

REACTION MECHANISM OF COORDINATION COMPOUNDS

B.SC. , SEM-5, UNIT-1

BY

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

mob: +919824051005

THE HNSB. LTD SCIENCE COLLEGE, HIMATNAGAR.

Syllabus

- **Substitution Reaction of Square planer complexes**
- **Reaction of Platinum II complexes, the trans effect, theories of trans effect, use of synthesis in trans effect and analysis**
- **Substitution reaction in Octahedral complexes, Possible mechanism reactions, Ligand displacement reaction in Octahedral complexes, acid hydrolysis, Base hydrolysis**
- **Electron transfer reaction, mechanism of redox reaction, mechanism of substitution in square planner complexes**

સંકીર્ણ સંયોજનોની સ્થિરતા (Stability of the complex)

સંકીર્ણ સંયોજનોની સ્થિરતા નીચેના પરિબલો ઉપર આધારિત હોય છે.

- ધાતુ આયનનો ઓક્સીડેશન આંક(ઓક્સીડેશન આંક ઉંચો તેમ સ્થિરતા વધુ અને ઓક્સીડેશન આંક નીચો તેમ સ્થિરતા ઓછી)
- લિગેન્ડની પ્રકૃતિ (પ્રબળ લિગેન્ડ સંકીર્ણને વધુ સ્થિર બનાવે છે જ્યારે નિર્બળ લિગેન્ડ સંકીર્ણને ઓછું સ્થિર બનાવે છે.)
- લિગેન્ડમાં રહેલ ઈલે. દાતા પરમાણુઓની સંખ્યા
- ધાતુ-આયનનું આવર્ત કોષ્ટકમાં સ્થાન
- દ્રાવક નો પ્રકાર
- તાપમાન

સામાન્ય રીતે સંકીર્ણની સ્થિરતા બે પ્રકારે દર્શાવી શકાય છે.

(1) થર્મોડાયનેમિક સ્થિરતા

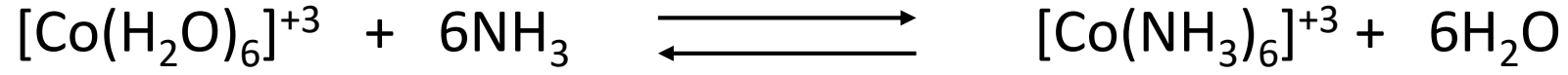
સંકીર્ણની આ પ્રકારની સ્થિરતા એ ઉષ્મીય પરિબલો જેવાકે ધાતુ- લિગેન્ડ બંધન શક્તિ, સંકીર્ણનો સ્થિરતા અચળાંક વગેરે પરથી જાણી શકાય છે.

(2) ગતિકીય સ્થિરતા

સંકીર્ણની આ પ્રકારની સ્થિરતા એ ગતિકીય પરિબલો જેવાકે પ્રક્રિયા વેગ, પ્રક્રિયા પદ્ધતિ, પ્રક્રિયા ક્રમ, પ્રક્રિયા દરમિયાન બનતું મધ્યસ્થ સંકીર્ણ વગેરે પરથી જાણી શકાય છે.

સંકીર્ણ સંયોજનોનો સ્થિરતા અચળાંક

સંકીર્ણ ક્ષારોની પ્રક્રિયા દરમિયાન રાસાયણિક સંતુલન સ્થપાય ત્યારે સક્રિય જથ્થાના નિયમ મુજબ સંતુલન અચળાંક નીચે મુજબ મેળવી શકાય છે અને પ્રક્રિયા દર્શાવી શકાય



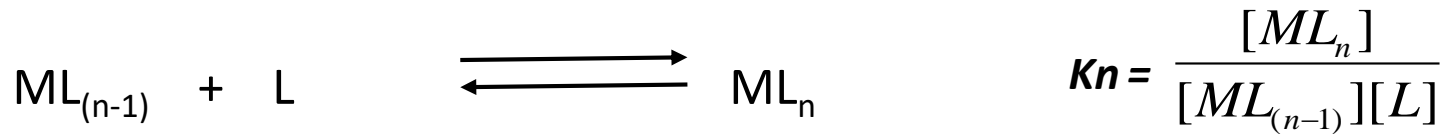
$$\text{સંતુલન અચળાંક } K = \frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+3} [\text{H}_2\text{O}]^6}{[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3} [\text{NH}_3]^6}$$

અહીં સંતુલન અચળાંક K ની કિંમત ખુબ ઉંચી હોય છે માટે કહી શકાય કે $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$ ની સ્થિરતા વધુ છે. ઉપરોક્ત પ્રક્રિયામાં પાણીની સાંદ્રતા અચળ ગણવામાં આવે તો સંતુલન અચળાંક નીચે મુજબ લખી શકાય

$$K = \frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+3}}{[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3} [\text{NH}_3]^6}$$

આ પ્રક્રિયામાં સંતુલન અચળાંક “ K ” ને સ્થિરતા અચળાંક “ K ” કહે છે. જેમ K ની કિંમત વધુ તેમ નીપજ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$ ની સ્થિરતા પણ વધુ હોય છે. K ના વ્યસ્ત $\frac{1}{K}$ ને અસ્થિરતા અચળાંક કહે છે.

દ્રાવણમાં સંકીર્ણ સંયોજનની બનાવટ તબક્કાવાર થાય છે માટે કહી શકાય કે ધાતુ સાથે લિગાન્ડ તબક્કાવાર જોડાય છે તથા ઘણા મધ્યસ્થ સંકીર્ણ ઉદભવે છે જો ધાતુ M હોય અને લિગાન્ડ L હોયતો તબક્કાવાર પ્રક્રિયાઓ અને તેમના સ્થિરતા અચળાંક નીચે પ્રમાણે દર્શાવી શકાય



જ્યાં n એ ધાતુનો સવર્ગાંક છે અને તેની કિંમત લિગાન્ડની પ્રકૃતિ પર આધારિત હોય છે.

સ્થિરતા અચળાંક અને એન્ટ્રોપી વચ્ચેનો સંબંધ

થાર્મોડાયનેમિક વિધેયો નક્કી કરવા માટે સ્થિરતા અચળાંકનું મુલ્ય ખુબ અગત્યનું છે જેમ કે મુક્ત શક્તિમાં થતો ફેરફાર (ΔG°)નીચે મુજબ દર્શાવી શકાય

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K \text{ -----(1)}$$

જ્યાં, ΔG° = મુક્ત શક્તિમાં થતો ફેરફાર

R = વાયુ અચળાંક

T = નિરપેક્ષ તાપમાન

K = સંતુલન અચળાંક

વળી, મુક્ત શક્તિમાં થતો ફેરફાર (ΔG°) એ એન્ટ્રોપી ફેરફાર (ΔS°) અને એન્ટાલ્પી ફેરફાર (ΔH°) સાથે સંબંધ ધરાવે છે.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \text{ -----(2)}$$

સમી. (1) અને (2) પરથી

$$\Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = - RT \ln K$$

$$RT \ln K = T \cdot \Delta S^\circ - \Delta H^\circ \text{ -----(3)}$$

ઉપરોક્ત સમી.(3) એ સંકીર્ણ સંયોજનની સ્થિરતા વિશે ચોક્કસ માહિતી આપે છે.આ સમી. અનુસાર ઋણ એન્ટાલ્પી ફેરફાર અને ધન એન્ટ્રોપી ફેરફાર સંકીર્ણ સંયોજનની સ્થિરતા માટે ખુબ અનુકૂળ છે.

- કાર્બનિક રસાયણશાસ્ત્રમાની રાસાયણિક પ્રક્રિયાઓની ક્રિયાવિધિ સ્પષ્ટ અને સારી રીતે સમજી શકાય છે જ્યારે અકાર્બનિક રસાયણશાસ્ત્રમાની રાસાયણિક પ્રક્રિયાઓની ક્રિયાવિધિ સ્પષ્ટ અને સારી રીતે સમજી શકાતી નથી.
- સંકીર્ણ સંયોજનોના અભ્યાસમાં પ્લેટીનમના સંકીર્ણનો ઉપયોગ બહોળા પ્રમાણમા થાય છે.

સંકીર્ણ સંયોજનની વિસ્થાપન પ્રક્રિયાઓના અભ્યાસ માટે Pt^{+2} ના સંકીર્ણની પસંદગી માટેના કારણો આપો

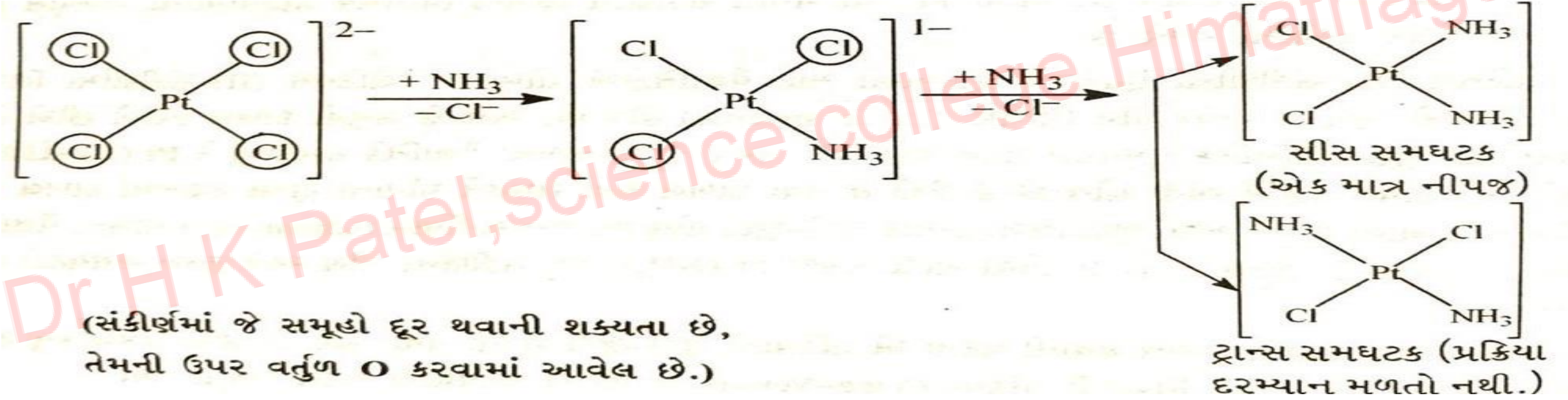
સંકીર્ણ સંયોજનોની વિસ્થાપન પ્રક્રિયાઓના અભ્યાસ માટે અન્ય સંક્રાંતિ તત્વોના M^{+2} આયનો કરતા Pt^{+2} થી બનતા સંકીર્ણને વધુ પસંદ કરવામાં આવે છે કારણ કે

- (1) Pt^{+2} સ્થાઈ ઓક્સીડેશન અવસ્થા +2 ધરાવે છે એટલે કે Pt^{+2} નું Pt^{+4} માં ઓક્સીડેશન સરળતાથી થતું નથી માટે....
- (2) Ni^{+2} જેવા આયનો 4 સવર્ગીક સ્થિતિમાં sp^3 સંકરણને લીધે સમચતુસ્કૃતીય અને dsp^2 સંકરણને લીધે સમતલીય ચોરસ રચના ધરાવે છે જ્યારે Pt^{+2} ના આયનો dsp^2 સંકરણને લીધે સમતલીય ચોરસ રચના ધરાવે છે જે લિગાન્ડ વિનિમય પ્રક્રિયાઓના અભ્યાસ માટે ખુબ અનુકૂળ છે. એટલેકે Pt^{+2} ના આયનો સ્થાઈ રચના સમતલીય ચોરસ ધરાવે છે માટે
- (3) Ni^{+2} ની વિસ્થાપન પ્રક્રિયાનો વેગ Pt^{+2} ની સરખામણીમાં 10^6 ગણો વધુ છે. તેથી Ni^{+2} તેમજ અન્ય ધાતુઓના વિસ્થાપન પ્રક્રિયાનો વેગ પ્રયોગશાળામાં માપવો મુશ્કેલ છે જ્યારે Pt^{+2} ની વિસ્થાપન પ્રક્રિયાનો વેગ ધીમો હોવાથી પ્રયોગશાળામાં માપવો સરળ છે. આથી Pt^{+2} થી બનતા સંકીર્ણનો લિગાન્ડ વિનિમય પ્રક્રિયાઓના અભ્યાસ માટે પસંદ કરવામાં આવે છે.....

ટ્રાન્સ અસર એટલે શું ? સમજાવો.(યોગ્ય ઉદાહરણ દ્વારા ટ્રાન્સ અસર વ્યાખ્યાયિત કરો)

- યર્નીયાવ નામના રશિયન વૈજ્ઞાનિકે Pt^{+2} ના સંકીર્ણની વિસ્થાપન પ્રક્રિયા સમજવા ટ્રાન્સ અસરનો સિધ્ધાંત આપ્યો.
- ટ્રાન્સ અસરની સારી સમજ $Pt(NH_3)_2Cl_2$ સંકીર્ણ ના સીસ અને ટ્રાન્સ સમઘટક દ્વારા આપી શકાય છે.
- $[PtCl_4]^{-2}$ ની NH_3 સાથેની વિસ્થાપન પ્રક્રિયા દરમિયાન $Pt(NH_3)_2Cl_2$ સંકીર્ણનો સીસ સમઘટક મળે છે જ્યારે $[Pt(NH_3)_4]^{+2}$ ની Cl^- સાથેની વિસ્થાપન પ્રક્રિયા દરમિયાન $Pt(NH_3)_2Cl_2$ સંકીર્ણનો ટ્રાન્સ સમઘટક મળે છે.

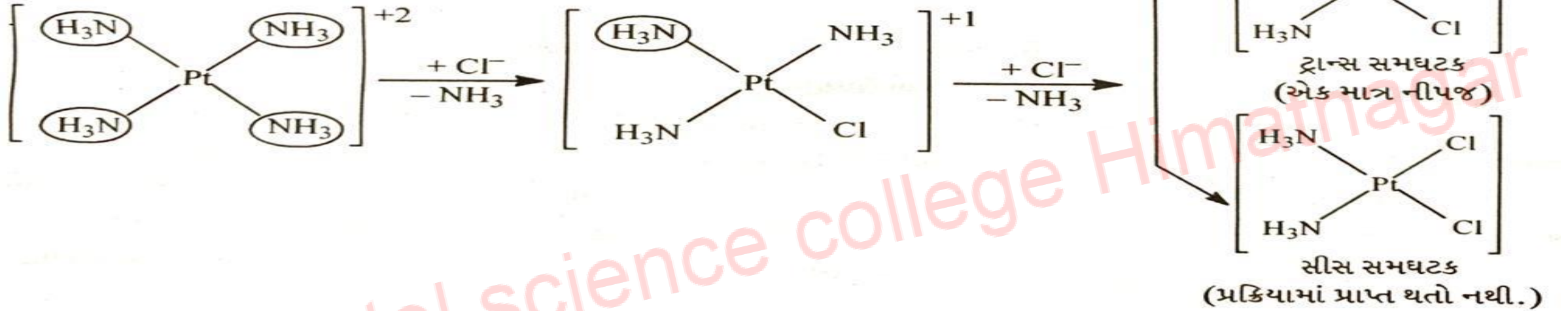
$[PtCl_4]^{-2}$ ની બે તબક્કામાં વિસ્થાપન પ્રક્રિયા



- $[PtCl_4]^{-2}$ સંકીર્ણની NH_3 લિગેન્ડ સાથેની વિસ્થાપન પ્રક્રિયાનો પ્રથમ તબક્કો એ સામાન્ય છે, જેમાં ચારેય લિગેન્ડ (Cl^-) સમાન હોવાથી કોઈપણ લિગેન્ડ દૂર થાય છે, અને તેની સ્થાને NH_3 સમૂહ દાખલ થાય છે. જ્યારે બીજા તબક્કામાં NH_3 લિગેન્ડ સાથેની વિસ્થાપન પ્રક્રિયામાં સીસ અને ટ્રાન્સ પૈકી કોઈ પણ સમઘટક મળી શકે છે.

