



**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*



# UNIT-IV

**Applications of coordination  
compounds and bonding in Metallic  
carbonyls**

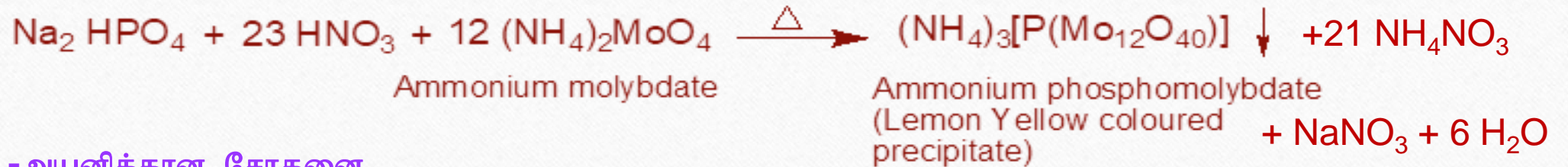
## பண்பறிபகுப்பாய்விலும் அளவறிபகுப்பாய்விலும் அணைவுச் சேர்மங்களின் பயன்கள்

(Applications of coordination compounds in qualitative and quantitative analysis)

பண்பறி பகுப்பாய்வில் :

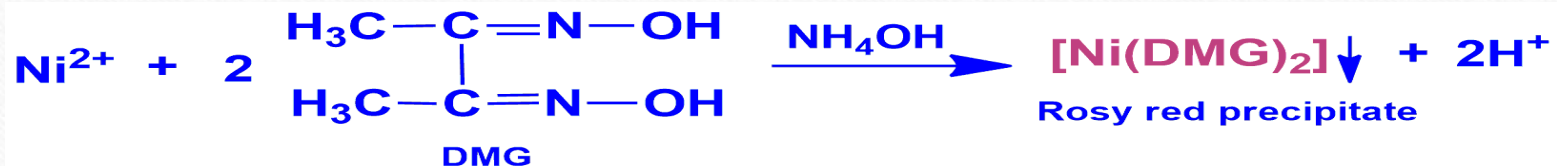
(i) பாஸ்பேட் அயனிக்கான சோதனை ( $\text{PO}_4^{3-}$ )

அடர் நைட்ரிக் அமிலத்தில் (Conc.  $\text{HNO}_3$ ) கரைத்த பாஸ்பேட் உப்பு + அம்மோனியம் மாலிம்பேட்கரைசல்  $\longrightarrow$  எலுமிச்சை மஞ்சள் நிற வீழ்படிவு.



(ii)  $\text{Ni}^{2+}$  -அயனிக்கான சோதனை

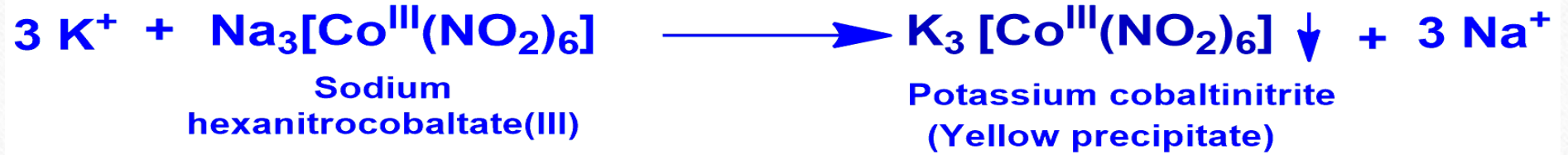
$\text{Ni}^{2+}$  அயனி, கார ஊடகத்தில் DMG உடன் இணைந்து ரோஜா சிவப்பு நிற வீழ்படிவைத் தருகிறது.  $[\text{Ni}(\text{DMG})_2]$





(iii)  $K^+$ - அயனிக்கான சோதனை : (சோடியம் கோபால்ட் நைட்ரைட் சோதனை)

$K^+$ - அயனிக்காரைசல் + சோடியம் கோபால்ட் நைட்ரைட் கரைசல்  $\xrightarrow{\text{dil. CH}_3\text{COOH}}$  மஞ்சள் நிற வீழ்படிவு.

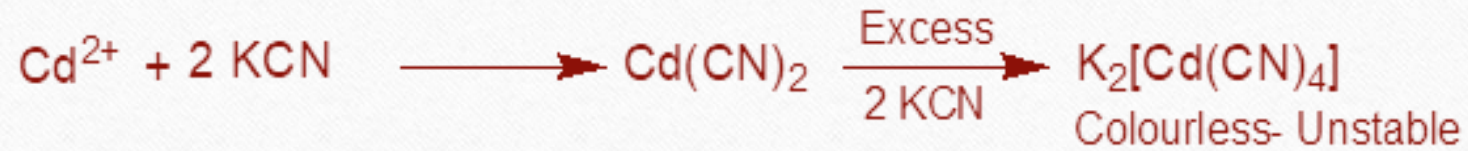


(iv)  $Cu^{2+}$  ஐயும்  $Cd^{2+}$  -ஐயும் பிரிப்பதில் (அ) (காப்பர்அயனி முன்னிலையில்  $Cd^{2+}$ -ஐ கண்டறிய)

$Cu^{2+}$  மற்றும்  $Cd^{2+}$ -கலந்த கரைசலுடன் கரைசலின் நீல நிறம் மறையும் வரை  $KCN$  கரைசல் சேர்க்க வேண்டும். பிறகு  $H_2S$  வாயுவை கரைசலின் வழியே செலுத்தினால்  $Cd^{2+}$  அயனி மட்டும். மஞ்சள் நிற  $CdS$  - வீழ்படிவாக கிடைக்கிறது. இப்படியாக  $Cu^{2+}$  அயனியையும்  $Cd^{2+}$  அயனியையும் அதன் கலவையிலிருந்து பிரிக்கலாம்.

இவ்வினையில், முதலில்  $KCN$  கரைசல் அதிகமாக சேர்க்கும்போது  $Cd^{2+}$  அயனி  $[Cd(CN)_4]^{2-}$  -என்ற அணைவுச்சேர்மத்தையும்  $Cu^{2+}$  அயனி முதலில்  $Cu^+$  அயனியாக ஒடுக்கடைந்து பின்  $[Cu(CN)_4]^{3-}$  என்ற அணைவுச்சேர்மத்தையும் உருவாக்குகிறது.  $[Cu(CN)_4]^{3-}$  அணைவுச்சேர்மம் மிகவும் நிலைப்புத்தன்மையான சேர்மம்.

ஆனால்  $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$  அணைவுச்சேர்மத்திற்கு நிலைப்புத்தன்மை குறைவு. எனவே அது ஓரளவு சிதைந்து  $\text{Cd}^{2+}$  அயனியை கரைசலுக்கு கொடுக்கிறது. ஆகவே  $\text{H}_2\text{S}$  வாயு சேர்க்கும்போது  $\text{Cd}^{2+}$  அயனிமட்டும் வீழ்படிவாகிறது. காப்பர் அயனிகள் வீழ்படிவாகவில்லை.

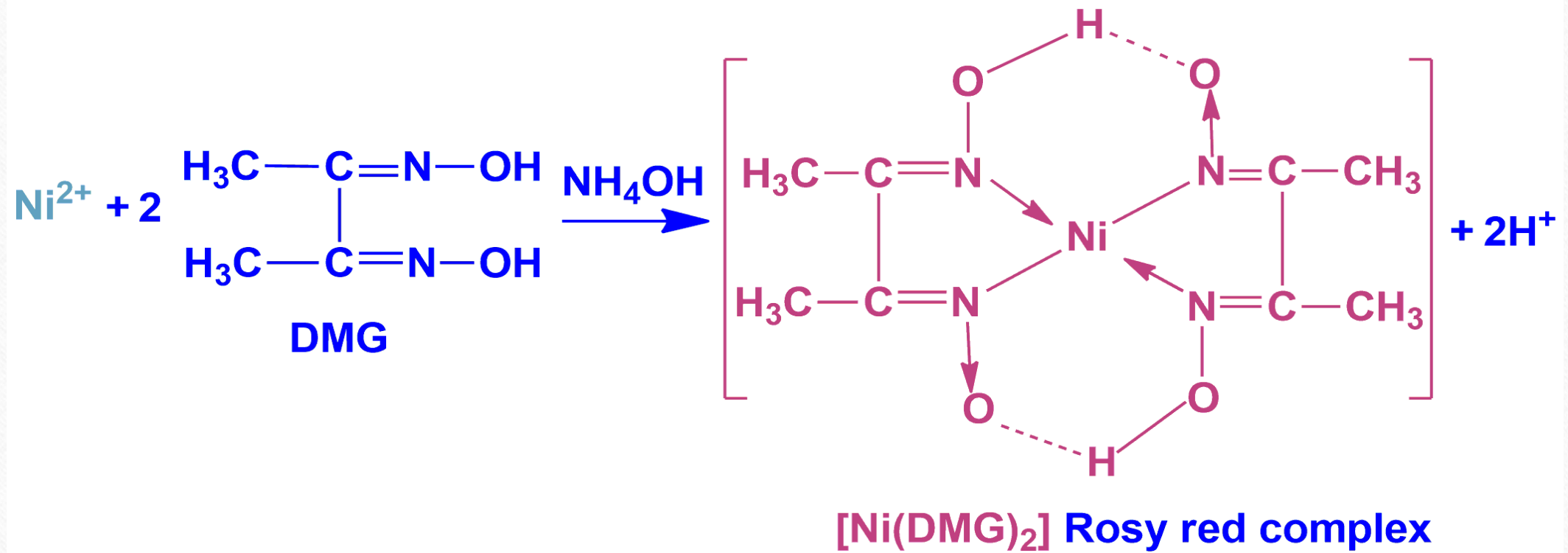




அளவறி பகுப்பாய்வில் அணைவுச்சேர்மங்களின் பயன்கள்

(Applications in quantitative analysis)

