

**Name of the Teacher-** Sutapa Chakrabarty

**Subject:** Chemistry

**Class:** Semester-4

**Paper:** DSC-1DT (CC-4)

**Topic:** Coordination Chemistry

Part 3

**Comments:** Go through the marked and underlined portions carefully and complete the given assignment.

**Reference:** Chhaya Rasayan, Dadwasi by Maiti, Tewari, Roy

### 9.9.2 6 সর্বাঙ্কবিশিষ্ট (6 coordinated) জটিল যৌগের গঠন

6 সর্বাঙ্কবিশিষ্ট অষ্টতলকীয় (octahedral) আকৃতির জটিল যৌগগুলি দুই প্রকারের হয়। যথা—

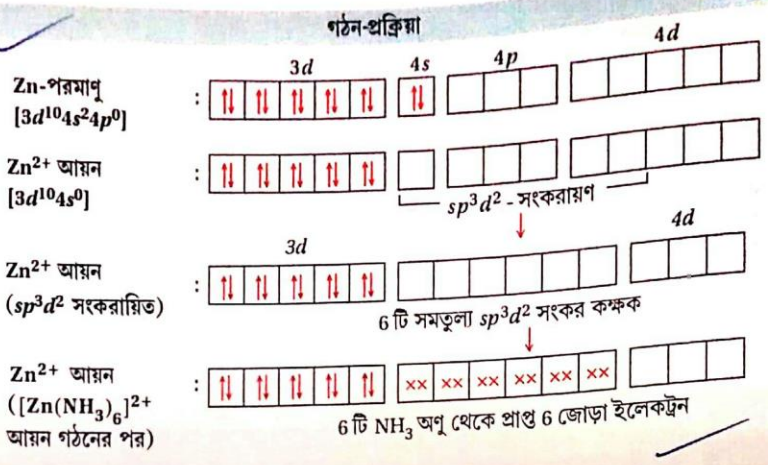
**i** অভ্যন্তরীণ কক্ষকঘটিত জটিল যৌগ: কেন্দ্রীয় ধাতব আয়নের অভ্যন্তরীণ কক্ষকের 2 টি খালি  $d$ -কক্ষক ( $3d_{z^2}$  এবং  $3d_{x^2-y^2}$ ) ও বহিস্তম কক্ষকের খালি  $s$ -কক্ষক এবং 3 টি  $p$ -কক্ষক ( $p_x$ ,  $p_y$  এবং  $p_z$ ) সংকরায়ণ প্রক্রিয়ায় 6 টি সমতুল্য  $d^2sp^3$ -সংকর কক্ষক গঠন করে। এই ইলেকট্রন-শূন্য কক্ষকগুলি একটি অষ্টতলকের 6 টি

কৌণিক বিন্দুর দিকে প্রসারিত থাকে ও লিগ্যান্ডের ইলেকট্রন-শূন্য কক্ষকের সঙ্গে অভিলেপনে এই প্রকার জটিল যৌগ গঠন করে।

**ii** বহিস্থ কক্ষকঘটিত জটিল যৌগ: কেন্দ্রীয় ধাতব আয়নের বহিস্থ কক্ষকের 6 টি খালি কক্ষক [ $ns, n(p_x, p_y, p_z)$  এবং  $n(d_{x^2-y^2}, d_{z^2})$ ] সংকরায়ণ প্রক্রিয়ায় 6 টি সমতুল্য  $sp^3d^2$  সংকর কক্ষক গঠিত করে। এই ইলেকট্রন-শূন্য কক্ষকগুলি একটি অষ্টতলকের 6 টি কৌণিক বিন্দুর দিকে প্রসারিত থাকে এবং লিগ্যান্ডের ইলেকট্রন-শূন্য কক্ষকের সঙ্গে অভিলেপনে এই প্রকার জটিল যৌগ গঠন করে।

