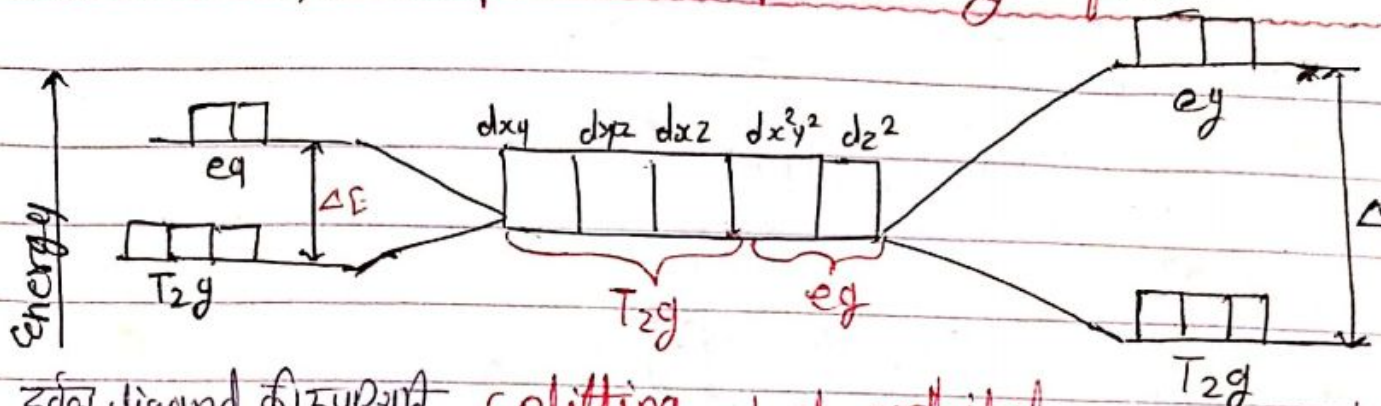
20/4/20 4th sem.

Crystal field splitting of d-orbital.



