कर एक द्विविमीय चद्दरनुमा

संरचना बना लेते हैं । उदाहरण: बहुलकीय बोरिक ऑक्साइड $(B_2O_3)_n$ । इसमें BO_3 इकाईयाँ परस्पर ऑक्सीजन परमाणुओं के साझे से जुडी रहती है ।

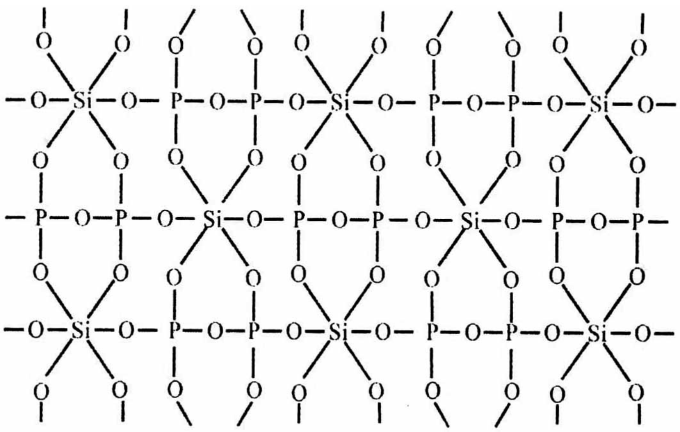
(3) **त्रिविमिय जालयुक्त बहुलक (Three dimensional network Polymer)** - इस प्रकार के बहुलकों में केन्द्रीय परमाणु की संयुक्तता चार होती है । चतुष्फलकीय आकार में केन्द्रीय परमाणु किसी अन्य परमाणु (साधारणत: ऑक्सीजन) के द्वारा परस्पर जुड़कर एक जालनुमा संरचना बनाते हैं । उदाहरण: सिलिका $(SiO_2)_n$. की जालयुक्त संरचना में चतुष्फलकीय SiO_4 इकाईयां परस्पर ऑक्सीजन परमाणुओं का साझा करता है ।

(4) **क्रास बन्ध बहुलक (Cross linked Polymer)** - इस प्रकार के बहुलको में विभिन्न चद्दरनुमा संरचनाओं का निर्माण करता है । उदाहरण: पॉलीफॉस्फोरिक अम्ल तथा सोडियम सिलिकेट । इन दोनों में क्रास बन्ध का धनत्व क्रमश: 0.5 तथा 0.667 होता है ।



सोडियम सिलिकेट ($NaSiO_3$) की संरचना

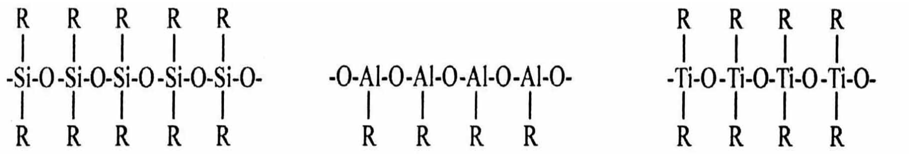
(5) **मिश्रित संयुक्तता वाले जालक बहुलक (polymers containing network with mixed connectivity)** - इस प्रकार के बहुलकों में दो प्रकार के केन्द्रीय परमाणु होते हैं जिनकी संयुक्तता भिन्न-भिन्न होती है । उदाहरण: सिलिकॉन डाइफॉस्फेट बहुलक में केन्द्रीय परमाणु सिलिकॉन तथा फॉस्फोरस होते हैं जिनकी संयुक्तता क्रमश: 6 व 4 होती है । प्रत्येक सिलिकॉन परमाणु छः ऑक्सीजन परमाणुओं के साथ बंधा रहता है, जबकि प्रत्येक फॉस्फोरस परमाणु चार ऑक्सीजन परमाणु के साथ जुड़ा रहता है । बृहत अणु में एक सिलिका व दो फॉस्फेट इकाईयों की पुनरावृत्ति होती है और एक अत्यन्त ही मजबूत व स्थायी जालक संरचना बनती है ।



सिलिकॉन डाइफॉस्फेट (SiP_0O_7) की मिश्रित संयुक्तता (4,6) युक्त संरचना ।

इनके अतिरिक्त कुछ अन्य अकार्बनिक बहुलक निम्न हैं -

(1) **कार्बधात्विक बहुलक (Organo-elemental Polymers)** - ये बहुलक कार्बनिक बहुलक तथा अकार्बनिक बहुलकों के मध्यवर्ती होते हैं, अत: इन्हें कार्बनिक व अकार्बनिक बहुलकों के मध्य के सेतु बहुलक (bridge polymers) कहा जाता है । इनमें मुख्य श्रृंखला या मेरूदण्ड कार्बन के अतिरिक्त किन्हीं अन्य तत्व परमाणुओं द्वारा निर्मित होता है, जबकि इससे जुड़े हुए समूह कार्बनिक समूह होते हैं । उदाहरण पॉलीसिलोक्सेन(Polysiloxanes), पॉलीऐलुमोक्सेन (Polyaluminoxanes) तथा पॉलीटाइटेनोक्सेन (polytitanoxanes) को निम्न संरचनाओं द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है ।



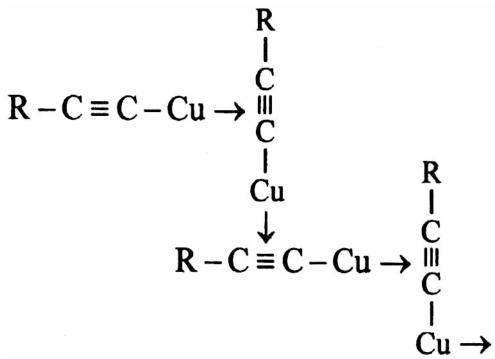
(a) पॉलीसिलोक्सेन की संरचना (b) पॉलीऐलुमोक्सेन की संरचना (c) पॉलीटाइटेनोक्सेन की संरचना

इनमें [R=] एल्किल, फेनिल, नाइट्राइल अथवा हैलोऐल्किल समूह

कार्बधात्विक बहुलकों की संरचनाऐं

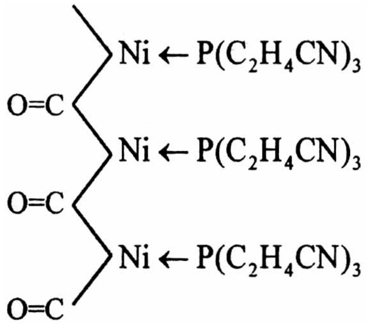
(2) **उपसहसंयोजक बहुलक (Coordination Polymers)** - इन बहुलको में पुनरावृत्ति करने वाली प्रत्येक इकाई में कम से कम एक उपसहसंयोजक बंध अवश्य होता है । उपसहसंयोजक बंध धातु परमाणु के साथ बनता है । यह धातु परमाणु अधिकांशत: मेरूदण्ड में होता है । धातु परमाणु की उपसहसंयोजन संख्या (coordination number) का मान 4 अथवा अधिक होने की स्थिति में ये बहुलक संकुल यौगिकों की भांति समावयवता(isomerism) भी प्रदर्शित करते है ।

धातु की उपसहसंयोजक संख्या 2 की स्थिति में सरल रेखीय बहुलक बनते हैं । यदि उसमें असंतृप्त ऐल्काइन समूह हो तो विपरीत बन्धी π -कक्षकों के साथ d π- pπ प्रकार के पश्चबन्धन (back bonding) भी बनते हैं । उदाहरण: = $(R\text{-}C\equiv C\text{-}Cu)_n$ अथवा $R\text{-}C\equiv C\text{-}Ag)_n$ प्रकार के बहुलकों की संरचना को निम्न प्रकार से प्रदर्शित करते है ।



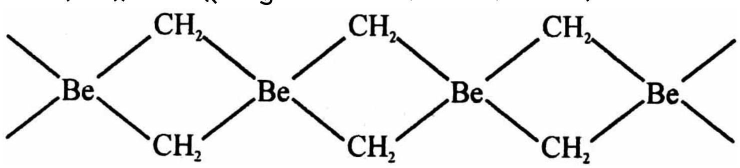
$(R\text{-}C\equiv C\text{-}Cu)_n$ की संरचना

उपसहसंयोजन संख्या 3 वाले बहुलक सामान्यतया कम होते हैं । इनमें सर्पिलाकार श्रृंखलानुमा बहुलकीय संरचना बनती है । उदाहरण: ट्राइसायनो एथिल फॉस्फीन निकल कार्बोनिक बहुलक की संरचना निम्न है-



$[(NCH_4C_2)_3 - P \rightarrow NiCO]_n$ की संरचना

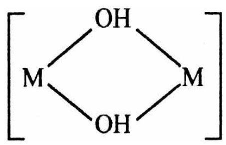
(3) **इलेक्ट्रॉन न्यून बहुलक (Electron deficient polymers) -** जब केन्द्रीय परमाणु का अष्टक पूर्ण नहीं होता तो ऐसे बहुलक उपचायक पदार्थों द्वारा इलेक्ट्रॉन ग्रहण कर सकते हैं, अत: इन बहुलकों को इलेक्ट्रॉन न्यून बहुलक कहा जाता है । Li, Be, B, Mg, Al, Zn आदि तत्व इलेक्ट्राम्न न्यून बहुलक बनाते हैं । उदाहरण: डाइमेथिल बेरिलियम बहुलक



$[(CH_2)_2Be]_n$ की रेखीय बहुलक श्रृंखलायुक्त संरचना

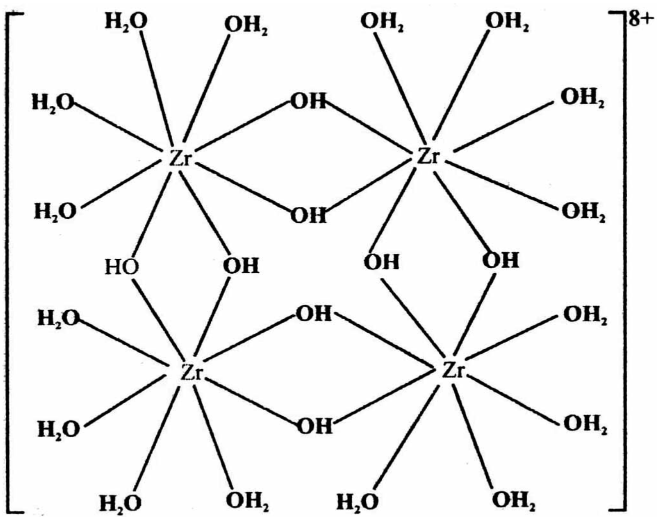
इसमें बेरिलियम के चारों बन्ध 3C- 2e बन्ध हैं, अत: यह एक इलेक्ट्रॉन न्यून बहुलक है ।