1. நிக்கலை நிக்கல்-DMG வீழ்படிவாக மாற்றி எடையறிதல்



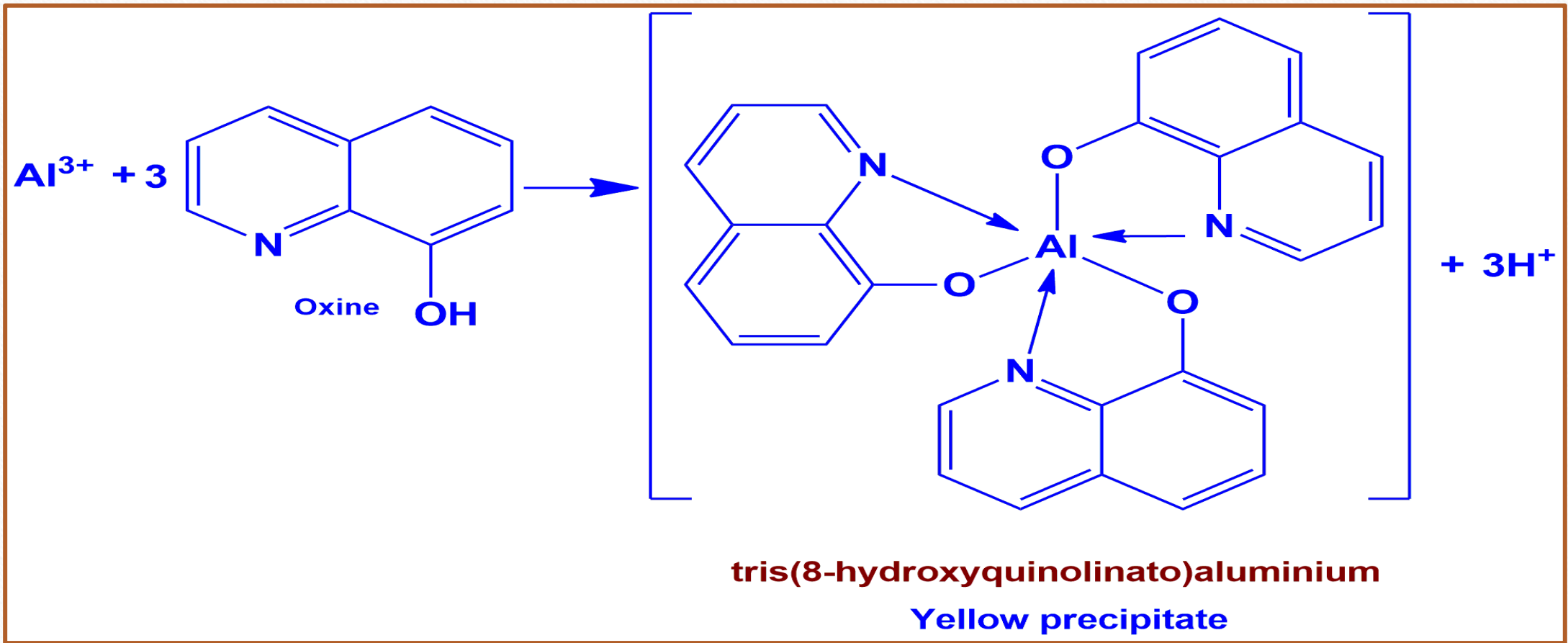
$\text{Ni}^{2+}$  அயனியின் நீர்த்தக் கரைசலுடன் (20ml) 5மிலி 1:1 HCl சேர்த்து 70-80°C -க்கு சூடேற்ற வேண்டும். அதன்பிறகு 20மிலி அல்கஹாலில் கரைத்த 1% DMG கரைசலை சேர்த்து, அதிகமாக  $\text{NH}_4\text{OH}$  கரைசலை வீழ்படிவாக்கம் முற்று பெறும் வரை சேர்க்கவேண்டும். பின் நீராவித்தொட்டிலில் 30 நிமிடம் வெப்ப ஈரப்புழுக்கம் செய்யவேண்டும். அதன்பிறகு ஏற்கனவே எடை எடுக்கப்பட்ட கண்ணாடி புடக்குகை வழியாக வடிகட்டி 110-120 °C வெப்பநிலையில், சுமார் 1 மணிநேரம் air-oven-ல் வைத்து உலரவைக்க வேண்டும். பிறகு குளிர்ச்செய்து திரும்பவும் எடை எடுக்க வேண்டும். விழ்படிவின்  $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_2]$  எடையிலிருந்து நிக்கலின் எடையை கணக்கிடலாம்.

288.69 கி  $[\text{Ni}(\text{DMG})_2]$ -ல் 58.69 கி நிக்கல் உள்ளது.

$$\therefore x \text{ கி } [\text{Ni}(\text{DMG})_2]\text{-ல் உள்ள நிக்கலின் எடை} = \frac{58.69}{288.69} \times x \text{ கி}$$

2. ஆக்ஸின்-ஐ வைத்து அலுமினியத்தின் எடையிறதல்:

அலுமினியம் அயனிகளை ( $\text{Al}^{3+}$ ), அலுமினியம் ஆக்ஸினைட் வீழ்படிவாக மாற்றி எடையறியலாம்.





$Al^{3+}$  - ன் நீர்த்த கரைசல் (20ml) உடன் 1மிலி அடர் HCl சேர்த்து 100 மில்லிக்கு நீர்த்தல் செய்யவேண்டும். பின்  $70-80^{\circ}C$  க்கு சூடுபடுத்தி, 20மிலி 5% oxine கரைசல் சேர்க்கவேண்டும். பின் நன்றாக கொதிக்க வைத்து 25மிலி 2N அம்மோனியம் அசிட்டேட் கரைசல் சேர்க்க வேண்டும். பிறகு, வீழ்படிவை 30 நிமிடம் வெப்ப ஈரப்புழுக்கம் செய்து, குளிரவைத்து, ஏற்கனவே எடை எடுக்கப்பட்ட கண்ணாடி புடக்குகை வழியாக வீழ்படிவை வடிகட்ட வேண்டும். பின் வீழ்படிவை  $130-140^{\circ}C$  வெப்பநிலையில் air-oven-ல் வைத்து உலரச்செய்து, மீண்டும் எடை எடுக்கவேண்டும். வீழ்வடிவின் (x) எடையிலிருந்து அலுமினியத்தின் எடை கணக்கிடப்படுகிறது

458.98கி  $[Al(C_9H_6ON)_3]$ -ல் 26.98கி  $Al^{3+}$  உள்ளது

$$x \text{ கி } [Al(C_9H_6ON)_3]\text{-ல் உள்ள } Al^{3+}\text{-ன் எடை} = \frac{26.98}{458.98} \times x \text{ கி}$$

**Note:** Oxine-ஐ வைத்து  $Mg^{2+}$  மற்றும்  $Zn^{2+}$  ஆகியவற்றையும் எடையறியலாம்.

## உலோகக்கார்பனைல்கள் (Metallic carbonyls)

$\pi$ -ஏற்கும் ஈனிகள் (அ)  $\pi$ -அமில ஈனிகள்

- ❖ உலோகக்கார்பனைல்களில் உள்ள கார்போனைல் ஈனி ஒரு சிறந்த  $\pi$ -ஏற்கும் ஈனிகளாக திகழ்கிறது.
- ❖ இடைநிலை உலோகத்துடன் கார்பன்மோனாக்சைடு (கார்போனைல் **CO**) இணைக்கப்பட்டுள்ள சேர்மங்கள் உலோகக் கார்பனைல்கள் எனப்படும். **CO** மூலக்கூறின் எலக்ட்ரான் அமைப்பில் ( $:\text{C}\equiv\text{O}:$ ) கார்பன் அணுவும் ஆக்ஸிஜன் அணுவும் தனித்த ஜோடி எலக்ட்ரான்களை பெற்றுள்ளன. இருந்தபோதிலும் கார்பன் அணுவே தனது  $\sigma$ -எலக்ட்ரான்களை உலோகத்திற்கு வழங்கி  $\text{M} \leftarrow \text{C}\equiv\text{O}:$  என்ற ஈதல் சகப்பிணைப்பை ஏற்படுத்துகிறது.
- ❖ உலோகக் கார்பனைல்களில் எத்தனை உலோகங்கள் உள்ளன என்பதைப் பொருத்து, கார்பனைல்களை இரண்டு வகையாக பிரிக்கலாம்.

### 1. ஒரு உட்கரு கார்பனைல்கள் (Mononuclear Carbonyls)

இவற்றில் ஒரே ஒரு உலோக அணு மட்டுமே இருக்கும்.



(எ.கா).  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ ,  $[\text{W}(\text{CO})_6]$ ,  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ ,  $[\text{V}(\text{CO})_6]$ ,  $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$

## 2. பல உட்கரு கார்பனைல்கள் (Polynuclear carbonyls)

இவற்றில் ஒன்றிற்கு மேலான உலோக அணுக்கள் இருக்கும். உலோகக் கார்பனைல்களில் இரண்டு உலோக அணுக்கள் இருந்தால், அவை இரு உட்கரு கார்பனைல்கள் என்றழைக்கப்படும்.