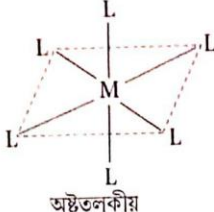
জটিল আয়ন/যৌগ ও তার গঠনাকৃতি	গঠন-প্রক্রিয়া
<p><b>অভ্যন্তরীণ কক্ষকঘটিত অষ্টতলকীয় <math>[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}</math> গঠন:</b></p> <p><math>\text{Co}^{3+}</math> আয়নের সঙ্গে অ্যামোনিয়ার বিক্রিয়ায় এই জটিল আয়নটি গঠিত হয়। প্রথমে লিগ্যান্ডের প্রভাবে <math>\text{Co}^{3+}(3d^6)</math> আয়নের <math>3d</math>-কক্ষকের 4 টি বিজোড় ইলেকট্রন জোড়বন্ধ হয় এবং <math>d^2sp^3</math> সংকরায়ণের ফলে 6 টি সমতুল্য <math>d^2sp^3</math> সংকর কক্ষকের সৃষ্টি হয়। কেন্দ্রীয় ধাতব আয়ন <math>\text{Co}^{3+}</math>-এর এই 6 টি সংকর কক্ষক 6 টি <math>\text{NH}_3</math> অণু থেকে 6 টি ইলেকট্রন-জোড় গ্রহণ করে অসমযোজী বন্ধন গঠনের মাধ্যমে অষ্টতলকীয় গঠনাকৃতি-বিশিষ্ট জটিল আয়ন <math>[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}</math> উৎপন্ন করে।</p> <p>এই জটিল আয়ন তথা যৌগে অযুগ্ম ইলেকট্রন না থাকায় যৌগটির চৌম্বক-ভ্রামক, <math>\mu = 0</math>। কাজেই এটি অভ্যন্তরীণ কক্ষকঘটিত অষ্টতলকীয় ডায়াম্যাগনেটিক জটিল যৌগ।</p>	<p><b>Co-পরমাণু (<math>3d^7 4s^2</math>)</b> : </p> <p><b><math>\text{Co}^{3+}</math> আয়ন (<math>3d^6 4s^0</math>)</b> : </p> <p><b><math>\text{Co}^{3+}</math> আয়ন (ইলেকট্রন জোড়বন্ধ)</b> : </p> <p><b><math>\text{Co}^{3+}</math> আয়ন (<math>d^2sp^3</math> সংকরায়িত)</b> : </p> <p>6 টি সমতুল্য <math>d^2sp^3</math>-সংকর কক্ষক</p> <p><math>\downarrow 6\text{NH}_3</math></p> <p>6 টি <math>\text{NH}_3</math> অণু থেকে প্রাপ্ত 6 জোড়া ইলেকট্রন</p>
<p><b>অভ্যন্তরীণ কক্ষকঘটিত অষ্টতলকীয় <math>[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}</math> গঠন:</b></p> <p>এক্ষেত্রে <math>\text{Cr}^{3+}(3d^3)</math> আয়নের <math>d^2sp^3</math> সংকরায়ণের ফলে 6 টি সমতুল্য <math>d^2sp^3</math> সংকর কক্ষকের সৃষ্টি হয়। কেন্দ্রীয় ধাতব আয়ন <math>\text{Cr}^{3+}</math>-এর এই 6 টি সংকর কক্ষক 6 টি <math>\text{NH}_3</math> অণু থেকে 6 টি ইলেকট্রন-জোড় গ্রহণ করে অসমযোজী বন্ধন গঠনের মাধ্যমে অষ্টতলকীয় <math>[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}</math> আয়ন উৎপন্ন করে।</p> <p>3 টি অযুগ্ম ইলেকট্রন থাকায় আয়নটি প্যারাম্যাগনেটিক ধর্ম প্রদর্শন করে। চৌম্বক-ভ্রামক, <math>\mu = \sqrt{n(n+2)} = \sqrt{3(3+2)} = \sqrt{15}\text{BM}</math>। কাজেই এটি অভ্যন্তরীণ কক্ষকঘটিত অষ্টতলকীয় প্যারাম্যাগনেটিক জটিল যৌগ।</p>	<p><b>Cr-পরমাণু (<math>3d^5 4s^1</math>)</b> : </p> <p><b><math>\text{Cr}^{3+}</math> আয়ন (<math>3d^3 4s^0 4p^0</math>)</b> : </p> <p><b><math>\text{Cr}^{3+}</math> আয়ন (<math>d^2sp^3</math> সংকরায়িত)</b> : </p> <p>6 টি সমতুল্য <math>d^2sp^3</math> সংকর কক্ষক</p> <p><math>\downarrow 6\text{NH}_3</math></p> <p>6 টি <math>\text{NH}_3</math> অণু থেকে প্রাপ্ত 6 জোড়া ইলেকট্রন</p>
<p><b>বহিস্থ কক্ষকঘটিত অষ্টতলকীয় <math>[\text{FeF}_6]^{3-}</math> গঠন:</b> এক্ষেত্রে <math>\text{Fe}^{3+}(3d^5)</math> আয়নের <math>sp^3d^2</math> সংকরায়ণের ফলে 6 টি সমতুল্য <math>sp^3d^2</math> সংকর কক্ষকের সৃষ্টি হয়। কেন্দ্রীয় ধাতব আয়ন <math>\text{Fe}^{3+}</math>-এর এই 6 টি সংকর কক্ষক 6 টি <math>\text{F}^-</math> আয়ন থেকে 6 টি ইলেকট্রন-জোড় গ্রহণ করে অসমযোজী বন্ধন গঠনের মাধ্যমে অষ্টতলকীয় গঠনাকৃতিবিশিষ্ট <math>[\text{FeF}_6]^{3-}</math> আয়ন উৎপন্ন করে।</p> <p>উৎপন্ন জটিল আয়নে 5 টি অযুগ্ম ইলেকট্রন থাকায় এটি প্যারাম্যাগনেটিক ধর্ম প্রদর্শন করে। চৌম্বক ভ্রামক <math>\mu = \sqrt{n(n+2)} = \sqrt{5(5+2)} = \sqrt{35}\text{BM}</math>। কাজেই এটি বহিস্থ কক্ষকঘটিত অষ্টতলকীয় প্যারাম্যাগনেটিক জটিল যৌগ।</p>	<p><b>Fe-পরমাণু (<math>3d^6 4s^2</math>)</b> : </p> <p><b><math>\text{Fe}^{3+}</math> আয়ন (<math>3d^5 4s^0</math>)</b> : </p> <p><b><math>\text{Fe}^{3+}</math> আয়ন (<math>sp^3d^2</math> সংকরায়িত)</b> : </p> <p>6 টি সমতুল্য <math>sp^3d^2</math>-সংকর কক্ষক</p> <p><math>\downarrow 6\text{F}^-</math></p> <p>6 টি <math>\text{F}^-</math> আয়ন থেকে প্রাপ্ত 6 জোড়া ইলেকট্রন</p>

