



**PERIYAR ARTS COLLEGE, CUDDALORE.**  
**Re-Accredited with “B” Grade by NAAC**

by

**Dr. S. KALAIMANI**

*Asso. Prof. of Chem.,  
Periyar Govt. Arts College,  
Cuddalore-1*

# Theories of Coordination chemistry

---

அணைவுச் சேர்ம வேதியலின்  
கோட்பாடுகள்

## UNIT-III

### வெர்னரின் அணைவுக் கோட்பாடு : (Werner's Coordination Theory)

❖ ஆல்பர்ட் வெர்னர் (Alfred Werner) அணைவுச் சேர்ம வேதியியலின் தந்தை என அழைக்கப்பட்டார். அவர் முதன் முதலாக 1893-ல் அணைவுச் சேர்மங்களின்  $[Co^{III}-$  அம்மைன் அணைவுகள்] பண்புகள் பற்றியும் அமைப்பு பற்றியும் விளக்க வல்ல கோட்பாடுகளை இயம்பினார். இதற்காக அவர் 1913-ல் நோபல் பரிசை வென்றார்.

வெர்னருடைய கோட்பாடுகள் :

(i) ஒவ்வொரு அணைவுச்சேர்மத்திலும், மைய உலோக அணு (அல்லது) அயனியைச் சுற்றி பிற அணுக்கள் (அல்லது) தொகுதிகள் (ஈனிகள்) சூழ்ந்துள்ளன. இவ்வாறு சூழ்ந்துள்ள தொகுதிகள், நடுநிலை மூலக்கூறுகளாகவோ அல்லது எதிர்மின்சமையுடைய அயனிகளாகவோ அல்லது சிலசமயம், அரிதாக நேர்மின் சமையுடைய அயனிகளாகவோ இருக்கலாம்.

(ii) ஒவ்வொரு அணைவுச்சேர்மத்திலுள்ள, மைய உலோக அணுவும் இருவகையான இணைதிறன்களை கொண்டுள்ளன. அவை

(a) முதன்மை இணைதிறன் (அல்லது) அயனியாகும் இணைதிறன்

(b) இரண்டாம் நிலை இணைதிறன் (அல்லது) அயனியாகா இணைதிறன்

(iii) முதன்மை இணைதிறன் என்பது மைய உலோக அணுவின் ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலையைத் குறிக்கின்றது. முதன்மை இணைதிறனை எதிர்மின்சமையுடைய அயனிகள் மட்டுமே ஈடுசெய்யும். முதன்மை இணைதிறனுக்கு திசைப்பண்பு கிடையாது. எனவே, முதன்மை இணைதிறன், அணைவுச் சேர்மத்தின் வடிவமைப்பை நிர்ணயிக்க இயலாது.

(iv) இரண்டாம் நிலை இணைதிறன் என்பது மைய உலோக அணுவின் அணைவு எண்ணைக் குறிக்கின்றது. இரண்டாம் நிலை இணைதிறனை, நடுநிலை மூலக்கூறுகள், எதிர்மின்சமையுடைய அயனிகள், சில சமயம் அரிதாக நேர்மின்சமையுடைய அயனிகள் (ஈனிகள்) ஈடுசெய்கின்றன. இரண்டாம் நிலை இணைதிறனுக்கு திசைப் பண்பு உண்டு. இரண்டாம் நிலை இணைதிறன், மைய உலோக அணுவைச்சுற்றி, ஒரு குறிப்பிட்ட திசையில் தான் நீட்டிக் கொண்டிருக்கும். உதாரணமாக, அணைவு எண்-4 என்றால், நாண்முகி (அல்லது) சதுரதள வடிவமைப்பை பெறுகிறது. அணைவு எண்-6 எனில், எண்முகி வடிவமைப்பைப் பெறுகிறது. எனவே, இரண்டாம் நிலை இணைதிறன், அணைவுச் சேர்மத்தின் வடிவமைப்பை நிர்ணயிப்பதில், பெரும் பங்கு வகிக்கிறது.

(v) எல்லா உலோகங்களுக்கும் தங்களது இருவகையான இணைதிறன்களையும் ஈடு செய்யவே முயலுகின்றன. இதனால், அணைவுக் கோளத்திற்கு உள்ளே உள்ள எதிர்மின்சமையுடைய அயனி, மைய உலோக அணுவின் முதன்மை இணைதிறனையும், இரண்டாம் நிலை இணை திறனையும் ஒரே சமயத்தில் ஈடுசெய்கின்றது.

(எ.கா.)  $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$  - என்ற அணைவுச் சேர்மத்தில், அணைவுக் கோளத்திற்கு உள்ளே உள்ள  $\text{Cl}^-$  அயனி, கோபால்டின் முதன்மை இணைதிறனையும் (+3), இரண்டாம் நிலை இணை திறனையும் (6) ஈடுசெய்கின்றது.

(vi) இரண்டாம் நிலை இணைதிறனுக்கு திசைபண்பு இருப்பதால், ஒரே மாதிரியான இரண்டு ஈனிகளை பெற்றுள்ள அணைவுச்சேர்மத்தில், மாற்றியம் பண்பிற்கு காரணமாகிறது.

❖ இக்கொள்கைப்படி,  $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$  என்ற அணைவுச்சேர்மத்திற்கு, வெர்னர், பின்வரும் அமைப்பை முன்மொழிந்தார்.

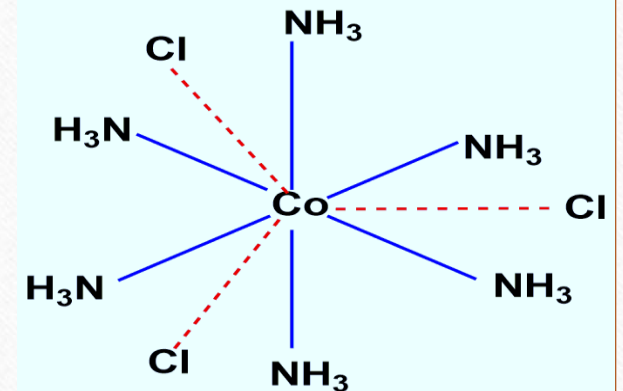
❖ இதில், முதன்மை இணைதிறனை (அயனியாகும் இணைதிறன்) புள்ளிக் கோடுகளாலும் (தளர்வாக பிணைக்கப்பட்டுள்ளதால்), இரண்டாம் நிலை இணைதிறனை (அயனியாகா இணைதிறன்) (வலுவாக பிணைக்கப்பட்டுள்ளதால்) தொடர்ச்சியான கோடுகளாலும் குறித்தார்.

❖ இந்த அணைவுச்சேர்மத்தை  $100^{\circ}\text{C}$  வரை ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்துடன் (HCl) சேர்த்து வெப்பப்படுத்தினாலும், இதிலுள்ள  $\text{NH}_3$  நீங்குவதில்லை. இதிலிருந்து, ஆறு அம்மோனியா ( $\text{NH}_3$ ) மூலக்கூறுகளும் மைய உலோக அயனியுடன் அணைவுக்கோளத்திற்குள் வலுவாக பிணைக்கப்பட்டிருக்கின்றன என்றும், அவை அயனியாவதில்லை என்றும் விளங்குகிறது.

❖ அதேபோல, கோபால்ட்டின் முதன்மை இணைதிறன், (+3)  $\text{Cl}^-$  அயனிகளால் ஈடுசெய்யப்படுகிறது. இம்மூன்று குளோரைடு ( $\text{Cl}^-$ ) அயனிகளும் கோபால்ட்டின் தளர்வாக பிணைக்கப்பட்டிருப்பதால், வெள்ளி நைட்ரேட் ( $\text{AgNO}_3$ ) கரைசலை சேர்க்கும் போது, 3 வெள்ளி குளோரைடு ( $\text{AgCl}$ ) வீழ்படிவு தோன்றுகிறது. எனவே இம்மூன்று குளோரைடு ( $\text{Cl}^-$ ) அயனிகளும் அணைவுக்கோளத்திற்கு வெளியே அயனியாகக்கூடிய நிலையில் உள்ளது.

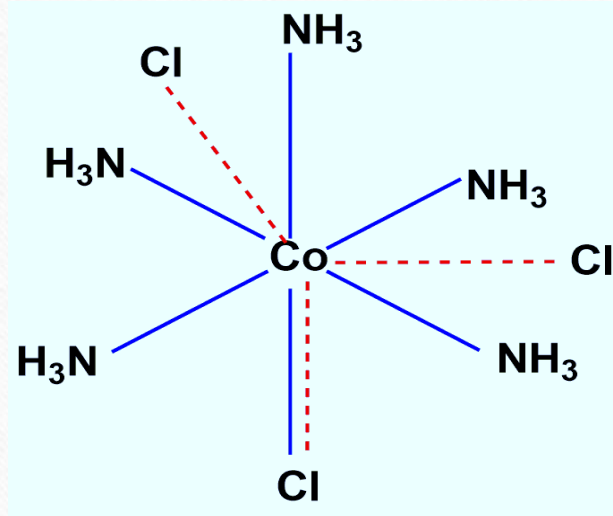
(i)  $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$  சேர்மத்தின் வெர்னரின் அமைப்பு (3  $\text{AgCl}$  வீழ்படிவு)

(or)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_3$



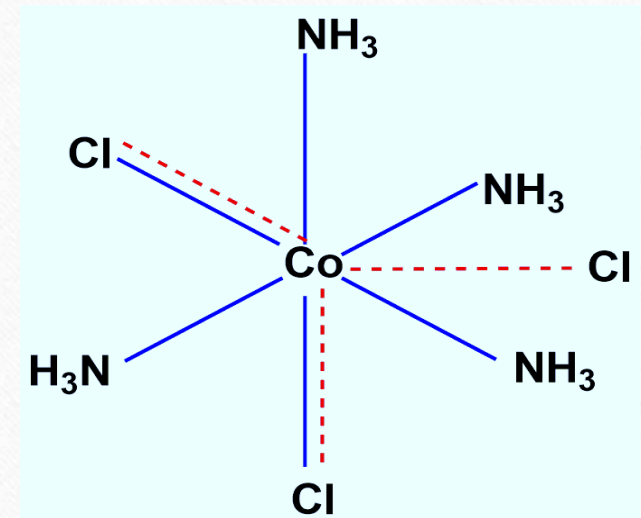
(ii)  $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$  சேர்மத்தின் வெர்னரின் அமைப்பு (2 AgCl வீழ்படிவு)

(or)  $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5] \text{Cl}_2$



(iii)  $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$  சேர்மத்தின் வெர்னரின் அமைப்பு (1 AgCl வீழ்படிவு)

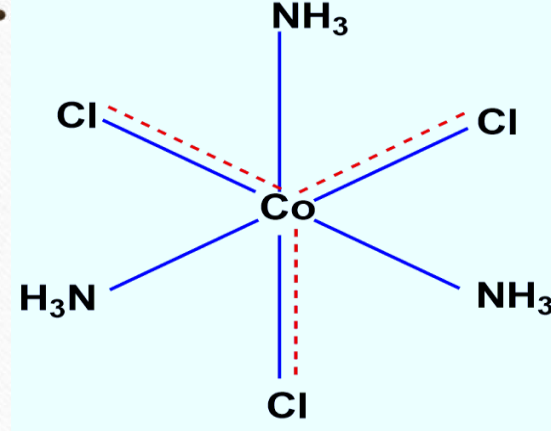
(or)  $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4] \text{Cl}$



(iv)  $\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$  சேர்மத்தின் வெர்னரின் அமைப்பு

(or)  $[\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_3]$

(இதில்  $\text{AgCl}$  வீழ்படிவு கிடைப்பதில்லை)



சித்விக்கின் நிகர அணு எண் கோட்பாடு :

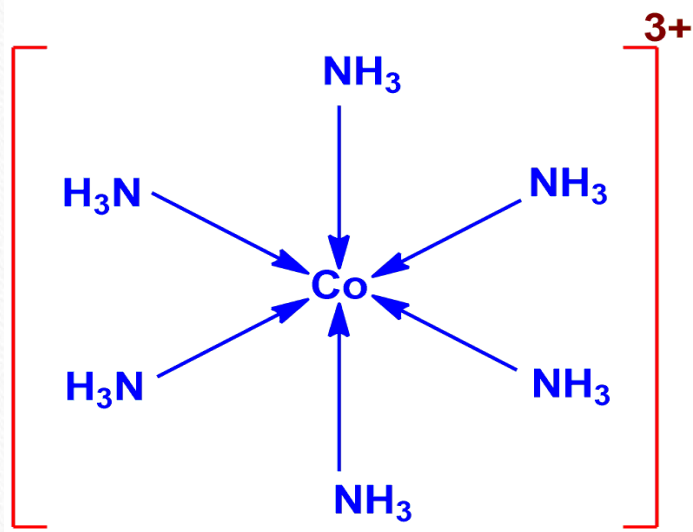
(Sidwick's Effective Atomic Number Theory)

❖ சித்விக்கின் கொள்கை படி, மைய உலோக அணுவையைச் சுற்றியுள்ள ஈனிகளில், பிணைப்பில் ஈடுபடாத ஒரு ஜோடி எலக்ட்ரான்களை கொண்ட அணுக்கள் இருக்கவேண்டும். இவ்வகை ஈனிகள், இந்த எலக்ட்ரான் ஜோடிகளை மைய உலோக அணுவிற்கு வழங்கி 'லூயிஸ் காரங்களாக' திகழ்கிறது. மைய உலோக அணுவிற்கும் ஈனிகளும் இடையில் ஏற்படும் பிணைப்பு ஈதல் பிணைப்பு (Coordinate bond) ஆகும்.

இதை  $\text{M} \leftarrow \text{L}$  என்ற குறியீட்டால் குறிக்க வேண்டும். சித்விக்கின் கொள்கைப்படி,



$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  -ன் அமைப்பு பின்வருமாறு



**நிகர அணு எண் விதி : (EAN Rule)**

சிட்விக்கின் நிகர அணு எண் விதிப்படி, “ஒரு அணைவுச் சேர்மத்திலுள்ள மைய உலோக அணுவின் நிகர அணு எண், அதற்கு அருகில் உள்ள மந்த வாயுவின் எலக்ட்ரான் எண்ணிக்கைக்கு சமமாக இருந்தால், அந்த அணைவுச் சேர்மம், நிலைத்த சேர்மம் ஆகும்”.

மைய உலோக அணுவின் நிகர அணு எண் பின்வருமாறு கணக்கிடப்படுகிறது.

ஒரு அணைவுச்சேர்மத்திலுள்ள மைய உலோக அணுவின் **EAN**

=

மைய உலோக அணுவின் அணு எண்

-

உலோக அணு, அயனி ஆவதற்கு இழந்த எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை

+

ஈனிகளிடமிருந்து பெற்ற எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை

## EAN விதிக்கு உட்படும் சில அணைவுச்சேர்மங்கள் :

அணைவுச் சேர்மம்	மைய உலோக அணு	அணு எண்	அயனியாவதற்கு இழந்த எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை	ஈனிகளிலிருந்து பெற்ற எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை	நிகர அணு எண் (EAN)
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	Fe	26	2	12	$26-2+12=36(\text{Kr})$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	Co	27	3	12	$27-3+12=36(\text{Kr})$
$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$	Ni	28	0	8	$28-0+8 =36 (\text{Kr})$
$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$	Cu	29	1	8	$29-1+8=36(\text{Kr})$
$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$	Fe	26	0	10	$26-0+10=36(\text{Kr})$
$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_6]^{4+}$	Pd	46	4	12	$46-4+12=54(\text{Xe})$
$\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{4+}$	Pt	78	4	12	$78-4+12=86(\text{Rn})$

### EAN விதிக்கு உட்படாத அணைவுச்சேர்மங்கள் :

அணைவுச் சேர்மம்	மைய உலோக அணு	அணு எண்	அயனி ஆவதற்கு இழந்த எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை	ஈனிகளிலிருந்து பெற்ற எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை	நிகர அணு எண் (EAN)
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	Fe	26	3	12	$26-3+12=35$ 36 (Kr)
$[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$	Ni	28	2	12	$28-2+12=38$ 36(Kr)
$[\text{PdCl}_4]^{2-}$	Pd	46	2	8	$46-2+8=52$ 54(Xe)
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	Pt	78	2	8	$78-2+8=84$ 86(Rn)
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	Ag	47	1	4	$47-1+4=50$ 54(Xe)
$[\text{V}(\text{CO})_6]$	V	23	0	12	$23-0+12 = 35$ 36(Kr)

❖ இருப்பினும், பல அணைவுச் சேர்மங்கள் EAN விதிக்கு உட்படாமல் உள்ளது. அதாவது, மைய உலோக அணுவின் EAN, மந்தவாயுவின் எலக்ட்ரான் எண்ணிக்கைக்கு 1 அல்லது 2 எலக்ட்ரான்கள் கூடுதலாகவோ (அல்லது) குறைவாகவோ பெற்றிருந்தாலும், சிதைவடையாது நிலைப்பு தன்மையுடன் உள்ளது.

**EAN** விதியின் பயன்கள் :

❖ உலோகக் கார்பனைல்களில் **EAN** விதி பெரிதும் பயன்படுகிறது. **EAN** விதியைக் கொண்டு, ஒரு ஒலோகம் ஒரு உட்கரு கார்பனைலை தருமா அல்லது இரு உட்கரு கார்பனைலை தருமா என தீர்மானிக்க இயலும்.

விளக்கம் :

❖ **Cr, Fe, Ni** போன்ற உலோகங்கள் முறையே **[Cr(CO)<sub>6</sub>]**, **[Fe(CO)<sub>5</sub>]**, **[Ni(CO)<sub>4</sub>]** போன்ற ஒரு உட்கரு கார்பனைலை தருகின்றது. ஆனால் **Mn & Co** போன்ற உலோகங்கள் முறையே **[Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>]**, **[Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>]** போன்ற இரு உட்கரு கார்பனைலை மட்டுமே தருகிறது. இம்முரண்பாட்டினை விளக்க, **[Cr(CO)<sub>6</sub>]** & **[Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>]** ஆகியவற்றை உதாரணமாகக் கொள்வோம். இவற்றின் நிகர அணு எண்ணை கணக்கிடுவதன் மூலம் விளக்க இயலும்.

(i) **[Cr(CO)<sub>6</sub>]** -ல் **Cr**-ன் நிகர அணு எண் =  $24 - 0 + 12 = 36$  (Kr). **EAN** விதிக்கு உட்படுவதால், குரோமியம், ஒரு உட்கரு கார்பனைலைத் தருகின்றது.

(ii)  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  என்ற கார்பனைல், ஒரு உட்கரு கார்பனைலாக இருக்காமல்,  $[\text{Co}(\text{CO})_4]$ , இதில் Co-ன் நிகர அணு எண் =  $27-0+8=35$  எலக்ட்ரான். இது கிரிப்டான் (Kr)-ன் அணு எண்ணைவிட ஒன்று குறைவு. எனவே Co-Co உலோக பிணைப்பின் மூலம் அந்த ஒரு எலக்ட்ராளை பெறுகிறது. ஆதலால், சேர்மம்  $[(\text{CO})_4\text{Co} - \text{Co}(\text{CO})_4]$  என்ற அமைப்பில் இரு உட்கரு கார்பனைலாக உருவாகிறது. இவ்வமைப்பில், கோபால்ட்டின்  $\text{EAN} = 27-0+8+1$  எலக்ட்ரான் (from Co - Co bond) = 36 எலக்ட்ரான் (Kr).