(எ.கா).  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ ,  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ ,  
 $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ ,  $[\text{Os}_2(\text{CO})_9]$ ,  
 $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ ,  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$

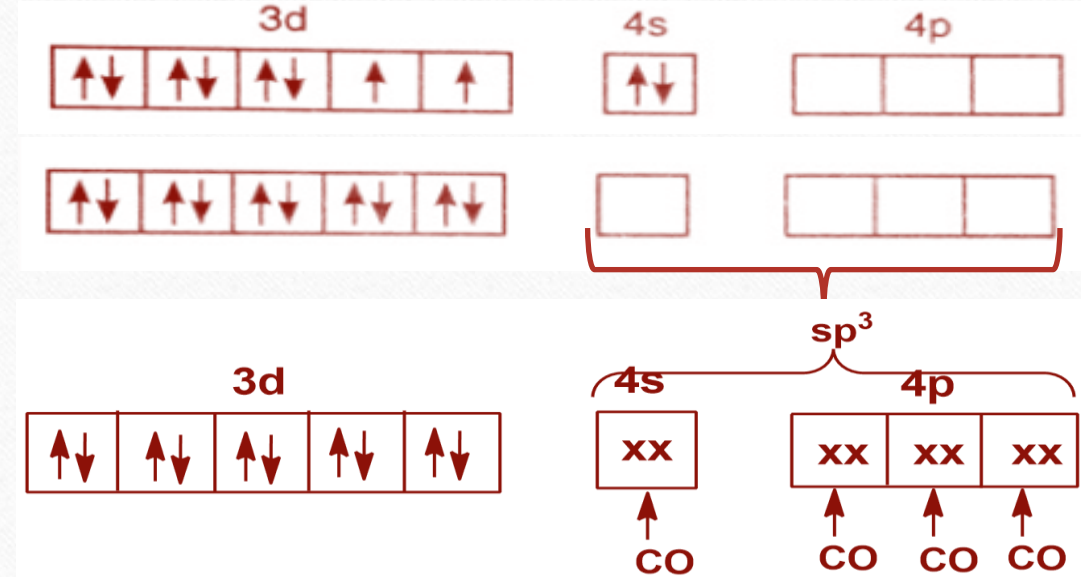
❖ உலோகக்கார்பனைல்களில்  $[\text{V}(\text{CO})_6]$  தவிர மற்ற அனைத்து கார்பனைல்களும் டையா காந்தத்தன்மையுடையவை. ( $\mu = 0 \text{ BM}$ ). அதேபோல,  $[\text{V}(\text{CO})_6]$  தவிர மற்ற அனைத்து கார்பனைல்களும் EAN விதிக்கு உட்படுபவை.

உலோக கார்பனைல்களின் அமைப்பு, பிணைப்பு மற்றும் இனக்கலப்பினமாதல்

**(Structure, bonding and hybridization of metallic carbonyls)**

1.  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ 

- (i) தரைமட்ட நிலையில் Ni -ன் எலக்ட்ரான் அமைப்பு
- (ii) கிளர்வுற்ற நிலையில் Ni -ன் எலக்ட்ரான் அமைப்பு:
- (iii) மேற்பொருந்துதல்:



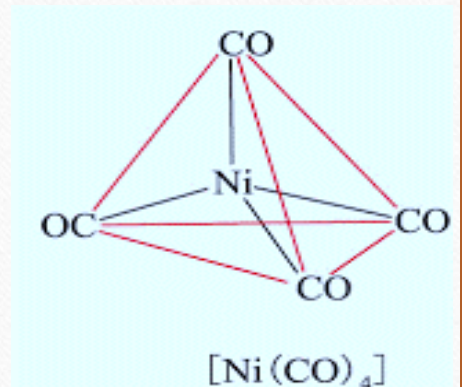
❖ சம ஆற்றலுடைய, காலியான நான்கு  $sp^3$  இனக்கலப்பு ஆர்பிட்டால் ஒவ்வொன்றும் ஒவ்வொரு கார்பனைல் ஈனியிடமிருந்து ஒரு ஜோடி எலக்ட்ரான்களை ஏற்று நான்கு  $\text{Ni} \leftarrow \text{CO}$  ஈதல் பிணைப்பு உருவாகிறது.

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

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

டையாகாந்தத்தன்மை. (vi)  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ , EAN விதிக்கு உட்படுகிறது.

$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ -ல் Ni-ன்  $\text{EAN} = 28 - 0 + 8 = 36 \text{ (Kr)}$ .



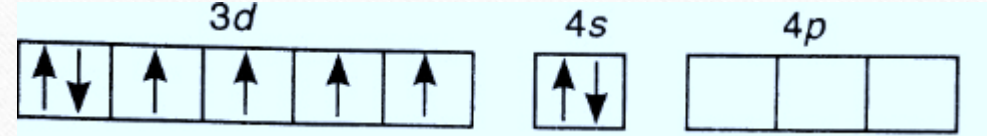


## 2. $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$

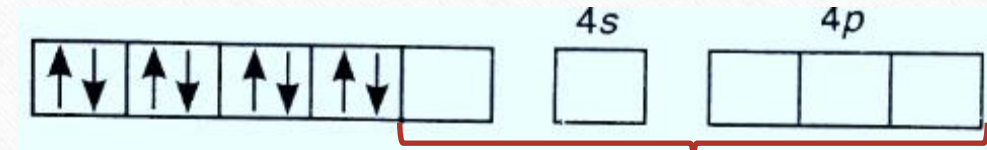


VB கொள்கைபடி,

(i) தரைமட்ட நிலையில் Fe-ன் எலக்ட்ரான் அமைப்பு



(ii) கிளர்வுற்ற நிலையில் Fe-ன் எலக்ட்ரான் அமைப்பு

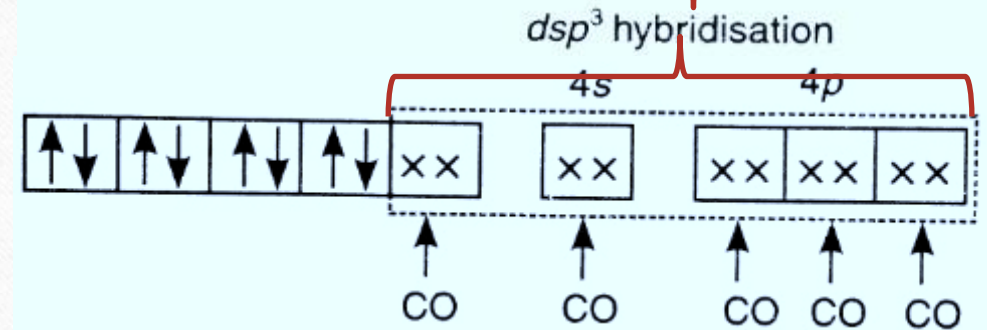


(வலிமை மிக்க ஈனிபுலத்தில்)

(iii) மேற்பொருந்துதல்:

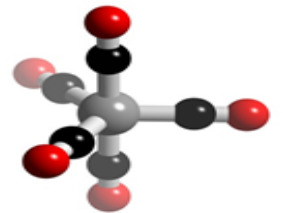
$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  அணைவுச் சேர்மத்தில்

Fe-ன் எலக்ட்ரான் அமைப்பு



❖ ஐந்து, வெற்றிடமான, சமஆற்றலுடைய உலோகத்தின்  $dsp^3$  இனக்கலப்பு ஆர்பிட்டால்கள் ஒவ்வொரு கார்பனைல் ஈனியிடமிருந்து ஒரு ஜோடி எலக்ட்ரான்களை பெற்று ஐந்து  $M \leftarrow \overset{\ominus}{\text{C}} \equiv \text{O} :$  ஈதல் சகப்பிணைப்பை ஏற்படுத்துகிறது.

(iv) வடிவமைப்பு: இனக்கலப்பு  $dsp^3$  -ஆதலால், வடிவம் : முக்கோண இரு பிரமீடு.

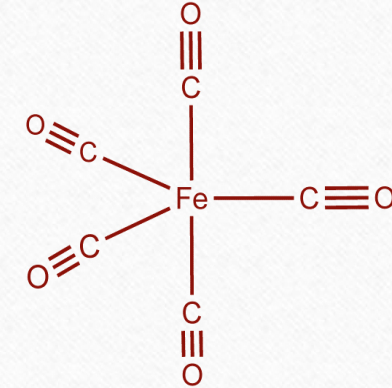


(v) காந்தத்தன்மை: இணையாகாத எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை  $n=0$ ,  $\mu = 0 \text{ B.M}$

டையாகாந்தத்தன்மை.

(vi)  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ , EAN விதிக்கு உட்படுகிறது.

$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ -ல் Fe-ன் EAN =  $26-0+10=36$  (Kr)



### 3. $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$

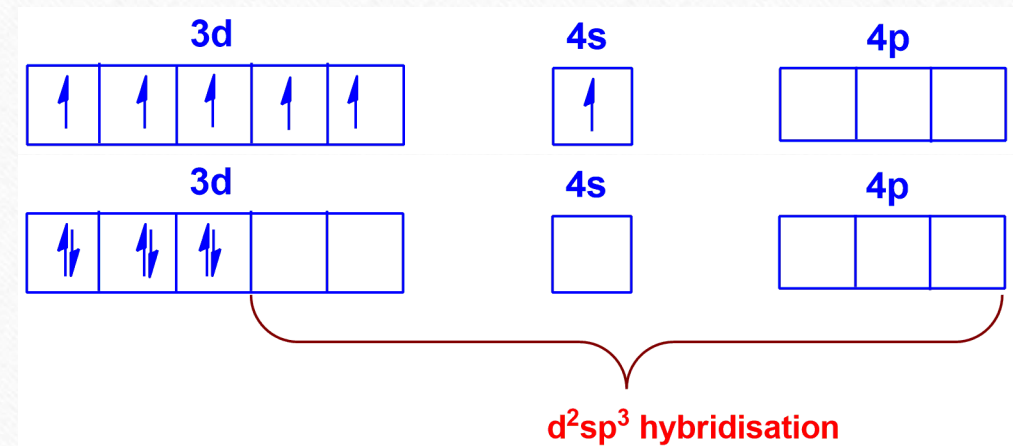


VB கொள்கைபடி,

(i) தரைமட்ட நிலையில் Cr-ன் எலக்ட்ரான் அமைப்பு

(ii) கிளர்வுற்ற நிலையில் Cr-ன் எலக்ட்ரான் அமைப்பு

(வலிமைமிக்க CO ஈனியுலத்தில்)



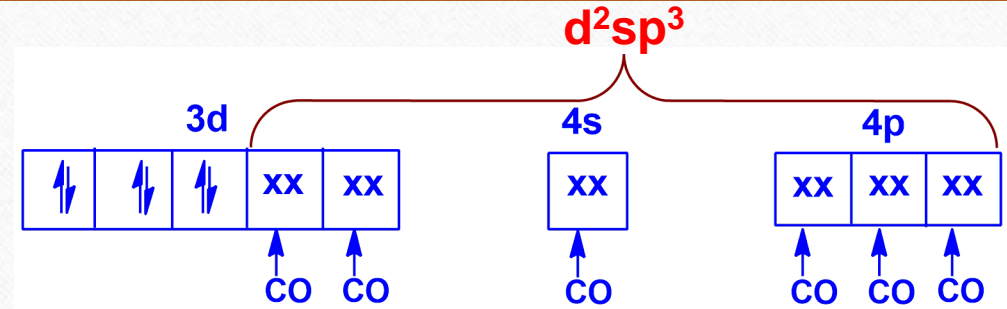
ஆறு வெற்றிடமான, சம ஆற்றலுடைய உலோகத்தினுடைய  $d^2sp^3$ -இனக்கலப்பு ஆர்பிட்டால்கள் ஒவ்வொரு CO

ஈனியிடமிருந்து ஒரு ஜோடி எலக்ட்ரான்களை பெற்று ஆறு  $M \leftarrow \overset{\sigma}{:}\text{C}\equiv\text{O}:$  என்ற ஈதல் சகப்பிணைப்பை ஏற்படுத்துகிறது.