**জটিল আয়ন/যৌগ ও তার গঠনাকৃতি**  
 বহিস্থ কক্ষকযুক্ত অষ্টতলকীয়  $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$  আয়ন গঠন:  
 কেন্দ্রীয়  $Zn^{2+}$  ( $3d^{10}$ ) আয়নের  $sp^3d^2$  সংকরায়ণের ফলে  
 বহিস্থ কক্ষকযুক্ত  $sp^3d^2$  সংকর কক্ষকের সৃষ্টি হয়। কেন্দ্রীয় ধাতব  
 আয়ন  $Zn^{2+}$  এর এই 6টি সংকর কক্ষক 6টি  $NH_3$  অণু  
 থেকে 6টি ইলেকট্রন-জোড় গ্রহণ করে অসমযোজী বন্ধন  
 গঠনের মাধ্যমে অষ্টতলকীয় গঠনাকৃতিবিশিষ্ট  $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$   
 আয়ন উৎপন্ন করে।  
 উৎপন্ন জটিল আয়নে অযুগ্ম ইলেকট্রন না থাকায় চৌম্বক-  
 প্রভাব  $\mu = 0$  হয় এবং আয়নটি ডায়াম্যাগনেটিক ধর্ম প্রদর্শন  
 করে। সুতরাং এটি বহিস্থ কক্ষকযুক্ত অষ্টতলকীয়  
 ডায়াম্যাগনেটিক জটিল যৌগ।



**4 ও 6 সর্বগাঙ্কবিশিষ্ট জটিল যৌগ-সম্পর্কিত কিছু তথ্য**

সর্বগাঙ্ক	জটিল যৌগের আকৃতি	কেন্দ্রীয় ধাতব আয়নের সংকরায়ণ	উদাহরণ	অযুগ্ম ইলেকট্রনের সংখ্যা	চৌম্বকীয় ধর্ম
4	 চতুস্তলকীয়	$sp^3$	$[Ni(NH_3)_4]^{2+}$ $[MnCl_4]^{2-}$ $[NiCl_4]^{2-}$ $[CuCl_4]^{2-}$ $[Cu(CN)_4]^{3-}$ $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ $[Cd(CN)_4]^{2-}$	2 5 2 1 0 0	প্যারাম্যাগনেটিক প্যারাম্যাগনেটিক প্যারাম্যাগনেটিক প্যারাম্যাগনেটিক ডায়াম্যাগনেটিক ডায়াম্যাগনেটিক
	 সামতলিক বর্গাকার	$dsp^2$ অভ্যন্তরীণ $(n-1)$ -তম কক্ষের $d_{x^2-y^2}$ কক্ষক সংকরায়ণে অংশগ্রহণ করে	$[Cu(CN)_4]^{2-}$ $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ $[Ni(CN)_4]^{2-}$ $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ $[PtCl_4]^{2-}$	1 1 0 0 0	প্যারাম্যাগনেটিক প্যারাম্যাগনেটিক ডায়াম্যাগনেটিক ডায়াম্যাগনেটিক ডায়াম্যাগনেটিক
6	 অষ্টতলকীয়	$d^2sp^3$ অভ্যন্তরীণ $(n-1)$ -তম কক্ষের $d_{z^2}$ ও $d_{x^2-y^2}$ কক্ষক এবং বহিস্থ $n$ -তম কক্ষের $s$ ও $p$ -কক্ষক সংকরায়ণে অংশগ্রহণ করে	$[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ $[Cr(CN)_6]^{4-}$ $[Fe(CN)_6]^{3-}$ $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ $[Co(CN)_6]^{3-}$ $[Fe(CN)_6]^{4-}$ $[Pt(NH_3)_6]^{4+}$	3 2 1 0 0 0 0	প্যারাম্যাগনেটিক প্যারাম্যাগনেটিক প্যারাম্যাগনেটিক ডায়াম্যাগনেটিক ডায়াম্যাগনেটিক ডায়াম্যাগনেটিক ডায়াম্যাগনেটিক