(iii) இதேபோல், Mn-ம் இரு உட்கரு கார்பனைலை மட்டுமே தருகிறது.  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}] = [(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{Mn}(\text{CO})_5]$ . இதில் Mn-ன் நிகர அணு எண் =  $25-0+10+1$  எலக்ட்ரான் (from Mn- Mn bond) = 36 எலக்ட்ரான் (Kr) இரு உட்கரு கார்பனைலாக இருந்தால் மட்டுமே EAN விதிக்கு உட்படுகிறது.

### பாலிங்கின் இணைதிறன் பிணைப்புக்கோட்பாடு : (Pauling's Valance Bond Theory) (VBT)

- ❖ 1935-ல் L. பாலிங் மற்றும் J.L. ஸ்லேட்டர் ஆகியோர் அந்த கொள்கையை முன்மொழிந்தனர். இக்கொள்கையை சுருக்கமாக VBT என அழைக்கிறோம்.

இக்கொள்கையின் முக்கிய கருத்துக்கள் :

- (1) ஒரு அணைவுச் சேர்மத்திலுள்ள மைய உலோக அணு அல்லது அயனி, அதன் அணைவு எண்ணுக்கு சமமான வெற்றிட **s, p & d** ஆர்பிட்டால்களை உருவாக்குகிறது.
- (2) இவ்வாறு உருவான வெற்றிட, வேறுபட்ட ஆற்றலுடைய அணு ஆர்பிட்டால்கள் ஒன்றொடு ஒன்று இணைந்து சம எண்ணிக்கையிலான இனக்கலப்பு ஆர்பிட்டால்களைத் தருகிறது.
- (3) இந்த இனக்கலப்பு ஆர்பிட்டால்கள், வெற்றிடமாகவும், சம ஆற்றலுடையதாகவும், குறிபிட்ட வடிவமைப்பையும் பெற்றிருக்கும்.

அணைவு எண்	இனக்கலப்பின் வகை	வடிவமைப்பு	உதாரணங்கள்	வடிவ வரைபடம்
2	sp	நேர்க்கோட்டு வடிவம்	$[Ag(NH_3)_2]^+$	 <p style="text-align: center;">180°</p> <p style="text-align: center;">L — M — L</p>

3	$sp^2$	சமதள முக்கோணம்	$[Hg^{II}I_3]^-$	
4	$sp^3$	நான்முகி வடிவம்	$[Ni(CO)_4]$ , $[Mnx_4]^{2-}$ , $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$	
4	$dsp^2$	சதுரதள வடிவம்	$[Ni(CN)_4]^{2-}$ , $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$	
5	$dsp^3$	முக்கோண இருபிரமீடு வடிவம்	$[Fe(CO)_5]$	
5	$Sp^3d$	சதுர பிரமீடு வடிவம்	$[SbF_6]^{2-}$ , $[VO(acac)_2]$	
6	$d^2sp^3$ (or) $sp^3d^2$	எண்முகி வடிவம்	$[Fe(CN)_6]^{4-}$ $[CoF_6]^{3-}$	

(4) ஒவ்வொரு ஈனியும் தன்னுடைய சிக்மா ( $\sigma$ ) ஆர்பிட்டாலில் பிணைப்பில் ஈடுபடாத ஒரு ஜோடி எலக்ட்ரான்களை கொண்டிருக்கும்.

(5) மைய உலோக அயனியின் காலியான இனக்கலப்பு ஆர்பிட்டாலும் ஈனியின் ஏற்றவே தனித்த ஜோடி எலக்ட்ரான்களால் நிரம்பிய  $\sigma$ - ஆர்பிட்டாலும் ஒன்றன்மேல் ஒன்று மேற்பொருந்தி  $M \leftarrow L$  என்ற ஈதல் பிணைப்பை உருவாக்குகிறது.

(6) இனக்கலப்பில் ஈடுபடும்  $d$ - ஆர்பிட்டால்கள்  $(n-1)d$  ஆர்பிட்டால்களாகவோ (அல்லது)  $nd$  ஆர்பிட்டால்களாகவோ இருக்கலாம். எனவே இவற்றை பயன்படுத்தி உருவான எண்முகி அணைவுச்சேர்மங்கள் பின்வருமாறு அழைக்கப்படுகின்றன.

(i)  $(n-1)d^2nsp^3$  இனக்கலப்பினமாதல் நடைபெற்றால், அவ்வகை அணைவுச் சேர்மங்கள் “உள் ஆர்பிட்டால் அணைவுச்சேர்மங்கள்” (அல்லது) ‘தாழ்சுழற்சி அணைவுச் சேர்மங்கள்’ (அல்லது) ‘சகப்பிணைப்பு அணைவுச் சேர்மங்கள்’ (அல்லது) ‘சுழற்சி இணைந்த அணைவுச் சேர்மங்கள்’ என அழைக்கப்படுகின்றது.



(ii)  $nsp^3d^2$  இனக்கலப்பினமாதல் நடைபெற்றால், அவ்வகை அணைவுச்சேர்மங்கள் “வெளிஆர்பிட்டால் அணைவுச்சேர்மங்கள்” (அல்லது) “உயர்சுழற்சி அணைவுச்சேர்மங்கள்” (அல்லது) அயனி அணைவுச்சேர்மங்கள் (அல்லது) ‘சுலற்சி இணையாகாத அணைவுச் சேர்மங்கள்’ என அழைக்கப்படுகிறது.

(7) காந்தப் பண்பு: அணைவுச்சேர்மத்தில் ஏதேனும் இணையாகாத தனித்த எலக்ட்ரான் இருப்பின், அவற்றின் எண்ணிக்கைக்கு ஏற்ப காந்த திருப்புத் திறன் (**Magnetic moment**) பெற்று, “பாரா காந்தத் தன்மையுடையதாக” (**paramagnetic**) இருக்கும். அணைவுச் சேர்மத்தில் இணையாகாத எலக்ட்ரான்களே இல்லை என்றால், அவை “டையாகாந்தத் தன்மையுடையதாக” (**diamagnetic**) இருக்கும். இடைநிலைத் தனிமங்களின் அணைவுச் சேர்மத்தின் காந்தத் திருப்புத்திறனை ( $\mu$ ) கணக்கிட பின்வரும் சூத்திரம் (சுழற்சி மட்டும்) பயன்படுகிறது

$$\mu_s = \sqrt{n(n+2)} \text{ B.M}$$

$n$  = இணையாகாத எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை

n	$\mu$ B.M
0	0
1	1.7
2	2.8
3	3.8
4	4.9
5	5.9

(8) அணைவுச்சேர்மம் உருவாகும்போது, பொதுவாக, ஹீண்ட் விதியே பின்பற்றப்படுகிறது. ஆனால், வலிமைக்க ஈனி உலோக அயனியுடன் இணையும் போது, ஹீண்ட் விதிக்கு புறம்பாக, உலோக அயனியின் எலக்ட்ரான்களை ஜோடி சேருமாறு நிர்பந்தம் செய்யப்படுகிறது.



❖ பாலிங் கொள்கையை பல அணைவுச்சேர்மங்களுக்கு பயன்படுத்தி அவற்றின் பண்பு நலன்களை அறியலாம்.

**எண்முகி அணைவுச்சேர்மங்கள் (Octahedral complexes)**

**I. உள் ஆர்பிட்டால் அணைவுச்சேர்மங்கள் (Inner Orbital complexes)**

**1. [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>**

(i) தரைமட்ட நிலையில் Fe<sup>2+</sup> -ன் எலக்ட்ரான் அமைப்பு

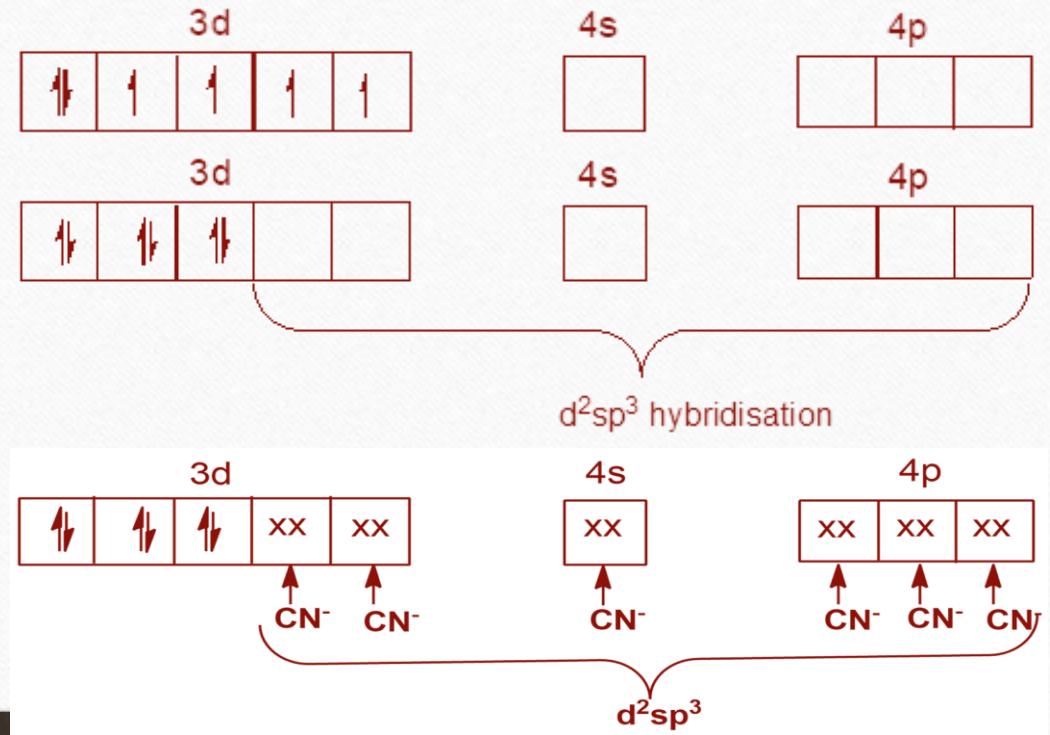
(ii) கிளர்வுற்ற நிலையில் Fe<sup>2+</sup> -ன் எலக்ட்ரான் அமைப்பு

(வலிமைமிக்க ஈனிபுலத்தில்)

(iii) மேற்பொருந்துதல்:

[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> -ல் Fe<sup>2+</sup> -ன் எலக்ட்ரான் அமைப்பு

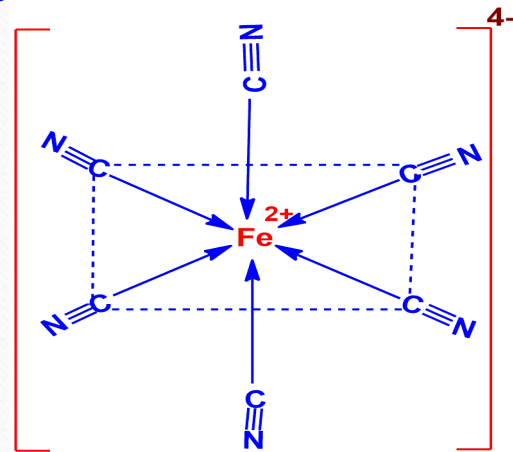
[Ar] 3d<sup>6</sup>4s<sup>0</sup>4p<sup>0</sup>



❖ வலிமைமிக்க ஈனி புலத்தில்  $\text{Fe}^{2+}$  -ன் எலக்ட்ரான் அமைப்பு மாற்றியமைக்கப்படுகிறது. சயனைடு ஈனிகள் வலிமைமிக்க ஈனியாததால், அவை உலோக அயனியின் எலக்ட்ரான்களை, ஹீண்ட் விதிக்கு எதிராக ஜோடி சேருமாறு கட்டாயப்படுத்துகிறது. இதனால் இரு  $3d$  ஆர்பிட்டால்கள் காலியாகி ' $d^2sp^3$ ' இனக்கலப்பு நடைபெற ஏதுவாகிறது. இனக்கலப்பு நடைபெற்று ஆறு சம ஆற்றலுடைய  $d^2sp^3$  இனக்கலப்பு ஆர்பிட்டால்கள் உருவானபின், அவை ஒவ்வொரு  $\text{CN}^-$  ஈனியிடமிருந்தும் ஒரு ஜோடி தனித்த எலக்ட்ரான்களை பெற்று ஆறு  $\text{Fe} \leftarrow \text{CN}$  ஈதல் பிணைப்பு உருவாகிறது.

(iv) இனக்கலப்பு  $d^2sp^3$  ஆதலால்,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  ஒரு உள் ஆர்பிட்டால் அணைவுச்சேர்மமாகும்.

(v) வடிவமைப்பு : எண்முகி



(vi) காந்தத் தன்மை: இதில் இணையாகாத எலக்ட்ரான்களே இல்லை. அதாவது  $n=0$ . எனவே காந்தத் திருப்புத்திறன்  $\mu=0$  B.M. இது “டையா காந்தத்தன்மை” உடையது.

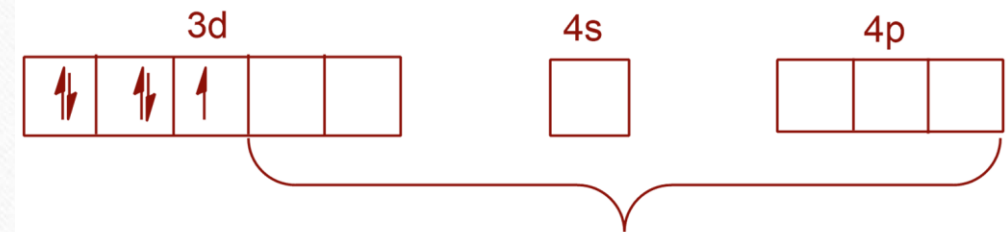
(vii) நிலைப்புத்தன்மை: இனக்கலப்பில் ஈடுபட்ட 'd' ஆர்பிட்டால்கள் (n-1) ஆற்றல் மட்டத்திற்குரிய ஆர்பிட்டாலாததால்,  $\text{Fe} \leftarrow \text{CN}$  பிணைப்பு மிகவும் நீளம் குறைவு, பிணைப்பு ஆற்றில் அதிகம். எனவே இது மிகவும் நிலைப்புத்தன்மை உடையது. ஈனி பதிலீட்டு வினைகளில் ஈடுபடாது. **Inert complex** (வினை திறன் குறைவு).

## 2. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ $[\text{Ar}] 3d^5 4s^0 4p^0$

(i) தரைமட்ட நிலையில்  $\text{Fe}^{3+}$  -ன் எலக்ட்ரான் அமைப்பு

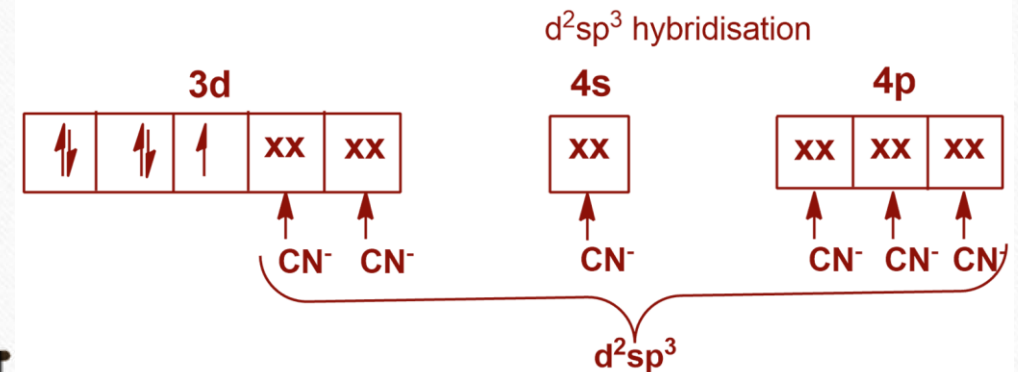


(ii) கிளர்வுற்ற நிலையில்  $\text{Fe}^{3+}$  -ன் எலக்ட்ரான் அமைப்பு  
(வலிமைமிக்க ஈனிபுலத்தில்)



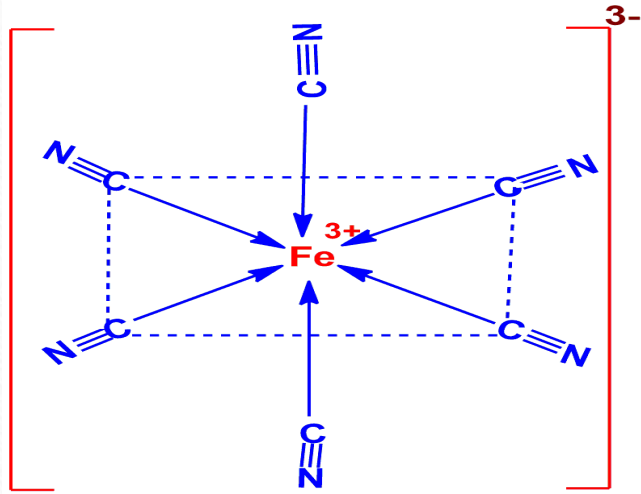
(iii) மேற்பொருந்துதல்:

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  -ல்  $\text{Fe}^{3+}$  -ன் எலக்ட்ரான் அமைப்பு



(iv) இனக்கலப்பு  $d^2sp^3$  ஆதலால்,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  ஒரு உள் ஆர்பிட்டால் அணைவுச்சேர்மமாகும்.

(v) வடிவமைப்பு : எண்முகி



(vi) காந்தத் தன்மை: இதில் இணையாகாத எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை  $n=1$ . எனவே காந்தத் திருப்புத்திறன்  $\mu=1.7$  B.M. இது “பாராகாந்தத்தன்மை” உடையது.

(vii) நிலைப்புத்தன்மை: இனக்கலப்பில் ஈடுபட்ட ‘d’ ஆர்பிட்டால்கள்  $(n-1)$  ஆற்றல் மட்டத்திற்குரிய ஆர்பிட்டாலாததால், பிணைப்பு மிகவும் நீளம் குறைவு, பிணைப்பு ஆற்றில் அதிகம். எனவே இது மிகவும் நிலைப்புத்தன்மை உடையது. ஈனி பதிலீட்டு வினைகளில் ஈடுபடாது. Inert complex (வினை திறன் குறைவு).

