

METAL-CARBONYL COMPOUNDS

**B.SC. , SEM-6,
PAPER-CC-CH-601, UNIT-2**

Dr. H. K. Patel (M.Sc. (Inorganic chemistry), Ph.D.)

mob: +919824051005

Youtube chanel : Inorg drpatelhk

THE HNSB. LTD SCIENCE COLLEGE, HIMATNAGAR.

- Introduction
- Classification: Mononuclear and Polynuclear
- Physical and Chemical Properties
- Metal - Carbonyl (M-CO) bonding (on the basis of VBT & MOT)
- Use of IR Spectra for determination of Structure of metal
- Structure of metal carbonyls of $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$,
 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$
- Calculation of EAN of metal atom in metal Carbonyl
- Metal nitrosyl Complexes: Bonding in metal nitrosyl
- Classification of metal nitrosyl.

❖ વ્યાખ્યા

- ધાતુની શૂન્ય પ્રાથમિક સંયોજકતા પરિસ્થિતિમાં કાર્બોનીલ (CO) લિગાન્ડ સાથે ધાતુ સંયોજાઈ જે સંયોજન બનાવે છે તેઓને ધાતુ-કાર્બોનીલ સંયોજનો કહે છે.

દા.ત. $Ni(CO)_4$, $Fe(CO)_5$, $Cr(CO)_6$

- કાર્બન-મોનોકસાઈડ નો એક ખુબ અગત્યનો ગુણ એ છે કે તે સંક્રાંતિ ધાતુઓ તરફ પ્રબળ ઈલેક્ટ્રોન દાતા તરીકે વર્તે છે. જેથી દ્વિ-કેન્દ્રીય સંયોજન બને છે, જે કાર્બોનીલ તરીકે ઓળખાય છે.
- બધાજ કાર્બોનીલ સંયોજનોમાં કાર્બોનીલ સમૂહ(CO)માંના કાર્બન પરમાણુ દ્વારા ધાતુ સાથે જોડાયેલ હોય છે.
- મોટા ભાગની સંક્રાંતિ ધાતુઓ કાર્બોનીલ સંયોજનો બનાવે છે.
- $[Ni(CO)_4]$ જેવા કાર્બોનીલ સંયોજનો નો ઉદ્યોગિક ઉપયોગ ખુબ બહોળા પ્રમાણમાં છે.

❖ વર્ગીકરણ

ધાતુ-કાર્બોનીલ સંયોજનોનું વર્ગીકરણ બે વિભાગમાં કરવામાં આવે છે.

(૧) એકકેન્દ્રીય ધાતુ-કાર્બોનીલ

(૨) બહુકેન્દ્રીય ધાતુ-કાર્બોનીલ

(1) એકકેન્દ્રીય ધાતુ-કાર્બોનીલ

“ જે ધાતુ-કાર્બોનીલ સંયોજનોમાં એક જ ધાતુ-પરમાણુ આવેલ હોય, તો તેને એકકેન્દ્રીય ધાતુ-કાર્બોનીલ કહે છે.”

દા.ત. $Ni(CO)_4$, $Fe(CO)_5$, $Cr(CO)_6$

(ર) બહુકેન્દ્રીય ધાતુ-કાર્બોનીલ

“ જે ધાતુ-કાર્બોનીલ સંયોજનોમાં બે કે તેથી વધુ ધાતુ-પરમાણુ આવેલ હોય,તો તેને બહુકેન્દ્રીય ધાતુ-કાર્બોનીલ કહે છે.”

દા.ત. $Mn_2(CO)_{10}$, $Fe_2(CO)_9$, $Co_2(CO)_8$, $Fe_3(CO)_{12}$

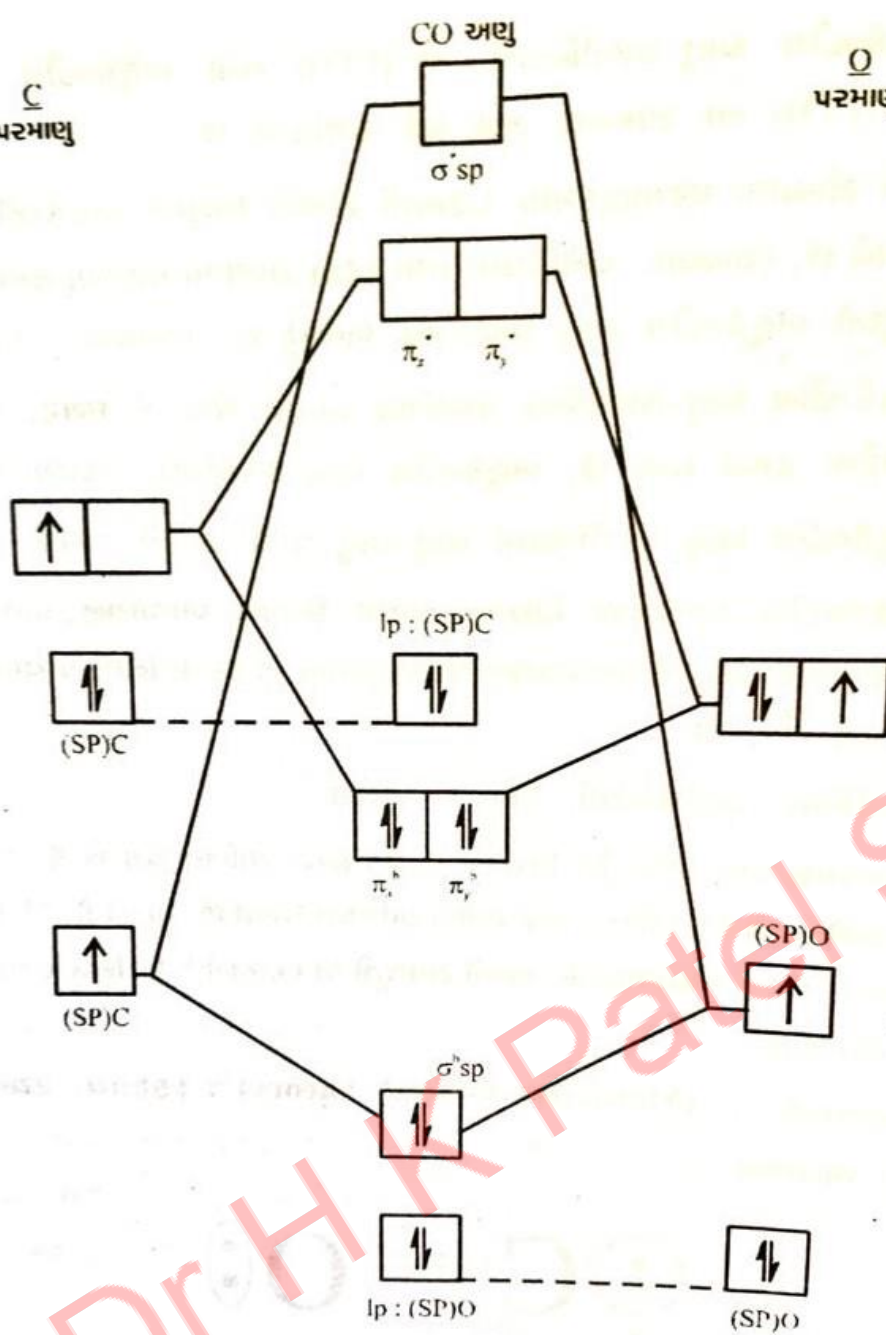
- એક કેન્દ્રીય ધાતુ-કાર્બોનીલને $M(CO)_y$ તથા બહુકેન્દ્રીય ધાતુ-કાર્બોનીલને $M_x(CO)_y$ ના સામાન્ય સૂત્ર દ્વારા દર્શાવાય છે.
- બેકી સંખ્યામાં પરમાણુક્રમાંક ધરાવતી સંક્રાંતિ ધાતુઓ એકકેન્દ્રીય ધાતુ-કાર્બોનીલ બનાવે છે.(અપવાદ-વેનેડીયમ) તથા એકી સંખ્યામાં પરમાણુક્રમાંક ધરાવતી સંક્રાંતિ ધાતુઓ બહુકેન્દ્રીય ધાતુ-કાર્બોનીલ બનાવે છે.(અપવાદ-Fe)
- એકકેન્દ્રીય ધાતુ-કાર્બોનીલ ઇથર, CCl_4 , આલ્કોહોલ જેવા કાર્બનિક દ્રાવકોમાં દ્રાવ્ય થાય છે, જ્યારે બહુકેન્દ્રીય ધાતુ-કાર્બોનીલ અદ્રાવ્ય રહે છે.
- બહુકેન્દ્રીય ધાતુ-કાર્બોનીલમાં ધાતુ-ધાતુ વચ્ચે બંધની હાજરી હોય છે.
- એકકેન્દ્રીય ધાતુ-કાર્બોનીલનું વિઘટન પામ્યા સિવાય બાષ્પીભવન થાય છે.
- એકકેન્દ્રીય ધાતુ-કાર્બોનીલ સંયોજનોમાં ધાતુનો અસરકારક પરમાણુક્રમાંક નજીકના નિષ્ક્રિય વાયુના પરમાણુક્રમાંક જેટલો હોય છે.

❖ ધાતુ-કાર્બોનીલ સંયોજનોમાં M - CO બંધન

- X-ray તથા ઇલેક્ટ્રોન વિવર્તન પદ્ધતિ દ્વારા સાબિત થયું છે કે M-CO બંધમાં થોડા પ્રમાણમાં દ્વિબંધનું લક્ષણ જોવા મળે છે, એટલે કે કાર્બોનીલ સંયોજનોમાં $M=C=O$ તથા $M \leftarrow C \equiv O$ પ્રકારના બંધ જોવા મળે છે.
- કાર્બોનીલ સંયોજનોમાં જોવા મળતો M-CO બંધ M.O અને V.B સિદ્ધાંત દ્વારા સમજાવાય છે.

C
પરમાણુ

O
પરમાણુ



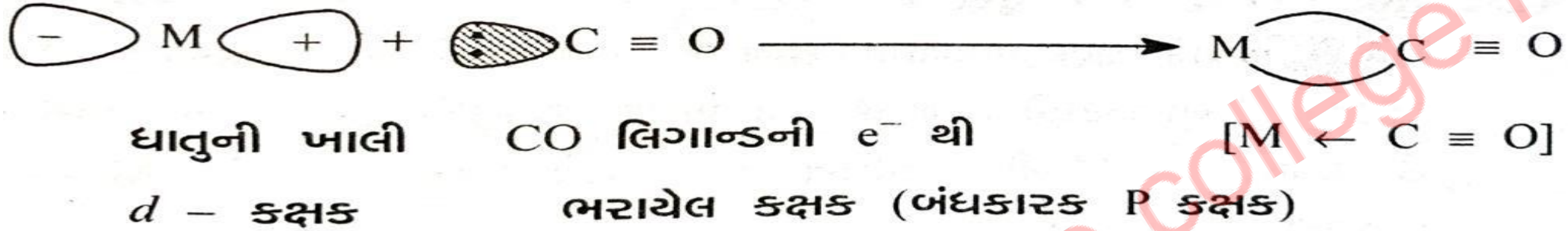
- કાર્બન-મોનોક્સાઇડ ના બંધારણમાં C પરમાણુ પર રહેલ ઈલે.ની મુક્ત જોડકી ધાતુ સાથે જોડાઈ ધાતુ અને કાર્બન પરમાણુ વચ્ચે બંધ બનાવે છે.
- ધાતુઓ સામાન્ય રીત ઈલે.ગુમાવવાની વૃત્તિ ધરાવતા હોય છે. પણ જ્યારે કાર્બોનીલ સંયોજન બને છે ત્યારે ધાતુની નજીક ઈલે.ઘનતા વધે છે.
- દા.ત. $M(CO)_6$ ધાતુ-કાર્બોનીલ સંયોજન બને છે, ત્યારે ૬ કાર્બોનીલ સમૂહના $6 \times 2 = 12$ ઈલે. ધાતુ સાથે σ -બંધ બનાવે છે ત્યારે ધાતુમાં 12 ઈલે. વધુ ગોઠવાય છે, આથી ધાતુ પરમાણુ શક્ય તેટલા અંશે ઈલે.પાછા આપવાની વૃત્તિ ધરાવે છે.
- ધાતુ-પરમાણુ સાથે જોડાયેલ દરેક કાર્બન મોનોક્સાઇડ લિગાન્ડમાં પ્રતિ બંધકારક(antibonding) π^* કક્ષક ખાલી હોય છે. આ π^* કક્ષક અને ધાતુની d_{xy}, d_{yz}, d_{zx} કક્ષકોની સંમિતિ સરખી હોવાથી ધાતુ પોતાના ઈલે. કાર્બન મોનોક્સાઇડ લિગાન્ડની π^* કક્ષક પાછા આપવાનો પ્રયત્ન કરે છે.

- આ રીતે $M \rightarrow L$ અથવા $d \rightarrow \pi^*$ back bonding થાય છે.

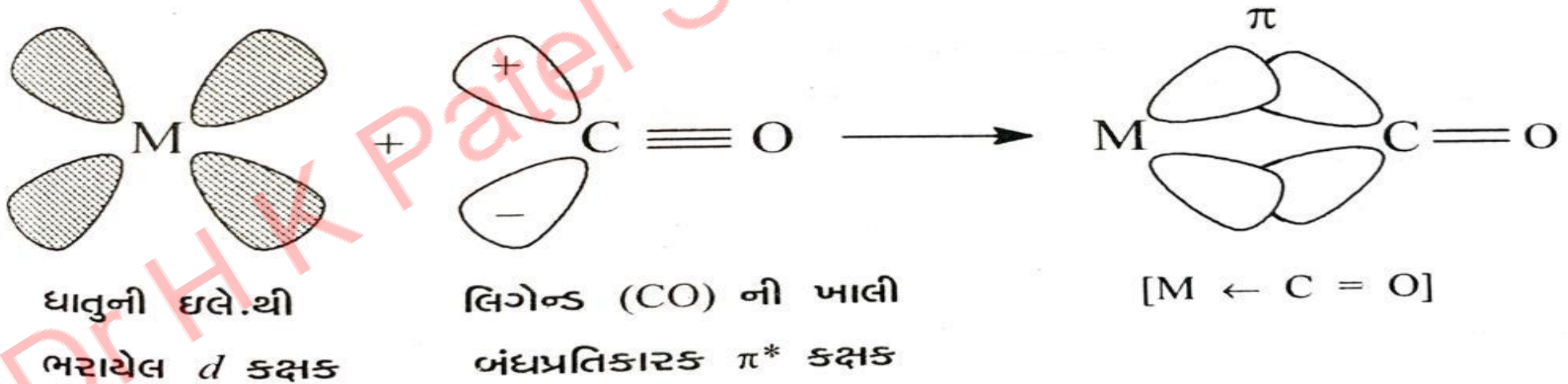
$$CO = lp(sp)O^2, (\sigma^b sp)^2, (\pi^b 2px)^2 = (\pi^b 2py)^2, lp(sp)C^2, (\pi^* 2px)^0 = (\pi^* 2py)^0, (\sigma^* sp)^0$$

❖ M-CO માં જોવા મળતા બંધો

- C ની 8 ઈલે. થી ભરાયેલી કક્ષકો ધાતુની ખાલી d કક્ષકો જોડે સંમીશ્ર પામી સવર્ગ σ -બંધ બનાવે છે.



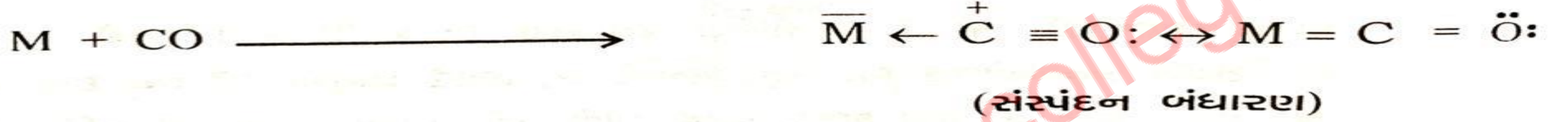
- ધાતુની ઈલે. થી ભરાયેલ d- કક્ષકો કાર્બોનીલ સમુહની ખાલી પ્રતિ બંધકારક π^* કક્ષકો સાથે સંમીશ્ર પામી back bonding દ્વારા સવર્ગ- π બંધ બનાવે છે.



- ધાતુના ઈલે. નો CO તરફનો પ્રવાહ CO ને વધુ ઋણ બનાવે છે, જ્યારે CO ના ઈલે. નો ધાતુ તરફનો પ્રવાહ CO ને વધુ ધન બનાવે છે, જેથી σ અને π બંધની સંયુક્ત હાજરીની શક્યતા વધે છે.

❖ સંયોજકતા બંધનવાદ (V. B. Theory)

- આ થીયરી મુજબ ધાતુ-કાર્બોનીલનો અણુ સંસ્પંદન બંધારણ ધરાવે છે.

