એકમ

9

સવર્ગ સંયોજનો
(Coordination Compounds)

હેતુઓ

આ એકમનો અભ્યાસ કર્યા પછી તમે ....

- વર્નરના સવર્ગ સંયોજનોના સિદ્ધાંતની અભિધારણાઓની કદર કરી શકશો.
- પર્યાયોના અર્થ સમજી શકશો - સવર્ગ સ્પિસીઝ, મધ્યસ્થ પરમાણુ / આયન, લિગેન્ડ, સવર્ગ આંક, સવર્ગ પ્રભાવક્ષેત્ર (sphere), સવર્ગ પૉલિહેડ્રોન, ઑક્સિડેશન આંક, હોમોલેપ્ટિક (homoleptic) અને હિટરોલેપ્ટિક (heteroleptic)
- સવર્ગ સંયોજનોના નામકરણના નિયમો શીખી શકશો.
- એકકેન્દ્રિય સવર્ગ સંયોજનોનાં નામ અને સૂત્રો લખી શકશો.
- સવર્ગ સંયોજનોમાં ભિન્ન પ્રકારની સમઘટકતાને વ્યાખ્યાયિત કરી શકશો.
- સંયોજકતા બંધન સિદ્ધાંત અને સ્ફટિક ક્ષેત્ર સિદ્ધાંતના પર્યાયમાં સવર્ગ સંયોજનોમાં બંધનના પ્રકારને સમજી શકશો.
- આપણા રોજિંદા જીવનમાં સવર્ગ સંયોજનોના અનુપ્રયોગ અને અગત્યની કદર કરી શકશો.

"સવર્ગ સંયોજનો આધુનિક અકાર્બનિક અને જૈવ-અકાર્બનિક રસાયણવિજ્ઞાન અને રાસાયણિક ઉદ્યોગોની કરોડરજ્જુ છે."

આગળના એકમમાં આપણે શીખ્યા કે સંક્રાંતિ ધાતુઓ ઘણા બધા **સંકીર્ણ સંયોજનો** બનાવે છે જેમાં ધાતુ પરમાણુ, અનેક ઋણાયન અથવા તટસ્થ અણુઓ સાથે ઇલેક્ટ્રૉનની ભાગીદારી દ્વારા જોડાયેલા હોય છે. આધુનિક પરિભાષામાં આવા સંયોજનોને **સવર્ગ સંયોજનો** કહે છે. સવર્ગ સંયોજનોનું રસાયણવિજ્ઞાન આધુનિક અકાર્બનિક રસાયણવિજ્ઞાનનું અગત્યનું અને પડકારરૂપ ક્ષેત્ર છે. જૈવિક પ્રણાલીઓના આવશ્યક ઘટકોની ક્રિયાશીલતામાં રાસાયણિક બંધન અને આણ્વીય રચનાઓની નવી સંકલ્પનાઓએ ઊંડી સમજ પૂરી પાડી છે. ક્લોરોફિલ, હીમોગ્લોબીન અને વિટામિન B_{12} અનુક્રમે મૅગ્નેશિયમ, આયર્ન અને કોબાલ્ટના સવર્ગ સંયોજનો છે. ઘણા બધા ધાતુકર્મવિધિના પ્રક્રમો, ઔદ્યોગિક ઉદ્દીપન અને વૈશ્લેષિક પ્રક્રિયકો સવર્ગ સંયોજનોનો સમાવેશ કરે છે. સવર્ગ સંયોજનો વિદ્યુત ઢોળ ચઢાવવામાં, વસ્ત્ર (કાપડ) રંગકામમાં અને ઔષધીય રસાયણવિજ્ઞાનમાં ઘણા અનુપ્રયોગો ધરાવે છે.

9.1 સવર્ગ સંયોજનોનો વર્નરનો સિદ્ધાંત (Werner's Theory of Coordination Compounds)

સ્વીસ રસાયણશાસ્ત્રી આલ્ફ્રેડ વર્નર (Alfred Werner) (1866-1919) સૌ પ્રથમ હતા, જેમણે સવર્ગ સંયોજનોના બંધારણ વિશે તેમના વિચારોને સૂત્રિત કર્યા હતા. તેમણે ઘણા બધા સવર્ગ સંયોજનો બનાવ્યા અને તેમણે તેમની ભૌતિક અને રાસાયણિક વર્તણૂકનો સરળ પ્રાયોગિક પદ્ધતિથી(તક્નિકો) અભ્યાસ કરેલો. વર્નરે ધાતુ આયનની **પ્રાથમિક સંયોજકતા** અને **દ્વિતીયક સંયોજકતા** વિશેની સંકલ્પના રજૂ કરી. દ્વિઅંગી સંયોજનો જેવાં કે $CrCl_3$, $CoCl_2$ અથવા $PdCl_2$ ની પ્રાથમિક સંયોજકતા અનુક્રમે 3, 2 અને 2 છે. કોબાલ્ટ (III) ક્લોરાઇડના એમોનિયા સાથેના ક્રમબદ્ધ સંયોજનોમાં એમ જણાયું કે કેટલાક ક્લોરાઇડ આયન સિલ્વર નાઇટ્રેટના ઠંડા દ્રાવણને વધુ પ્રમાણમાં ઉમેરતાં AgCl તરીકે અવક્ષેપિત થઈ શક્યા, પરંતુ કેટલાક દ્રાવણમાં રહી ગયા.

1 mol $CoCl_3.6NH_3$ (પીળો) આપ્યા; 3 mol AgCl
1 mol $CoCl_3.5NH_3$ (જાંબુડિયો) આપ્યા; 2 mol AgCl
1 mol $CoCl_3.4NH_3$ (લીલો) આપ્યા; 1 mol AgCl
1 mol $CoCl_3.4NH_3$ (જાંબલી) આપ્યા; 1 mol AgCl

આ અવલોકનો અને તેમના દ્રાવણમાં વાહકતામાપનના અભ્યાસ પરથી સમજાવી શકાય કે (i) પ્રક્રિયા દરમિયાન ક્લોરાઇડ આયન અથવા એમોનિયા અણુ અથવા બંને કોબાલ્ટ આયન સાથે છની સંખ્યામાં જોડાયેલા છે અને (ii) સંયોજનોને કોષ્ટક 9.1માં દર્શાવ્યા પ્રમાણે સૂત્રિત કરી શકાય જેમાં પરમાણુઓ જે ચોરસ કૌંસમાં દર્શાવેલા છે તે એક જ સ્પિસીઝ રચે છે જે પ્રક્રિયાની પરિસ્થિતિમાં વિયોજિત થતાં નથી. વર્નરે ધાતુ આયન સાથે સીધા જ જોડાયેલા સમૂહની સંખ્યાને માટે દ્વિતીયક સંયોજકતા પર્યાય સૂચવ્યો અને આ બધા ઉદાહરણોમાં દ્વિતીયક સંયોજકતા છ છે.

કોષ્ટક 9.1 : કોબાલ્ટ(III) ક્લોરાઇડ - એમોનિયા સંકીર્ણોનું સૂત્રીકરણ

રંગ	સૂત્ર	દ્રાવણની વાહકતા અનુરૂપ
પીળો	$[Co(NH_3)_6]^{3+}\ 3Cl^-$	1 : 3 વિદ્યુતવિભાજ્ય
જાંબુડિયો	$[CoCl(NH_3)_5]^{2+}\ 2Cl^-$	1 : 2 વિદ્યુતવિભાજ્ય
લીલો	$[CoCl_2(NH_3)_4]^+\ Cl^-$	1 : 1 વિદ્યુતવિભાજ્ય
જાંબલી	$[CoCl_2(NH_3)_4]^+\ Cl^-$	1 : 1 વિદ્યુતવિભાજ્ય

એ નોંધો કે કોષ્ટક 9.1માં છેલ્લા બે સંયોજનાને સરખા પ્રામણસૂચક સૂત્રો છે, $CoCl_3$, $4NH_3$ પરંતુ ગુણધર્મોમાં ભેદ (તફાવત) છે. આવા સંયોજનોને માટે સમઘટકો પર્યાય સૂચવાયો. 1898માં વર્નરે તેમના સવર્ગ સંયોજનોનો સિદ્ધાંત પ્રતિપાદિત કર્યો. આ સિદ્ધાંતની અભિધારણાઓ :

1. સવર્ગ સંયોજનોમાં ધાતુઓ બે પ્રકારના બંધન (સંયોજકતા) દર્શાવે છે - પ્રાથમિક અને દ્વિતીયક.
2. પ્રાથમિક સંયોજકતા સામાન્ય રીતે આયનીયકરણ પામે તેવી હોય છે અને ઋણ આયનો વડે સંતોષાય છે.
3. દ્વિતીય સંયોજકતા બિનઆયનીકરણ હોય છે. આ સંયોજકતા તટસ્થ અણુઓ અથવા ઋણાયન વડે સંતોષાય છે. દ્વિતીયક સંયોજકતા સવર્ગ આંક જેટલી જ હોય છે અને તે ધાતુ માટે નિશ્ચિત હોય છે.
4. આયન/સમૂહ જે ધાતુ સાથે દ્વિતીયક બંધનથી જોડાયેલ છે તે તેમની જુદી જુદી સવર્ગ આંકને અનુરૂપ લાક્ષણિક અવકાશીય (spatial) ગોઠવણી (રચના) ધરાવે છે.