(iii) மேற்பொருந்துதல்:

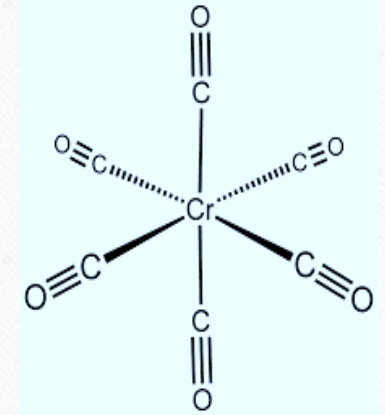
$[\text{Cr}(\text{CO})_6]$  அணைவுச் சேர்மத்தில் Cr-ன் எலக்ட்ரான் அமைப்பு



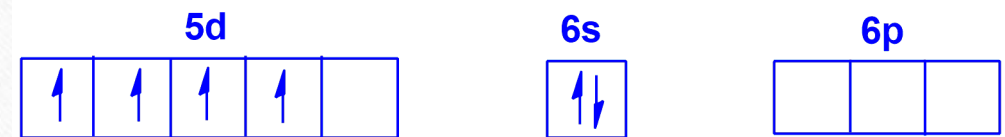
(iv) வடிவமைப்பு: இனக்கலப்பு  $d^2sp^3$  -ஆதலால், வடிவம் : எண்முகி ; இது ஒரு உள் ஆர்பிட்டால் அணைவுச்சேர்மமாகும்.

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

(vi)  $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ , EAN விதிக்கு உட்படுகிறது.  $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$  -ல் Cr-ன் EAN =  $24-0+12 = 36$  (Kr)



4.  $[\text{W}(\text{CO})_6]$  VB கொள்கைபடி,

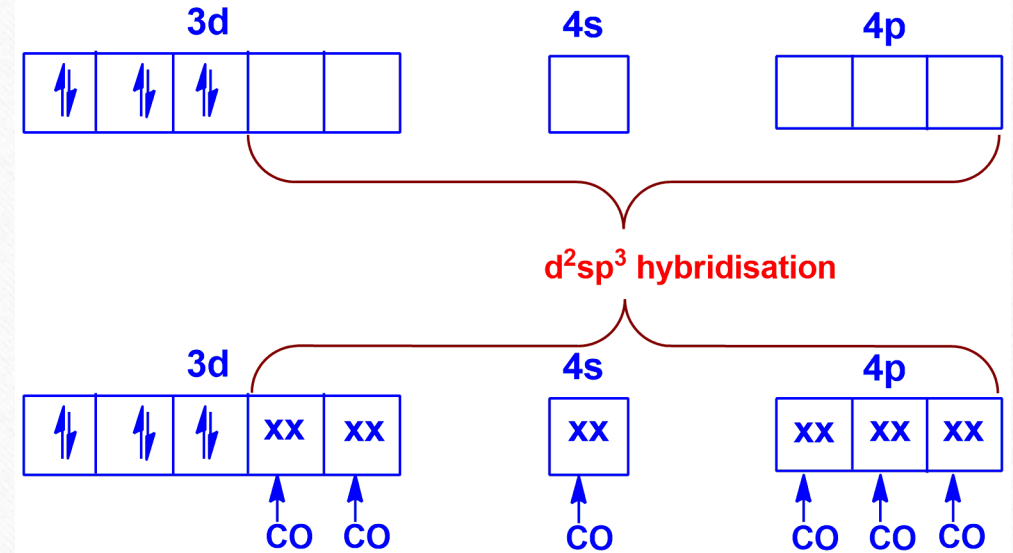


(i) தரைமட்ட நிலையில் W-ன் எலக்ட்ரான் அமைப்பு

(ii) கிளர்வுற்ற நிலையில் **W**-ன் எலக்ட்ரான் அமைப்பு  
(வலிமைமிக்க **CO** ஈனியுலத்தில்)

(iii) மேற்பொருந்துதல்:

**[W(CO)<sub>6</sub>]** அணைவுச் சேர்மத்தில் **W**-ன் எலக்ட்ரான்  
அமைப்பு

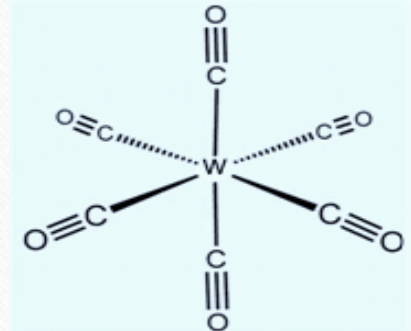


ஆறு வெற்றிடமான, சம ஆற்றலுடைய உலோகத்தினுடைய  $d^2sp^3$ -இனக்கலப்பு ஆர்பிட்டால்கள் ஒவ்வொரு **CO** ஈனியிடமிருந்து ஒரு ஜோடி எலக்ட்ரான்களை பெற்று ஆறு  $M \leftarrow \sigma : C \equiv O :$  என்ற ஈதல் சகப்பிணைப்பை ஏற்படுத்துகிறது.

(iv) வடிவமைப்பு: இனக்கலப்பு  $d^2sp^3$  -ஆதலால், வடிவம் : எண்முகி ; இது ஒரு உள் ஆர்பிட்டால் அணைவுச்சேர்மமாகும்.

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

டையாகாந்தத்தன்மை.





(vi)  $[W(CO)_6]$ , EAN விதிக்கு உட்படுகிறது.

$[W(CO)_6]$  -ல் W-ன் EAN =  $74-0+12 = 86$  (Rn)

## 5. $[V(CO)_6]$

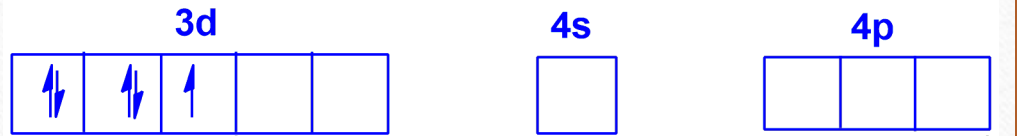
VB கொள்கைபடி  $[V(CO)_6]$ -ன் அமைப்பு பின்வருமாறு விளக்கப்படுகிறது.

${}_{23}V = [Ar]3d^34s^2$

(i) தரைமட்ட நிலையில் V-ன் எலக்ட்ரான் அமைப்பு



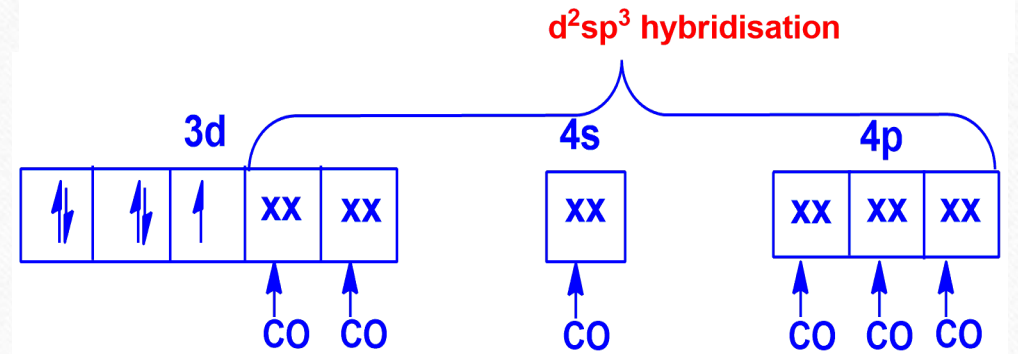
(ii) கிளர்வுற்ற நிலையில் V-ன் எலக்ட்ரான் அமைப்பு



(வலிமைமிக்க CO ஈனிபுலத்தில்)

(iii) மேற்பொருந்துதல்:

$[V(CO)_6]$  அணைவுச் சேர்மத்தில் V-ன் எலக்ட்ரான் அமைப்பு



ஆறு வெற்றிடமான, சம ஆற்றலுடைய உலோகத்தினுடைய  $d^2sp^3$ -இனக்கலப்பு ஆர்பிட்டால்கள் ஒவ்வொரு CO ஈனியிடமிருந்து ஒரு ஜோடி எலக்ட்ரான்களை பெற்று ஆறு  $M \leftarrow \overset{\ominus}{\text{C}} \equiv \text{O} :$  என்ற ஈதல் சகப்பிணைப்பை ஏற்படுத்துகிறது.

(iv) வடிவமைப்பு: இனக்கலப்பு  $d^2sp^3$  -ஆதலால், வடிவம் : எண்முகி ; இது ஒரு உள் ஆர்பிட்டால் அணைவுச்சேர்மமாகும்.

(v) இந்த அணைவுச்சேர்மத்தில் ஒரே ஒரு இணையாகாத எலக்ட்ரான் ( $n=1$ ) இருப்பதால் இது பாராகாந்தத்தன்மையுள்ள சேர்மம் ஆகும். இதன் காந்தத்திருப்புத்திறன் மதிப்பு ( $\mu = 1.7 \text{ BM}$ ) ஆகும்.