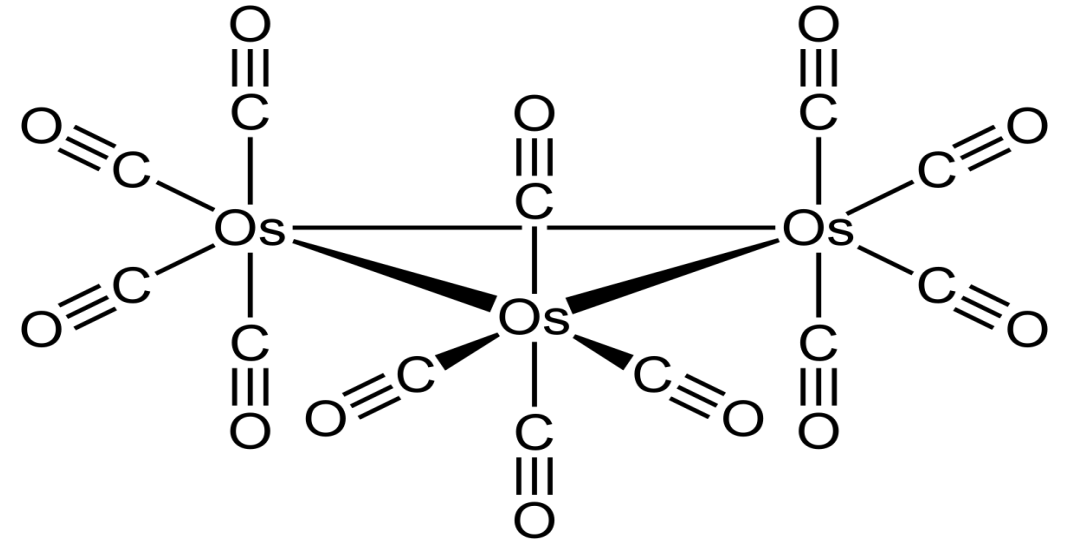
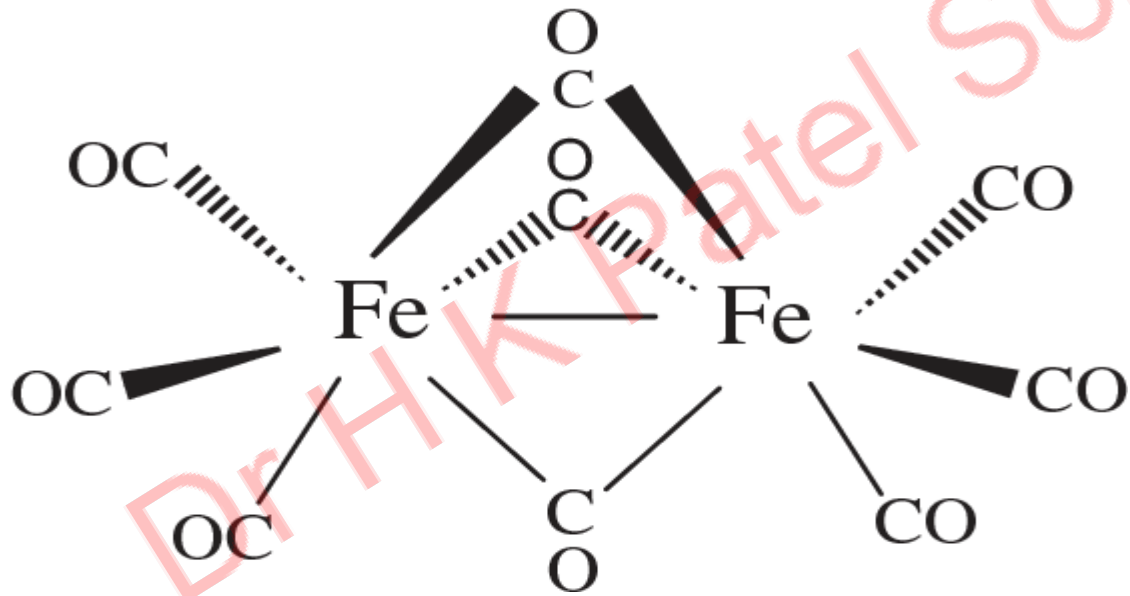


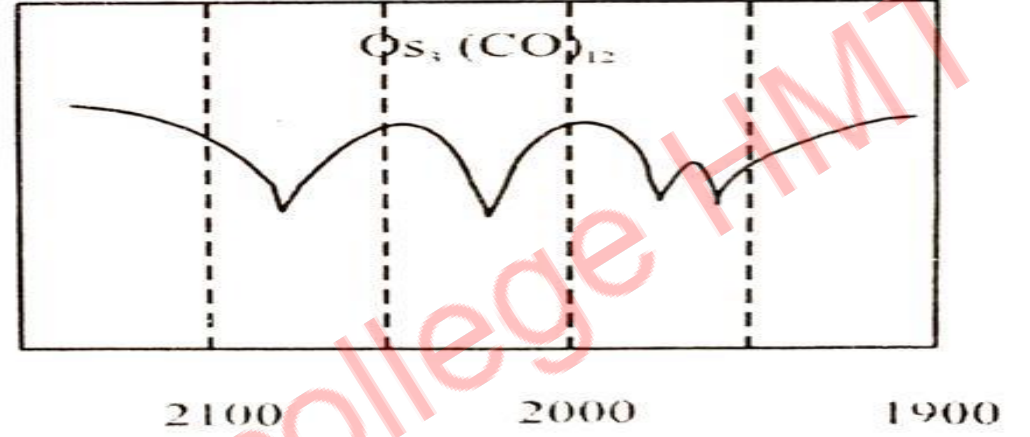
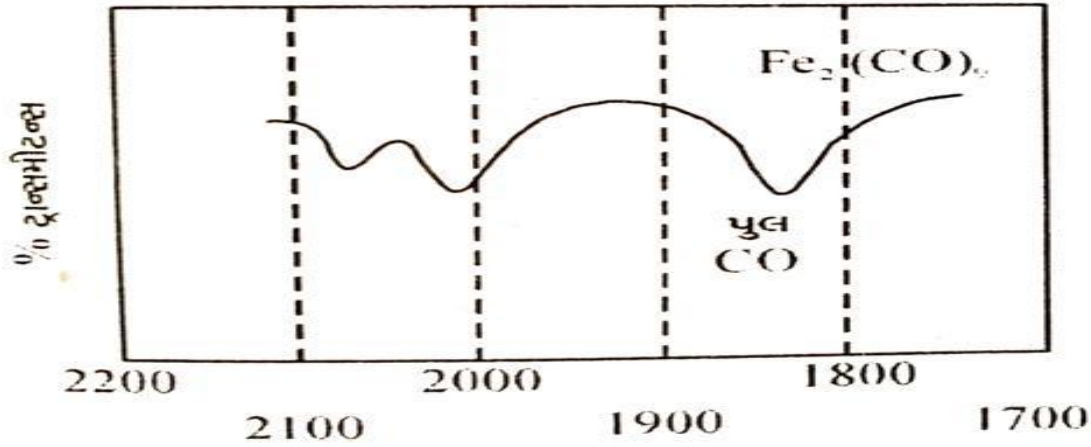
- આમાં ટ્રિબંધનું પ્રમાણ વધુ હોવાને કારણે ધાતુ-કાર્બોનીલની સ્થિરતા વધુ હોય છે.
 - M – CO બંધમાં ટ્રિબંધ અને ત્રીબંધની ખાતરી બંધ લંબાઈ અને IR વર્ણપટને આધારે સમજાવી શકાય છે.
 - કાર્બન મોનોક્સાઈડમાં એક C – O બંધ σ તથા બે C – O બંધ π હોય છે.
-
- ધાતુ જ્યારે પોતાની d કક્ષકમાં રહેલ ઈલે. કાર્બન મોનોક્સાઈડ સમૂહની π^* કક્ષકમાં આપવાનો પ્રયત્ન કરે છે ત્યારે કાર્બન મોનોક્સાઈડનો બંધક્રમાંક ઘટે છે, જેથી તેનો ત્રિ-બંધનો ગુણ ઓછો થાય છે, આથી આવા સંયોજનોના પારસ્પૃશ્ય વર્ણપટમાં C – O ની ખેચાણ આવૃત્તિમાં ઘટાડો થાય છે.
 - દા.ત. શુદ્ધ CO કે જેમાં $C \equiv O$ છે, તેની stre આવૃત્તિ 2150 cm^{-1} જોવા મળે છે, જ્યારે back-donation થાય છે, ત્યારે કાર્બોનીલ સમૂહના C – O ની stre આવૃત્તિ માં 150 cm^{-1} જેટલો ઘટાડો થાય છે, એટલે કે stre આવૃત્તિ 2000 cm^{-1} પાસે જોવા મળે છે. આમ C – O ની આવૃત્તિનું મુલ્ય જેટલું ઘટતું જશે તેમ M – CO બંધની પ્રબળતા વધતી જશે.

❖ ધાતુ કાર્બોનીલના બંધારણ નક્કી કરવામાં IR વર્ણપટનો ઉપયોગ

- ધાતુ કાર્બોનીલના અભ્યાસ માટે IR વર્ણપટ ખુબ ઉપયોગી છે, કારણ કે C – O ની ખેચાણ (stretching) આવૃત્તિનો બેન્ડ તીવ્ર અને ચોક્કસ (strong & sharp) મળે છે, જેથી બીજા લિગાન્ડની હાજરીમાં પણ સરળતાથી પારખી શકાય છે.
- **શુદ્ધ CO** સમૂહની stre આવૃત્તિ **2150 cm⁻¹** જોવા મળે છે.
- તટસ્થ અણુમાં **છેડા પરના CO** સમૂહની stre આવૃત્તિ **2125 - 1850 cm⁻¹** જોવા મળે છે.
- **પુલરૂપી CO** સમૂહની stre આવૃત્તિ **1850 - 1750 cm⁻¹** જોવા મળે છે.
- એટલે કે શુદ્ધ CO સમૂહની stre આવૃત્તિ કરતા છેડાના CO સમૂહની stre આવૃત્તિ માં ઘટાડો થાય છે, તથા છેડાના CO સમૂહની stre આવૃત્તિ કરતા પુલરૂપી CO સમૂહની stre આવૃત્તિ માં ઘટાડો થાય છે.

દા.ત. Fe₂(CO)₉ અને Os₃(CO)₁₂ ના ધાતુ કાર્બોનીલના બંધારણ તથા IR વર્ણપટ નીચે પ્રમાણે છે.



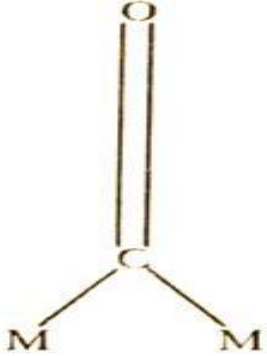


- ઉપરોક્ત આકૃતિ પરથી જોઈ શકાય છે કે $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ અણુમાં એક પીક 1850 cm^{-1} પર મળે છે જે પુલરૂપી CO સમુહની હાજરી દર્શાવે છે, જ્યારે એક પીક 2125 cm^{-1} પર મળે છે જે છેડા પરના CO સમુહની હાજરી દર્શાવે છે.
- $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ અણુમાં છેડા પરના વિસ્તારમાં પીક પ્રાપ્ત થાય છે જેથી કહી શકાય કે તેમાં પુલરૂપી CO સમુહ હાજર નથી.
- જ્યારે અણુમાં ફેરફાર કરી એવા લિગાન્ડ દાખલ કરવામાં આવે કે જેથી back-donation થાય તો CO સમૂહનો ત્રિ-બંધ માંથી દ્વિ-બંધ બનવાનું પ્રમાણ વધવાથી CO સમુહની ખેચાણ આવૃત્તિ હજી પણ ઘટે છે.
- જો અણુમાં એવા લિગાન્ડ દાખલ કરવામાં આવે કે જેઓ back-donation દ્વારા મળતા ઈલે. પ્રાપ્ત કરવાની વૃત્તિ ધરાવતા ન હોય ત્યારે અણુમાં હાજર બીજા CO લિગાન્ડમાં back-donation દ્વારા ઈલે. ઉમેરાય છે, કારણ કે ધાતુ આયનમાં ઈલે. ભરવો ન થાય.
- દા.ત. $\text{Cr}(\text{CO})_6$ અણુમાં CO સમૂહનો IR બેન્ડ 2000 cm^{-1} પ્રાપ્ત થાય છે, જો આ અણુમાંથી ત્રણ CO સમૂહનું dien સમૂહ દ્વારા વિસ્થાપન કરવામાં આવે તો dien માનો એમાઈન સમૂહ back-donation દ્વારા ધાતુ માંથી ઈલે. મેળવવાની વૃત્તિ ધરાવતો નથી, જેથી CO સમુહની આવૃત્તિ 1900 થી 1760 cm^{-1} વચ્ચે પ્રાપ્ત થાય છે. [જ્યાં. dien = $\text{NH}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2)_2$]

- CO સમૂહની આવૃત્તિને માત્ર back donation જ અસર કરે છે તેવું નથી, સંકીર્ણમાં રહેલ ધાતુ આયનની ઓક્સીડેશન અવસ્થા પણ CO સમૂહની આવૃત્તિને અસર કરે છે.
- સંકીર્ણમાં રહેલ ધાતુ આયનનો ઓક્સીડેશન આંક વધુ(ઉંચો) હોયતો ધાતુ આયનની back donation ની વૃત્તિમાં ઘટાડો થાય છે કારણ કે ધાતુ આયન પોતાના ઈલે. પાસે રાખી ધનભારમાં ઘટાડો કરશે.
- આમ back donation નું પ્રમાણ ઘટતું હોવાથી CO સમૂહમાં C અને O વચ્ચે ત્રિબંધનું પ્રમાણ વધી જાય છે, પરિણામે CO સમૂહની ખેચાણ આવૃત્તિનું મુલ્ય વધુ આવે છે.

સંયોજન	n	ν_{C-O} સેમી ⁻¹
Ni(CO) ₄	0	2057
Co(CO) ₄ ⁻	-1	1887
Fe(CO) ₄ ⁻²	-2	1786
Cr(CO) ₆	0	2100, 2000, 1985
Mn ₂ (CO) ₁₀	0	2074, 2015, 1972
Cr ₂ (CO) ₁₀ ⁻²	-2	1945, 1922, 1897
Re ₂ (CO) ₁₀	0	2049, 2013, 1983
Fe(CO) ₅	0	2034, 2024

❖ ધાતુ કાર્બોનીલ સંયોજનોના પારસ્કત વર્ણપટ

કાર્બોનિલ સમૂહ	બંધના પ્રકાર	બંધની સાપેક્ષ પ્રબળતા	બંધની સાપેક્ષ લંબાઈ	ખેચાણ બેન્ડ આવૃત્તિ
$+ \delta \quad - \delta$ મુક્ત $C \equiv O$	સેમી પોલર ત્રિબંધ	પ્રબળ	ટૂંકી	2143 સેમી ⁻¹
ધાતુ કાર્બોનિલમાં છેડા ઉપરનો CO (terminal)	દ્વિબંધ અને ત્રિબંધ વચ્ચે	બંધની પ્રબળતા ઘટે છે.	બંધ લંબાઈ વધે છે.	2100 થી 1850 સેમી ⁻¹
ધાતુ કાર્બોનિલમાં બ્રીજ CO (પુલ રૂપી)	દ્વિબંધ			1850 થી 1750 સેમી ⁻¹
				+
કાર્બનિક સંયોજનમાં CO				1700 સે.મી.

- M – C ખેચાણ આંદોલનનો અભ્યાસ કરવા કરતા C – O બંધના ખેચાણ આંદોલનનો અભ્યાસ અગત્યનો છે.

❖ ધાતુ કાર્બોનીલનું વર્ગીકરણ

(૧) એક-કેન્દ્રીય ધાતુ કાર્બોનીલ

(૨) બહુ-કેન્દ્રીય ધાતુ કાર્બોનીલ

એક કેન્દ્રીય ધાતુ કાર્બોનીલના બંધારણ

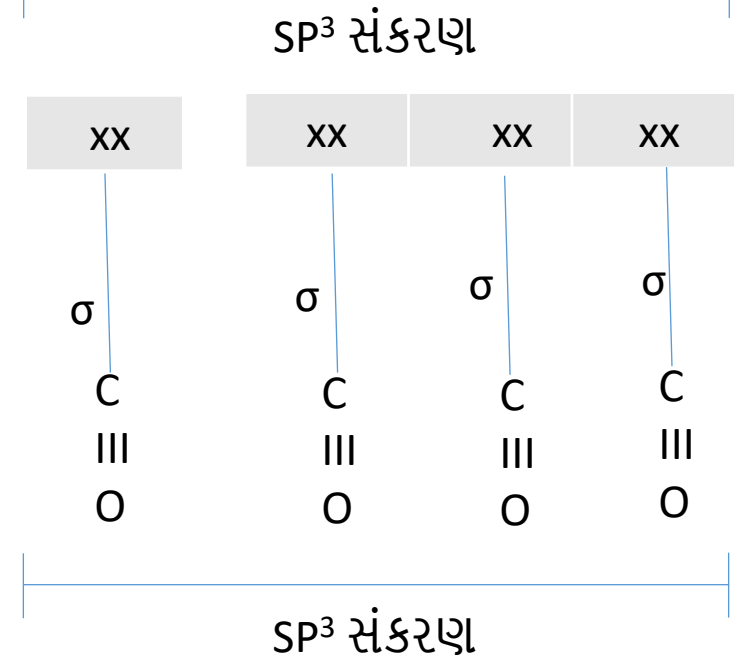
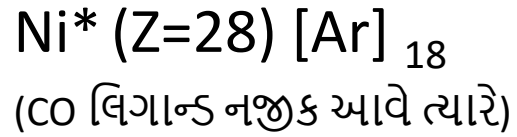
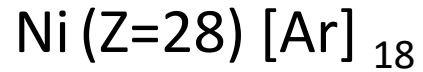
નિકલ કાર્બોનીલ OR ટ્રેટરા કાર્બોનીલ નિકલ ($[Ni(CO)_4]$)

- નિકલ કાર્બોનીલની બાષ્પ ઘનતા અને બેન્ઝીનમાં બનાવેલા દ્રાવણના ઠારબિંદુ ઉપરથી નિકલ કાર્બોનીલનું અણુસૂત્ર $Ni(CO)_4$ સાબિત થાય છે.
- ઈલે.વિવર્તનના અભ્યાસ પરથી નિકલ કાર્બોનીલનું બંધારણ સમયતુસ્ફલકીય માલુમ પડે છે, જેમાં $Ni \rightarrow C$ બંધક્રમાંક 1.84 \AA અને $C - O$ બંધક્રમાંક 2.15 \AA હોય છે તેમજ $Ni - C - O$ રેખીય સ્થિતિમાં હોય છે.
- રામન વર્ણપટના અભ્યાસ પરથી સાબિત થાય છે કે નિકલ કાર્બોનીલમાનો CO એ $C \equiv O$ ધરાવે છે.

જુના વાદ અનુસાર $Ni(CO)_4$ નું બંધારણ

$Ni (Z=28)$

$[Ar]_{18} 3d^8 4s^2 4p^0$



Dr H K Patel Science College HMT

આધુનિક વાદ પ્રમાણે Ni(CO)₄ બંધારણ

- નિકલ કાર્બોનીલની 0 – ફીનાન્થ્રીનના આલ્કોહોલીય દ્રાવણ સાથે પ્રક્રિયા કરતા રાતા રંગના સ્ફટિક મળે છે, જે [Ni(CO)₂(Phen)₂] ના હોય છે.
- આ જ પ્રમાણે નિકલ કાર્બોનીલની આર્સેનાઇટ સાથેની પ્રક્રિયાથી ડાય આર્સાઇન નિકલ કાર્બોનીલ [Ni(CO)₂(AsH₃)₂] મળે છે
- ઉપરોક્ત બંને ઉદાહરણ ઉપરથી ફલિત થાય છે કે નિકલ કાર્બોનીલ માંના બે કાર્બોનીલ સમૂહોનું જોડાણ કઈક જુદા પ્રકારનું હોવું જોઈએ એટલે કે back – donation થયેલ હોવું જોઈએ.
- IR વર્ણપટના અભ્યાસ પરથી CO બંધનની આવૃત્તિ 2046 cm⁻¹ મળે છે, જે π-બંધનને સમર્થન આપે છે, અને ચારેય CO છેડા (terminal) પરના હોવા જોઈએ.