આધુનિક સૂત્રીકરણમાં આવી અવકાશીય ગોઠવણોને સવર્ગ *પૉલિહેડ્રા (બહુતલીય)* કહે છે. ચોરસ કૌસમાંની સ્પિસીઝ સવર્ગ સ્પિસીઝ અથવા સંકીર્ણ છે અને ચોરસ કૌંસની બહારના આયનોને પ્રતિઆયન (counter ion) કહેવામાં આવે છે.

તેમણે આગળ ઉપર પ્રતિપાદિત કર્યું કે સંક્રાંતિ ધાતુઓના સવર્ગ સંયોજનોમાં અષ્ટફલકીય, ચતુષ્ફલકીય અને સમચોરસ ભૌમિતિક આકારો વધારે સામાન્ય છે. આમ, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[CoCl(NH_3)_5]^{2+}$ અને $[CoCl_2(NH_3)_4]^+$ અષ્ટફલકીય સ્પિસીઝ છે જ્યારે $[Ni(CO)_4]$ અને $[PtCl_4]^{2-}$ અનુક્રમે સમચતુષ્ફલકીય અને સમચોરસ છે.

કોયડો 9.1 જલીય દ્રાવણોના કરેલા નીચેના અવલોકનોના આધારે નીચેના સંયોજનોમાં ધાતુની દ્વિતીયક સંયોજકતા સૂચવો.

	સૂત્ર	વધુ પ્રમાણમાં $AgNO_3$ સાથે એક mol સંયોજનો સાથે અવક્ષેપન પામતાં AgClના mol
(i)	$PdCl_2 \cdot 4NH_3$	2
(ii)	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	2
(iii)	$PtCl_4 \cdot 2HCl$	0
(iv)	$CoCl_3 \cdot 4NH_3$	1
(v)	$PtCl_2 \cdot 2NH_3$	0

ઉકેલ : (i) દ્વિતીયક 4 (ii) દ્વિતીયક 6 (iii) દ્વિતીયક 6 (iv) દ્વિતીયક 6 (v) દ્વિતીયક 4

દ્વિક્ષાર અને સંકીર્ણ વચ્ચે તફાવત

દ્વિક્ષાર તથા સંકીર્ણ બંને સંયોજનો બે અથવા વધારે સ્થાયી સંયોજનોના તત્ત્વયોગમિતીય ગુણોત્તરમાં સંયોગીકરણથી રચાય છે. તેમ છતાં પણ તેઓ હકીકતમાં અલગ પડે છે, કાર્નેલાઇટ $KCl.MgCl_2 \cdot 6H_2O$ જેવા દ્વિક્ષાર, મોહરનો (Mohr) ક્ષાર $FeSO_4 (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$, પોટાશ એલમ, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ વગેરેને પાણીમાં ઓગાળવામાં આવે તો સંપૂર્ણપણે સાદા આયનોમાં વિયોજિત થાય છે. જ્યારે, સંકીર્ણ આયનો જેવા કે $K_4[Fe(CN)_6]$ નો $[Fe(CN)_6]^{4-}$ આયન Fe^{2+} અને CN^- આયનમાં વિયોજિત થતો નથી.

(1866-1919)

આલ્સેક(Alsace)ના ફ્રેંચ પ્રાંતમાં એક નાના સમુદાયમાં મૂલહાઉસમાં(Mulhouse) 12 ડિસેમ્બર 1866ના રોજ વર્નરનો જન્મ થયો હતો. તેમનો રસાયણવિજ્ઞાનનો અભ્યાસ કાર્લશ્રુહિ (Karlsruhe) (જર્મની) (Germany)માં શરૂ થયો અને ઝુરિચ (Zurich), સ્વિટ્ઝરલૅન્ડ(Switzerland)માં ચાલુ રહ્યો જ્યાં તેમણે 1890માં તેમના વિદ્યાવાચસ્પતીકીય નિબંધ(doctoral thesis)માં સમઘટકતાના આધારે નાઇટ્રોજન ધરાવતા કાર્બનિક સંયોજનોના તફાવત વિશે સમજાવ્યું હતું. વર્નરે ભૌતિક માપનના આધારે સંકીર્ણ સંયોજનો વચ્ચેના પ્રકાશીય અને વિદ્યુતીય તફાવતો દર્શાવ્યા હતા. કેટલાક સવર્ગ સંયોજનોમાં પ્રકાશીય ક્રિયાશીલતાની શોધ કરનાર તેઓ પ્રથમ હતા.

તેમણે 29 વર્ષની ઉંમરે 1895માં ઝુરિચમાંની ટેકનિસ્ક હોકશ્યૂલ (Technische Hochschule) સંસ્થામાં પૂર્ણ સમયના (fulltime) પ્રાધ્યાપક બન્યા. આલ્ફ્રેડ વર્નર રસાયણશાસ્ત્રી અને શિક્ષણશાસ્ત્રી હતાં. તેમની સિદ્ધિ સવર્ગ સંયોજનોના સિદ્ધાંતના વિકાસમાં સમાવિષ્ટ થાય છે. આ સિદ્ધાંત જેમાં વર્નરે પરમાણુઓ અને અણુઓ કેવી રીતે જોડાય છે, તે વિશેનો ક્રાંતિકારી વિચારો રજૂ કર્યા અને માત્ર 1890થી 1893ના ત્રણ વર્ષના ગાળામાં જ સૂત્રિત કર્યા. તેમની કારકિર્દીનું શેષ જીવન તેમના નવા વિચારોને માન્ય (validate) ઠેરવવા માટે જરૂરી પ્રાયોગિક સમર્થન એકઠા કરવામાં વીતાવ્યું. વર્નર સવર્ગ સિદ્ધાંત અને પરમાણુઓના બંધન વિશેના કાર્ય માટે 1913માં નૉબેલ પારિતોષિક મેળવનાર પ્રથમ સ્વિસ રસાયણશાસ્ત્રી હતા.

9.2 સવર્ગ સંયોજનોને લગતા કેટલાક અગત્યના પર્યાયોની વ્યાખ્યાઓ (Definitions of Some Important Terms Pertaining to Coordination Compounds)

(a) *સવર્ગ સ્પિસીઝ*

સવર્ગ સ્પિસીઝ મધ્યસ્થ ધાતુ પરમાણુ અથવા આયન જે નિશ્ચિત સંખ્યાના આયનો અથવા અણુઓ સાથે બંધિત હોય છે તે ધરાવે છે. ઉદાહરણ તરીકે, $[CoCl_3(NH_3)_3]$ જે સવર્ગ સ્પિસીઝ છે જેમાં કોબાલ્ટ આયન ત્રણ એમોનિયા અણુ અને ત્રણ ક્લોરાઇડ આયનોથી ઘેરાયેલા (surrounded) છે. અન્ય ઉદાહરણો $[Ni(CO)_4]$, $[PtCl_2(NH_3)_2]$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ છે.

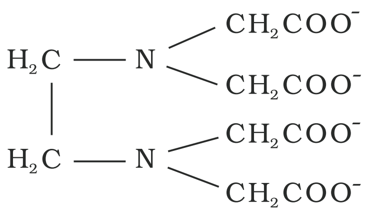
(b) *મધ્યસ્થ પરમાણુ / આયન*

સવર્ગ સ્પિસીઝમાં આવેલા પરમાણુ / આયન કે જેની આસપાસ નિશ્ચિત સંખ્યામાં આયન / સમૂહ ચોક્કસ ભૌમિતિય ગોઠવણમાં બંધિત હોય છે તે પરમાણુ/આયનને મધ્યસ્થ પરમાણુ/આયન કહે છે. ઉદાહરણ તરીકે, $[NiCl_2(H_2O)_4]$, $[CoCl(NH_3)_5]^{2+}$ અને $[Fe(CN)_6]^{3-}$ સવર્ગ સ્પિસીઝમાં મધ્યસ્થ આયન અનુક્રમે Ni^{2+}, Co^{3+} અને Fe^{3+} છે. આવા મધ્યસ્થ પરમાણુ/આયનને લુઈસ **(Lewis)** ઍસિડ તરીકે પણ ઓળખી શકાય છે.

(c) *લિગેન્ડ*

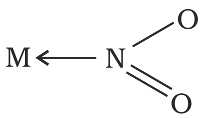
સવર્ગ સ્પિસીઝમાં મધ્યસ્થ પરમાણુ/આયન સાથે બંધિત આયન અથવા અણુને લિગેન્ડ કહે છે. આ સાદા આયન જેવાં કે Cl^-, નાના અણુઓ જેવાં કે H_2O અથવા NH_3, મોટા અણુઓ જેવાં કે $H_2NCH_2CH_2NH_2$ અથવા $N(CH_2CH_2NH_2)_3$ અથવા બૃહદ્ અણુઓ જેવાં કે પ્રોટીન પણ હોઈ શકે છે.