- જુદા-જુદા પ્રયોગોને આધારે સાબિત થયું છે કે Cl^- ની ટ્રાન્સ સ્થાનમાં આવેલ Cl^- નું વિસ્થાપન થાય છે અને સીસ ડાય ક્લોરો ડાય એમાઈન પ્લેટીનમ (II) નીપજ મળે છે, આવું થવાનું કારણ ટ્રાન્સ અસર છે.

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ ની બે તબક્કામાં વિસ્થાપન પ્રક્રિયા



- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ સંકીર્ણની Cl^- લિગેન્ડ સાથેની વિસ્થાપન પ્રક્રિયાનો પ્રથમ તબક્કો એ સામાન્ય છે, જેમાં ચારેય લિગેન્ડ (NH_3) સમાન હોવાથી કોઈપણ લિગેન્ડ દુર થાય છે, અને તેની સ્થાને Cl^- સમૂહ દાખલ થાય છે. જ્યારે બીજા તબક્કામાં Cl^- લિગેન્ડ સાથેની વિસ્થાપન પ્રક્રિયામાં સીસ અને ટ્રાન્સ પૈકી કોઈ પણ સમઘટક મળી શકે છે.
- જુદા-જુદા પ્રયોગોને આધારે સાબિત થયું છે કે Cl^- ની ટ્રાન્સ સ્થાનમાં આવેલ NH_3 નું વિસ્થાપન થાય છે અને ટ્રાન્સ ડાય ક્લોરો ડાય એમાઈન પ્લેટીનમ (II) નીપજ મળે છે, આવું થવાનું કારણ ટ્રાન્સ અસર છે.
- આમ ઉપરોક્ત બંને પ્રક્રિયામાં વિસ્થાપનનો પ્રથમ તબક્કો સામાન્ય છે જ્યારે બીજા તબક્કામાં Cl^- ની ટ્રાન્સ સ્થાનમાં આવેલ સમૂહનું વિસ્થાપન થાય છે.

ટ્રાન્સ અસરની વ્યાખ્યા

“ સમતલ સંકીર્ણની લિગાન્ડ વિનિમય પ્રક્રિયાઓમાં બે લિગાન્ડ એકબીજાના ટ્રાન્સ સ્થાનમાં અનુસ્થાપિત થવાની અસરને ટ્રાન્સ અસર કહે છે.”

અથવા

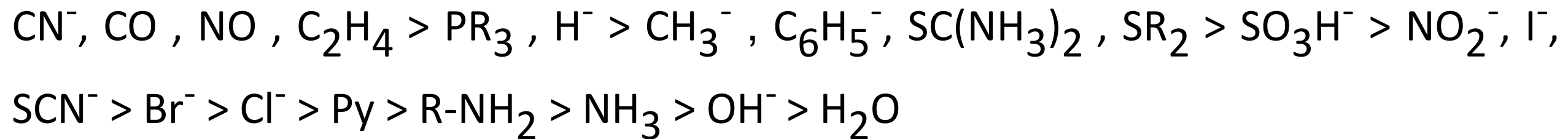
“સમતલીય ચોરસ અથવા અષ્ટફલકીય સંકીર્ણમાં કોઈ ધાતુ – લિગાન્ડના બંધની સ્થિરતા ઉપર બીજા ટ્રાન્સ સ્થાનમાં રહેલ લિગેન્ડની અસર ને ટ્રાન્સ અસર કહે છે.”

ટ્રાન્સ પ્રભાવ

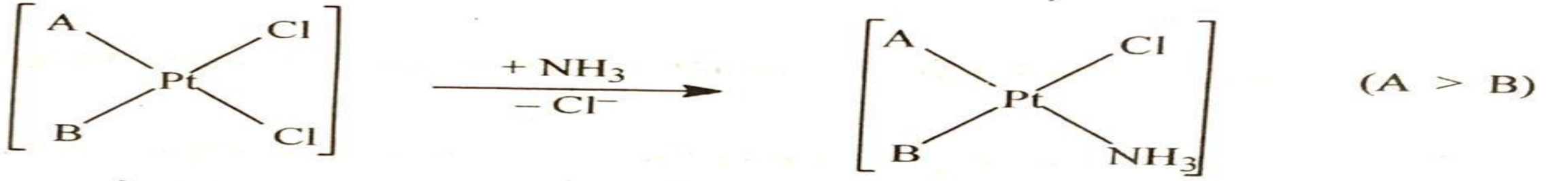
“સંકીર્ણમાં આવેલ ચોક્કસ લિગાન્ડ તેની ટ્રાન્સ સ્થાનમાં આવેલ ધાતુ- લિગાન્ડ બંધને કેટલા પ્રમાણમાં નિર્બળ બનાવે છે તે અસરને ટ્રાન્સ પ્રભાવ કહે છે.”

- આમ દરેક સમુહની તેની ટ્રાન્સ સ્થાનમાં આવેલ લિગાન્ડ પર અલગ-અલગ અસર થતી હોય છે તેથી તેમની અસરના ચડતા અથવા ઉતરતા ક્રમમાં ગોઠવવાથી બનતી શ્રેણી ને ટ્રાન્સ પ્રેરક સમુહની શ્રેણી કહે છે.

ટ્રાન્સ પ્રેરક શ્રેણી



ટ્રાન્સ અસરની પ્રબળતા દર્શાવતું ઉદાહરણ



(જો લિગેન્ડ A ની ટ્રાન્સ અસર લિગેન્ડ B કરતાં વધુ હોય)



ટ્રાન્સ અસરના ઉપયોગો

ટ્રાન્સ અસરના મુખ્યત્વે બે ઉપયોગો છે.

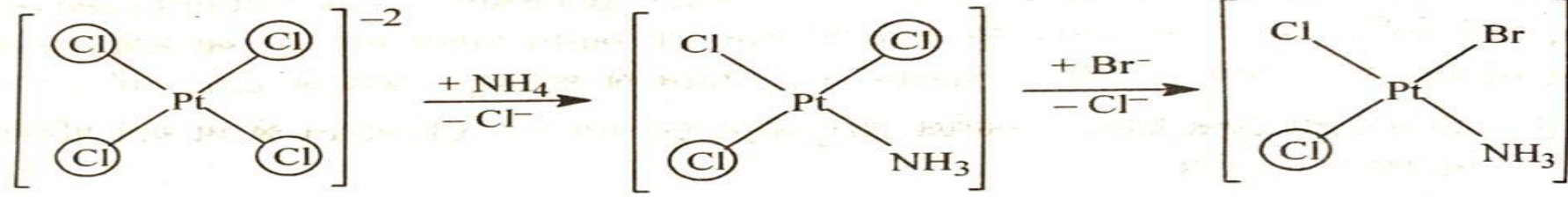
- (1) સંશ્રલેષણમાં ઉપયોગ – ટ્રાન્સ અસરના સંશ્રલેષણમાં ઉપયોગ દ્વારા કોઈ એક જ સંકીર્ણના જુદા-જુદા સમઘટકો મેળવી શકાય છે.
- (2) વિશ્રલેષણમાં ઉપયોગ – ટ્રાન્સ અસરના વિશ્રલેષણમાં ઉપયોગ દ્વારા એક જ સંકીર્ણના જુદા-જુદા સમઘટકો ને પારખી શકાય છે.

ટ્રાન્સ અસરનો સંશ્રલેષણમાં ઉપયોગ

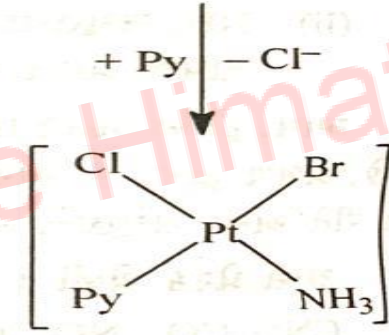
- ટ્રાન્સ અસરના ઉપયોગ દ્વારા કોઈ એક જ સંકીર્ણના જુદા-જુદા સમઘટકો મેળવી શકાય છે. દા.ત- $[\text{Pt}(\text{II})\text{BrCl}(\text{NH}_3)(\text{Py})]$ સંકીર્ણના ત્રણ સમઘટકો ટ્રાન્સ અસરનો ઉપયોગ કરી મેળવી શકાય છે.
- $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ સંકીર્ણ ઉપર ક્રમિક NH_3 , Br અને Py ની પ્રક્રિયા દ્વારા વિસ્થાપન કરતા ત્રણ સમઘટક મેળવી શકાય છે.

- ટ્રાન્સ પ્રેરક સમુહની શ્રેણીમાં $\text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{Py} > \text{NH}_3$ છે.

(૧) $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ સંકીર્ણ ઉપર અનુક્રમે $\text{NH}_3 \rightarrow \text{Br}^- \rightarrow \text{Py}$ ના ક્રમમાં પ્રક્રિયા કરતા પ્રથમ સમઘટક મળે છે.



(સંકીર્ણમાં જે સમૂહો દૂર થવાની શક્યતા છે,
તેમની ઉપર વર્તુળ 0 કરેલ છે.)

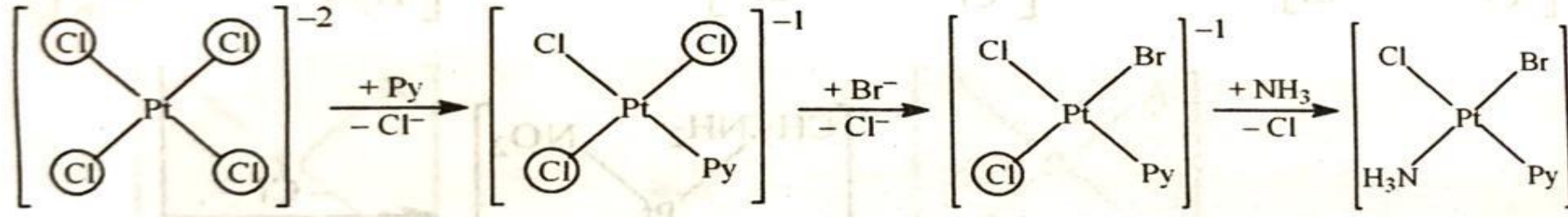


(પ્રથમ સમઘટક)

[Cl ની સામે NH_3 છે.]

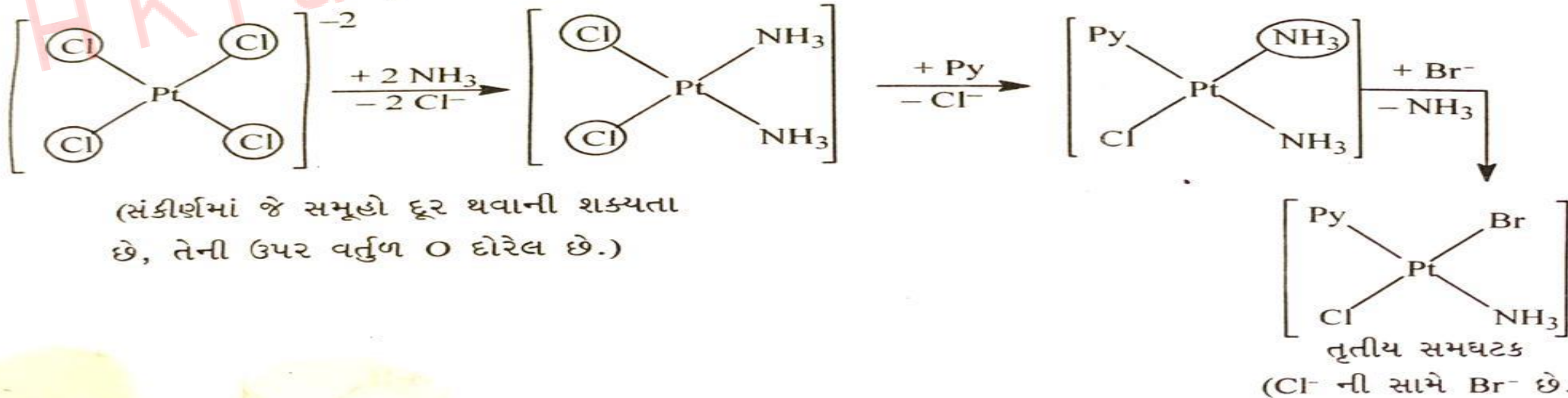
- પ્રથમ તબક્કામાં ચારેય લિગાન્ડ સરખા હોવાથી કોઈપણ એક Cl^- આયન દૂર થાય છે અને તેના સ્થાને NH_3 સમૂહ દાખલ થાય છે.
- બીજા તબક્કામાં Cl^- આયનની ટ્રાન્સ અસર NH_3 કરતા વધુ હોવાથી તથા Pt - N બંધની પ્રબળતા વધુ હોવાથી Cl^- આયનની ટ્રાન્સ સ્થાનમાં રહેલ Cl^- આયન દૂર થઈ Br^- સમૂહ દાખલ થાય છે.
- અંતિમ તબક્કામાં Br^- , Cl^- , NH_3 પૈકી Br^- સમૂહની ટ્રાન્સ અસર સૌથી વધુ હોવાથી Br^- સમૂહની ટ્રાન્સ સ્થાનમાં રહેલ Cl^- આયન દૂર થઈ તેના સ્થાને Py સમૂહ દાખલ થાય છે. આમ ઉપર મુજબ પ્રથમ સમઘટક પ્રાપ્ત થાય છે.

(૨) $[PtCl_4]^{-2}$ સંકીર્ણ ઉપર અનુક્રમે $Py \rightarrow Br^- \rightarrow NH_3$ ના ક્રમમાં પ્રક્રિયા કરતા દ્વિતીય સમઘટક મળે છે.