बहुधनायन व बहुऋणायन(Polycations and Polyanions) - कई धनायन तथा ऋणायन परस्पर

हाइड्रोक्सी  तथा ऑक्सी [M-O-M] सेतुओं द्वारा संघनित सरल इकाईयों

की पुनरावृत्ति वाले आयनों का निर्माण करते हैं, ऐसे आयनों को बहुधनायन अथवा बहुऋणायन कहा जाता है ।

उदाहरण : क्रिस्टलीय जिर्कोनिल क्लोराइड में जिर्कोनियम निम्न प्रकार के चक्रीय बहुधनायन के रूप में होता है -



बहु धनायन $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{18+}$ की संरचना

बोध प्रश्न : 1 आण्विक संरचना के आधार पर अकार्बनिक बहुलको का वर्गिकरण कीजिये ।

14.3 सिलिकॉन (Silicones)

सिलिकॉन, कार्बन व ऑक्सीजन के बहुलक यौगिकों को सिलिकॉन (silicones) कहा जाता है । ये उदासीन अणु होते हैं और इनकी संरचना में सिलिकॉन तथा ऑक्सीजन परमाणु एकान्तर क्रम में श्रृंखला (chain) , वलय (ring), अथवा जाल (net works) के रूप में व्यवस्थित होते हैं और जिनके पार्श्व में कार्बनिक समूह जुड़े रहते हैं ।

$SiCl_4$ के पूर्ण जल अपघटन में SiO_2 बनता है जो एक कठोर त्रिविमीय संरचना होती है । इस अभिक्रिया से प्रेरित होकर किपिंग ने डाइऐल्किल डाइक्लोरोसिलेन के जलअपघटन से कीटोन जैसे सिलिकॉन यौगिक बनाने चाहे । यद्यपि सिलिकॉन (Si) के उत्पाद सामान्य कीटोन की तुलना में बिल्कुल भिन्न होते हैं, कीपिंग ने उन्हें मूलानूपाती सूत्रों (R_2CO व R_2SiO) की समानता के आधार पर सिलिकन व कीटोन के अंशों (Silic+one) को मिलाकर इन यौगिकों को सिलिकॉन नाम दिया।

उत्पादों के बन्धन, अत: प्रकृति में अन्तर, सिलिकन में 3d कक्षकों की उपस्थिति के कारण है । ऑक्सीजन के 2p कक्षकों के साथ π-अतिव्यापन के लिए जहां कार्बन के 2p कक्षक भाग लेते हैं । सिलिकन में बाह्य 3d कक्षक इस हेतु उपलब्ध है । फलस्वरूप सिलिकन ऑक्सीजन द्विबंध अत्यधिक अस्थायी बंध बनाने के लिए जलअपघटन के पश्चात हाइड्रोक्सी अणु (मध्यवर्ती उत्पाद) H_2O अणु निकलते है । ये H_2O अणु अलग-अलग अणुओं के संघनन से प्राप्त होते हैं जिससे -Si-O-Si-O- श्रृंखला बन जाती है ।

14.3.1 सिलिकॉन के विरचन की विधियां (preparation of silicones)

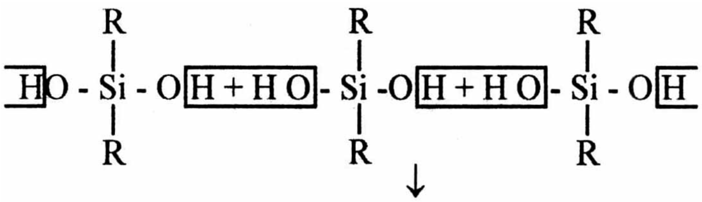
सिलोक्सेन यौगिकों का संश्लेषण कार्बसिलिकन क्लोराइडों या कार्बएल्कॉक्सीलेन के जलअपघटन से किया जा सकता है। प्रारम्भिक अभिकर्मक के जलअपघटन से सर्वप्रथम

मध्यवर्ती यौगिक प्राप्त होते हैं जिनके संघनन से जल निराकरण के साथ सिलोक्सेन बनते है । उत्पाद की संरचना व प्रकृति प्रारम्भिक अभिकर्मक की प्रकृति पर निर्भर करती है । त्रिकार्ब, द्विकार्ब तथा एकलकार्ब सिलिकन क्लोराइडों के जलअपघटन से भिन्न-भिन्न प्रकार के सिलिकॉन प्राप्त होते हैं जो निम्न हैं -

(1) **त्रिकार्बसिलिकन क्लोराइड का जलअपघटन** - त्रिकार्बसिलिकन क्लोराइड के जल अपघटन से प्राप्त सिलेनॉल में प्रत्येक सिलिकन से एक -OH समूह ही बंधित होगा । इस अणु के एक समूही होने के कारण यह अपने जैसे एक और अणु से ही संघनित हो सकेगा जिससे हैक्साकार्बनडाइसिलोक्सेन प्राप्त होंगे । उदाहरण:

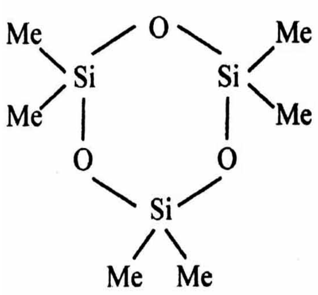
$$Me_3Si-\boxed{OH+HO}-SiM_3 \rightarrow Me_3Si-O-SiMe_3+H_2O$$

(2) **द्विकार्बोसिलिकन क्लोराइड का जलअपघटन** - यदि प्रत्येक सिलिकन पर दो R समूह तथा दो क्लोरीन परमाणु हो तो एक साथ ही ऐसे दो अणुओं का संघनन हो सकेगा । अन्त के सिलिकन परमाणुओं पर एक-एक -OH समूह उपस्थित रहेगा जो आगे और संघनन में भाग ले सकते हैं । इस प्रकार यह संघनन आगे बढ़ता है तथा सिलिकन व ऑक्सीजन परमाणु बारी-बारी से जुड़ते हुए एक श्रृंखला का निर्माण करते हैं जैसाकि नीचे बताया गया है-

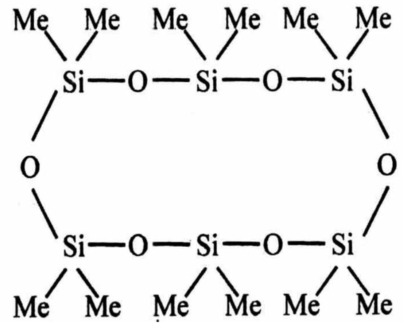


$$O-SiR_2-O-SiR_2-O-SiR_2-O \text{ or } [SiR_2-O-]_n$$

यह भी संभव है कि संघनन होते-होते पहले और आखिरी अणु एक दूसरे के निकट, आ जाये । ऐसी स्थिति में संघनन और आगे नहीं बढ़ पायेगा तथा चक्रीय यौगिक प्राप्त होंगे । उदाहरण:

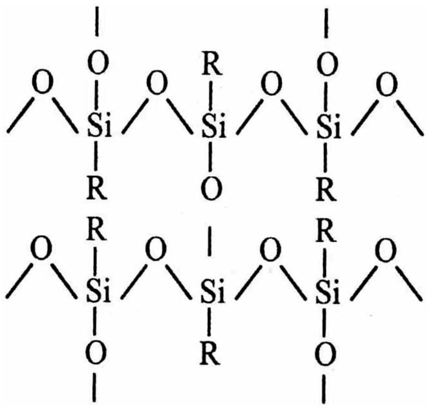


हेक्सामेथिल चक्रीय ट्राइसिलोक्सेन

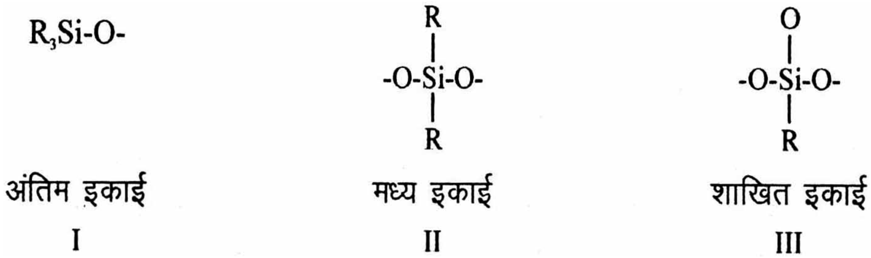


द्विदशमेथिल चक्रीय हेक्सासिलोक्सेन

(3) **एकलकार्बसिलिकन क्लोराइड का जलअपघटन** - इस प्रकार के सिलिकन क्लोराइड के जलअपघटन से प्राप्त सिलेनॉल त्रिसमूही होंगे । दो अणुओं के संघनित होकर उपर्युक्त प्रकार की श्रृंखला का निर्माण करने के अतिरिक्त प्रत्येक सिलिकन एक और बन्ध बना सकेगा जिसके द्वारा ये श्रृंखलाऐं आपस में जुड़ी रहती है । इस प्रकार की संरचना को निम्न रूप से प्रदर्शित करते हैं:

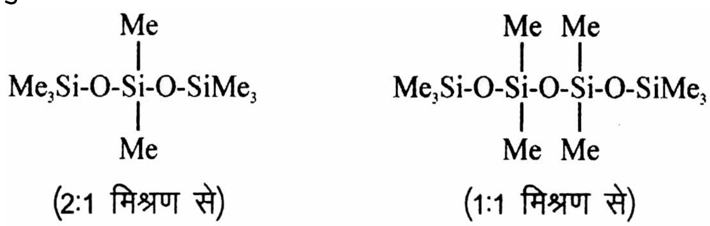


उपर्युक्त संरचनाओं के अवलोकन से स्पष्ट हो जाता है कि कार्बसिलिकन क्लोराइड / एलकॉक्साइड के जलअपघटन से निर्मित सिलिकॉन का निर्माण करने वाली तीन मूलभूत इकाईयां निम्न है:



सिलिकॉन संरचना निर्मित करने वाली इकाईयां

इकाई I के आ जाने से श्रृंखला का अंत आ जायेगा तथा वह और आगे नहीं बढ़ सकेगी। इकाई II के प्रयोग से श्रृंखला को मनोवांच्छित लम्बाई तक बढ़ाया जा सकेगा तथा इकाई III के आ जाने से श्रृंखला से एक शाखा निकल जायेगी। इस प्रकार इन इकाईयों के चयन से मनोवांच्छित संरचना के सिलिकॉन बनाये जा सकते हैं। इसके लिए उपयुक्त अनुपात में एक से अधिक प्रकार के कार्बसिलिकन क्लोराइडाऐल्कॉक्साइड लेकर उनका जलअपघटन करते है। उदाहरण: Me_3SiCl तथा Me_2SiCl_2 , के 2:1 तथा 1:1 अनुपात में मिश्रण के जलअपघटन से निम्न सिलिकॉन प्राप्त होंगे-



बोध प्रश्न 2: सिलिकॉन सर्वप्रथम किसी वैज्ञानिक द्वारा बने गये?