જ્યારે લિગેન્ડ ધાતુ આયન સાથે એકાકી દાતા પરમાણુ દ્વારા બંધિત થાય છે, તેવા લિગેન્ડને એકદંતી (unidentate) લિગેન્ડ કહે છે. જેવાં કે Cl^-, H_2O અથવા NH_3



જ્યારે લિગેન્ડ બે દાતા પરમાણુઓ દ્વારા બંધિત થાય જેમ કે $H_2NCH_2CH_2NH_2$. (ઇથેન-1-2-ડાયએમાઇન) અથવા $C_2O_4^{2-}$ (ઓક્ઝેલેટ), તો લિગેન્ડને દ્વિદંતીય લિગેન્ડ કહે છે અને જ્યારે અનેક દાતા પરમાણુઓ એક જ લિગેન્ડમાં હાજર હોય જેમકે $N(CH_2CH_2NH_2)_3$ તો લિગેન્ડને બહુદંતીય લિગેન્ડ કહે છે. ઇથીલીનડાયએમાઇનટેટ્રાએસિટેટ આયન $[EDTA]^{4-}$ અગત્યનો ષટ્દંતીય લિગેન્ડ છે. તે બે નાઇટ્રોજન પરમાણુ અને ચાર ઑક્સિજન પરમાણુ દ્વારા મધ્યસ્થ પરમાણુ સાથે બંધિત થાય છે.

જ્યારે દ્વિ અથવા બહુદંતીય લિગેન્ડ તેના બે અથવા વધારે દાતા પરમાણુને એકસાથે એકાકી ધાતુ આયનને બંધિત થવા ઉપયોગ કરે છે ત્યાર તેને કિલેટ (Chelate) લિગેન્ડ કહે છે આવા લિગેટીંગ સમૂહો(ligating groups)ની સંખ્યાને લિગેન્ડની દંતીયતા (denticity) કહે છે. આવા સંકીર્ણો કિલેટ સંકીર્ણો કહેવાય છે અને તે સમાન પ્રકારના એકદંતી લિગેન્ડ ધરાવતા સમાન પ્રકારના સંકીર્ણો કરતાં વધારે સ્થાયી હોવાનું વલણ ધરાવે છે (કારણ માટે વિભાગ 9.8 જુઓ). લિગેન્ડ કે જે બે જુદા-જુદા દાતા પરમાણુઓ ધરાવે છે તથા તે પૈકીના કોઈ એક દાતા પરમાણુ વડે સંકીર્ણમાં લિગેન્ડ જોડાય છે તેને ઉભયદંતી **(ambidentate)** લિગેન્ડ કહે છે. આવા લિગેન્ડના ઉદાહરણોમાં NO_2^- અને SCN^- આયનો છે. NO_2^- આયન મધ્યસ્થ ધાતુ આયન સાથે નાઇટ્રોજન અથવા ઑક્સિજન દ્વારા સવર્ગ સંયોજન બનાવી શકે છે. એ જ પ્રમાણે SCN^- આયન પણ સલ્ફર અથવા નાઇટ્રોજન મારફતે સવર્ગ સંયોજન બનાવી શકે છે.



નાઇટ્રાઇટો - N

નાઇટ્રાઇટો - O

$M \leftarrow SCN$
થાયોસાયેનેટો-S

$M \leftarrow NCS$
થાયોસાયેનેટો-N

(d) *સવર્ગ આંક*

સંકીર્ણમાં ધાતુ આયનના સવર્ગ આંકને (CN) આ રીતે વ્યાખ્યાયિત કરી શકાય કે લિગેન્ડના દાતા પરમાણુની સંખ્યા જેની સાથે ધાતુ સીધે સીધી જ બંધિત થયેલી હોય છે, તેને સવર્ગ આંક કહે છે. ઉદાહરણ તરીકે $[PtCl_6]^{2-}$ અને $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$ સંકીર્ણ આયનોમાં Pt અને Niના સવર્ગ આંક અનુક્રમે 6 અને 4 છે. એ જ પ્રમાણે $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ અને $[Co(en)_3]^{3+}$ સંકીર્ણ આયનોમાં બંને Fe અને Coના સવર્ગ આંક 6 છે કારણ કે $C_2O_4^{2-}$ અને en (ઇથેન-1,2-ડાયએમાઇન) દ્વિદંતીય લિગેન્ડ છે.

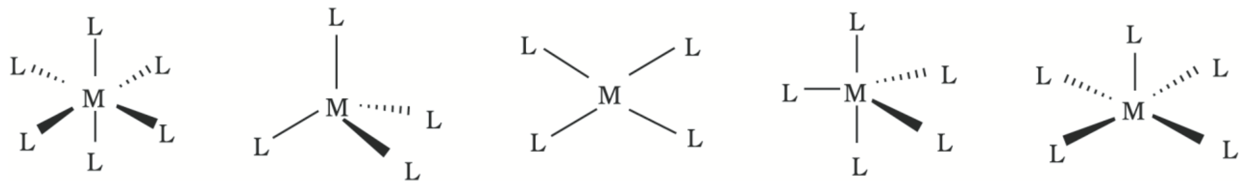
અહીં એ નોંધવું અગત્યનું છે કે મધ્યસ્થ પરમાણુ/આયનનો સવર્ગ આંક મધ્યસ્થ પરમાણુ/આયન સાથે લિગેન્ડ દ્વારા રચાતા સિગ્મા બંધની સંખ્યા માત્રથી જ નક્કી કરવામાં આવે છે. જો પાઈ બંધ લિગેન્ડ અને મધ્યસ્થ પરમાણુ/આયન સાથે રચાય તો તેમને આ હેતુ માટે ગણવામાં આવતાં નથી.

(e) *સવર્ગ પ્રભાવક્ષેત્ર (sphere)*

મધ્યસ્થ પરમાણુ/આયન અને તેની સાથે જોડાયેલા લિગેન્ડને ચોરસ કૌંસમાં સમાવાયા છે અને તેને સામૂહિક રીતે સવર્ગ પ્રભાવક્ષેત્ર નામ આપવામાં આવેલ છે. આયનીકરણ પામતાં સમૂહ કૌંસની બહાર લખાય છે અને તેને પ્રતિ આયન (counter ion) કહેવામાં આવે છે. ઉદાહરણ તરીકે $K_4[Fe(CN)_6]$ સંકીર્ણમાં સવર્ગ પ્રભાવક્ષેત્ર $[Fe(CN)_6]^{4-}$ છે અને પ્રતિ આયન K^+ છે.

(f) *સવર્ગ બહુફલક (polyhedron)*

મધ્યસ્થ પરમાણુ/આયન સાથે સીધા જ જોડાયેલા છે તે લિગેન્ડ પરમાણુઓની અવકાશીય ગોઠવણી મધ્યસ્થ આયનને સવર્ગ બહુફલક તરીકે વ્યાખ્યાયિત કરે છે. ખૂબ જ સામાન્ય સવર્ગ બહુફલકમાં અષ્ટફલકીય, સમચોરસ અને સમચતુષ્ફલકીય છે. ઉદાહરણ તરીકે $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ અષ્ટફલકીય છે, $[Ni(CO)_4]$ સમચતુષ્ફલકીય છે અને $[PtCl_4]^{2-}$ સમચોરસ છે. આકૃતિ 9.1 જુદા જુદા સવર્ગ ફલકના આકાર દર્શાવે છે.



આકૃતિ 9.1 : જુદા જુદા સવર્ગ બહુફલકના આકાર. M મધ્યસ્થ ધાતુ પરમાણુ/આયન અને L એકદંતીય લિગેન્ડને દર્શાવે છે.

(g) *મધ્યસ્થ પરમાણુનો ઑક્સિડેશન આંક :*

સંકીર્ણમાં મધ્યસ્થ પરમાણુનો ઑક્સિડેશન આંક એ રીતે વ્યાખ્યાયિત કરી શકાય કે તે મધ્યસ્થ પરમાણુ સાથે ભાગીદાર થયેલ ઇલેક્ટ્રૉનયુગ્મ સાથે બધા જ લિગેન્ડ દૂર કર્યા પછી ધરાવતો વીજભાર છે. આ ઑક્સિડેશન આંકને સંકીર્ણ સ્પિસીઝના નામની પછી કૌંસમાં રોમન (Roman) આંકમાં રજૂ કરવામાં આવે છે. ઉદાહરણ તરીકે, $[Cu(CN)_4]^{3-}$ માં કૉપરનો ઑક્સિડેશન આંક +1 છે અને તેને Cu(I) તરીકે લખવામાં આવે છે.

(h) *હોમોલેપ્ટિક (homoleptic) અને હિટરોલેપ્ટિક (heteroleptic) સંકીર્ણ*

સંકીર્ણ જેમાં ધાતુ એક જ પ્રકારના દાતા સમૂહ સાથે બંધિત હોય છે. દા.ત., $[Co(NH_3)_6]^+$ હોમોલેપ્ટિક સંકીર્ણ તરીકે ઓળખાય છે. સંકીર્ણ જેમાં ધાતુ એક પ્રકાર કરતાં વધારે પ્રકારના દાતા સમૂહ સાથે બંધિત હોય છે. દા.ત., $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ હિટરોલેપ્ટિક સંકીર્ણ તરીકે ઓળખાય છે.

9.3 સવર્ગ સંયોજનોનું નામકરણ (Nomenclature of Coordination Compounds)

સવર્ગ રસાયણવિજ્ઞાનમાં નામકરણ અગત્યનું છે કારણ કે જ્યારે સમઘટકો સાથે અભ્યાસ કરતાં (dealing) હોઈએ ત્યારે ખાસ કરીને પદ્ધતિસર નામ અને તેમના સૂત્રોનું વર્ણન કરવા માટે બિનવિવાદાસ્પદ પદ્ધતિની જરૂર હોય છે. સવર્ગ સ્પિસીઝ માટે સ્વીકારાયેલા નામો અને સૂત્રો International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)ની ભલામણો પર આધારિત છે.

