2025-2026

रसायन विज्ञान

अध्याय 5

उपसहसंयोजन यौगिक

योगात्मक यौगिक :- दो या दो से अधिक सरल लवण के एक निश्चित अनुपात में जुड़ने से बनने वाले यौगिक योगात्मक यौगिक कहलाते हैं।

ये दो प्रकार के होते हैं –

(i) द्विक लवण (Double salt):- ऐसे योगात्मक यौगिक जो केवल ठोस अवस्था में स्थायी होते किन्तु द्रव मे घुलने पर अपने अवयवी भागो मे विभक्त हो जाते हैं, द्विक लवण कहलाते हैं।

$K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ — पोटाश एलम (फिटकरी)

$FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ — फेरस लवण

$KCl \quad MgCl_2 \cdot 6H_2O$ — कार्नालाइट

(ii) उपसहसंयोजक यौगिक या संकुल यौगिक (Co-ordinate Compound):-

ऐसे यौगिक जो ठोस तथा द्रव दोनो अवस्थाओ मे अपने स्थायित्व को बनाये रखते हैं तथा ऐसे यौगिक जिनमे कुछ परमाणु परमाणु समूह तथा

BoardStudy

आयन किसी परमाणु से उप सहसंयोजन बंध द्वारा जुड़े रहते हैं, उपसंहसंयोजक यौगिक कहलाते हैं।

उदा० – $K_4[Fe(CN)_6]$, $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ इत्यादि।

द्विक लवण तथा उपसहसंयोजक यौगिक में अन्तरः-

द्विक लवण	उपसहसंयोजक यौगिक
यह केवल ठोस अवस्था में स्थापी होते है।	ये ठोस तथा द्रव दोनो अवस्थाओ मे स्थायी होते है।
यह अपने अवयती भागो के गुणो को दर्शाते है।	यह अपने अवयवी भागो के गुणों को नही दर्शाता है।
ये अपने सभी आयनो में आयनित हो जाते हैं।	ये विलयन में सभी आयन नही देते है।
इसके विलवन में सभी आयनो का परीक्षण सम्भव है।	इसके विलयन में सभी आयनो का परीक्षण सम्भव नहीं है।

कुछ महत्वपूर्ण शब्दः-

केन्द्रीय धातु परमाणुः वे धातु परमाणु जो कुछ परमाणु, परमाणु समूहो अथवा आयनो से उपसहसंयोजक बन्ध द्वारा जुड़े होते है, केन्द्रीय धातु

BoardStudy

परमाणु (Central metal atom) कहलाते है। सामान्यतः ये d या f ब्लाक के होते हैं।

सहआयन (Counter ion):- किसी संकुल यौगिक में वह भाग जो बड़े कोष्ठक के बाहर लिखा होता है, सहआयन कहलाता है।

उपसहसंयोजक परिसर या संकुल क्षेत्र (Co-ordination Region):- किसी संकुल यौगिक का वह भाग जिसमे केन्द्रीय धातु परमाणु तथा लिगेण्ड उपस्थित होते है, संकुल क्षेत्र कहलाता है। यह बड़े कोष्ठक के अन्दर लिखा जाता है।

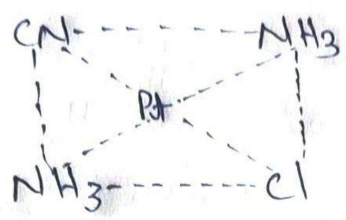
सकुल क्षेत्र तीन प्रकार के होते है-

(i) धनावेशित संकुल क्षेत्र – $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ इत्यादि ।

(ii) ऋटनावेशित संकुल क्षेत्र – $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Co(CN)_6)^{3-}$ आदि।

(iii) उदासीन संकुल क्षेत्र – $[Ni(CO)_4]$, $[Fe(CO)_5]$ आदि।

उपसहसंयोजक संख्या:- किसी संकुल यौगिक में केन्द्रीय धातु परमाणु लिगेण्डो द्वारा, जितने उपसंहसंयोजक बन्ध से जुड़ा होता है, यौगिक की उपसंहसंयोजक संख्या कहलाती हैं।



उपसहसंयोजक संख्या = 4

BoardStudy

लिगेण्ड (ligand):- वे परमाणु , परमाणु समूह अथवा आयन जो धातु परमाणु से उपसहसंयोजक बन्ध बनाते हैं, लिगेण्ड कहलाते हैं। लिगेण्ड धातु परमाणु को दों e^- अर्थात एक e^- युग्म दान करते हैं।

दन्तुकता (Denticity):- किसी भी लिगेण्ड द्वारा बनाए जाने वाले उपसहसंयोजक बन्धों की संख्या उसकी दन्तुकता कहलाती है।

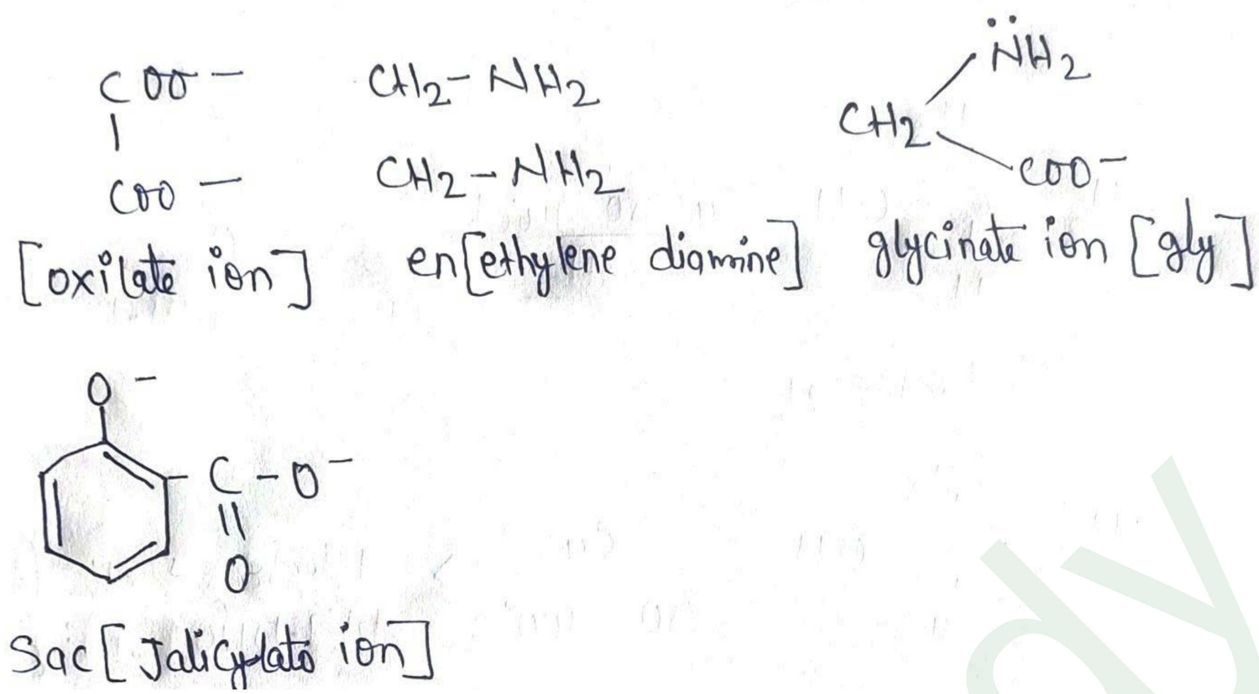
दन्तुकता के आधार पर लिगेण्ड के प्रकार-

(i) एकदन्तुक लिगेण्ड (monodentate ligand):- ऐसे लिगेण्ड जिनके पास केवल एक दाता परमाणु होते है अर्थात वो केंद्रीय धातु परमाणु से केवल एक उपसहसंयोजक बन्ध बनाता है।

उदा०- F^-, OH^-, Cl^-, Br^-, I^-, NO_2^-, SCN^-, CO, NC^-, NH_3, CH_3^-, NH_2^-, Pyridine(Py)