- પ્રથમ તબક્કામાં ચારેય લિગાન્ડ સરખા હોવાથી કોઇપણ એક Cl^- આયન દુર થાય છે અને તેના સ્થાને Py સમૂહ દાખલ થાય છે.
- બીજા તબક્કામાં Cl^- આયનની ટ્રાન્સ અસર Py કરતા વધુ હોવાથી તથા $Pt - Py$ બંધની પ્રબળતા $Pt - Cl$ કરતા વધુ હોવાથી Cl^- આયનની ટ્રાન્સ સ્થાનમાં રહેલ Cl^- આયન દુર થઈ Br^- સમૂહ દાખલ થાય છે.
- અંતિમ તબક્કામાં Br^- , Cl^- , Py પૈકી Br^- સમૂહની ટ્રાન્સ અસર સૌથી વધુ હોવાથી Br^- સમૂહની ટ્રાન્સ સ્થાનમાં રહેલ Cl^- આયન દુર થઈ તેના સ્થાને NH_3 સમૂહ દાખલ થાય છે. આમ ઉપર મુજબ દ્વિતીય સમઘટક પ્રાપ્ત થાય છે.

(૩) $[PtCl_4]^{-2}$ સંકીર્ણ ઉપર અનુક્રમે $2NH_3 \rightarrow Py \rightarrow Br^-$ ના ક્રમમાં પ્રક્રિયા કરતા તૃતીય(ત્રીજો) સમઘટક મળે છે.

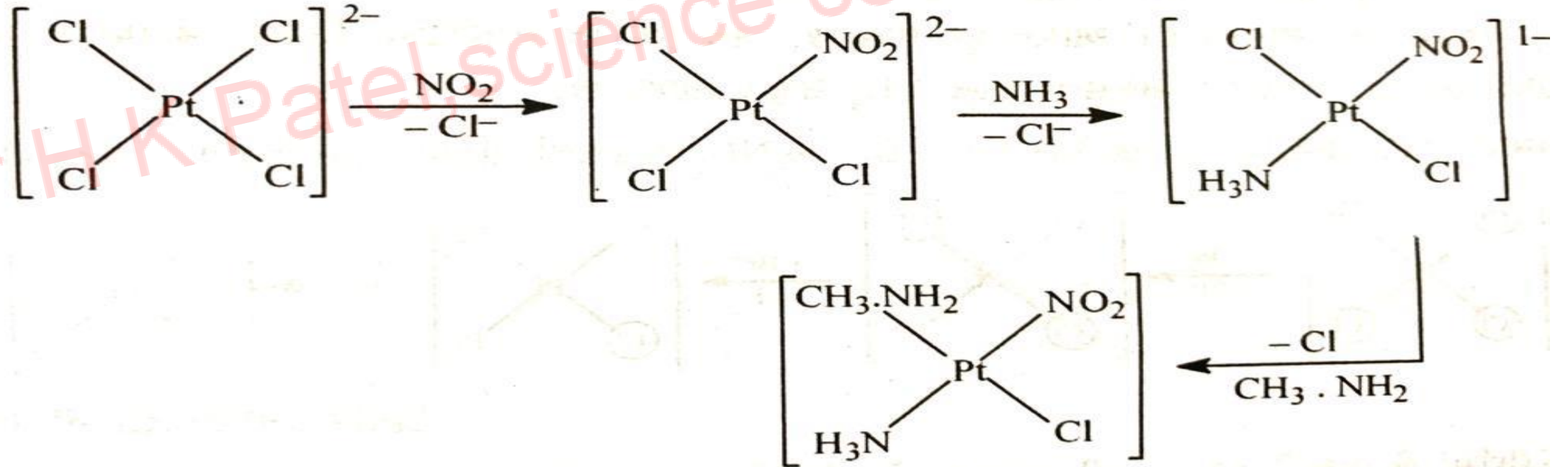
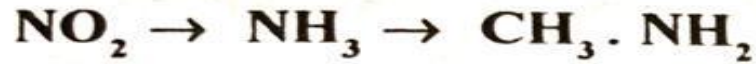


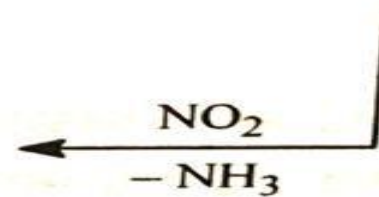
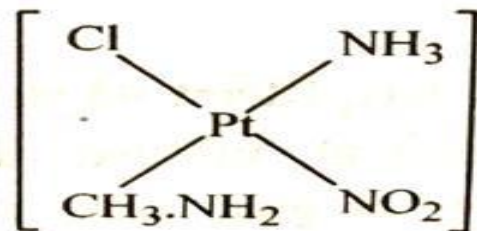
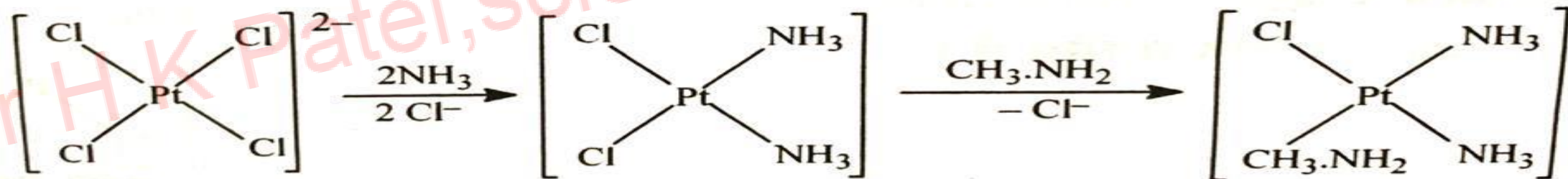
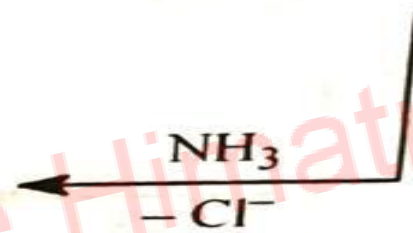
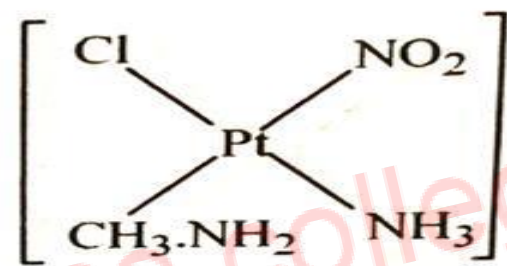
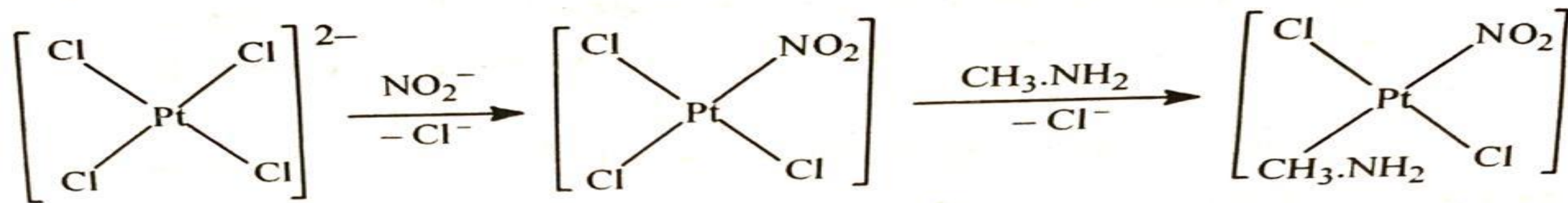
- આ પ્રક્રિયામાં પ્રથમ તબક્કામાં બે NH_3 લિગાન્ડ દ્વારા બે Cl^- સમૂહોનું વિસ્થાપન થાય છે અને સીસ $[\text{Pt}(\text{III})\text{Cl}_2(\text{NH}_3)_2]$ નીપજ મળે છે.
- બીજા તબક્કામાં $\text{Pt} - \text{Cl}$ બંધની પરિવર્તનશીલતા વધુ હોવાથી બે Cl^- સમૂહો પૈકી કોઈ એક દુર થઈ તેના સ્થાને py જોડાય છે.
- અંતિમ તબક્કામાં NH_3 , Cl^- , py પૈકી Cl^- સમૂહની ટ્રાન્સ અસર સૌથી વધુ હોવાથી Cl^- સમૂહની ટ્રાન્સ સ્થાનમાં રહેલ NH_3 દુર થઈ તેના સ્થાને Br^- સમૂહ દાખલ થાય છે. આમ ઉપર મુજબ તૃતીય(ત્રીજો) સમઘટક પ્રાપ્ત થાય છે.

$[\text{Pt}(\text{III})(\text{CH}_3.\text{NH}_2)(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)(\text{Cl})]$ સંકીર્ણના જુદા-જુદા ત્રણ સમઘટકો બનાવો ?

- ટ્રાન્સ પ્રેરક સમુહની શ્રેણીમાં $\text{NO}_2 > \text{Cl}^- > \text{CH}_3.\text{NH}_2 > \text{NH}_3$ છે.

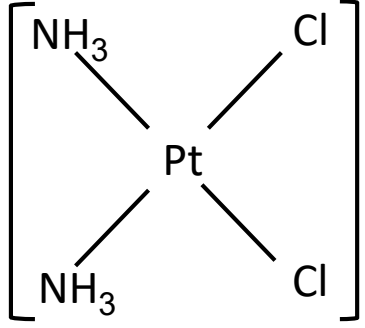
(૧)





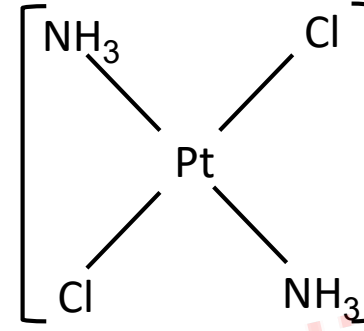
ટ્રાન્સ અસરનો વિશ્ર્લેષણમાં ઉપયોગ

- ટ્રાન્સ અસરનો વિશ્ર્લેષણમાં ઉપયોગ દ્વારા $[PtX_2A_2]$ પ્રકારના સંકીર્ણના સીસ અને ટ્રાન્સ સમઘટકો પારખી શકાય છે.
- $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ સંકીર્ણના ભૌમિતિક સમઘટકતા(સીસ અને ટ્રાન્સ) પારખી શકાય છે.



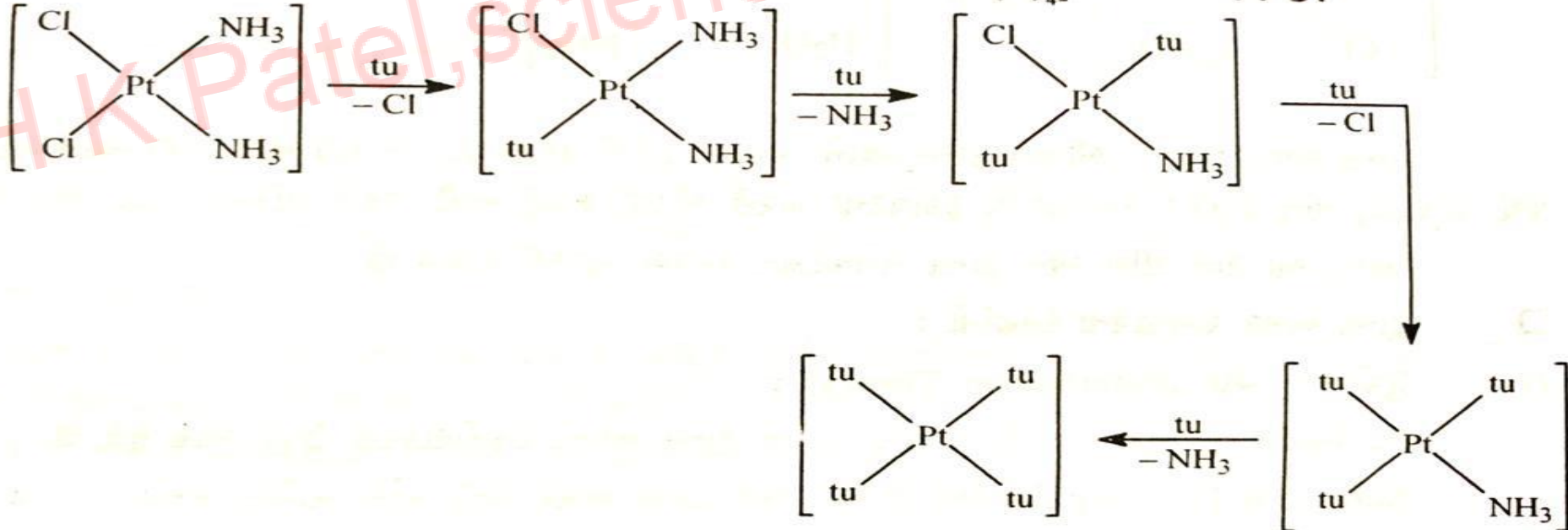
(સીસ સમઘટક)

અને

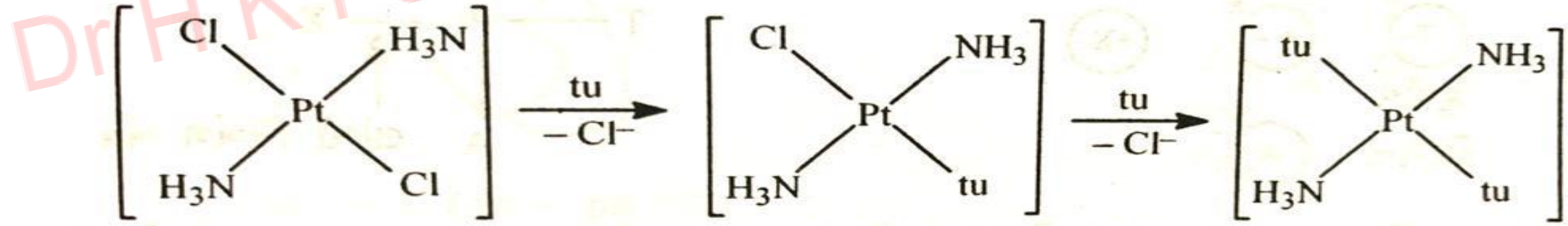


(ટ્રાન્સ સમઘટક)

- $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ સંકીર્ણના સીસ સમઘટકની થયોયુરીયા (tu) સાથે વિસ્થાપન પ્રક્રિયા કરતા ક્રમશઃ ચારેય લિગાન્ડનું tu લિગાન્ડ વડે વિસ્થાપન થઈ $[Pt(tu)_4]$ સંકીર્ણ મળે છે.