9.3.1 એકકેન્દ્રિય સવર્ગ સ્પિસીઝના સૂત્ર (Formulas of Mononuclear Coordination Entities)

સંયોજનનું સૂત્ર ટૂંકાક્ષરી સાધન છે કે જે સંયોજનના સંઘટકો વિશેની પાયાની માહિતી સંક્ષિપ્ત અને સાનુકૂળ રીતે રજૂ કરવા ઉપયોગી છે. એકકેન્દ્રીય સવર્ગ સ્પિસીઝ એક જ એકાકી મધ્યસ્થ પરમાણુ ધરાવે છે. નીચેના નિયમો સૂત્રો લખવા માટે લાગુ પાડવામાં આવે છે.

(i) મધ્યસ્થ પરમાણુ પ્રથમ લખાય છે.

(ii) ત્યારપછી લિગેન્ડને મૂળાક્ષરના ક્રમમાં લખવામાં આવે છે. યાદીમાં લિગેન્ડનું સ્થાન તેના વીજભાર પર આધાર રાખતું નથી.

(iii) બહુદંતીય લિગેન્ડને પણ મૂળાક્ષર પ્રમાણે લખવામાં આવે છે. સંક્ષિપ્તમાં દર્શાવેલ લિગેન્ડની બાબતમાં સંક્ષિપ્ત કરેલા શબ્દનો પ્રથમ અક્ષરનો ઉપયોગ મૂળાક્ષરના ક્રમમાં સ્થાન દર્શાવવા માટે કરવામાં આવે છે.

(iv) સંપૂર્ણ સવર્ગ સ્પિસીઝના સૂત્ર માટે વીજભાર હોય કે નહિ તોપણ ચોરસ કૌંસમાં સમાવેશ કરવામાં આવે છે. જ્યારે લિગેન્ડ બહુપરમાણ્વીય હોય ત્યારે તેનું સૂત્ર કૌંસની અંદર દર્શાવાય છે. લિગેન્ડના સંક્ષિપ્ત નામો પણ કૌંસમાં સમાવવામાં આવે છે.

(v) સવર્ગ પ્રભાવક્ષેત્રમાં લિગેન્ડ અને ધાતુ વચ્ચે જગ્યા ન હોવી જોઈએ.

(vi) જ્યારે વીજભાર ધરાવતા સવર્ગ સ્પિસીઝ (entity)નું સૂત્ર લખવાનું હોય ત્યારે પ્રતિઆયનના વીજભાર સિવાય લખાય છે. વીજભારને ચોરસ કૌંસની બહાર સંજ્ઞા સાથે જમણી બાજુ મૂર્ધક (superscript) તરીકે દર્શાવાય છે. ઉદાહરણ તરીકે $[Co(CN)_6]^{3-}$, $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ વગેરે.

(vii) ધનાયનના વીજભાર ઋણાયનના વીજભાર વડે સમતોલિત કરાય છે.

નોંધ : *2004 IUPAC ડ્રાફ્ટ ભલામણ કરે છે કે લિગેન્ડને વીજભારને ધ્યાનમાં લીધા સિવાય મૂળાક્ષર પ્રમાણે અલગ કરવામાં આવશે.*

9.3.2 એકકેન્દ્રીય સવર્ગ સંયોજનોના નામ આપવા (Naming of Mononuclear Coordination Compounds)

સવર્ગ સંયોજનનાં નામ નીચેના યોગશીલ નામકારણના સિદ્ધાંતોને અનુસરીને આપવામાં આવે છે. આમ, સમૂહો જે મધ્યસ્થ પરમાણુની આસપાસ હોય છે તેમને નામથી ઓળખવા તેમને પૂર્વગ તરીકે મધ્યસ્થ પરમાણુ સાથે યોગ્ય ગુણકના નામથી દર્શાવવા.

સવર્ગ સંયોજનનાં નામ આપતી વખતે નીચેના નિયમોનો ઉપયોગ કરવામાં આવે છે :

(i) ધનભાર અને ઋણભાર ધરાવતા બંને સવર્ગ સ્પિસીઝમાં ધનાયનને પ્રથમ નામ આપવામાં આવે છે.

(ii) લિગેન્ડને મધ્યસ્થ પરમાણુ/આયનના નામ પહેલાં તેમના મૂળાક્ષરના ક્રમ પ્રમાણે નામાંકિત કરવામાં આવે છે. (આ પદ્ધતિ સૂત્ર લખવાથી પ્રતીપ (reversed) છે.)

(iii) ઋણાયન લિગેન્ડના નામને અંતે-o, તટસ્થ અને ધનાયન લિગેન્ડના નામ તેના તે જ રહે છે, અપવાદ તરીકે ઍક્વા-H_2O માટે, અમ્માઇન-NH_3 માટે, કાર્બોનિલ-CO માટે અને નાઇટ્રોસિલ-NO માટે. આમને ( ) ચિહ્નમાં સમાવવામાં આવે છે.

(iv) પૂર્વગ મોનો, ડાય, ટ્રાય વગેરે સવર્ગ સ્પિસીઝમાં વ્યક્તિગત લિગેન્ડની સંખ્યા દર્શાવવા માટે વપરાય છે જ્યારે લિગેન્ડ નામ સાંખ્યીય પૂર્વગ ધરાવે છે ત્યારે બિસ, ટ્રિસ, ટેટ્રાકિસ પર્યાયો વપરાય છે. જે કૌંસમાં દર્શાવેલા લિગેન્ડને દર્શાવે છે. ઉદાહરણ તરીકે $[NiCl_2(PPh_3)_2]$નું નામાંકન ડાયક્લોરો બિસ (ટ્રાયફિનાઈલ ફોસ્ફીન) નિકલ (II) તરીકે કરવામાં આવે છે.

(v) ધનાયન, ઋણાયન અથવા તટસ્થ સવર્ગ સ્પિસીઝમાં ધાતુનો ઑક્સિડેશન આંક કૌંસમાં રોમન અંકોમાં લખવામાં આવે છે.

(vi) જો સંકીર્ણ આયન ધનાયન હોય તો, ધાતુને તત્ત્વ તરીકે જ નામાંકિત કરવામાં આવે છે. ઉદાહરણ તરીકે, સંકીર્ણ ધનાયનમા Coને કોબાલ્ટ તરીકે અને Ptને પ્લેટિનમ તરીકે દર્શાવવામાં આવે છે. જો સંકીર્ણ આયન ઋણાયન હોય તો ધાતુના નામને અંતે 'એટ' પ્રત્યય લખવામાં આવે છે. ઉદાહરણ તરીકે સંકીર્ણ ઋણાયન $[Co(SCN)_4]^{2-}$માં Coને કોબાલ્ટેટ કહેવાય છે. કેટલીક ધાતુઓ માટે સંકીર્ણ ઋણાયનમાં લૅટિન નામ પણ વપરાય છે. દા.ત. Fe માટે ફેરેટ.

નોંધ : *2004 IUPAC ડ્રાફ્ટ ભલામણ કરે છે કે ઋણાયન લિગેન્ડ આઈડો વડે અંતમાં લખાશે જેથી ક્લોરો, ક્લોરાઈડો વગેરે બનશે.*

(vii) તટસ્થ સંકીર્ણ અણુને ધનાયન સંકીર્ણની જેમ જ નામાંકિત કરવામાં આવે છે. નીચેના ઉદાહરણો સવર્ગ સંયોજનોનું નામકરણ સમજાવે છે.

1. $[Cr(NH_3)_3(H_2O)_3]Cl_3$ નું નામાંકન થાય છે : ટ્રાયઅમ્માઇન ટ્રાયએક્વાક્રોમિયમ(III) ક્લોરાઇડ.

સમજણ : સંકીર્ણ આયન ચોરસ કૌંસમાં છે જે ધનાયન મૂળાક્ષરના ક્રમ પ્રમાણે નામાંકિત કરવામાં એક્વા લિગેન્ડના પહેલા અમ્માઇન લિગેન્ડને નામાંકિત કરવામાં આવેલ છે. સંયોજનમાં ત્રણ ક્લોરાઇડ આયન છે તેથી સંકીર્ણનો વીજભાર +3 થશે (કારણ કે સંયોજન વિદ્યુતીય રીતે તટસ્થ છે). સંકીર્ણ આયન પરના વીજભાર તથા લિગેન્ડ પરના વીજભાર ઉપરથી આપણે ધાતુનો ઑક્સિડેશન આંક ગણી શકીએ. આ ઉદાહરણમાં, બધા જ લિગેન્ડ તટસ્થ અણુ છે. આથી ક્રોમિયમનો ઑક્સિડેશન આંક સંકીર્ણ આયન પરના વીજભાર જેટલો જ એટલે કે +3 થશે.

2. $[Co(H_2NCH_2CH_2NH_2)_3]_2$ $(SO_4)_3$ નું નામાંકન છે ટ્રિસ(ઇથેન-1,2 ડાયઅમ્માઇન)કોબાલ્ટ(III)સલ્ફેટ.