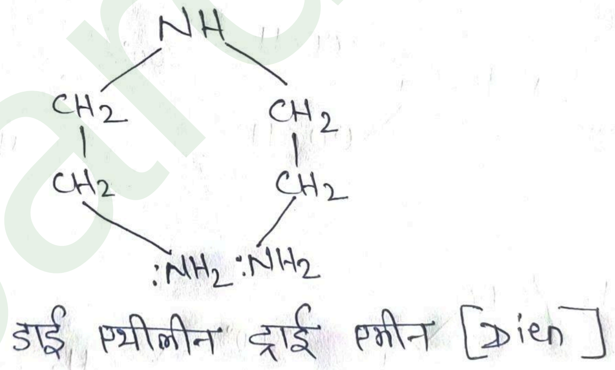
(ii) द्विदन्तुक लिगेण्ड (Bidentate Ligand):- ऐसे लिगेण्ड जिनके पास केवल दो दाता परमाणु होते हैं अर्थात वो केन्द्रीय धातु परमाणु से दो उपसहसंयोजक बन्ध बनाता है, द्विदन्तुक लिगेण्ड कहलाता है।

उदा० –



(iii) त्रिदन्तुक लिगेण्ड(Tridentate Ligand):- ऐसे लिगेण्ड जिनके पास केवल तीन दाता परमाणु होते हैं अर्थात वो केन्द्रीय धातु परमाणु से तीन उपसहसंयोजक बन्ध बनाता है त्रिदन्तुक लिगण्ड कहलाता है।

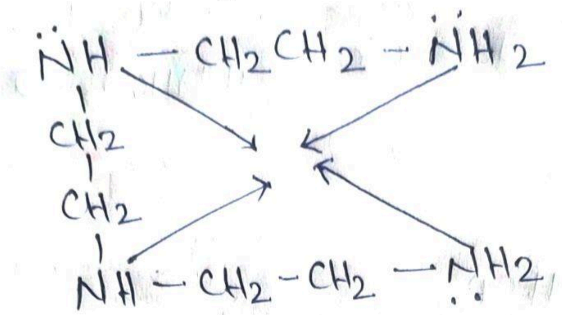
उदा० –



(iv) चतुष्दन्तुक लिगेण्ड (Tetra Dentate ligand):- ऐसे लिगेण्ड जिनके पास केवल चार दाता परमाणु होते हैं अर्थात वो केन्द्रीय धातु परमाणु से चार उपसहसंयोजक बन्ध बनाता है। चतुष्दन्तुक लिगेण्ड कहलाता है।

उदा० –

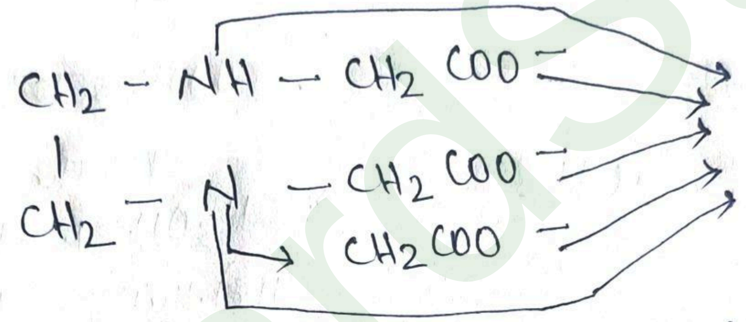
BoardStudy



[Triethylene Tetramine]

(v) पंचदन्तुक लिगेण्ड (Penta dentate Ligand):- ऐसे लिगेण्ड जिनके पास पांच दाता परमाणु होते हैं, अर्थात वो केन्द्रीय धातु परमाणु से पांच उपसहसंयोजक बन्ध बनाता है पंचदन्तुक लिगेण्ड कहलाता है।

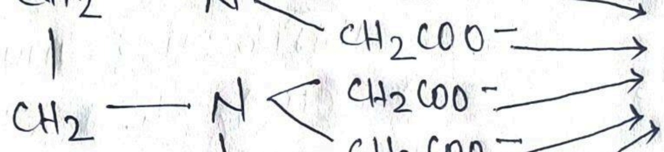
उदा० -



ethylene diamine triacetato ion $[EDTA]^{3-}$

(vi) षष्ठदन्तुक लिगेण्ड (Hexa dentate Ligand):- ऐसे लिगेण्ड जिनके पास छः दाता परमाणु होते हैं अर्थात वो केन्द्रीय धातु परमाणु से छः उपसहसंयोजक बन्ध द्वारा जुड़ा होता है षष्ठदन्तुक लिगेण्ड कहलाता है।

उदा०-



BoardStudy

(vii) उभयदन्तुक लिगण्ड (Ambi dentate Ligand):- ऐसे लिगेण्ड जिनके पास दो दाता परमाणु होते हैं, परन्तु वह एक बार में एक ही परमाणु से उपसहसंयोजक बच्ध द्वारा जुड़ सकते हैं, उभयदन्तुक लिगेण्ड कहलाते हैं।

उदा० –

(i) $[NO_2^-]$, $[ONO^-]$
(ii) $(CN^-]$, $[ONO^-]$
(iii) $[SCN^-]$, $[NCS^-]$

आवेश के आधार पर लिगेण्ड –

(1) ऋणावेशित लिगेण्ड- Cl^-, F^-, Br^-, OH^-, NO_2–
(2) धनावेशित लिगेण्ड – NO^+
(3) उदासीन लिगेण्ड – CO, NH_3,CH_3 , NH_2

लिगेण्ड के आधार पर संकुल के प्रकार:-

(i) समरूप लिगेण्ड संकुल (Homoleptic Complex):- जब संकुल के अन्दर उपस्थित सभी लिगेण्ड समान प्रकार के होते है तो इसे होमोलेप्टिक संकुल कहते हैं।

BoardStudy

उदा०- $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ इत्यादि।

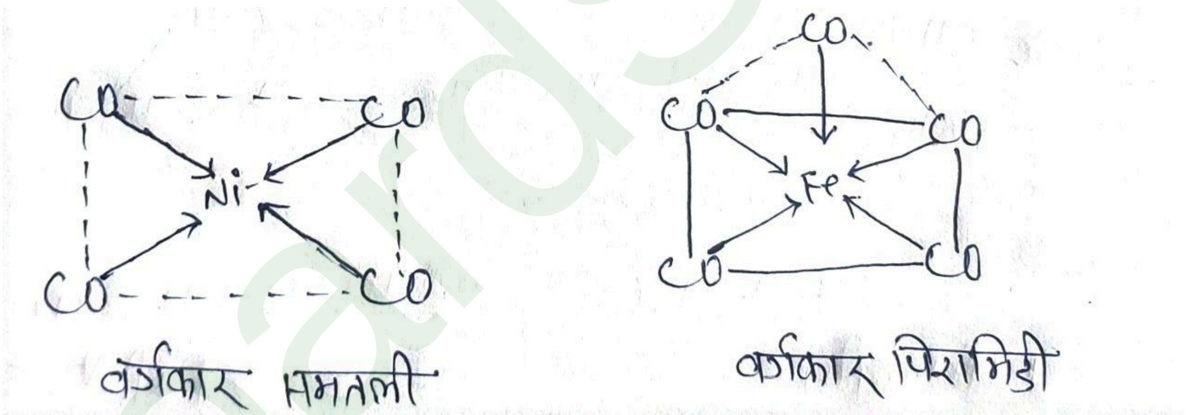
(ii)असमरूप लिगेण्ड संकुल (Hetroleptic Complex):- जब संकुल के अन्दर उपस्थित सभी लिगेण्ड असमान प्रकार के होते है तो हेटरोप्लिटिक संकुल बनता है।

उदा० - $Pt\ Cl_2\ (NH_3)_2$

उपसहसंयोजक / समन्वय बहुफलक (Co-ordination Polyhedron)

जब लिगेण्ड धातु परमाणु से उपसहसंयोजक बन्ध द्वारा जुड़ते हैं तो यौगिक की एक निश्चित ज्यामिति प्राप्त होती है जिसे बहुफलक कहते हैं। यह चतुष्फलकीय वर्ग समतलीय अण्ठफलकीय आदि प्रकार के हो सकते हैं।