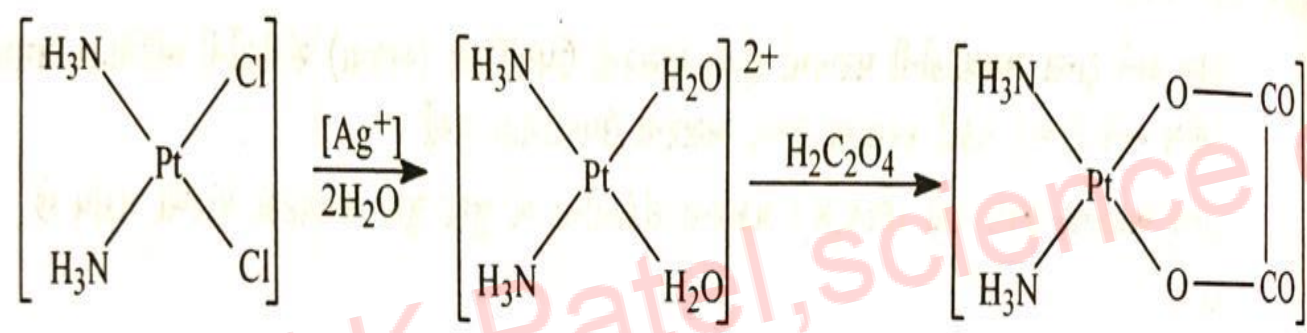
- અહી પ્રથમ તબક્કામાં Pt-N બંધ કરતા Pt-Cl બંધની પરિવર્તનશીલતા વધુ હોવાથી બે Cl- આયન પૈકી કોઇપણ એક Cl- આયનનું tu દ્વારા વિસ્થાપન થશે.
- બીજા તબક્કામાં tu , NH₃ અને Cl- પૈકી tu ની ટ્રાન્સ અસર વધુ હોવાથી tu ના ટ્રાન્સસ્થાનમાં રહેલા NH₃ સમૂહનું tu દ્વારા વિસ્થાપન થશે.
- ત્રીજા તબક્કામાં બે tu સમૂહ સામ-સામે આવેલા હોવાથી તેમની ટ્રાન્સ અસર સામ-સામે નસ્ટ પામશે તથા Pt-N બંધ કરતા Pt-Cl બંધની પરિવર્તનશીલતા વધુ હોવાથી Cl- સમૂહનું tu દ્વારા વિસ્થાપન થાય છે.
- ચોથા તબક્કામાં ત્રણ tu સમૂહ પૈકી બે tu સમૂહ સામ-સામે આવેલા હોવાથી તેમની ટ્રાન્સ અસર સામ-સામે નસ્ટ પામશે જ્યારે ત્રીજા tu ના ટ્રાન્સસ્થાનમાં રહેલા NH₃ સમૂહનું tu દ્વારા વિસ્થાપન થશે અને નીપજ [Pt(tu)₄] મળશે.
- [Pt(NH₃)₂Cl₂] સંકીર્ણના ટ્રાન્સ સમઘટકની થયોયુરીયા (tu) સાથે વિસ્થાપન પ્રક્રિયા કરતા ક્રમશઃ માત્ર બે Cl- આયનનું વિસ્થાપન થઈપ્રક્રિયા અટકી જાય છે અને નીપજ તરીકે ટ્રાન્સ [Pt(NH₃)₂tu₂] મળે છે.



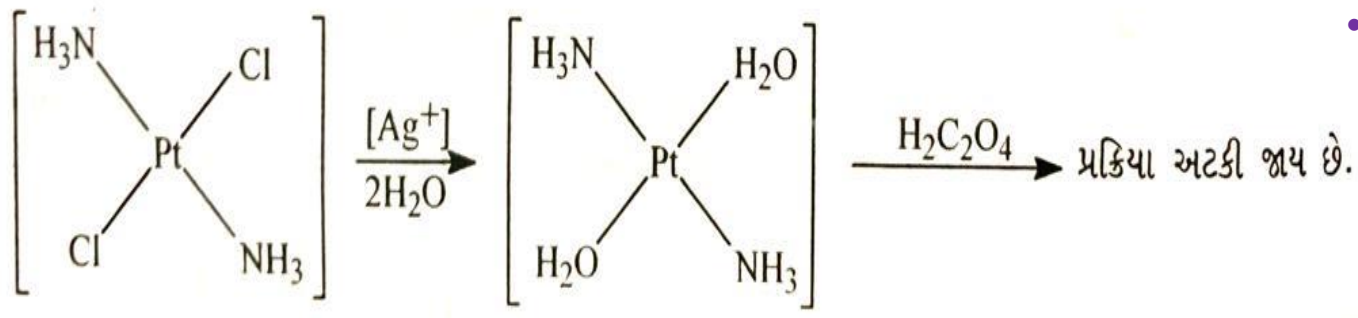
- અહી પ્રથમ તબક્કામાં Pt-N બંધ કરતા Pt-Cl બંધની પરિવર્તનશીલતા વધુ હોવાથી બે Cl- આયન પૈકી કોઇપણ એક Cl- આયનનું tu દ્વારા વિસ્થાપન થશે.

- બીજા તબક્કામાં tu , NH_3 અને Cl^- પૈકી tu ની ટ્રાન્સ અસર વધુ હોવાથી tu ના ટ્રાન્સસ્થાનમાં રહેલા Cl^- સમૂહનું tu દ્વારા વિસ્થાપન થઈ પ્રક્રિયા અટકી જાય છે કારણ કે બે NH_3 તથા બે tu સમૂહ સામ-સામે આવેલા હોવાથી તેમની ટ્રાન્સ અસર સામ-સામે નસ્ટ પામે છે અને નીપજ તરીકે ટ્રાન્સ $[Pt(NH_3)_2tu_2]$ મળે છે.

□ $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ સંકીર્ણના સીસ અને ટ્રાન્સ સમઘટકો પારખવાની અન્ય રીત પણ છે. આ રીતમાં સંકીર્ણની ઓક્ઝેલીક એસિડ સાથે પ્રક્રિયા કરી ક્રમશઃ $C_2O_4^{2-}$ ઉમેરવામાં આવે છે.



- સીસ સમઘટકમાં બે H_2O લિગાન્ડને વિસ્થાપિત કરીને એક દ્વિદંતીય લિગાન્ડ $C_2O_4^{2-}$ સીસ સ્થાનમાં જોડાય છે.



- ટ્રાન્સ સમઘટકમાં આવેલ બે Cl^- ને વિસ્થાપિત કરી બે H_2O લિગાન્ડ ગોઠવાયેલ છે તેથી $H_2C_2O_4$ માનું $C_2O_4^{2-}$ અવકાશીય અવરોધને કારણે જોડાઈ શકતું નથી અને પ્રક્રિયા અટકી જાય છે.

ટ્રાન્સ અસર સમજાવતા સિધ્ધાંતો (ટ્રાન્સ અસરની ક્રિયાવિધિ)

ટ્રાન્સ અસર સમજાવતા મુખ્યત્વે ત્રણ સિધ્ધાંત છે.

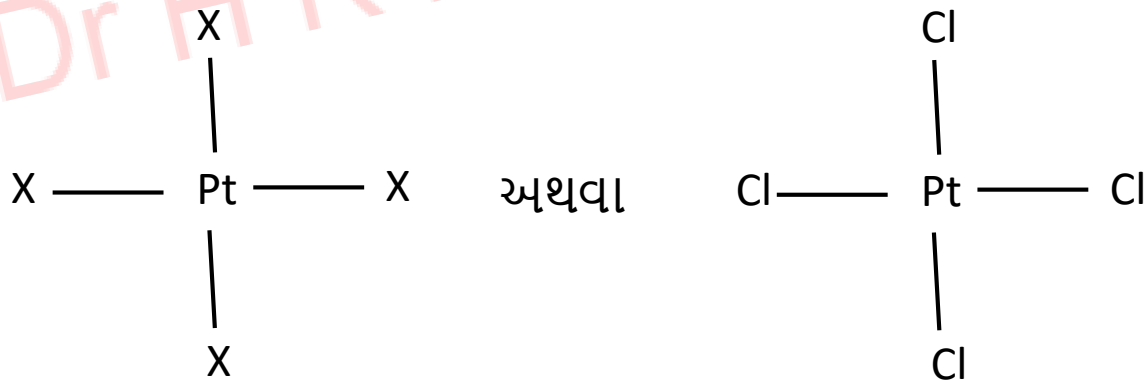
(1) ધ્રુવીભવન વાદ (Polarisation Theory)

(2) π - બંધન વાદ (π - Bonding Theory)

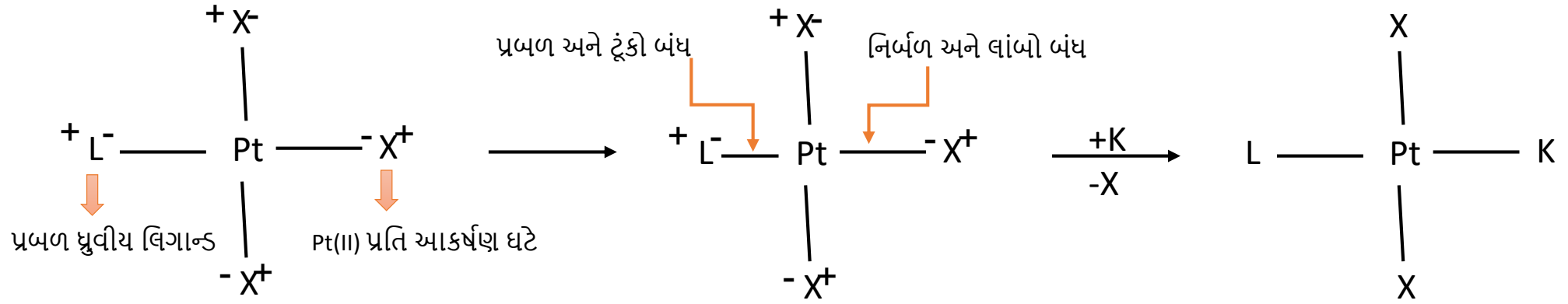
(3) આણ્વીય કક્ષક વાદ (M.O. Theory)

ધ્રુવીભવન વાદ (Polarisation Theory)

- આ સિધ્ધાંત અનુસાર ટ્રાન્સ અસર એ સંકીર્ણમાં જોવા મળતા સ્થિર વિજીય બળ પર મૂળભૂત રીતે આધારિત છે.
- આ સિધ્ધાંત અનુસાર સંકીર્ણમાં દાખલ થનાર સમૂહ જો ધ્રુવીય હોય તો તેની ટ્રાન્સ સ્થાનમાં રહેલા લિગાન્ડનું કેન્દ્રીય ધાતુ પરમાણુ સાથેના જોડાણને (બંધને) સ્થિર વિજીય રીતે નિર્બળ બનાવે છે એટલે કે ટ્રાન્સ બંધની નિર્બળતા નો સ્વીકાર કરવામાં આવે છે.

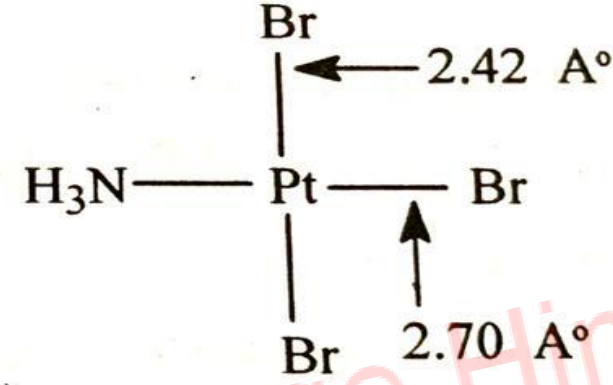
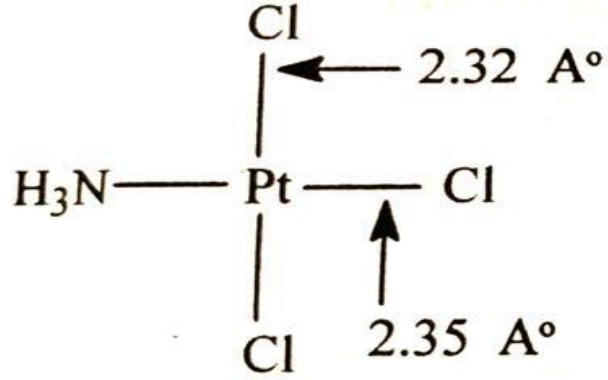


- [Pt X₄] અથવા [Pt Cl₄] સંકીર્ણમાં કેન્દ્રીય ધાતુ પરમાણુ Pt સાથે જોડાયેલ ચારેય લિગાન્ડ સરખા હોવાથી તથા તેમની દ્વિ-ધ્રુવ ચક્રમાત્ર સરખી હોવાથી ટ્રાન્સ અસર પરસ્પર નસ્ટ પામે છે.
- કેન્દ્રીય ધાતુ પરમાણુ Pt સાથે જોડાયેલ ચારેય લિગાન્ડ પૈકી કોઈ એક પ્રબળ ધ્રુવીય લિગાન્ડ હોય તો સંકીર્ણ ધ્રુવીયતાની બાબતમાં બિન સમતોલ બને છે.



- ઉપરોક્ત ઉદા.માં લિગાન્ડ L એ પ્રબળ ધ્રુવીય હોવાને કારણે ધાતુ આયનમાં બિન સમતોલ ધ્રુવીયતા ઉત્પન્ન થાય છે જેને કારણે ધાતુ ધ્રુવીય બને છે.
 - આમ ધાતુમાં લિગાન્ડ L ની હાજરીને કારણે ઉત્પન્ન થયેલ પ્રેરક ધ્રુવીયતા એ તેની ટ્રાન્સ સ્થાનમાં રહેલ લિગાન્ડની કુદરતી ટ્રિ-ધ્રુવીય યાકમાત્રનો વિરોધ કરે છે પરિણામે લિગાન્ડ L ની ટ્રાન્સ સ્થાનમાં આવેલ Pt - X બંધ નિર્બળ અને લાંબો બને છે.
 - Pt - X બંધ નિર્બળ અને લાંબો બનતો હોવાને કારણે વિસ્થાપન L ની ટ્રાન્સ સ્થાનમાં થશે અને નવો સમૂહ K , Lની ટ્રાન્સ સ્થાનમાં જોડાશે.
 - આ સિધાંત ચોક્કસ સમૂહ L ની ટ્રાન્સ અસરની માત્રા તથા ધ્રુવીકરણ એક સાથે સમાંતર રીતે સમજાવે છે.
- **ધ્રુવીભવન વાદને અનુમોદન આપતા પુરાવા**
- આ સિધાંતની મૂળભૂત જરૂરિયાત એ છે કે કેન્દ્રીય ધાતુ આયન પોતે ધ્રુવીય હોવો જોઈએ.
 - Pt (II) કદમાં મોટું આયન છે. સામાન્ય રીતે આયનનું કદ મોટું હોય તેમ તેની ધ્રુવીયતા પ્રબળ હોય છે અને તેમની ટ્રાન્સ અસર સમજાવી શકાય છે. જ્યારે Ni (II) અને Pd (II) ના કદ નાના હોવાથી તેમની ટ્રાન્સ અસર સમજાવી શકાતી નથી જે પ્રાયોગિક પરિણામો સાથે સુસંગત છે.