14.3.2 सिलिकॉन के गुण (Properties of silicones)

ये सामान्यत: तेल जैसे द्रव तथा कभी-कभी क्रिस्टलीय ठोस के रूप में पाये जाते हैं । बहुत से निम्नभार के सिलिकॉन बेन्जीन, ईथर, CCl_4 आदि सामान्य कार्बनिक विलायकों में विलेय होते है । ये विद्युत कुचालक हैं तथा इनके पृष्टतनाव भी काफी कम होते है । मन्द रसायनों के प्रति सिलिकॉन सामान्यत: अक्रिय होते हैं । प्रबल क्रिया कारकों के साथ ये क्रिया करते हैं जिनमें Si-O-Si बन्ध टूट जाता है । मुख्य भौतिक गुण व रासायनिक अभिक्रियाऐं निम्न प्रकार हैं-

(i) **ऊष्मीय स्थायित्व**-सिलिकॉनों को गर्म करने से इनका आसानी से अपघटन नहीं होता । कुछ सिलिकॉन तो 250-300^0 स्थायी पाये जाते हैं । एक बड़े ताप परिसर -70^{0}C से 250^0 तक अपने भौतिक गुण बनाए रखने के कारण सिलिकॉन रबर ताप परिवर्तन की. एक लम्बी परिसर पर भी अपने लचीलेपन को बनाए रखते हैं ।

(ii) **श्यानता** - हल्के सिलिकॉन गतिशील द्रव हैं जबकि अधिक जटिल यौगिक विस्कासी द्रव के रूप में पाये जाते हैं । इनकी श्यानता ताप के साथ बहुत कम परिवर्तित होती है । अत ये पदार्थ स्नेहक (lubricant) के रूप में उच्च ताप पर भी प्रयोग में लिए जाते हैं ।

(iii) **जल प्रतिकर्षकता** - कार्बसमूह (ऐल्किल या ऐरिल) उपस्थित होने के कारण जल प्रतिकर्षक (water repellant), के रूप में प्रयुक्त होते हैं । अत: इन्हें पेन्ट, वार्निश इत्यादि बनाने के काम में लेते हैं ।

(iv) **अम्लों से अभिक्रिया**- निर्जलीय सान्द्र अम्लों के साथ अभिक्रिया करने पर इन यौगिकों का सिलॉक्सी बन्ध टूट जाता है तथा सिलिकॉन का निर्माण होता है ।

$$R_3Si-O-SiR_3 + HCl \rightarrow R_3SiOH + R_3SiCl$$

$$R_3Si-O-SiR_3 + H_2SO_4 \rightarrow R_3SiOH + R_3SiHSO_4$$

(v) **प्रबल क्षारों से अभिक्रिया** - यहां भी Si-O-Si बन्ध टूट जाता है तथा सिलेनॉल व सिलेनोएट बनते हैं ।

$$R_3Si-O-SiR_3 + KOH \rightarrow R_3SiOH + R_3SiO^-K^+$$

(vi) **अपचयन** - लीथियम ऐलुमिनियम हाइड्राइड द्वारा सिलोक्सेन का सिलेन में अपचयन हो जाता है ।

$$-[-O-R_2Si-]_{n-} + 2nLiAlH_4 \rightarrow 4nH_2SiR_2 + nLi_2O + nAl_2O_3$$

(vii) **ग्रीन्यार अभिकर्मक से अभिक्रिया** - कार्बलीथियम या ग्रीन्यार अभिकर्मक जैसे कार्बधात्विक यौगिक भी Si-O बन्ध को तोड़ देते हैं ।

$$-[-R_2Si-O-]_n + nRMgX \rightarrow nR_3SiO-MgX \xrightarrow{nHOH} nR_3SiOH + nMgXOH$$

$$-[-R_2Si-O-]_n + nRLi \rightarrow nR_3Si-OLi \xrightarrow{nHOH} nR_3SiOH + nLiOH$$

बोध प्रश्न 3: सिलिकॉन प्रबल क्षारों के साथ क्या अभिक्रिया करते है?

14.3.3 सिलिकॉन के अनुप्रयोग (Application of Silicones)

विशिष्ट गुणों के कारण सिलिकॉन कई जगह काम में लिए जाते हैं । तथापि, शरीर क्रियात्मक (physiological) सक्रियता के कारण इन्हें औषध तथा खाद्य उद्योगों में काम में नहीं लिया जाता है । कुछ मुख्य उपयोग निम्न हें

(1) **सिलिकोन रबर** - अधिक आण्विक जटिलता वाले सिलिकॉन गुणों में सामान्य कार्बनिक रबरों से काफी मिलते हैं । अत: इन्हें सिलिकॉन रबर कहते हैं । लम्बे ताप परिसर पर सिलिकॉन रबर के गुण अप्रभावित रहने के कारण ये निम्न तथा उच्च ताप पर अधिक उपयोगी रहते हैं । अब ऐसे सिलिकॉन रबर बनाये जा चुके हैं जो -90^0 C तथा 540^0C पर भी उपयोग में लिए जा सकते हैं । 150^0 पर बहुत लम्बे समय तक इनका उपयोग किया जा सकता है । इन पदार्थो का उपयोग गास्केट(gasket) , सीलें(seals) , जाला प्रतिरोधी, रबर, रबर टेप, रबर सांचे बनाने में किया जाता है ।

(2) **सिलिकॉन तरल** - मेथिलसिलिकॉन बहुलक बहुआयामी उपयोग के तेलीय द्रव हैं । कुछ मुख्य उपयोग निम्न हैं-

(a) उच्च ताप पर जहां सामान्य कार्ब श्रृंखला वाले बहुलकों की स्नेहक के रूप में उपयोगिता समाप्त हो जाती है लम्बी ताप परिसर (-50^0 से 250^0 C) तक स्थायी रहने के कारण सिलिकॉन स्नेहक के रूप में काम आते हैं ।

(b) सिलिकॉन तरलों से इमल्सन बनाए जाते हैं इन्हें जल प्रतिकर्षी प्रतिफेनक कर्मकों (antifoaming agent) एवं चिपचिपाहट विरोध (antisticking) गुणों के उपयोग में लिया जाता है ।

(c) क्लोरोनीकृत विलायकों में इनके विलयन सतह को जलप्रतिकर्षी बनाने में काम में लिए जा सकते हैं ।

(d) ऊष्मा के प्रति स्थायित्व, जल शोषक की कम प्रवृति तथा शक्ति का कम श्रम करने के कारण वे पदार्थ द्रव परावैद्युतिकी के रूप में भी काम में लिए जाते हैं ।

(e) ये पदार्थ कपड़ा व कागज उद्योगों में भी काम में लिए जाते हैं ।

(3) **स्नेहक तथा ग्रीस के रूप में -** सिलिका का अतिबारीक चूर्ण मेथिल सिलिकोन में मिलाने पर पेट्रोलियम जैसा पदार्थ प्राप्त होता है जिसका उपयोग ग्रीज के रूप में किया जाता है । इन ग्रीज का जीवन पेट्रोलियम ग्रीज की तुलना में लगभग 10 गुना अधिक होता है तथा उच्च एवं निम्न तापों पर इनका उपयोग किया जाता है ।

(4) **सिलिकॉन रेजिन** - विद्युत रोधक के लिए सिलिकॉन रेजिन का उपयोग महत्वपूर्ण है चूंकि उच्च ताप पर कार्बनिक, रेजिन जलकर नष्ट हो जाते है, शीशे के रेशे, एस्बेस्टास या अभ्रक के साथ सिलिकोन रेजिन को मिलाकर ऐसे विद्युत रोधक बनाये जाते हैं जिनके उच्च ताप पर प्रयोग से सुरक्षा बनी रहती है ।

14.4 सारांश (Summary)

- बहुलक वे पदार्थ कहे जाते हैं जिनकी संरचनाऐं संयोजकता बन्ध युक्त सरलतर संरचनात्मक इकाईयों (structural units) की पुनरावृत्ति से बनी मानी जा सकती है।
- कार्बन के अतिरिक्त अन्य तत्वों के परमाणुओं से बनी हुई असंख्य इकाईयां परस्पर सहसंयोजक बन्धों द्वारा जुड़कर एक वृहत् अणु बनाऐं, तो ऐसे वृहत् अणुओं को अकार्बनिक बहुलक कहा जाता है ।
- अकार्बनिक बहुलकों का कई प्रकार से वर्गीकरण किया गया है ।
- सिलिकॉन, सिलिकन के वे कार्बधात्विक यौगिक है जिनमें Si-O-Si बन्ध पाया जाता है ।
- सिलिक्सेन यौगिकों का संश्लेषण कार्बसिलिकन क्लोराइडों व कार्बएल्कॉक्सीलेन के जल अपघटन से किया जा सकता है।
- प्रबल Si-O व Si-C बन्ध होने के कारण ऊष्मा के प्रति ये यौगिक अत्यन्त स्थायी होते हैं ।
- उपयुक्त विशिष्ट गुणों के कारण सिलिकॉन्स अत्यन्त उपयोगी पदार्थ बन जाते हैं ।

14.5 शब्दावली (Glossary)

समपरमाण्विक	–	Homoatomic
विषमपरमाण्विक	–	Heteroatomic
त्रिविम आकाश	–	Stereochemistry
रेखीय बहुलक	–	Liner Polymer
कार्बतात्विक बहुलक	–	Organic elemental polymer
सेतु बहुलक	–	Bridge Polymer
उपसहसंयोजक बहुलक	–	Coordinate Polymer
सिलिकॉन (Silicons)	–	सिलिकन, कार्बन व आक्सीजन के बहुलक यौगिकों को सिलिकॉन कहा जाता है ।
त्रिकार्बोसिलिकन क्लोराइड	–	Si से जुडे कार्बन की संख्या तीन होती है ।
द्विकार्बोसिलिकन क्लोराइड	–	Si से जुडे कार्बन की संख्या दो होती है।
एकल कार्बसिलिकन क्लोराइड	–	Si से जुडे कार्बन की संख्या एक होती है।