उदा० -



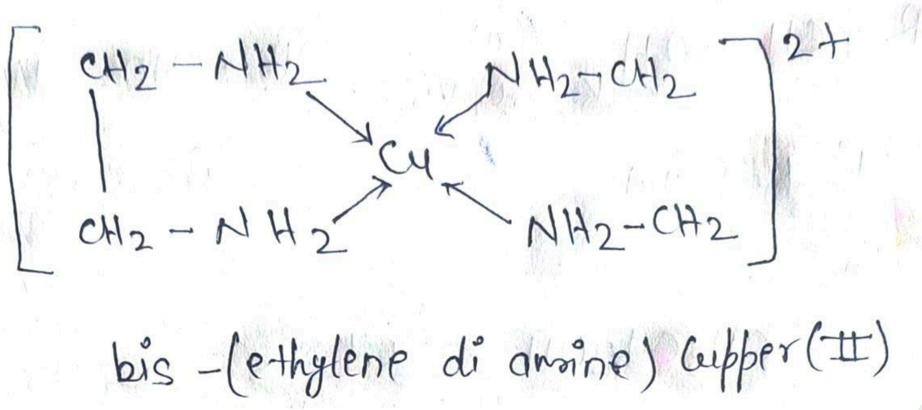
BoardStudy

कीलेट तथा कीलेटीकरण (Chelate and chelation): -

जब द्विदन्तुक या बहुदन्तुक लिगेण्ड किसी धातु से उपसहसंयोजक बन्ध द्वारा जुड़ते हैं तो वहां पर एक वलयाकार संरचना का निर्माण होता है इसे कीलेट कहते हैं, और यह लिगण्ड कीलेटोकारक लिगेण्ड है कहलाता है तथा

यह प्रक्रिया कीलेटीकरण कहलाता है, इस प्रक्रिया में प्राप्त संकुल कीलेटित संकुल कहलाता हैं।

उदा०-



कीलेट प्रभाव:- कीलेट यौगिक सामान्य उपसहसंयोजक यौगिको की तुलना मे अधिक स्थायी होते हैं इसे कीलेट प्रभाव कहते है।

कीलेट के गुण:-

- ये सामान्य संकुलों की तुलना में अधिक स्थायी होते है।
- इनका प्रयोग कठोर जल को मृदु बनाने में किया जाता है।
- इसका प्रयोग धातुओं (जैसे - Ni^{2+}, Cu^{2+}, Mg^{2+} आदि)के आंकलन मे किया जाता है।
- इसका प्रयोग लथेनाइड तथा एक्टिनाइड के पृथक्करण में किया जाता है।

प्रभावी परमाणु क्रमांक (Effective Atomic No) (EAN):-

यह नियम सिडविक ने दिया था।

किसी उपसहसंयोजक यौगिक के बनने के पश्चात इसमे उपस्थित केन्द्रीय धातु परमाणु के संयोजी कोश मे उपस्थित कुल e^- की संख्या उसका प्रभावी परमाणु क्रमांक कहलाती है।

सामान्यतः यह धातु परमाणु के निकटतम अक्रिय गैस के परमाणु क्रमांक के बराबर होती है।

(EAN = धातु परमाणु का परमाणु क्रमांक – धातु की ऑक्सीकरण संख्या + लिगेण्डो द्वारा प्राप्त e^- की संख्या)

उपसहसंयोजक यौगिको का IUPAC नामकरण: –

(I) सर्वप्रथम घनायन का नाम लिखते है चाहे वह सहआयन हो या संकुल आयन हो।
(II) यदि घनावेशित भाग सहआयन है तो उसका नाम बिना उसकी संख्या दर्शाए लिख दिया जाता है।
(III) संकुल का नाम लिखते समय सबसे पहले लिगेण्डो के नाम लिखते है।
(IV) यदि संकुल के अन्दर सभी लिगेण्ड समान है तो उनका एक से अधिक बार आने पर उनके नाम के पहले di, tri, tetra, Penta, Hexa आदि पूर्वलग्नों का प्रयोग करते हैं।
(V) यदि किसी लिगण्ड के नाम से पहले ही di, tri, tetra, आदि उपस्थित हो तो उसके एक से अधिक बार आने की स्थिति में Bis = 2, tis = 3, tetrakis = 4, Pentakis =5 आदि का प्रयोग करते हैं।

BoardStudy

(VI) यदि संकुल के अन्दर एक से अधिक प्रकार के लिगेण्ड उपस्थित हो तो उनका नाम Alphabetical order मे लिखते है।

(VII) लिगेण्डो के नाम के पश्चात केन्द्रीय धातु परमाणु के नाम लिखते है।

(VIII) यदि संकुल धनावेशित या उदासीन हो तो धातु परमाणु का सामान्य नाम लिखा जाता है तथा उसके साथ उसकी ऑक्सीकरण संख्या रोमन अंको मे लिखी जाती है।

(ix) यदि संकुल ऋणावेशित हो तो धातु परमाणु के नाम के अन्त ate लगा देते है तथा उसके साथ आक्सीकरण संख्या रोमन में लिखते है।

(X) अन्त में ऋणावेशित सहआयन का नाम लिखा जाता है ।

लिगेड तथा उनके IUPAC नाम-

F^- → Fluoro / Fluorido	NO_2^- → O/N-Nitrito	CN^- → Cyano
Cl^- → chloro / chloride	SO_4^{2-} → Sulphato	$[EDTA]^{4-}$ → Ethylene diamine tetra acetate
Br^- → Bromo / Bromido	SO_3^{2-} → Sulphito	en → Ethylene diamine
I^- → Iodo / Iodido	S^{2-} → Sulphido	NO → Nitrosyl
NC^- → IsoCyano	H_2O → Aqua	NO^+ → Nitrosonium
SCN^- → Thio Cyano	$S_2O_3^{2-}$ → Thiosulphato	PH_3 → Phosphene
ICN^- → ThioIOcyno	PO_4^{3-} - Phosphato	Py → Pyridure
NO_3^- → Nitrato	NH_3 - Amine	$C_2O_4^{2-}$ → Oxalato
OH^- → Hydroxo	NH_2^- - Amido	CH_3NH_3 - Methyle amine
O_2^- → oxo / oxido	NH^{3-} - Azido	
O_2^{2-} → Peroxo	CO - Cabonyl	
CO_3^{2-} → Carbonato		

BoardStudy

① $[Ni(CO)_4]$

Tetra Carbonyl nickel (0)

② $K_4[Fe(CN)_6]$

Potassium hexa Cyano ferrate (II)

③ $[Co(NH_3)_6]Cl_3$

Hexa amine Cobalt (III) chloride

④ $K_2[HgI_4]$

Potassium tetra iodo mercurate (II)

⑤ $[Co(NH_3)_4(NO_3)_2]Cl$

Tetra amine dinitrato cobalt (III) chloride

⑥ $K_3[Cr(C_2O_4)_3]$

Potassium tri oxalato chromate (III)

⑦ $[Fe(en)_3]Cl_3$

Tris-(ethylene diamine) iron (III) chloride

⑧ $[Cr(NO_2)(NH_3)_5][ZnCl_4]$

Penta amine nitrito chromium (III) tetra chloro zincate (II)

⑨ $[Co(CH_3)_6]CO_3$

Hexa Methyl cobalt (III) chloride

⑪ $[Co(NCS)(NH_3)_5]Cl_2$

Penta amine thioisocyano Cobalt III chloride

⑬ $K_2[HgI_4]$

Potassium tetra iodo mercurate (II)

⑩ $[Ni(gly)_2]$

Di glocynato nickel (II)

⑫ $[Ru(NH_3)_5Cl]^{+2}$

Penta amine chloro ruthenium (III)

⑭ $[Ag(NH_3)_2]Cl$

Diamine argentum (I) chloride

BoardStudy

समावयवता (Isomerism) : -

दो या दो से अधिक ऐसे यौगिक जिनके अणुसूत्र समान किन्तु भौतिक एवं रासायनिक गुण अलग -अलग होते हैं, समावयवी यौगिक कहलाते हैं तथा यह गुण समावयवता कहलाती है |