સમજણ : આ અણુમાં સલ્ફેટ પ્રતિઆયન છે. તે બે સંકીર્ણ ધનાયન સાથે 3 સલ્ફેટ બંધન પામે છે. તેથી સંકીર્ણ ધનાયન પર વીજભાર +3 થશે. વળી ઇથેન-1, 2-ડાયઅમ્માઇન તટસ્થ અણુ છે તેથી સંકીર્ણમાં કોબાલ્ટનો ઑક્સિડેશન આંક +3 થશે. યાદ રાખો કે આયનીય સંયોજનમાં ધનાયન અને ઋણાયનની સંખ્યાને આયનીય સંયોજનમાં દર્શાવવાના હોતા નથી.

નોંધ : એ નોંધો કે ધાતુના નામ ધનાયન અને ઋણાયનમાં તેઓ એક જ ધાતુ આયન ધરાવે છે છતાં અલગ હોય છે.

3. $[Ag(NH_3)_2]$ $[Ag(CN)_2]$નું નામાંકન છે ડાયઅમ્માઇનસિલ્વર(I) ડાયસાયનાઇડોઆર્જેન્ટેટ(I).

કોયડો 9.2 નીચેના સવર્ગ સંયોજનોના સૂત્ર લખો :

(a) ટેટ્રાઅમ્માઇનએક્વાક્લોરાઇડોકોબાલ્ટ(III) ક્લોરાઇડ

(b) પોટૅશિયમ ટેટ્રાહાઇડ્રૉક્સાઇડોઝિંકેટ(II)

(c) પોટૅશિયમ ટ્રાયઓક્ઝેલેટોઍલ્યુમિનેટ(III)

(d) ડાયક્લોરોબિસ(ઇથેન-1, 2-ડાયએમાઇન)કોબાલ્ટ(III)

(e) ટેટ્રાકાર્બોનિલનિકલ(0)

ઉકેલ : (a) $[Co(NH_3)_4(H_2O)Cl]Cl_2$ (b) $K_2[Zn(OH)_4]$ (c) $K_3[Al(C_2O_4)_3]$

(d) $[CoCl_2(en)_2]^+$ (e) $[Ni(CO)_4]$

કોયડો 9.3 નીચેના સવર્ગ સંયોજનોના IUPAC નામ લખો.

(a) $[Pt(NH_3)_2Cl(NO_2)]$ (b) $K_3[Cr(C_2O_4)_3]$ (c) $[CoCl_2(en)_2]Cl$

(d) $[Co(NH_3)_5(CO_3)]Cl$ (e) $Hg[Co(SCN)_4]$

ઉકેલ : (a) ડાયઅમ્માઇનક્લોરાઇડોનાઇટ્રાઇટો-N-પ્લેટિનમ(II)

(b) પોટૅશિયમ ટ્રાયઓક્ઝેલેટોક્રોમેટ(III)

(c) ડાયક્લોરાઇડોબિસ(ઇથેન-1, 2, ડાયએમાઇન)કોબાલ્ટ(III)ક્લોરાઇડ

(d) પેન્ટાઅમ્માઇનકાર્બોનેટોકોબાલ્ટ(III) ક્લોરાઇડ

(e) મરક્યુરિ (I) ટેટ્રાથાયોસાયનેટો-S-કોબાલ્ટેટ(III)

લખાણ સંબંધિત પ્રશ્નો

9.1 નીચેના સવર્ગ સંયોજનોના સૂત્ર લખો :

(i) ટેટ્રાએમ્માઈનડાયએક્વાકોબાલ્ટ(III) ક્લોરાઈડ

(ii) પોટૅશિયમ ટેટ્રાસાયનાઈડોનિક્લેટ(II)

(iii) ટ્રિસ-(ઈથેન-1,2-ડાયએમાઈન)ક્રોમિયમ(III) ક્લોરાઈડ

(iv) અમ્માઈનબ્રોમાઈડોક્લોરાઈડોનાઈટ્રાઈટો-N-પ્લેટિનેટ(II)

(v) ડાયક્લોરાઈડોબિસ(ઈથેન-1,2-ડાયએમાઈન)પ્લેટિનમ(IV) નાઈટ્રેટ

(vi) આયર્ન(III)હેક્ઝાસાયનાઈડોફેરેટ(II)

9.2 નીચેના સવર્ગ સંયોજનોના IUPAC નામ લખો :

(i) $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ (ii) $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ (iii) $K_3[Fe(CN)_6]$

(iv) $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$ (v) $K_2[PdCl_4]$

(vi) $[Pt(NH_3)_2Cl(NH_2CH_3)]Cl$

9.4 સવર્ગ સંયોજનોમાં સમઘટકતા (Isomerism in Coordination Compounds)

સમઘટકો બે અથવા વધારે સંયોજનો હોય છે જેમના રાસાયણિક સૂત્રો સરખાં હોય છે પરંતુ પરમાણુઓની ગોઠવણી ભિન્ન ભિન્ન હોય છે. પરમાણુઓની ભિન્ન ભિન્ન ગોઠવણીને કારણે તે તેમના એક કે વધારે ભૌતિક અથવા રાસાયણિક ગુણધર્મોમાં ભિન્ન હોય છે. બે મુખ્ય પ્રકારની સમઘટકતા સવર્ગ સંયોજનોમાં જાણીતી છે. તેમાંની દરેકને આગળ ઉપર ઉપવિભાજિત કરી શકાય છે.

(a) *અવકાશીય સમઘટકતા*

(i) ભૌમિતિક સમઘટકતા (ii) પ્રકાશીય સમઘટકતા

(b) *બંધારણીય સમઘટકતા*

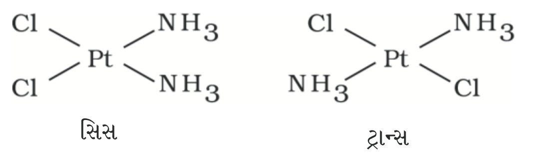
(i) બંધન (linkage) સમઘટકતા (ii) સવર્ગ સમઘટકતા

(iii) આયનીકરણ સમઘટકતા (iv) દ્રાવકમિશ્રણ (solvate) સમઘટકતા

અવકાશીય સમઘટકોને સમાન રાસાયણિક સૂત્ર અને રાસાયણિક બંધન હોય છે પરંતુ તેમને જુદી જુદી અવકાશીય (spatial) ગોઠવણી હોય છે. બંધારણીય સમઘટકોને ભિન્ન બંધન હોય છે. આ સમઘટકોનો વિગતવાર અહેવાલ નીચે આપેલ છે.

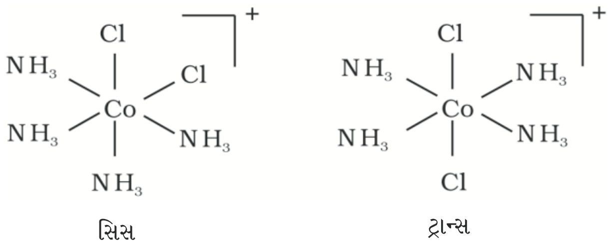
9.4.1 ભૌમિતિક સમઘટકતા (Geometric Isomerism)

આ પ્રકારની સમઘટકતા હિટરોલેપ્ટિક સંકીર્ણોમાં લિગેન્ડની ભિન્ન ભિન્ન શક્ય ગોઠવણીને કારણે ઉદ્ભવે છે. આ વર્તણૂક દર્શાવતા અગત્યના ઉદાહરણોમાં સવર્ગ આંક 4 અને 6 ધરાવતા સંયોજનો છે. $[MX_2L_2]$ સૂત્ર ધરાવતા (X અને L એકદંતીય લિગેન્ડ છે) સમચોરસ સંકીર્ણમાં બે લિગેન્ડ X એકબીજાની નજીક સિસ સમઘટકમાં હોય છે અથવા એકબીજાથી વિરુદ્ધ ટ્રાન્સ સમઘટકમાં હોય છે જે આકૃતિ 9.2માં દર્શાવેલ છે.

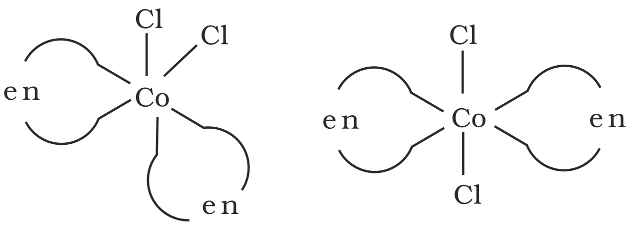


આકૃતિ 9.2: $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ના ભૌમિતિક સમઘટકો (સિસ અને ટ્રાન્સ)

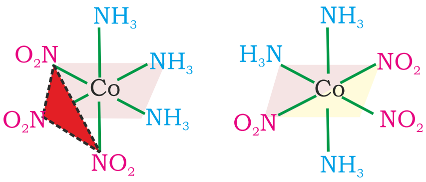
MABXL પ્રકારના (જ્યાં A, B, X, L એકદંતીય લિગેન્ડ છે) અન્ય સમતલીય ચોરસ સંકીર્ણમાં ત્રણ સમઘટકોમાં બે સિસ અને એક ટ્રાન્સ સમઘટક મળે છે. તમે આની રચના દોરવા પ્રયત્ન કરી શકો છો. આવી સમઘટકતા સમચતુષ્ફલકીય ભૂમિતિમાં શક્ય નથી. પરંતુ અષ્ટફલકીય રચનામાં જેનું સૂત્ર $[MX_2L_4]$ છે તેમાં શક્ય છે. આમાં બે X લિગેન્ડ સિસ અથવા ટ્રાન્સ ગોઠવણીમાં એકબીજાને અભિવિન્યસ્ત (oriented) હોય છે (આકૃતિ 9.3).