সবর্গাঙ্ক	জটিল যৌগের আকৃতি	কেন্দ্রীয় ধাতব আয়নের সংকরায়ণ	উদাহরণ	অযুগ্ম ইলেকট্রনের সংখ্যা	চৌম্বকীয় ধর্ম
6	 <p>অষ্টতলকীয়</p>	$sp^3d^2$ বহিস্তম কক্ষের $s$ -, $p$ - ও $d$ - কক্ষক সংকরায়ণে অংশগ্রহণ করে	$[CoF_6]^{3-}$	4	প্যারাম্যাগনেটিক
			$[FeF_6]^{3-}$	5	প্যারাম্যাগনেটিক
			$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$	2	প্যারাম্যাগনেটিক
			$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$	4	প্যারাম্যাগনেটিক
			$[Cr(H_2O)_6]^{2+}$	4	প্যারাম্যাগনেটিক
			$[Mn(H_2O)_6]^{2+}$	5	প্যারাম্যাগনেটিক
	$[Zn(NH_3)_6]^{2+}$	0	ডায়াম্যাগনেটিক		

### 9.9.3 5 সবর্গাঙ্কবিশিষ্ট (5 coordinated) জটিল যৌগের গঠন

5 সবর্গাঙ্কবিশিষ্ট জটিল যৌগের জ্যামিতিক আকৃতি ত্রিকোণীয় দ্বি-

পিরামিডীয়। নীচে যোজ্যতা-বন্ধন তত্ত্ব অনুসারে জটিল যৌগ পেটাকোয়ালিন আয়রন (0),  $[Fe(CO)_5]$ -এর গঠনাকৃতি, গঠন-প্রক্রিয়া ও চৌম্বক প্রকৃতি আলোচনা করা হল।

**জটিল যৌগ ও তার গঠনাকৃতি**

ত্রিকোণীয় দ্বি-পিরামিডীয়  $Fe(CO)_5$ -এর গঠন প্রক্রিয়া:

শক্তিশালী লিগ্যান্ড CO-এর প্রভাবে Fe(0)-এর  $3d$ -উপকক্ষের 4 টি বিজোড় ইলেকট্রন জোড়বন্ধ হয় এবং  $4s$ -কক্ষকের একজোড়া ইলেকট্রন  $3d$ -উপকক্ষে স্থানান্তরিত হয়। এর ফলে  $3d$ -উপকক্ষে মোট 8 টি ইলেকট্রন জোড়বন্ধ অবস্থায় থাকে। অবশিষ্ট ফাঁকা  $3d$ -অর্বিটালটি বহিস্থ কক্ষে উপস্থিত 1 টি  $4s$ -ও 3 টি  $4p$ -অর্বিটালের সঙ্গে সংকরায়ণের ফলে 5 টি সমতুল্য  $dsp^3$ -সংকর কক্ষক (ইলেকট্রন-শূন্য) সৃষ্টি করে। এই 5 টি সংকর কক্ষক 5 টি CO-অণু থেকে 5 টি ইলেকট্রন-জোড় গ্রহণ করে অসমযোজী বন্ধন গঠনের মাধ্যমে ত্রিকোণীয় দ্বি-পিরামিডীয় আকৃতিবিশিষ্ট  $Fe(CO)_5$  যৌগটি গঠন করে।

(উৎপন্ন জটিল যৌগে কোনো অযুগ্ম ইলেকট্রন না থাকায় এটি ডায়াম্যাগনেটিক ধর্ম প্রদর্শন করে।)

**গঠন প্রক্রিয়া**

Fe-পরমাণু :  $3d$  :  $\uparrow\downarrow \uparrow \uparrow \uparrow$  ;  $4s$  :  $\uparrow\downarrow$  ;  $4p$  :  $\square \square \square$

Fe-পরমাণু (উদ্দীপ্ত অবস্থা) :  $3d$  :  $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \square$  ;  $4s$  :  $\square$  ;  $4p$  :  $\square \square \square$

Fe-পরমাণু ( $dsp^3$ -সংকরায়িত) :  $3d$  :  $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$  ;  $4s$  :  $\square$  ;  $4p$  :  $\square \square \square$

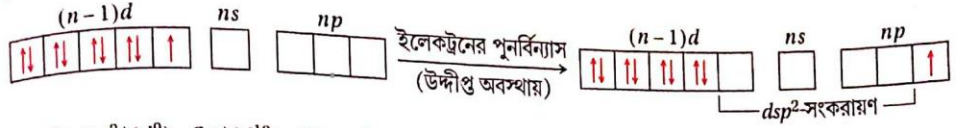
Fe-পরমাণু ( $[Fe(CO)_5]$  গঠনের পর) :  $3d$  :  $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$  ;  $4s$  :  $\square$  ;  $4p$  :  $\square \square \square$

5 টি সমতুল্য  $dsp^3$ -সংকর কক্ষক  
↓ 5CO  
5 টি CO অণু থেকে প্রাপ্ত  
5 জোড়া ইলেকট্রন