Ni (Z=28) [Ar]₁₈



Ni* (Z=28) [Ar]₁₈
(CO લિગાન્ડ નજીક આવે ત્યારે)



π

π

σ

σ

C

C

C

C

II

II

III

III

O

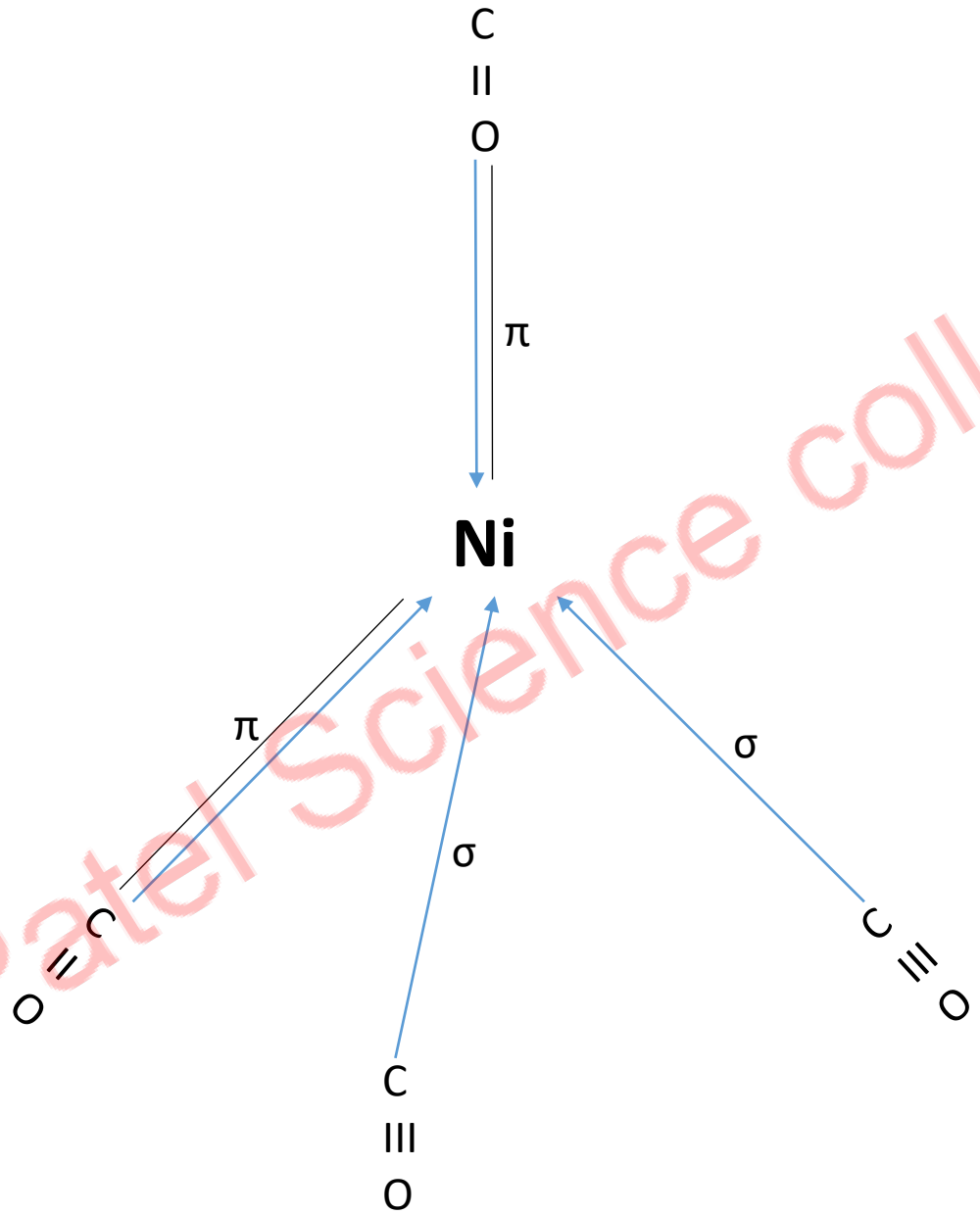
O

O

O

sp³ સંકરણ

Dr H K Patel Science College HMT



समयतुस्त्रकीय $[\text{Ni(CO)}_4]$

Fe(CO)₅ (આયન પેન્ટા કાર્બોનીલ) બંધારણ

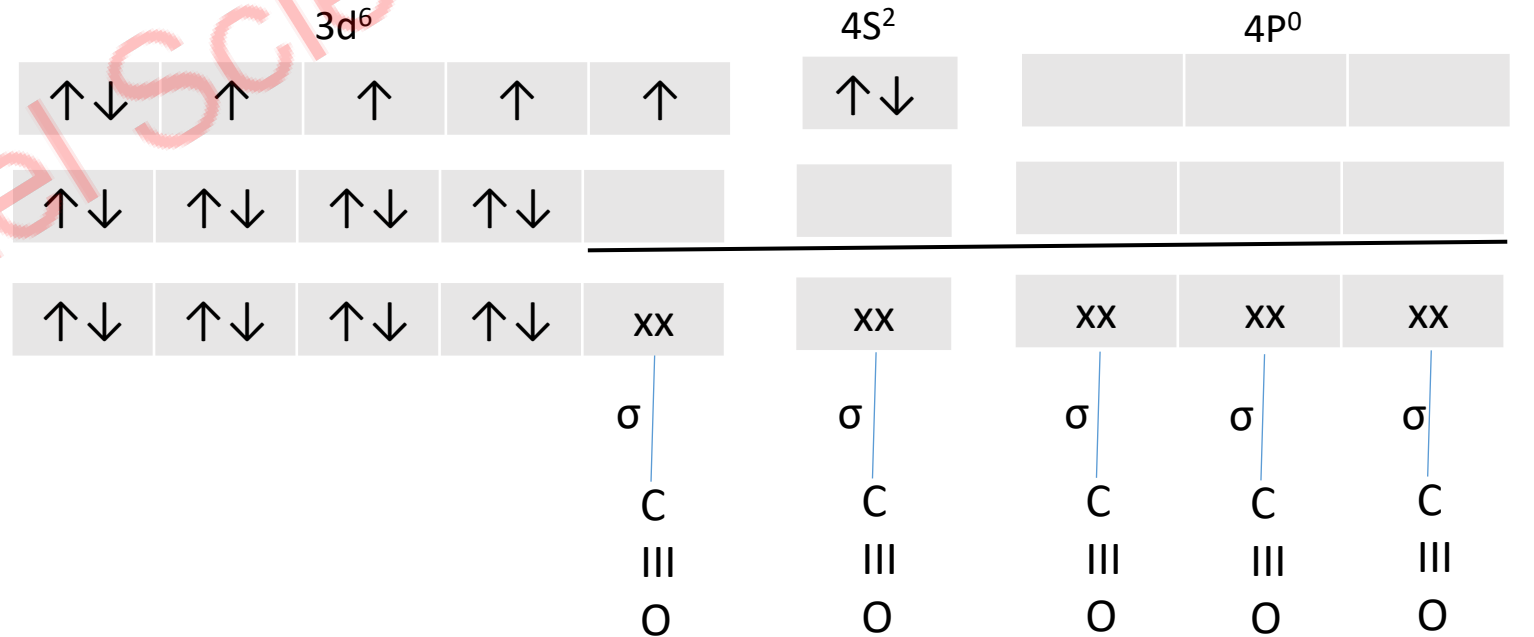
- બાસ્પ ઘનતા અને બેન્ઝીનમાં બનાવેલા દ્રાવણના ઠાર બિંદુ પરથી આયન પેન્ટા કાર્બોનીલ અણુનું અણુસૂત્ર Fe(CO)₅ સાબિત થાય છે.
- ઇલેક્ટ્રોન વિવર્તન અને ક્ષ-કિરણ વિવર્તનના અભ્યાસ ઉપરથી Fe(CO)₅ નું બંધારણ ત્રિકોણીય ટ્રિ-પીરામીડલ (TBP) સાબિત થયું છે.
- પ્રાયોગિક રીતે સાબિત થયું છે કે Fe(CO)₅ પ્રતિ ચુંબકીય ગુણધર્મ ધરાવે છે.
- Fe(CO)₅ માં Fe – C બંધલંબાઈ 1.84 Å અને C – O બંધલંબાઈ 1.15 Å છે, તેનો કુલ સરવાળો 2.99 Å થતો હોવાથી Fe – C અને C – O રેખીય છે તેમ સાબિત થાય છે.
- IR વર્ણપટ સૂચવે છે કે Fe(CO)₅ માં બધાજ CO સમૂહ છેડાના (Terminal) છે, તથા તેમાં back-donation થી π – બંધ બનેલ છે.

જુના વાદ અનુસાર Fe(CO)₅ નું બંધારણ (V.B. Theory અનુસાર)

Fe (Z=26) [Ar]₁₈

Fe* (Z=26) [Ar]₁₈

(CO લિગાન્ડ નજીક આવે ત્યારે)

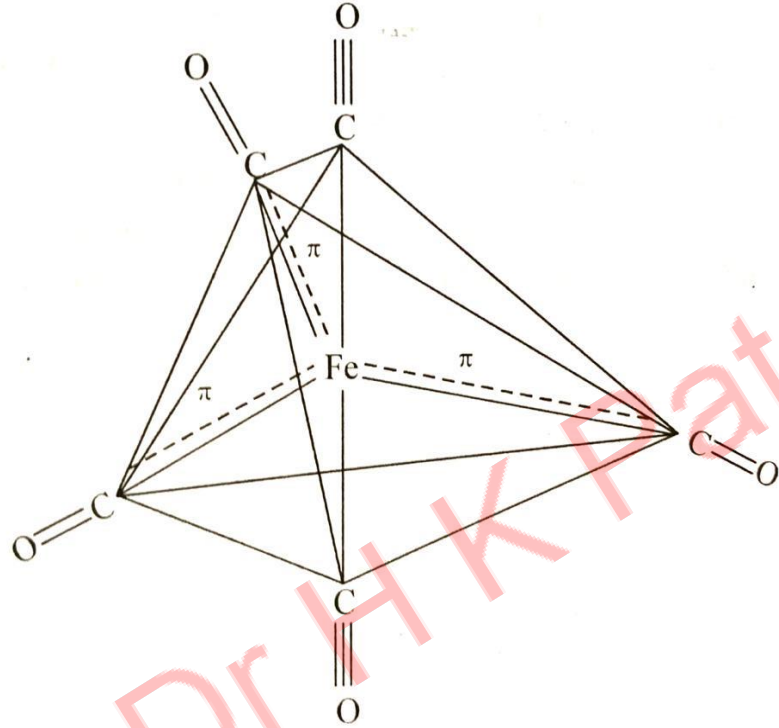


આધુનિક વાદ અનુસાર $\text{Fe}(\text{CO})_5$ નું બંધારણ (M.O. Theory અનુસાર)

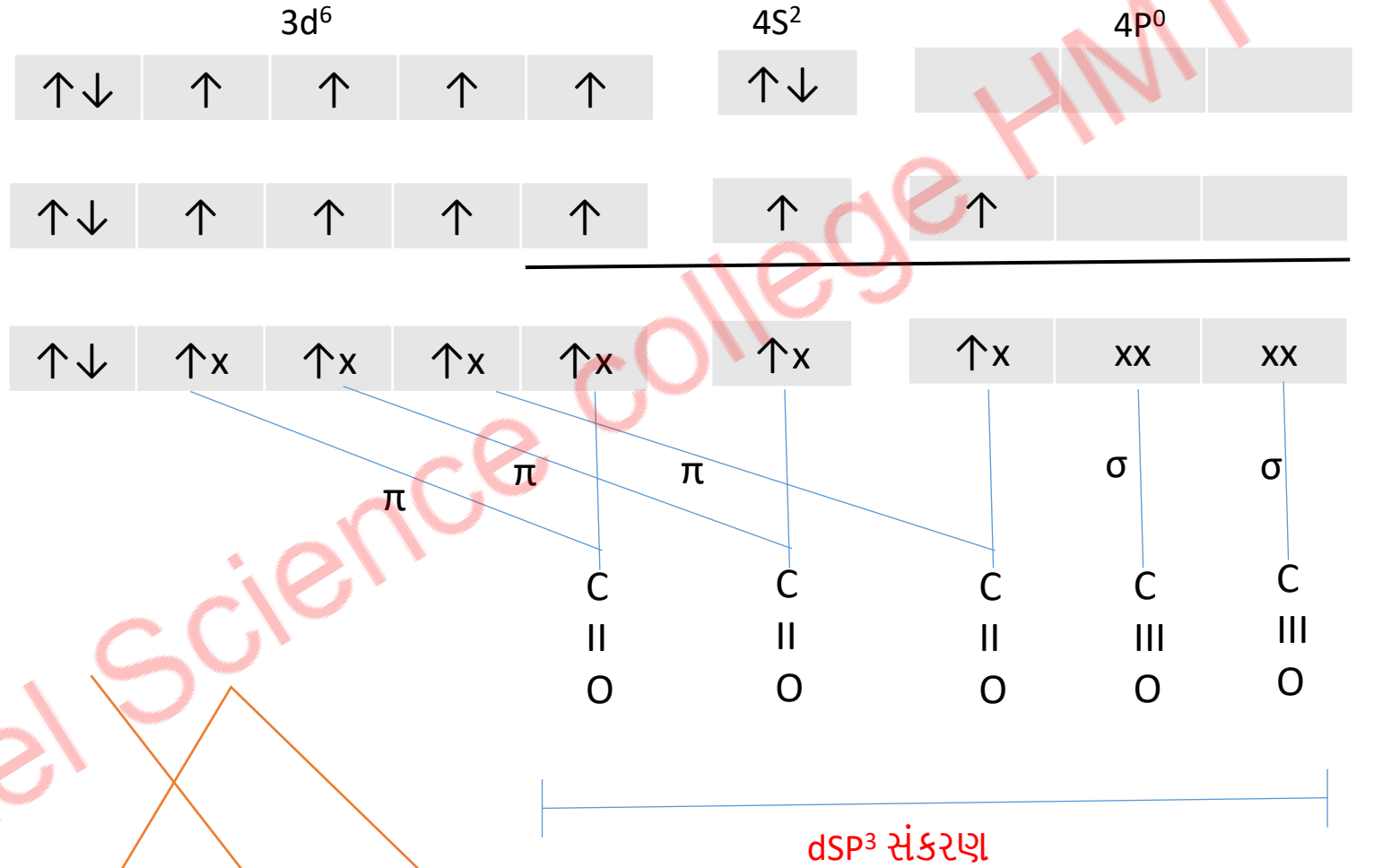
Fe ($Z=26$) $[\text{Ar}]_{18}$

Fe^* ($Z=26$) $[\text{Ar}]_{18}$
(CO લિગાન્ડ નજીક આવે ત્યારે)

$\text{Fe}(\text{CO})_5$ નું ત્રિકોણીય - દ્વિ પિરામીડલ (Tbp) બંધારણ :



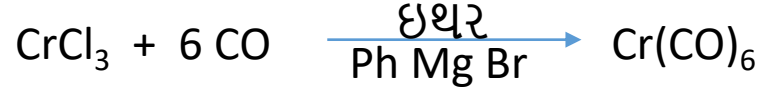
$\text{Fe}(\text{CO})_5; \text{Tbp} (\text{D}_{3h})$



dsp^3
સંકરણ

Cr(CO)₆ (હેક્ઝાકાર્બોનિક ક્રોમિયમ) બંધારણ

- Cr(CO)₆ સંકીર્ણ નીચે મુજબ બનાવી શકાય છે.



- Cr(CO)₆ નો અસરકારક પરમાણુક્રમાંક (EAN) નીચે મુજબ ગણી શકાય

$$1 \text{ Cr} = 1 \times 24 = 24$$

$$6 \text{ Co} = 6 \times 2 = 12$$

$$\hline 36 (\text{Kr})$$

• Cr(CO)₆ નો EAN 36 છે એટલે કે એક Cr ના 24 ઈલે. અને 6 Co સમૂહના 12 ઈલે. છે જે નિષ્ક્રિય વાયુ Kr (ક્રીપ્ટોન) ના જેટલા છે અને તે સ્થાય છે.

• Cr(CO)₆ ની બાહ્ય ઘનતા અને બેન્ઝીનમાં તેનું ગલનબિંદુ દર્શાવે છે કે તેનું અણુસૂત્ર Cr(CO)₆ છે અને તેનો આકાર અષ્ટફલકીય છે.

• પ્રાયોગિક રીતે સાબિત થયું છે કે Cr(CO)₆ માં બધાજ ઈલે. યુગ્મિત હોવાથી તે પ્રતિયુંબકીય છે તથા Cr – C બંધ લંબાઈ 1.92 Å અને C – O બંધ લંબાઈ 1.16 Å છે.

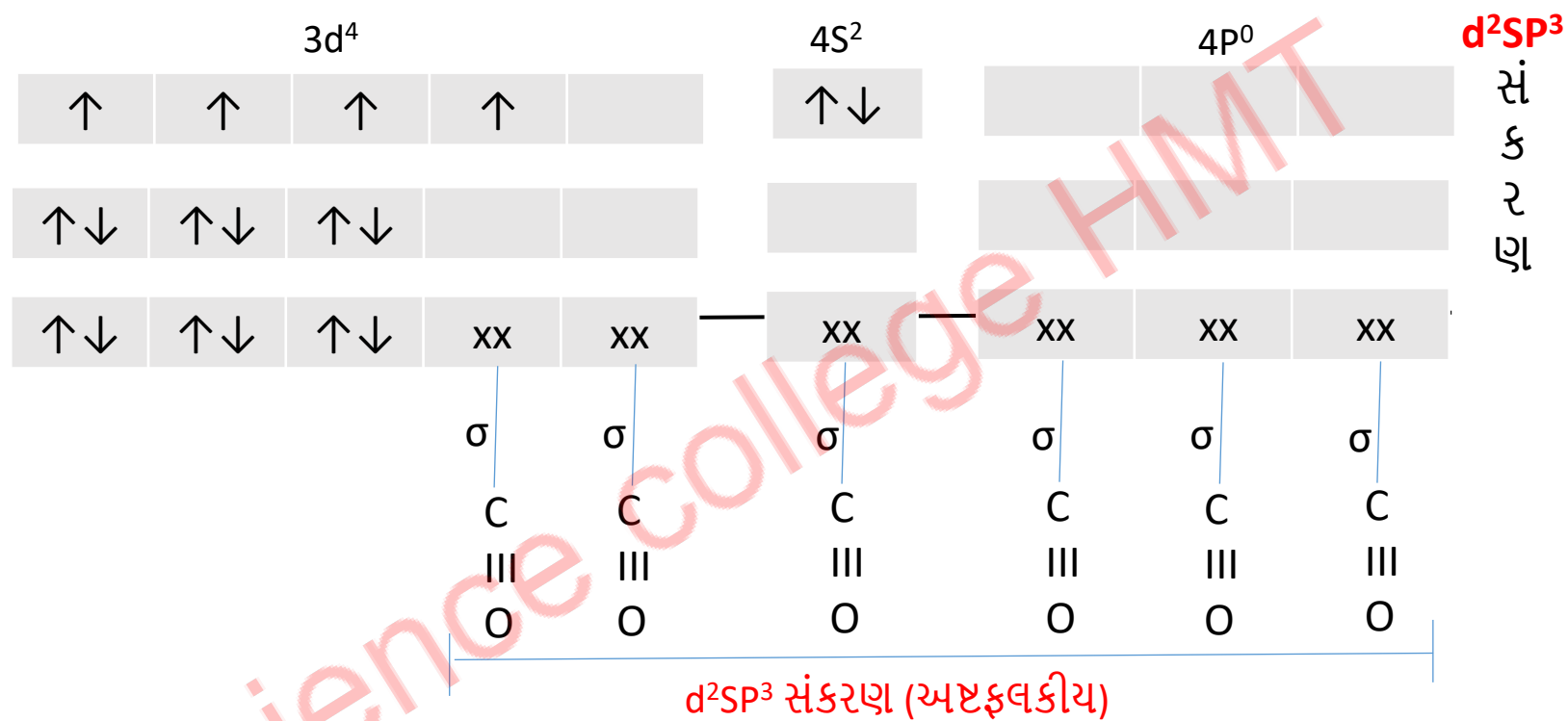
• Cr(CO)₆ ના આ બંધારણને રસાયણિક પ્રક્રિયાઓ દ્વારા પણ અનુમોદન મળે છે. Cr(CO)₆ સંકીર્ણની ત્રણ મોલ NR₃ (ટ્રાય આલ્કાઇન એમઇન) સાથે પ્રક્રિયા કરે છે જે દર્શાવે છે કે તેમાં ત્રણ -C ≡ O સમૂહ હાજર છે.