समावयवता

- संरचनात्मक समावयवता
  1. आयनन समावयवता
  2. हाइड्रेट समावयवता
  3. बन्धन समावयवता
  4. बहुलकीकरण समावयवता
  5. उपसहसंयोजक समावयवता
  6. उपसहसंयोजक स्थान समावयवता
- त्रिविम समावयवता
  1. ज्यामितीय समावयवता
  2. प्रकाशिक समावयवता

I. संरचनात्मक समावयवता

(i) आयनन समावयवता:- समान अणुसूत्र वाले वे यौगिक जो विलपन में अलग-अलग आयन देते हैं, आयनन समावयवी कहलाते है तथा यह गुण आयनन समावयतता कहलाती है |

(i)

$$[Co(NH_3)_5Cl]SO_4 \rightarrow [Co(NH_3)_5Cl]^{2+} + SO_4^{2-}$$

$$[Co(NH_3)_5SO_4]Cl \rightarrow [Co(NH_3)_5SO_4]^{+} + Cl^{-}$$

(ii)

$$[Pt(NH_3)_4Cl_2]Br_2 \rightarrow [Pt(NH_3)_4Cl_2]^{2+} + 2Br^{-}$$

$$[Pt(NH_3)_4Br_2]Cl_2 \rightarrow [Pt(NH_3)_4Br_2]^{2+} + 2Cl^{-}$$

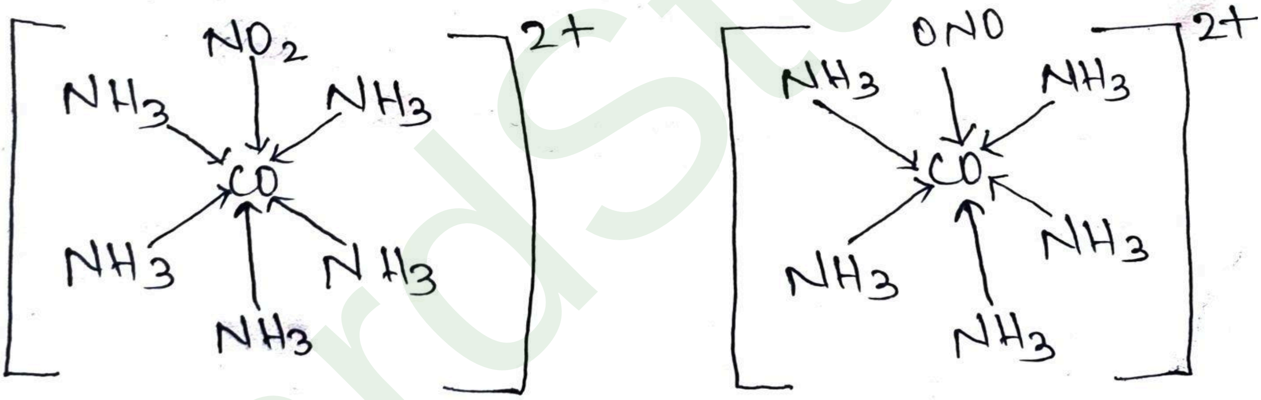
BoardStudy

(ii) हाइड्रेट समावयवताः- समान अणुसूत्र वाले वे यौगिक जिनमे संकुल के अन्दर तथा बाहर जल के अणुओ की संख्या मे परिवर्तन के कारण समावयवता उत्पन्न होती हैं, हाइड्रेट समावयवता कहलाती हैं।

उदा० – $(Zn(H_2O)_4]Cl_2$, $[Zn(H_2O)_3]ClH_2O$

(iii) बन्धन समावयवता (Linkage Isomer):- यह समावयवता उन यौगिको में पायी जाती है जिनमें उभयदन्तुक लिगेण्ड पाये जाते हैं। यह समावयवता उभयदन्तुक लिगण्ड के अलग-अलग परमाणुओ के केन्द्रीय धातु परमाणु से बन्ध बनाने के कारण उत्पन्न होती है।

उदा० -



Penta amine N-nitrito Cobalt(III)   Penta amine O-nitrito Cobalt (III)

(iv) बहुलकीकरण समावयवताः- ऐसी समावयवता उन यौगिकों मेंपायी जाती हैं, जिनके रासायनिक संघटन तथा परमाणुओं की संख्याओ का अनुपात समान होता है, बहुलकीकरण समावयवता कहलाती हैं।

उदा० – $[Pt(NH_3)_2Cl_2] \longrightarrow 1:2:2$

$[Pt(NH_3)_4][PtCl_4] \longrightarrow 1:2:2$

BoardStudy

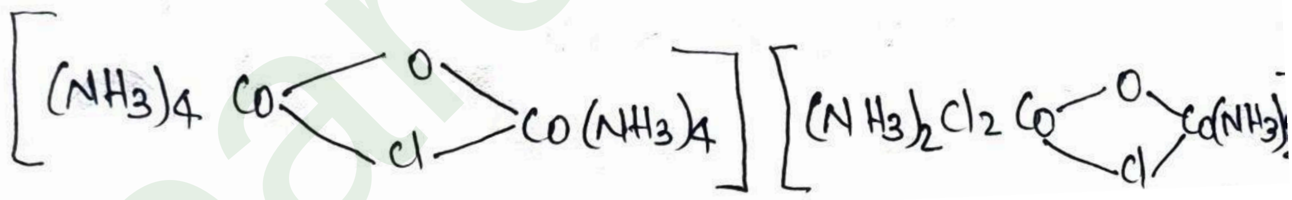
(v) उपसहसंयोजक समावयवता:- ऐसी समावयवता उन यौगिको में पायी जाती है, जिनमे धनावन तथा ऋणायन दोनो ही संकुल होते है। यह समावयवता दोनो संकुल के केन्द्रीय परमाणुओ द्वारा अपने अपने लिगेण्डो के आदान- से उत्पन्न होती है।

उदा० → $[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$

$[Co(NH_3)_4(CN)_2][Cr(CN)_4(NH_3)_2]$

(vi) उपसहसंयोजक स्थान समावयवता:- यह समावयवता उन यौगिको में पायी जाती है जिनमें सेतु बन्ध लिगेण्ड उपस्थित होते है। इसमे समावयवता सेतु बन्ध लिगण्ड से जुड़े धातु परमाणुओ के आपस में लिगेण्ड (असेतु बन्ध लिगण्ड) के आदान प्रदान से उत्पन्न होती है।

उदा० –



$2\ cl_2$

BoardStudy

2. त्रिविम समावयवता (stereo Isomerism):-

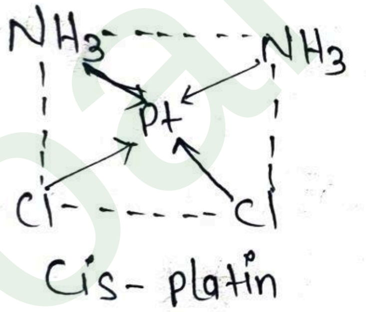
ऐसी समावयवता जो केन्द्रीय धातु परमाणु के चारो ओर उपस्थित लिगेण्ड की आकाशीय व्यवस्था में भिन्नता के कारण उत्पन्न होती है, तो इसे त्रिविम समावयवता कहते है। ये दो प्रकार के होते है-

- ज्यामितीय समावयवता
- प्रकाशिक समावयवता

(i) ज्यामितीय समावयवता:- ऐसी समावयवता जो केन्द्रीय धातु परमाणु के चारो ओर उपस्थित लिगेण्डो की पारस्परिक स्थिति मे भिन्नता के कारण उत्पन्न होती है, ज्यामितीय समावयवता कहलाती है।

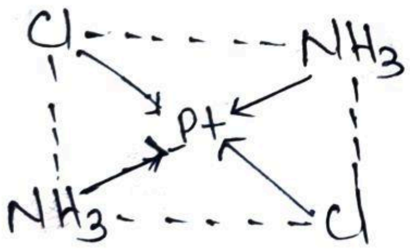
इसके दो रूप होते हैं-

- **(a) समपक्ष (Cis Form):-** जब केन्द्रीय परमाणु के चारो ओर उपस्थित समान लिगेण्ड समान दिशा मे उपस्थित होते हैं, तो इसे समपक्ष रूप कहते हैं।