स्नेहक	–	Lubricant
जल प्रतिकर्षक	–	water repellant

14.6 सन्दर्भ गन्थ (Reference Books)

अकार्बनिक रसायन के रीसेन्ट आसपेक्ट्स	–	आर.सी.अग्रवाल
अकार्बनिक बहुलक	–	जी.आर. चटवाल
एडवान्सड इनऑर्गेनिक रसायन	–	एस.के. अग्रवाल, कीमती लाल

14.7 बोध प्रश्नों के उत्तर (Answers of Intext Questions)

1. समपरमाण्विक तथा विषमपरमाण्विक बहुलक
2. किपिंग
3. $R_3Si-O-SiR_3 + KOH \rightarrow R_3SiOH + R_3SiOK^+$

सिलेनॉल सिलेनोएट

14.8 अभ्यासार्थ प्रश्न (Exercise Questions)

1. अकार्बनिक बहुलकों से क्या तात्पर्य है?
2. अकार्बनिक बहुलको का वर्गीकरण समझाइये ।
3. सिलिकॉन्स क्या है? उनके उपयोग लिखिये ।
4. सिलिकॉन्स के संश्लेषण की विधियां लिखिये ।
5. निम्न पर टिप्पणी लिखिये -
   (i) क्रास बन्ध बहुलक
   (ii) इलेक्ट्रॉन युग्म बहुलक
   (iii) उपसहसंयोजक बहुलक
6. निम्न पर टिप्पणी लिखिये ।
   (i) सिलिकॉन के श्रृंखला एवं चक्रीय बहुलक
   (ii) सिलिकॉन रबर

इकाई-15

फॉस्फेजीन्स
(Phosphazenes)

इकाई की रूपरेखा

15.0 उद्देश्य
15.1 प्रस्तावना
15.2 फॉस्फेजीन्स बनाने की विधियां
15.3 रासायनिक अभिक्रियाऐं
15.4 सारांश
15.5 शब्दावली
15.6 बोध प्रश्न
15.7 बोध प्रश्नों के उत्तर
15.8 संदर्भ ग्रंथ
15.9 अभ्यासार्थ प्रश्न

15.0 उद्देश्य (Objective)

इस इकाई के अध्ययन के पश्चात् हम निम्न बिन्दुओं का अध्ययन कर पायेंगे -

- फॉस्फेजीन्स क्या होते है?
- फॉस्फेजीन्स के उपयोग?
- फॉस्फेजीन्स के प्रकार अर्थात् ये कितने प्रकार की होती है?
- ट्राई फॉस्फेजीन्स तथा टेट्रा फॉस्फेजीन्स जैसे $(PNCl_2)_3$,$(PNCl_2)_4$ & $(PNCl_2)_n$ आदि
- फॉस्फेजीन्स में उपस्थित P तथा N के ऑक्सीकरण अवस्था का अध्ययन ।
- फॉस्फेजीन्स में उपस्थित संकरण, संरचना तथा बन्धों के प्रकार का अध्ययन भी हम करेंगे।
- फॉस्फेजीन्स के बनाने की विधियां तथा रासायनिक अभिक्रियाओं का अध्ययन भी हम इसी अध्याय में कर पायेंगे।

15.1 प्रस्तावना (Introduction)

फॉस्फोरस एवं नाइट्रोजन से निर्मित विषम अणु बहुलक इस प्रकार के उदाहरण हैं । इनकी संरचनात्मक इकाई फॉस्फोरस तथा नाइट्रोजन के साथ मिलकर बनी होती है । फॉस्फोरस तथा नाइट्रोजन दोनों ही वर्ग संख्या पन्द्रह के सदस्य हैं जिनमें वलय संरचना होने के कारण इनका स्थायित्व बढ़ जाता हैं । नाइट्रोजन, फॉस्फोरस की तुलना में अपेक्षाकृत कम क्रियाशील होता हैं । $\gtrdot P{=}N-$ अत: नाइट्रोजन, फॉस्फोरस तथा हैलोजन्स के साथ संयुक्त रूप से बनाये गये बहुलकीय यौगिकों को फॉस्फेजीन्स कहते हैं । इनमें इकाई होती है ।

फॉस्फोरस व नाइट्रोजन दोनों तत्वों में श्रृंखलन (Catenation) का गुण अत्यन्त सीमित होता है । फॉस्फोरस के अधिकतम दो परमाणु तथा नाइट्रोजन के अधिकतम तीन परमाणु P_2H_4 तथा N_3 , (ऐजाइड आयन) में परस्पर एक-दूसरे के साथ जुड़े रहते हैं । लेकिन यदि फास्फोरस व नाइट्रोजन दोनों परमाणु परस्पर या एक-दूसरे के साथ जुड़ जाएं तो विभिन्न प्रकार के फास्फेजीन बहुलकों अथवा फॉस्फोनाइट्रिलिक यौगिक (Phosphonitrilic Compounds) का निर्माण होता हैं । इन यौगिकों में फॉस्फोरस ऑक्सीकरण अवस्था V में होता है । जबकि नाइट्रोजन आक्सीकरण अवस्था III में रहता हैं । अणु की विद्युत उदासीनता को बनाये रखने के लिए अधिकाशत: हैलाइड आयन होते हैं, इस प्रकार फॉस्फोनाइट्रिलिक हैलाइड बनते हैं । ये चक्रीय तथा विकृत श्रृंखला दोनों प्रकार के होते है । फॉस्फेजीन्स को निम्न प्रकार वर्गीकृत किया जा सकता है -

(i) मोनोफॉस्फेजीन (उदाहरणार्थ - $X_3P=NR$)

(ii) डाइफॉस्फेजीन (उदाहरणार्थ - $X_3P=N,P(O)X_2$)

(iii) पॉलीफॉस्फेजीन (उदाहरणार्थ - $(-X_2P=N-)n$) जहां n= 2,3,4... n

(iv) चक्रीय या साइक्लो पीली फॉस्फेजीन (उदाहरणार्थ - $(-X_2P=N-)$ जहां n= 2,3 ,4,5.... 17

ऐतिहासिक (Historical)- फॉस्फोरस तथा नाइट्रोजन के बहुत से यौगिक बनाये जा चुके है लेकिन यहां हम उन P=N बन्ध यौगिकों को प्रदर्शित करेंगें जिन्हें $(X_2PN)_n$ सूत्र द्वारा दर्शाया जा सकता है, (X=F, Cl, तथा Br) । इन हैलाइडों में से क्लोराइडों को बहुत पहले (1834) PCl_5 पर NH_3, की अभिक्रिया से बनाया गया था, लेकिन फॉस्फेजीन्स का सुव्यवस्थित ढंग से अध्ययन सर्वप्रथम स्टॉक्स (Stokes) नामक वैज्ञानिक ने सन् 1895 में किया था, उन्होंने PCl_5 तथा उच्च दाब पर NH_3 की क्रिया द्वारा इन्हें निर्मित किया था ।

सन् 1925 में रोमर (Romer) ने इनमें वलय संरचना की जानकारी दी थी । सन् 1956 में मेहरोत्रा तथा कपूर ने फॉस्फोनाइट्रिईलिक फ्लुओराइड तथा फॉस्फोनाइट्राट्रलिक ब्रोमाइडों का संश्लेषण किया था जिस पर इलाहाबाद विश्वविद्यालय ने डॉ. कपूर को डी.एस.सी. की उपाधि दी थी । सन् 1977 में कपूर तथा चतुर्वेदी ने फास्फौनाइट्रिलिक हैलाइडों का बोल्टधारामिति अध्ययन किया था ।

सन् 1980 में बोराजीन्स की तरह कपूर तथा चतुर्वेदी ने इनका फॉस्फेजीन्स नाम दिया था । वर्तमान में फॉस्फोनाइट्रालिक हैलाइडों को संक्षेप में फॉस्फेजीन्स कहते हैं ।

15.2 फॉस्फेजीन्स बनाने की विधियां

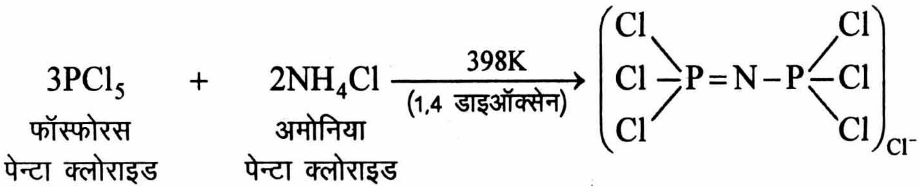
संश्लेषण (synthesize) - स्वल्पलकी ने फॉस्फोनाइट्रिलिक क्लोराइड सर्वप्रथम लिबिग (Liebig) तथा व्होलर (wholer) द्वारा PCl_5 तथा NH_3 की अभिक्रिया से 1834 में बनाये गये थे लेकिन इनकी स्टाइकियोमीट्री तथा संरचना बहुत बाद में ही ज्ञात किये जा सके थे । इन यौगिकों को बनाने के लिए PCl_5 तथा NH_4Cl को गर्म किया जाता हैं । फॉस्फोनाइट्रालिक हैलाइडों की श्रेणी में त्रिलक (Trimer) अथवा चतुष्यक (Tetramer) वलय

समावयवी मुख्य रूप से बनाये गये हैं । इस श्रेणी में क्लोराइड तथा ब्रोमाइड प्रमुख है । आयोडाइड अभी ज्ञात नहीं है ।

इनका निर्माण मुख्य रूप से दो विधियों द्वारा किया जाता है ।

(1) पुरानी विधि (old Method) (2) आधुनिक विधि (Modern method)

(1) **पुरानी विधि (Old Method)** - इस विधि को शेंक तथा रोमर (Shenk & Romer) ने 1925 में दिया था । उन्होंने PCl_5 तथा NH_4Cl की पैराडाईक्लोरो बैन्जीन विलायक में 398-423 K ताप पर क्रिया करवाकर चक्रीय फॉस्फोनाइट्रिलिक क्लोराइड के त्रिलक का मिश्रण प्राप्त किया था ।



जब यह अभिक्रियाऐं PCl_5 तथा NH_4Cl की अधिकता में की जाती हैं तो चक्रीय फास्फेजीन का मिश्रण प्राप्त होता है जिसमें पॉलिफॉस्फेजीन की अधिकता पायी जाती है । क्रिया निम्न प्रकार से होती है

$$nPCl_5 + nNH_4Cl \xrightarrow[\text{(1,4 डाइऑक्सेन)}]{120^\circ - 150^\circ C} \underset{\text{चक्रिय फॉस्फेजीन}}{(NPCl_2)n} + Cl_3PN + \underset{\text{चक्रिय पॉली फॉस्फेजीन}}{(NPCl_2)nPCl_4}$$