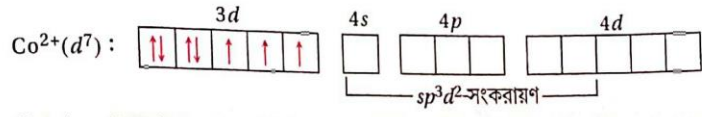
### $d^2sp^3$ , $sp^3d^2$ ও $dsp^2$ সংকরায়ণের জন্য উপযুক্ত শর্তাবলি

- কেন্দ্রীয় ধাতব আয়নের অভ্যন্তরীণ  $(n-1)d$  উপকক্ষে অনধিক 3 টি ইলেকট্রন থাকলে অভ্যন্তরীণ কক্ষকযুক্ত অষ্টতলকীয় জটিল যৌগ গঠনের ফলে অযুগ্ম ইলেকট্রন সংখ্যার কোনো পরিবর্তন হয় না। কারণ এরূপ ইলেকট্রন-বিন্যাস সম্পন্ন ধাতব আয়নের ক্ষেত্রে  $(n-1)d$  উপকক্ষে কমপক্ষে 2 টি  $d$ -কক্ষক সর্বদা খালি থাকে। তাই  $d$ -উপকক্ষের অযুগ্ম ইলেকট্রন সংখ্যার কোনো পরিবর্তন না ঘটিয়ে  $d^2sp^3$  সংকরায়ণের মাধ্যমে জটিল যৌগ গঠন সম্ভব হয়।
- কেন্দ্রীয় ধাতব পরমাণু বা আয়নের অভ্যন্তরীণ  $(n-1)d$  উপকক্ষে অনধিক 8 টি ইলেকট্রন থাকলে সামতলিক বর্গাকার সবর্গীয় যৌগ গঠন সম্ভব হয়। উদাহরণস্বরূপ,  $(n-1)d$  উপকক্ষে যদি 8 টি ইলেকট্রন উপস্থিত থাকে তবে ওই  $(n-1)d$ -উপকক্ষ ইলেকট্রনগুলি সংকরায়ণের পূর্বে জোড়বন্ধ হয়ে 4 টি ইলেকট্রন-জোড়রূপে 4 টি  $d$ -কক্ষকে স্থান পায় এবং ইলেকট্রন-শূন্য অবশিষ্ট  $d$ -কক্ষকটি 1 টি  $ns$ -কক্ষক ও 2 টি  $np$ -কক্ষকের সঙ্গে  $dsp^2$  সংকরায়ণ ঘটিয়ে সামতলিক বর্গাকার যৌগ গঠনে সক্ষম হয়।
- অভ্যন্তরীণ  $(n-1)d$  উপকক্ষের  $d^9$  ইলেকট্রন-বিন্যাসসম্পন্ন কোনো ধাতব পরমাণু বা আয়নের ক্ষেত্রে সামতলিক বর্গাকৃতি সবর্গীয় যৌগ গঠন সম্ভব হয়। এক্ষেত্রে সংকরায়ণের পূর্বে উদ্দীপ্ত ধাতব পরমাণু বা আয়নের  $(n-1)d$  উপকক্ষের 1 টি ইলেকট্রন  $np$ -উপকক্ষে স্থানান্তরিত হয়। ফলে ওই উদ্দীপ্ত পরমাণু বা আয়নটি  $d^8$  ইলেকট্রন-বিন্যাস সম্পন্ন পরমাণু বা আয়নের মতো  $dsp^2$  সংকরায়ণের মাধ্যমে সামতলিক বর্গাকৃতি যৌগ গঠনে সক্ষম হয় (যেমন— $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ )।

উৎপন্ন যৌগে 1 টি অযুগ্ম ইলেকট্রন থাকায় এটি প্যারাম্যাগনেটিক ধর্ম প্রদর্শন করে। উল্লেখ্য,  $d^8$  এবং  $d^9$  ইলেকট্রন-বিন্যাসসম্পন্ন সমস্ত ধাতব পরমাণু বা আয়ন সামতলিক বর্ণাকৃতি জটিল যৌগ গঠনে সক্ষম হয় না।