- આ સિધ્ધાંત અનુસાર સંકીર્ણ $[Pt(NH_3)Cl_3]$ તથા $[Pt(NH_3)Br_3]$ માં આવેલ NH_3 લિગાન્ડ પ્રબળ ધ્રુવીય હોવાને કારણે તેની ટ્રાન્સ સ્થાનમાં આવેલ બંધ ની બંધ લંબાઈ વધે છે પરિણામે બંધ નિર્બળ બને છે.



□ ધ્રુવીભવન વાદની મર્યાદા

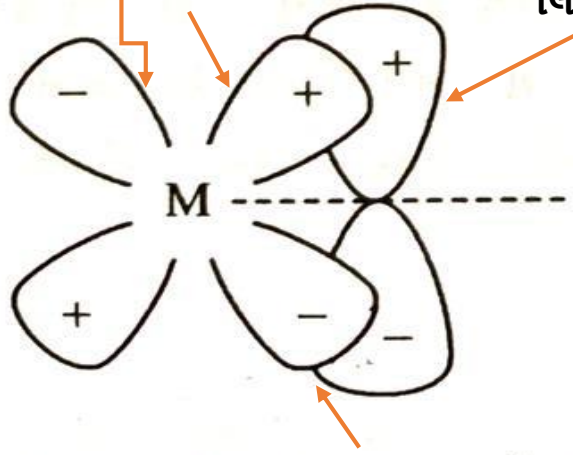
- આ સિધ્ધાંત અનુસાર ટ્રાન્સ બંધ નિર્બળ બનતો હોવાથી આ સિધ્ધાંતનો ઉપયોગ ટ્રાન્સ પ્રભાવ સુધી સીમિત છે.
- આ સિધ્ધાંત ટ્રાન્સ પ્રેરક સમુહની શ્રેણીમાં પ્રથમ શરૂઆતમા આવતા લિગાન્ડો NO , CO , CN^- , C_2H_4 , જેવા કે જે π બંધ ધરાવે છે તેમના દ્વારા બનતા સંકીર્ણમાં ટ્રાન્સ અસર સમજાવી શકતો નથી.

π - બંધન વાદ (π - Bonding Theory)

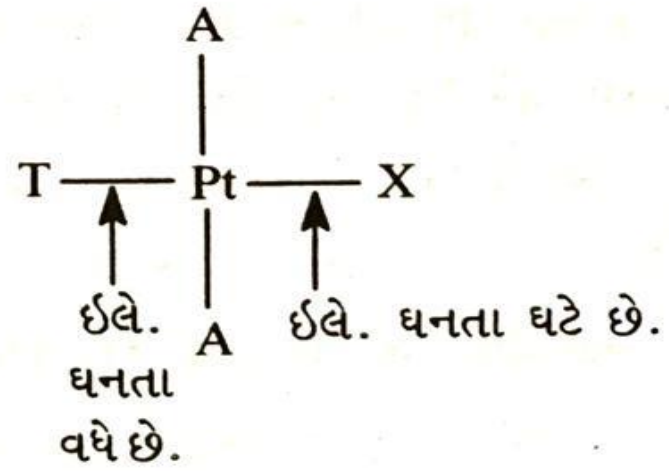
- આ સિધ્ધાંત અનુસાર π બંધ બનાવતા હોય તેવા લિગાન્ડ સંકીર્ણમાં આવેલ હોયતો લિગાન્ડની ખાલી p કક્ષકની π કે π^* કક્ષકમાં ધાતુ આયન પોતાની d_{yz} કે d_{zx} કક્ષક માંથી ઈલે. યુગ્મનું દાન (Back donation) કરી $d\pi - p\pi$ કે $d\pi - p\pi^*$ બંધ (Back Bonding) બનાવે છે.
- C_2H_4 , PR_3 અને CO જેવા લિગાન્ડ સહેલાઈથી ધાતુ સાથે π બંધ બનાવે છે અને ટ્રાન્સ અસર ધરાવે છે.

ધાતુ આયનની d કક્ષક

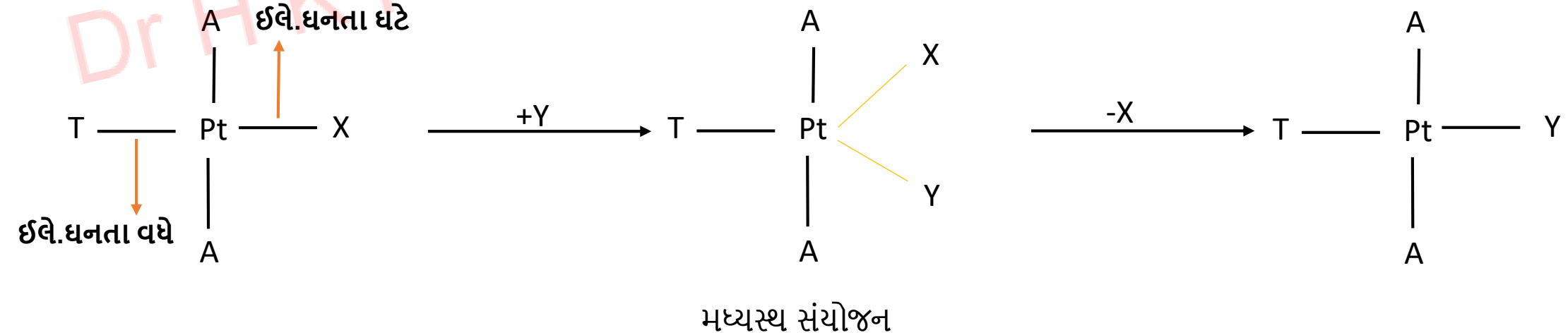
લિગાન્ડની ખલી π કે π^* કક્ષક



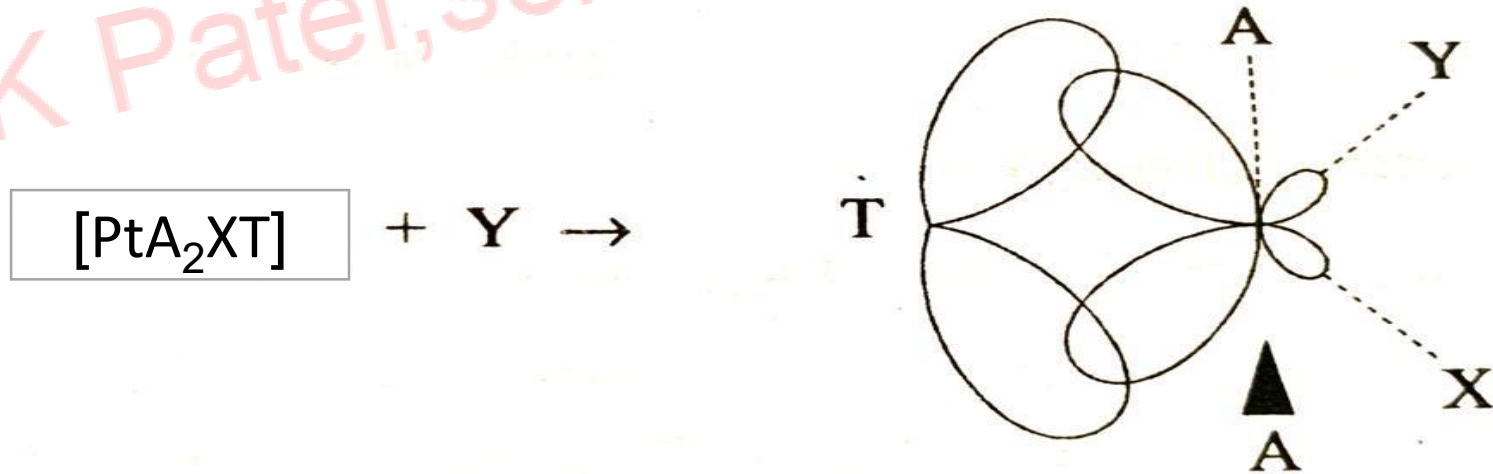
$M \rightarrow L$ ($d\pi - p\pi$ બંધ)



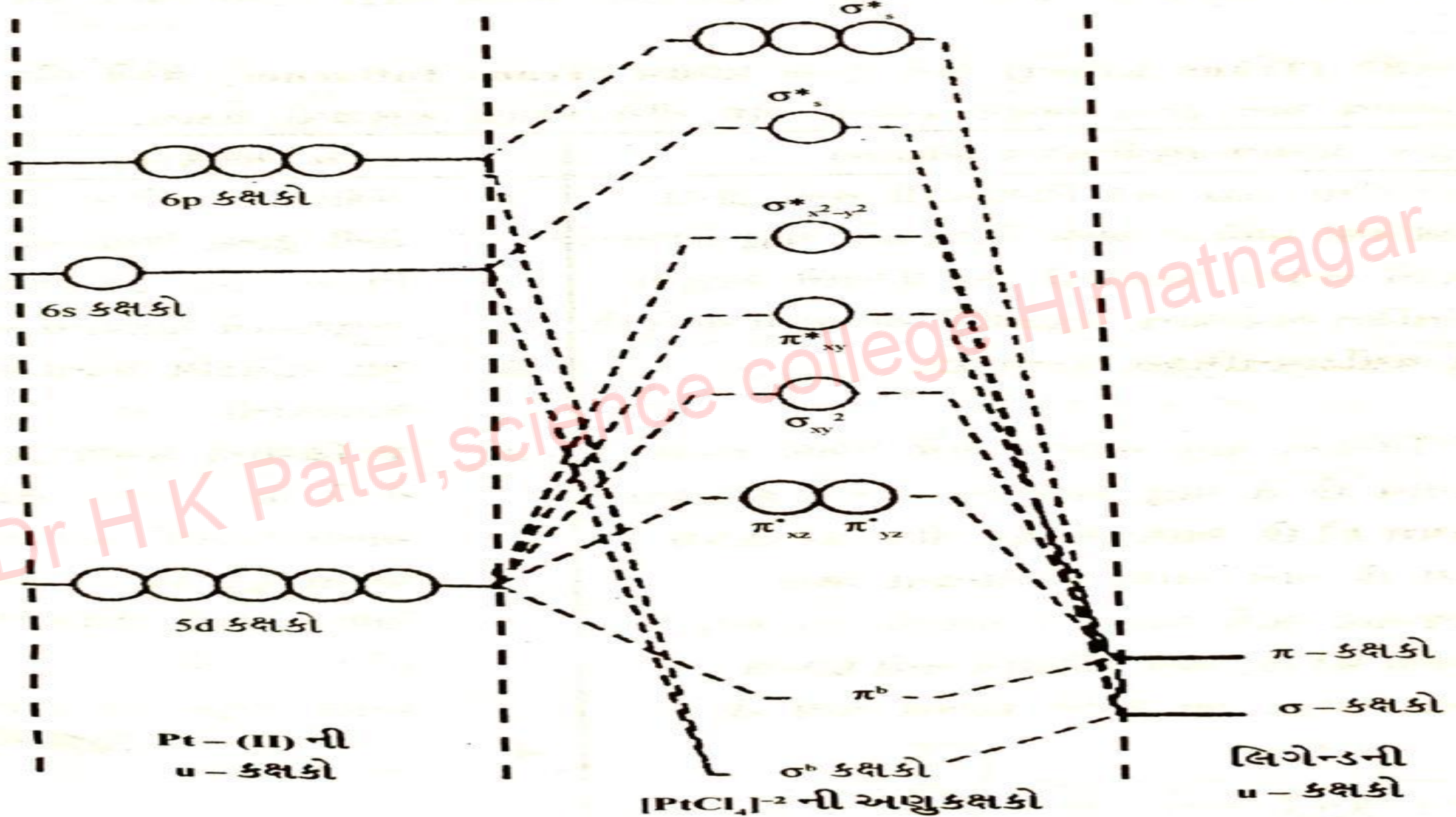
- [PtA₂XT] સંકીર્ણમાં T લિગાન્ડ એ π બંધ બનાવનાર છે જે ધાતુ આયનની d_{yz} કે d_{zx} કક્ષક સાથે $d\pi - p\pi$ કે $d\pi - p\pi^*$ બંધ બનાવે છે પરિણામે T ની દિશામાં ઈલે. ધનતા વધે છે તેથી તેની ટ્રાન્સ સ્થાનમાં રહેલ લિગાન્ડ X ની દિશામાં ઈલે. ધનતા ઘટે છે તેથી Pt-X બંધ નિર્બળ બને છે.



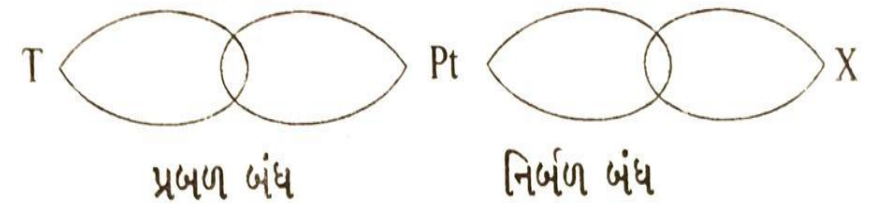
- દાખલ થનાર લિગાન્ડ Y અબંધકારક ઈલે.યુગ્મ ધરાવે છે, તે સંકીર્ણમાં જે સ્થાને ઈલે.ઘનતા ઘટે છે તે દિશામાં જોડાય છે, અને $[PtA_2XYT]$ મધ્યસ્થ સંયોજન બનાવે છે.
- ત્યારબાદ $[PtA_2XYT]$ મધ્યસ્થ સંયોજન માંથી દુર થનાર સમૂહ X જડપથી દુર થાય છે અને નીપજ $[PtA_2YT]$ મળે છે.
- Chatt અને Orgel નામના વૈજ્ઞાનિકોએ એકબીજાથી સ્વતંત્રપણે ટ્રાન્સ અસર સમજાવવા માટે સક્રિયકૃત સંકીર્ણ (Activated complex) માં π બંધન સમજાવ્યું. આ સંકીર્ણનું બંધારણ ત્રિકોણીય ટ્રિ-પીરામીડ(TBP) પ્રકારનું હોય છે.
- T સાથે Pt(II) નું π બંધન થતા ઈલે. ખેયાણ T તરફ બને છે અને તેની ટ્રાન્સ સ્થાનમાં રહેલ X સાથેનું આકર્ષણ ઘટે છે, અને તેજ સમયે Y નું જોડાણ ત્વરિત બને છે, આ રીતે બનતા સંકીર્ણનો આકાર ત્રિકોણીય ટ્રિ-પીરામીડ(TBP) પ્રકારનો હોય છે.
- આ રીતે થતી પ્રક્રિયાનો પ્રક્રિયા વેગ વધશે અને મધ્યસ્થ સંકીર્ણની સ્થિરતા વધશે તથા તેની અવકાશીય ભૂમિતિ બદલાતી નથી.
- અહી પ્રક્રિયા વેગ પર Y અને T બન્ને સમુહની સરખી અસર જોવા મળે છે તેથી કહી શકાય કે આ પ્રક્રિયા ટ્રિ-આણ્વીય પ્રકારની છે.