### 3. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

(i) தரைமட்ட நிலையில்  $\text{Co}^{3+}$  -ன் எலக்ட்ரான் அமைப்பு

(ii) கிளர்வுற்ற நிலையில்  $\text{Co}^{3+}$  -ன் எலக்ட்ரான் அமைப்பு

(வலிமைமிக்க ஈனியுலத்தில்)

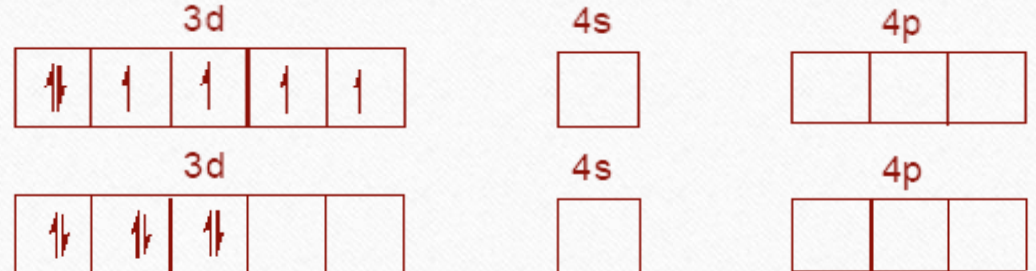
(iii) மேற்பொருந்துதல்:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  -ல்  $\text{Co}^{3+}$  -ன் எலக்ட்ரான் அமைப்பு

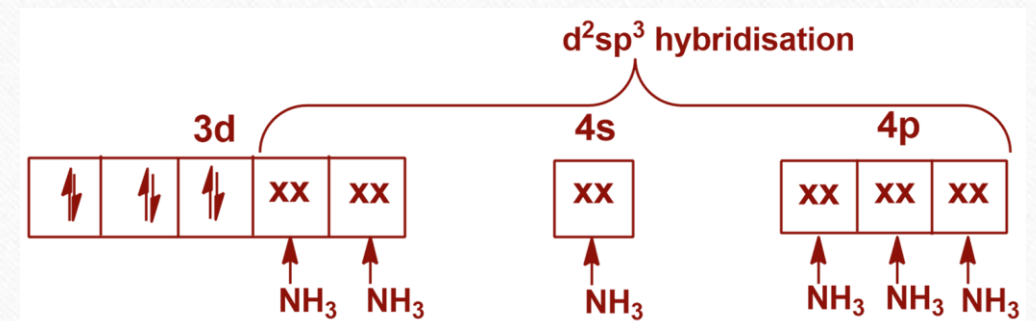
(iv) இனக்கலப்பு  $d^2sp^3$  ஆதலால்,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  ஒரு உள் ஆர்பிட்டால் அணைவுச்சேர்மமாகும்.

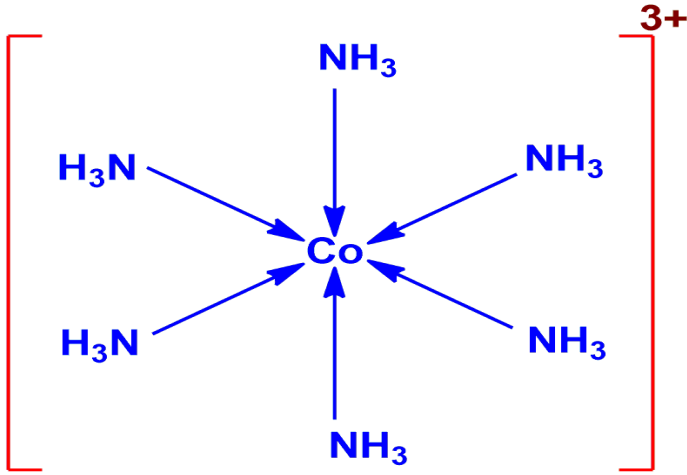
(v) வடிவமைப்பு : எண்முகி

$[\text{Ar}] 3d^6 4s^0 4p^0$



$d^2sp^3$  hybridisation





(vi) காந்தத் தன்மை: இதில் இணையாகாத எலக்ட்ரான்களே இல்லை. அதாவது  $n=0$ . எனவே காந்தத் திருப்புத்திறன்  $\mu=0$  B.M. இது “டையா காந்தத்தன்மை” உடையது.

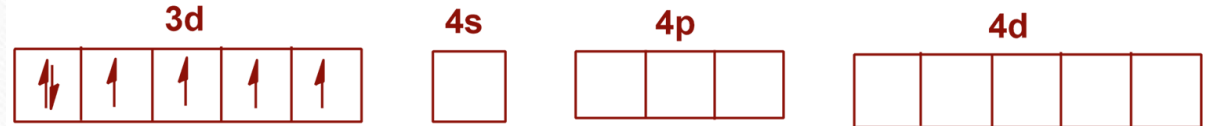
(vii) நிலைப்புத்தன்மை: இனக்கலப்பில் ஈடுபட்ட ‘d’ ஆர்பிட்டால்கள் (n-1) ஆற்றல் மட்டத்திற்குரிய ஆர்பிட்டாலாததால், பிணைப்பு மிகவும் நீளம் குறைவு, பிணைப்பு ஆற்றில் அதிகம். எனவே இது மிகவும் நிலைப்புத்தன்மை உடையது. ஈனி பதிலீட்டு வினைகளில் ஈடுபடாது. **Inert complex** (வினை திறன் குறைவு).

## II. வெளி ஆர்பிட்டால் அணைவுச்சேர்மங்கள் : (Outer orbital complexes)

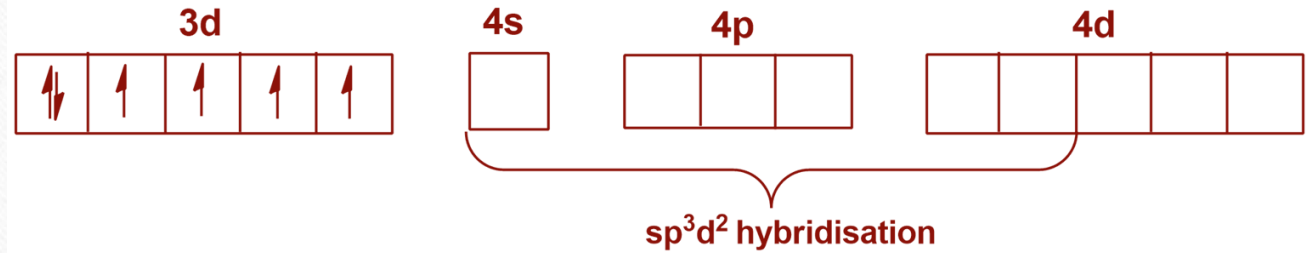
### 1. $[\text{FeF}_6]^{4-}$



(i) தரைமட்ட நிலையில்  $\text{Fe}^{2+}$  -ன் எலக்ட்ரான் அமைப்பு



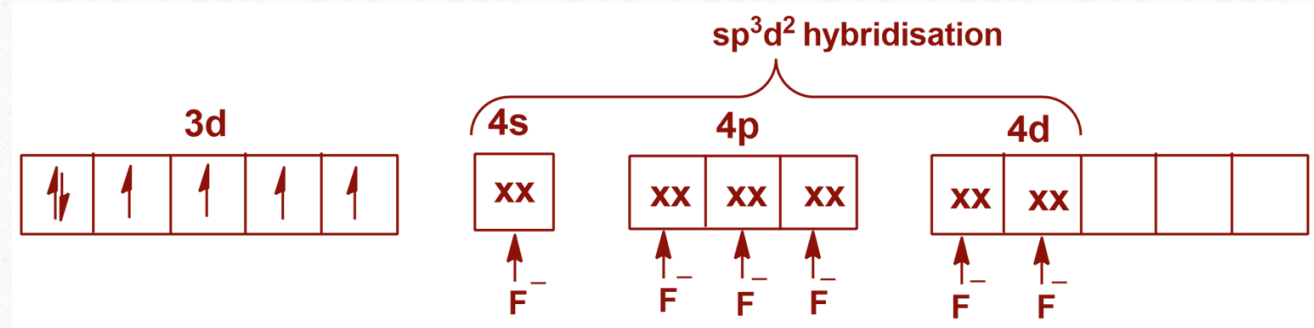
(ii) வலிமை குறைந்த ஈனிப்புலத்தில் ( $F^-$ ),  $Fe^{2+}$  -ன் எலக்ட்ரான் அமைப்பு ஹீண்ட் விதிக்கு முரணாக மாற்றியமைக்க படுவதில்லை. எனவே இனக்கலப்பு  $sp^3d^2$  - ஐ பின்பற்றுகிறது.



(iii) மேற்பொருந்துதல்:

$sp^3d^2$  இனக்கலப்பு ஏற்படுவதால் உருவாகும் சம ஆற்றலுடைய காலியான ஆறு  $sp^3d^2$  இனக்கலப்பு ஆர்பிட்டால்களும் ஆறு  $F^-$  ஈனியிடமிருந்து ஆறு ஜோடி தனித்த எலக்ட்ரான்களை ஏற்று ஆறு  $Fe \leftarrow F$  ஈதல் பிணைப்பு உருவாகின்றது.

$[Fe F_6]^{4-}$ -ல்  $Fe^{2+}$ -ன் எலக்ட்ரான் அமைப்பு





(iv) இனக்கலப்பு  $sp^3d^2$  ஆதலால், இது ஒரு வெளிஆர்பிட்டால் அணைவுச்சேர்மம்.

(v) வடிவம்: எண்முகி

(vi) காந்தத்தன்மை: இணையாகாத எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை  $n=4$ .  $\mu \approx 4.9$  B.M. பாரா காந்தத் தன்மையுடையது.

(vii) இனக்கலப்பில் ஈடுபட்ட 'd' ஆர்பிட்டால் வெளிவிட்ட ஆற்றல் மட்டத்திற்குரிய ஆர்பிட்டாலாகும். எனவே, பிணைப்பு நீளம் அதிகம். பிணைப்பு ஆற்றல் குறைவு. வினைத்திறன் அதிகம். ஈனிபதிலீட்டு வினைகளில் எளிதில் ஈடுபடும். நிலைப்புத்தன்மை குறைவு. **labile complex**.

## 2. $[CoF_6]^{3-}$

இனக்கலப்பு:  $sp^3d^2$ , வெளி ஆர்பட்டால் அணைவுச்சேர்மம்.  $n=4$ .  $\mu \approx 4.9$  B.M. ; பாராகாந்தத்தன்மை. எண்முகி வடிவம். நிலைப்புத்தன்மை குறைவு. ஈனிபதிலீட்டு வினைகளில் ஈடுபடும். **Labile complex**.

## 3. $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$

இனக்கலப்பு:  $sp^3d^2$ , வெளி ஆர்பட்டால் அணைவுச்சேர்மம்.  $n=5$ .  $\mu \approx 5.9$  B.M. ; பாராகாந்தத்தன்மை. எண்முகி வடிவம். நிலைப்புத்தன்மை குறைவு. ஈனிபதிலீட்டு வினைகளில் ஈடுபடும். **Labile complex**.

### Question :

ஈனியின் தன்மையை பொருத்து அமையாமல்,  $Ni^{2+}$  -ன் அனைத்து எண்முகி அணைவுச் சேர்மங்களும் வெளி ஆர்பிட்டால் அணைவுச் சேர்மங்களே அல்லது பாராகாந்தத்தன்மையுடைய சேர்மங்களே ஏன்?

(i) தரைமட்ட நிலையில்  $Ni^{2+}$  -ன் எலக்ட்ரான் அமைப்பு =  $[Ar] 3d^8 4s^0 4p^0 4d^0$



(ii) ஈனிபுலத்தில்  $Ni^{2+}$  -ன் எலக்ட்ரான் அமைப்பு

எண்முகி அணைவுச் சேர்மத்திற்கு இரண்டு விதமான இனக்கலப்பு உண்டு.  $sp^3d^2$  or  $d^2sp^3$ . இங்கே,  $Ni^{2+}$  -ன் எலக்ட்ரான் அமைப்பில்,  $d^2sp^3$  இனக்கலப்பு நடைபெற, இரண்டு 3d ஆர்பிட்டால்கள் காலியாக இருக்க வேண்டும். வலிமைமிக்க ஈனிப்புலத்தில் கூட ஒரு ஆர்பிட்டால் மட்டுமே 3d- மட்டத்தில் காலியாக இருக்கும். எனவே, எந்த சூழ்நிலையிலும்,  $Ni^{2+}$  -ன் எண்முகி அணைவுச்சேர்மங்கள்  $sp^3d^2$  - இனக்கலப்பையே தேர்ந்தெடுக்கிறது. எனவே,  $Ni^{2+}$  -ன் அனைத்து எண்முகி அணைவுச் சேர்மங்களும் வெளி ஆர்பிட்டால் அணைவுச் சேர்மங்களே. மேலும், எப்போதும் இணையாகாத எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை ( $n=2$ ) இரண்டாக இருக்கும். எனவே  $\mu \approx 2.8$  B.M. பாராகாந்தத் தன்மையுடையது.

**Note :**

உள் ஆர்பிட்டால் அணைவுச் சேர்மங்களில்,  $\mu_{s(\text{free metal ion})} > \mu_{s(\text{complex})}$

வெளி ஆர்பிட்டால் அணைவுச் சேர்மங்களில்,  $\mu_{s(\text{free metal ion})} = \mu_{s(\text{complex})}$

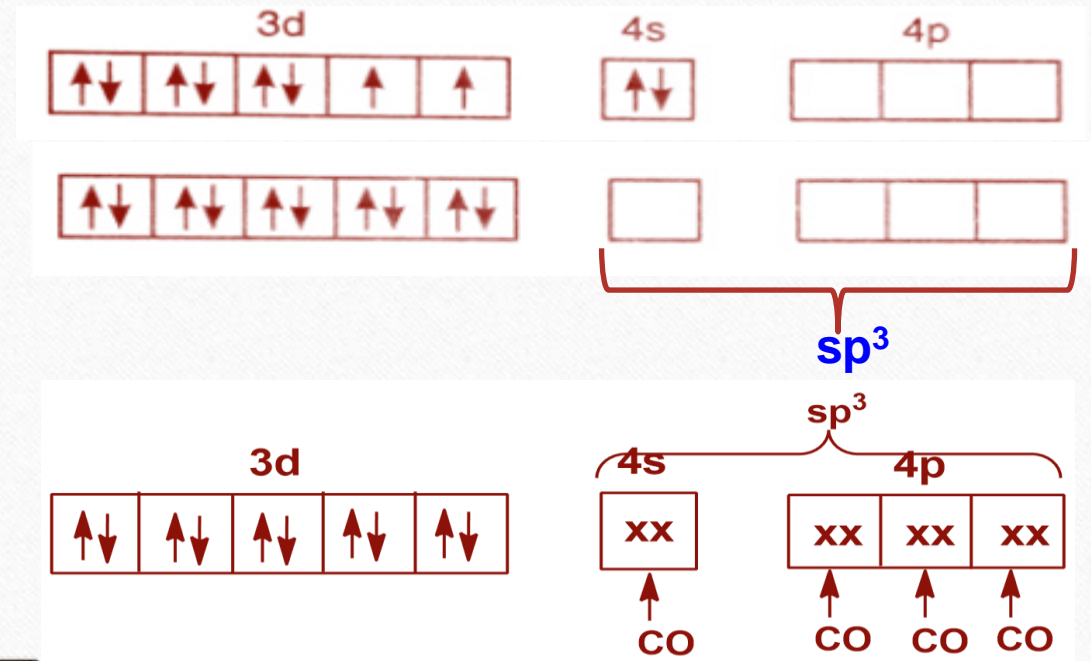
**நான்முகி அணைவுச் சேர்மங்கள் : (Tetrahedral complexes)****1.  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$** 

(i) தரைமட்ட நிலையில் Ni-ன் எலக்ட்ரான் அமைப்பு

(ii) கிளர்வுற்ற நிலையில் Ni-ன் எலக்ட்ரான் அமைப்பு:

(iii) மேற்பொருந்துதல்:

$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  -ல் Ni-ன் எலக்ட்ரான் அமைப்பு:

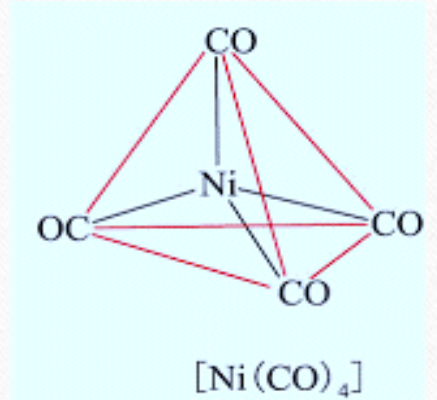


❖ சம ஆற்றலுடைய, காலியான நான்கு  $sp^3$  இனக்கலப்பு ஆர்பிட்டால் ஒவ்வொன்றும் ஒவ்வொரு கார்பனைல் ஈனியிடமிருந்து ஒரு ஜோடி எலக்ட்ரான்களை ஏற்று நான்கு  $Ni \leftarrow CO$  ஈதல் பிணைப்பு உருவாகிறது.

(iv) வடிவமைப்பு: இனக்கலப்பு  $sp^3$  -ஆதலால், வடிவம் : நான்முகி

(v) காந்தத்தன்மை: இணையாகாத எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை  $n=0$ ,  $\mu = 0$  B.M

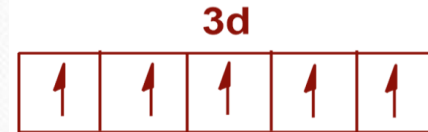
டையாகாந்தத்தன்மை.



## 2. $[MnX_4]^{2-}$

$[Ar] 3d^5 4s^0 4p^0$

(i) தரைமட்ட நிலையில்  $Mn^{2+}$  -ன் எலக்ட்ரான் அமைப்பு



(ii) ஈனிப்புலத்தில்  $Mn^{2+}$  -ன் எலக்ட்ரான் அமைப்பு:

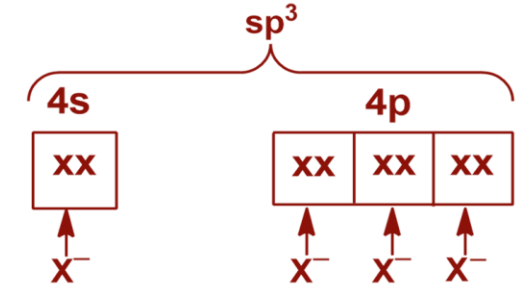


$sp^3$  hybridisation

❖ வலிமை குறைந்த  $X^-$  ஈனிப்புலத்தில்,  $Mn^{2+}$  -ன் எலக்ட்ரான் அமைப்பு ஹீண்ட் விதிக்கு எதிராக மாற்றியமைக்கப்படுவதில்லை. எனவே,  $sp^3$  - இனக்கலப்பு மட்டுமே சாத்தியம்.

(iii) மேற்பொருந்துதல் :

$[\text{MnX}_4]^{2-}$  -ல்  $\text{Mn}^{2+}$  எலக்ட்ரான் அமைப்பு :



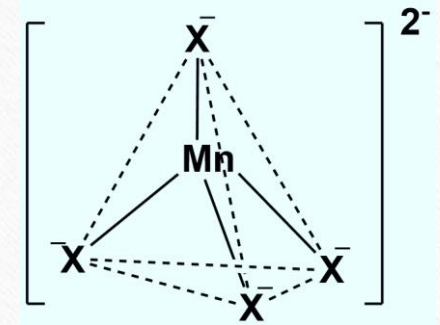
(iv) வடிவமைப்பு : நான்முகி

(v) காந்தத்தன்மை:  $n=5$ ;  $\mu \approx 5.9 \text{ B.M}$  எனவே இது, பாராகாந்தத் தன்மை.

3.  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$     4.  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$



❖ அணைவு எண்: 4 -ஆக இருக்கும்போது,  $\text{NH}_3$  ஈனி ஒரு வலிமைகுறைந்த ஈனி. எனவே, இனக்கலப்பு  $sp^3$  மட்டுமே சாத்தியம். நான்முகி வடிவம்.  $n=2$ ;  $\mu \approx 2.8 \text{ B.M}$ . எனவே இது, பாராகாந்தத்தன்மை.