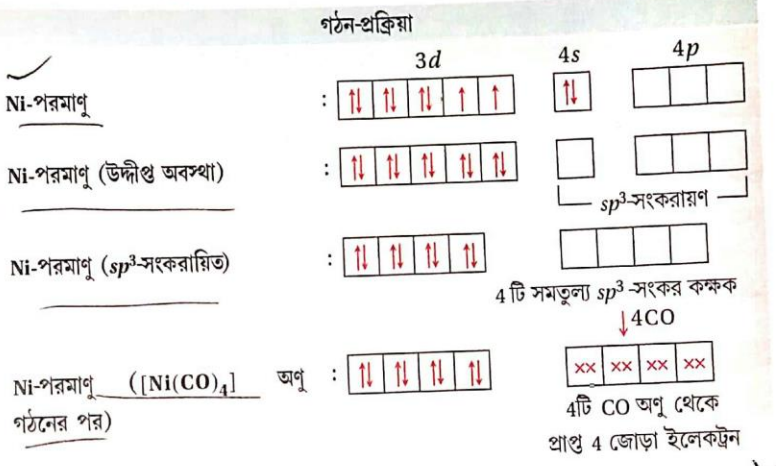
$Co^{2+}(d^7), Ni^{2+}(d^8), Cu^{2+}(d^9), Cu^+(d^{10})$  এবং  $Zn^{2+}(d^{10})$  আয়নগুলি যে অষ্টতলকীয় গঠনাকৃতিবিশিষ্ট জটিল যৌগ গঠন করে সেগুলি সর্বদা বহিস্থ কক্ষকঘটিত যৌগ হয়। কারণ  $d$ -উপকক্ষে 7 টি অথবা 7 অপেক্ষা বেশি সংখ্যক ইলেকট্রন থাকলে ওই ইলেকট্রনগুলিকে পুনর্বিন্যাসের মাধ্যমে যথাসম্ভব জোটবন্ধ করার পরেও কোনো অবস্থাতেই 2 টি  $d$ -কক্ষককে খালি অবস্থায় পাওয়া যায় না। কাজেই উল্লিখিত ধাতব আয়নগুলির ক্ষেত্রে  $d^2sp^3$ -সংকরায়ণ ঘটা সম্ভব হয় না। অর্থাৎ অভ্যন্তরীণ কক্ষকঘটিত জটিল যৌগ গঠন সম্ভব হয় না।



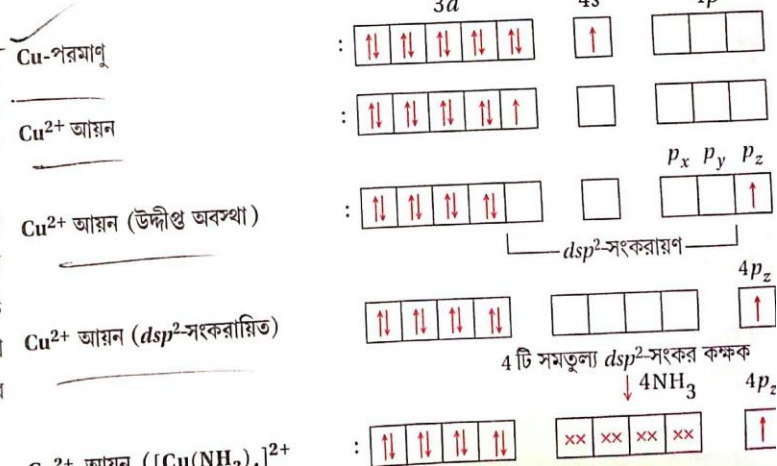
সামতলিক বর্ণাকার গঠনবিশিষ্ট জটিল যৌগগুলি সর্বদা কেন্দ্রীয় ধাতব পরমাণু বা আয়নের  $dsp^2$  সংকরায়ণের মাধ্যমে গঠিত হয়, কারণ বাস্তবক্ষেত্রে কখনোই  $sp^2d$  সংকরায়ণ সম্ভব হয় না। তাই অভ্যন্তরীণ কক্ষকঘটিত সামতলিক বর্ণাকার জটিল যৌগের অস্তিত্ব থাকলেও বহিস্থ কক্ষকঘটিত অনুরূপ জটিল যৌগের অস্তিত্ব নেই।

**[Ni(CO)<sub>4</sub>], [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> ও [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> জটিল যৌগ/আয়নের গঠন-প্রক্রিয়া**

**জটিল যৌগ/আয়ন ও তার গঠনাকৃতি**  
**চতুস্তলকীয় Ni(CO)<sub>4</sub> যৌগের গঠন প্রক্রিয়া:** কেন্দ্রীয় ধাতব পরমাণু  $Ni(3d^84s^2)$ -এর  $4s$ -কক্ষকের একজোড়া ইলেকট্রন  $3d$ -উপকক্ষে স্থানান্তরণের ফলে  $3d$ -উপকক্ষে মোট 10 টি ইলেকট্রন অবস্থান করে। অর্থাৎ, কোনো অযুগ্ম ইলেকট্রন থাকে না। এখন বহিস্থ কক্ষকের 1 টি  $s$ -কক্ষক ও 3 টি  $p$ -কক্ষকের  $sp^3$  সংকরায়ণের ফলে ইলেকট্রন-শূন্য 4 টি সমতুল্য  $sp^3$  সংকর কক্ষকের সৃষ্টি হয়, যোগুলি 4 টি CO অণু থেকে 4 টি ইলেকট্রন জোড় গ্রহণ করে অসমযোজী বন্ধন গঠন করে। ফলে চতুস্তলকীয় গঠনাকৃতি বিশিষ্ট  $[Ni(CO)_4]$  অণু উৎপন্ন হয়।  
 উৎপন্ন জটিল যৌগে কোনো অযুগ্ম ইলেকট্রন না থাকায় এটি ডায়াম্যাগনেটিক ধর্ম প্রদর্শন করে।