આકૃતિ 9.3: $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ના ભૌમિતિક સમઘટકો (સિસ અને ટ્રાન્સ)



આકૃતિ 9.4 : $[CoCl_2(en)_2]$ના ભૌમિતિક (સિસ અને ટ્રાન્સ) સમઘટકો



ફેસ (fac)–   મર (mer)–

આકૃતિ 9.5 : $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$ સંકીર્ણમાં ફેસિયલ (fac) અને મેરિડોનિયલ (mer) સમઘટકો.

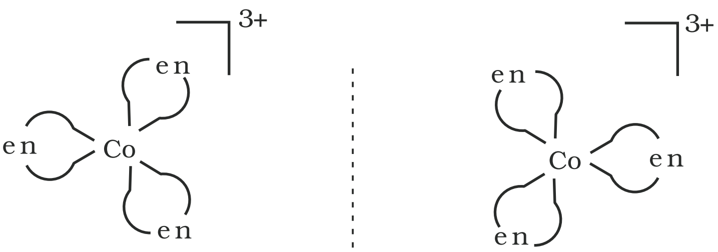
આ પ્રકારની સમઘટકતા જ્યારે $[MX_2(L\text{-}L)_2]$ (આકૃતિ 9.4) સૂત્રવાળા સંકીર્ણમાં જ્યારે દ્વિદંતીય લિગેન્ડ L-L [દા.ત., $NH_2.CH_2.CH_2NH_2$(en)] હાજર હોય છે ત્યારે પણ ઉદ્ભવે છે.

બીજા પ્રકારની ભૌમિતિક સમઘટકતા $[Ma_3b_3]$ પ્રકારના જેવા અષ્ટફલકીય સંકીર્ણ જેવા કે $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$માં ઉદ્ભવે છે જો અષ્ટફલકની બાજુના પાસ પાસેના ખૂણાઓ પર સમાન લિગેન્ડના ત્રણ દાતા પરમાણુ સ્થાન પ્રાપ્ત કરે છે ત્યારે આપણને ફેસિયલ **(facial-fac)** સમઘટક મળે છે. જ્યારે તેમના સ્થાન અષ્ટફલકના યામ્યોત્તરીય(meridional)ની આસપાસ હોય છે ત્યારે મેરીડિયોનલ **(meridional - mer)** સમઘટક મળે છે. (આકૃતિ 9.5).

કોયડો 9.4 મધ્યસ્થ ધાતુ આયન સાથે જ્યારે બે એકદંતીય લિગેન્ડ સવર્ગિત હોય તેવા સમચતુષ્ફલક સંકીર્ણોમાં ભૌમિતિક સમઘટકતા શા માટે શક્ય નથી ?

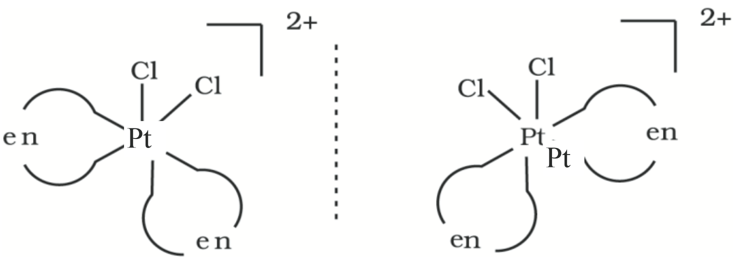
ઉકેલ : સમચતુષ્ફલકીય સંકીર્ણો ભૌમિતિક સમઘટકતા દર્શાવતા નથી. કારણ કે મધ્યસ્થ ધાતુ આયન સાથે જોડાયેલા એકદંતીય લિગેન્ડના સાપેક્ષ સ્થાન એકબીજાના સંદર્ભમાં સરખા હોય છે.

9.4.2 પ્રકાશીય સમઘટકતા (Optical Isomerism)



દક્ષિણભ્રમણીય (ડેક્સ્ટ્રો) (dextro)   અરીસો   વામભ્રમણીય (લીવો) (laevo)

આકૃતિ 9.6 : $[Co(en)_3]^{3+}$ ના પ્રકાશીય સમઘટકો (d અને l)



દક્ષિણભ્રમણીય (ડેક્સ્ટ્રો) (dextro)   અરીસો   વામભ્રમણીય (લીવો) (laevo)

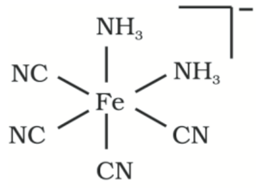
આકૃતિ 9.7 : $[Pt\,Cl_2(en)_2]^{2+}$ ના પ્રકાશીય સમઘટકો (d અને l)

પ્રકાશીય સમઘટકો આરસી પ્રતિબિંબો છે જે એકબીજા પર અધ્યારોપિત (superimposed) કરી શકાતા નથી. આને *પ્રતિબિંબિ સમઘટકો (enantiomer)* કહેવામાં આવે છે. અણુઓ અથવા આયનો જે અધ્યારોપિત કરી શકાતા નથી તેમને કિરાલ (chiral) કહે છે. બે સ્વરૂપોને તેમના પોલારીમીટરમાં ધ્રુવીભૂત પ્રકાશને કઈ દિશામાં ભ્રમણ કરે છે તેને આધારે દક્ષિણભ્રમણીય(d) (dextro) (ડાબીબાજુના ભ્રમણને (d) અને વામભ્રમણીય (l) (laevo) (જમણીબાજુના ભ્રમણને l) કહે છે. પ્રકાશીય સમઘટકતા દ્વિદંતીય લિગેન્ડનો સમાવેશ કરતાં અષ્ટફલકીય સંકીર્ણોમાં સામાન્ય છે (આકૃતિ 9.6).

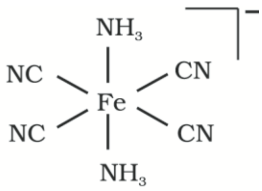
$[PtCl_2(en)_2]^{2+}$ પ્રકારના સંકીર્ણ સ્પિસીઝમાં માત્ર સિસ-સમઘટક જ પ્રકાશીય ક્રિયાશીલતા દર્શાવે છે (આકૃતિ 9.7).

કોયડો 9.5 $[Fe(NH_3)_2(CN)_4]^-$ ના ભૌમિતિક સમઘટકોની રચના દોરો.

ઉકેલ :



સિસ

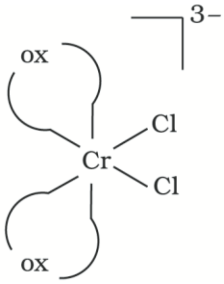


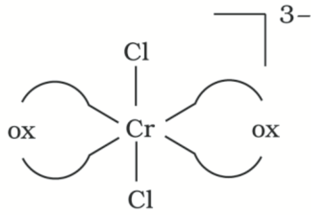
ટ્રાન્સ

કોયડો 9.6 નીચેની બે સંકીર્ણ સ્પિસીઝમાંથી કઈ કિરાલ (પ્રકાશીય ક્રિયાશીલ) છે ?

(a) સિસ-$[CrCl_2(ox)_2]^{3-}$ (b) ટ્રાન્સ-$[CrCl_2(ox)_2]^{3-}$

ઉકેલ : બે સ્પિસીઝને આ પ્રમાણે રજૂ કરી શકાય.





(a) સિસ-$[CrCl_2(ox)_2]^{3-}$ (b) ટ્રાન્સ-$[CrCl_2(ox)_2]^{3-}$

બન્નેમાંથી (a) સિસ-$[CrCl_2(ox)_2]^{3-}$ કિરાલ (પ્રકાશીય ક્રિયાશીલ) છે.

9.4.3 બંધન સમઘટકતા : (Linkage Isomerism)

બંધન સમઘટકતા એમ્બિડેન્ટેટ (ambidentate) લિગેન્ડ ધરાવતા સવર્ગ સંયોજનોમાં ઉદ્ભવે છે. આનું સાદું ઉદાહરણ થાયોસાયનેટ NCS^- લિગેન્ડ ધરાવતા સંકીર્ણ દ્વારા પૂરું પાડવામાં આવે છે જે નાઇટ્રોજન દ્વારા બંધન પામી M-NCS આપે છે અથવા સલ્ફર દ્વારા બંધન પામી M-SCN સંકીર્ણ આપે છે. જોર્ગેન્સને (Jorgensen) આ પ્રકારની વર્તણૂંક $[Co(NH_3]_5(NO_2)]Cl_2$ સંકીર્ણમાં શોધી હતી. તેના લાલ સ્વરૂપમાં નાઇટ્રાઇટ લિગેન્ડ ઑક્સિજન (-ONO) દ્વારા ધાતુ સાથે બંધન પામે છે અને પીળા સ્વરૂપમાં નાઇટ્રાઇટ લિગેન્ડ નાઇટ્રોજન ($-NO_2$) દ્વારા ધાતુ સાથે બંધન પામેલ હોય છે.