- **(b) विपक्ष रूप (Transform):-** जब केन्द्रीय धातु परमाणु के चारो ओर उपस्थित समान लिगेण्ड विपरीत दिशा में उपस्थित होते है, तो इसे विपक्ष रूप समावयवी कहते हैं।

BoardStudy



trans - platin

उपसहसंयोजक संख्या 4 वाले यौगिको में ज्यामितीय समावयवता:-

(i) यौगिक जो ज्यामितीय समावयवता नहीं दर्शाएंगे –

(a) जिनमें चारो लिगेण्ड समान प्रकार के होगे। $[MA_4]$

(b) जिनमें कोई तीन लिगेण्ड समान प्रकार के हो। $[MA_3B]$

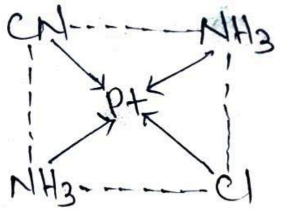
(c) जिन यौगिको मे सममित द्विदन्तुक लिगेण्ड उपस्थित हो। $[pt(en)_2]^{2+}$

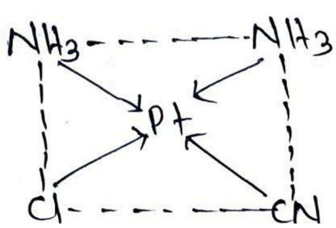
(d) वे यौगिक जिनकी संरचना त्रिभुजीय पिरामिडी होती है ।

(ii) वे यौगिक जो ज्यामितीय समावयवता दर्शाते हैं:-

(a) वे यौगिक जिनमें दो-दो लिगेण्ड समान प्रकार के होते हैं। $[pt Cl_2 (NH_3)_2]$

(b) वे यौगिक जिनमें दो लिगेण्ड समान तथा दो अलग-अलग लिगेण्ड होते हैं।





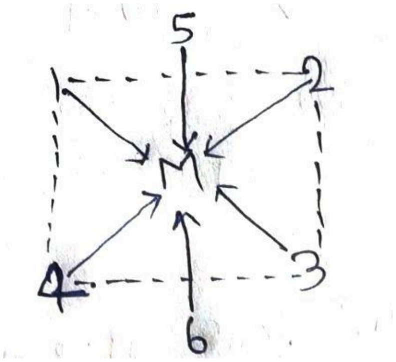
उपसहसंयोजक संख्या 6 वाले यौगिको में ज्यामितीय समावयवता:

BoardStudy

(a) जिन यौगिको में सभी लिगण्ड एक समान प्रकार के होते है, वे ज्यामितीय समावयवता नही दर्शाते है ।

(b) वे यौगिक जिनमें 5 लिगण्ड समान प्रकार के होते हैं, वे भी ज्यामितीय समावयवता नहीं दर्शाते है ।

(c) $[MA_4 B_2]$, $[MA_3B_3]$, $[M(AA)_2 B_2]$ प्रकार के यौगिक ज्यामितीय समावयतता दर्शाते है।



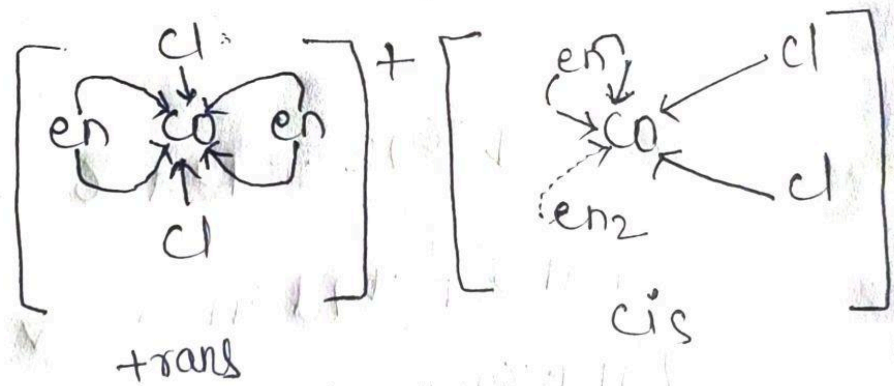
Cis = (1,5), (1,2), (4,5), (3,5), (2,5), (1,4), (3,4), (2,3), (4,6), (3,6), (1,6)

Trans = (1,3), (2,4), (5,6)

$[Fe(SCN)_4(NH_3)_2]$ — cis और trans समावयी होता है।

$[M(AA)_2B_2]$ प्रकार के यौगिक -

(i) $[Co(en)_2Cl_2]^+$

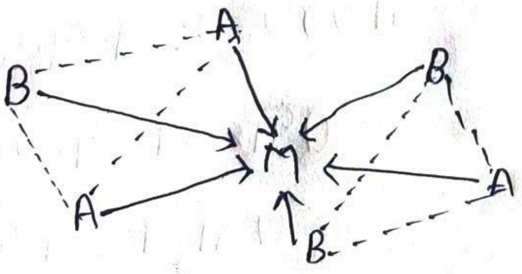


BoardStudy

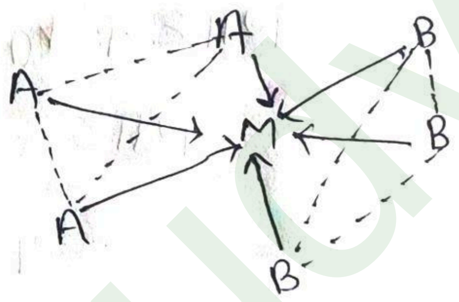
[MA_3B_3] वाले यौगिक :

fac - isomer [Facial] फलकीय

Mer - isomer [Meridional]



Meri - isomer



Fac - isomer

(ii) प्रकाशिक समावयवता (optical Isomerism):

दो या दो से अधिक ऐसे यौगिक जो समतल ध्रुवित प्रकाश को उनसे गुजारने पर प्रकाश को घुमा देते हैं, प्रकाशिक सक्रिय यौगिक कहलाते हैं, तथा उनका यह गुण प्रकाशिक समावयवता कहलाता है।

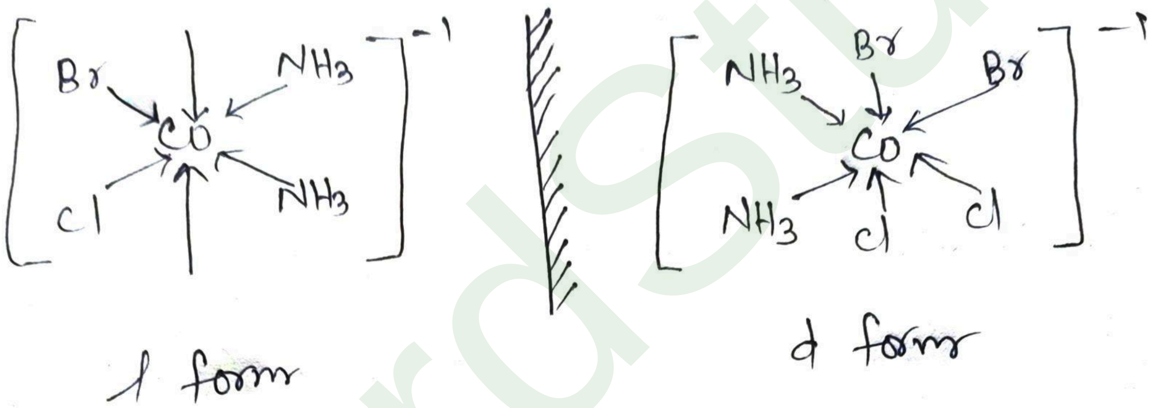
यौगिक प्रकाश को दो दिशाओ में घुमाते हैं:-

(a) दक्षिणावर्त
(b) वामावर्त

BoardStudy

यदि यौगिक प्रकाश को दक्षिणावर्त दिशा मे घुमाए तो उसे (dextrorotatory) d-form कहते है तथा जो योगिक प्रकाश को वामावर्त दिशा मे घुमाते है उसे (laevorotatory) l-form कहते हैं।