சதுரதள அணைவுச் சேர்மங்கள் : (Square planar complexes)

1.  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$



(i) தரைமட்ட நிலையில்  $\text{Ni}^{2+}$  -ன் எலக்ட்ரான் அமைப்பு:

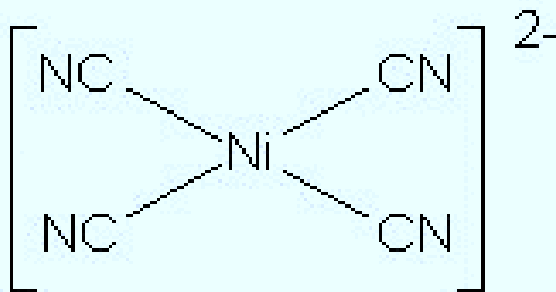
(ii) கிளர்வுற்ற நிலையில்  $\text{Ni}^{2+}$  -ன் எலக்ட்ரான் அமைப்பு (வலிமைமிக்க  $\text{CN}^-$  ஈனிபுலத்தில்)

(iii) மேற்பொருந்துதல் :

$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  -ல்  $\text{Ni}^{2+}$  -ன் எலக்ட்ரான் அமைப்பு

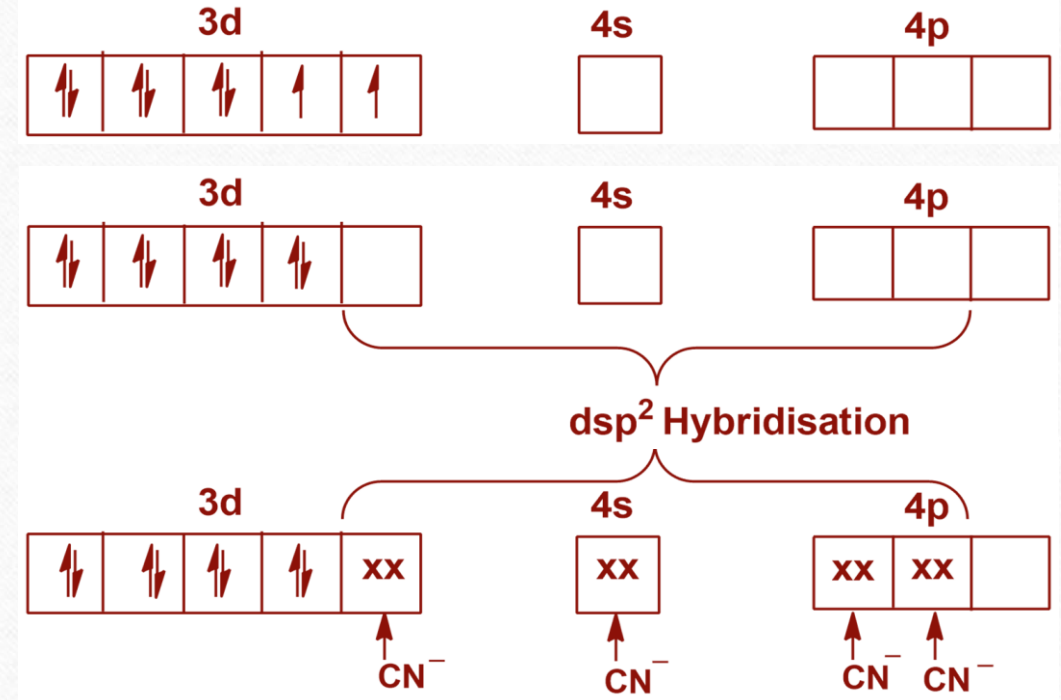
(iv) வடிவமைப்பு:  $dsp^2$  - இனக்கலப்பாதலால், வடிவம்

சதுரதளவடிவம்.



(v) காந்தத்தன்மை: இணையாகாத எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை  $n=0$ ,  $\mu = 0 \text{ B.M}$

டையாகாந்தத்தன்மை.



## 2. $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (or) $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ (or) $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (or) $[\text{PdCl}_4]^{2-}$

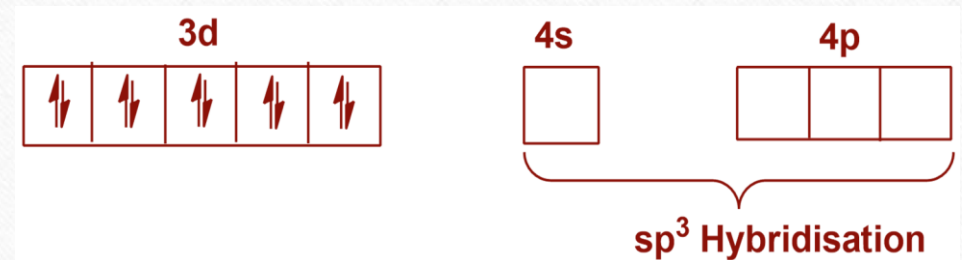
இனக்கலப்பு :  $dsp^2$  ; சதுரதளவடிவம்;  $n=0$ ;  $\mu = 0 \text{ B.M}$ ; Diamagnetic

### Question:

ஈனியின் தன்மையை பொருத்து அமையாமல், அணைவு எண் :4 உடைய  $\text{Zn}^{2+}$  -ன் அனைத்து அணைவுச் சேர்மங்களும் நான்முகி அணைவுச்சேர்மங்களே ஏன்?

பதில் : ஏனெனில்,  $\text{Zn}^{2+}$  -ன் எலக்ட்ரான் அமைப்பு  $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^0 4p^0$

$\text{Zn}^{2+}$  -ன் எலக்ட்ரான் அமைப்பில், 3d முழுவதும் நிரம்பிய ஆர்பிட்டாலாக உள்ளது. எனவே,  $sp^3$  - ன் இனக்கலப்பு மட்டுமே சாத்தியம்.  $dsp^2$  - இனக்கலப்பு உருவாக சாத்தியமே இல்லை. எனவே, அணைவு எண் :4 உடைய  $\text{Zn}^{2+}$  -ன் அனைத்து அணைவுச் சேர்மங்களும் நான்முகி அணைவுச் சேர்மங்களாகும். ஆமலும் டையாகாந்தத்தன்மையுடையதாகும்.



## VBT –யின் குறைபாடுகள் : (Limitations of VBT)

1. VBT –யின் முக்கிய குறைபாடு என்னவெனில், இதில், மைய உலோக அயனியின் ஆர்பிட்டாலுக்கு மட்டுமே முக்கியத்துவம் தரப்பட்டுள்ளது. ஈனியின் ஆர்பிட்டாலுக்கு அவ்வளவு முக்கியத்துவம் தரப்படவில்லை.
2. அணைவுச் சேர்மங்களின் நிறங்கள் பற்றிய எந்த ஒரு விளக்கமும் இல்லை.
3. அணைவுச் சேர்மங்களின் நிறமாலை (spectra) குறித்தும் விளக்கம் இல்லை.
4. அணைவுச் சேர்மங்களின் காந்தத் திருப்புதிறன் ( $\mu$ ) மதிப்புகள் ஏன் வெப்பநிலையை பொருத்து மாறுபடுகிறது என்பதற்கான விளக்கம் இல்லை.
5. அணைவுச் சேர்மங்களின் வெவ்வேறு வடிவங்களின் ஒப்பு ஆற்றல் (relative energies of various geometry) பற்றிய விளக்கம் ஏதும் இல்லை.
6. VBT –ஐ கொண்டு, அணைவு எண் :4 கொண்ட ஒரு சேர்மம் சதுரதளமாக இருக்குமா (அல்லது) நான்முகியாக இருக்கமா என உறுதியாக கூற முடியவில்லை. (எ.கா.) VBT –படி,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  என்ற சேர்மம் நான்முகியாக இருக்கவேண்டும். ஆனால் உண்மையில், இச்சேர்மம் சதுரதள அமைப்புடையது.



7. ஒரே உலோகம், சில சமயங்களில் உள் ஆர்பிட்டால் அணைவுச் சேர்மத்தை உருவாக்குகிறது, சில சமயங்களில் வெளி ஆர்பிட்டால் அணைவுச் சேர்மத்தை உருவாக்குகிறது. இது ஏன் என்று மனநிறைவளிக்கும் வகையில் VBT -யால் விளக்கம் தர இயலவில்லை.

## படிக புலக் கோட்பாடு (Crystal Field Theory)-CFT

❖ படிக புலக் கோட்பாட்டை பெத்தே மற்றும் வான் விளக் என்ற இரண்டு இயற்பியல் வல்லுநர்கள் எடுத்துரைத்தனர். இக் கோட்பாட்டை முதலில் அயனிப் படிகங்களுக்கு பயன்படுத்தினார். எனவேதான் படிக புலக் கோட்பாடு என்ற பெயர் வந்தது. இக் கோட்பாடு பாலிங் கோட்பாட்டினை விட மேம்பாடுடையது. இக் கோட்பாட்டின் முக்கிய கருதுகோள்கள் பின்வருவன:

1. CFT, ஒரு அணைவுச் சேர்மத்தை மைய உலோக அயனி மற்றும் அதனை சூழ்ந்துள்ள ஈனிகள் அகியவை இணைந்துள்ள ஒரு பொருளாக கருதுகிறது.
2. CFT, ஈனிகளை மின்சமையுடைய புள்ளிகளாக கருதுகிறது. ஈனிகள் எதிர்மின்சமையுடைய அயனிகளாகவோ அல்லது நடுநிலையான மூலக்கூறுகளாகவோ இருக்கலாம்.

❖ **CFT**, எதிர்மின்சுமையுடைய ஈனிகளை எதிர்மின்சுமையுடைய புள்ளிகளாகவும், நடுநிலையான மூலக்கூறு ஈனிகளை முனைவுறுத்தப்பட்ட எதிர்மின்சுமையுடைய புள்ளிகளாகவும் கருதுகிறது. நடுநிலை மூலக்கூறு ஈனியில் உள்ள முனைவுறுத்தப்பட்ட எதிர்மின்சுமைப் பகுதி உலோக அயனிக்கு அருகில் இருக்குமாறு ஈனிகள் மைய உலோக அயனியை நெருங்குகின்றன.

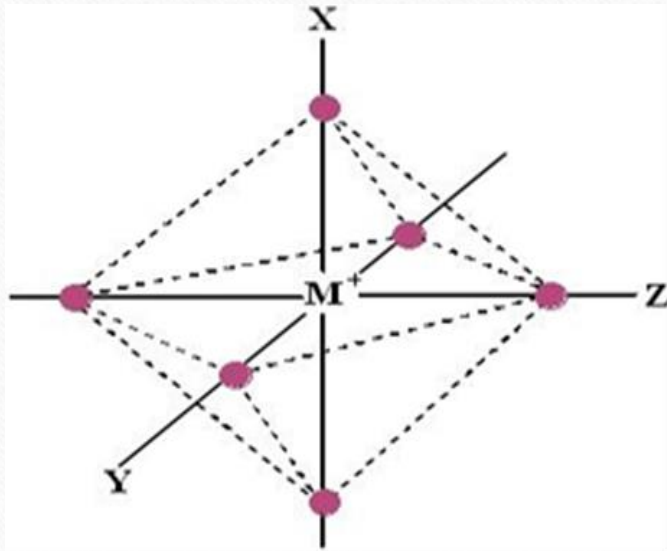
3. உலோக அயனிகளும் ஈனிக்கும் இடையே நிலவும் இடையூடு தூய நிலைமின் ஈர்ப்பு விசையாகும் அதாவது அயனிபிணைப்பாகும்.

4. **CFT**, அணைவுச் சேர்மத்தில் சகப்பிணைப்பு இல்லை என்று கூறுகிறது. இக்கோட்பாடு ஆர்பிடடால்கள் மேற்பொருந்துதல் மற்றும் இனக்கலப்பை கருதவில்லை.

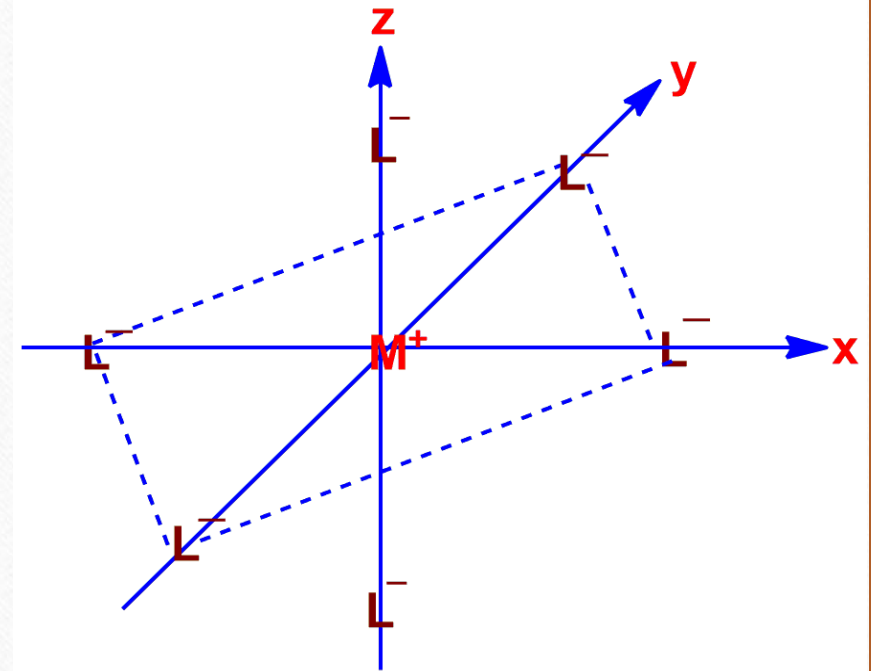
5. மைய உலோக அயனியின் எலக்ட்ரான்களுக்கும் ஈனியில் உள்ள எலக்ட்ரான்களுக்கும் இடையே உள்ள இடையூடு ஒன்றையொன்று முற்றிலும் எதிர்பதாக உள்ளது. இந்த விலக்கு விசைகளே உலோக அயனியின் சமஆற்றலுடைய ஐந்து 'd' ஆர்பிடடால்களும் வெவ்வேறு ஆற்றலுடைய இரு தொகுதிகளாக ( $t_{2g}$  &  $e_g$ ) பிரிவதற்கு காரணமாக அமைகிறது. இந்த விளைவே படிக்கபுல பிளப்பு (**Crystal Filed splitting**) எனப்படும்.

6. ஈனிகளின் எண்ணிக்கை, அது மைய உலோக அயனியைச் சூழந்திருக்கும் வடிவமைப்பு ஆகிய இரண்டும் படிபுல பிளப்பின் வகையை நிர்ணயிக்கிறது.
7. வெவ்வேறு படிபுலங்கள் (எ.கா. எண்முகி, நான்முகி, சதுரதளம்) உலோக அயனியின் ஐந்து 'd' ஆர்பிட்டால்களின் ஒப்பு ஆற்றலில் வெவ்வேறு விளைவுகளை ஏற்படுத்தும்.
8. CFT, ஏன் ஒரு சில உலோக அயனிகளின் ஒரு குறித்த வடிவத்தையே பெறுகிறது என்பதை படிபுல நிலையாக்கு ஆற்றலின் (CFSE) அடிப்படையில் விளக்குகிறது.
9. CFT, அணைவுச் சேர்மங்களின் நிறத்திற்கு காரணம், கட்புலனாகும் பகுதியில் ஒளியை உறிஞ்சி, d-d எலக்ட்ரான் நகர்வு நடைபெறுவதால் என்று கூறுகிறது.
10. வெவ்வேறு படிபுலங்களில் உலோக அயனியின் 'd' ஆர்பிட்டால்கள் எவ்வாறு பிளவுறுகின்றன என்பதை வைத்து அணைவுச் சேர்மங்களின் காந்தப் பண்புகளை CFT விளக்குகிறது.

❖ எண்முகி அணைவுச் சேர்மத்தில் ஆறு ஈனிகளும் மைய உலோக அயனியைச் சுற்றி எண்முகி வடிவில் சூழந்துள்ளன. அதாவது எண்முகியில் நடுவில் மைய உலோக அயனியும் எண்முகியின் ஆறு முனைகளில் ஆறு ஈனிகளும் இடம் பெற்றுள்ளன.