9.4.4 સવર્ગ સમઘટકતા : (Coordination Isomerism)

આ પ્રકારની સમઘટકતા ત્યારે ઉદ્ભવે છે જ્યારે સંકીર્ણમાં હાજર જુદા જુદા ધાતુ આયનોની ધનવીજભારિત અને ઋણ વીજભારિત સ્પિસીઝ વચ્ચે લિગેન્ડની હેરફેર થાય અને લિગેન્ડ વચ્ચે આંતરિક ફેરફાર થાય છે. $[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$ સંકીર્ણ આનું ઉદાહરણ પૂરું પાડે છે. તેમાં NH_3 લિગેન્ડ Co^{3+} સાથે બંધિત છે અને CN^- લિગેન્ડ Cr^{3+} સાથે બંધિત છે. તેના સવર્ગ સમઘટક $[Cr(NH_3)_6][Co(CN)_6]$ માં NH_3 લિગેન્ડ Cr^{3+} સાથે બંધિત છે અને CN^- લિગેન્ડ Co^{3+} સાથે બંધિત છે.

9.4.5 આયનીકરણ સમઘટકતા : (Ionization Isomerism)

આ પ્રકારની સમઘટકતા ત્યારે ઉદ્ભવે છે જ્યારે સંકીર્ણ ક્ષારમાં પ્રતિ (counter) આયન પોતે જ સક્ષમ (potential) લિગેન્ડ હોય છે અને લિગેન્ડને વિસ્થાપિત કરી શકે જે ત્યારબાદ પ્રતિ આયન બને. આનું ઉદાહરણ આયનીકરણ સમઘટકો $[Co(NH_3)_5SO_4]Br$ અને $[Co(NH_3)_5Br]SO_4$ પૂરું પાડે છે.

9.4.6 દ્રાવકમિશ્રણ સમઘટકતા (Solvate Isomerism)

જ્યારે પાણી દ્રાવક તરીકે સમાવિષ્ટ હોય ત્યારે આ પ્રકારની સમઘટકતાને જળયોજિત (hydrate) સમઘટકતા કહે છે. આ આયનીકરણ સમઘટકતા જેવી જ છે. દ્રાવકમિશ્રણ સમઘટકો સ્ફટિક લૅટિસમાં દ્રાવકના અણુઓ સીધા જ ધાતુ આયન સાથે બંધિત છે અથવા માત્ર મુક્ત દ્રાવક અણુ તરીકે જ હાજર છે. તેના આધારે અલગ પડે છે. આનું ઉદાહરણ $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ (જાંબલી) અને તેનો દ્રાવકમિશ્રણ સમઘટક $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$ (ભૂખરો - લીલો) પૂરું પાડે છે.

લખાણ સંબંધિત પ્રશ્નો

9.3 નીચેના સંકીર્ણો દ્વારા દર્શાવાતી સમઘટકતાનો પ્રકાર સૂચવો અને આ સમઘટકોની રચના દોરો :

(i) $K[Cr(H_2O)_2(C_2O_4)_2]$ (ii) $[Co(en)_3]Cl_3$

(iii) $[Co(NH_3)_5(NO_2)](NO_3)_2$ (iv) $[Pt(NH_3)(H_2O)Cl_2]$

9.4 $[Co(NH_3)_5Cl]SO_4$ અને $[Co(NH_3)_5SO_4]Cl$ આયનીકરણ સમઘટકો છે તેના પુરાવા આપો.

9.5 સવર્ગ સંયોજનોમાં બંધન (Bonding in Coordination Compounds)

સવર્ગ સંયોજનમાં બંધનની ખાસિયતોનું વર્ણન કરનાર સૌપ્રથમ વર્નર હતા. પરંતુ તેમનો સિદ્ધાંત પાયાના પ્રશ્નોનો ઉત્તર આપી શક્યો નહિ જેમ કે,

(i) શા માટે કેટલાંક તત્ત્વો જ સવર્ગ સંયોજનો બનાવવા માટેનો નોંધપાત્ર (remarkable) ગુણધર્મ ધરાવે છે ?

(ii) સવર્ગ સંયોજનોમાં બંધન શા માટે દિશામય ગુણધર્મ ધરાવે છે.

(iii) સવર્ગ સંયોજનો શા માટે લાક્ષણિક ચુંબકીય અને પ્રકાશીય ગુણધર્મો ધરાવે છે ?

સવર્ગ સંયોજનોમાં બંધનના સ્વભાવ (પ્રકૃતિ) સમજાવવા માટે ઘણા અભિગમો રજૂ થયેલા છે. જેમ કે સંયોજકતા બંધન સિદ્ધાંત (VBT), સ્ફટિક ક્ષેત્ર સિદ્ધાંત (CFT), લિગેન્ડ ક્ષેત્ર સિદ્ધાંત (LFT) અને આણ્વીય કક્ષક સિદ્ધાંત (MOT). આપણે સવર્ગ સંયોજનો માટે VBT અને CFTના પ્રાથમિક વિધિનો અનુપ્રયોગ (ઉપયોગ) કરીશું.

9.5.1 સંયોજકતા બંધન સિદ્ધાંત (Valence Bond Theory)

આ સિદ્ધાંત પ્રમાણે ધાતુ પરમાણુ અથવા આયન લિગેન્ડની અસર હેઠળ તેની (n-1)d, ns, np અથવા ns, np, nd કક્ષકોનો ઉપયોગ સંકરણ માટે કરે છે અને ચોક્કસ ભૂમિતિ જેવી કે અષ્ટફલકીય, સમતલીય ચોરસ અને અન્ય (કોષ્ટક 9.2) વાળી સમતુલ્ય કક્ષકોનો સેટ (set) આપે છે. આ સંકૃત કક્ષકો બંધન માટે ઇલેક્ટ્રોનયુગ્મનું દાન કરતી લિગેન્ડની કક્ષકો સાથે સંમિશ્રિત (overlapped) પામે છે. આ નીચેના ઉદાહરણો દ્વારા દર્શાવેલ છે.

કોષ્ટક 9.2 : કક્ષકોની સંખ્યા અને સંકરણના પ્રકાર

સવર્ગ આંક	સંકરણનો પ્રકાર	અવકાશમાં સંકૃત કક્ષકોનું વિતરણ
4	sp^3	સમચતુષ્ફલકીય
4	dsp^2	સમતલીય ચોરસ
5	sp^3d	ત્રિકોણીય દ્વિપિરામિડલ
6	sp^3d^2	અષ્ટફલકીય
6	d^2sp^3	અષ્ટફલકીય

સંયોજકતા બંધન સિદ્ધાંતના આધારે સંકીર્ણની ચુંબકીય વર્તણૂકના જ્ઞાન પરથી સંકીર્ણની ભૂમિતિનું પ્રાક્કથન કરવું સામાન્ય રીતે શક્ય છે.

પ્રતિચુંબકીય અષ્ટફલકીય સંકીર્ણ $[Co(NH_3)_6]^{3+}$માં કોબાલ્ટ આયન +3 ઑક્સિડેશન અવસ્થામાં છે અને તેની ઇલેક્ટ્રૉનીય સંરચના $3d^6$ છે સંકરણ યોજના (scheme) આકૃતિમાં બતાવ્યા પ્રમાણેની છે.

	3d		
Co^{3+} આયનની કક્ષકો	↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑ (3d)	☐ (4s)	☐☐☐ (4p)
Co^{3+}ની d^2sp^3 સંકૃત કક્ષકો	↑↓ ↑↓ ↑↓ (3d)	☐☐☐☐☐☐ (d^2sp^3 સંકૃત)	
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$ (આંતરિક કક્ષકીય અથવા નીચું ભ્રમણ સંકીર્ણ)	↑↓ ↑↓ ↑↓ (3d)	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ (છ NH_3 અણુમાંથી છ ઇલેક્ટ્રૉન યુગ્મ)	

એક NH_3 અણુમાંથી મળતા એક ઇલેક્ટ્રોનયુગ્મ તેવા છ NH_3 અણુમાંથી મળતા છ ઇલેક્ટ્રોનયુગમો, છ સંકૃત કક્ષકોમાં ભરાય છે. આમ સંકીર્ણ અષ્ટફલકીય ભૂમિતિ ધરાવે છે અને તે પ્રતિચુંબકીય છે કારણ કે તેમાં અયુગ્મિત ઇલેક્ટ્રૉનની ગેરહાજરી છે. સંકરણમાં આંતરિક *d* કક્ષકો (3*d*)નો ઉપયોગ થાય છે માટે સંકીર્ણ $[Co(NH_3)_3]^{3+}$ ને **આંતરિક કક્ષકીય (inner orbital)** અથવા **નીચું ભ્રમણ** અથવા **ભ્રમણ યુગ્મિત સંકીર્ણ (spin paired complex)** કહેવામાં આવે છે. અનુચુંબકીય અષ્ટફલકીય સંકીર્ણ $[CoF_6]^{3-}$ સંકરણમાં (sp^3d^2)માં બાહ્ય કક્ષકો (4*d*)નો ઉપયોગ કરે છે. આથી તેને **બાહ્ય કક્ષકીય** અથવા **ઊંચું ભ્રમણ** અથવા **ભ્રમણમુક્ત સંકીર્ણ** કહે છે. આમ,