इस अभिक्रिया में n का मान 3 से 6 तक होता है । स्थायित्व की दृष्टि से n का मान 3 से 4 के मध्य होता है ।

`क्रियाविधि (Mechanism) - PCl_5 तथा NH_4Cl के मध्य होने वाली रासायनिक अभिक्रिया की क्रियाविधि को छः प्रमुख पदों में निम्न प्रकार से बताया जाता है ।

1. **प्रथम पद -** इसमें PCl_5 का विघटन होता है तथा $(PCl_4)^{(+)}$ तथा $(PCl_6)^{(-)}$ देता हैं ।

$$2PCl_5 \rightarrow PCI_4^{(+)} + PCl_6^{(-)}$$

2. **दूसरा पद -** इस पद मे NH_4Cl का विघटन होकर NH_3 तथा HCl बनते हैं ।

$$NH_4Cl \rightarrow NH_3 + HCl$$

3. **तीसरा पद** - इसमें $(PCl_4)^{(+)}$ NH_3 से क्रिया करके $PCl_3 = NH$ देता है ।

$$PCl_4^{(+)} + NH_3 \xrightarrow[\Delta]{-HCl} NH_2^{\oplus} - PCl_3 \xrightarrow[\Delta]{-H^+} \underset{\text{इमीनोफॉस्फोरस ट्राई क्लोराइड}}{Cl_3P = NH}$$

4. **चौथा पद** - इसमें HCl बाहर निकलकर $PCl_4^{(+)}$, $PCl_6^{(-)}$ इमीनोफॉस्फोरस डाईक्लोराइड से क्रिया करके हैक्सा डाईफॉस्फेमीन कैटाइन तथा फास्फोरस हैक्साक्लोराइड ऐनाइन देता है।

$$PCl_4^{(+)} + PCl_6^{-} + Cl_3P = NH \xrightarrow[\Delta]{-HCl} [Cl_3 = N - PCl_3]^{\oplus} + [PCl_6]^{-}$$

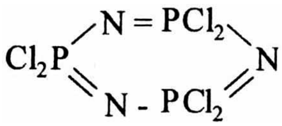
4. **पांचवा पद** - इस पद में डाइफास्फोमीन NH_3 से किया करती है तथा ट्राईफास्फेजीन का संकुल बनाती है तथा प्रोटीन त्यागती है ।

$$[Cl_3P=N-PCl_3]+NH_3 \xrightarrow[H^+]{-HCl} [Cl_3P=N-Cl_2P=NH]$$

5. **छठा पद** - यह अंतिम पद है इसमें HCl त्यागकर NH_3 की अधिकता से चक्रीय नाइट्रालिक हैलाइड बनती है।

$$[Cl_3P=N-Cl_2P=NH]+[PCl_4]^+[PCl_6]^- \xrightarrow{-HCl} [Cl_3P=N-Cl_2P=PCl_3]^+ \xrightarrow[\Delta]{NH_3}$$
$$P_3N_3Cl_6+3HCl+PCl_5$$

(साइक्लोट्राईफास्फेजीन) अथवा



इसी प्रकार से फास्फोनाइट्राइलिक ब्रोमाइड भी बनते हैं । इनका निर्माण PBr_3 , पर NH_4Br की क्रिया द्वारा किया जाता है ।

$$7PBr_3+7NH_4Br \xrightarrow{\Delta} (Br_2PN)_3+(Br_2PN)_4+28HBr$$

सन् 1982 में फास्फोनाइट्रालिक बहुलकों के ऐल्किल CH_3 मेथिल तथा फेनिल व्युत्पन्न निर्मित किये गये हैं ।

$$7NH_4Cl+7(CH_3)_2PCl_3 \xrightarrow{\Delta} [(CH_3)PN]_3+[(CH_3)PN]_4+28HCl$$
$$7[(C_6H_5)_2PCl_3]+7NH_4Cl \rightarrow [(C_6H_5)_2PN]_3^+[(C_6H_5)_2PN]_3+28HCl$$

2. **आधुनिक विधि (Modern Method)** - यह विधि औद्योगिक विधि कहलाती है । इसमें सोडियम ऐजाइड अथवा लीथियम ऐजाइड पर फॉस्फोरस ट्राई हैलाइड अथवा उनके प्रतिस्थापियो की क्रिया द्वारा फॉस्कोनाइट्राइलिक हैलाइड बनाते है । ऐसा करने पर अधिकतम 20 से 48 प्रतिशत तक उत्पाद प्राप्त होता है । इस प्रकार की क्रिया के कुछ प्रमुख उदाहरण निम्न है-

$$nPCl_3+nNaN_3 \xrightarrow{\Delta} (Cl_2PN)n+N_2\uparrow+NaCl$$
$$nPBr_3+nLiN_3 \xrightarrow{\Delta} (Br_2PN)n+N_2\uparrow+LiBr$$
$$nPBr_3+nLiN_3 \xrightarrow{\Delta} (Br_2PN)n+N_2\uparrow+NaBr$$

इसी प्रकार से प्रतिस्थापित फेनिल अथवा फ्लुओरो व्युत्पन्न भी बनते हैं ।

$$nC_6H_5PCl_3+NaN_3 \xrightarrow{\Delta} (C_6H_5ClPN)_n+N_2\uparrow+NaCl$$
$$(CF_3)_2PCl+LiN_3 \xrightarrow{\Delta} [(CF_3)PN]_n+N_2\uparrow+LiCl$$

गुणधर्म - फॉस्फेजीन्स श्रेणी के बहुलको में रेखीय तथा चक्रीय सदस्य ज्ञात है । चक्रीय त्रिलक फॉस्फेजीन एक रंगहीन ठोस होता है जिसका गलनांक 113^0C है । जिसका निर्वात में 50^0C पर शीघ्रता से ऊर्ध्वपातन हो जाता है । इसमें चक्रीय फॉस्फेजीन्स अधिक स्थायी होते हैं । इस श्रेणी में क्लोरो व्युत्पन्न सबसे पुराने ज्ञात हैं । पॉलीफॉस्फेजीनो में कोरीन परमाणु अत्यधिक क्रियाशील होते है एवं अधिकांश अभिक्रियाओं में ये ऐल्किल, ऐरिल, हाइड्रॉक्सी R,NSC, या NR_2 समूहों द्वारा प्रतिस्थापित हो जाते हैं । $(Cl_2PN)_3$ तथा $(Cl_2PN)_4$ क्रिस्टलीय ठोस पदार्थ हैं । रेखीय

फॉस्फोनाइट्रालिक बहुलकों की श्रेणी में रबड के समान गुण पाये जाते हैं तथा इनका उच्च आण्विक द्रव्यमान होता हैं जो 20,000 से अधिक होता है ।

चक्रीय फास्फोनाइट्रालिक हैलाइडों में $(Cl_2PN)_3$ प्रमुख है ।

1. वायुमण्डल दाब पर गरम करने पर यह 387^0K पर पिघलता है तथा 507^0K पर उबलने लगता हैं । यह अध्रुवीय विलायक जैसे C_6H_6, CCl_4, 1,4- डाई ऑक्सेन इत्यादि में विलेय रहता है ।

इसी प्रकार से $(Cl_2PN)_4$ बहुलक 397^0K पर पिघलता है तथा 525^0K पर उबलने लगता है यह द्रव C_6H_6, CCl_4, 1,4- डाई ऑक्सेन में अपेक्षाकृत कम विलेय रहता है ।

15.3 रासायनिक अभिक्रियाएं

फॉस्फोनाइट्रालिक हैलाइडों में फॉस्फोरस से जुड़ी हैलोजन Cl, Br इत्यादि क्रियाशील प्रकृति की होती है । अत: वह आसानी से प्रतिस्थापित की जा सकती है । यही कारण हैं कि फॉस्फोनाइट्राइलिक हैलाइड्स प्रतिस्थापन अभिक्रियाऐं प्रदर्शित करते है ।

पौटेशियम फ्लुओरो सल्फोन तथा डाईमेथिल ऐमीन के साथ क्रिया इसका सरल उदाहरण है । इसका जल अपघटन भी हो सकता है ।

1. **बेंजीन से अभिक्रिया** - $AlCl_3$ की उपस्थिति में $N_3P_3Cl_6$ बेंजीन से क्रिया करके डाइफेनिल व्युत्पन्न बनाती है ।

$$N_3P_3Cl_6 + C_6H_6 \xrightarrow{AlCl_3} N_3P_3(C_6H_5)_2Cl_4$$

2. **जल अपघटन** - प्रबल अम्लों की उपस्थिति में उबलते जल से जल अपघटन कराने पर फास्फोनाइट्राइलिक क्लोराइड अपघटित होता है तथा विघटित होकर अमोनिया HCl तथा आर्थोफॉस्फोरिक अम्ल देता है।

$$(PNCl_2)_3 + 12H_2O \xrightarrow{H^+/\Delta} 6HCl + 3NH_3 + 3H_3PO_4$$

प्रतिस्थापन अभिक्रियाऐं

1. **NaF से क्रिया** - सोडियम फ्लुओराइड के साथ गरम करने पर फॉस्फोनाइट्राइलिक क्लोराइड फॉस्फोनाइट्राइलिक फ्लोओराइड में बदल जाता है ।

$6NaF + (PNCl_2)_3$	$\xrightarrow{\Delta}$	$6NaCl + (PNF_2)_3$
फास्फोनाइट्राइलिक क्लोराइड		फॉस्फोनाइट्राइलिक फ्लोओराइड

2. **ऐल्कॉक्साइडो से क्रिया** - सोडियम मेथॉक्साइड अथवा सोडियम एथॉक्साइड फॉस्फोनाइट्राइलिक क्लोराइडों से क्रिया करके डाईऐल्काक्सी व्युत्पन्न देते हैं ।

$$6CH_3ONa + (PNCl_2)_3 + [PN(OCH_3)_2]_3 + 6NaCl$$

सोडियम मेथॉक्साइड डाई मेथॉक्साइड फॉस्फोनाइट्राइलिक क्लोराइड

3. **लैड फ्लुओराइड से क्रिया** - प्रतिस्थापन अभिक्रिया सम्पन्न होती है तथा लैड क्लोराइड बनता है ।

$$3PbF_2 + (PNCl_2)_3 \xrightarrow{\Delta} 3PbCl_2 + (PNFl_2)_3$$

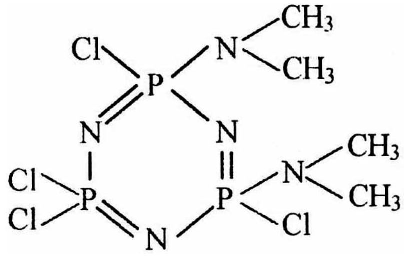
$$[NPCl_2]_3 + 3PbF_2 \xrightarrow{\Delta} N_3P_3F_6 + 3PbCl_2$$