**সামতলিক বর্ণাকৃতি [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> আয়নের গঠন প্রক্রিয়া:**  
 প্রথমে কেন্দ্রীয় ধাতব আয়ন  $Cu^{2+}(3d^9)$ -এর  $3d$ -উপকক্ষের একটি ইলেকট্রন  $4p$ -উপকক্ষে স্থানান্তরিত হয়। ওই উপকক্ষের অবশিষ্ট 8 টি ইলেকট্রন জোটবন্ধ হয়ে 4 টি কক্ষক দখল করে এবং  $d_{x^2-y^2}$  কক্ষকটি খালি থাকে। এখন অভ্যন্তরীণ  $3d$  উপকক্ষের ওই খালি কক্ষকটির সঙ্গে 1 টি  $4s$  ও 2 টি  $p$ -কক্ষক ( $p_x$  ও  $p_y$ )-এর সংকরায়ণের ফলে 4 টি সমতুল্য  $dsp^2$ -সংকর কক্ষক (ইলেকট্রন-শূন্য)-এর সৃষ্টি হয়। এই 4 টি সংকর কক্ষক 4 অণু  $NH_3$  থেকে 4 টি ইলেকট্রন-জোড় গ্রহণ করে অসমযোজী বন্ধন গঠনের মাধ্যমে সামতলিক বর্ণাকার গঠনাকৃতিবিশিষ্ট  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$  আয়ন উৎপন্ন করে।



উৎপন্ন জটিল আয়নটির  $4p$ -উপকক্ষে একটি অযুগ্ম ইলেকট্রন থাকায় এটি প্যারাম্যাগনেটিক ধর্ম প্রদর্শন করে।

$Cu^{2+}$  আয়ন ( $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$  আয়ন গঠনের পর)

**জটিল যৌগ/আয়ন ও তার গঠনাকৃতি**

**অষ্টতলকীয়  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  আয়নের গঠন প্রক্রিয়া**

**Co-পরমাণু** :  $3d^7 4s^2$

**Co<sup>2+</sup> আয়ন** :  $3d^7$

**Co<sup>2+</sup> আয়ন (উদ্দীপ্ত অবস্থা)** :  $3d^7$

**Co<sup>2+</sup> আয়ন ( $d^2sp^3$ -সংকরায়িত)** :  $d^2sp^3$

**Co<sup>2+</sup> আয়ন ( $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  আয়ন গঠনের পর)** :  $d^2sp^3$

উল্লেখ্য উপযুক্ত শক্তিদাতার অনুপস্থিতিতে Co<sup>2+</sup> আয়নের 3d-উপকক্ষ থেকে 5s-উপকক্ষে ইলেকট্রনের স্থানান্তরণ বাস্তবসম্মত নয়। তাই যোজ্যতা-বন্ধন তত্ত্বের সাহায্যে এই জটিল আয়নটির গঠন-প্রক্রিয়া ব্যাখ্যা করা সমীচীন নয়।

**গঠন-প্রক্রিয়া**

3d :  $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow \uparrow \uparrow$  4s :  $\uparrow\downarrow$  4p :  $\square \square \square$  5s :  $\square$

3d :  $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow \uparrow \uparrow$  4s :  $\square$  4p :  $\square \square \square$  5s :  $\square$

3d :  $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow \square \square$  4s :  $\square$  4p :  $\square \square \square$  5s :  $\uparrow$

$d^2sp^3$ -সংকরায়ণ

3d :  $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow \square \square$  4s :  $\square$  4p :  $\square \square \square$  5s :  $\uparrow$

6 টি সমতুল্য  $d^2sp^3$  সংকর কক্ষক

$\downarrow 6\text{NH}_3$

3d :  $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow \square \square$  4s :  $\square$  4p :  $\square \square \square$  5s :  $\uparrow$

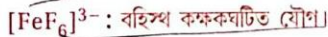
6 টি NH<sub>3</sub> অণু থেকে  
প্রাপ্ত 6 জোড়া ইলেকট্রন

#### 9.9.4 যোজ্যতা-বন্ধন তত্ত্বের সীমাবদ্ধতা (Limitations)

i) একটি নির্দিষ্ট সর্বগণীয় যৌগের দুই প্রকারের সম্ভাব্য গঠনাকৃতির মধ্যে কোনটির বাস্তব অস্তিত্ব আছে তা এই তত্ত্বের সাহায্যে জানা যায় না। যেমন, একই মৌল থেকে উদ্ভূত 4 সর্বগণ্যকবিশিষ্ট কিছু কিছু যৌগ চতুস্তলকীয় আবার কিছু সংখ্যক যৌগ সামতলিক বর্গাকার। যেমন,