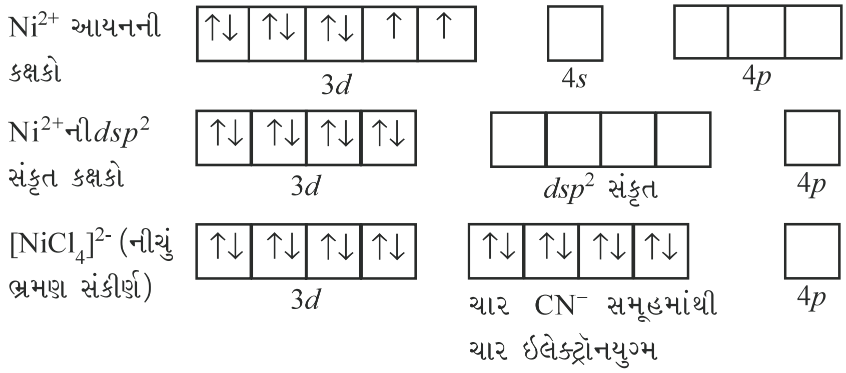
Co^{3+} આયનની કક્ષકો	↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑ (3d)	☐ (4s)	☐☐☐ (4p)	☐☐☐☐☐ (4d)
Co^{3+}ની sp^3d^2 સંકૃત કક્ષકો	↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑ (3d)	☐☐☐☐☐☐ (sp^3d^2 સંકૃત)		☐☐☐ (4d)
$[CoF_6]^{3-}$ (બાહ્ય કક્ષકીય અથવા ઊંચું ભ્રમણ સંકીર્ણ)	↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑ (3d)	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ (છ F^- આયનમાંથી છ ઇલેક્ટ્રૉન યુગ્મ)		☐☐☐ (4d)

સમચતુષ્ફલકીય સંકીર્ણોમાં એક *s* અને ત્રણ *p* કક્ષકો સંકૃત થાય છે અને ચાર સમતુલ્ય કક્ષકો સમચતુષ્ફલકીય દિશામાં હોય છે. આ બાબત $[NiCl_4]^{2-}$ માટે નીચે રજુ કરેલ છે. અહીંયા નિકલ +2 ઑક્સિડેશન અવસ્થામાં છે અને આયનની ઇલેક્ટ્રૉનીય રચના $3d^8$ છે. સંકરણ યોજના (scheme) આકૃતિમાં દર્શાવ્યા પ્રમાણેની છે.

Ni^{2+} આયનની કક્ષકો	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑ (3d)	☐ (4s)	☐☐☐ (4p)
Ni^{2+}નીsp^3 સંકૃત કક્ષકો	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑ (3d)	☐☐☐☐ (sp^3 સંકૃત)	
$[NiCl_4]^{2-}$ (ઊંચું ભ્રમણ સંકીર્ણ)	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑ (3d)	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ (ચાર Cl^- માંથી ચાર ઇલેક્ટ્રૉનયુગ્મ)	

દરેક Cl^- આયન ઇલેક્ટ્રૉનયુગ્મનું દાન કરે છે. સંયોજન અનુચુંબકીય છે કારણ કે તે બે અયુગ્મિત ઇલેક્ટ્રૉન ધરાવે છે. આ જ પ્રમાણે $[Ni(CO)_4]$ને સમચતુષ્ફલકીય ભૂમિતિ છે પણ તે પ્રતિચુંબકીય છે કારણ કે નિકલ શૂન્ય ઑક્સિડેશન અવસ્થામાં છે અને અયુગ્મિત ઇલેક્ટ્રૉન ધરાવતું નથી.

સમતીલય ચોરસ સંકીર્ણોમાં dsp^2 સંકરણ સમાવિષ્ટ છે. $[Ni(CN)_4]^{2-}$ તેનું ઉદાહરણ છે અહીંયા નિક્લ +2 ઑક્સિડેશન અવસ્થામાં છે અને તેની ઈલેક્ટ્રોનીય રચના $3d^8$ છે. સંકરણ યોજના આકૃતિમાં બતાવ્યા પ્રમાણે છે.



પ્રત્યેક સંકૃત કક્ષક એક સાયનાઈડ આયનમાંથી એક ઈલેક્ટ્રૉનનું યુગ્મ સ્વીકારે છે. સંયોજન પ્રતિચુંબકીય છે જે અયુગ્મિત ઈલક્ટ્રૉનની ગેરહાજરીથી સાબિત થાય છે.

એ નોંધવું અગત્યનું છે કે સંકૃત કક્ષકો ખરેખર અસ્તિત્વ ધરાવતી નથી. હકીકતમાં તો સંકરણ સમાવિષ્ટ પરમાણ્વીય કક્ષકો માટેના તરંગ સમીકરણનું ગાણિતીય કૌશલ્ય (manipulation) છે.

9.5.2 સવર્ગ સંયોજનોના ચુંબકીય ગુણધર્મો (Magnetic Properties of Coordination Compounds)

સવર્ગ સયોજનોની ચુંબકીય ચાકમાત્રા ચુંબકીય ગ્રહણશીલાતા પ્રયોગો દ્વારા માપી શકાય છે. આના પરિણામોનો ઉપયોગ ધાતુ સયોજનો માટે સ્વીકારેલ રચના વિશે માહિતી મેળવવામાં કરી શકાય.

પ્રથમ સંક્રાંતિ શ્રેણીની ધાતુના સવર્ગ સંયોજનોની ચુંબકીય માહિતીના વિવેચનાત્મક અભ્યાસે કેટલીક ગૂંચવણ પ્રગટ કરી છે. d-કક્ષકોમાં ત્રણ ઈલેક્ટ્રૉન સુધીના ધાતુ આયનો જેવાં કે Ti^{3+} (d^1); V^{3+} (d^2); Cr^{3+} (d^3); જેમાં અષ્ટફલકીય આકાર મેળવવાના સંકરણ કરવા માટે $4s$ અને $4p$ કક્ષકો સહતિ બે ખાલી d-કક્ષકો પ્રાપ્ય છે. આ મુક્ત આયનો અને તેમની સવર્ગ સ્પિસીઝની ચુંબકીય વર્તણૂક સરખી છે. જ્યારે ત્રણ કરતાં વધારે d-ઈલેક્ટ્રૉન હાજર હોય છે ત્યારે અષ્ટફલકીય સંકરણ માટે $3d$ કક્ષકોનું જરૂરી યુગ્મ સીધે સીધું (હુન્ડના નિયમના પરિણામે) મળી રહેતું નથી. આમ d^4 (Cr^{2+} અને Mn^{3+}), d^5 [Mn^{2+}, Fe^{3+}], d^6 [Fe^{2+}, Co^{3+}]ના કિસ્સામાં ખાલી d-કક્ષકોની એક જોડ માત્ર 3d કક્ષકોના ઈલેક્ટ્રોનના યુગ્મીકરણથી પ્રાપ્ય થાય છે તેથી અનુક્રમે બે, એક અને શૂન્ય અયુગ્મિત ઈલેક્ટ્રૉન બાકી રહે છે.

ચુંબકીય માહિતી ઘણા કિસ્સાઓમાં મહત્તમ ભ્રમણ યુગ્મન ખાસ કરીને d^6 આયન ધરાવતા સવર્ગ સંયોજનો સાથે સહમત થાય છે, પરંતુ d^4 અને d^5 આયન ધરાવતી સ્પિસીઝ સાથે ગૂંચવણો જણાય છે. $[Mn(CN)_6]^{3-}$ બે અયુગ્મિત ઈલેક્ટ્રૉનની ચુંબકીય ચાકમાત્રા ધરાવે છે જ્યારે $[MnCl_6]^{3-}$ ચાર અયુગ્મિત ઈલેક્ટ્રૉનની અનુચુંબકીય ચાકમાત્રા ધરાવે છે. $[Fe(CN)_6]^{3-}$ની ચુંબકીય ચાકમાત્રા એક જ અયુગ્મિત ઈલેક્ટ્રૉન જેટલી છે જ્યારે $[FeF_6]^{3-}$ પાંચ અયુગ્મિત ઈલેક્ટ્રૉનની અનુચુંબકીય ચાકમાત્રા ધરાવે છે. $[CoF_6]^{3-}$ ચાર અયુગ્મિત ઈલેક્ટ્રૉન સાથે અનુચુંબકીય ગુણધર્મ ધરાવે છે જ્યારે $[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$ પ્રતિચુંબકીય છે. આ દેખીતી વિસંગતતા સંયોજકતા બંધન સિદ્ધાંત વડે આંતરકક્ષકીય અને બાહ્યકક્ષકીયની રચનાના આધારે સમજાવી શકાય છે. $[Mn(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$ અને $[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$ d^2sp^3 સંકરણ સમાવિષ્ટ આંતરકક્ષકીય સંકીર્ણ છે. આગળના બે સંકીર્ણ અનુચુંબકીય છે અને પછીનું સંકીર્ણ પ્રતિચુંબકીય છે. બીજી બાજુ તરફ $[MnCl_6]^{3-}$ $[FeF_6]^{3-}$ અને $[CoF_6]^{3-}$ sp^3d^2 સંકરણ ધરાવતા બાહ્યકક્ષકીય સંકીર્ણ છે અને અનુચુંબકીય છે જે અનુક્રમે ચાર, પાંચ અને ચાર અયુગ્મિત ઈલેક્ટ્રૉનને અનુરૂપ છે.