कुछ त्रिलक चतुर्थलकों में परिवर्तित हो जाते हैं ।

$N_3P_3Cl_6 \xrightarrow{PbF_2} N_4P_4Cl_4F_4 + N_4PCl_2F_6$

4. **डाई मेथिल ऐमीन से क्रिया** - इस अभिक्रिया में $(PNCl_2)_3$ से दो Cl_2 परमाणु प्रतिस्थापित होते हैं । तथा N-N डाईमेथिल फास्फोनाइट्राइलिक क्लोराइड बनता है ।

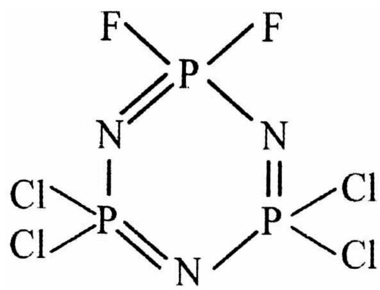
$(PNCl_2)_3 + 2(CH_3)_2N - H \rightarrow P_3N_5Cl_4(CH_3)_4$ अथवा



5. **पौटेशियम फ्लुओरो सल्फोन से क्रिया** - प्रतिस्थायी फ्लुओरोक्लोरो व्युत्पन्न बनता है ।

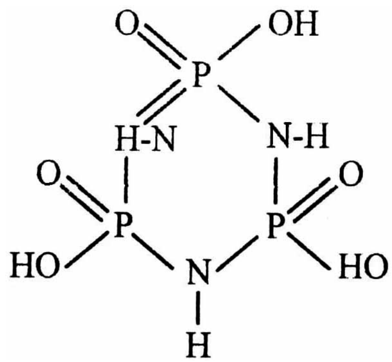
$$(PNCl_2)_2 + 2K - \underset{\underset{O}{||}}{\overset{\overset{O}{||}}{S}} - F \xrightarrow{\Delta} P_3N_3F_2Cl_4 + 2KSO_2Cl$$

या



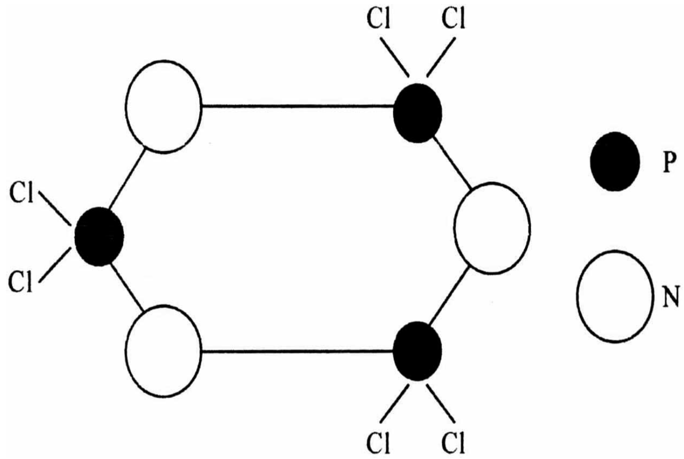
6. **ईथरीय जल अपघटन** - यह अपघटन ईथर की उपस्थिति में जल की क्रिया द्वारा होता हैं । तथा समावयवी परिवर्तन द्वारा फॉस्फोनाइट्रालिक अम्ल बनता है ।

$(PNCl_2)_3 + 6H_2O) \rightarrow 6HCl + P_3N_3(OH)_4$ अथवा



संरचना - त्रिलक हैलाइडों में P तथा N परमाणु एक छ : सदस्यों वाली वलय का निर्माण करते है तथा प्रत्येक P परमाणु से दो हैलोजन परमाणु बन्धित रहते हैं । हैक्सा क्लोरोसाइक्लोट्राइ फास्फेजीन में वलय के सभी सदस्य लगभग समतलीय होते हैं तथा सभी P-N बंध दूरियाँ समान होती है । इस

अणु में $P-N1.58A^{\circ}, P-Cl1.97A^{0} < NPN118.4^{0} < PNPl21.4^{0}$ तथा $< ClPCl1102^{0}$ पाये जाते हैं । अन्य सभी क्लोराइडों में वलय असमतलीय होती है ।



चक्रीय त्रिलक $(NPF_2)_3$ पूर्णत : समतलीय हैं । सभी P-N बन्ध दूरियाँ ($1.\ 56A^{O}$) समान है । LNPN(121^{0}) तथा <PNP(119^{0}) लगभग समान हैं, जिसमें फॉस्फेजीन वलय लगभग नियमित षटकोणीय होती है । इनको पॉलीफॉस्फेजीन्स भी कहते हैं इनमें P तथा N उपस्थित होने के कारण इनका अकार्बनिक बहुलको में अध्ययन किया जाता है ।

यह अधिकतर प्रतिस्थापन अभिक्रियाऐं देते हैं ।

बन्धन (Bonding) - ट्राईफॉस्फेजीन्स (Triphosphazenes) चक्रीय त्रिलक फॉस्फेजीन की 6 सदस्य वाली वलय में 6 π इलेक्ट्रॉन होते है तथा इसमें ध्रुवीय सहसंयोजक बन्धन पाया जाता है । इसका प्रमुख कारण नाइट्रोजन, फॉस्फोरस तथा हैलोजन परमाणुओं के मध्यम विद्युत ऋणता का अन्तर हैं । फॉस्फेजीनों में उपस्थित नाइट्रोजन परमाणु दुर्बल क्षारीय प्रकृति के होते हैं । इनका विद्युत रासायनिक अपचयन आसानी से नहीं होता । इसके अतिरिक्त कार्बनिक π समूहों के समान इनमें स्पेक्ट्रम प्रभाव नहीं होता । फास्फोरस तथा नाइट्रोजन में क्रमश: sp^3 तथा sp^2, संकरण पाया जाता है । N परमाणु में रिक्त d-d कक्षकों का अभाव होता हैं, जबकि P में रिक्त -d- कक्षक पाये जाते हैं । वे N-P बन्ध के मध्य $d\pi$ - $p\pi$ अतिव्यापन करते हैं । इस बंध में आवेश का प्रवाह हैलोजन परमाणु की और होता है । N तथा P परमाणुओं से बनी वलय समतलीय (Co-Planar) होती हैं । जिसमें द्विबन्धन के कुछ आंशिक लक्षण पाये जाते है । फॉस्फेजीनों में द्विबन्धन का कारण $d\pi$ - $p\pi$ बन्धन होता हैं जो कि निम्न दो कारणों से संभव हैं -

(i) नाइट्रोजन के एकल रूप से भरे I P_z कक्षकों के दो फास्फोरस के dxz तथा dyz कक्षकों के साथ अन्तक्रिया द्वारा इसमें (Heteromorphic) अभासी ऐरोमैटिक (Pseudoaromatic) $d\pi$ - $p\pi$ बंधन या (homomorphic) बंधन (dy कक्षकों के द्वारा) बनता ' है ।

(ii) सममित रूप से प्रत्येक N परमाणु पर उपस्थित sp^2, एकाकी युग्म फॉस्फोरस पर उपस्थित रिक्त एवं dx^2-y^2 एवं dxy कक्षकों के साथ उपसहसंयोजन । अधिकतम बन्धन, नाइट्रोजन

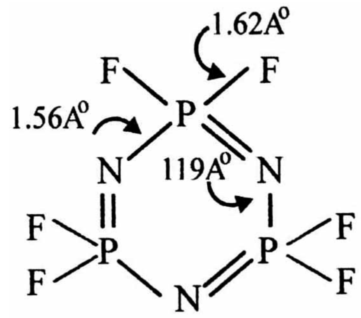
पर 180^0 बन्ध कोण के साथ संभव है । फास्फोनाइट्राइट्रालिक हैलाइडों में p-x बन्ध की बढ़ती हुई लम्बाई का कम निम्न है -

P-F<P-Cl<P-Br

$1.62A^O$ $1.97A^O$ $200A^O$

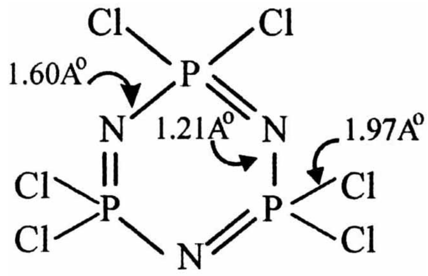
बढ़ती हुई लम्बाई

इस आधार पर $(PNF_2)_3$ तथा $(PNCl_2)_3$ फास्फेजीन्स की संरचना को बन्ध लम्बाई के सापेक्ष निम्न प्रकार से प्रदर्शित किया गया हैं ।



$(PNF_2)_3$

हैक्सा फ्लुओरो साइक्लो ट्राई फॉस्फ़ेजीन की षटकोणीय संरचना



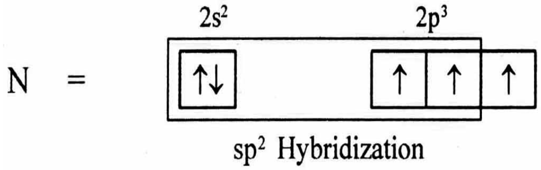
$(PNCl_2)_3$

हैक्सा क्लोरो साइक्लो ट्राई फॉस्फ़ेजीन की षटकोणीय संरचना

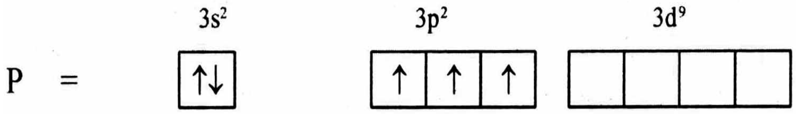
इसी प्रकार से इनके ब्रोमो व्युत्पन्नों की संरचना भी षटकोणीय पायी जाती है ।

संयोजकता बन्ध सिद्धान्त (Valence Bond Theory)-

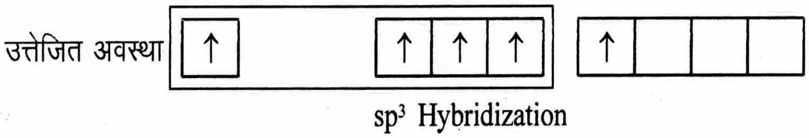
इस सिद्धान्त की धारणा हिटलर एवं लन्दन नामक वैज्ञानिक ने दी थी तथा पाऊलिंग एवं स्लेटर ने इसे संशोधित रूप में व्यक्त किया था । यह सिद्धान्त अतिव्यापन, संकरण एवं अनुनाद पर आधारित हैं । N- परमाणु की sp^2 संकरित अवस्था तथा p परमाणु sp^3 की संकरित अवस्था के मध्य संयुग्मन प्रभाव (Conjuction effect) को तल के ऊपर तथा तल के नीचे निम्न प्रकार से प्रदर्शित किया जा सकता है ।