જુના વાદ અનુસાર $\text{Cr}(\text{CO})_6$ નુ બંધારણ

Cr ($Z=24$) [Ar]₁₈

Cr^* ($Z=24$) [Ar]₁₈

(CO લિગાન્ડ નજીક આવે ત્યારે)



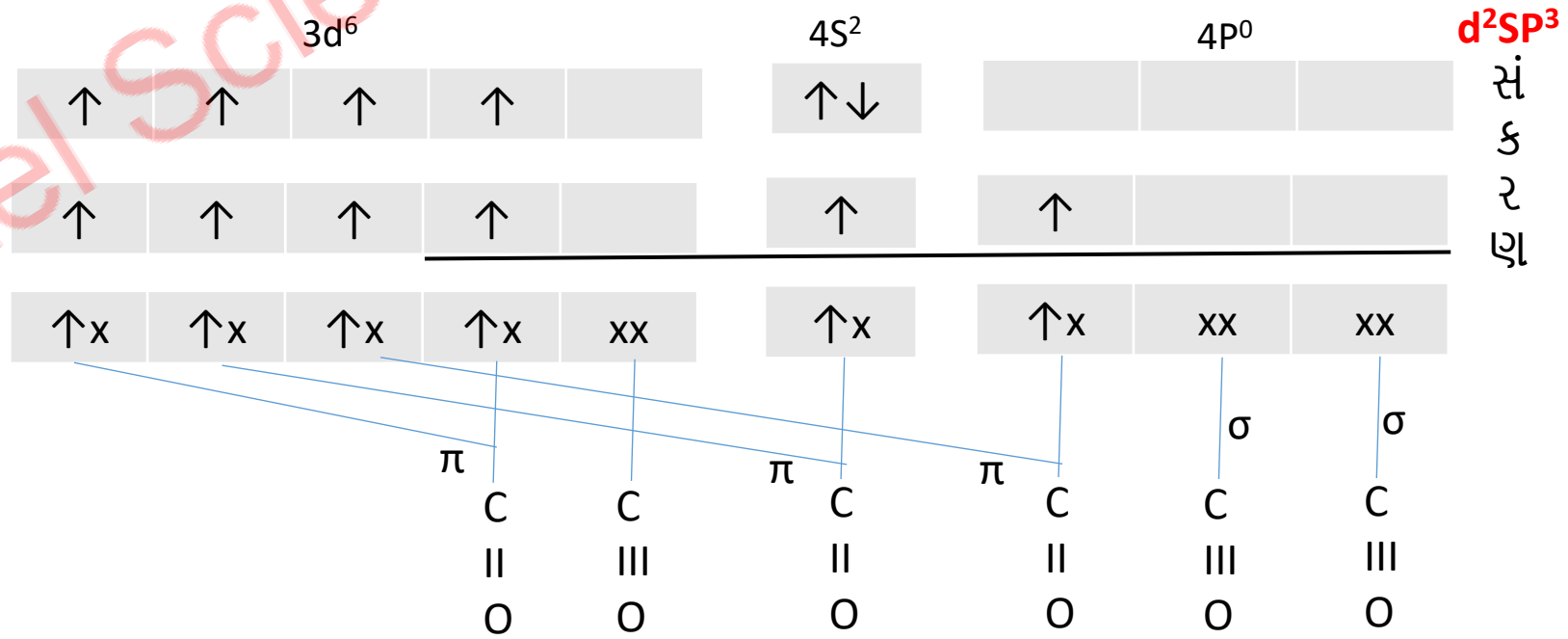
d^2sp^3
સંકરણ

આધુનિક વાદ અનુસાર $\text{Cr}(\text{CO})_6$ નુ બંધારણ

Cr ($Z=24$) [Ar]₁₈

Cr^* ($Z=24$) [Ar]₁₈

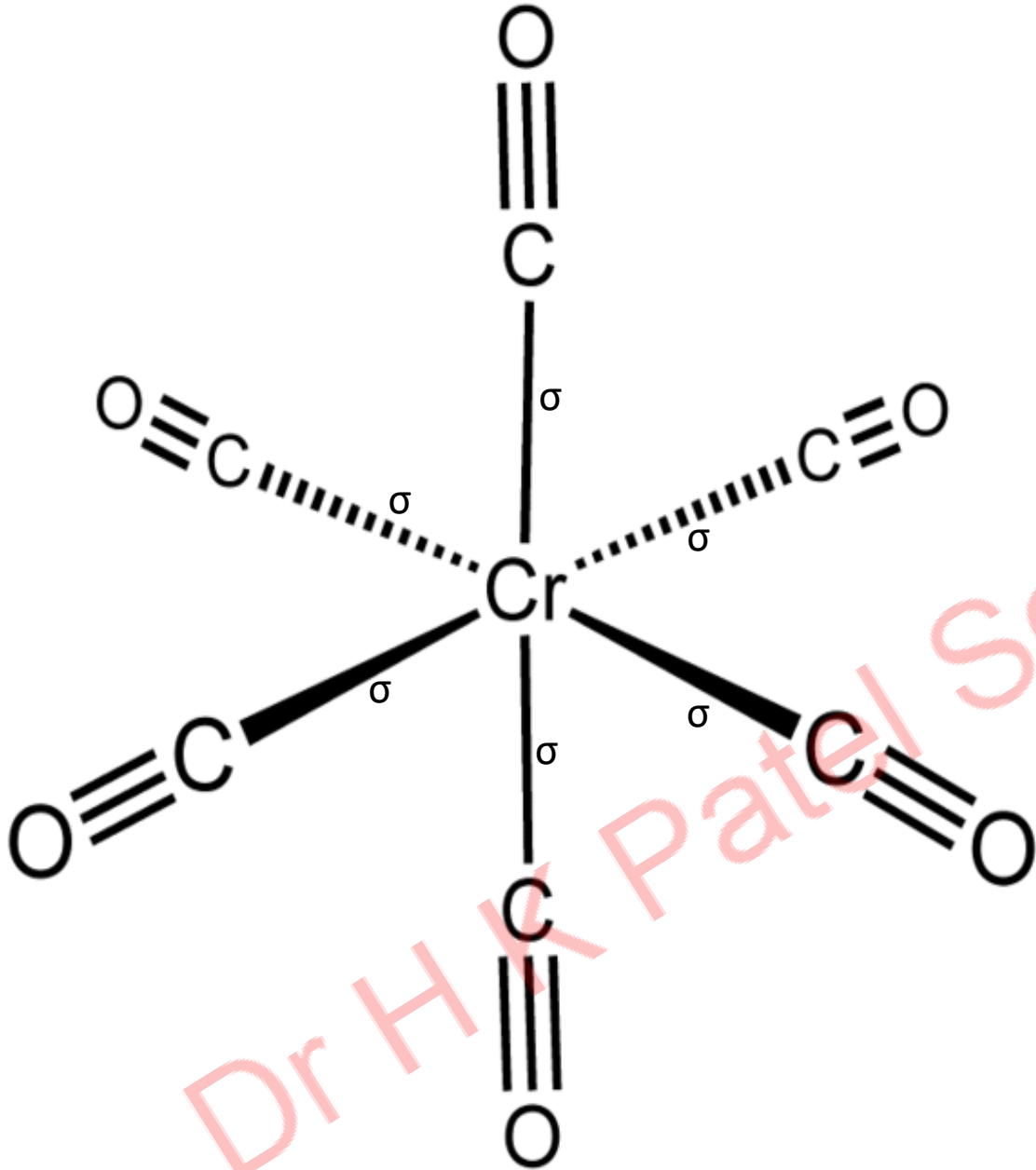
(CO લિગાન્ડ નજીક આવે ત્યારે)



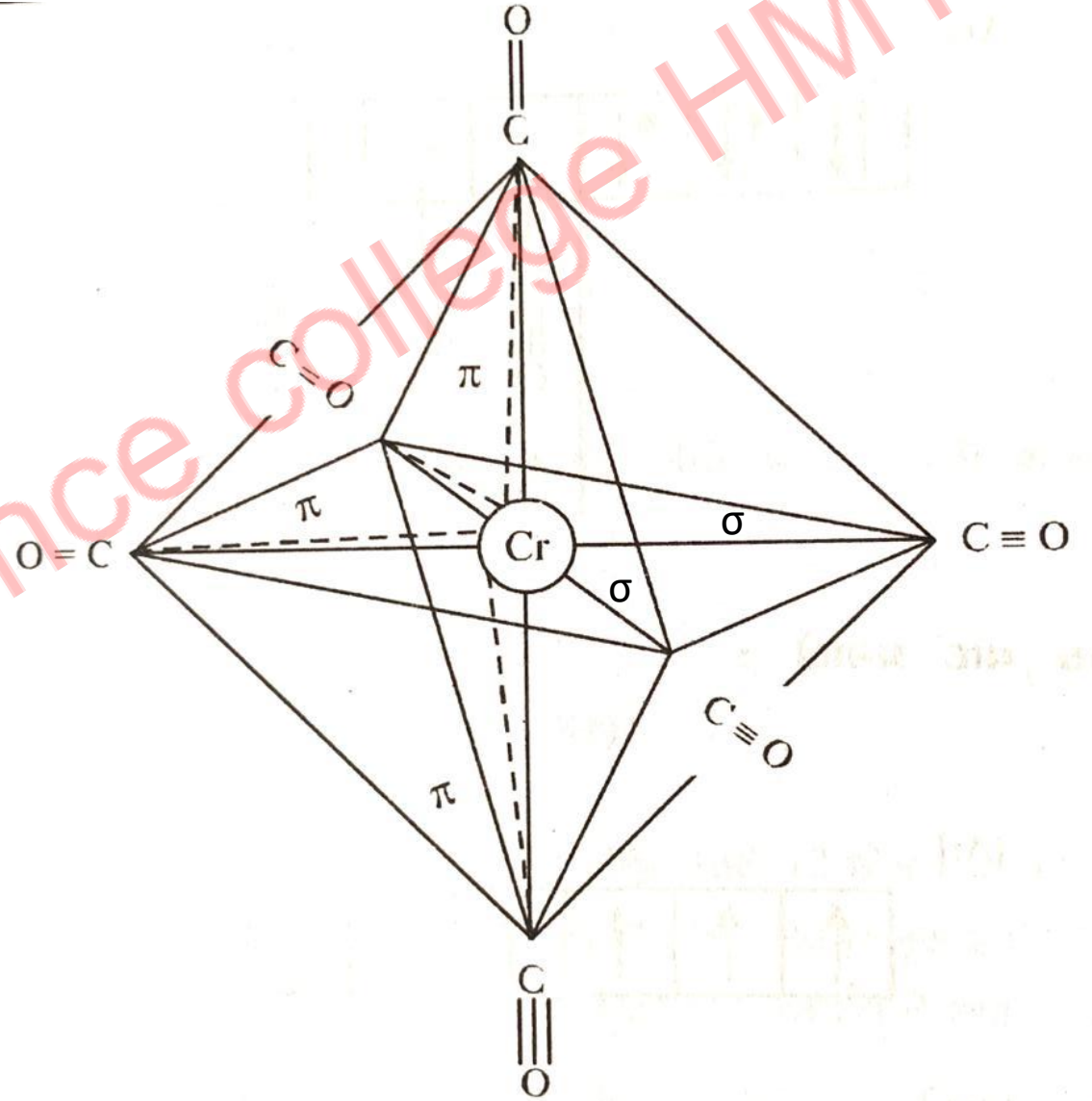
d^2sp^3
સંકરણ

Dr H K Patel Science College HMT

જુના વાદ અનુસાર $\text{Cr}(\text{CO})_6$ નો આકાર



આધુનિક વાદ અનુસાર $\text{Cr}(\text{CO})_6$ નો આકાર



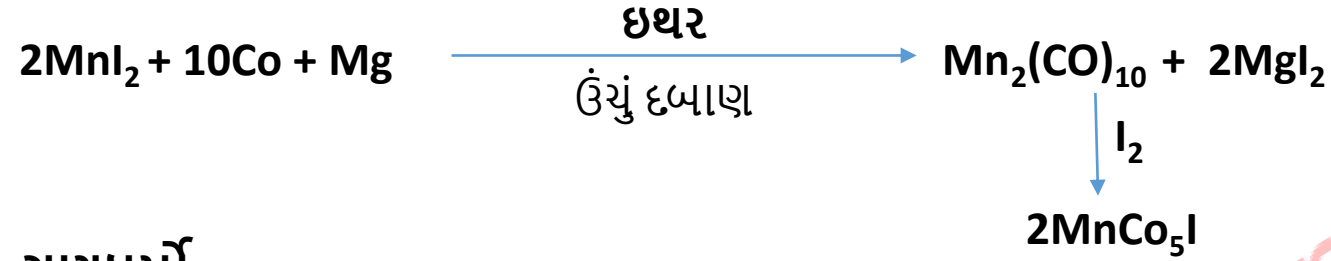
$\text{Cr}(\text{CO})_6 : (\text{Oh})$
અષ્ટફલકીય બંધારણ

બહુકેન્દ્રીય ધાતુ-કાર્બોનીલના બંધારણ

$Mn_2(CO)_{10}$ (મેંગેનીઝ ડેકા કાર્બોનીલ) નું બંધારણ

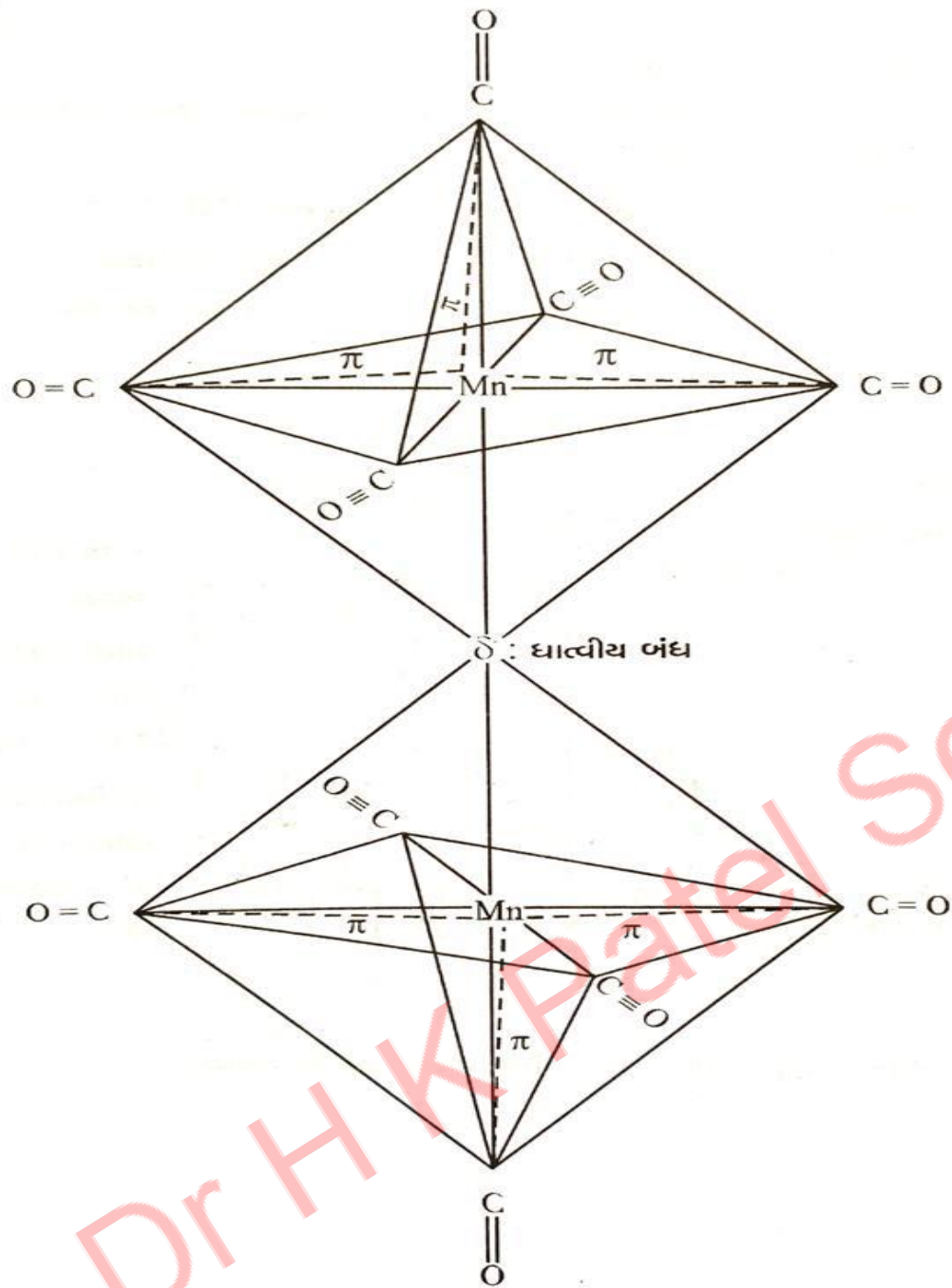
બનાવટ:-

મેંગેનીઝ આયોડાઈડની મેગ્નેશિયમ અને કાર્બન મોનોકસાઈડ સાથે ઇથરની હાજરીમાં ઉંચા દબાણે પ્રક્રિયા કરતા $Mn_2(CO)_{10}$ મળે છે.