- $[M(AA)_2 B_2]$ => प्रकाशिक समावयवता दर्शाते हैं। **उदा०**→ $[Co(en)_2 Cl_2]^+$ => l- & d- form
- $(M(AA)_2BC]$ => प्रकाशिक समावयवता दर्शाते हैं।
- $[M(AA)_3]$ = > प्रकाशिक समावयवता दर्शाते हैं। **उदा०**→ $[Co(en)_3]$
- $[MA_2B_2C_2]$ => प्रकाशिक समावयवता दर्शाते हैं। **उदा०**→ $[Co(NH_3)_2 Cl_2 Br]^{-1}$



- [MABCDEF]=> प्रकाशिक समावयवता दर्शाते हैं। **उदा० =>** $[pt(NH_3)Cl\ Br\ I\ Na\ Py]$

वर्नर सिद्धांत [Werner's Theory] :

- सर्वप्रथम वर्नर ने उपसहसंयोजक यौगिको की संरचना के बारे में उपसहसंयोजक सिद्धांत प्रस्तुत किया जिसे वर्नर सिद्धांत कहते हैं।
- इस सिद्धांत के अनुसार, किसी भी केन्द्रीय धातु परमाणु की दो संयोजकताएं होती हैं जिसे सन्तुष्ट करने के लिए वह संकुल आयन का निर्माण करता है।

प्राथमिक संयोजकता [Primary Valency]:- प्राथमिक संयोजकता धातु की ऑक्सीकरण संख्या के बराबर होती है तथा ऋणायनो द्वारा पूरी होती है। इसमे आयनिक बन्ध होते है अतः यह आयनीकृत होती है।

- यह अदिशात्मक होती है अतः संकुल की संरचना पर इनका कोई प्रभाव नही होता है।
- यह Dotted Line से दर्शायी जाती है।

द्वितीयक संयोजकता [Secondary Valency]:- यह उपसहसयोजन संख्या के बराबर होती है। यह सामान्यतः धनावेशित, ऋणावेशित य उदासीन लिगेण्डो से पूर्ण होती है। इसमें उपसहसंयोजक बन्ध पाए जाते हैं अतः यह आयनीकृत नहीं होती है।

- यह दिशात्मक होती है।
- यह पूर्ण तीर के द्वारा दर्शाते है।

संयोजी आबन्ध सिद्धांत (Valence Bond Theory):-

यह सिद्धांत मुख्य रूप से संकुल यौगिको की ज्यामिती तथा उनके चुम्बकीय गुणो की व्याख्या करता है।

इस सिद्धांत के कुछ बिन्दु निम्न है -

- केन्द्रीय धातु परमाणु अपनी आक्सीकरण संख्या के बराबर e^- का त्याग करके धनायन बनाते है।
- केन्द्रीय धातु परमाणु लिगेण्ड से बन्ध बनाने के लिए अपनी उपसहसंयोजक संख्या के बराबर रिक्त कक्षक उपलब्ध करता है।

BoardStudy

- यह रिक्त कक्षक आपस में संकरण करके समान संख्या में नए कक्षको का निर्माण करते हैं, जिनमे लिगेण्ड अपने e^- युग्म दान करके उपसहसंयोजक यौगिक बनाता है।
  - इस प्रकार से धातु के संकरित कक्षक व लिगेण्ड आपस में मिलकर यौगिक को एक निश्चित ज्यामिती प्रदान करते है।

उपसहसंयोजक संख्या	संकरण	ज्यामिती
2	sp	रेखीय
3	sp^2	त्रिकोणीय समतलीय
4	sp^3	चतुष्फलकीय
4	dsp^2	वर्गाकार समतलीय
5	dsp^3 / sp^3d	त्रिकोणीय द्विपिरामिडी / वर्गाकार पिरामिडी
6	sp^3d^2	बाह्य कक्षक अष्टफलकीय (उच्च-चक्रण)
6	d^2sp^3	आन्तरिक d- कक्षक अष्टफलकीय (निम्न-चक्रण)

- जिन संकुलो मे संकरण में आन्तरिक d- कक्षक भाग लेते है उन्हें अन्तः कक्षक संकुल या निम्न चक्रण संकुल कहते है। यह प्रक्रिया सामान्यतः प्रबल लिगेण्डो (CO, CN, NH_3) की उपस्थिति में होता है।
- वे यौगिक जिनमे संकरण मे बाह्य d-कक्षक भाग लेते हैं उन्हें बाह्य d-कक्षक संकुल या उच्च्च चक्रण संकुल कहते है। इस प्रक्रिया में दुर्बल लिगेणड भाग लेते हैं।
- यदि यौगिक के पास आयुग्मित e^- युग्म होते है तो वह अनुचुम्बकीय होता है तथा सभी e^- युग्मित होने पर यौगिक प्रतिचुम्बकीय होता है।

Boardstudy

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

जहाँ n = आयुग्मित e^- की संख्या

संयोजकता आबन्ध सिद्धांत की कमियां :-

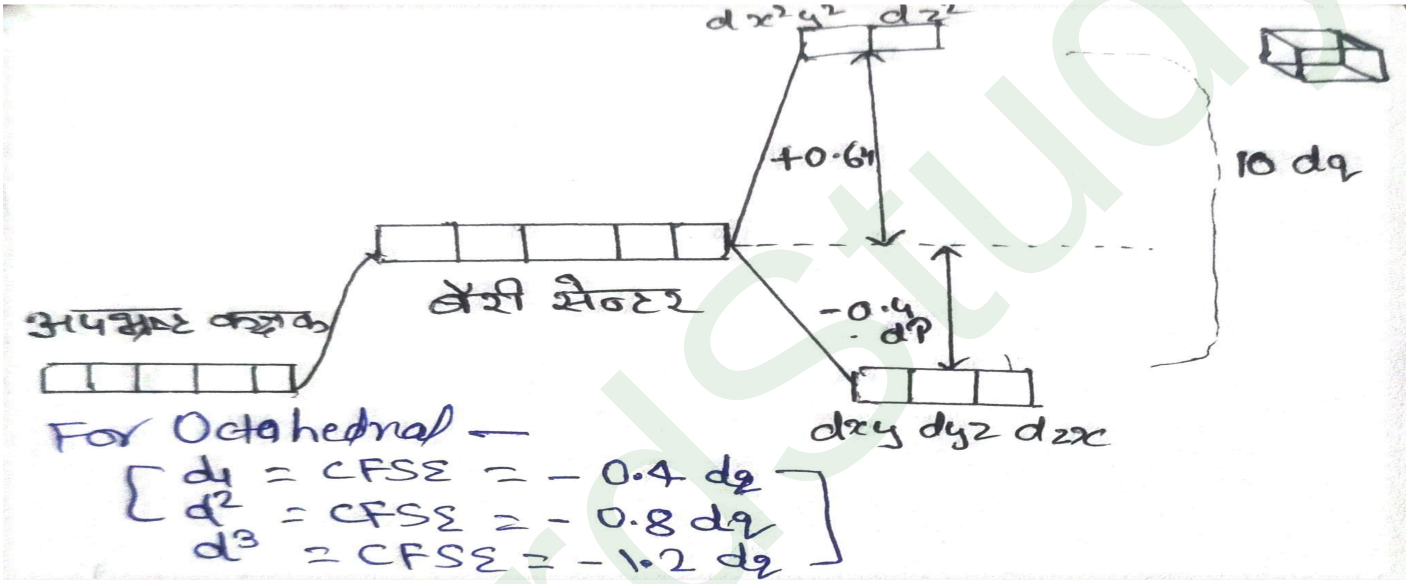
- इस सिद्धांत से केन्द्रीय धातु परमाणु व लिगेण्ड के गुणो में परिवर्तन की सफल व्याख्या नही की जा सकी।
- यह सिद्धांत लिगेण्ड के कक्षको को महत्व नही देता है, इसमे केवल केन्द्रीय धातु के कक्षको को आधार बनाया जाता है।
- यह उपसहसंयोजक यौगिको के स्पेक्ट्रम की व्याख्या नही कर पाया।
- यह सिद्धांत आन्तरिक व वाहय कक्षक संकुल के बारे में कोई स्पष्ट वाख्या नहीं करता ।

क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत (Crystal Field theory):