સક્રિયકૃત સંકીર્ણ (TbP)

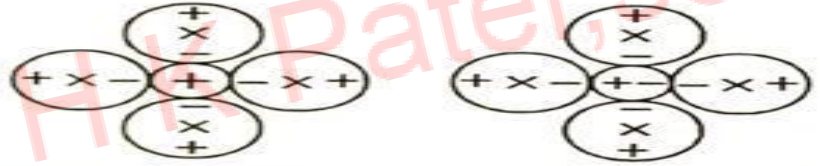
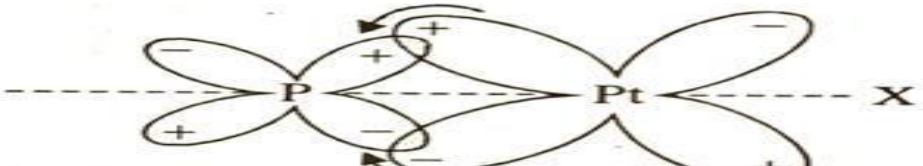


- રસા.બંધ સમજવા માટે મુલીકન અને હૂંડ નામના વૈજ્ઞાનિકોએ અણુ કક્ષક વાદ રજૂ કર્યો.
- આ સિધ્ધાંતની મદદથી સમાંગ કે વિષમાંગ ટ્રિ-પરમાણ્વીય અણુઓ અને આયનોના આકાર જેવા ગુણધર્મો સમજાવી શકાય છે.
- આ સિધ્ધાંતની મદદથી સંકીર્ણ સંયોજનોની રચના પણ સમજાવી શકાય છે.
- સામાન્ય રીતે ધાતુની કક્ષકો કરતા લિગાન્ડની કક્ષકોની શક્તિ સપાટી નીચી અથવા ઓછી હોય છે, પરિણામે ધાતુ અને લિગાન્ડ વચ્ચે બનતા બંધમાં થોડોક આયોનિક ગુણ હોય છે, એટલે કે બંધકારક અણુ કક્ષકો મદદ અંશે લિગાન્ડની કક્ષકોને મળતી આવે છે.
- $[PtCl_4]$ સંકીર્ણનો આણ્વી કક્ષક ચિતાર આ મુજબ દર્શાવી શકાય છે.
- આણ્વીય કક્ષક ચિતારમાં σ^b કક્ષકો સૌથી નીચી શક્તિ સપાટીએ દર્શાવેલ છે, જે Cl ઉપર સ્થિર (Located) થયેલી છે, ત્યાર પછી π^b અને પછી પ્રતિબંધકારક π^* (XY અને YZ) આણ્વીય કક્ષકો આવશે, જે Pt ની પાંચ 5d કક્ષકો માંથી ઉત્પન્ન થયેલ છે.
- આણ્વીય કક્ષક ચિતારમાં π^* (dXY , dYZ , અને dXZ) તથા dX^2-Y^2 જેવી અસ્થાઈ કક્ષકોનો સમાવેશ પણ થયેલ હોય છે.
- ઉંચી શક્તિ સપાટી ઉપર σ બંધનમાં ભાગ ન લીધો હોય તેવી ત્રણ સંયોજક કક્ષકો σ^*X , σ^*Y , σ^*Z પણ આવેલ છે.
- H^- અને CH_3^- આયન જેમાં σ - બંધકારકોની પ્રબળ ટ્રાન્સ અસર આણ્વી કક્ષકોની મદદથી સમજાવી શકાય છે.
- ધાતુની ચાર પરમાણુ કક્ષકો જેવી કે dX^2-Y^2 , S તથા P_x અને P_y કે જે σ બંધ બનાવવામાં ઉપયોગી છે તે પૈકી P કક્ષકોજ ટ્રાન્સ દિશાસૂચક ગુણધર્મ ધરાવે છે.
- ટ્રાન્સ $[PtA_2TX]$ સંકીર્ણમાં T અને X સમૂહ એક જ આણ્વીય કક્ષક σ_k સાથે તેના ઈલે.વાદળને પોતાની તરફ આકર્ષે છે, જેથી Xની દિશામાં ઈલે.ઘનતા ઘટે છે અને Pt-X બંધ નિર્બળ બને છે, અને ક્ષની દિશામાં વિસ્થાપન થાય છે.



ટ્રાન્સ અસર અને ટ્રાન્સ પ્રભાવ વચ્ચેનો તકાવત આપો

ટ્રાન્સ પ્રભાવ અને ટ્રાન્સ અસર વચ્ચેનો ભેદ નીચે પ્રમાણે સમજાવી શકાય.

ટ્રાન્સ પ્રભાવ (ધ્રુવીભવન સિદ્ધાંત)	ટ્રાન્સ અસર (π - બંધનવાદ)
<p>1. સંકીર્ણમાં કોઈ એક લિગાન્ડની તેની ટ્રાન્સ સ્થિતિમાં આવેલા અન્ય લિગાન્ડના ધાતુ લિગાન્ડ બંધને નબળો પાડવાની આ ઘટનાને અણુની સંતુલિત અવસ્થાને અનુલક્ષીને ગણવામાં આવે છે.</p>	<p>1. સંકીર્ણમાં આવેલા કોઈ એક લિગાન્ડની તેની ટ્રાન્સ સ્થિતિમાં આવેલા લિગાન્ડના વિસ્થાપનના દર (વેગ) પર થતી અસરને અનુલક્ષીને ગણવામાં આવે છે.</p>
<p>2. તે થર્મોડાયનેમિક્સ ઘટના છે.</p>	<p>2. આ ગતિકીય ઘટના છે, અને તે સંક્રાંતિ અવસ્થાની સાથે સંકળાયેલી છે.</p>
<p>3. જે લિગાન્ડ ધાતુ આયન સાથે પ્રબળ σ-બંધ બનાવે છે તે ધાતુ આયનમાં પ્રબળ ધ્રુવીયતા ઉત્પન્ન કરે છે. આયનમાં ધન વીજભાર ઉત્પન્ન થાય છે અને આથી લિગાન્ડના ઋણ વિજભાર સાથે આકર્ષણ થવાથી આ બંધ નબળો પડે છે, અને પરિણામે નવો દાખલ થનાર સમૂહ આ સ્થાને દાખલ થાય છે.</p>	<p>3. જે લિગાન્ડ પ્રબળ ટ્રાન્સ અસર ધરાવે છે તેઓ ધાતુ આયન સાથે π - બંધ બનાવી આયન પાસેથી મોટા ભાગની π ઇલેક્ટ્રોન ધનતા દૂર કરે છે. આ ઘટનાને લીધે, આ લિગાન્ડ પાસે ઇલેક્ટ્રોન ધનતા ઘટે છે. આથી પ્રક્રિયા દરમિયાન નવો દાખલ થનાર સમૂહ આ સ્થાને દાખલ થાય છે.</p>
<p>4. </p>	<p>4. </p>
<p>5. ઉપરોક્ત ખુલાસો એ ટ્રાન્સ સ્થાનમાં રહેલા લિગાન્ડની થર્મોડાયનેમિક્સ ભૂમિ અવસ્થાની લાક્ષણિકતાઓ, જેવી કે બંધ લંબાઈ, કંપન આવૃત્તિઓ અને તેઓના ધાતુ સાથેના MT ક્ષેત્રિય અચળાંકો વિશેની માહિતી આપે છે.</p>	<p>5. ઉપરોક્ત ખુલાસો એ નવા દાખલ થનાર લિગાન્ડનો જોડાવા માટેનું આકર્ષણ (ઉત્સાહ) દર્શાવે છે. આથી સંકીર્ણની ગતિકીય પ્રક્રિયામાં ઉત્પન્ન થતા જુદા જુદા સમઘટકોના પ્રમાણોની માહિતી દર્શાવે છે.</p>
<p>6. ટ્રાન્સ શ્રેણીમાં જે સમૂહો છેલ્લે આવેલા છે. દા.ત. હેલાઈડ) તેઓનો કમ σ-બંધન અસર દ્વારા સમજાવી શકાય છે.</p>	<p>6. ટ્રાન્સ શ્રેણીમાં જે સમૂહો પ્રથમ છે. (દા.ત. CO, NO, CN-) તેઓનો કમ π - બંધન દ્વારા સારી રીતે સમજાવી શકાય છે.</p>

ઘાતુ સંકીર્ણમાં યંચળતા, નિષ્ક્રિયતા, તથા સ્થિરતા અને અસ્થિરતા સમજાવો.

યંચળતા અને નિષ્ક્રિયતા

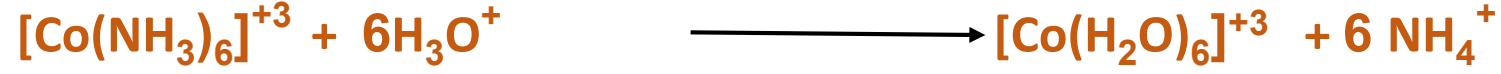
- યંચળતા અને નિષ્ક્રિયતા એ ગતિકીય પદો છે. અને સંકીર્ણની ક્રિયાશીલતા ના આધરે તેમને બે ભાગમાં વહેચવામાં આવે છે.
- જે સંકીર્ણ તેમના 0.1 M સંકેન્દ્રણ અને 25° C તાપમાને એક મીનીટમાં લિગાન્ડ વિનિમય પ્રક્રિયા અનુભવે તેમને યંચળ (પરિવર્તનશીલ, સક્રિય, Labile) સંકીર્ણ કહે છે, અને જે સંકીર્ણ આ જ સંજોગોમાં વધુ સમય લે તેમને નિષ્ક્રિય (inert) સંકીર્ણ કહે છે.

સ્થિરતા અને અસ્થિરતા

- સ્થિરતા અને અસ્થિરતા એ થર્મોડાયનેમિક્સ પદો છે.
- થર્મોડાયનેમિક્સ અનુસાર $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ જે સંકીર્ણમાં મુક્ત શક્તિમાં થતો ફેરફાર ΔG° નું મુલ્ય વધુ ઋણ હોય તેવા સંકીર્ણ અસ્થિર અને જે સંકીર્ણમાં ΔG° નું મુલ્ય વધુ ધન હોય તેવા સંકીર્ણ સ્થિર હોય છે.
- સામાન્ય રીતે અસ્થિર સંકીર્ણ યંચળ હોય છે, જ્યારે સ્થિર સંકીર્ણ નિષ્ક્રિય હોય છે, પરંતુ દરેક સંકીર્ણ માટે આ હોવું જરૂરી નથી.
- $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{-2}$, $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{-3}$ અને $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{-3}$ સંકીર્ણ થર્મોડાયનેમિક્સ પ્રમાણે ઘણા સ્થિર સંકીર્ણ છે ($\Delta G^\circ = +ve$), પરંતુ ગતિશાસ્ત્ર પ્રમાણે તે અલગ છે. ઉપરોક્ત દરેક સંકીર્ણમાં આવેલ સાઈનાઇડ સમુહમાં કાર્બનનો રેડિયો સમસ્થાનિક ^{14}C વાપરી દરેક સંકીર્ણ માટે પ્રક્રિયા દર માપવામાં આવ્યો તો ગતિકીય રીતે નિકલનો સંકીર્ણ ખુબજ યંચળ છે.

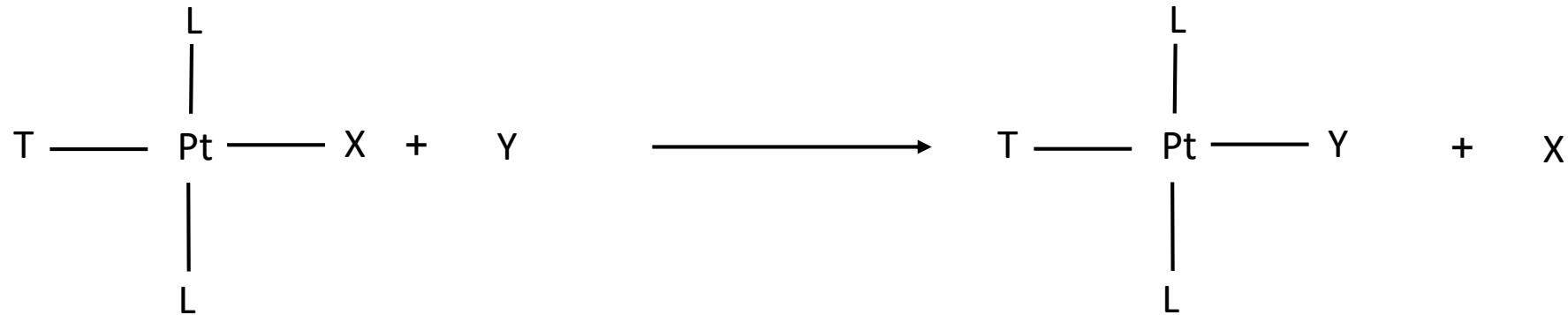


□ ઉપરોક્ત ઉદાહરણ કરતા વિપરીત થર્મોડાયનેમિક્સ રીતે અસ્થિર સંકીર્ણ એ ગતિકીય રીતે નિષ્ક્રિય હોઈ શકે છે. દા.ત- હેક્ઝા એમાઇન કોબાલ્ટ (III) સંકીર્ણની એસીડ સાથેની પ્રક્રિયા.



- આ ઉદાહરણમાં કોબાલ્ટ સંકીર્ણમાં NH_3 બેઝીક અણુ છે જેની એસીડ સાથે પ્રક્રિયા કરવામાં આવે છે. આ એસીડ-બેઝ પ્રક્રિયા થર્મોડાયનેમિક્સ રીતે અસ્થિર છે ($\Delta G^\circ = -ve$) પણ આ મિશ્રણને ઓરડાના તાપમાને પ્રક્રિયા થવા કેટલાક દિવસો લાગે છે, એટલે કે આ સંકીર્ણ ગતિકીય રીતે નિષ્ક્રિય છે.
- આમ આ રીતે સ્થિતા અને નિષ્ક્રિયતા વચ્ચેનો તફાવત સરળતાથી સમજાવી શકાય છે. થર્મોડાયનેમિક્સ રીતે સ્થિર નિષ્ક્રિય સંકીર્ણમાં ΔG° નું મુલ્ય વધુ $+ve$ હોય છે.

□ અકાર્બનિક રસાયણશાસ્ત્રમાં થતી વિસ્થાપન પ્રક્રિયાને તેના વેગ-નિર્ણાયક તબક્કામાં બંધ તુટવાના તથા બંધ બનવાના મહત્વના આધારે તેમને ચાર ભાગમાં વિભાજીત કરવામાં આવે છે.



સુયોજન (Associative) (A) :

- $M - X$ તૂટે તે પહેલા $M - Y$ બંધ સંપૂર્ણ રીતે બની જાય છે.