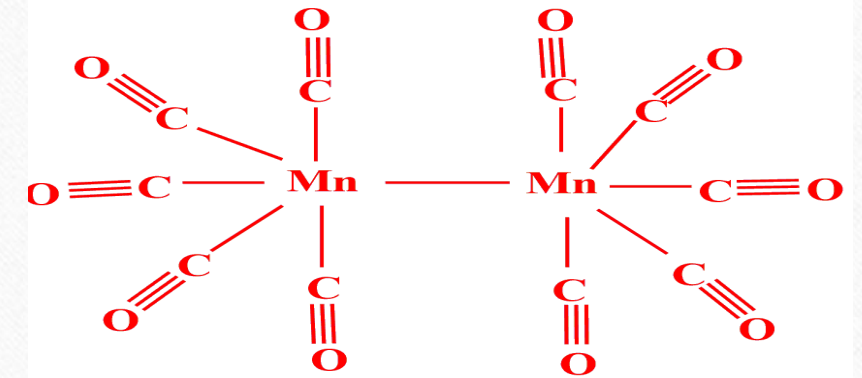
❖  $[\text{V}(\text{CO})_6]$  - EAN விதிக்கு உட்படுவதில்லை.  $[\text{V}(\text{CO})_6]$  -ல் V-ன்  $\text{EAN} = 23 - 0 + 12 = 35$  எலக்ட்ரான்கள். இது கிரிப்டான் எலக்ட்ரான் அமைப்பிற்கு ஒரு எலக்ட்ரான் குறைவாக உள்ளது. எனவே  $[\text{V}(\text{CO})_6]$  நிலைப்புத்தன்மையற்றது. ஆனால்  $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$  சேர்மம்  $[\text{V}(\text{CO})_6]$  சேர்மத்தைவிட மிகவும் நிலையானது. ஏனெனில்  $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$ , EAN விதிக்கு உட்படுகிறது.  $(23 + 1e^- + 12) = 36 (\text{Kr})$  மேலும்  $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$  டையாகாந்தத்தன்மையுள்ள சேர்மமாகும்.



## 6. டைமேங்கனிசு டெக்கா கார்போனைல் $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$

❖ IR நிரல் ஆய்வுகள் மற்றும் X-கதிர் படிக ஆய் இந்த அணைவுச்சேர்மத்தில் நேரடியாக Mn-Mn ( $\sigma$ -சகப்பிணைப்பு) உள்ளது. என்றும் மேலும் ஒவ்வொரு Mn-அணுவும் 5 கடைக்கோடி கார்பனைல்களுடன் பிணைக்கப்பட்டிருக்கின்றன எனவும் தெளிவுப்படுத்துகிறது.

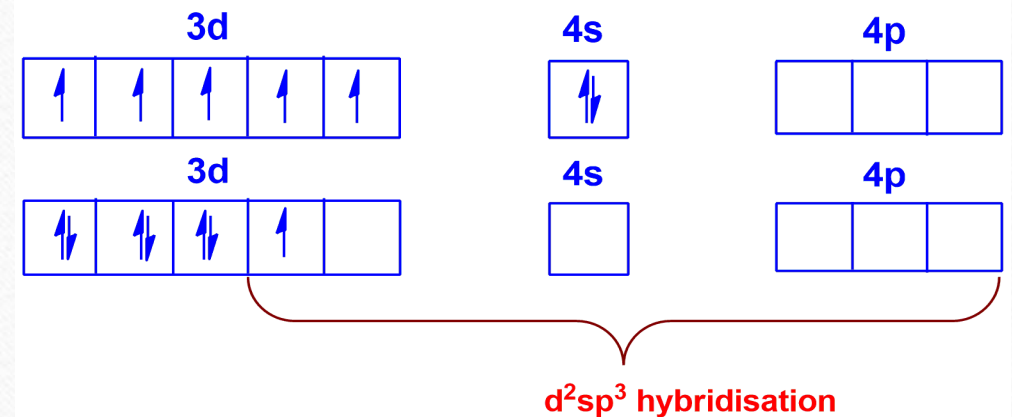
❖ VBT கொள்கைபடி இதன் அமைப்பு மற்றும் வடிவம் பின்வருமாறு விளக்கப்படுகின்றது.



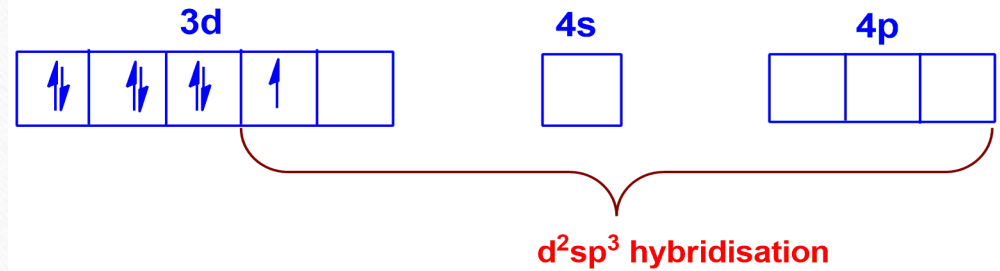
தரைமட்ட நிலையில் Mn அணுவின் எலக்ட்ரான் அமைப்பு

கிளர்வுற்ற நிலையில் ஒரு Mn-ன் எலக்ட்ரான் அமைப்பு

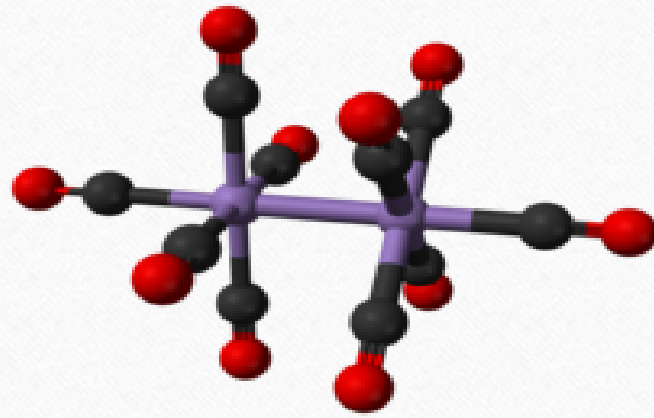
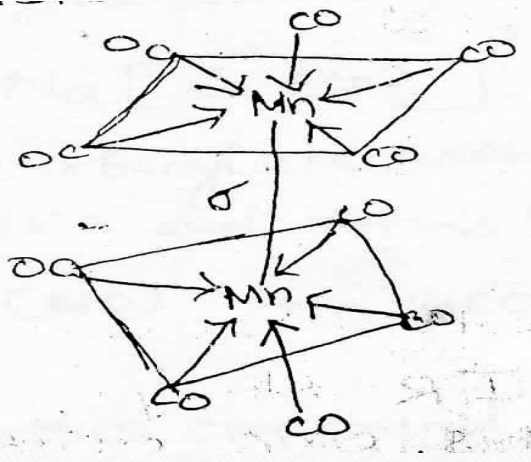
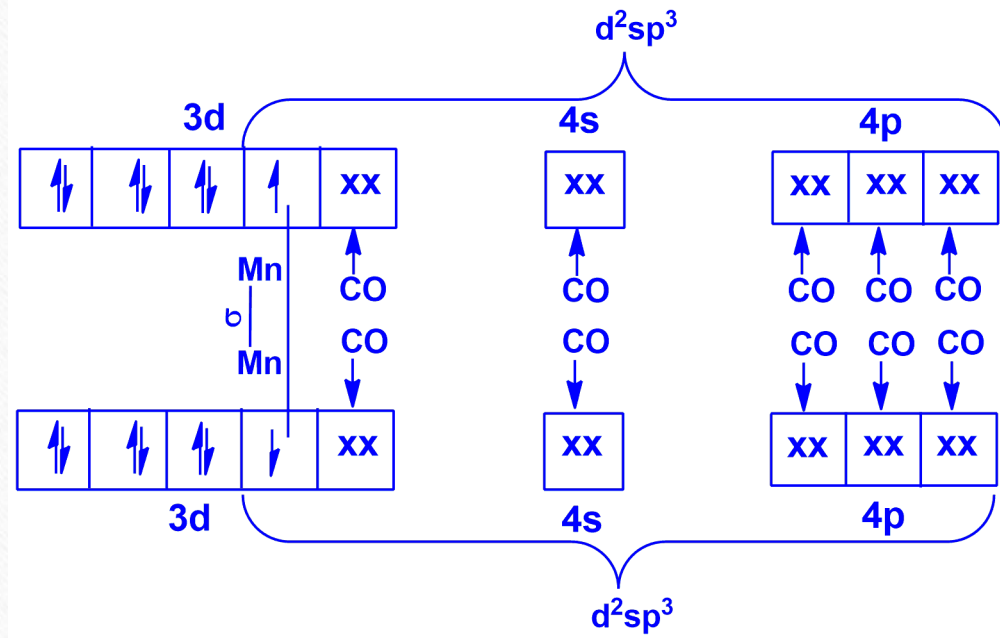
(வலிமை மிகு ஈனிப்புலத்தில்)