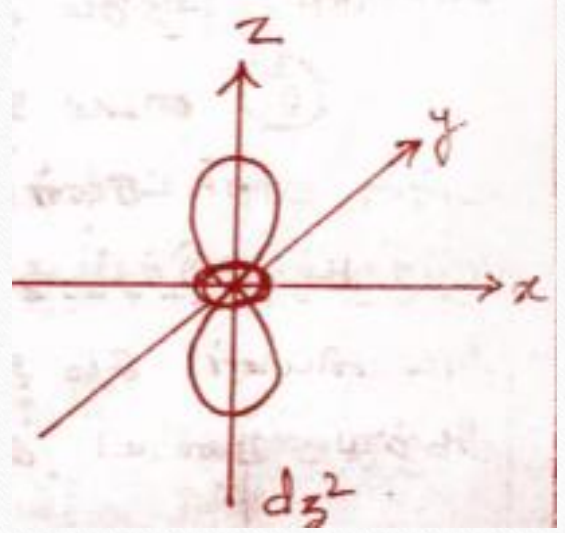
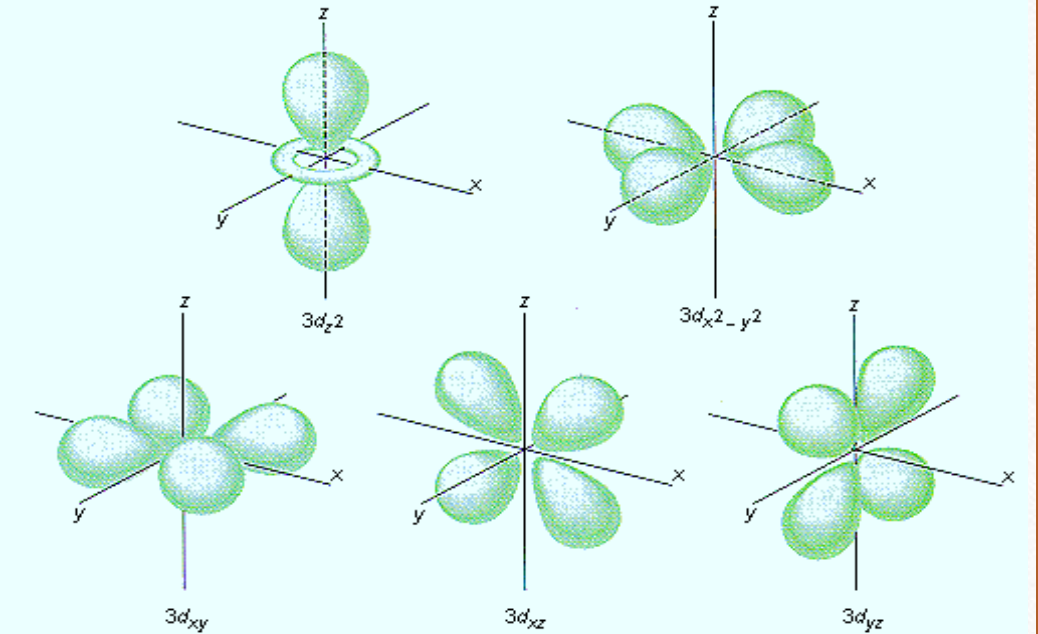
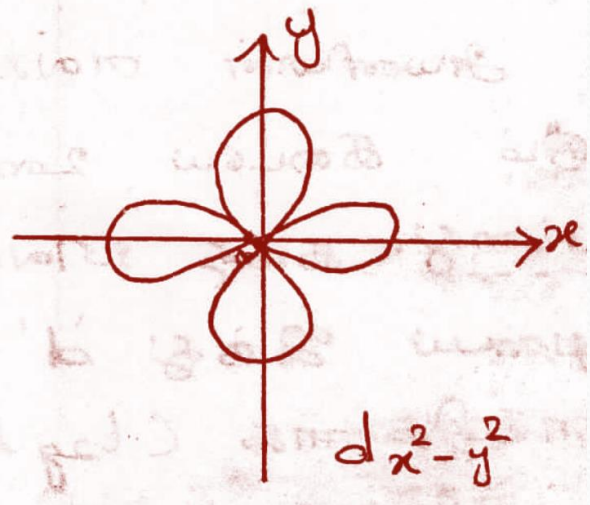
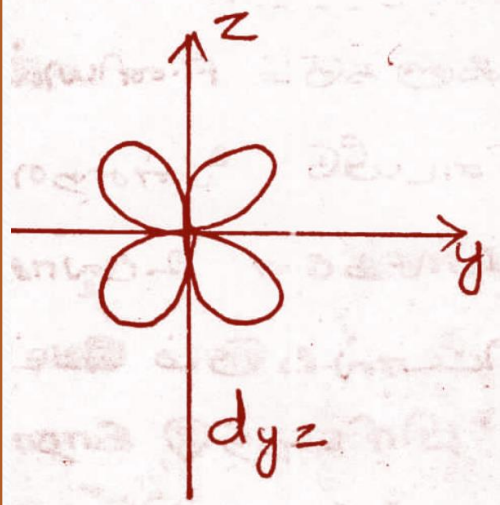
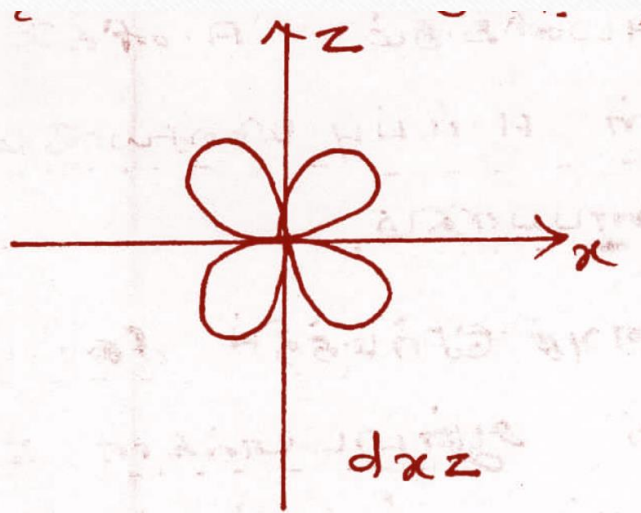
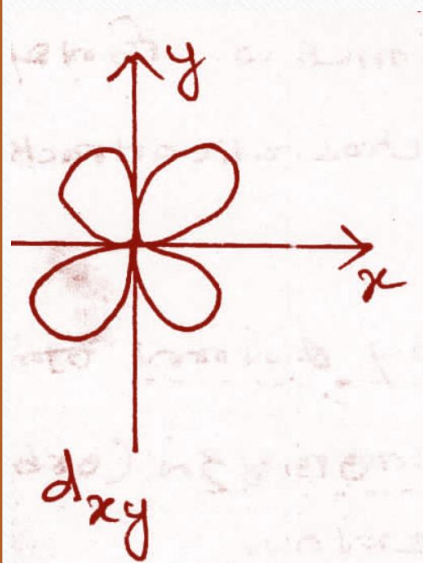


படம் -1 ஒரு எண்முகி அணைவுச்சேர்மத்தில் உலோக அயனியும் ஈனிகளும் அமைந்திருக்கும் இடம்.



❖ உலோக அயனியின் 'd' ஆர்பிட்டால்களின் ஆற்றலில் ஈனிப்புலம் ஏற்படுத்தும் விளைவை படிப்பதற்கு முன் முப்பரிமாணத்தில் 'd' ஆர்பிட்டால்களின் ஆற்றுப்படுத்துதலை (வடிவமைப்பு) தெரிந்து கொள்வது அவசியமாகிறது.

ஐந்து 'd' ஆர்பிட்டால்களின் வடிவங்கள் பின்வருவன.



❖ ஜந்து 'd' ஆர்பிட்டால்களும் அச்சுக்களை (x,y,z) பொறுத்து எவ்வாறு ஆற்றுப்படுத்தப் பட்டிருக்கின்றன என்பதை அடிப்படையாகக் கொண்டு ஜந்து 'd' ஆர்பிட்டால்களை இரண்டு வகையாக பிரிக்கலாம்.

1. அச்சின் வழியே செல்லும் ஆர்பிட்டால்கள்:  $d_{x^2-y^2}$  மற்றும்  $d_{z^2}$  ஆர்பிட்டால்களின் எலக்ட்ரான் படலம் அச்சின் வழியே ஆற்றுப்படுத்தப் பட்டிருக்கிறது. எனவே இவை அச்சின் வழியே செல்லும் ஆர்பிட்டால்கள் (**axial orbitals**) என்றழைக்கப்படுகிறது. இதனை ( $e_g$ ) ஆர்பிட்டால்கள் என அழைக்கப்படுகிறது.

2. அச்சுக்களுக்கு இடையே செல்லும் ஆர்பிட்டால்கள்:  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  மற்றும்  $d_{xz}$  ஆகிய ஆர்பிட்டால்களின் எலக்ட்ரான் படலம் அச்சுக்களுக்கிடையே ஆற்றுப்படுத்தப் பட்டிருக்கிறது. எனவே இவை அச்சுக்களுக்கிடையே செல்லும் ஆர்பிட்டால்கள் (**Non-axial orbitals**) என்றழைக்கப்படுகிறது. இவைகளை ( $t_{2g}$ ) இன ஆர்பிட்டால்கள் எனவும் கூறப்படுகிறது.

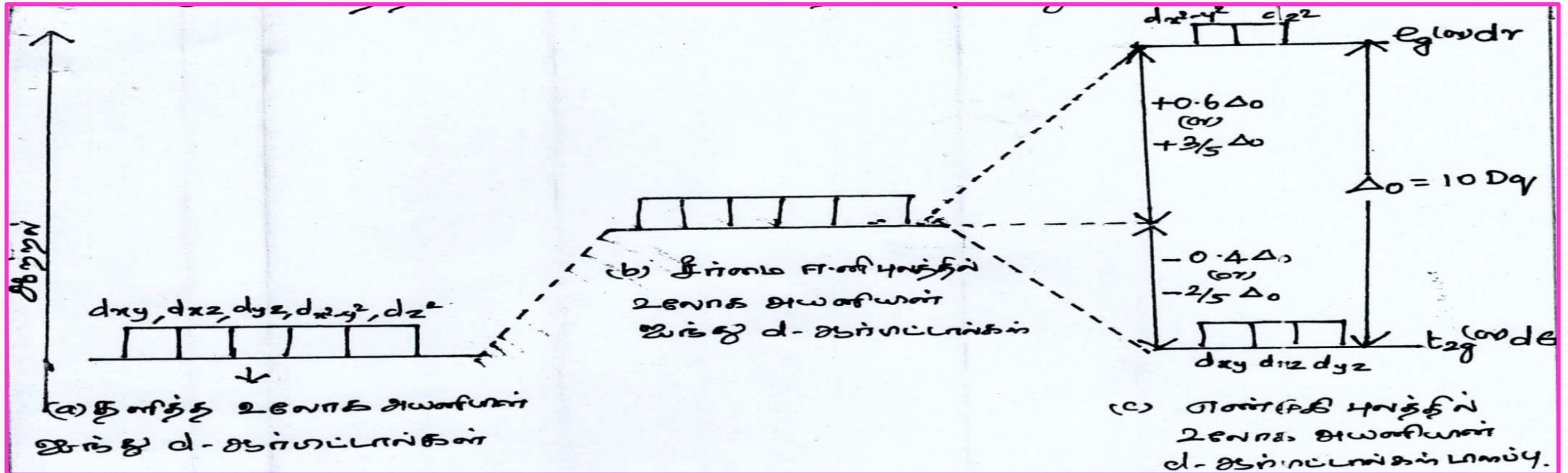
❖ ஒரு தனித்த உலோக அயனியில் ஜந்து 'd' ஆர்பிட்டால்களும் சம ஆற்றல் கொண்டவை (degenerate). ஆனால் மைய உலோக அயனியை ஈனிகள் நெருங்கும் போது, மைய உலோக அயனியின் d- ஆர்பிட்டால்களிலுள்ள எலக்ட்ரான்கள் ஈனிகளின் தனி ஜோடி எலக்ட்ரான்களால் விலக்கப்படுகின்றன. இந்த விலக்கு விசை உலோக அயனியின் ஜந்து 'd' ஆர்பிட்டால்களையும் சம ஆற்றல் அளவு உயர்த்துகிறது.

❖ ஈனிகளிலிருந்து உருவாகக்கூடிய மின்புலம் கோளச்சுர்மை பெற்றிருந்தால், உலோக அயனியின் ஐந்து 'd' ஆர்பிட்டால்களின் ஆற்றல்களும் ஒரே அளவே உயர்த்தப்படும். இது ஒரு கற்பனையான சூழ்நிலைதான் (**hypothetical situation**). ஏனெனில் ஈனிகள் எண்முகி புலத்தில் மைய உலோக அயனியை அச்சின் வழியே நெருங்குகின்றன. d- ஆர்பிட்டால்கள் அவற்றின் ஆற்றுப்படுத்துதலில் (**orientation**). வேறுபடுகின்றன. இதன் காரணமாக அச்சின் வழியே ஆற்றுப்படுத்த பட்டிருக்கும்  $e_g$  ஆர்பிட்டால்களில் ( $d_{x^2-y^2}$  &  $d_{z^2}$ ) உள்ள எலக்ட்ரான்கள் ஈனிப்புலத்தால் அதிக அளவு விலக்கு விசையை எதிர்கொள்கின்றன. எனவே  $e_g$  ஆர்பிட்டால்களின் ஆற்றல் பெருமளவு உயர்த்தப்படுகிறது. ஆச்சுக்களுக்கு இடையே ஆற்றுப்படுத்தப் பட்டிருக்கும்  $t_{2g}$  ஆர்பிட்டால்களின் ஆற்றல் குறைந்து காணப்படுகிறது.

❖ இவ்வாறாக உலோக அயனியின் சம ஆற்றலுடைய ஐந்து 'd' ஆர்பிட்டால்கள் ஈனிப்புலத்தில் தன்சமானத்தன்மையை இழந்து வெவ்வேறு ஆற்றல் கொண்ட இரண்டு இனங்களாக பிரிக்கப்படுவதற்கு படிசு புல பிளப்பு (**Crystal Filed splitting**) என்று பெயர். எண்முகி புலத்தில்  $t_{2g}$  ஆர்பிட்டால்களுக்கும்  $e_g$  ஆர்பிட்டால்களுக்கும் இடையே உள்ள ஆற்றல் இடைவெளி படிசு புல பிளப்பு ஆற்றல் (**Crystal Filed splitting energy**) எனப்படும்.

❖ இதனை  $\Delta_0$  (அ)  $10Dq$  என்ற குறியீட்டால் குறிக்கப்படுகிறது.  $\Delta_0$ -ல் உள்ள '0'- எண்முகி புலத்தை குறிக்கிறது.  $1\Delta_0 = 10Dq$ . ' $t_{2g}$ ' ஆர்பிட்டால்களின் ஆற்றல் சார்மைப் புலத்தில் உள்ள உலோக அயனியின் 'd' ஆர்பிட்டால்களின் ஆற்றலை விட  $0.4\Delta_0$  ஆற்றல் அளவு குறைந்து காணப்படுகிறது. அதேபோல்  $e_g$  ஆர்பிட்டால்களின் ஆற்றல்  $0.6\Delta_0$  ஆற்றல் அளவு உயர்ந்து காணப்படுகிறது.

❖ இதுகாரும் கூறியவற்றை பின்வரும் படத்தின் வாயிலாக எளிதில் புரிந்து கொள்ளலாம்.





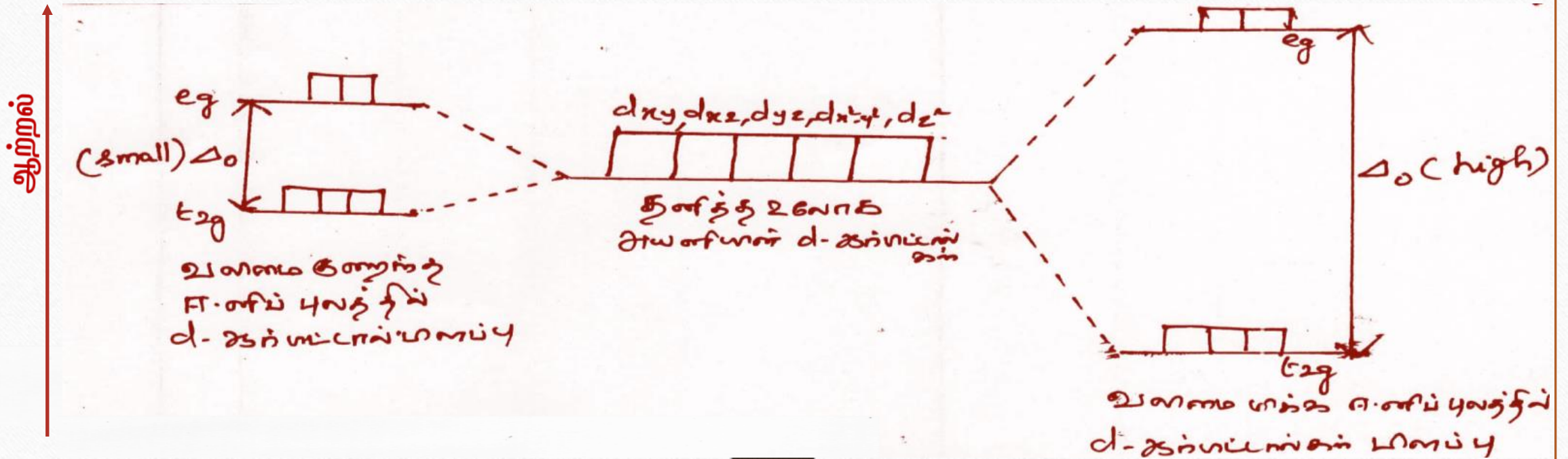
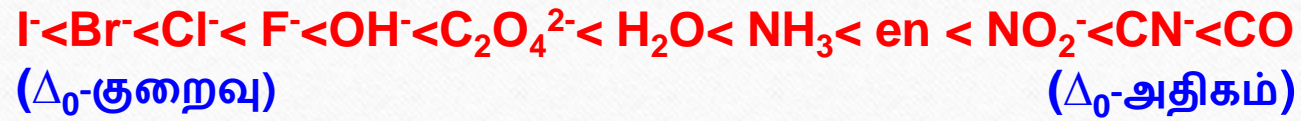
❖ ' $t_{2g}$ ' ஆர்பிட்டாலில் நுழையும் ஒவ்வொரு எலக்ட்ரானும் அணைவுச் சேர்மத்தை  $0.4\Delta_0$  ஆற்றல் அளவு நிலைப்படுத்துகிறது. அதேபோல்  $e_g$  ஆர்பிட்டால்களில் நுழையும் ஒவ்வொரு எலக்ட்ரானும் அணைவுச் சேர்மத்தை  $0.6\Delta_0$  ஆற்றல் அளவு நிலைப்புத்தன்மையை குறைக்கிறது. **-ve** மற்றும் **+ve** குறியீடு ஆற்றல் அளவு குறைவதையும் ஆற்றல் அளவு அதிகரிப்பதையும் குறிக்கிறது.

### ஈனிகளின் வகைகள்- நிறநிரல்வேதி வரிசை: (Spectrochemical series)

❖ சில வகை ஈனிகள் உலோக அயனியின் **d-ஆர்பிட்டால்களை அதிக அளவு பிளக்கக்கூடிய தன்மை வாய்ந்தவை**. ஆத்தகைய ஈனிகள் வலிமை மிக்க ஈனிகள் (**Strong ligands**) எனப்படும். அதாவது வலிமை மிக்க ஈனிகளுக்கு படிபுல பிளப்பு ஆற்றல் ( $\Delta_0$ ) அதிகம். எ.கா. **CN<sup>-</sup>, CO, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>** ஈனிகள்

❖ சில வகை ஈனிகள் உலோக அயனியின் **d-ஆர்பிட்டால்களை குறைந்த அளவே பிளக்கக்கூடிய தன்மை வாய்ந்தவை**. ஆத்தகைய ஈனிகள் வலிமை குறைந்த ஈனிகள் (**Weaker ligands**) எனப்படும். அதாவது வலிமை குறைந்த ஈனிகளுக்கு படிபுல பிளப்பு ஆற்றல் ( $\Delta_0$ ) மிகக்குறைவு. எ.கா. **I<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>** ஈனிகள்

❖ ஒரு குறித்த உலோக அயனிக்கு பலவித ஈனிகளை பயன்படுத்தி எண்முகி அணைவுச் சேர்மங்களை தனித்தனியாக தயாரித்து அவற்றின்  $\Delta_0$  மதிப்பு அளந்தறியப்பட்டது.  $\Delta_0$  மதிப்புகளின் ஏறு வரிசையின் அடிப்படையில் ஈனிகள் வரிசைப்படுத்தப் பட்டன. இந்த வரிசையே நிறநிரல்வேதி வரிசை (**Spectrochemical series**) எனப்பட்டது.



❖ ஒரு ஈனியின்  $\Delta_0$  மதிப்பு அதனுடைய எதிர்மின்சுமை அளவு, சிறிய உருவ அளவு, எளிதாக எலக்ட்ரான்களை வழங்கும் விதம் மற்றும் உலோக அயனியிடமிருந்து எலக்ட்ரானை ஏற்றுக்கொள்ளும் தன்மை ஆகியவற்றை பொறுத்தது.

எண்முகி அணைவுச் சேர்மங்களில் உலோக அயனியின் d-ஆர்பிட்டால்களில் எலக்ட்ரான் பங்குடு:

' $t_{2g}$ ' மற்றும் ' $e_g$ ' ஆர்பிட்டால்களில் எலக்ட்ரான் பங்குடு ஈனியின் தன்மையை பொறுத்து அமைகிறது.

(1) வலிமை குறைந்த ஈனிப் புலத்தில் ( $\Delta_0 < P$ )

❖ பொதுவாக d-ஆர்பிட்டால்களில் எலக்ட்ரான் பங்குடு ஆ.பா தத்துவம் மற்றும் ஹூண்ட் விதி ஆகியவற்றை பின்பற்றியே நிரம்ப விழைகிறது. வலிமை குறைந்த ஈனிப் புலத்தில் ( $\Delta_0$ ) மிகவும் குறைவு. அதாவது ஜந்து 'd' ஆர்பிட்டால்களும் ஏறத்தாழ ஒரே ஆற்றலுடைய ஆர்பிட்டால்களாகவே கருதப்படுகிறது. மேலும் வலிமை குறைந்த ஈனிப் புலத்தில் ( $\Delta_0$ )-ன் மதிப்பைவிட ஜோடி சேரும் ஆற்றல் (P) மிகவும் அதிகம். எனவே எலக்ட்ரான்கள் ' $t_{2g}$ ' மற்றும் ' $e_g$ ' ஆர்பிட்டால்களில் நிரம்பும் போது ஹூண்ட் விதியையே பின்பற்றுகிறது. எனவே வலிமை குறைந்த ஈனிப்புலத்தில் ' $t_{2g}$ ' மற்றும் ' $e_g$ ' ஆர்பிட்டால்களில் எலக்ட்ரான் நிரம்பும் விதம் பின்வருமாறு உள்ளது.