આંતર- પરિવર્તન સુયોજન (Interchange associative) (Ia) :

- $M - Y$ બંધ સંપૂર્ણ બની જાય તે પહેલા $M - X$ બંધ તૂટવાની શરૂઆત થઈ જાય છે.

વિયોજન (Dissociative) (D) :

- $M - X$ પહેલા સંપૂર્ણ તૂટી જાય ત્યારબાદ $M - Y$ બંધનું નિર્માણ થાય છે.

આંતર- પરિવર્તનીય વિયોજન (Interchange dissociative) (Id) :

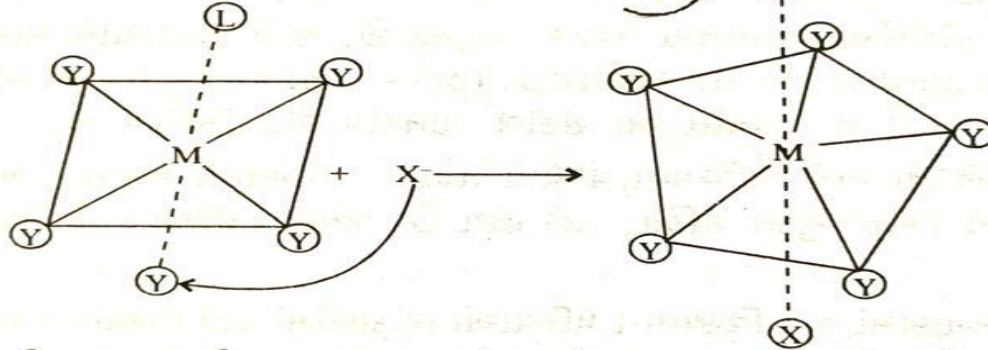
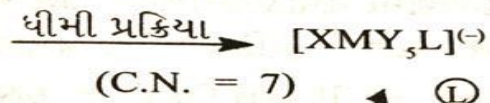
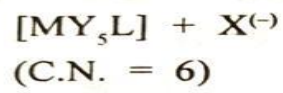
- $M - Y$ બંધ સંપૂર્ણ બની જાય તે પહેલા $M - X$ બંધ તૂટવાની શરૂઆત થઈ જાય છે.

અષ્ટફલકીય સંકીર્ણમા લિગાન્ડ વિસ્થાપન માટેની ક્રિયાવિધિ

- અષ્ટફલકીય સંકીર્ણમા વિસ્થાપન પ્રક્રિયાઓ $A(SN^2)$, Ia , $D(SN^1)$ અને $Id(SN^1CB)$ ક્રિયાવિધિ દ્વારા થાય છે.
- ઉપરોક્ત બધીજ પ્રક્રિયા વચ્ચેનો ભેદ સમજવો મુશ્કેલ છે.

સુયોજન ક્રિયાવિધિ (Associative Mechanisum) (A) અથવા SN^2 ક્રિયાવિધિ

- SN^2 ક્રિયાવિધિ એટલે કે ટ્રિ-આણ્વીય કેન્દ્રનુરાગી વિસ્થાપન જે ને સુયોજન ક્રિયાવિધિ પણ કહેવામાં આવે છે.
- આ પ્રક્રિયામાં નવો દાખલ થનાર લિગાન્ડ પોતે ઋણ વીજભારીત હોય છે અને તેને ધન વીજભારીત કેન્દ્ર પ્રત્યે આકર્ષણ હોય છે.
- સુયોજન ક્રિયાવિધિ ને બે તબક્કામાં વહેચી શકાય.
- પહેલા તબક્કામાં છ સ્વર્ગાંક ધરાવતા અષ્ટફલકીય સંકીર્ણમાં દાખલ થનાર X^- (કેન્દ્રનુરાગી) દાખલ થઈ(સુયોજન થઈ) સાત સ્વર્ગાંક ધરાવતું પેન્ટાગોનલબાય પીરામીડલ મધ્યવર્તી નીપજ પ્રાપ્ત થાય છે.



પ્રક્રિયા વેગ $\propto [MY_5L] [X^-]$

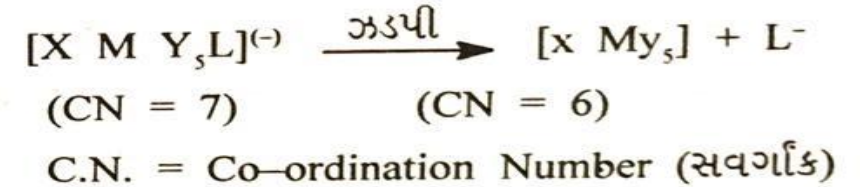
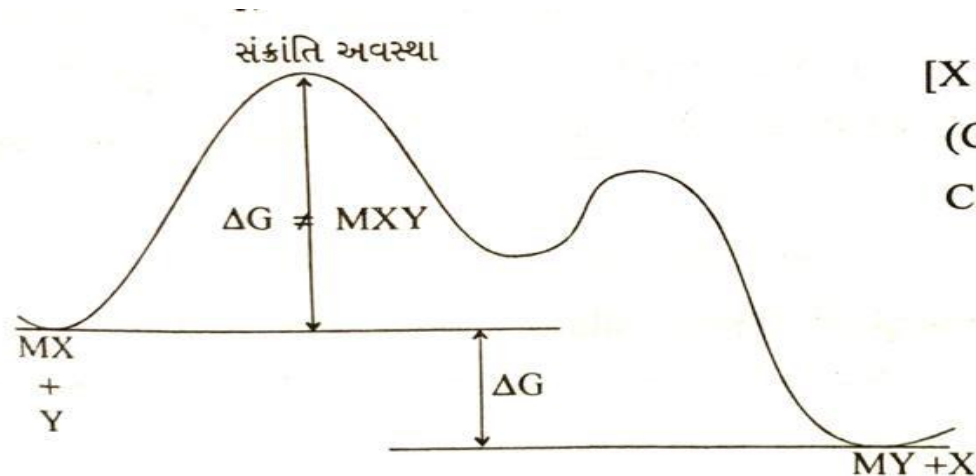
પ્રક્રિયા વેગ = $K[MY_5L] [X^-]$

(અષ્ટફલકીય : સવર્ગાક : 6)

(પેન્ટાગોનલ બાય પિરામીડલ : સવર્ગાક : 7)

[* Nucleophile : કેન્દ્રાનુરાગી : જેને કેન્દ્ર પ્રત્યે અનુરાગ (આકર્ષણ) છે તે i.e. ઋણ આયન (-)]

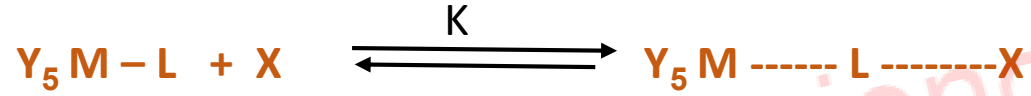
- મધ્યવર્તી સંકીર્ણ માંથી દૂર થનાર સમૂહ L થોડા પ્રમાણમાં ઋણ વીજભાર ધરાવે છે, તેથી તે દાખલ થનાર સમૂહ X (કેન્દ્રાનુરાગી) ની શક્ય તેટલા દૂર એટલેકે ટ્રાન્સ સ્થાનમાં દાખલ થાય છે, આ તબક્કો ધીમો હોવાથી વેગ નિર્ણાયક તબક્કો છે.
- આ પ્રક્રિયાનો પ્રક્રિયા વેગ બે ઘટકોની સંદ્રતા પર આધારિત હોય છે.
- બીજા તબક્કામાં મધ્યવર્તી સંકીર્ણ માંથી દૂર થનાર સમૂહ L એ σ -બંધના ઈલે. લઈ દૂર થાય છે અને અંતિમ નીપજ $[MY_5X]$ મળે છે, જે અષ્ટફલકીય રચના ધરાવે છે.



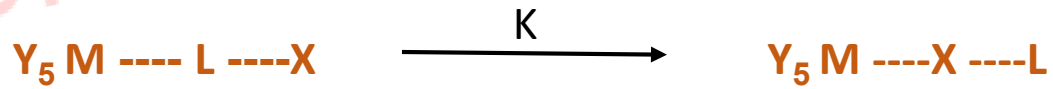
આંતર- પરિવર્તન સુયોજન ક્રિયાવિધિ (Interchange Associative mechanism) (Ia)

- Ia ક્રિયાવિધિમાં M – X બંધ સંપૂર્ણ બને તે પહેલા M – L બંધ તૂટવાનું શરૂ થાય છે. આ ઘટનામાં બંધ તુટવા કરતા બંધ બનવાનું વધારે અગત્યનું છે.
- આ પ્રકારની ક્રિયાવિધિમાં સીધું દેખાય તેવું સુયોજન થયેલો મધ્યવર્તી સંકીર્ણ મળતો નથી.
- આ ક્રિયાવિધિને ત્રણ તબક્કામાં વહેચી શકાય

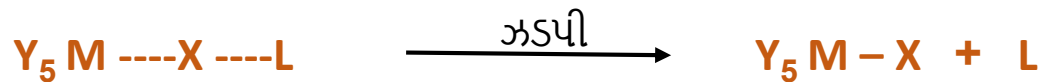
(i) પ્રથમ તબક્કામાં M – L બંધ તૂટવાનું ધીમે ધીમે શરૂ થાય છે.



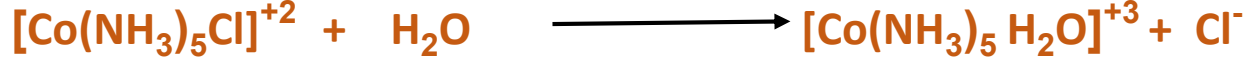
(ii) બીજા તબક્કામાં M – L બંધ તૂટવાનું પ્રમાણ વધે છે અને નવો દાખલ થનાર સમૂહ ધાતુ આયનની વધારે નજીક આવે છે અને દૂર થનાર સમૂહ ધાતુ આયનથી દુર થાય છે



(iii) ત્રીજા તબક્કામાં M – L બંધ તૂટે છે અને છ સર્વાંક ધરાવતી નીપજ પ્રાપ્ત થાય છે.



- Ia ક્રિયાવિધિનું ઉદાહરણ
- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{+2}$ સંકીર્ણની પાણીના અણુ(H_2O) સાથીની પ્રક્રિયા Ia ક્રિયાવિધિ દ્વારા સમજાવી શકાય છે.



- સંકીર્ણમાં હાજર રહેલા અન્ય લિગાન્ડ ધાતુ આયન પર ધન વીજભાર વધારે તો કેન્દ્રનુરાગી આવા સંકીર્ણ સાથે સરળતાથી પ્રક્રિયા કરી શકે છે, જેથી Ia પ્રક્રિયાનો દર વધે છે.
- સંકીર્ણમાં ધાતુ આયન સાથે જોડાયેલ અન્ય બિન સક્રિય સમૂહની અવકાશીય અસર Ia ક્રિયાવિધિ પર પડે છે, ધાતુ આયન સાથે ખૂબ મોટી અવકાશીય રચના ધરાવતા સમૂહ હાજર હોયતો કેન્દ્રનુરાગી સરળતાથી દાખલ થઈ શકતો નથી, પરિણામે Ia ક્રિયાવિધિનો વેગ ઘટે છે.

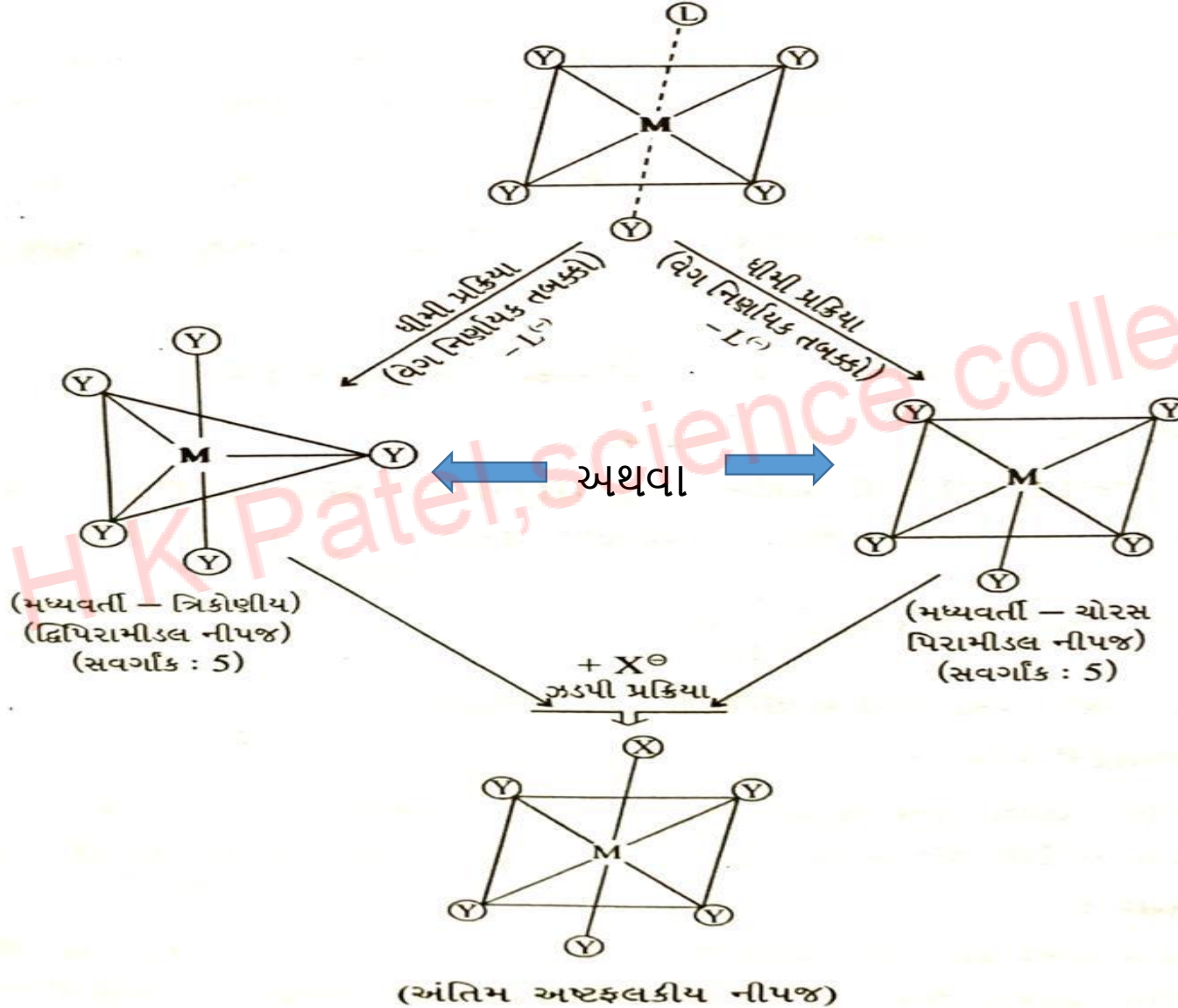
વિયોજન ક્રિયાવિધિ (Dissociative Mechanism) (D) અથવા SN^1 ક્રિયાવિધિ

- SN^1 ક્રિયાવિધિ એટલે કે એક આણ્વીય કેન્દ્રનુરાગી વિસ્થાપન જે ને વિયોજન ક્રિયાવિધિ પણ કહેવામાં આવે છે.
- કેન્દ્રનુરાગી પ્રક્રિયા એટલા માટે કહે છે કે લિગાન્ડ પોતે ઋણ વીજભારીત હોય છે જે કેન્દ્રનુરાગી પ્રક્રિયક તરીકે વર્તે છે અને તેને ધન વીજભારીત કેન્દ્ર પ્રત્યે આકર્ષણ હોય છે.
- વિયોજન ક્રિયાવિધિ (D) અથવા SN^1 ક્રિયાવિધિ ને બે તબક્કામાં વહેચી શકાય.
- પ્રથમ તબક્કામાં છ સ્વર્ગાંક ધરાવતા સંકીર્ણ માંથી દૂર થનાર સમૂહ દૂર થઈ ને પાંચ સ્વર્ગાંક ધરાવતું મધ્યવર્તી સક્રિય સંકીર્ણ મળે છે, જે ઈલે.ઉણપ ધરાવતું સંકીર્ણ છે.
- પ્રથમ તબક્કો ધીમો હોય છે જે વર્ગ નિર્ણાયક તબક્કો છે.