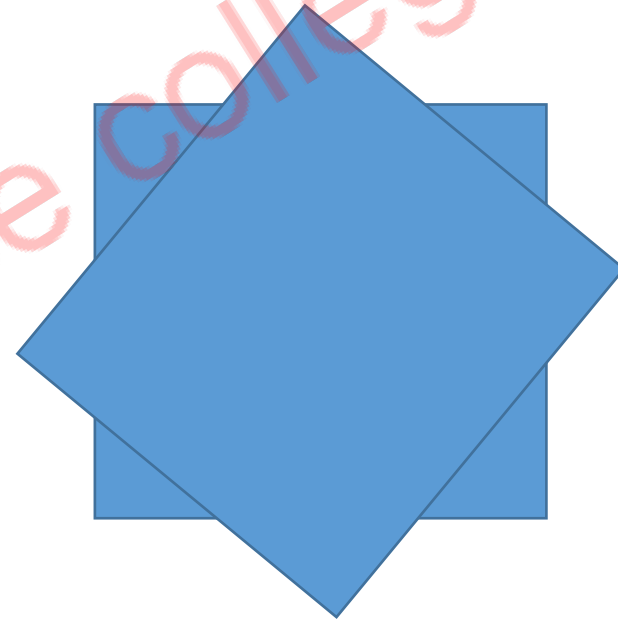


ગુણધર્મો:-

- આ પદાર્થ કાર્બનિક દ્રવાકોમાં અદ્રાવ્ય હોય છે.
- આયોડીન સાથે પ્રક્રિયા કરવાથી $2MnCo_5I$ મળે છે.
- તેના અણુભાર પરથી પુરવાર કરી શકાય છે કે આ અણુ દ્વિઘટક છે.
- પાર-રક્ત વર્ણપટમાં $1800cm^{-1}$ નજીક શોષણ થતું નથી તેથી તેમાં પુલ કાર્બોનીલ ગેરહાજર છે તેમ પુરવાર થાય છે.
- ક્ષ-કિરણ પરથી સાબિત થયું છે કે બે Mn ધાતુ પરમાણુ વચ્ચે સીધો બંધ છે.
- દરેક Mn પરમાણુ અષ્ટફલક સંયોજક છે તથા છ બંધમાંથી પાંચ બંધ Co સમૂહ સાથે અને એક ઠ-બંધ બીજા Mn પરમાણુ સાથે ધરાવે છે.
- બે અષ્ટફલકીય સમૂહો એકબીજાથી 45° ના ખૂણે આવેલા હોય છે.



$Mn_2(CO)_{10}$ ની સંરચના (D_{4d})



Dr H K Patel Science College HMT

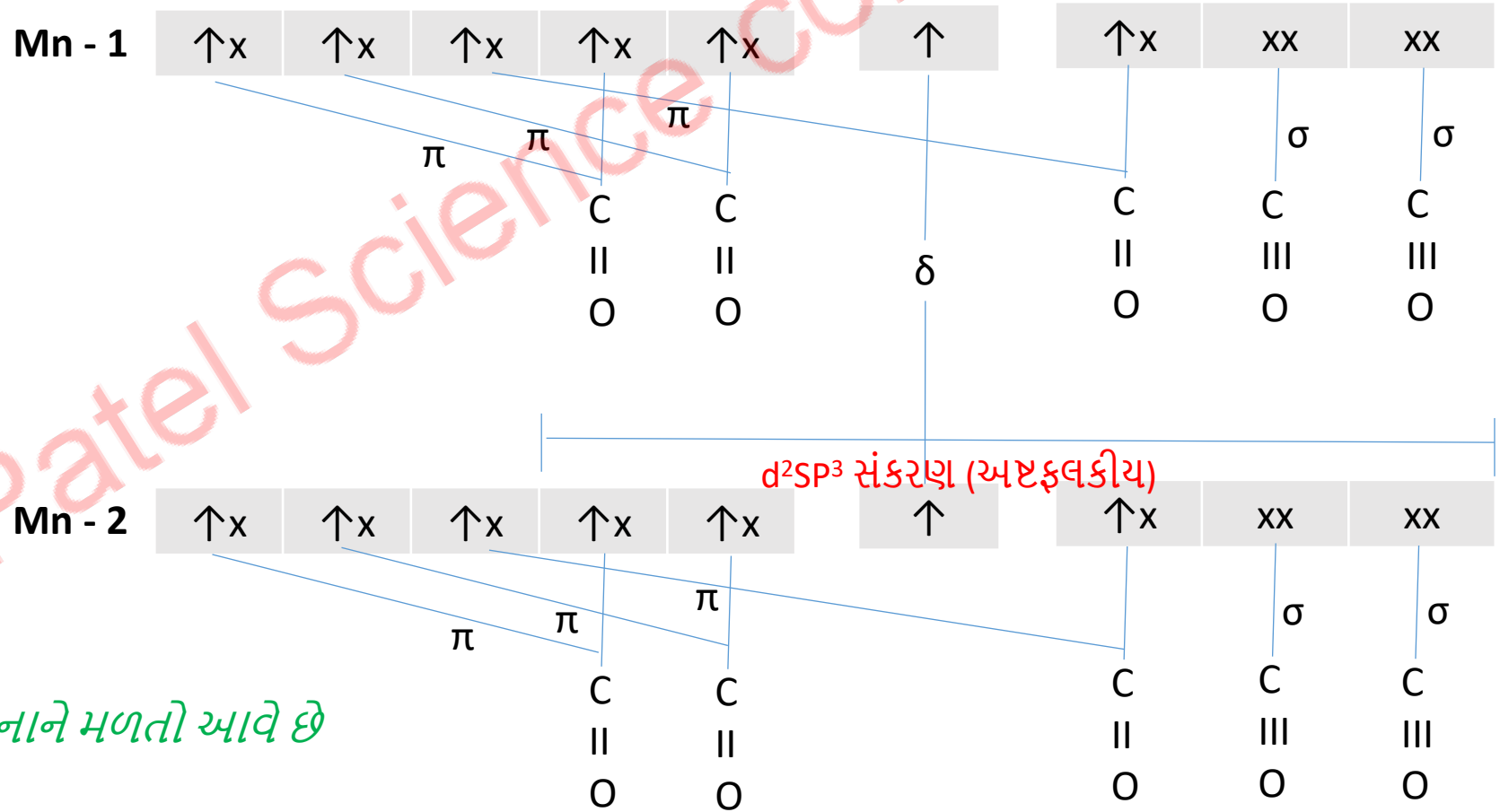
Mn (Z=25) [Ar]₁₈



Mn* (Z=25) [Ar]₁₈



Mn₂(CO)₁₀



Mn₂(CO)₁₀ ની EAN ની ગણતરી

Mn = 1 x 25 = 25
 5(Co) = 5 x 2 = 10
 1-δ બંધ = 1x1 = 01

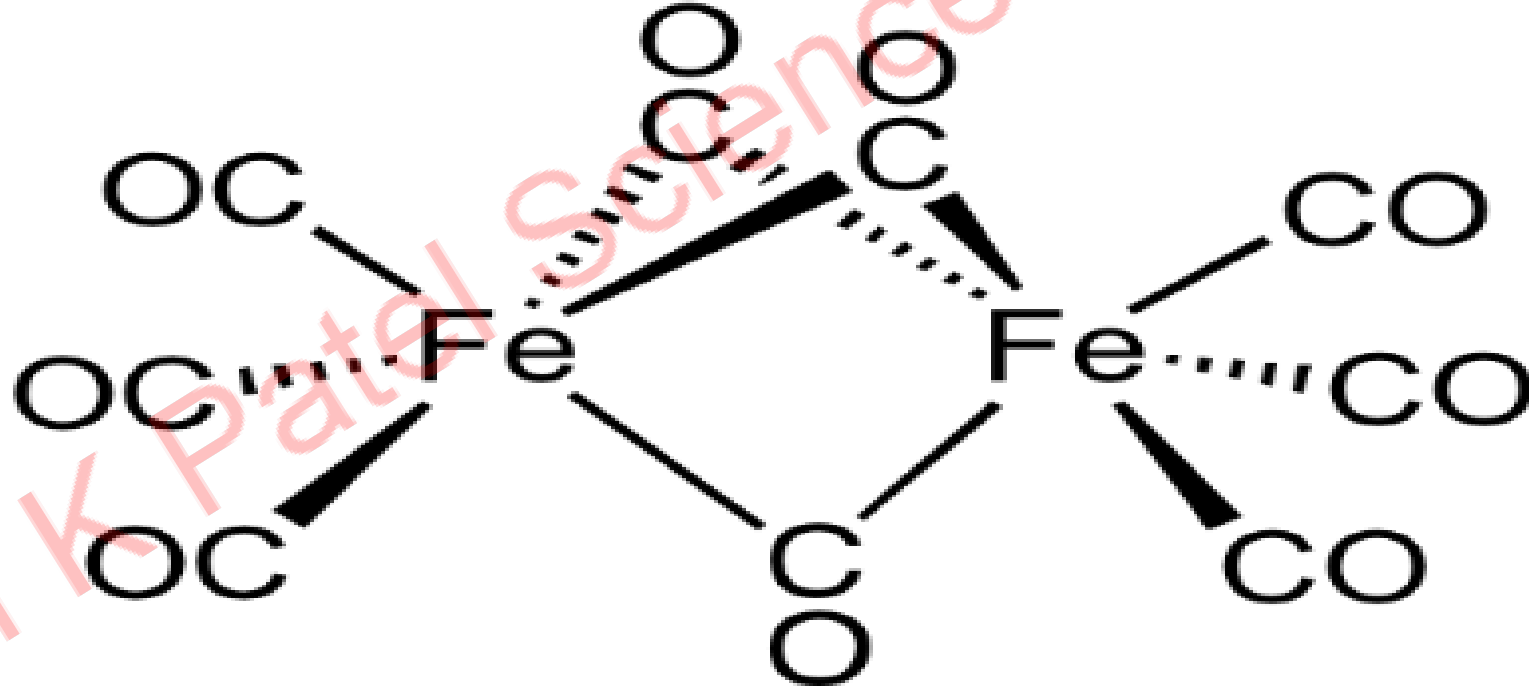
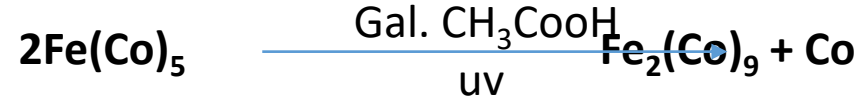
 36 (Kr)

Mn₂(CO)₁₀ નો EAN નિષ્ક્રિય વાયુની રચનાને મળતો આવે છે તેથી તે સ્થાઈ સંકીર્ણ છે.

Fe₂(CO)₉ (આયર્ન ઇન્ના કાર્બોનીલ) નું બંધારણ

બનાવટ:-

Fe(CO)₅ ને ગ્લેશીયલ એસીટીક એસીડ (CH₃COOH) માં ઓગળી દ્રાવણને ઠંડુ પડી તેમાં uv પ્રકાશ પસાર કરવામાં આવે ત્યારે અંદાજિત છ ક્લાક પછી golden yellow (સોનેરી પીળા) કલરના Fe₂(CO)₉ ના સ્ફટિક મળે છે



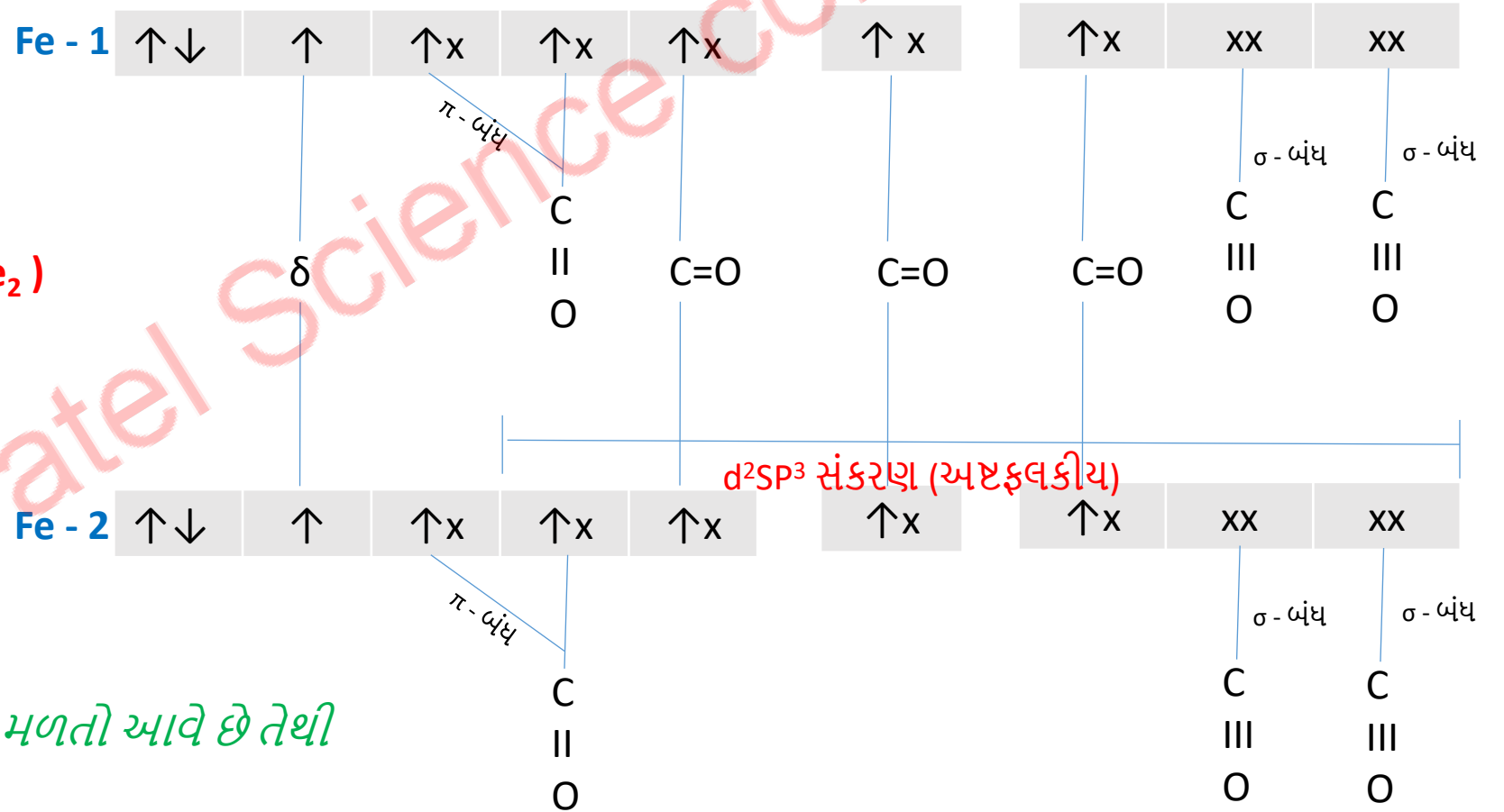
Fe (Z=26) [Ar]₁₈



Fe* (Z=26) [Ar]₁₈



Fe₂(CO)₉



Fe₂(CO)₉ ની EAN ની ગણતરી (Fe₁ & Fe₂)