दुर्बल ligand की उपस्थिति में e⁻ का युग्मन हुण्ड के नियम के अनुसार होगा।

Splitting of d-orbital in octahedral complex

सबल ligand की उपस्थिति में e⁻ का युग्मन हुण्ड के नियम के विपरीत होते है।

$[FeF_6]^{4-}$

$T_{2g} = 4 \quad eg = 2$

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

u.p. = 0

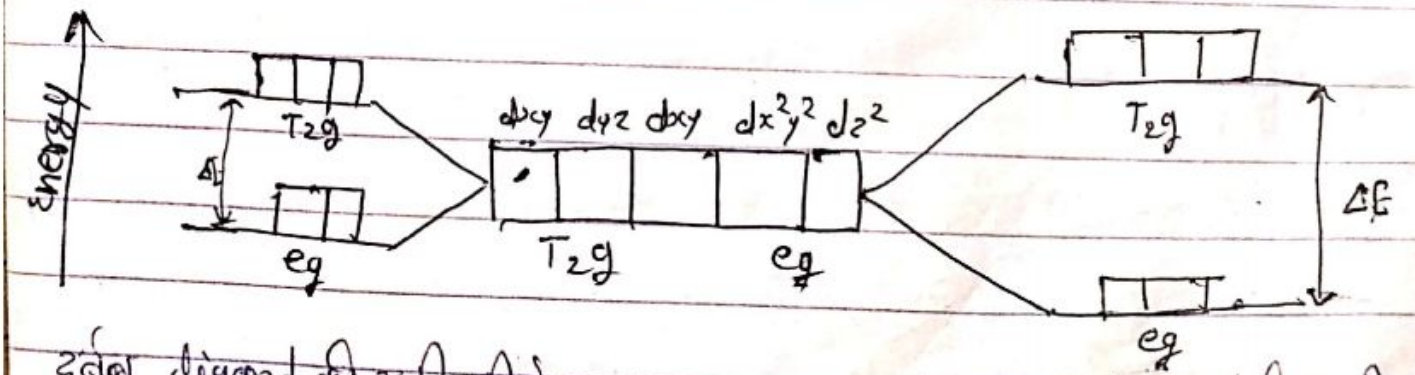
$T_{2g} = 6 \quad eg = 0$

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

$3d^5$

$(dxy)^1 (dyz)^1 (dxz)^1 (dx^2-y^2)^1 (dz^2)^1$

$[Mn(CN)_6]^{4-}$ $(dxy)^2 (dyz)^2 (dxz)$



दुर्बल ligand की उपस्थिति में e⁻ का युग्मन हुण्ड के अनुसार

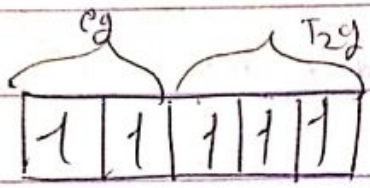
प्रबल ligand की उपस्थिति में e⁻ का युग्मन हुण्ड के विपरीत

Scanned with CamScanner

Scanned by CamScanner

$[MnCl_4]^{2-}$

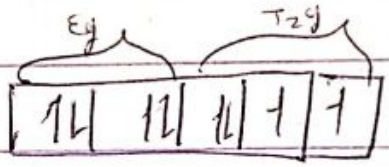
$3d^5$



$[ZnCl_4]^{2-}$

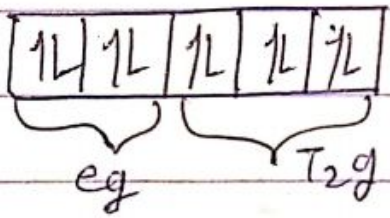
$[NiCl_4]^{2+}$

$3d^8$

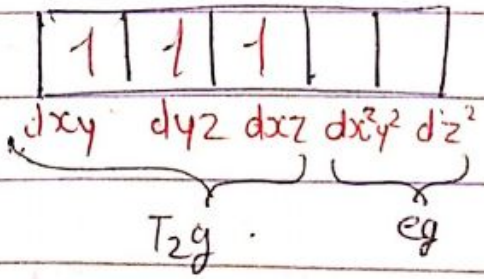


$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$

$3d^{10}$



$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$



Scanned with CamScanner

Scanned by CamScanner

अध्याय : 8

उपसहसंयोजन रसायन
[Coordination Chemistry]

प्रस्तावना (Introduction)—उपसहसंयोजन रसायन में संयोजकता बन्ध सिद्धान्त एवं जालक क्षेत्र (Crystal field) सिद्धान्त की कमियों को दूर करने के लिए आण्विक कक्षक सिद्धान्त का प्रयोग किया गया। यद्यपि यह सिद्धान्त अधिक जटिल है परन्तु उपसहसंयोजक यौगिकों में बन्ध प्रकृति को अधिक स्पष्ट रूप से समझाता है।

आण्विक कक्षक सिद्धान्त
[Molecular Orbital Theory]

आण्विक कक्षक सिद्धान्त के मौलिक तथ्यों (basic concepts) से हम भली-भाँति परिचित हैं। इनके अनुसार परमाण्वीय कक्षकों से आण्विक कक्षक का बनना प्रभावी संयोजन (effective combination) पर निर्भर करता है। प्रभावी संयोजन के लिए निम्नलिखित शर्तें आवश्यक हैं :

(1) संयुक्त होने वाले परमाण्वीय कक्षकों की सममिति (symmetry) समान होनी चाहिए जिससे परमाण्वीय कक्षकों का योगीय (additive) संयोजन अधिकतम अतिव्यापन दे।