(2) வலிமை மிக்க ஈனிப் புலத்தில் ( $\Delta_0 > P$ )

❖ வலிமை மிக்க ஈனிப் புலத்தில் ( $\Delta_0$ )-ன் மதிப்பு சராசரி ஜோடி சேரும் ஆற்றலை விட மிகவும் அதிகம். எனவே 't<sub>2g</sub>' மற்றும் 'e<sub>g</sub>' ஆர்பிட்டால்களில் எலக்ட்ரான்கள் பங்கிடப்படும் விதம் ஹூண்ட் விதிக்கு புறம்பாக நடைபெறுகிறது. வலிமை மிக்க ஈனிகள், ஆற்றல் குறைந்த 't<sub>2g</sub>' ஆர்பிட்டால்களில் எலக்ட்ரான்களை இணையுமாறு கட்டாயப் படுத்துகின்றன. எனவே வலிமை மிக்க ஈனிப் புலத்தில் 't<sub>2g</sub>' மற்றும் 'e<sub>g</sub>' ஆர்பிட்டால்களில் எலக்ட்ரான் நிரம்பும் விதம் பின்வருமாறு உள்ளது.



❖ எனவே, d<sup>1</sup>, d<sup>2</sup>, d<sup>3</sup>, d<sup>8</sup>, d<sup>9</sup> & d<sup>10</sup> ஆகிய அமைப்பிற்கு t<sub>2g</sub> மற்றும் e<sub>g</sub> ஆர்பிட்டால்களில் எலக்ட்ரான் பங்கிடப்படும் விதம், (எலக்ட்ரான் அமைப்பு) ஈனியின் தன்மையைப் பொறுத்து அமையாமல், ஒரே மாதிரியாக இருக்கும். ஆனால், d<sup>4</sup>, d<sup>5</sup>, d<sup>6</sup>, & d<sup>7</sup> அமைப்பிற்கு மட்டும் வலிமை மிக்க ஈனிப்புலத்தில் எலக்ட்ரான் அமைப்பு ஒரு விதமாகவும் வலிமை குறைந்த ஈனிப்புலத்தில் எலக்ட்ரான் அமைப்பு வேறு விதமாகவும் இருக்கும்.

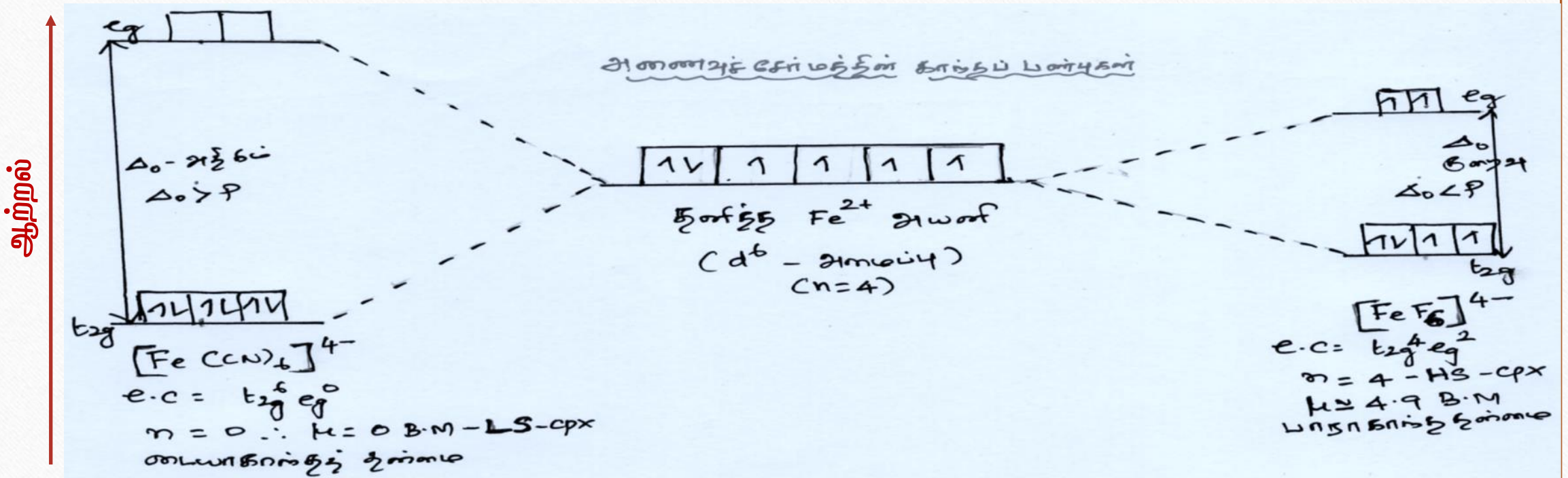
## CFT படி எண்முகி அணைவுகளின் காந்தப் பண்புகள்

- ❖ வலிமை மிக்க ஈனிப்புலத்தில் ( $\Delta_0 > P$ ), எலக்ட்ரான்கள் ஹுண்ட் விதிக்கு மாறாக,  $t_{2g}$  ஆர்ப்பிட்டால்களிலேயே சென்று ஜோடி சேருவதால், இணையாகாத எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை தனித்த உலோக அயனியில் இருப்பதைவிட குறைந்து காணப்படும். அதாவது,  $e^-$ -ன் சுழற்சி குறைந்து காணப்படும். எனவே, வலிமை மிக்க ஈனிப்புலமாக இருந்தால்,  $d^4$ ,  $d^5$ ,  $d^6$ , &  $d^7$  ஆகிய அமைப்பை உடைய எண்முகி அணைவுச் சேர்மங்கள் தாழ் சுழற்சி அணைவுச் சேர்மங்கள் (Low spin cpx.) என்றழைக்கப்படுகின்றன. இவற்றிற்கு காந்த திருப்புத்திறன் மதிப்புகள் ( $\mu$ ) மிகவும் குறைந்து காணப்படும்.
- ❖ வலிமை குறைந்த ஈனிப்புலத்தில் ( $\Delta_0 < P$ ), படிபுல பிளப்பு ஆற்றல் மிகக் குறைவாக இருப்பதால்,  $t_{2g}$  மற்றும்  $e_g$  ஆர்ப்பிட்டால்கள் ஏறத்தாழ ஒரே ஆற்றலுடைய ஆர்ப்பிட்டால்களாக கருதப்படுகிறது. எனவே, எலக்ட்ரான்கள் ஹுண்ட் விதியைப் பின்பற்றி  $t_{2g}$  மற்றும்  $e_g$  ஆர்ப்பிட்டால்களில் நிரம்புகின்றன. அதனால், இத்தகைய அணைவுச் சேர்மங்களில் இணையாகாத எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை அதிகமாக இருக்கும். எனவே,  $e^-$ -ன் சுழற்சியும் அதிகமாக இருக்கும்.

❖ அதனால், வலிமை குறைந்த ஈனிப் புலமாக இருந்தால்,  $d^4, d^5, d^6, \& d^7$  ஆகிய அமைப்பை உடைய எண்முகி அணைவுச் சேர்மங்கள் உயர் சுழற்றி அணைவுச் சேர்மங்கள் (High spin cpx.) என்றழைக்கப்படுகின்றன. இவற்றிற்கு காந்த திருப்புத் திறன் ( $\mu$ ) மதிப்புகள் அதிகமாக இருக்கும்.

(எ.கா.):  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  &  $[FeF_6]^{4-}$  இவ்விரு எண்முகி அணைவுகளிலும் அயான்  $Fe^{2+}$  ஆகவே உள்ளது.

( $d^6$  அமைப்பு) -  $[Ar] 3d^6 4s^0 4p^0$



## படிக புல நிலையாக்கு ஆற்றல் (CFSE): (Crystal Field stabilization Energy)

- ❖ ஒரு அணைவுச் சேர்மத்தில், உலோக அயனியின் 'd' ஆர்ப்பிட்டால்களில் எலக்ட்ரான்கள் ஈனிப்புலத்திற்கு ஏற்றவாறு நிரம்புவதால் ஏற்படும் நிகர ஆற்றல் மாற்றமே படிக புல நிலையாக்கு ஆற்றல் (CFSE) எனப்படும்.
- ❖ ஒரு அணைவுச் சேர்மத்திற்கு CFSE மதிப்பு அதிகமாக இருந்தால் அந்த சேர்மமும் அதிக நிலைப்புத் தன்மை பெற்றதாய் இருக்கும்.

**CFSE மதிப்பை பின்வருமாறு கணக்கிடலாம்.**

உதாரணமாக,  $t_{2g}^4 e_g^2$  எலக்ட்ரான் அமைப்பிற்கு,

$$2e^- \text{-கள் } e_g \text{ ஆர்ப்பிட்டாலில் உள்ளதால் ஏற்படும் ஆற்றல் உயர்வு} = + 0.6 \Delta_0 \quad \times 2 = +1.2 \Delta_0$$

$$4e^- \text{-கள் } t_{2g} \text{ ஆர்ப்பிட்டாலில் உள்ளதால் ஏற்படும் ஆற்றல் இழப்பு} = - 0.6 \Delta_0 \quad \times 4 = -1.6 \Delta_0$$

$$\text{நிகர ஆற்றல் மாற்றம் (CFSE)} = 1.2 \Delta_0 - 1.6 \Delta_0 = 0.4 \Delta_0 \quad (\text{or}) -4 Dq$$

$$\text{அல்லது } -0.4 \Delta_0 + P \quad (\text{or}) 4Dq + P$$

ചിഹ്നം  $\Delta_0 > P$  ന്റെ ഏകീകൃത ഹിസ്റ്റോഗ്രാഫ്

ചിഹ്നം  $\Delta_0 < P$  ന്റെ ഏകീകൃത ഹിസ്റ്റോഗ്രാഫ്

d-ന്റെ ഏകീകൃത ഹിസ്റ്റോഗ്രാഫ്	ഏകീകൃത ഹിസ്റ്റോഗ്രാഫ്	ഏകീകൃത ഹിസ്റ്റോഗ്രാഫ്	ഏകീകൃത ഹിസ്റ്റോഗ്രാഫ്	CFSE in $\Delta_0$ or $Dq$
$d^1$	$t_{2g}^1 e_g^0$ [ ] $e_g$ [1] $t_{2g}$	1	P	$-0.4\Delta_0$ (or) $-4Dq$
$d^2$	$t_{2g}^2 e_g^0$ [ ] $e_g$ [1] [1] $t_{2g}$	2	P	$-0.8\Delta_0$ (or) $-8Dq$
$d^3$	$t_{2g}^3 e_g^0$ [ ] $e_g$ [1] [1] [1] $t_{2g}$	3	P	$-1.2\Delta_0$ (or) $-12Dq$
$d^4$	$t_{2g}^4 e_g^0$ [ ] $e_g$ [1] [1] [1] $t_{2g}$	2 (LS)	P	$-1.6\Delta_0 + P$ (or) $-16Dq + P$
$d^5$	$t_{2g}^5 e_g^0$ [ ] $e_g$ [1] [1] [1] [1] $t_{2g}$	1 (LS)	P	$-2.0\Delta_0 + 2P$ (or) $-20Dq + 2P$
$d^6$	$t_{2g}^6 e_g^0$ [ ] $e_g$ [1] [1] [1] [1] $t_{2g}$	0 (LS)	D	$-2.4\Delta_0 + 3P$ (or) $-24Dq + 3P$
$d^7$	$t_{2g}^6 e_g^1$ [1] $e_g$ [1] [1] [1] [1] $t_{2g}$	1 (LS)	P	$-1.8\Delta_0 + 3P$ (or) $-18Dq + 3P$
$d^8$	$t_{2g}^6 e_g^2$ [1] [1] $e_g$ [1] [1] [1] [1] $t_{2g}$	2	P	$-1.2\Delta_0 + 3P$ (or) $-12Dq + 3P$
$d^9$	$t_{2g}^6 e_g^3$ [1] [1] [1] $e_g$ [1] [1] [1] [1] $t_{2g}$	1	P	$-0.6\Delta_0 + 4P$ (or) $-6Dq + 4P$
$d^{10}$	$t_{2g}^6 e_g^4$ [1] [1] [1] [1] $e_g$ [1] [1] [1] [1] $t_{2g}$	0	D	$0\Delta_0 + 5P$ (or) $0Dq + 5P$

d-ന്റെ ഏകീകൃത ഹിസ്റ്റോഗ്രാഫ്	ഏകീകൃത ഹിസ്റ്റോഗ്രാഫ്	ഏകീകൃത ഹിസ്റ്റോഗ്രാഫ്	ഏകീകൃത ഹിസ്റ്റോഗ്രാഫ്	CFSE in $\Delta_0$ or $Dq$
$d^1$	$t_{2g}^1 e_g^0$ [ ] $e_g$ [1] $t_{2g}$	1	P	$-0.4\Delta_0$ (or) $-4Dq$
$d^2$	$t_{2g}^2 e_g^0$ [ ] $e_g$ [1] [1] $t_{2g}$	2	P	$-0.8\Delta_0$ (or) $-8Dq$
$d^3$	$t_{2g}^3 e_g^0$ [ ] $e_g$ [1] [1] [1] $t_{2g}$	3	P	$-1.2\Delta_0$ (or) $-12Dq$
$d^4$	$t_{2g}^3 e_g^1$ [1] $e_g$ [1] [1] [1] $t_{2g}$	4 (HS)	P	$-0.6\Delta_0$ (or) $-6Dq$
$d^5$	$t_{2g}^3 e_g^2$ [1] [1] $e_g$ [1] [1] [1] $t_{2g}$	5 (HS)	P	$0\Delta_0$ (or) $0Dq$
$d^6$	$t_{2g}^4 e_g^2$ [1] [1] $e_g$ [1] [1] [1] [1] $t_{2g}$	4 (HS)	P	$-0.4\Delta_0 + P$ (or) $-4Dq + P$
$d^7$	$t_{2g}^5 e_g^2$ [1] [1] [1] $e_g$ [1] [1] [1] [1] $t_{2g}$	3 (HS)	P	$-0.8\Delta_0 + 2P$ (or) $-8Dq + 2P$
$d^8$	$t_{2g}^6 e_g^2$ [1] [1] [1] $e_g$ [1] [1] [1] [1] $t_{2g}$	2	P	$-1.2\Delta_0 + 3P$ (or) $-12Dq + 3P$
$d^9$	$t_{2g}^6 e_g^3$ [1] [1] [1] [1] $e_g$ [1] [1] [1] [1] $t_{2g}$	1	P	$-0.6\Delta_0 + 4P$ (or) $-6Dq + 4P$
$d^{10}$	$t_{2g}^6 e_g^4$ [1] [1] [1] [1] [1] $e_g$ [1] [1] [1] [1] $t_{2g}$	0	D	$0\Delta_0 + 5P$ (or) $0Dq + 5P$



## படிக புல பிளப்பு ஆற்றலை ( $\Delta_0$ ) பாதிக்கும் காரணிகள்

- 1) ஈனியின் தன்மை
- 2) மைய உலோக அயனியின் ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலை
- 3) d ஆர்ப்பிட்டாலின் வகை (அ) d ஆர்ப்பிட்டலின் முதன்மை குவாண்டம் எண்
- 4) அணைவுச் சேர்மத்தின் முப்பரிமாண வடிவமைப்பு

1) ஈனியின் தன்மை: சில வகை ஈனிகள் உலோக அயனியின் d ஆர்ப்பிட்டால்களை குறைந்த அளவே பிளக்கக் கூடிய தன்மை வாய்ந்தவை. அவை வலிமை குறைந்த ஈனிகள் எனப்படும். (e.g)  $I^-$ ,  $Br^-$ ,  $Cl^-$ ,  $F^-$  ( $\Delta_0$  குறைவு)

சில வகை ஈனிகள் உலோக அயனியின் d ஆர்ப்பிட்டால்களை அதிக அளவு பிளக்கக் கூடிய தன்மை வாய்ந்தவை. அவை வலிமை மிக்க ஈனிகள் எனப்படும். (e.g)  $NO_2^-$ ,  $CN^-$ ,  $CO$  ( $\Delta_0$  அதிகம்) (விளக்கம் முன்பே தரப்பட்டுள்ளது)

2. மையலோக அயனியின் ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலை: உலோக அயனியின் மின் சுமை அதிகரிக்க, அதிகரிக்க படிக புல பிளப்பு ஆற்றலின் ( $\Delta_0$ ) மதிப்பும் அதிகரிக்கிறது. உதாரணமாக,

$$\Delta_0 \text{ for } [\text{Co} (\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} = 93000 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta_0 \text{ for } [\text{Co} (\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} = 18200 \text{ cm}^{-1}$$

❖ உலோக அயனியின் நேர்மின்சுமை அதிகரிக்கும்போது, அது எதிர்மின் சுமையுடைய ஈனிகளை முனைவறுத்தும் திறனும் அதிகரிக்கிறது. ஈனி அதிகமாக முனைவறுத்தப்படுவதால், உலோக அயனிக்கு மிக அருகாமையில் ஈனி வர வாய்ப்பிருக்கிறது. இதனால் இரண்டிற்கும் உள்ள இடையீடு அதிகரித்து, விலக்கு விசை அதிகரித்து படிகபுல பிளப்பு ஆற்றலும் அதிகரிக்கிறது.

**3. d ஆர்ப்பிட்டாலின் வகை :** உலோக அயனியின் d ஆர்ப்பிட்டாலின் முதன்மை குவாண்டம் எண் அதிகரிக்க அதிகரிக்க படிகபுல பிளப்பு ஆற்றலும் அதிகரிக்கிறது. உதாரணமாக,

$$\Delta_0 \text{ for } [\text{Co} (\text{NH}_3)_6]^{3+} = 23000 \text{ cm}^{-1} \dots\dots 3d^6$$

$$\Delta_0 \text{ for } [\text{Rh} (\text{NH}_3)_6]^{3+} = 34000 \text{ cm}^{-1} \dots\dots 4d^6$$

$$\Delta_0 \text{ for } [\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]^{3+} = 41000 \text{ cm}^{-1} \dots\dots 5d^6$$

இதற்கு காரணம், 3d ஆர்பிட்டாலை விட 4d ஆர்பிட்டால் பெரியது. 4d ஆர்பிட்டாலை விட 5d ஆர்பிட்டால் பெரியது. d ஆர்பிட்டால் பெரியதாக இருக்கும் போது ஈனியை மிக நெருக்கமாக நெருங்க முடிகிறது. எனவே, இவை இரண்டிற்கும் இடையே உள்ள இடையீடு அதிகரித்து, அதன் மூலம் விலக்கு விசை அதிகரித்து, படிக புல பிளப்பு ஆற்றலும் அதிகரிக்கிறது.