கிளர்வுற்ற நிலையில் மற்றொரு Mn-ன் எலக்ட்ரான் அமைப்பு



$[Mn_2(CO)_{10}]$  அணைவுச் சேர்மத்தில் Mn-ன் எலக்ட்ரான் அமைப்பு

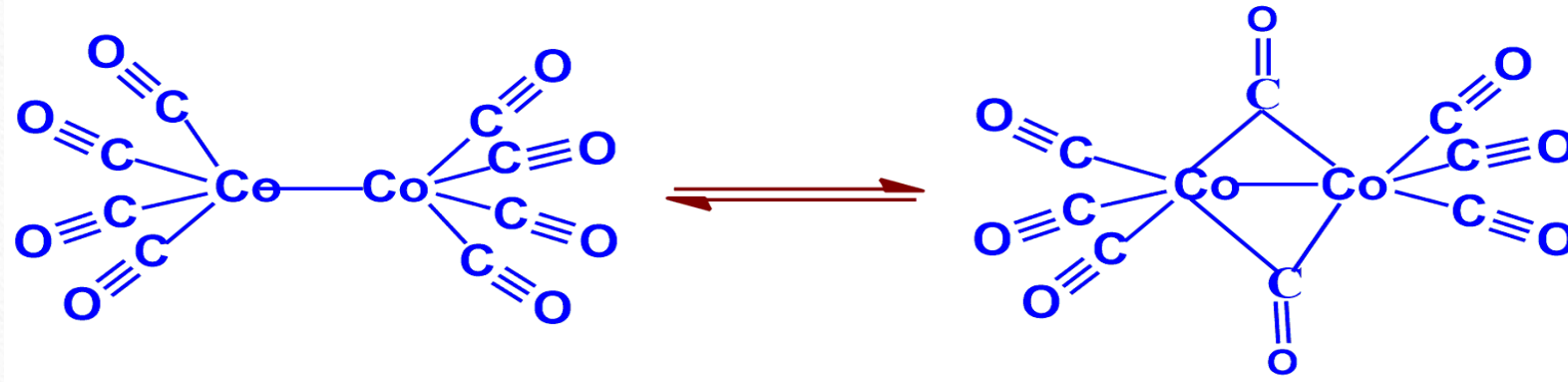




- ❖ ஒரு **Mn**-ன் உடைய ஒற்றை எலக்ட்ரானைக் கொண்ட **d<sup>2</sup>sp<sup>3</sup>** இனக்கலப்பு ஆர்பிட்டாலும் மற்றொரு **Mn**-ன் ஒற்றை எலக்ட்ரானைக் கொண்ட **d<sup>2</sup>sp<sup>3</sup>** இனக்கலப்பு ஆர்பிட்டாலும் அச்சின் வழியே ஒன்றன் மேல் ஒன்று பொருந்தி **Mn-Mn σ**-சகப்பிணைப்பை ஏற்படுத்துகிறது. பிறகு, ஒவ்வொரு **Mn**-ன் மற்ற ஐந்து வெற்றிடமான **d<sup>2</sup>sp<sup>3</sup>** இனக்கலப்பு ஆர்பிட்டால்கள் ஒவ்வொரு கார்போனைல் ஈனியிடமிருந்து ஒரு ஜோடி எலக்ட்ரான்களை பெற்று மொத்தமாக **10 Mn ← C≡O** என்ற ஈதல் சகப்பிணைப்பை ஏற்படுத்துகிறது.
- ❖ இனக்கலப்பு **d<sup>2</sup>sp<sup>3</sup>** ஆதலால், வடிவம் எண்முகி. இரண்டு எண்முகி ஒரு மூலையை பகிர்ந்து கொண்டது போன்ற அமைப்பு.
- ❖ **[Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>]**-ல் இணையாகாத எலக்ட்ரான்களே இல்லை **n=0** ஆதலால், இது ஒரு டையாகாந்தத் தன்மையுள்ள சேர்மம் ஆகும்.
- ❖ இதுவும் **EAN**-விதிக்கு உட்படுகிறது. இதில் உள்ள ஒவ்வொரு **Mn** - ன் **EAN = 25-0+10+1e<sup>-</sup> (from Mn-Mn σ-bond) = 36(Kr)**

## 7. டைகோபால்ட் ஆக்டா கார்பனைல் $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$

(1) இந்தச் சேர்மத்தின் கரைசலின் IR நிரல் ஆய்வு, இச்சேர்மம் கரைசலில் இரண்டு மாற்றியங்களாக திகழ்கிறது என்று கூறியது. ஒரு மாற்றியத்தில் பால கார்பனைல் கொண்ட ஈனியும் மற்றொரு மாற்றியத்தில் பால ஈனி அல்லாத சேர்மமாகவும் திகழ்வதாக விளக்கியது. அதாவது,



(2) பால ஈனி கொண்ட அமைப்பில், இரண்டு பால கார்பனைல் தொகுதிகளும் ஒரு **Co-Co**  $\sigma$ -பிணைப்பும் மற்றும் ஒவ்வொரு கோபால்ட்டும் மூன்று கடைக்கோடி கார்பனைல்களுடன் பிணைக்கப்பட்டுள்ளன.

(3) VB கொள்கை இந்த அமைப்பை பின்வருமாறு விளக்குகிறது. இந்த அமைப்பில் Co-ன் அணைவு எண் 6 என்பதால் இனக்கலப்பு  $d^2sp^3$  ஆகும்.





தரைமட்ட நிலையில் **Co**-ன் எலக்ட்ரான் அமைப்பு

கிளர்வுற்ற நிலையில் ஒரு **Co**-ன் எலக்ட்ரான் அமைப்பு,

கிளர்வுற்ற நிலையில் மற்றொரு **Co**-ன் எலக்ட்ரான் அமைப்பு

மேற்பொருந்துதல்:

**[Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>]** அணைவுச் சேர்மத்தில் **Co**-ன் எலக்ட்ரான்

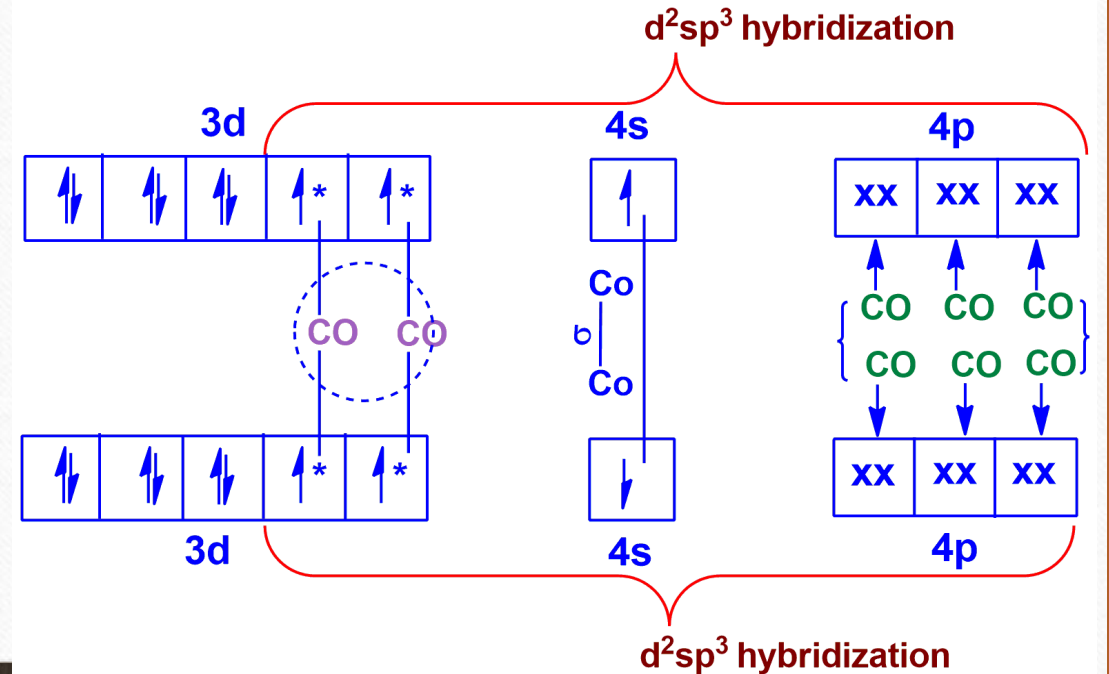
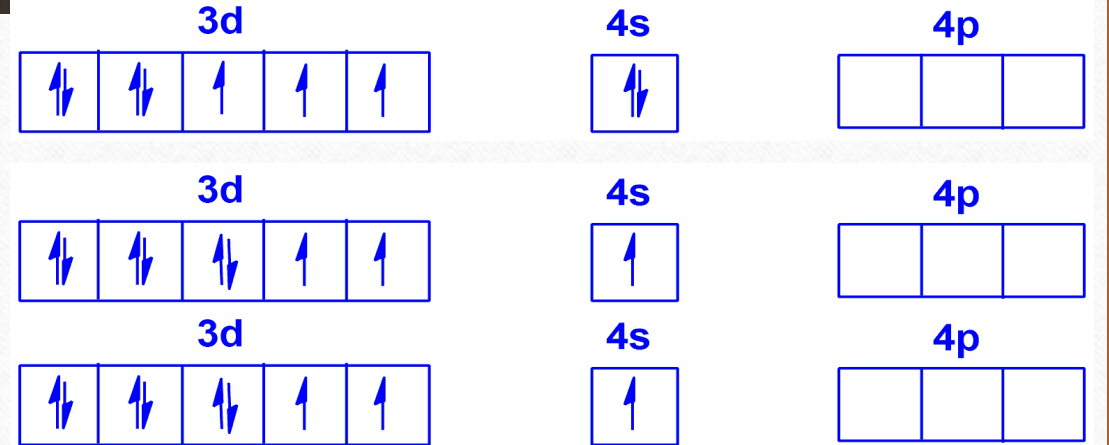
அமைப்பு

**Note:**

(xx)- கடைக்கோடி கார்பனைல் ஈனிகள் வழங்கிய எலக்ட்ரான்கள்

(\*)- பால கார்பனைல் தொகுதியின் கார்பனின் எலக்ட்ரான்

(1)-கோபால்டின் எலக்ட்ரான்கள்.



(1) ஒற்றை எலக்ட்ரானைக் கொண்ட ஒரு கோபால்ட்டின்  $d^2sp^3$  இனக்கலப்பு ஆர்பிட்டாலும் ஒற்றை எலக்ட்ரானை கொண்ட மற்றொரு கோபால்ட்டின்  $d^2sp^3$  இனக்கலப்பு ஆர்பிட்டாலும் அச்சின் வழியே மேற்பொருந்தி **Co-Co** என்ற  $\sigma$ -சகப்பிணைப்பை ஏற்படுத்துகிறது.

(2) மேலும் ஒற்றை எலக்ட்ரானைக் கொண்ட **Co**-ன் இரண்டு  $d^2sp^3$  இனக்கலப்பு ஆர்பிட்டால்கள் இரண்டு பால கார்பனைலின் தகுந்த ஆர்பிட்டாலுடன் மேற்பொருந்தி பால பிணைப்புகளை ஏற்படுத்துகிறது. இதில் ஒவ்வொரு பால **CO** ஈனியும் ஒரு எலக்ட்ரானை ஒரு கோபால்ட்டுக்கும் மற்றொரு எலக்ட்ரானை மற்றொரு கோபால்ட்டுக்கும் வழங்குகிறது.