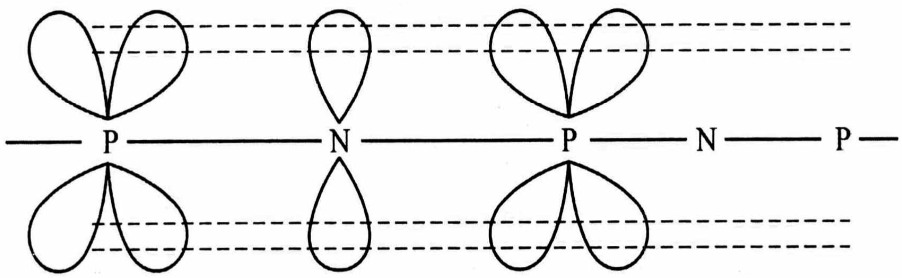
चित्र : नाइट्रोजन परमाणु के संकरण



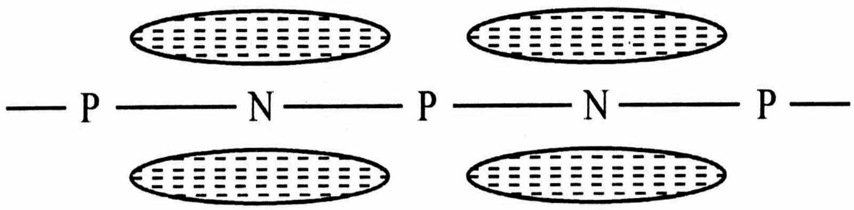
चित्र : आद्य अवस्था में इलेक्ट्रॉनिक विन्यास



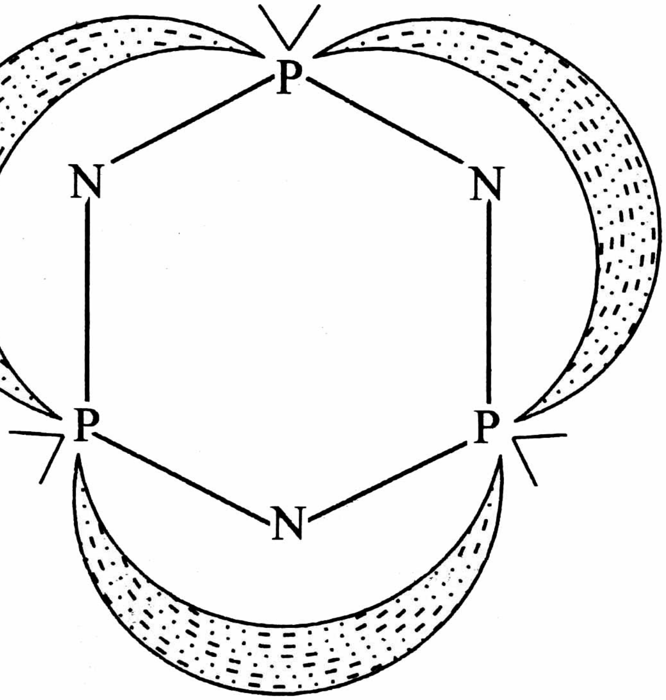
चित्र : फास्फोरस परमाणु में संकरण



चित्र **N-P** बन्ध में अतिव्यापन



चित्र **N-P** बन्ध में इलेक्ट्रॉन घनत्व

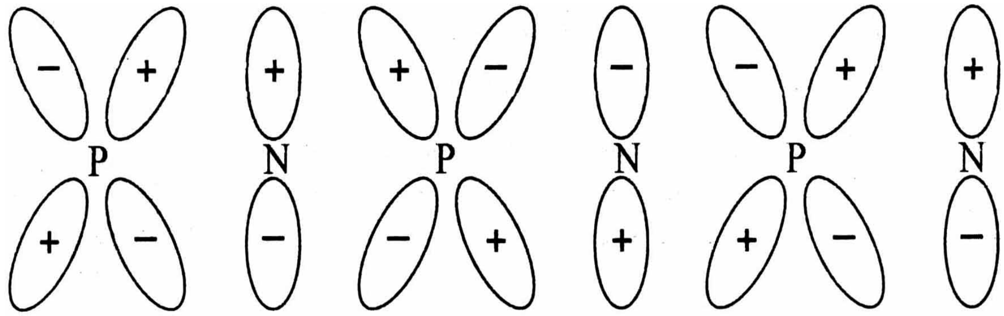


चित्र : चक्रीय फॉस्फेजीन्स में आदेश का वितरण

इस प्रकार से प्रत्येक फास्फोरस में रिक्त 3d-कक्षक का उपयोग रासायनिक बन्ध बनाने में किया जाता है ।

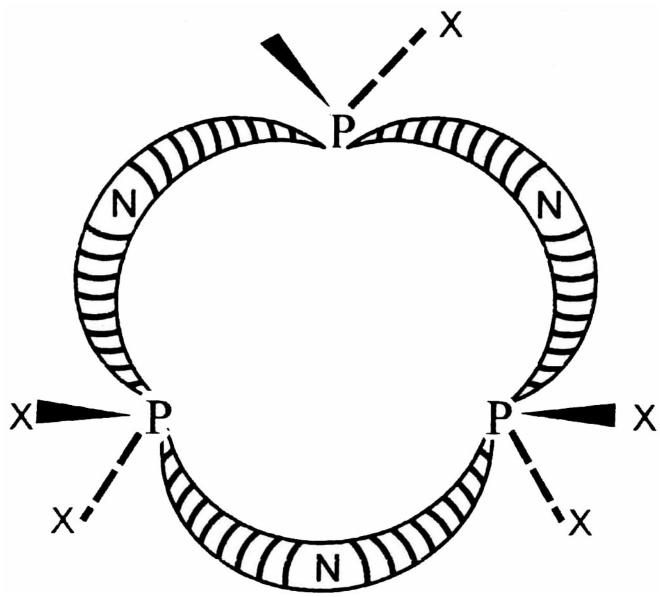
2. अणु कक्षक सिद्धान्त (Molecular Orbital theory)

$(PNX_2)_3$ एक विषम नाभिकीय बहु परमाण्विक अणु हैं जिसमें नाइट्रोजन परमाणु 2p कक्षक, फास्फोरस परमाणु के 3d कक्षकों के साथ $d\pi$ - $p\pi$ बंध बनाते हैं । N की तुलना में P उच्च ऊर्जा की अवस्था में पाया जाता हैं । यद्यपि N के पास अर्ध भरे 2p कक्षक क्रमशः $\sigma 2pz, \pi 2px$ तथा $\pi 2py$ ऊर्जा स्तर में उपलब्ध रहते हैं । तथा P के पास अर्ध भरे 3p कक्षक क्रमशः $\sigma 3pz$ तथा $\pi 3px$ कोश मिलते हैं ऊर्जा स्तर के इस अन्तर के कारण इनमें न इलेक्ट्रॉन घनत्व पूर्ण रूप से विस्थापित नहीं हो पाता हैं । अतः प्रतिबन्धित कक्षकों (Antibonding orbitales) में ही प्रभावी अतिव्यापन की संभावना को व्यक्त किया गया है । चूंकि अतिव्यापन के लिए दो कक्षकों की पालियों के चिन्ह समान होने आवश्यक है, d कक्षक से अतिव्यापन करने वाले एक P कक्षक की धनीय पालि तथा दूसरे की ऋणीय पाली ऊपर की और होती होगी । इस प्रकार पालियों के चिन्हों को ध्यान में रखते हुए अतिव्यापन को वलय के अन्य परमाणुओं के लिए आगे बढ़ाने पर पाते हैं कि ट्राईफास्फोनाइट्रट्रालिक क्लोराइड में π इलेक्ट्रॉन पूरी वलय पर विस्थानीकृत नहीं हो सकते क्योंकि पहले परमाणु P तथा अन्तिम परमाणु N जो वलय में पड़ोसी हैं, के कक्षकों की सममिति आपस में मेल नहीं खाती क्योंकि अतिव्यापन हेतु P की (-) पाली से N की (+) पाली तथा P की (+) पाली से N की (-) पाली उपलब्ध है, इस प्रकार का अतिव्यापन प्रतिबन्धी प्रकृति का होता है ।



3. आधुनिक सिद्धान्त (Modern Theory)

यह सिद्धान्त मुलीकन ने दिया था । मुलीकन ने बताया कि d कक्षकों में ऊर्जा का अन्तर होने के कारण उनमें t_{2g} कक्षक dxy, dyz तथा dxz) निम्न ऊर्जा अवस्था में रहती है तथा eg कक्षक (dz^2 - y2 तथा dz^2) जो कि उच्च ऊर्जा की अवस्था में रहते हैं । वे π बन्ध बनाने की क्रिया में भाग लेते हैं इन कक्षकों के संयोग से नये कक्षक प्राप्त होते हैं जो कि पड़ोसी नाइट्रोजन परमाणु के संयोग करते हैं । परिणामस्वरूप ऊर्जा के अन्तर जो की 4Dq से अधिक रहने के कारण आवेश N-P-N के मध्य विस्थापित नहीं हो पाता हैं, जबकि निम्न ऊर्जा स्तर पर रहने के कारण N का $2p_z$ कक्षक p के समान सममिति वाले कक्षकों के साथ P-N-P बंध बनाकर विस्थानीकृत रहता है । मुलीकन ने यह भी सुझाव दिया कि N-P वलय पूर्ण समतलीय न होकर कुछ मुड़ी हुई अथवा विस्थापित भी हो सकती है ।



चित्र मुलीकन का मॉडल $(PNX_2)_3$

उपयोगिता (Utility) - इनका कई क्षेत्रों में उपयोग होता है इनके कुछ प्रमुख उपयोग निम्न हैं -

1. **चिकित्सा के क्षेत्र में (In the field of Medicine)** -फ्लुओरो ऐल्किल समूह द्वारा प्रतिस्थापित कुछ बहुलक $[(CF_3CH_2)_2PN]_n$ इतने अधिक जल प्रतिकर्षी होते हैं । कि वे

सजीव ऊतको (Living tissue) से अभिक्रिया नहीं करते हैं और इसलिए कृत्रिम रक्त-वाहिनी तथा कृत्रिम अंगों के निर्माण हेतु उपयुक्त पदार्थ होते हैं ।