Fe = 1 x 26 = 26

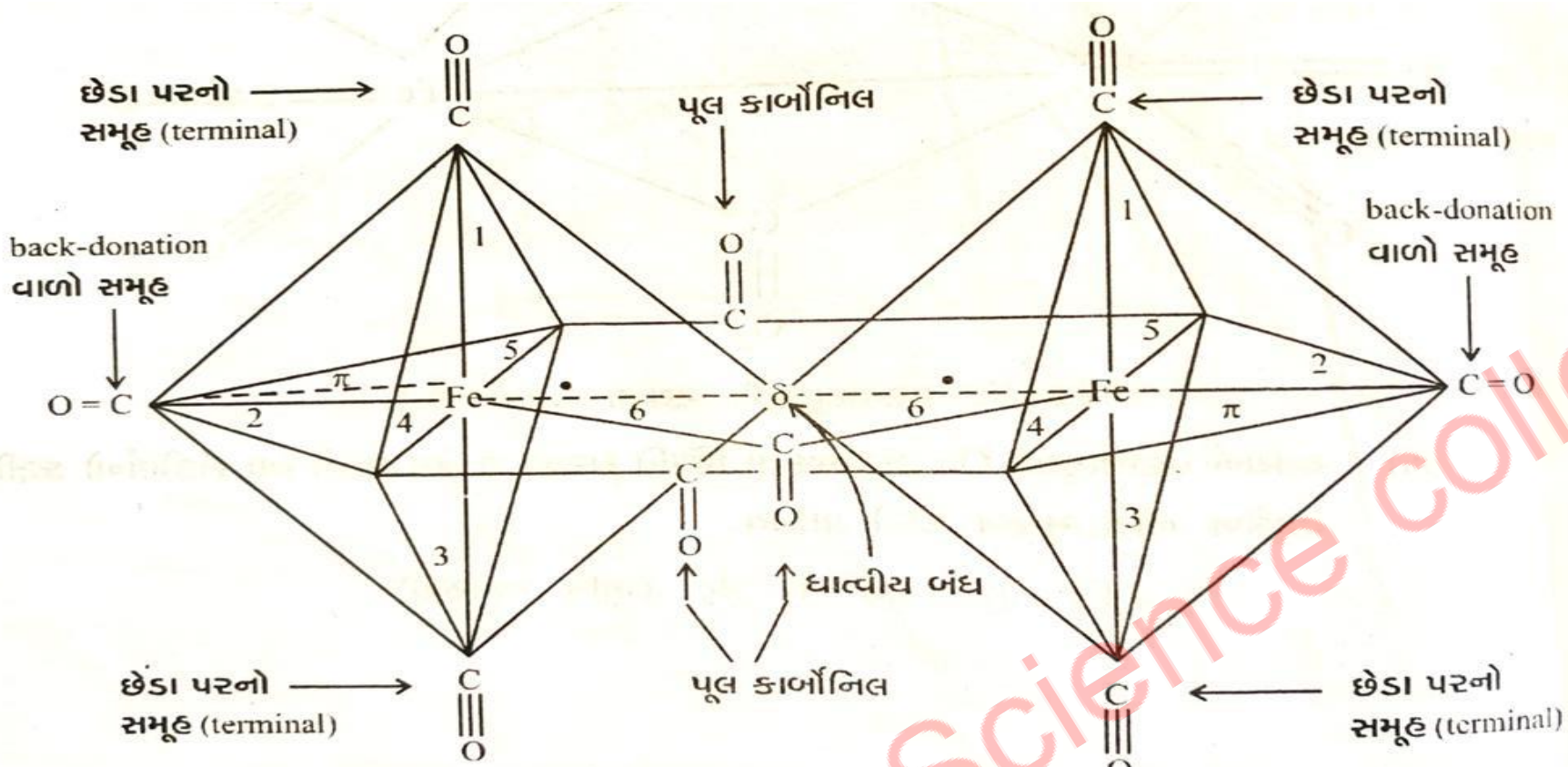
છેડાના 3 Co માટે = 3 x 2 = 06

પુલ 3 Co માટે (3 x 2) / 2 = 03 = 03

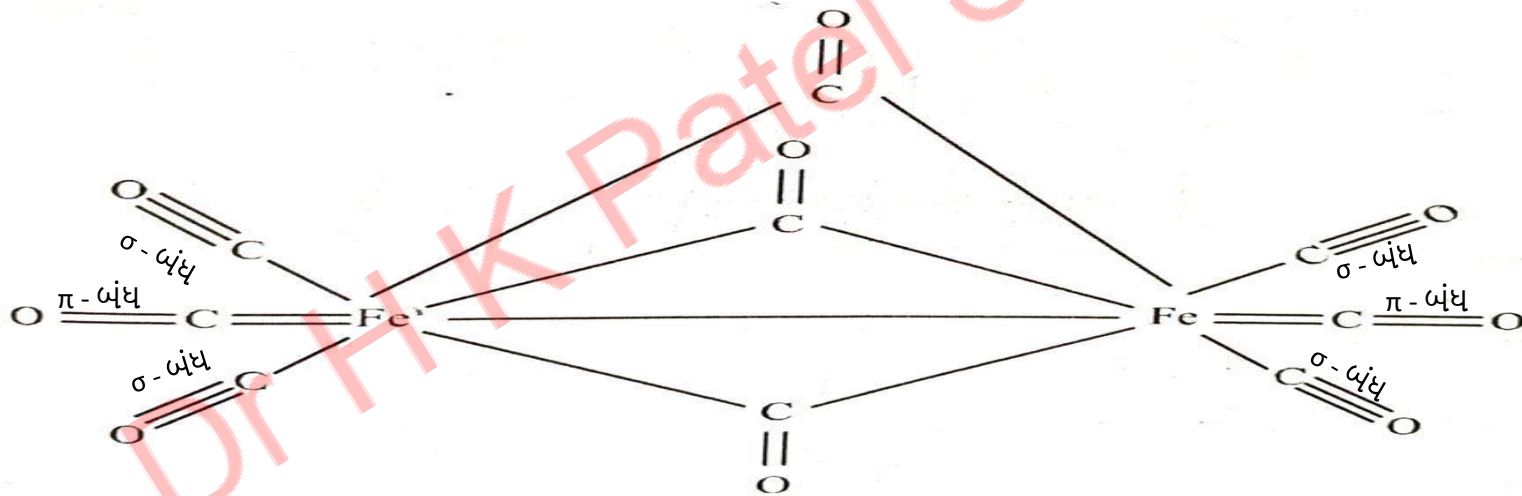
1-δ બંધ = 1x1 = 01

36 (Kr)

Fe₂(CO)₉ નો EAN નિષ્ક્રિય વાયુની રચનાને મળતો આવે છે તેથી તે સ્થાઈ સંકીર્ણ છે.



- $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ માં બધાજ ઈલે. યુગ્મિત હોય છે તેથી તે પ્રતિયુંબકીય ગુણ ધરાવે છે.
- $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ માં બે Fe પરમાણુ વચ્ચે δ -બંધ (ધાત્વિક બંધ) હોય છે. વર્ણપટ પરથી સાબિત થયું છે કે બે Fe - Fe વચ્ચેનું અંતર 2.46 \AA અને પુલ C - O બંધ અંતર 1.13 \AA હોય છે.

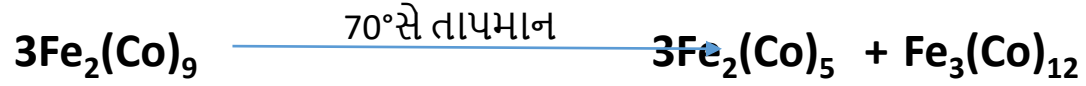


(દરેક Fe પરમાણુ Oh સ્થના ધરાવે છે.)

Fe₃(CO)₁₂ (આયર્ન ટ્રીકોબાલ્ટ કોબાલ્ટ) નું બંધારણ

બનાવટ:-

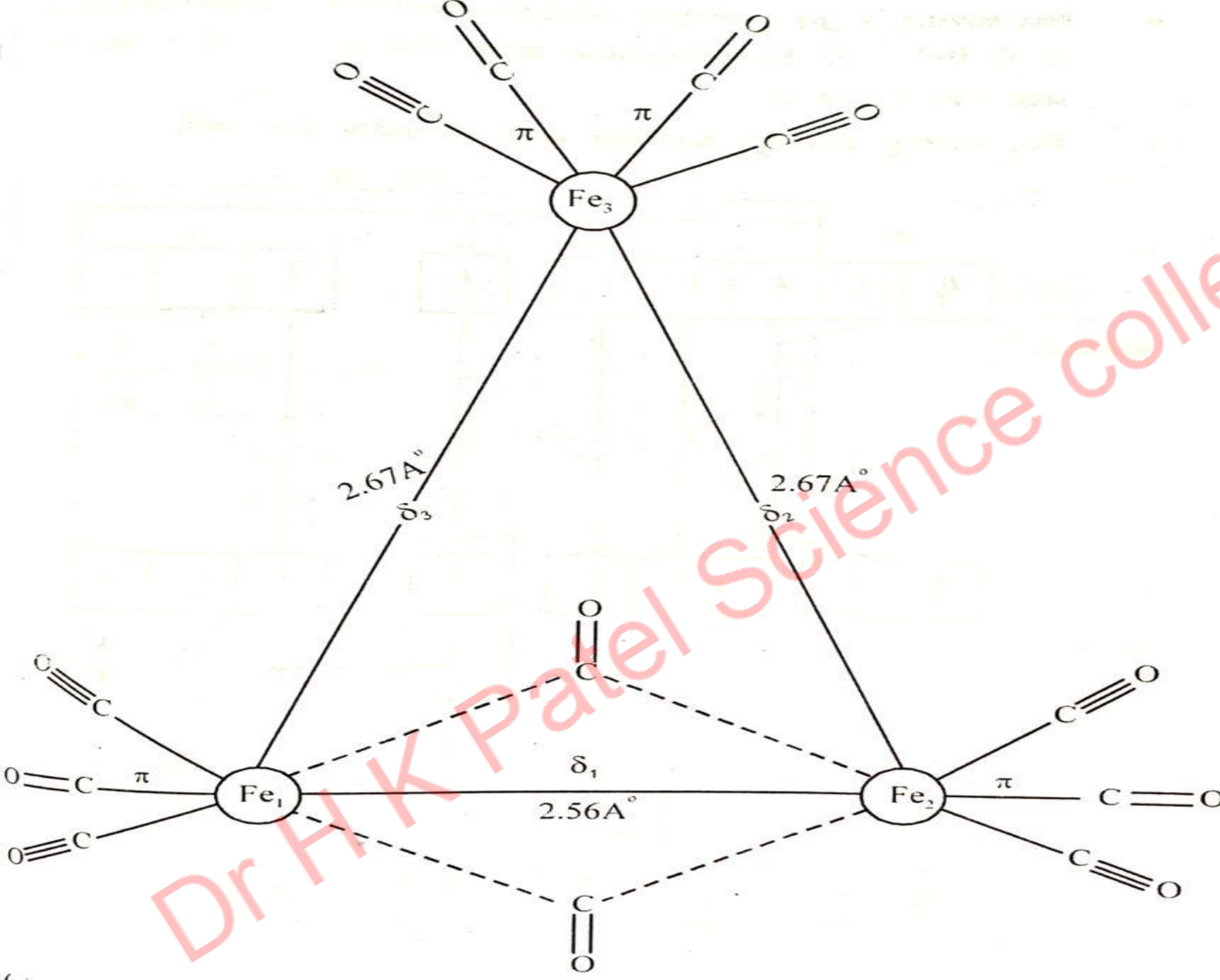
- Fe₂(CO)₉ ના ટોલ્વીનમાં બનાવેલા દ્રાવણને 70°સે તાપમાને ગરમ કરી ઠંડુ પડતા લીલા કલરના સ્ફટિકો મળે છે જે Fe₃(CO)₁₂ (આયર્ન ટ્રીકોબાલ્ટ કોબાલ્ટ) ના હોય છે.



- આયર્ન કોબાલ્ટ હાઈડ્રાઈડનું H₂O₂ કે MnO₂ વડે ઓક્સીડેશન કરવાથી પણ Fe₃(CO)₁₂ (આયર્ન ટ્રીકોબાલ્ટ કોબાલ્ટ) મેળવી શકાય છે.



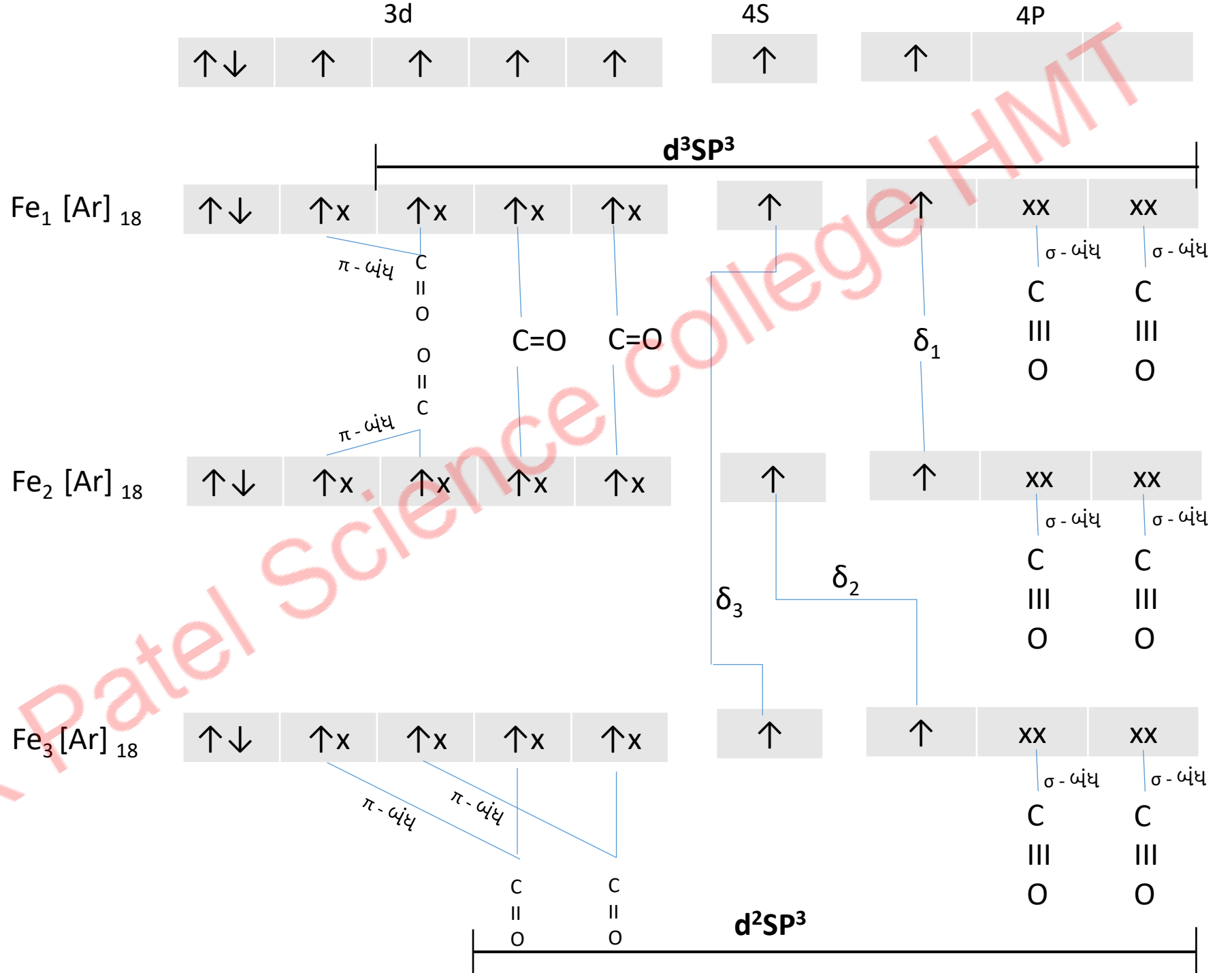
- ક્ષ-કિરણ તથા જુદા-જુદા વર્ણપટ દ્વારા સાબિત થયું છે કે આયર્ન ટ્રીકોબાલ્ટ કોબાલ્ટનું અણુસૂત્ર Fe₃(CO)₁₂ છે. તથા આ સંકીર્ણનો અણુભાર પણ આજ અણુસૂત્ર સૂચવે છે.
- આ સંકીર્ણમાં અયુગ્મિત ઈલે. ન હોવાથી પ્રતિયુંબકીય ગુણ ધરાવે છે.
- Fe₃(CO)₁₂ નું બંધારણ નક્કી કરવા સૌ પ્રથમ HFe₃(CO)₁₁ નું બંધારણ નક્કી કરવામાં આવ્યું અને તેના પરથી Fe₃(CO)₁₂ નું બંધારણ નક્કી કરવામાં આવ્યું. આ બંધારણ ક્ષ-કિરણ વર્ણપટ, મોસબાર વર્ણપટ અને ઘન-સ્વરૂપમાના પાર-રક્ત વર્ણપટના પુરાવાને આધારીત છે.
- Fe₃(CO)₁₂ માં આવેલા છેડા પરના C – O બંધની આવૃત્તિ 1900 – 2150 cm⁻¹ વચ્ચે જોવા મળે છે.



- ❖ Fe_1 તથા Fe_2 સાત (7) સંયોજકતા ધરાવે છે જ્યારે Fe_3 એ છ (6) સંયોજકતા ધરાવે છે.
- ❖ Fe_1 અને Fe_2 વચ્ચે બે (2) પૂલ-કર્બોનીલ આવેલા છે.
- ❖ Fe_1 અને Fe_2 માં છેડાના ત્રણ (3) Co પૈકી બે Co સમૂહો σ -બંધ દ્વારા તથા એક Co સમૂહમાં back-donation દ્વારા π -બંધથી જોડાયેલ હોય છે.
- ❖ Fe_3 માં છેડાના ચાર (4) Co પૈકી બે Co સમૂહો σ -બંધ દ્વારા તથા બે Co સમૂહમાં back-donation દ્વારા π -બંધથી જોડાયેલ હોય છે.
- ❖ $\text{Fe}_1 - \text{Fe}_2 - \text{Fe}_3$ ત્રણ પરમાણુ વચ્ચે અનુક્રમે δ_1 , δ_2 અને δ_3 ધાત્વિક બંધો આવેલા છે.

Fe* (Z=26) [Ar]₁₈

Fe₃(CO)₁₂



Fe₁ અને Fe₂ (7 સંયોજકતા) માટે EAN

- Fe₁ ના ઈલે. = 26
 - છેડા પરના 3 Co સમૂહના ઈલે. = 3X2 = 06
 - પુલ રૂપી 2 Co સમૂહના ઈલે. = (2X2)/2 = 02
 - Fe₂ દ્વારા મળતા ઈલે.(ધાત્વિક બંધ) = 01
 - Fe₃ દ્વારા મળતા ઈલે.(ધાત્વિક બંધ) = 01
-
- કુલ = 36(Kr)

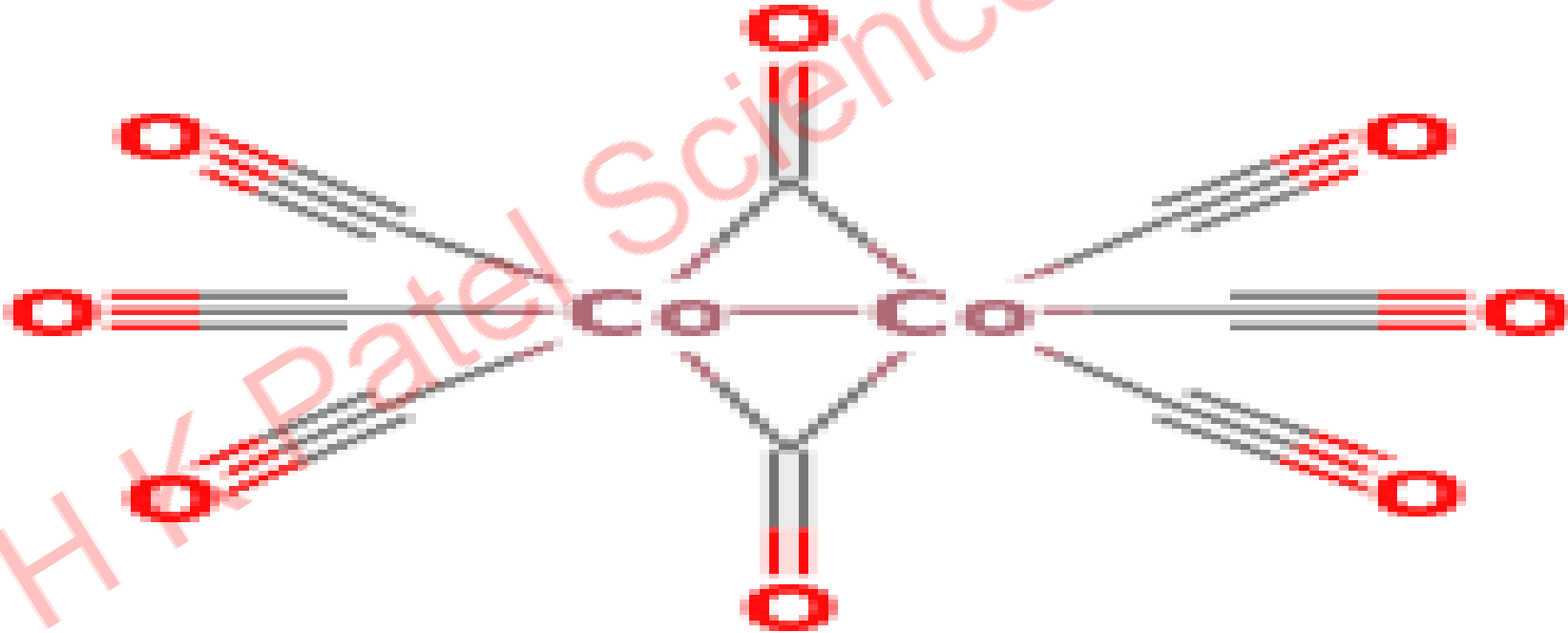
Fe₃ (6 સંયોજકતા) માટે EAN

- Fe₃ ના ઈલે. = 26
 - છેડા પરના 4 Co સમૂહના ઈલે. = 4X2 = 08
 - Fe₁ દ્વારા મળતા ઈલે.(ધાત્વિક બંધ) = 01
 - Fe₂ દ્વારા મળતા ઈલે.(ધાત્વિક બંધ) = 01
-
- કુલ = 36(Kr)