ii) একটি নির্দিষ্ট ধাতব আয়নের সঙ্গে কিছু লিগ্যান্ড কেন অভ্যন্তরীণ কক্ষকঘটিত জটিল আয়ন ও কিছু লিগ্যান্ড বহিস্থ কক্ষকঘটিত জটিল আয়ন গঠন করে তা এই তত্ত্বের সাহায্যে ব্যাখ্যা করা যায় না। যেমন—



iii) জটিল যৌগ গঠনকারী কোনো কোনো কেন্দ্রীয় ধাতব আয়নের ক্ষেত্রে নিম্নতর শক্তিস্তরের ইলেকট্রন উচ্চতর শক্তিস্তরে স্থানান্তরিত হয়। উপযুক্ত শক্তিদাতার অনুপস্থিতিতে এরূপ স্থানান্তর প্রক্রিয়া বাস্তবসম্মত নয়। যেমন, সামতলিক বর্গাকার  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  আয়নের গঠন প্রক্রিয়ায় Cu<sup>2+</sup> আয়নের 3d-উপকক্ষের একটি ইলেকট্রন 4p-উপকক্ষে স্থানান্তরিত হয়।

iv) যোজ্যতা-বন্ধন তত্ত্বের সাহায্যে প্রাপ্ত সর্বগণীয় যৌগের চৌম্বক ভ্রামকের গণনাকৃত মান বহুক্ষেত্রেই পরীক্ষালব্ধ মানের সঙ্গে সমান হয় না।

v) ভিন্ন ভিন্ন জটিল যৌগে প্রায়শই ভিন্ন ভিন্ন বর্ণ-সমন্বিত হয়। যোজ্যতা বন্ধন তত্ত্বের সাহায্যে এরূপ বর্ণ প্রদর্শনের কারণ ব্যাখ্যা করা যায় না।

vi) এই তত্ত্বের ভিত্তিতে সর্বগণীয় যৌগের গতি (kinetic) ও তাপগতি (thermodynamic) স্থায়িত্বের সঠিক ব্যাখ্যা পাওয়া যায় না।

vii) এই তত্ত্বে দুর্বল ও শক্তিশালী লিগ্যান্ডের কোনো পার্থক্য করা হয় না।

#### পরিচ্ছেদ 9.9 সংক্রান্ত প্রশ্ন

1. অভ্যন্তরীণ কক্ষকঘটিত জটিল যৌগ ও বহিস্থ কক্ষকঘটিত জটিল যৌগ বলতে কী বোঝ?
2. কোনো জটিল যৌগ/আয়নের চৌম্বক-ভ্রামকের মান থেকে কেন্দ্রীয় ধাতব আয়নের সংকরায়ণ অবস্থা কীভাবে জানা যায়?
3. যোজ্যতা-বন্ধন তত্ত্বের সাহায্যে  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  -এই জটিল আয়নটির গঠন প্রক্রিয়া আলোচনা করো।
4. যোজ্যতা-বন্ধন তত্ত্বের সাহায্যে  $[\text{FeF}_6]^{3-}$  আয়নের গঠন প্রক্রিয়া পর্যালোচনা করো।
5. যোজ্যতা-বন্ধন তত্ত্বের সীমাবদ্ধতাগুলি লেখো।
6. Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> প্রভৃতি আয়নগুলি সর্বদা বহিস্থ কক্ষকঘটিত অষ্টতলকীয় জটিল যৌগ/আয়ন গঠন করে কেন?

9.10

#### ক্রিস্টাল ফিল্ড তত্ত্ব

(Crystal Field Theory, CFT)

কোঅর্ডিনেশন যৌগের গঠন-সংক্রান্ত যোজ্যতা-বন্ধন তত্ত্বের দূর সীমাবদ্ধতাগুলি (বিশেষত বর্ণ ও চৌম্বকীয় ধর্ম) দূর করার জন্য এই তত্ত্বের অবতারণা করা হয় (1951 খ্রি.)। কেলাসাকার কঠিন আয়নীয় যৌগের আলোকীয় ধর্ম ব্যাখ্যা করার জন্য সর্বপ্রথম (1929 খ্রি.) এই তত্ত্বের ব্যবহার শুরু হয়েছিল। তাই এটি ক্রিস্টাল ফিল্ড তত্ত্ব (Crystal Field Theory, CFT) নামে পরিচিত।

এই তত্ত্ব অনুযায়ী সর্বগণীয় যৌগে ধাতব আয়ন ও লিগ্যান্ডের মধ্যে শুধুমাত্র স্থির তাড়িতিক আকর্ষণ বল ক্রিয়া করে এবং ধাতু-লিগ্যান্ড বন্ধন সম্পূর্ণরূপে আয়নীয় প্রকৃতির। ক্রিস্টাল ফিল্ড তত্ত্বের আলোচনার জন্য d-কক্ষকসমূহের আকৃতি ও দিক-বিন্যাস সম্পর্কিত স্বচ্ছ ধারণা থাকা দরকার।

viii

Scanned with  
CamScanner