$[Etoo(CH_2NH)_2PN]_2$ बहु त धीमी गति से हानि रहित उत्पादों में जल अपघटित होते हैं, अत: इनका उपयोग शल्य चिकित्सा के पश्चात् लगाये जाने वाले टांकों के धागों के निर्माण में भी किया जाता है ।

2. **औषधि निर्माण में** - कुछ बीमारियों के उपचार में औषधि की लगातार आवश्यकता होती हैं । औषधि द्वारा प्रतिस्थापित ऐसे फॉस्फोजीन बहु लक बना लिए जाते हैं जो धीमी गति से जल अपघटित होकर औषधि को मुक्त करते हैं । उदाहरण के लिए स्टीरॉयड तथा कैन्सर रोधी अंश बहु लक बना लिया जाता है जो धीमे-धीमे जल अपघटन से तंत्र को औषधि देता रहता हैं तथा पीछे हानि रहित भाग बचा रहता हैं ।
3. **कृत्रिम अंगों के निर्माण में (In the Manul ऋFracturing of Artificial organs)** - हृदय के कृत्रिम वाल्व, हाथ पैरों की कृत्रिम उंगलियां, कृत्रिम दस्ताने अथवा जैल एवं ऊतक विज्ञान में नमूने रखने की थैलियां पॉलीफास्फेजीन्स द्वारा निर्मित की जाती है ।
4. **कम तापीय रसायन में (In the low Temperature chemistry)** - नाभिकीय विमंदकों को कम ताप पर रखा जाता है । कम ताप पर सामान्य रबर कठोर हो जाती हैं तथा उसकी प्रत्यास्थता घट जाती है । इस कठिनाई को दूर करने हेतु पॉलीफास्फेजीन्स का उपयोग किया जाता है ।
5. **विस्थापन - अभिक्रियाओं में (In the field of substitution reaction)** - क्रियाशील प्रकृति होने के कारण $(PNX_2)_3$ प्रकार के फास्फेजीन्स का उपयोग शिकागो (संयुक्त राज्य अमेरिका) में नाभिकीय संयत्रों के कचरे (Nuclear waste) को हटाने में किया जाता है । क्योंकि नाभिकीय कचरे का मुख्य अवयव धातुऐं होती है जो हैलोजन से क्रिया करके विस्थापित उत्पाद बनाती है और उनकी सक्रियता घट जाती है ।
6. **फोम उद्योग में (In the Foam industry)** - पॉलि फॉस्फेजीन्स के फ्लुओरों व्युत्पन्न नरम होते हैं । वे रेशे अथवा तन्तु के रूप में विकसित किये जा सकते हैं । इनकी अज्वलनशील प्रकृति होती हैं । तथा कार्बनिक विलायकों से भी ये अप्रभावी रहते हैं । परिणामस्वरूप नरम फोम उद्योग (soft form industry) विशेष कर नरम खिलौना उद्योग (soft toy industry) में इनका प्रयोग किया जाने लगा है ।
7. लचीले प्लास्टिक के रूप में ये बहु लक ईंधन एवं गास्फेट के रूप में उपयोगी हैं ।
8. इनकी असाधारण परावैद्युत स्थिरांक के कारण इन्हें धातुओं के आवरण एवं तारों के (Insulation) में काम में लिया जाता हैं ।
9. एस्बेस्टॉस या काँच के साथ इनका उपयोग अज्वलनशील, रोधी आवरण, पदार्थ के घटकों के रूप में किया जाता है ।
10. कुछ पॉलीफॉस्फेजीन व्युत्पन्न कीटनाशकों एवं अत्यधिक उच्च क्षमता वाले के रूप में भी उपयोगी पाए गए है।

11. उच्च ताप पर फीनोलिक रेजीनों के गुणों को सुधारने के लिए भी पॉलीफॉस्फेजीनों का उपयोग किया जाता हैं।

15.4 सारांश (summary)

फास्फेजीन्स - नाइट्रोजन तथा फॉस्फोरस व हैलाइडस मिलकर फॉस्फेजीन्स का निर्माण करते हैं ।

- इसमें उपस्थित N, +3 तथा P, +5 ऑक्सीकरण अवस्था दर्शाते हैं ।
- यह सामान्यतया दो प्रकार ट्राई फॉस्फेजीन्स तथा ट्रेटा फास्फेजीन्स होती है ।
  जैसे : $(PNCl_2)_3$ & $(PNCl_2)_4$
- इनमें उपस्थित P व N क्रमश: sp^3 एवं sp^2 संकरण दर्शाते हैं ।
- फॉस्फेजीन्स मे $d\pi$ - $p\pi$ बन्ध पाया जाता है ।
- फॉस्फोनाइट्राइल में उपस्थित हेलोजनों का बन्ध क्रम निम्न हैं-
  P-F<P-Cl<P-Br
  $1.62A^O < 1.97A^O < 2.00A^O$

15.5 शब्दावली (Glossary)

वृहद अणु (Macromoecules)	–	दो या दो से अधिक एकलक इकाईयां आपस में मिलकर एक वृहद अणु का निर्माण करती है ।
श्रृंखलन (catenation)	–	परमाणु की श्रृंखला बनाने की प्रवृति श्रृंखलन कहलाती है ।
फॉस्फेजीन्स	–	फॉस्फोरस, नाइट्रोजन तथा हैलाइडों से मिलकर बने संयुक्त योगिक ।

15.6 बोध प्रश्न (बहुविकल्पी प्रश्न)

1. फॉस्फोजीन में उपस्थित P तथा N की आक्सीकरण अवस्था होगी?
   (a) +2, +4
   (b) +5, +3
   (c) +6, +7
   (d) +5, +4
2. फॉस्फोजीन्स का सर्वप्रथम अध्ययन किया?
   (a) रोमर
   (b) कपूर
   (c) स्टॉक्स
   (d) लिविंग
3. फॉस्फोजीन्स का में उपस्थित P तथा N की संकरित अवस्था होती है?
   (a) sp, sp^2

(b) sp^3, sp^2

(c) sp^3, dsp^2

(d) sp^2, dsp^3

4. $(NPF_2)_3$ में उपस्थित P - N बन्ध पूरी होगी?

(a) 1.6

(b) 2.1

(c) 1.3

(a) 4.1

15.7 बोध प्रश्नों के उत्तर (Answer of Intext Question)

1-b	2-c	3-b	4-a

15.8 संदर्भ ग्रंथ (Reference Books)

Gurdeepraj vol.-II	–	
Inorganic Chemistry	–	College Book House -Jaipur
अकार्बनिक रसायन	–	साहित्य भवन पब्लिकेशन, आगरा
अकार्बनिक रसायन	–	साक्षी पब्लिकेशन
अकार्बनिक रसायन	–	रमेश बुक डिपो, जयपुर

15.9 अभ्यासार्थ प्रश्न (Exercise Question)

I अति लघु उत्तरीय प्रश्न (Very Short Answer Type Question)

1. फॉस्फेजीन्स क्या है?
2. फॉस्फो नाइट्राइलिक बहुलकों की श्रेणी में किन पदार्थो को रखा जाता है ।
3. त्रिलक फॉस्फो नाइट्राइलिक हैलाइडो का एक उदाहरण दीजिए?
4. फॉस्फेजीनों के प्रमुख प्रकार कौनसे है?
5. ट्राइफॉस्फेजीन में किस प्रकार का बंधन पाया जाता है?

II लघु उत्तरीय प्रश्न (Short Answer Type Question)

1. $P_3N_3Cl_6$ बहुलक की संरचना को आरेखित कीजिए?'
2. पॉली फॉस्फेजीन कैसे बनाए जाते है?
3. पॉली फॉस्फेजीनों के प्रमुख उपयोग बताइए?
4. ट्राई फॉस्फेजीन के बंधन की संक्षिप्त व्याख्या कीजिए ।
5. ट्राई फास्फोनाइट्राइलिक हैलाइडों में बंधन के संयोगकला बन्ध के सिद्धान्त की व्याख्या कीजिए ।

6. फॉस्फेजीनों में नाइट्रोजन व फॉस्फोरस की ऑक्सीकरण अवस्थाऐं क्यों है?

7. निम्न पर टिप्पणी लिखिए :-

(i) फॉस्फोनाइट्रिलिक बहुलकों में P-N बंध की प्रकृति

(ii) आधुनिक सिद्धान्त (फास्फेजीन)

8. क्या होता है जब

(i) ट्राई फॉस्फेजीन, सोडियम एल्फाक्साइड से क्रिया करता है ।

(ii) ईथरीय जल अपघटन

(iii) बेंजीन से क्रिया

(iv) डाई मेथिल ऐमीन से क्रिया

III विस्तृत उत्तरीय या निबंधात्मक प्रश्न

1. (a) फॉस्फेजीन क्या है $(PNCl_2)_3$ की संरचना एवं बन्धन के बारे में लिखिए?
   (b) फॉस्फेजीन के बनाने की विधि दीजिए?
2. फॉस्फेजीनों का वर्गीकरण दीजिए । इसके निर्माण की विधियां, गुण एवं उपयोगों को विस्तार से समझाइए।
3. फॉस्फोनाइट्रिक हैलाइड पर एक निबंध लिखिए?
4. फॉस्फोनाइट्रिलिक हैलाइडों से आप क्या समझते हो? इनका संश्लेषण किस प्रकार होता है? इसके प्रमुख गुणों व उपयोगों का वर्णन कीजिए ।
5. अकार्बनिक बहुलक के रूप में फॉस्फेजीनों के प्रमुख अनुप्रयोग बताइए । ट्राईफास्फेजीनों में बंधन को समझाइए ।
6. (a) फॉस्फेजीन किस प्रकार बनाये जाते है । इसकी क्रिया विधि समझाइए ।
   (b) इनके गुणधर्म व उपयोग का वर्णन कीजिए ।
7. फॉस्फो नाइट्रिलिक क्लोराइड की संरचना व बन्धन को समझाइए ।
8. पॉलीफास्फेजीन्स के निर्माण, रासायनिक अभिक्रियाऐं तथा संश्लेषित रसायन में इनकी उपयोगिता तथा बंधन की व्याख्या कीजिए ।
9. फॉस्फोस्फेट्रिलिक यौगिक किसे कहते है? $(PNCl_2)_3$ के बनाने की विधियां, गुणधर्म तथा संरचना की व्याख्या कीजिए।
10. फॉस्फोनाइट्रिलिक हैलाइडों से आप क्या समझते है? इनकी संरचना उपयोग व बन्ध की प्रकृति की व्याख्या " ।