(2) संयुक्त होने वाले कक्षकों की ऊर्जा में अधिक अन्तर नहीं हो।

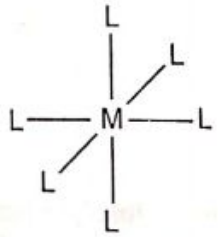
(3) दो भिन्न ऊर्जाओं के कक्षक होने पर बन्धी (bonding) व विपरीत बन्धी (anti bonding) आण्विक कक्षकों में क्रमशः कम ऊर्जा वाले व अधिक ऊर्जा वाले परमाण्वीय कक्षकों के लक्षण अधिक होते हैं।

उपर्युक्त तथ्यों को उपसहसंयोजक यौगिकों में बन्ध प्रकृति स्पष्ट करने के लिए प्रयुक्त किया जाता है।

अष्टफलकीय संकुल
[Octahedral Complex]

सिग्मा बन्ध निर्माण (Sigma Bond Formation)

माना एक धातु आयन छः लिगण्डों (ligands) के मध्य है। ये लिगण्ड अष्टफलकीय ज्यामिति बना रहे हैं एवं अपने पूर्ण (complete) σp कक्षकों द्वारा धातु आयन के साथ सिग्मा बन्ध बनाने में सक्षम हैं।



चित्र 8.1. छः लिगण्डों से घिरा धातु आयन

समूह सिद्धान्त (group theory) के अनुसार अष्टफलकीय तंत्र में धातु का s कक्षक a_{1g}, तीन p कक्षक t_{1u} तथा दो d कक्षक d_{z^2} व $d_{x^2-y^2}$ e_g सममिति* (symmetry) रखते हैं। अतः आण्विक कक्षक निर्माण के लिए लिगण्डों के σp कक्षकों का संयोग भी उपर्युक्त सममिति युक्त होना चाहिए।

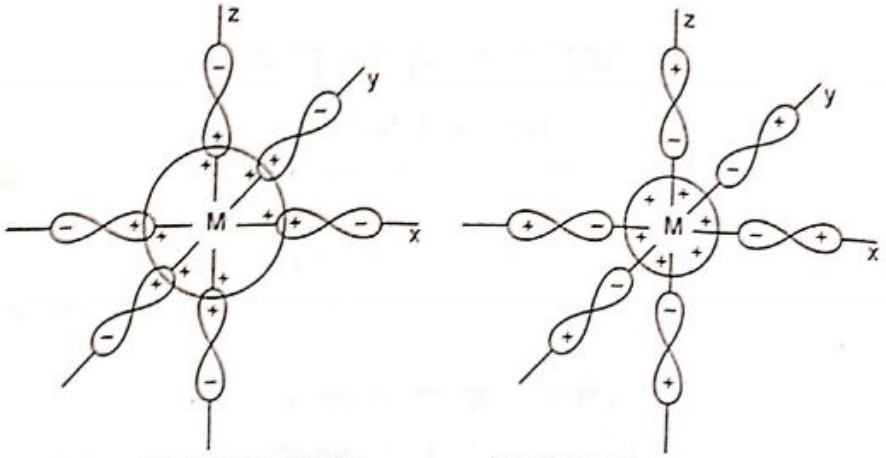
---

* a_{1g}, t_{1u} व e_g सममिति संकेत हैं। a = असमान ऊर्जा वाले, t = समान ऊर्जा वाले तीन, e = समान ऊर्जा वाले दो, g = सममित, u = असममित।