Co₂(CO)₈ (ઓક્ટા કબોનીલ ડાય કોબાલ્ટ) નું બંધારણ

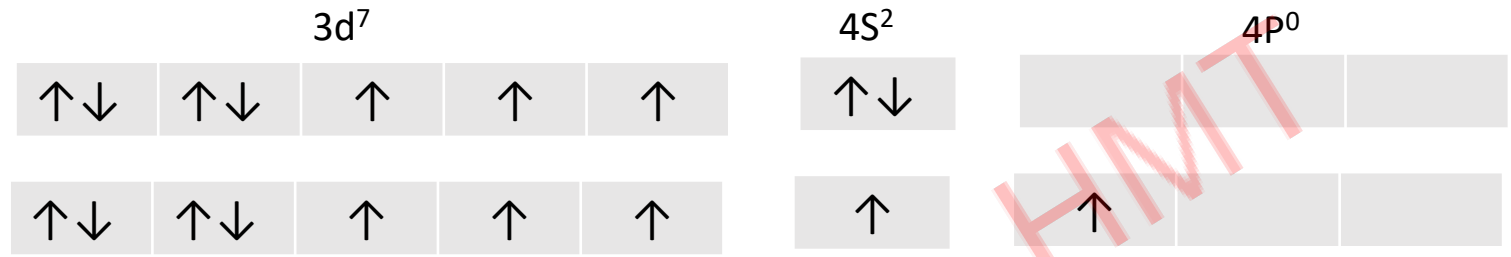
બનાવટ:-

- બાષ્પઘનતા અને બેન્ઝીનમાં બનાવેલા દ્રાવણના ઠારબિંદુ પરથી કોબાલ્ટ કબોનીલનું અણુસૂત્ર Co₂(CO)₈ સાબિત થયું છે.
- કોબાલ્ટ કબોનીલ પાણીમાં અદ્રાવ્ય હોય છે પણ કાર્બનિક દ્રાવકો જેવાકે ઇથર, આલ્કોહોલ વગેરેમાં દ્રાવ્ય છે.
- Co₂(CO)₈ ને સામાન્ય તાપમાને (51°C) રાખી મુક્તા ધીરે-ધીરે તેનું વિઘટન થાય છે અને Co₄(CO)₁₂ ના કળા સ્ફટિક મળે છે.
- Co₂(CO)₈ માં બે પુલ રૂપી Co સમૂહની હાજરી હોય છે, પ્રત્યેક ધાતુ પરમાણુ સાથે ત્રણ ટર્મિનલ Co સમૂહની હાજરી હોય છે તથા બે ધાતુ પરમાણુ વચ્ચે ધાત્વિક બંધ હોય છે.

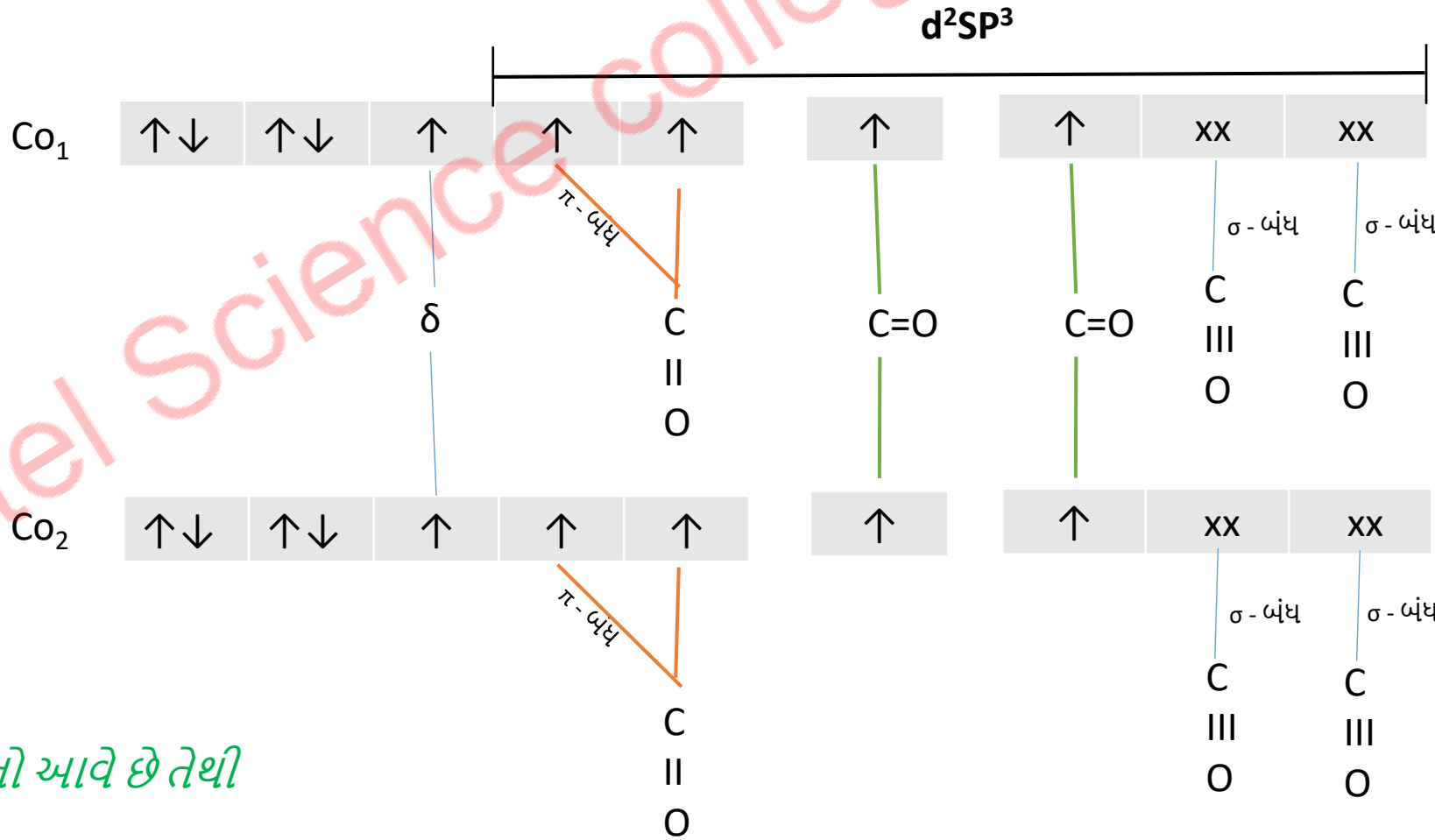


Co (Z=27) [Ar]₁₈

Co* (Z=27) [Ar]₁₈



Co₂(CO)₈



Co₂(CO)₈ ના EAN ની ગણતરી

એક Co ઈલે. = 1 x 27 = 27

છેડા 3 Co ના ઈલે. = 3 x 2 = 06

બે પુલ Co ના ઈલે. = (2x2)/2 = 02

1-δ બંધ = 1x1 = 01
 36 (Kr)

Co₂(CO)₈ નો EAN નિષ્ક્રિય વાયુની રચનાને મળતો આવે છે તેથી તે સ્થાઈ સંકીર્ણ છે.

ઘાતુ-કર્બોનીલ સંયોજનોમાં 18 – ઇલેક્ટ્રોનનો નિયમ

- ઘાતુ-કર્બોનીલના નિર્માણમાં ઘાતુ પરમાણુ એટલાજ કર્બોનીલ સમૂહો સાથે જોડાશે કે જેથી તેની સંયોજકતા કોષમાં કુલ ઇલે. 18 થાય.
- બેક્ટી સંખ્યામાં પરમાણુ ક્રમાંક ધરાવતા સંક્રાંતિ તત્વો દ્વારા બનતા એક-કેન્દ્રીય ઘાતુ-કર્બોનીલમાં આ નિયમ ખુબ સરસ રીતે સમજાય છે.
- આ નિયમની ખાસિયત એ છે કે આવર્તકોષ્ટકની બધી હાર માટે તે સમાન છે.
- $Ni(Co)_4$, $Fe(Co)_5$ તથા $Cr(Co)_6$ માં આ નિયમ સચવાય છે.

ઘાતુ-કર્બોનીલ	ઇલે. રચના	સંયોજકતા કોષની ઇલે. સંખ્યા	લિગાન્ડ દ્વારા મળતા ઇલે.	ઘાતુ-કર્બોનીલની સંયોજકતા કોષમાં કુલ ઇલે.
$Cr(Co)_6$	$24Cr-[Ar]_{18}3d^44S^24P^0$	06	$6 \times 2 = 12$	$06+12=18$
$Fe(Co)_5$	$26Fe-[Ar]_{18}3d^64S^24P^0$	08	$5 \times 2 = 10$	$08+10=18$
$Ni(Co)_4$	$28Ni-[Ar]_{18}3d^84S^24P^0$	10	$4 \times 2 = 08$	$10+08=18$

- આ નિયમમાં કેટલાક અપવાદ પણ છે.
- $V(Co)_6$, $Mn(Co)_5$ તથા $Co(Co)_4$ માં 17 સંયોજકતા ઇલે. છે.

धातુ-કર્બોનીલ	ઇલે. રચના	સંયોજકતા કોષની ઇલે.સંખ્યા	લિગાન્ડ દ્વારા મળતા ઇલે.	ધાતુ-કર્બોનીલની સંયોજકતા કોષમાં કુલ ઇલે.
$V(CO)_6$	$23V-[Ar]_{18}3d^34S^24P^0$	05	$6 \times 2 = 12$	$05+12=17$
$Mn(CO)_5$	$25Mn-[Ar]_{18}3d^54S^24P^0$	07	$5 \times 2 = 10$	$07+10=17$
$Co(CO)_4$	$27Co-[Ar]_{18}3d^74S^24P^0$	09	$4 \times 2 = 08$	$09+08=17$

➤ એકી સંખ્યામાં પરમાણુ ક્રમાંક ધરાવતા V, Mn અને Co આ 18 – ઇલે. ના નિયમનું પાલન કરતા નથી પણ આ નિયમને અનુસરવા તેઓ દ્વિ-ઘટકીકરણ (Dimerisation) અનુભવે છે.

➤ **દા. Co₂(CO)₈**

• $27Co-[Ar]_{18}3d^74S^24P^0$ ની સંયોજકતા કોષમાં ઇલે. સંખ્યા = 09

બે Co પરમાણુ માટે ઇલે. સંખ્યા $2 \times 9 = 18$

8 Co લિગાન્ડ ની ઇલે. સંખ્યા $8 \times 2 = 16$

Co – Co ધાત્વિક બંધ માટે $2 \times 1 = 02$

બે Co માટે સંયોજકતા કોષમાં ઇલે.સંખ્યા=36

• માટે એક Co પરમાણુ માટે ઇલે. સંખ્યા = $36/2 = 18$

➤ **Exd. $Mn_2(Co)_{10}$**

- $25Mn-[Ar]_{18}3d^54s^24p^0$ ની સંયોજકતા કોષમાં છેલે. સંખ્યા = 07
બે Mn પરમાણુ માટે છેલે. સંખ્યા $2 \times 7 = 14$
10 Co લિગાન્ડ ની છેલે. સંખ્યા $10 \times 2 = 20$
Mn – Mn ધાત્વિક બંધ માટે $2 \times 1 = 02$

- બે Mn માટે સંયોજકતા કોષમાં છેલે. સંખ્યા = 36
- માટે એક Mn પરમાણુ માટે છેલે. સંખ્યા = $36/2 = 18$

➤ **Exd. $Fe_2(Co)_9$**

- $26Fe-[Ar]_{18}3d^64s^24p^0$ ની સંયોજકતા કોષમાં છેલે. સંખ્યા = 08
બે Fe પરમાણુ માટે છેલે. સંખ્યા $2 \times 8 = 16$
9 Co લિગાન્ડ ની છેલે. સંખ્યા $9 \times 2 = 18$
Fe – Fe ધાત્વિક બંધ માટે $2 \times 1 = 02$

- બે Mn માટે સંયોજકતા કોષમાં છેલે. સંખ્યા = 36
- માટે એક Mn પરમાણુ માટે છેલે. સંખ્યા = $36/2 = 18$

➤ **દા. Fe₃(Co)₁₂**

- 26Fe-[Ar]₁₈3d⁶4s²4p⁰ ની સંયોજકતા કોષમાં છેલે. સંખ્યા = 08

3 Fe પરમાણુ માટે છેલે. સંખ્યા 3X8 = 24

12 Co લિગાન્ડ ની છેલે. સંખ્યા 12X2 = 24

3(Fe – Fe) ધાત્વિક બંધ માટે 3X2 = 06

3 Fe માટે સંયોજકતા કોષમાં છેલે.સંખ્યા =54

- માટે એક Fe પરમાણુ માટે છેલે. સંખ્યા =54/3 =18

➤ **દા. Co₄(Co)₁₂**

- 27Co-[Ar]₁₈3d⁷4s²4p⁰ ની સંયોજકતા કોષમાં છેલે. સંખ્યા = 09

4 Fe પરમાણુ માટે છેલે. સંખ્યા 4X9 = 36

12 Co લિગાન્ડ ની છેલે. સંખ્યા 12X2 = 24

6(Co – Co) ધાત્વિક બંધ માટે 6X2 = 12

બે Mn માટે સંયોજકતા કોષમાં છેલે.સંખ્યા =72

- માટે એક Mn પરમાણુ માટે છેલે. સંખ્યા =72/4 =18

➤ આમ 18 – છેલે.નો નિયમ એ ટર્મિનલ તથા પુલ કાર્બોનીલ સમૂહો ધરાવતા ધાતુ-કાર્બોનીલના બંધારણ નક્કી કરવામાં ઉપયોગી છે.

ધાતુ નાઇટ્રોસીલ સંયોજનો (Metal Nitrosyl Compounds)

- જ્યારે સંક્રાંતિ ધાતુ પરમાણુ યોગ્ય પરીસ્થિતિમાં NO સાથે સંયોજાઈ જે સંયોજન બનાવે છે તેને ધાતુ – નાઇટ્રોસીલ સંયોજનો કહે છે. દા.ત – Fe(NO)₄

અથવા

- ધાતુ – કાર્બોનીલ સંયોજનો નાઇટ્રીક ઓક્સાઇડ (NO) સાથે પ્રક્રિયા કરી નજીકના નિષ્ક્રિય વાયુ જેવું સ્થાય ઇલેક્ટ્રોન વ્યવસ્થાવાળું જે સંયોજન બનાવે છે તેને ધાતુ – નાઇટ્રોસીલ સંયોજનો કહે છે.



- ધાતુ - કાર્બોનીલ સંયોજનોની જેમ ધાતુ – નાઇટ્રોસીલ સંયોજનોનું રસાયણ વધુ વિકસિત નથી.
- NO અને CO ની ઇલે.રચના M.O Theory પ્રમાણે જોતા માલુમ પડશે કે NO માં એક ઇલે. વધુ છે, જે π^* કક્ષક માં છે, આથી NO સહેલાઈથી ઇલે. ગુમાવી NO⁺ બનાવી શકે છે. જે વધુ સ્થાય છે.

CO ની ઇલે.રચના $(\sigma 1s)^2 < (\sigma^* 1s)^2 < (\sigma 2s)^2 < (\sigma^* 2s)^2 < (\sigma 2p_z)^2 < (\pi 2p_x)^2 = (\pi 2p_y)^2 < \pi^* 2p_x = \pi^* 2p_y < \sigma^* 2p_z$

NO ની ઇલે.રચના $(\sigma 1s)^2 < (\sigma^* 1s)^2 < (\sigma 2s)^2 < (\sigma^* 2s)^2 < (\sigma 2p_z)^2 < (\pi 2p_x)^2 = (\pi 2p_y)^2 < \pi^* 2p_x^1 = \pi^* 2p_y < \sigma^* 2p_z$

- આમ NO માંથી NO⁺ બનતા N – O બંધની ધ્રુવીયતા વધતા બંધ પ્રબળ બને છે, જે તેની સ્ટ્રેચિંગ આવૃત્તિ પરથી પુરવાર થયેલ છે.
 - NO માં N – O બંધની સ્ટ્રેચિંગ આવૃત્તિ 1878 cm⁻¹ છે
 - NO⁺ માં N – O બંધની સ્ટ્રેચિંગ આવૃત્તિ 2200 – 2300 cm⁻¹ છે
- ઉપરોક્ત હકીકત જાણવા [CO(CO)₃NO] સંકીર્ણની બનાવટ નીચે મુજબ સમજાવી શકાય છે
 - અહીં સૌ પ્રથમ NO લિગાન્ડની π* કક્ષક માં રહેલ ઈલે. એ ધાતુ CO સ્વીકારે છે જેથી ધાતુ Co માં એક ઈલે.નો વધારો થાય છે, અને સંકીર્ણ [CO(CO)₃NO] ના EAN માં એકનો વધારો થાય છે.
 - [CO(CO)₃NO] માં Co ના 27 ઈલે.+3 CO ના 6 ઈલે.+1 NO ના 2 ઈલે. = 27+6+2=35 EAN
 - [CO(CO)₃NO] માં CO⁻ ના 28 ઈલે.+3 CO ના 6 ઈલે.+1 NO⁺ ના 2 ઈલે. = 28+6+2=36 EAN (NO લિગાન્ડની π* કક્ષક માં રહેલ ઈલે. એ ધાતુ CO સ્વીકારે ત્યારે)
- બીજા ઉદાહરણ [Fe(CO)₂(NO)₂] માં પણ તેના EAN માં વધારો જોવા મળે છે.
 - [Fe(CO)₂(NO)₂] માં Fe ના 26 ઈલે.+2 CO ના 4 ઈલે. + 2 NO ના 4 ઈલે. = 26 + 4 + 4 = 34 EAN
 - [Fe(CO)₂(NO)₂] માં Fe⁻² ના 28 ઈલે.+2 CO ના 4 ઈલે. + 2 NO⁺² ના 4 ઈલે. = 28 + 4 + 4 = 36 EAN (2NO લિગાન્ડની π* કક્ષક માં રહેલ 2 ઈલે. એ ધાતુ Fe સ્વીકારે ત્યારે)

ધાતુ નાઈટ્રોસીલ સંયોજનો અને તેના પ્રકાર

- NO અણુમાં એક ઈલે. π^* કક્ષક છે, આથી આ વધારાના ઈલે.ને કારણે તે ઘણા સંકીર્ણ બનાવે છે.
- NO અણુ જુદા જુદા પ્રકારના સહસંયોજક ભૌમિતિક સમઘટકો દર્શાવે છે,
 1. રેખીય સમઘટક
 2. બેન્ટ અથવા વળેલો સમઘટક
 3. ટ્રીપુલરૂપી અને ત્રિ-પુલરૂપી સમઘટક