- इस सिद्धांत में धातु आयन तथा लिगेण्डों को बिन्दु आवेश मानते हुए वैधुत आकर्षण के सिद्धांत पर उपसहसंयोजक यौगिको की संरचना के बारे में बताया।
- जब लिगेण्ड केन्द्रीय धातु परमाणु की ओर यौगिक बनाने के लिए अग्रसर होते हैं तो लिगेण्ड के e^- तथा धातु के d- कक्षक के e^- के मध्य प्रतिकर्षण होता है, जिससे d-कक्षको की अपभ्रष्टता नष्ट हो जाती है और वह t_{2g} तथा e_g दो समूहो मे विभक्त हो जाते हैं। इससे ही क्रिस्टल क्षेत्र विघटन कहते हैं तथा दोनो समूहो की ऊजाओ के अन्तर को क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन ऊर्जा कहते हैं।

अष्टफलकीय यौगिको में क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन –

अष्टफलकीय यौगिको में लिगेण्ड धातु परमाणु की ओर अक्षो के समान्तर आते है अंतः वे कक्षक जो अक्षो के समात्तर होते हैं, ज्यादा प्रतिकर्षण का अनुभव करते है तथा अक्षो के कोने पर उपस्थित कक्षक कम प्रतिकर्षण का अनुभव करते हैं। अतः अक्षीय कक्षको की ऊर्जा अधिक हो जाती है एवं निरक्षीप कक्षको की ऊर्जा कम होती है।

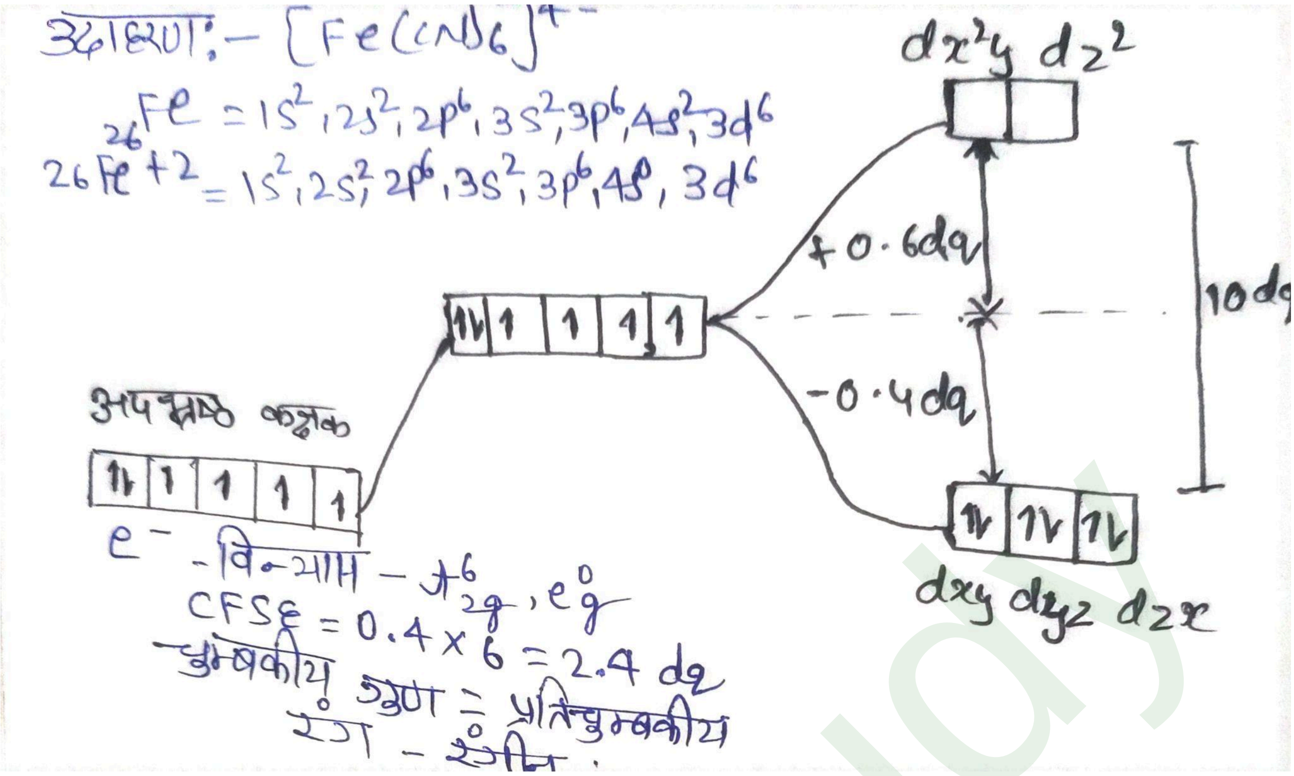


कक्षक में इलेक्ट्रान भरने के नियमः-

(i) प्रबल लिगेण्ड की उपस्थिति में – युग्मन ऊर्जा (π) < विपाटन ऊर्जा (△0) इस स्थिति में पहले t_{2g} कक्षक पूर्ण रूप से जाते हैं फिर शेष e^- e_g कक्षक में जाते हैं।

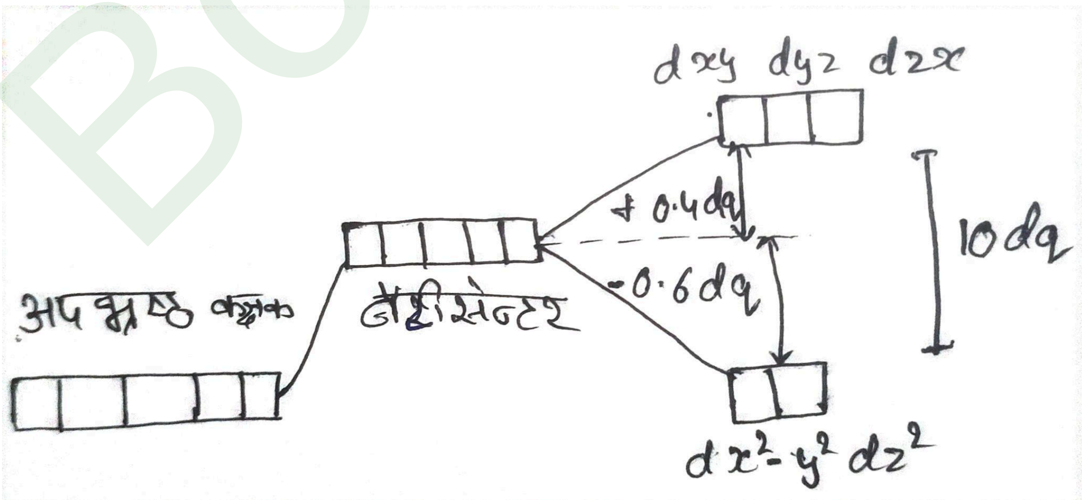
(ii) दुर्बल लिगेण्ड की उपस्थिति में – युग्मन ऊर्जा (π) > विपाटन ऊर्जा (△0) इस स्थिति में पहले सभी कक्षको में एक-एक e^- भरे जाते है फिर उन्हें युग्मित करते हैं।

BoardStudy



चतुष्फलकीय यौगिको मे क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन :

चतुष्फलकीय यौगिको में लिगेण्ड धातु परमाणु की ओर अक्षो के बीच से आते है जिससे अक्षो के बीच उपस्थित t_{2g} कक्षक ज्यादा प्रतिकर्षण का अनुभव करते है तथा अक्षीय कक्षक (e_g) कम प्रतिकर्षण अनुभव करते है। अतः t_{2g} कक्षको की ऊर्जा अधिक तथा e_g कक्षको की ऊर्जा कम हो जाती है।



BoardStudy

क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत की सीमाएः-

क्रिस्टल क्षेत्र मॉडल के द्वारा उपसहसंयोजक यौगिको के बनने उनकी संरचना, रंग तथा चुम्बकीय गुण की सफलतापूर्वक व्याख्या की जा सकती है, परन्तु यह सिद्धांत कक्षको के विपाटन का जो आधार देता है, उसके अनुसार ऋणावेशित लिगण्डो द्वारा सर्वाधिक विपाटन होना चाहिए किन्तु ऐसा नहीं है, जिसकी यह व्याख्या नहीं कर सका।