Scanned with CamScanner

Scanned by CamScanner

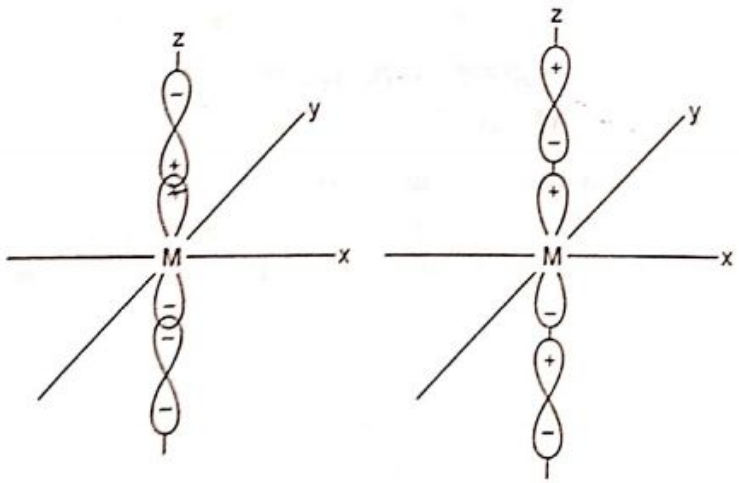
धातु आयन का a_{1g} सममिति वाला s कक्षक निम्न प्रकार लिगण्डों के σ_p कक्षकों के a_{1g} संयोग (combination) से अतिव्यापन (overlapping) कर a_{1g} बन्धी (bonding) एवं a^*_{1g} प्रतिबन्धी (antibonding) आण्विक कक्षक बनाते हैं।



(a) a_{1g} BONDING MOLECULAR ORBITAL (b) a^*_{1g} ANTIBONDING MOLECULAR ORBITAL

चित्र 8.2.

इसी प्रकार धातु आयन के t_{1u} सममिति वाले p कक्षक निम्न प्रकार लिगण्डों के σp कक्षकों के t_{1u} संयोग से अतिव्यापन कर t_{1u} बन्धी एवं t^*_{1u} विपरीत बन्धी या प्रतिबन्धी आण्विक कक्षक बनाते हैं। चित्र 8.3 में p_z कक्षक के साथ अतिव्यापन दर्शाया गया है। p_x तथा p_y कक्षकों के साथ भी इसी प्रकार अतिव्यापन होता है।



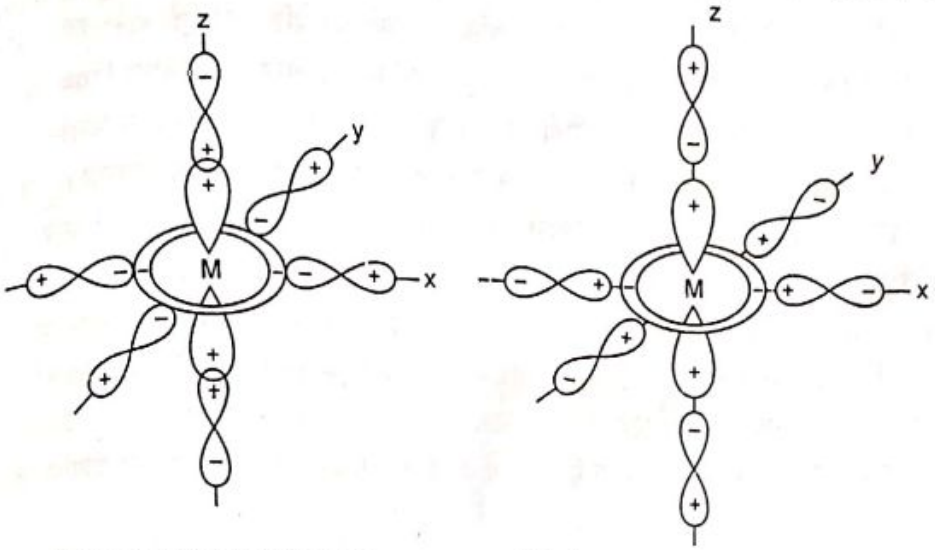
(a) t_{1u} BONDING MOLECULAR ORBITAL (b) t^*_{1u} ANTIBONDING MOLECULAR ORBITAL

चित्र 8.3.