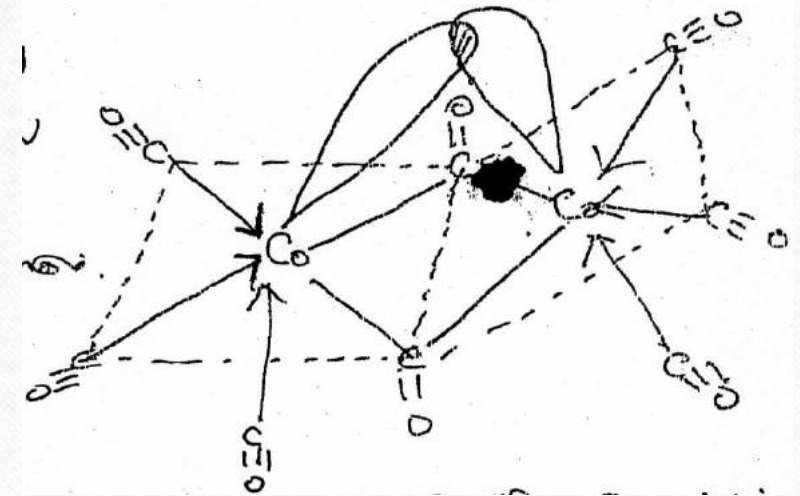
(3) ஒவ்வொரு கோபால்ட்டில் உள்ள, வெற்றிடமான மூன்று  $d^2sp^3$  இனக்கலப்பு ஆர்பிட்டால்கள் ஒவ்வொரு கடைக்கோடி கார்பனைல் ஈனியிடமிருந்து ஒவ்வொரு ஜோடி எலக்ட்ரான்களை பெற்று ஆறு  $M \leftarrow \overset{\ominus}{:}C \equiv O:$  ஈதல் சகப்பிணைப்பும் ஏற்படுத்துகிறது.

(4) மேலே உள்ள அமைப்பில் இணையாகாத எலக்ட்ரான்களே இல்லை. ஆதலால் ( $n=0$ ), இச்சேர்மம் டையாகாந்தத்தன்மையுள்ள சேர்மமாகும்.



(5) குறைந்த வெப்பநிலையில் பால அமைப்பு காணப்படுகிறது. அதிக வெப்ப நிலையில் பால ஈனிஅல்லாத அமைப்பு காணப்படுகிறது. மேலும்  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  -ன் படிநிலையில் பால ஈனிகொண்ட அமைப்பில் உள்ளது.

(6)  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  -EAN விதிக்கு உட்படுகிறது. ஒவ்வொரு Co-ன்  $\text{EAN}=27-0+8+1e^-$  (from Co-Co  $\sigma$ -bond) =  $36e^-$  (Kr).



### 8. டையார்ன் என்னியா கார்பனைல் $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$

(1) IR நிரல் ஆய்வுகளும் X-கதிர் படிநிலை ஆய்வுகளும் இந்த சேர்மத்தில் Fe-Fe  $\sigma$ -சகப்பிணைப்பு உள்ளது எனவும், ஒவ்வொரு Fe அணுவும் மூன்று பால கார்போனைல் தொகுதியும் இணைந்துள்ளதாகவும் மற்றும் ஒவ்வொரு Fe-அணுவும் மூன்று கடைக்கோடி கார்போனைல் ஈனிகளுடன் பிணைக்கப் பட்டுள்ளதாகவும் கூறுகின்றது. இந்த கார்போனைலின் டையாகாந்தத்தன்மை, Fe-Fe  $\sigma$ -பிணைப்பு உள்ளது என்பதற்கு சான்றாகும்.

(2) மேலே கூறிய அமைப்பில் ஒவ்வொரு Fe-ன் அணைவு எண் 7 ஆகும். எனவே  $d^3sp^3$  இனக்கலப்பினமாதல் நடைபெறுகிறது.  ${}_{26}\text{Fe} = [\text{Ar}]3d^64s^24p^0$

(i) Fe-ன் எலக்ட்ரான் அமைப்பு (தரைமட்ட நிலையில்)

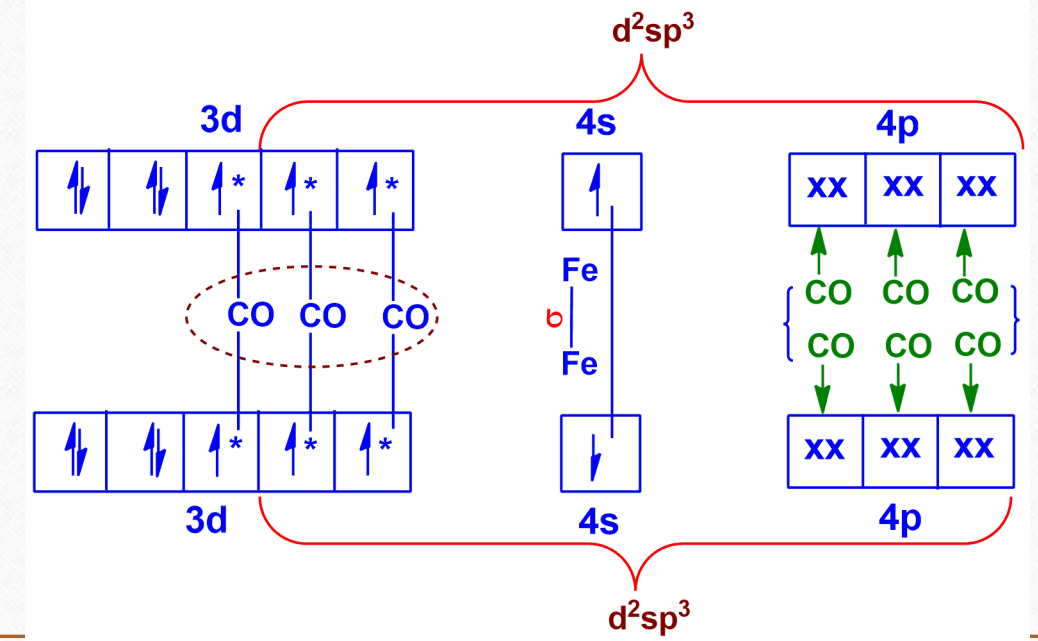
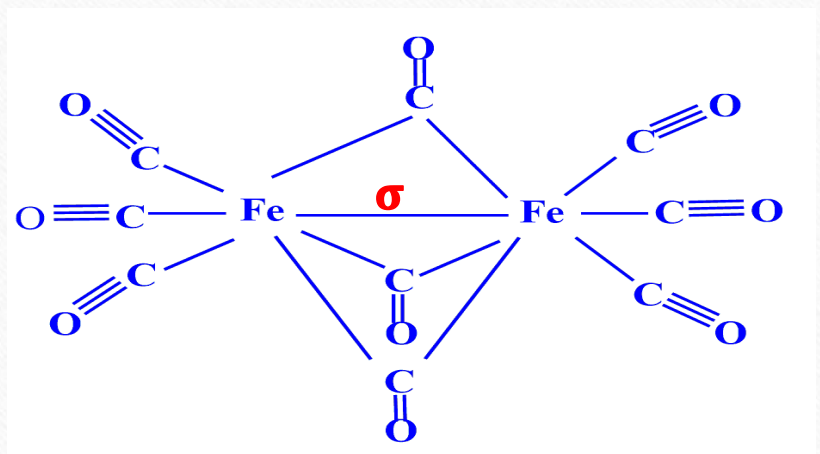


கிளர்வுற்ற நிலையில், 4s - ஆர்பிட்டாலில் உள்ள ஒரு எலக்ட்ரான் 3d-ஆர்பிட்டாலுக்கு தள்ளப்பட்டு எலக்ட்ரான் அமைப்பு  $[\text{Ar}]3d^74s^1$  என்று மாறுகிறது. எனவே,

(ii) கிளர்வுற்ற நிலையில் ஒரு Fe-ன் எலக்ட்ரான் அமைப்பு



(iii)  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$  அணைவுச் சேர்மத்தில Fe-ன் எலக்ட்ரான் அமைப்பு





**Note:**

(xx)- கடைக்கோடி கார்பனைல் ஈனிகள் வழங்கிய எலக்ட்ரான்கள்

(\*)- பால கார்பனைல் தொகுதியின் கார்பனின் எலக்ட்ரான்

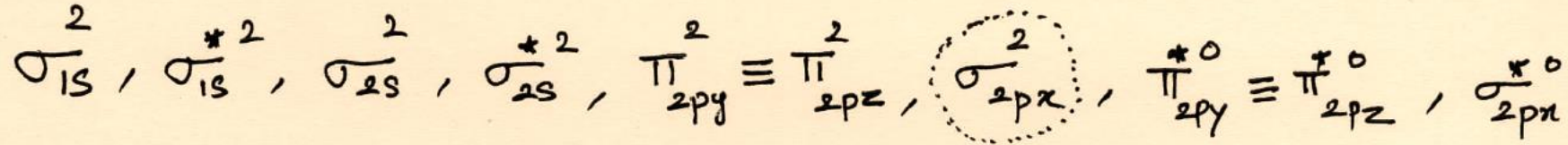
(1)- Fe அணுவின் எலக்ட்ரான்கள்.

(4) மேலே உள்ள அமைப்பில் இணையாகாத எலக்ட்ரான்களே இல்லை. ஆதலால் (n=0), இச்சேர்மம் டையாகாந்தத்தன்மையுள்ள சேர்மமாகும்.

(5)  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$  -EAN விதிக்கு உட்படுகிறது. ஒவ்வொரு Fe-ன்  $\text{EAN}=26 - 0 + 6 + 3e^-$  (பால ஈனியிடமிருந்து)  $1e^-$  (from Fe-Fe  $\sigma$ -பிணைப்பு-bond) =  $36e^-$  (Kr).

உலேகக் கார்போனைல்களில் M-CO பிணைப்பு (Bonding in Metallic carbonyls)

- ❖ CO-ல் உள்ள பிணைப்பு தங்களுக்குள் 3 ஜோடி எலக்ட்ரான்கள் பங்கிடப்படுவதால் உருவாவது  $(:\text{C}\equiv\text{O}:)$
- ❖ மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால் கொள்கைப்படி, CO-ன் எலக்ட்ரான் அமைப்பை பின்வருமாறு எழுதலாம்.