4. அணைவுச் சேர்மத்தின் முப்பரிமாண வடிவமைப்பு: ஒரு அணைவுச் சேர்மத்திற்கு சதுரதள புலத்தில்தான் படிகபுல பிளப்பு ஆற்றல் அதிகம். அதைவிட எண்முகி புலத்தில் உள்ளதை விட பாதி அளவே நான்முகி புலத்தில் இருக்கும்.

$$\Delta_{sp} > \Delta_o > \Delta_t \quad \Delta_{sp} = 1.3 \Delta_o$$

$$1.3\Delta_o > \Delta_o > 0.45\Delta_o \quad \Delta_t = 0.45\Delta_o$$

சில கேள்விகள்:

1) படிக புல கோட்பாட்டின்படி, கீழ்க்கண்டவைகளுக்கு காரணம் கூறுக.

(i)  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  - பாராகாந்தத்தன்மை,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3-}$  - டையாகாந்தத்தன்மை

(ii)  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  - அதிக பாராகாந்தத் தன்மை,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  - குறைந்த பாராகாந்தத் தன்மை.

விளக்கம்:

(i)  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  - HS cpx –  $3d^6$  System ( $t_{2g}^4 e_g^2$ ) ;  $n=4$  பாராகாந்தத் தன்மை.

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  - LS cpx –  $3d^6$  System ( $t_{2g}^6 e_g^0$ ) ;  $n=0$  டையாகாந்தத் தன்மை.

(ii)  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  - HS cpx –  $3d^5$  System ( $t_{2g}^3 e_g^2$ ) ;  $n=5$  அதிக பாராகாந்தத் தன்மை.

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3-}$  - HS cpx –  $3d^5$  System ( $t_{2g}^5 e_g^0$ ) ;  $n=1$  குறைந்த பாராகாந்தத் தன்மை.

2) பின் வருவனவற்றுள் எவற்றிற்கு அதிக  $\Delta_o$  இருக்கும் ?

(i)  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$  and  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  Ans.:  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$  ஏனெனில்  $\text{CN}^-$  வலிமைமிகு ஈனி ( $\text{H}_2\text{O}$  -யை விட)

(ii)  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3+}$  and  $[\text{CrCl}_6]^{3-}$  Ans.:  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3+}$  Because  $\text{NH}_3$  is a stronger ligand than  $\text{Cl}^-$ .

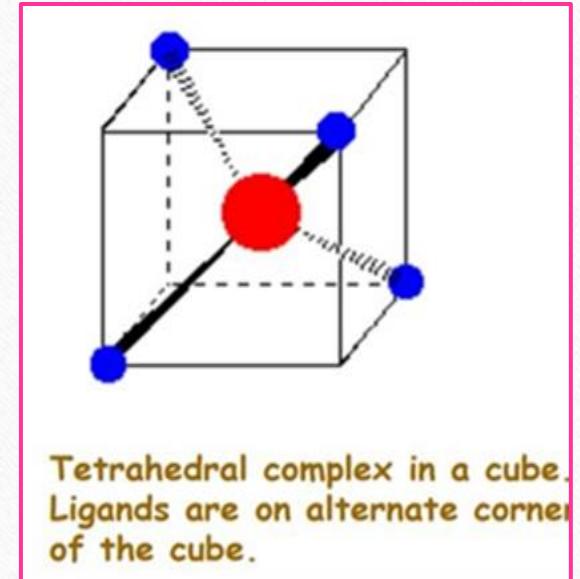
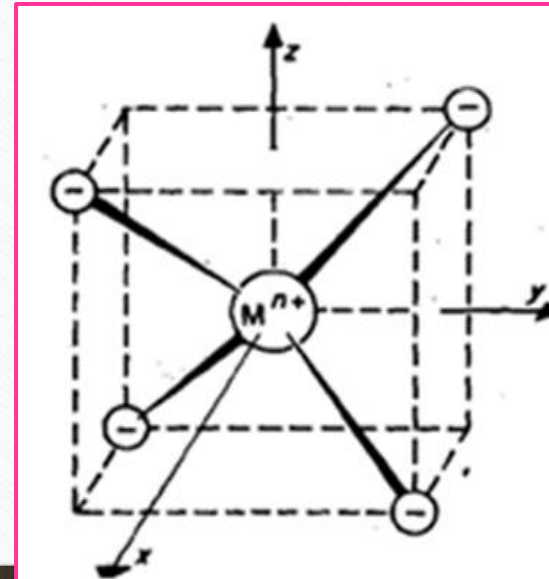
(iii)  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  and  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  Ans.:  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  ஏனெனில்  $\text{Rh}^{3+} \rightarrow 4d^6$ ;  $\text{Cr}^{3+} \rightarrow 3d^6$

(iv)  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  and  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  Ans.:  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  Because the charge of Cr is +3 here.

## நான்முகி புலத்தில் d-ஆர்பிட்டால்களின் பிளப்பு

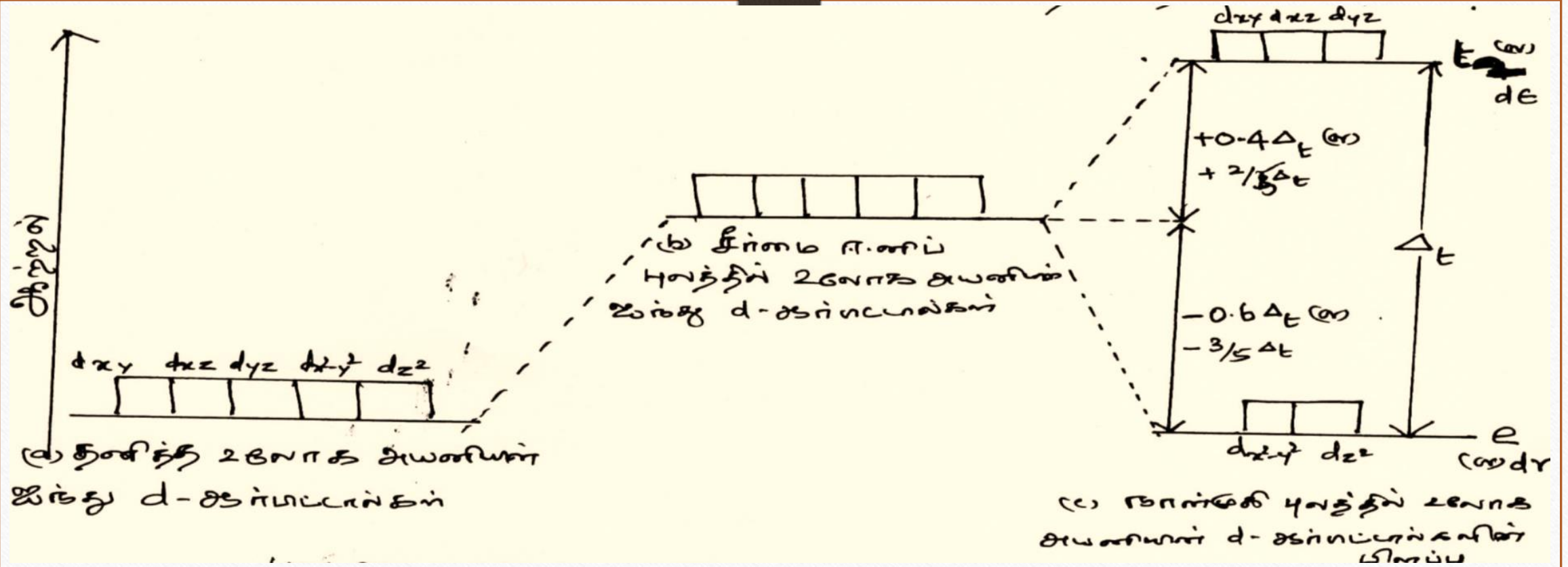
நான்முகி புலத்தில் மைய உலோக அயனியின் ஐந்து d ஆர்பிட்டால்களும் எவ்வாறு பிளக்கின்றன என்பதை தெரிந்து கொள்வதற்கு ஒரு நான்முகி, ஒரு கனசதுரத்தில் இருப்பதாக கற்பனை செய்து கொண்டால் புரிந்து கொள்வதற்கு எளிதாக இருக்கும். அதாவது, கனசதுரத்தின் மையத்தில், மைய உலோக அயனி இருப்பதாகவும், நான்கு ஈனிகளும் கனசதுரத்தின் அடுத்தடுத்த மூலைகளை ஆக்கிரமிப்பு செய்வதாக கற்பனை செய்து கொள்ளலாம். ஒன்றுக்கொன்று செங்குத்தான x, y, z அச்சுகள் கனசதுர எதிர் எதிர் பக்கங்களின் மையங்கள் வழியாக செல்லுகின்றன.

- ❖ இந்த அமைப்பை மேலே உள்ள படம் நன்கு விளக்குகிறது. உலோக அயனியின்  $e_g - d$  ஆர்பிட்டால்கள், x, y, z ஆகிய அச்சுகளை நோக்கி உள்ளது.  $t_{2g}$  ஆர்பிட்டால்கள் அச்சுகளுக்கு இடையே உள்ளன.



❖ மேலே உள்ள படத்திலிருந்து, நான்முகி வடிவமைப்பில், உலோக அயனியின் எந்தவொரு **d** ஆர்பிட்டாலும் நெருங்கி வரும் ஈனியை நோக்கி **துல்லியமாக** அமைந்திருக்கவில்லை என்பது புலனாகிறது. இருப்பினும், உலோக அயனியின் **t<sub>2g</sub>** ஆர்பிட்டால்கள் (**d<sub>xy</sub>, d<sub>xz</sub>, d<sub>yz</sub>**) ஓரளவிற்கு நெருங்கி வரும் ஈனிகளை நோக்கி அமைந்துள்ளன. அதாவதுது **e<sub>g</sub>** ஆர்பிட்டால்களை விட **t<sub>2g</sub>** ஆர்பிட்டால்களே ஈனிகள் வரும் திசைக்கு அருகாமையில் உள்ளது. எனவே **t<sub>2g</sub>** ஆர்பிட்டால்களில் உள்ள **e<sup>-</sup>-கள்** ஈனிப்புலத்தால் **அதிக அளவு விலக்கு விசையை எதிர்கொள்கின்றன**. எனவே, அவற்றின் ஆற்றல் பெருமளவு உயர்த்தப்படுகிறது. **e<sub>g</sub>** ஆர்பிட்டால்களின் ஆற்றல் குறைகிறது.

❖ இவ்வாறாக, நான்முகி படிகபுலத்தில் நிகழும் **d** ஆர்பிட்டால்கள் பிளப்பு, எண்முகி புலத்தில் நிகழ்ந்ததற்கு நேரெதிராக நடைபெறுகிறது. நான்முகி புலத்திற்கு சீர்மை மையம் **(i)** கிடையாது. எனவே, **'g'** என்ற எழுத்தை பயன்படுத்துவது பொருந்தாது. நான்முகி புலத்தில் **'t'<sub>2</sub>** & **'e'** ஆர்பிட்டால்கள் என்றே குறிக்க வேண்டும்.




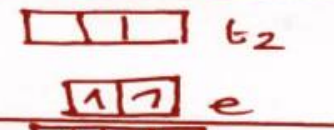
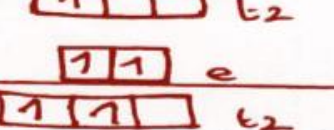
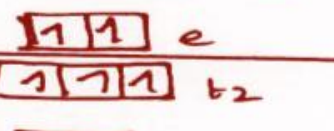
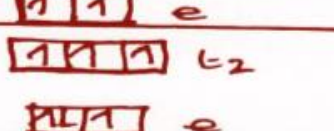
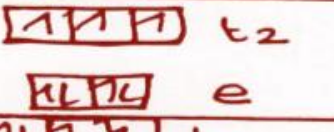
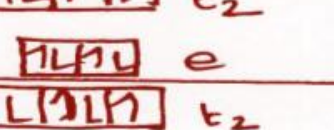
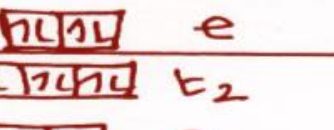

❖ பலவித ஆய்வுகளிலிருந்து நான்முகி படிக்க புல பிளப்பு ( $\Delta_t$ ) ஆற்றலின் மதிப்பு எண்முகி படிக்க புல ஆற்றலின் மதிப்பை ( $\Delta_o$ ) விட ஏறத்தாழ பாதி அளவு குறைந்து காணப்படுகிறது என்பது தெரிய வந்துள்ளது. அதாவது,

$$\Delta_t = 0.45 \Delta_o \text{ (or) } 4/9 \Delta_o$$

- ❖ நான்முகி படிக புல பிளப்பு ஆற்றல் ( $\Delta_4$ ) குறைவாக இருப்பதற்கு இரண்டு காரணங்கள் உள்ளன.
- ❖ (1) நான்முகி புலத்தில் 4 ஈனிகளே உள்ளன. ஆனால் எண்முகி புலத்தில் 6 ஈனிகள் உள்ளன. எனவே, எண்முகி புலத்தில் விலக்கு விசை அதிகமாக இருக்கும்.
- ❖ (2) எண்முகி புலத்தில் ஒவ்வொரு அச்சின் திசையிலும் ஈனிகள் உள்ளன. ஆனால், நான்முகி புலத்தில் ஈனிகள் உள்ள இடம் ' $t_{2g}$ ' ஆர்பிட்டால்களுக்கு நேராகவோ அல்லது ' $e_g$ ' ஆர்பிட்டால்களுக்கு நேராகவோ இல்லை. ஈனிகள் உள்ள இடம் ' $t_2$ ' ஆர்பிட்டால்களுக்கு ஓரளவு அருகாமையில் உள்ளன. நேருக்கு நேராக இல்லை. எனவே, விலக்கு விசை நான்முகி புலத்தில் குறைந்து காணப்படும். எனவே, படிகபுல பிளப்பு ஆற்றலும் ( $\Delta_4$ ) குறைந்து காணப்படுகிறது.
- ❖  $\Delta_t$  மதிப்பு  $\Delta_o$  மதிப்பில் ஏறத்தாழ பாதியாக இருப்பதால், படிகபுல விளைவுகள், நான்முகி அணைவுகள் உண்டாவதைவிட, எண்முகி அணைவுகள் உண்டாவதற்கு சாதகமாக உள்ளன எனக் கூறலாம்.

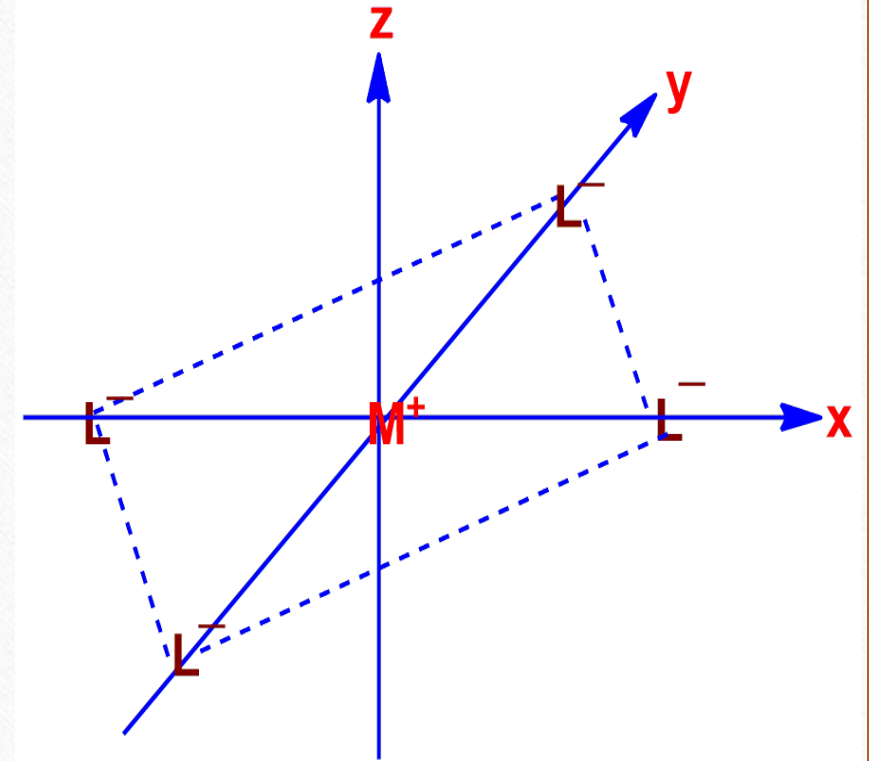


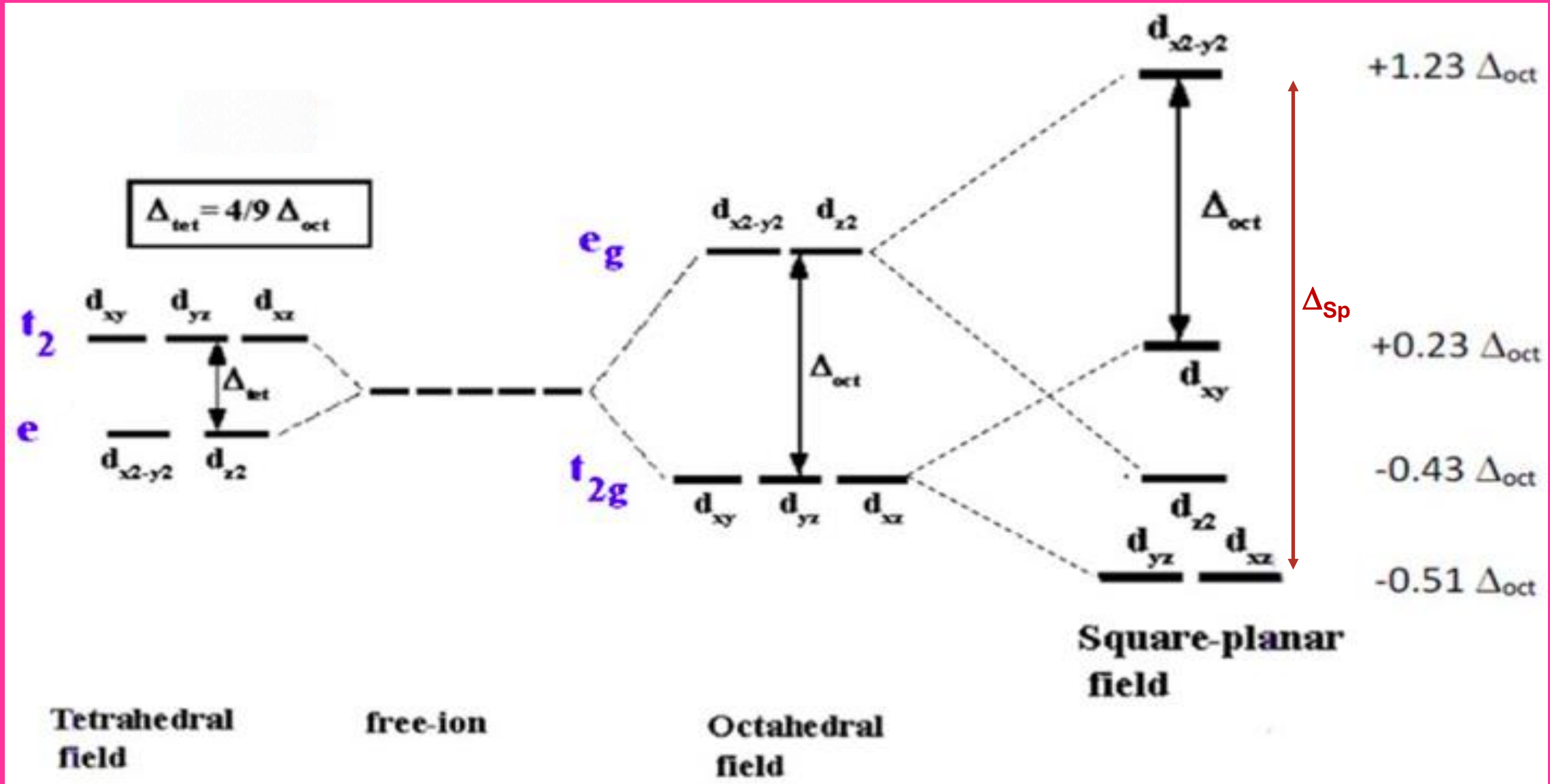
1800 001 005 400 3 2) 01 01-010001000001 10010000 10000000 CFSE 10000000

d-energi state	$t_2$ long e state	Energy level	Degeneracy	CFSE
$d^1$	$e^1 t_2^0$ 	1	P	$-0.6 \Delta_t$
$d^2$	$e^2 t_2^0$ 	2	P	$-1.2 \Delta_t$
$d^3$	$e^2 t_2^1$ 	3	P	$-0.8 \Delta_t$
$d^4$	$e^2 t_2^2$ 	4	P	$-0.4 \Delta_t$
$d^5$	$e^3 t_2^2$ 	5	P	$0 \Delta_t$
$d^6$	$e^3 t_2^3$ 	4	P	$-0.6 \Delta_t + P$
$d^7$	$e^4 t_2^3$ 	3	P	$-1.2 \Delta_t + 2P$
$d^8$	$e^4 t_2^4$ 	2	P	$-0.8 \Delta_t + 3P$
$d^9$	$e^4 t_2^5$ 	1	P	$-0.4 \Delta_t + 4P$
$d^{10}$	$e^4 t_2^6$ 	0	D	$0 \Delta_t + 5P$