अब धातु आयन के शेष e_g सममिति वाले d_{z^2} एवं $d_{x^2-y^2}$ दो d कक्षक निम्न प्रकार लिगण्डों के σ_p कक्षकों के e_g संयोग से अतिव्यापन कर e_g बन्धी आण्विक कक्षक एवं e^*_g विपरीत बन्धी आण्विक कक्षक बनाते हैं।

Scanned with CamScanner

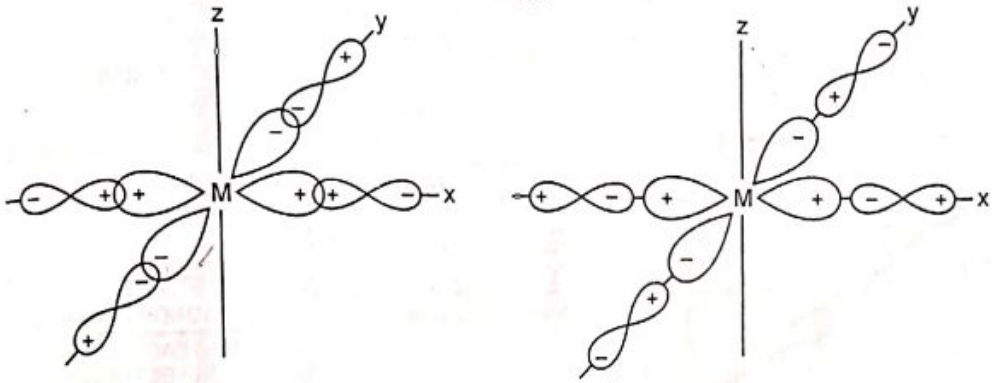
Scanned by CamScanner



(a) e_{g1} BONDING MOLECULAR ORBITAL

(b) e_{g1}^* ANTIBONDING MOLECULAR ORBITAL

चित्र 8.4.

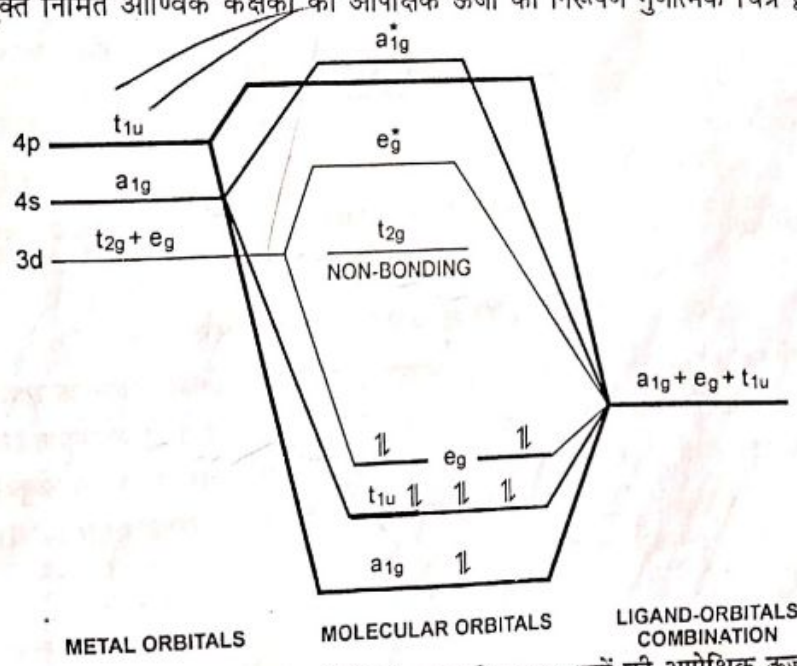


(a) e_{g2} BONDING MOLECULAR ORBITAL

(b) e_{g2}^* ANTIBONDING MOLECULAR ORBITAL

चित्र 8.5.

उपर्युक्त निर्मित आण्विक कक्षकों की आपेक्षिक ऊर्जा का निरूपण गुणात्मक चित्र द्वारा किया जा सकता है।



चित्र 8.6. अष्टफलकीय संकुलों में सिग्मा आण्विक कक्षकों की आपेक्षिक ऊर्जा

Scanned with CamScanner

Scanned by CamScanner