- ❖ உலோக கார்பனைல்களில் எலக்ட்ரான்களை உலோகத்திற்கு வழங்கக் கூடிய கார்பன் அணுவின் 'sp' இனக்கலப்பு (முழுவதும் நிரம்பிய) ஆர்பிட்டாலும் உலோகத்தின் வெற்றிடமான இனக்கலப்பு ஆர்பிட்டாலும் அச்சின் வழியே ஒன்றன்மேல் ஒன்று பொருந்தி  $M \leftarrow \sigma - CO$  என்ற  $\sigma$ -பிணைப்பை (ஈதல்) ஏற்படுத்துகிறது. இப்பிணைப்பு உருவாகும் போது உலோக அணு எலக்ட்ரான்கள் ஜோடியை ஏற்பவையாகவும் (லூயிஸ் அமிலம்), CO மூலக்கூறு எலக்ட்ரான்கள் ஜோடியை வழங்குவையாகவும் (லூயிஸ் காரம்) செயல்படுகிறது.
- ❖ உலோகக் கார்பனைல்களில் உலோகம் பூஜ்யம் ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலையில் இருப்பதால், ஈனிகளிடமிருந்து எலக்ட்ரான் ஜோடிகளை உலோகம் ஏற்றவுடன் ( $\sigma$ -பிணைப்பு உருவானபிறகு) உலோகத்தில் கனிசமாக எதிர்மின்சுமை கூடிவிடுகிறது. இந்த அதிகஅளவு எதிர்மின் சுமையை, உலோகம் திரும்பவும் ஈனிகளுக்கு எலக்ட்ரான்களை கொடுப்பதால், சரிசெய்யப்படுகிறது.



Fig.1 Formation of  $M \leftarrow \sigma$  CO bonding using a lone pair of  $e^-$  ( $sp$ -hybrid pair) on C-atom of CO molecule

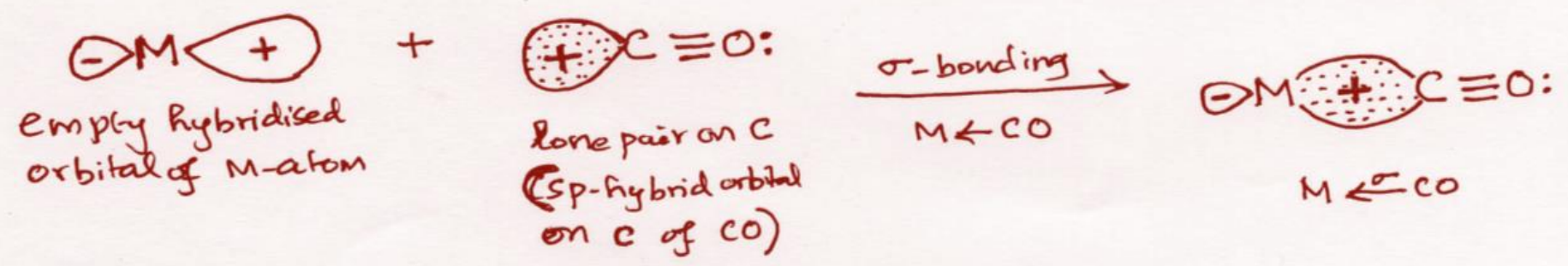
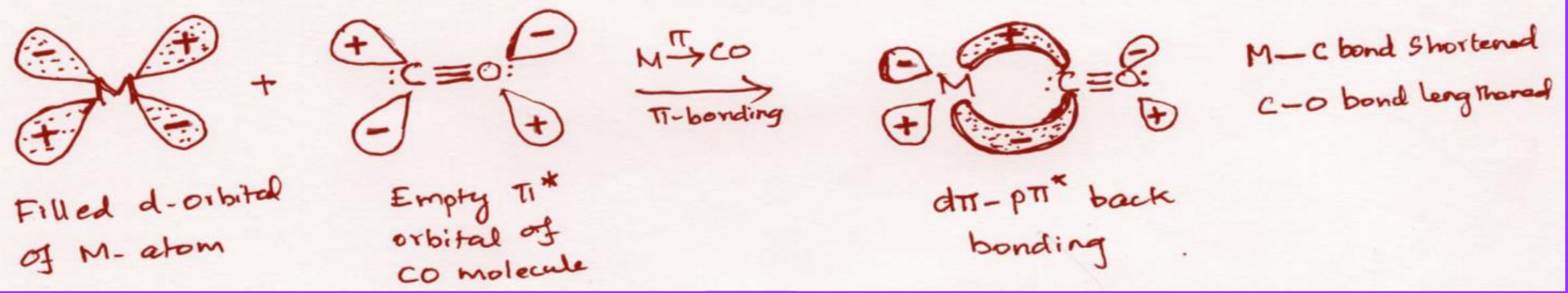


Fig.2 Formation of  $M \rightarrow \pi$  CO  $\pi$ -bonding (back bonding)





❖ அதாவது, முழுவதும் நிரம்பிய, இனக்கலப்பில் ஈடுபடாத, உலோக அணுவின் d-ஆர்பிட்டாலும், வெற்றிடமான, CO மூலக்கூறின்  $\pi^*_{2py}$  அல்லது  $\pi^*_{2pz}$  முரண்பிணைப்பு ஆர்பிட்டாலும் பக்காவாட்டில் ஒன்றோடு ஒன்று தழுவி d  $\pi - p \pi$  பிணைப்பு ( $M \longrightarrow CO$ ) உருவாவதன் மூலம் உலோகத்திலிருந்து ஈனிக்கு எலக்ட்ரான்கள் பறிமாற்றம் அடைகின்றது. இந்த  $\pi$ -பிணைப்பில் ( $M \longrightarrow CO$ ) உலோக அணு எலக்ட்ரான்களை வழங்குபவையாகவும் (லூயிஸ் காரம்) CO மூலக்கூறு எலக்ட்ரான்களை ஏற்பவையாகவும் (லூயிஸ் அமிலம்) திகழ்கிறது. இவ்விதமாக எலக்ட்ரான்களை ஏற்கும் மற்றும் வழங்கும் தனிப்பண்பை CO தொகுதி ஒரே நேரத்தில் பெற இருப்பதால் இது  $\pi$ -அமில ஈனி என அழைக்கப்படுகின்றது. இவ்வாறாக உலோகக் கார்பனைல்களில் ஏற்படும் பிணைப்பிற்கு பின் பிணைப்பு (Back Bonding) என்று பெயர். இவ்வகையான ( $M \xleftarrow{\pi} C \equiv O$ ) பின் பிணைப்பு உலோகம் குறைந்த ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலையில் இருந்தால் மட்டுமே சாத்தியமாகும். அதிலும் குறிப்பாக, உலோகம் பூஜ்யம் (அ) negative ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலையில் இருக்கின்றது. இதனால்தான் உலோக கார்பனைல்களில் உலோகம் பூஜ்ஜிய ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலையில் இருக்கின்றது. உலோகம் உயர் (+ve) ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலையில் இருந்தால் உலோகத்திலிருந்து CO-மூலக்கூறுக்கு எலக்ட்ரான்கள் செல்லும் d $\pi - p\pi$  பிணைப்பு சாத்தியமில்லை.



❖ உலோக கார்பனைல்களில் உள்ள பிணைப்பு ( $M \xrightleftharpoons[\sigma]{\pi} C \equiv O$ ) ஒன்றை ஒன்று வலுவூட்டுக் கொள்வதாக அமைகிறது.  $\sigma$ - பிணைப்பு உருவாதல்,  $\pi$ -பிணைப்பு உருவாதலை ஊக்குவிக்கிறது. அதே நேரத்தில்  $\pi$ - பிணைப்பு உருவாதல்  $\sigma$ -பிணைப்பு உருவாதலை ஊக்குவிக்கிறது. இதற்கு **Synergic mechanism** என்று பெயர். அதாவது, **CO**-ன் எலக்ட்ரான்கள்  $\sigma$ - பிணைப்பு மூலம் உலோகத்திற்குள் நுழைவது **CO**-வை நேர்மின்சமையுடைய தாக்குகிறது. எனவே கார்பனின்  $\pi^*$ -ஆர்பிட்டால்களில் எலக்ட்ரான்களை ஏற்கும் திறன் அதிகரிக்கிறது. அதேபோல்  $\sigma$ - பிணைப்பால் உலோகத்தின் எதிர்மின் சமையுடைய  $\pi$ - பிணைப்பு உருவாக ஏதுவாகிறது. அதேபோல் உலோக எலக்ட்ரான்கள்  $\pi$ - பிணைப்பு மூலம் **CO**- ஆர்பிட்டால்களில் நுழைவது **CO**-வை எதிர்மின்சமை பெற்றதாக மாற்றுகிறது. மேலும் உலோகம் எலக்ட்ரானை இழந்து ஈனிகளிடமிருந்து வரும் எலக்ட்ரான்களை ஏற்க ஏதுவாகிறது. இது  $\sigma$ - பிணைப்பு உருவாதலை ஊக்குவிக்கிறது.

❖ பின்பிணைப்பால் ( $M \xrightleftharpoons[\sigma]{\pi} C \equiv O$ ) உலோகத்திற்கும் **CO** மூலக்கூறுக்கும் இடையே ஒருவித இரட்டை பிணைப்பு உருவாகிறது. அதனால் **M-C** பிணைப்பு வலுவூள்வதாக மாறுகிறது. (**IR** நிரல் ஆய்வு உறுதிபடுத்துகிறது).

❖ அதேபோல்  $M \rightarrow CO$   $\pi$  -பின் பிணைப்பு மூலம் எலக்ட்ரான்கள்  $CO$  மூலக்கூறின் முரண்பிணைப்பு ( $\pi^*$ ) ஆர்பிட்டாலில் சென்றடைவதால்,  $CO$  மூலக்கூறின் பிணைப்பு எண் 3-லிருந்து 2-ஆக குறைகிறது. இதுவும் IR நிரல் ஆய்வு மூலம் உறுதிப்படுத்தப்பட்டுள்ளது.

### References:

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



THANK YOU



நன்றி