### சதுர தள புலத்தில் d- ஆர்பிட்டால்களின் பிளப்பு:

- ❖ சதுர தள புலத்தில் ஈனிகளும் உலோக அயனியுடன் அமைந்திருக்கும் இடத்தை நாம் எண்முகி புலத்திலிருந்து பெறலாம். அதாவது எண்முகி புலத்தில் z அச்சில் உள்ள (1, 6 இடம்) இரு ஈனிகளையும் நீக்கிவிட்டால், சதுர தள அமைப்பு வந்துவிடும். எனவே, சதுர தள புலத்தில் உலோக அயனியின் d ஆர்பிட்டால் எவ்வாறு பிளக்கின்றன என்பதை எண்முகி புல பிளப்பிலிருந்து வருவிக்கலாம்.
- ❖ சதுர தள புலத்தில் z அச்சில் ஈனிகளே கிடையாது. x மற்றும் y அச்சில் ஈனிகள் அமைந்துள்ளன. எனவே,  $e_g$  ஆர்பிட்டால்களான  $d_{x^2-y^2}$  ஆர்பிட்டாலில் உள்ள ஈனிகள் அதிக விலக்கு விசையை எதிர்கொள்கிறது. எனவே,  $d_{x^2-y^2}$  ஆர்பிட்டாலின் ஆற்றல் பெருமளவு உயர்த்தப்படுகிறது.  $d_z^2$  ஆர்பிட்டாலின் ஆற்றல் பெருமளவு குறைகிறது. (z- அச்சில் ஈனி கிடையாது) அதே போல்  $t_{2g}$  வகை ஆர்பிட்டால்களில்  $d_{xy}$  ஆர்பிட்டாலின் ஆற்றல் உயர்த்தப்பட்டு,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  ஆர்பிட்டாலின் ஆற்றல் குறைகிறது. இவற்றை பின்வரும் படம் விளக்குகிறது.





❖ எனவே, சதுர தள புலத்தில், உலோக அயனியின் d ஆர்பிட்டால்களின் பிளப்பு முறையே

$$d_{xz} = d_{yz} < d_x^2 < d_{xy} < d_{x^2-y^2}$$

❖  $d_{xz}$  மற்றும்  $d_{yz}$  ஆர்பிட்டால்களின் ஆற்றலுக்கும்,  $d_{x^2-y^2}$  ஆர்பிட்டாலின் ஆற்றலுக்கும் இடையிலான வித்தியாசமே சதுரதள பிளப்பு ஆற்றல் ( $\Delta_{sp}$ ) எனப்படும்.

❖  $d_{x^2-y^2}$  ஆற்றலின் மதிப்பு மிக அதிகமாக இருப்பதால்,  $\Delta_{sp} = 1.3 \Delta_o$  என பல ஆய்வுகள் மூலம் அறியப்பட்டுள்ளது.

❖  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  என்ற அணைவுச் சேர்மத்தில், டையா காந்தத் தன்மை பின்வருமாறு விளக்கப்படுகிறது. சயனைடு அயனி வலிமை மிக்க ஈனியாததால், உலோக அயனியின் d ஆர்பிட்டால்களை 4 வகையாக பிரிக்கிறது.  $d_{x^2-y^2}$  ஆர்பிட்டாலை தவிர ஏனைய நான்கு d ஆர்பிட்டால்களும் மிகக் குறைவான ஆற்றலைப் பெற்றிருப்பதால், இவற்றில் எலக்ட்ரான்கள் ஜோடி சேர்ந்த நிலையில் இருக்க விரும்புகின்றன.  $\text{Ni}^{2+} - d^8$  அமைப்பாகும். எனவே, இந்த எட்டு எலக்ட்ரான்களும்  $d_{xz}^2 = d_{yz}^2$ ,  $d_{z^2}$ , &  $d_{xy}^2$  ஆகிய ஆர்பிட்டால்களில் ஜோடி சேர்ந்து உள்ளன. எனவே, அது டையா காந்தத் தன்மையாக உள்ளது.

❖ எனவேதான்,  $d^8$  அமைப்புடைய உலோக அயனிகளின் ( $Pd^{2+}$ ,  $pt^{2+}$ ,  $Rh^+$ ,  $Au^{3+}$ ) அணைவு எண் நான்காக அமைந்தால், அவை பெரும் எண்ணிக்கையில் சதுரதள அணைவுச் சேர்மங்களையே தரும்.

இடைநிலைத் தனிமங்களின் அணைவுச் சேர்மங்களின் நிறம் பற்றிய

CFT யின் கருத்துக்கள்

❖ படிபுல கோட்பாடு அணைவுச் சேர்மங்களின் நிறத்திற்கான விளக்கத்தினை மன நிறைவளிக்கும் வகையில் தருவது. இக்கொள்கையின் பெரும் வெற்றியாகும்.

❖ ஒரு பொருள் நிறமாக தோன்ற வேண்டுமானால், அப்பொருள் மின்காந்த கதிர்களைக் கட்டிவிடும் பகுதியில் ஒளியை உறிஞ்சவேண்டும். கட்டிவிடும் பகுதியின் அலைநீளம்  $4000 - 7000 \text{ \AA}$ . கட்டிவிடும் பகுதியில் ஏழு முக்கியமான நிறங்கள் உள்ளன (VIBGYOR). இவற்றில் ஏதாவதொரு நிறத்தை ஒரு பொருள் உறிஞ்சினால் அதிலிருந்து உமிழப்படும் ஒளியின் நிறம் மற்ற ஆறு நிறங்களின் கலவையாக இருக்கும். இந்த நிறமே அப்பொருளின் நிறமாக நமக்கு காட்சி அளிக்கும்.

- ❖ உதாரணமாக வெள்ளை ஒளியிலிருந்து ஒரு பொருள் சிகப்பு நிறத்தை உறிஞ்சினால், உமிழப்படும் ஒளியின் நிறம் நீலமாக இருக்கும். ஏனெனில் சிகப்பைத் தவிர மற்ற ஆறு நிறங்களின் கலவையே நீல நிறமாகும். நீல நிறமே அப்பொருளின் நிறமாகும். ஊறிஞ்சப்படும் ஒளியின் நிறமும் உமிழப்படும் ஒளியின் நிறத்திற்கும் உள்ள தொடர்பு கீழே தரப்பட்டுள்ளது.

	ஆற்றல் அதிகம்		குறைகிறது		ஆற்றல் குறைவு	
ஊறிஞ்சப்படும் நிறம்	Violet	Blue	Green	Yellow	Orange	Red
ஊறிஞ்சும் ஒளியின் அலை நீளம்	4000A°	→	5000 A°	→	6000 A°	→ 7000 A°
உமிழப்படும் ஒளியின் நிறம்	Yellow	Orange	Red	Violet	Blue	Green

- ❖ அணைவுச் சேர்மங்கள் பெரும்பாலும் நிறமுடையதாக உள்ளன. இதற்குக் காரணம், கட்டிலனாகும் ஒளியின் ஆற்றல், அணைவுச் சேர்மத்திலுள்ள உலோக அயனியின் d-எலக்ட்ரானை குறைந்த ஆற்றலுடைய  $t_{2g}$  மட்டத்திலிருந்து உயர்ந்த ஆற்றலுடைய  $e_g$  மட்டத்திற்கு (எண்முகி அணைவுகளில்) உயர்த்த போதுமானதாக உள்ளது.

❖ இக்கோட்பாட்டின்படி,  $t_{2g}$  மற்றும்  $e_g$  ஆற்றல் மட்டங்களுக்கு இடையே நிகழும் எலக்ட்ரான்களின் d-d நகர்வே (கட்புலனாகும் பகுதியில் ஒளியை உறிஞ்சுவதால்) அணைவுச் சேர்மங்களின் நிறத்திற்கு காரணமாகும். இதனை பின்வரும் எடுத்துக்காட்டுகள் மூலம் நன்கு தெரிந்து கொள்ளலாம்.

(i)  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  இச்சேர்மம்  $d^1$  அமைப்புடையது. இது வெள்ளை ஒளியிலிருந்து பச்சை மற்றும் மஞ்சள் ஒளியை உறிஞ்சுகிறது ( $5000\text{Å}$  அலை நீளத்தில்). இந்த ஒளி ஆற்றல் அந்த அணைவுச் சேர்மத்தின்  $\Delta_o$  க்கு சமமாக இருக்கும். எனவே, ஒளியை உறிஞ்சி பிறகு e-n,  $t_{2g}$  ஆற்றல் மட்டத்திலிருந்து  $e_g$  ஆற்றல் மட்டத்திற்கு நகர்கிறது. திரும்பவும் e-n தரைமட்ட நிலைக்கு வரும்போது வயலட் & சிகப்பு கதிர்களை உமிழ்கிறது. எனவே  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  கரைசல் ஊதா நிறமாக காட்சியளிக்கிறது.

❖ (ii) அணைவுச் சேர்மத்தின்  $\Delta_o$ , ஈனியின் தன்மைய பொருத்து அமையும். எனவே, அணைவுச் சேர்மத்தின் நிறமும் ஈனியின் தன்மையை பொருத்து அமைகிறது.

எ.கா.

$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  - வெளிர் நீலம் ( $\Delta_o$  குறைவு)

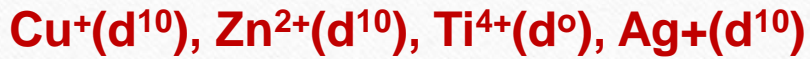
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  - ஆழ்ந்த நீலம் ( $\Delta_o$  அதிகம்)

- ❖  $H_2O$  ஈனி  $NH_3$  ஈனியை விட வலிமை குறைந்த ஈனி. ஏனவே  $Cu(H_2O)_4]^{2+}$  சிவப்புப் பகுதிக்கு அருகாமையில் ஒளியை உறிஞ்சி வெளிர் நீல நிறமாக காட்சியளிக்கிறது.  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$  சற்று அதிக ஆற்றலுடைய சிவப்புப் பகுதிக்கு சற்று தூரத்தில் ஒளியை உறிஞ்சுவதால் ஆழ்ந்த நீல நிறமாக காட்சியளிக்கிறது.
- ❖ (iii)  $[Co(NH_3)_6]^{2+}$  (or)  $[Co(H_2O)_6]^{2+}$  - பிங்க் கலர். ஆனால்  $[CoCl_4]^{2-}$  - நீலக் கலர். அனைத்து அணைவுச் சேர்மமும்  $d^7$  அமைப்பு. நான்முகி சேர்மங்களின் படிபுல பிளப்பு ஆற்றல் ( $\Delta_t$ ) எண்முகியில் ( $\Delta_o$ ) இருப்பதில் பாதி அளவுதான் இருக்கும். எனவேதான் எண்முகி  $Co^{2+}$  சேர்மங்கள் அதிக ஆற்றலுடைய நீல நிறத்தை உறிஞ்சி பிங்க் நிறமாக காட்சி அளிக்கிறது.  $[CoCl_4]^{2-}$  சேர்மம் குறைந்த ஆற்றலுடைய சிகப்பு நிறத்தை உறிஞ்சி நீல நிறமாக காட்சி அளிக்கிறது.
- ❖ (iv) அதேபோல்  $[Co(CN)_6]^{3-}$  - மஞ்சள் நிறம். இதில் Cobalt +3 நிலையில் உள்ளது. மேலும்  $CN^-$  ஈனி வலிமைமிக்க ஈனி. ஏனவே இதன்  $\Delta_o$  மதிப்பு அதிகமாக இருக்கும். எனவே, அதிக ஆற்றலுடைய வயலட் நிறத்தை உறிஞ்சி மஞ்சளாக காட்சியளிக்கிறது.



❖ (v)  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  - பச்சை நிறம் ( $d^8$ ). இச்சேர்மத்தின் கரைசலில்  $\text{CN}^-$  அயனியை சேர்க்கும்போது நிறமற்ற  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  ( $d^8$ ) சேர்மம் உருவாகிறது.  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  - ஒரு சதுர தள அணைவுச் சேர்மம். ஈனியும் வலுவான ஈனி. இதன் படிசுபுல பிளப்பு ஆற்றல்  $\Delta_{sp}$  மிக மிக அதிகம். எனவே இதில்  $d-d$  எலக்ட்ரான் நகர்வு புறஊதாகதிர் பகுதியில் ஒளியை உறிஞ்சுவதால் ஏற்படுகிறது. எனவே, நம் கண்ணுக்கு நிறமாக தோன்றவில்லை.

❖ (vi)  $d$ -ஆர்பிட்டால்கள் காலியாக உள்ள ( $d^0$ ) அணைவுச் சேர்மங்கள் மற்றும் முற்றிலும் நிரம்பிய  $d$ -ஆர்பிட்டால் உள்ள அணைவுச் சேர்மங்கள் ( $d^{10}$ ) ஆகியவற்றில்  $d-d$  நகர்வு சாத்தியமில்லை. எனவே, இவை நிறமற்று காணப்படுகின்றன. (எ.கா.)



படிசு புலக்கோட்பாட்டின் குறைபாடுகள்:

1) CFT, மைய உலோக அயனியின்  $d$ -ஆர்பிட்டால்களை மட்டுமே கருத்தில் கொள்கிறது. உலோக அயனியின் மற்ற  $S, P$  ஆர்பிட்டால்கள் மற்றும் ஈனியின் ஆர்பிட்டால்களை கருத்தில் கொள்ளவில்லை.

2) CFT-யின்படி உலோக – இனிப் பிணைப்பு முற்றிலும் அயனிப் பிணைப்பாகும். உண்மையில், இப்பிணைப்பில் ஓரளவு சகப் பிணைப்புத் தன்மை உள்ளது. இதற்கான வளக்கத்தை CFT-யால் விளக்க முடியவில்லை.

3) CFT-யால் ஈனிகளின் ஒப்பு வலிமைகளை மனநிறைவளிக்கும் வகையில் விளக்கமுடியவில்லை. ஊதாரணமாக நிறநிரல் வேதி வரிசையில்  $\text{OH}^-$  ஈனியை விட ' $\text{H}_2\text{O}$ ' இனி ஏன் வலிமை மிக்கதாக உள்ளது என்பதற்கு எந்த விளக்கமும் இல்லை.

4) சில அணைவுச் சேர்மங்களில் காணப்படும்  $\pi$  பிணைப்புகளை CFT-யால் விளக்க முடியவில்லை. (e.g.)  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$

VBT மற்றும் CFT-யின் ஒப்பீட்டு ஆய்வு:

ஒற்றுமை:

VBT-யில் கூறப்பட்ட உள்ஆர்பிட்டால் அணைவுச் சேர்மங்களும், CFT-யில் கூறப்படும் தாழ்குழற்சி அணைவுச் சேர்மங்களும் ஒன்றேயாகும். இதேபோன்று VBT-யில் கூறப்பட்ட வெளி ஆர்பிட்டால் அணைவுச் சேர்மங்களும் CFT-யில் கூறப்படும் உயர் குழற்சி அணைவுச் சேர்மங்களும் ஒன்றே.

வேற்றுமை:

VBT	CFT
1) அணைவுச் சேர்மங்களில் உலோக ஈனி பிணைப்பு சகப்பிணைப்பு என VBT கூறுகிறது.	1) CFT-யில் உலோக ஈனி பிணைப்பு முற்றிலும் அயனிப்பிணைப்பாகும்.
2) உலோக அயனியின் 'd'-ஆர்பிட் டால்கள் பிளக்கின்றன என்ற கருத்து VBT-யில் இல்லை.	2) CFT-படி உலோக அயனியின் 'd'-ஆர்பிட்டால்கள் வெவ்வேறு ஆற்றலுடைய ஆர்பிட்டால்களாக பிளக்கின்றன.
3) அணைவுச் சேர்மம் உருவாகதற்கு முன் உலோக அயனியில் 'இனக் கலப்பு' என்ற செயல்முறை நடைபெறுவதாக VBT கூறுகிறது.	3) CFT-படி உலோக அயனியில் இனக் கலப்பு நடைபெறுவதில்லை.
4) அணைவுச் சேர்மங்களின் நிறம் குறித்து VBT-யில் எந்த விளக்கமும் இல்லை.	4) அணைவுச் சேர்மங்களின் நிறத்திற்கு காரணம் d-d எலக்ட்ரான் நகர்வு என CFT விளக்கிறது.
5) அணைவுச் சேர்மங்களின் காந்தப் பண்புகள் குறித்த தெளிவான விளக்கம் இல்லை.	5) CFT-படி ஒரு அணைவுச் சேர்மத்தின் காந்தப் பண்பு, அந்த உலோக அயனியாக d-ஆர்பிட்டால்கள் அந்த படிக புலத்தில் எவ்வாறு பிளக்கின்றன என்பதைப் பொருத்து கூற முடியும் என்று கூறுகிறது.

## References:

1. 'Inorganic chemistry' - James E. Huheey
2. 'Advanced Inorganic Chemistry' - F.A. Cotton & G. Wilkinson
3. 'Principles of Inorganic Chemistry' - B.R. Puri & L.R. Sharma
4. 'Concise Inorganic Chemistry' - J.D. Lee
5. 'Text-book of Inorganic Chemistry' - A New Approach -  
Dr. S. Sundaram & Vengalur S. Srinivasan
6. Arhant's 'Inorganic Chemistry' - R.K. Gupta & R.K. Amit.
7. 'Selected topics in Inorganic Chemistry' - Malik, Tuli & Madan.

THANK YOU