इस सिद्धांत मे धातु व लिगेण्ड के मध्य बने बन्ध को पूर्णतः आयनिक माना गया है तथा उनके मध्य उपसहसंयोजक बच्ध की कोई व्याख्या नहीं की गई है।

स्पेक्ट्रमी रासायनिक श्रेणी (लिगेण्डो की प्रबलता का क्रम) :-

जब लिगेण्डों को उनकी प्रबलता के बढ़ते क्रम में व्यवस्थित किया जाता है तो प्राप्त श्रेणी को स्पेक्ट्मी रासायनिक श्रेणी कहते हैं।

$$I^- < Br^- < ICN^- < S^{2-} < F^- < OH^- < C_2O_4^{2-} < H_2O < NC^- < EDTA^{-} < NH_3 < en < en^- < CO$$

उपसहसंयोजक यौगिको मे रंगो की व्याख्याः-

जब t_{2g} कक्षक मे उपस्थित e^- श्वेत दृश्य प्रकाश से ऊर्जा अवशोषित करता है तो यह eg कक्षक में प्रवेश कर जाता है। इसे d-d संक्रमण कहते है तथा शेष बचा हुआ प्रकाश अश्वेत नही होता जिससे यौगिक का रंग दिखायी देता है।

BoardStudy

धातु का आयन रंगीन तभी होता है जबकि उनके पास लिगण्ड उपस्थित होते है। लिगण्ड की अनुपस्थिति में पदार्थ रंगहीन होता है।

संकुल के रंग को प्रभावित करने वाले कारकः-

(i) लिगेण्ड की प्रकृतिः- *एक धातु आयन अलग -अलग लिगेण्डो के साथ अलग-अलग रंग दर्शाता है।*

$[Ni(H_2O)_4]^{2+}$	$[Ni(NH_3)_4]^{2+}$	$[Ni(en)_2]^{2+}$
हरा रंग	नीला	गहरा नीला

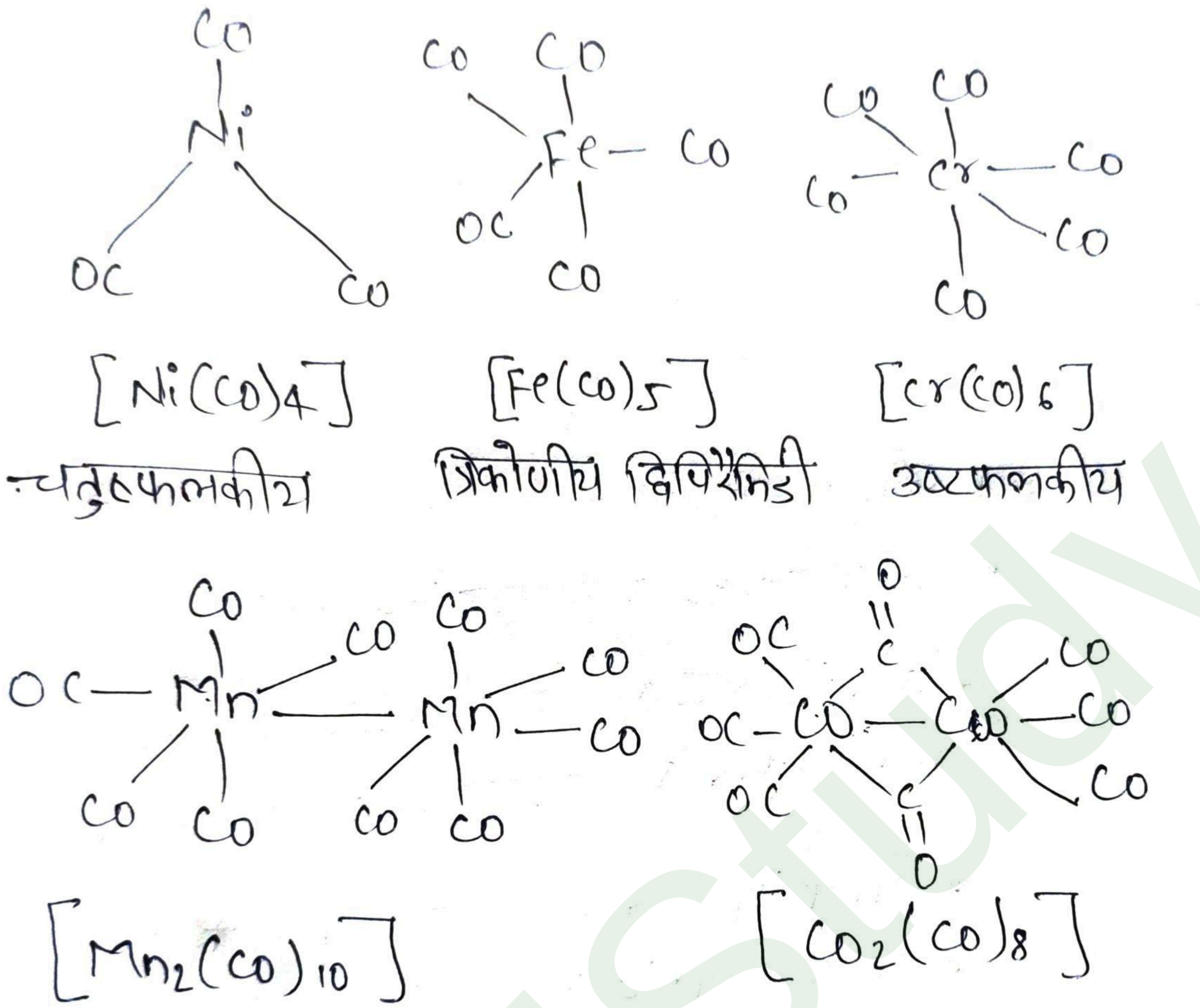
(ii) संकुल की ज्यामितीः *संकुल की ज्यामिती बदलने पर रंग बदलती है।*

$[Co(H_2O)_6]^{2+}$	$[CoCl_4]^{2-}$
गुलाबी	नीला

धातु कार्बोनिल में बन्ध :-

- *होमोलेप्टिक कार्बोनिल यौगिक जिनमें केवल कार्बोनिल लिगेण्ड होते है, अधिकतर संक्रमण धातुओ द्वारा निर्मित होते हैं।*
- *इन कार्बोनिल की संरचना सरल तथा सुस्पष्ट होती है।*
- *ट्रेटाकार्बोनिलनिकिल (0) चतुष्फलकीय , पेंटाकार्बोनिल आयरन(0) त्रिकोणीय द्विपिरैमिडी है जबकि हेक्साकार्बोनिलक्रामियम(0) अष्टफलकीय हैं।*

BoardStudy



धातु कार्बोनिल के धातु- कार्बन आबन्ध मे σ तथा π दोनो के गुण पाये जाते है।

उपसहसंयोजक यौगिको का महत्वः-

ये यौगिक खनिजों, पेड़ पौधो, व जीव जगत मे व्यापक रूप में पाये जाते हैं तथा विश्लेषणात्मक रसायन, धातुकर्म जैविक प्रणालियो उद्योगो तथा औषध के क्षेत्र में इनकी महत्वपूर्ण भूमिकाएं है।

- जल की कठोरता का आंकलन Na_2EDTA के साथ अनुआपन द्वारा किया जाता है।

BoardStudy

- धातुओ की कुछ प्रमुख निष्कर्षण विधियो में जैसे सिल्वर तथा गोल्ड के लिए संकुल विरचन का उपयोग होता है।
- इसी प्रकार धातुओ के शुद्धीकरण उनके संकुल बनाकर तथा उसे पुनः विघटित करके किया जाता है।
- चिरसम्मत तथा यांत्रिक विधियो द्वारा धातु आयन की पहचान व उनके मात्रात्मक आंकलन में किया जाता है।
- उपसहसंयोजक यौगिक जैव तंत्र में बहुत ही महत्वपूर्ण है। प्रकाश संश्लेषण के लिए उत्तरदायी वर्षक क्लोरोफिल, मैग्नीशियम का उपसहसंयोजक यौगिक है।

BoardStudy