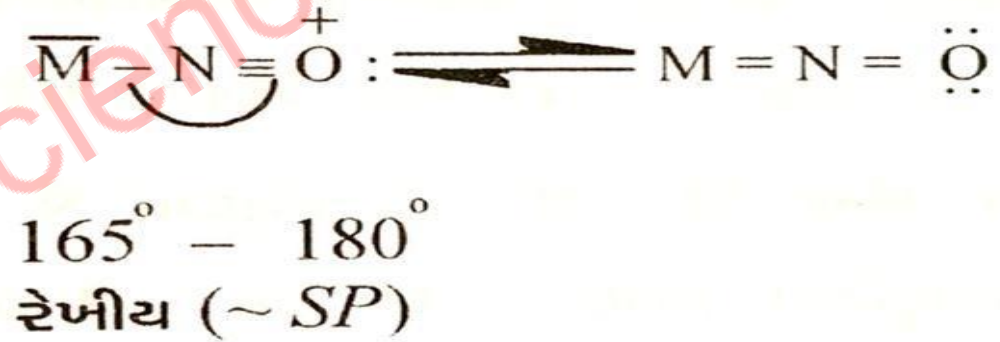
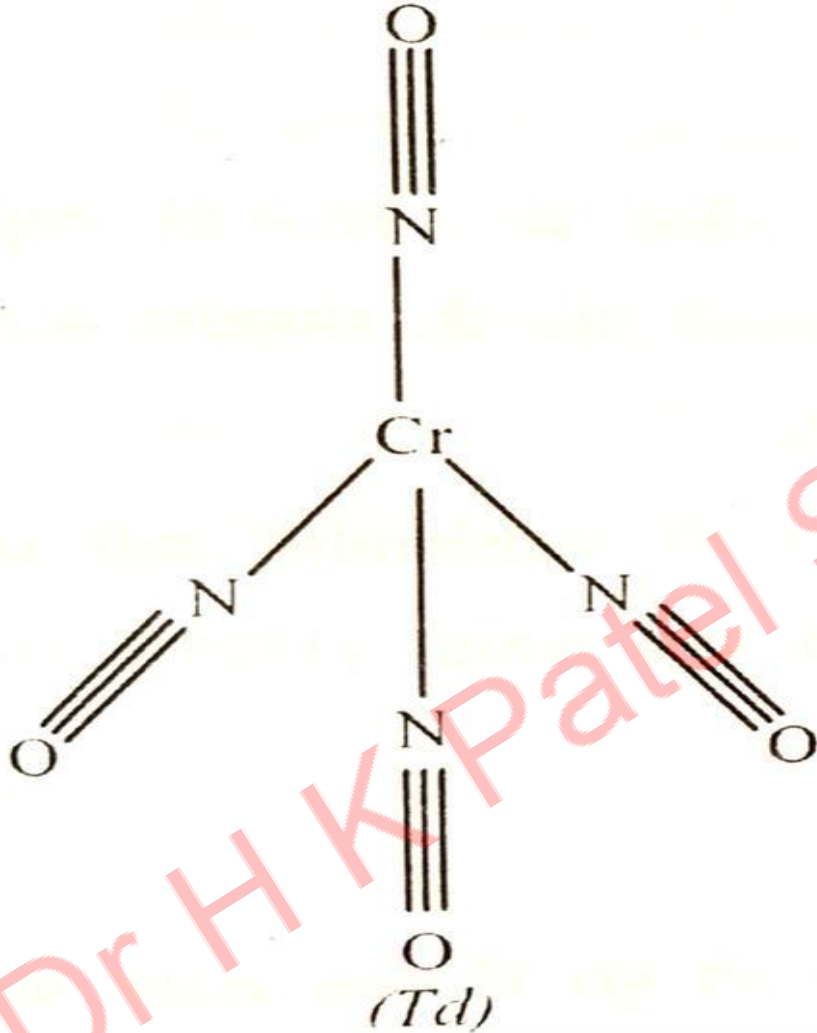
રેખીય M – N – O સમઘટક

- NO અણુના N પાસે ત્રણ ઈલે. હોય છે, જ્યારે CO અણુના C પાસે બે ઈલે. હોય છે, આમ NO પાસે એક ઈલે. વધુ હોય છે.
- આથી NO ત્રણ ઈલે. દાતા અને CO બે ઈલે. દાતા તરીકે વર્તે છે.
- જ્યારે સંકીર્ણ બને ત્યારે 3CO સમૂહો ($3 \times 2 = 6$) 6 ઈલે.નું અને 2NO સમૂહો ($2 \times 3 = 6$) ઈલે.નું દાન કરે છે.

દા.ત –

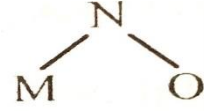


- ઉપરોક્ત સંયોજનોમાં $M-N=O$ ની સ્ટ્રેચિંગ આવૃત્તિ $1650 - 1900 \text{ cm}^{-1}$ પ્રાપ્ત થાય છે.
- અહીં $M-N-O$ રેખીય હોય છે, તે રેખીય નહીં પણ થોડા પ્રમાણમાં વળેલ હોય છે. તેમની વચ્ચેનો ખૂણો $165^\circ - 180^\circ$ વચ્ચેનો હોય છે જે જુદા-જુદા સંકીર્ણમાં જોવા મળે છે.

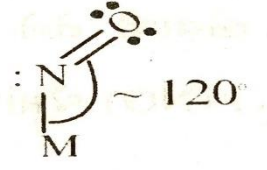


બેન્ટ અથવા વળેલો M-N-O સમઘટક

આ પ્રકારના નાઈટ્રોસીલ સંયોજનોમાં

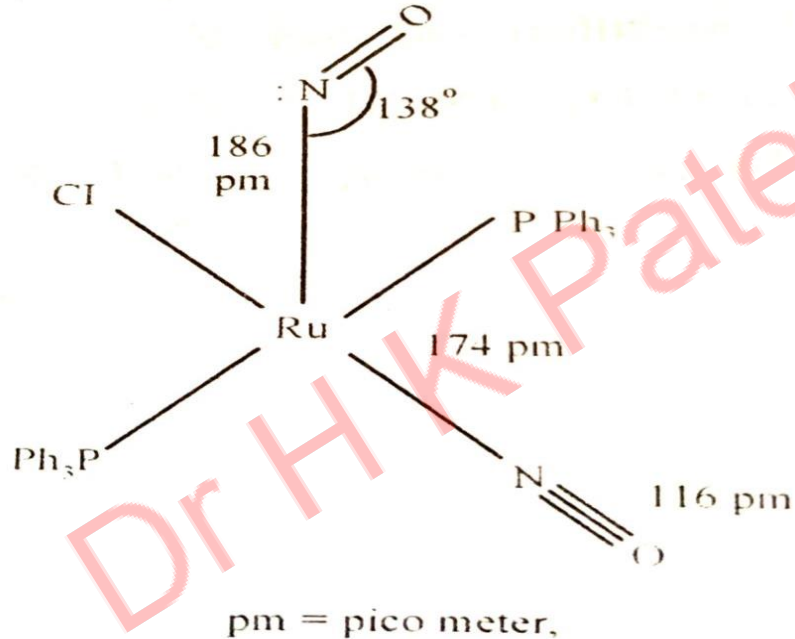


અને તેમની વચ્ચેનો ખૂણો 120° હોય છે.



બેન્ટ ($\sim SP^2$)

- આ પ્રકારના ધાતુ-નાઈટ્રોસીલ સંયોજનોમાં ખૂણાના કારણે ધાતુ કેન્દ્ર માંથી ઈલે.યુગ્મ નાઈટ્રોજન પરમાણુમાં જાય છે. આમ આ ઈલે.ની નવી સંયોજકતા સ્થિતિનો ઉદભવ થાય છે, આ કારણસર આવા સંકીર્ણની ઉદ્દીપકીય સક્રિયતા ખુબ વધી જાય છે.
- $[RuCl(NO)_2(PPh_3)_2]^+$ સંકીર્ણમાં રેખીય અને વળેલા એમ બન્ને પ્રકારના M-N-O સમૂહો આવેલા હોય છે.



- $[RuCl(NO)_2(PPh_3)_2]^+$ ના ઉદાહરણમાં જોઈ શકાય છે કે વળેલા Ru-N-O માં Ru-N તથા N-O ની બંધ લંબાઈ એ રેખીય Ru-N-O ની સરખામણીમાં વધુ હોય છે, બંધ લંબાઈના આ વધારાના કારણે વળેલા Ru-N-O માં Ru-N તથા N-O બંધ નબળા પડે છે.
- બંધ લંબાઈમાં થતો વધારો તેની IR ખેચાણ આવૃત્તિ પરથી પણ સાબિત થાય છે. (IR ખેચાણ આવૃત્તિ $1650 - 1900 \text{ cm}^{-1}$ ને બદલે $1525 - 1690 \text{ cm}^{-1}$ હોય છે.)

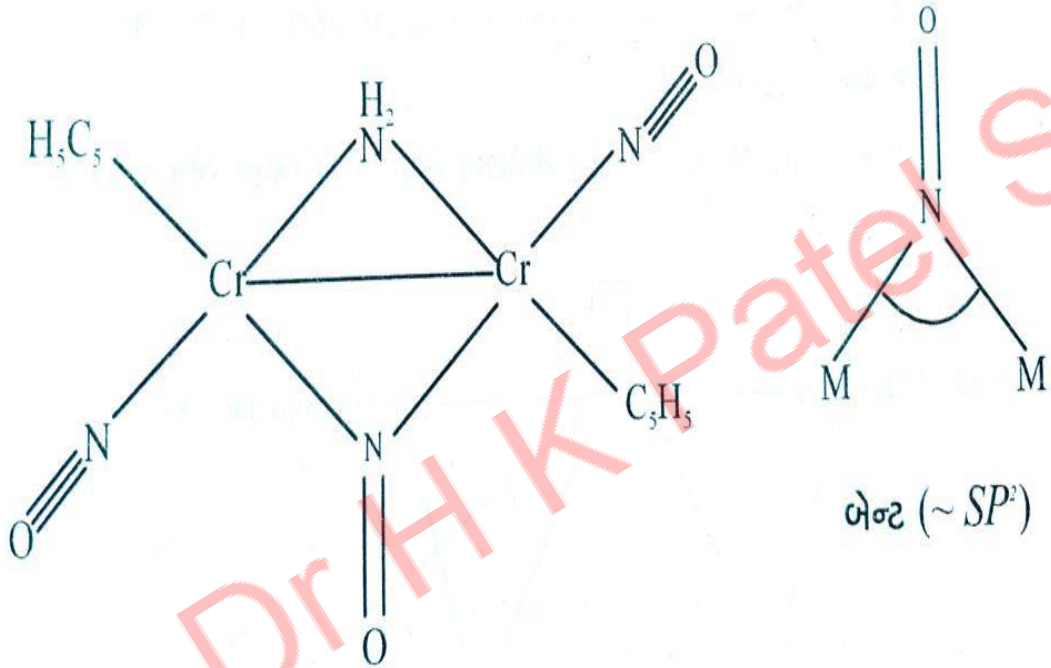
દ્વિપુલરૂપી અને ત્રિ-પુલરૂપી NO સમઘટક

- CO સમૂહની જેમ NO સમૂહ પણ પુલ (બ્રીજ) લિગાન્ડ તરીકે જોડાઈ શકે છે, પરિણામે બે ધાતુ સાથે જોડાયતો દ્વિપુલ અથવા ત્રણ ધાતુ સાથે જોડાયતો ત્રિ-પુલ બનાવી શકે છે.

દ્વિપુલરૂપી NO સમઘટક

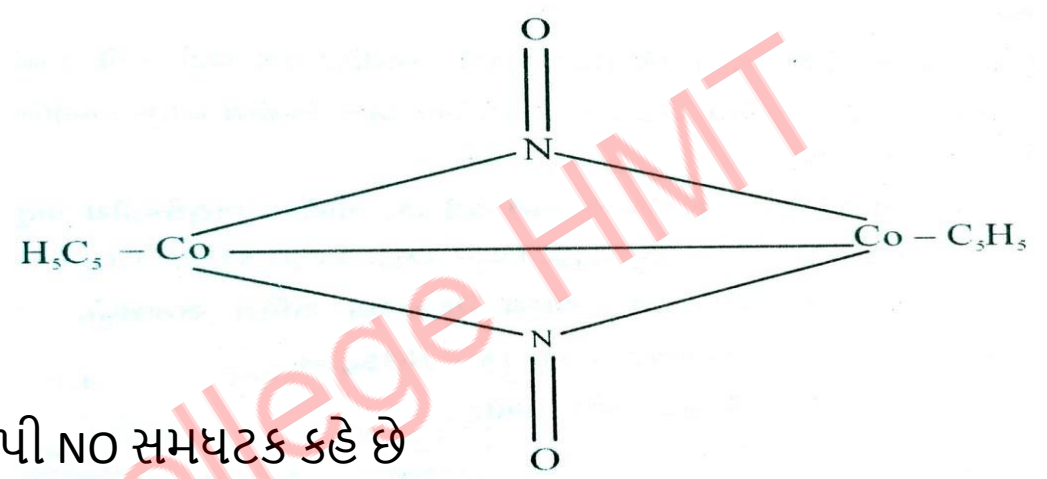
- આવા સમઘટકોમાં NO લિગાન્ડ બે ધાતુ વચ્ચે પુલરૂપે હોવાથી તથા તેમાં બે પુલ બનેલ હોવાથી તેને દ્વિ-પુલરૂપી NO સંયોજનો કહેવામાં આવે છે.

દા.ત.- $[\text{Cr}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{NO})_2(\text{NH}_2)\text{NO}]$ માં બે NO સમૂહો છેડા પરના છે, તથા એક NO સમૂહ પુલ સ્વરૂપે છે.



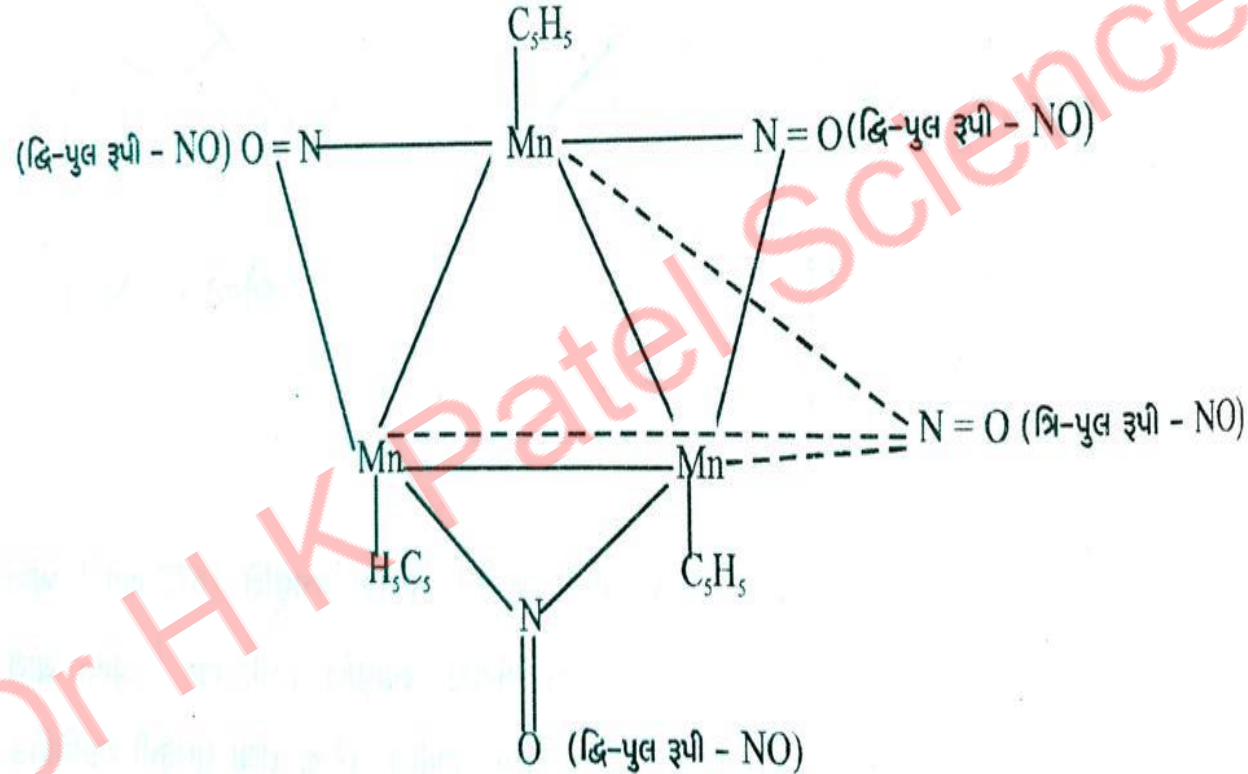
- બે રેખીય N – O માટે IR ખેંચાણ આવૃત્તિ 1672 cm^{-1} હોય છે, જ્યારે પુલરૂપી N – O માટે IR ખેંચાણ આવૃત્તિ 1505 cm^{-1} હોય છે.
- રેખીય, વળેલા અને પુલરૂપી સમઘટકોમાં NO સમૂહ ત્રણ ઈલે. દાતા તરીકે હોય છે.
- બે Cr પરમાણુ વચ્ચે δ – બંધ હોય છે, અને એક Cr પરમાણુ પાસે 18 ઈલે.ની રચના પૂર્ણ થાય છે.

➤ અન્ય ઉદાહરણ $[\text{Co}(\text{NO})(\text{C}_5\text{H}_5)]_2$ છે જેમાં બન્ને NO પુલ સ્વરૂપે આવેલા છે.



ત્રિ-પુલરૂપી NO સમઘટક

➤ આ સંયોજનોમાં NO ત્રણ ધાતુઓ સાથે પુલરૂપે જોડાયેલ હોવાથી તેને ત્રિ-પુલરૂપી NO સમઘટક કહે છે.
દા.ત. – $[\text{Mn}_3(\text{NO})_4(\text{C}_5\text{H}_5)_3]$ માં દ્વિ-પુલ અને ત્રિ-પુલ એમ બન્ને પ્રકારના NO સમૂહ આવેલા હોય છે.



- આ સંકીર્ણના IR માં બે બેન્ડ પ્રાપ્ત થાય છે.
- દ્વિ-પુલ NO માટે IR બેન્ડ $1543 - 1481 \text{ cm}^{-1}$ છે.
- ત્રિ-પુલ NO માટે IR બેન્ડ 1320 cm^{-1} છે.