- બીજા તબક્કામાં કેન્દ્રનુરાગી પ્રક્રિયક (ઉમેરાનાર સમૂહ) X^- એ મધ્યવર્તી સંકીર્ણ સાથે ઝડપથી પ્રક્રિયા કરી પરિણમી નીપજ બનાવે છે.



My_5L માંથી My_5X ની બનાવટ નીચે મુજબની આકૃતિ દ્વારા સમજાવી શકાય



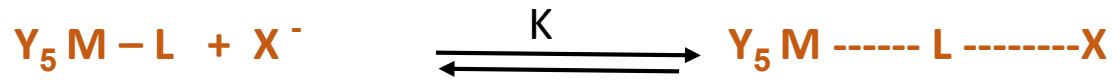
પ્રક્રિયા વેગ $\propto [MY_5L]$

પ્રક્રિયા વેગ = $K[MY_5L]$

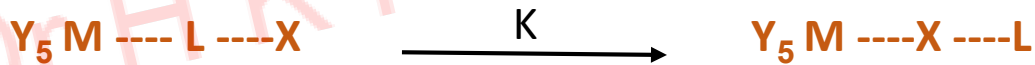
□ પ્રક્રિયા વેગ માત્ર મૂળ સંકીર્ણની (એક જ ઘટક) સંદ્રતા પર આધારિત હોય છે.

આંતર- પરિવર્તનીય (આંતરિક) વિયોજન ક્રિયાવિધિ (Interchange dissociation mechanism) (Id)

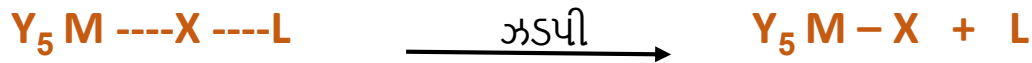
- MY₅L સંકીર્ણમાં X પ્રક્રિયક ઉમેરતા M – L બંધ પૂરેપૂરો તૂટે તે પહેલા M – X બંધ બનવા માંડે છે.
 - આ પ્રક્રિયામાં બંધ બનવા કરતા બંધ તૂટવાની ઘટના ખુબ અગત્યની છે.
 - Id પ્રક્રિયાની ક્રિયાવિધિ ત્રણ તબક્કામાં સમજાવી શકાય છે.
- (i) પ્રથમ તબક્કામાં જોડાનાર સમૂહ ધાતુ સાથી બંધ બનાવવા માંડે છે અને ત્યાર પછી દૂર થનાર સમૂહનો ધાતુ સાથેનો બંધ નબળો પડતો જાય છે.



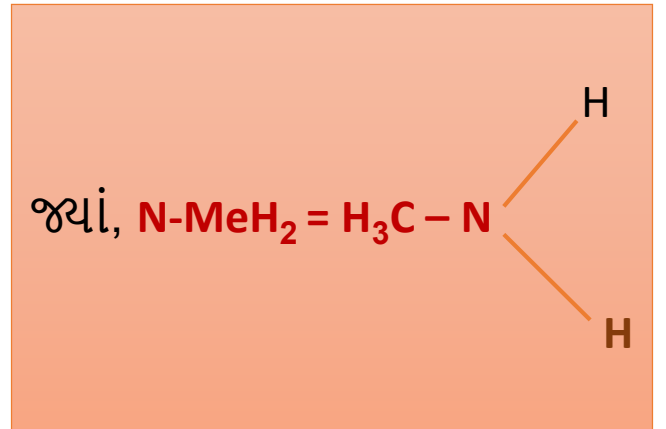
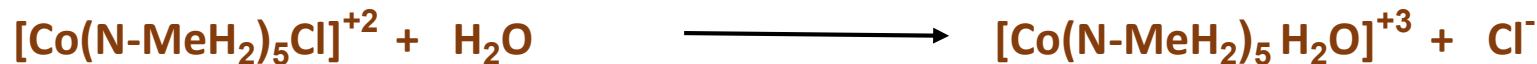
- (ii) બીજા તબક્કામાં દાખલ થનાર સમૂહ અને દૂર થનાર સમૂહ વચ્ચે આંતરિક ફેરફાર થય છે, તથા નવો દાખલ થનાર સમૂહ ધાતુ આયનની નજીક આવે છે અને દૂર થનાર સમૂહ ધાતુ આયનથી દૂર થાય છે.



- (iii) ત્રીજા તબક્કામાં M – L બંધ તૂટે છે અને છ સર્વાર્ક ધરાવતી નીપજ પ્રાપ્ત થાય છે.



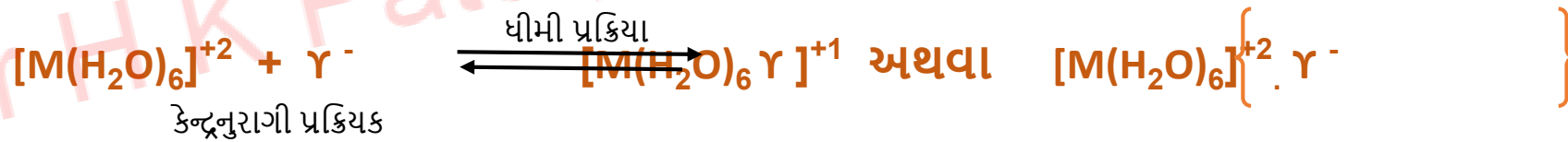
- ઉ.દા [Co(N-MeH₂)₅Cl]⁺² ની પાણીના અણુ સાથેની પ્રક્રિયા id ક્રિયાવિધિ દ્વારા થાય છે.



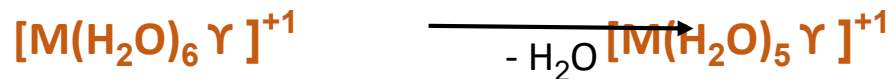
- સંકીર્ણમાં હાજર રહેલ અન્ય લિગાન્ડ એ ધાતુ આયનનો ધન વીજભાર ઘટાડે એટલેકે ઋણ વીજભાર વધારે તો તે ક્રિયાવિધિ સરળતાથી થાય છે. અને તે પ્રક્રિયાનો વેગ વધે છે.
- ધાતુ આયન સાથે જોડાયેલ લિગાન્ડની અવકાશીય રચના ખૂબ નાની હોય તો વિયોજન સરળતાથી થઈ શકતું નથી, પરિણામે તે પ્રક્રિયાનો વેગ ઘટે છે, અને લિગાન્ડની અવકાશીય રચના મોટી હોય તો તે પ્રક્રિયાનો વેગ વધે છે.

સુયોજન આયન યુગ્મ ક્રિયાવિધિ અથવા SN¹ IP ક્રિયાવિધિ (Ion pair mechanism)

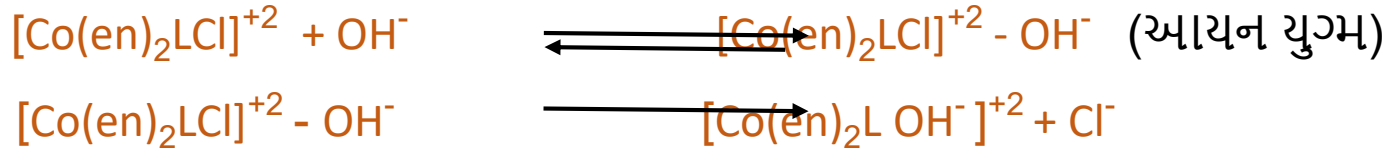
- આ પ્રકારની ક્રિયાવિધીને એક આણ્વીય કેન્દ્રનુરાગી આયન યુગ્મ (SN¹ IP) ક્રિયાવિધિ કહે છે.
- ઘણા ધાતુ આયન ધન વીજભાર ધરાવતા હોય છે, અને ઘણા દાખલ થનાર સમૂહો ઋણાયન હોય છે, આવા વિરુદ્ધ વીજભાર ધરાવતા પ્રક્રિયકો દ્વારા સંકીર્ણ બનતા હોય છે, જેને આયન યુગ્મ (Ion-pair) કહે છે.
- આ ક્રિયાવિધી બે તબક્કામાં થાય છે.
 - (i) પ્રથમ તબક્કામાં કેન્દ્રનુરાગી પ્રક્રિયક ધન વિજભારિત સંકીર્ણ સાથે સંયોજાઈ આયન યુગ્મ બનાવે છે.



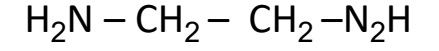
- પ્રક્રિયા વેગ માત્ર પ્રક્રિયક γ^- ની સંદ્રતા પર આધારિત હોય છે. (પ્રક્રિયા વેગ = $k [\gamma^-]$)
- (ii) બીજા તબક્કામાં આયન યુગ્મ માંથી દૂર થનાર સમૂહ દૂર થાય છે અને નીપજ પ્રાપ્ત થય છે.



- ઉ.દા- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}]^{+2}$ ની OH^- આયન સાથેની પ્રક્રિયા SN^1 IP ક્રિયાવિધિ પ્રમાણે થાય છે.



en = ઈથીલીન ડાય એમાઈન

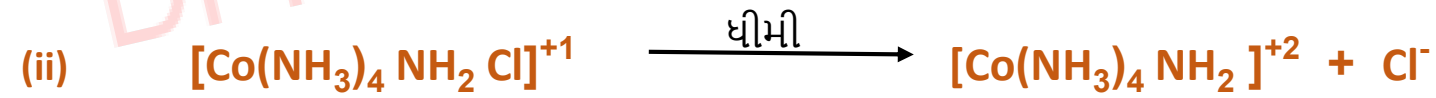


સંયુગ્મ બેઘઝ એક આણ્વીય કેન્દ્રનુરાગી ક્રિયાવિધિ અથવા SN^1 cb ક્રિયાવિધિ

- એસીડીક માધ્યમ કરતા બેઘઝ માધ્યમમાં અષ્ટફલકીય સંકીર્ણ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{+2}$ નો જળવિભાજન દર ખૂબ ઉંચો હોય છે.
- SN^1 cb પ્રક્રિયા થવા માટે અષ્ટફલકીય સંકીર્ણમાં એક કરતા વધારે લિગાન્ડ પાસે આયનીકરણ પામી શકે તેવા હાઇડ્રોજન પરમાણુ હોવા જોઈએ.
- SN^1 cb પ્રક્રિયા ત્રણ તબક્કામાં થાય છે.



- પ્રક્રિયાના પ્રથમ તબક્કામાં OH^- આયન એક NH_3 લિગાન્ડ પાસેથી H^+ આયન લઈ લે છે અને એમીડો સમૂહ ધરાવતું સંકીર્ણ બનાવે છે, આ તબક્કો ઝડપી હોય છે.



- બીજા તબક્કામાં એમીડો સમૂહ ધરાવતું સંકીર્ણ માંથી દૂર થનાર સમૂહ Cl^- દૂર થાય છે, આ તબક્કો વેગ નિર્ણાયક હોય છે, આમ પ્રક્રિયાનો વેગ એ સંયુગ્મ બેઘઝ ના વિભાજન પર આધારિત હોય છે, તથા સંયુગ્મ બેઘઝનું વિભાજન હાઇડ્રોક્સાઇડ આયનની સંદ્રતા પર આધાર રાખે છે.
- પ્રક્રિયા વેગ એકજ ઘટક ની સંદ્રતા પર આધારિત છે.

પ્રક્રિયા વેગ $\propto [\text{OH}^-]$, પ્રક્રિયા વેગ = $k [\text{OH}^-]$

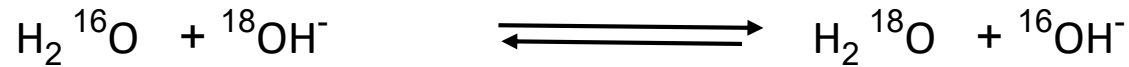
- ત્રીજા તબક્કામાં દ્રાવકમાં રહેલ પાણીનો અણુ ઉમેરાઈ પરિણામી નીપજ મળે છે.



- આ પ્રક્રિયાના પ્રથમ તબક્કામાં સંયુગ્મી બેઠક બને છે, ત્રણેય તબક્કા માંથી બીજો તબક્કો વેગ નિર્ણાયક તબક્કો હોવાથી તથા આ તબક્કામાં પ્રક્રિયા વેગ માત્ર સંયુગ્મી બેઠકની સંદ્રતા પર આધારિત હોવાથી આ પ્રક્રિયાને $\text{SN}^1 \text{Cb}$ પ્રક્રિયા કહે છે.

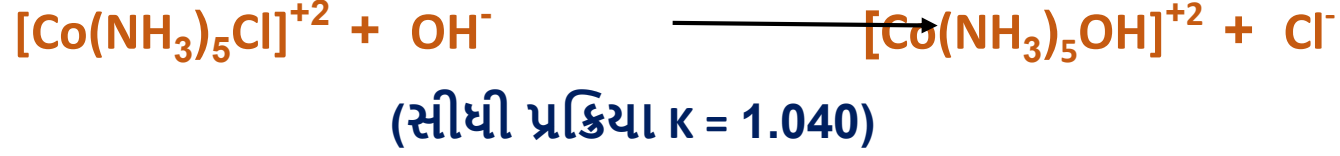
SN¹ Cb ક્રિયાવિધિ માટેનો ગ્રિન અને ટોબેનો પ્રયોગ

- ગ્રિન અને ટોબે નામના વૈજ્ઞાનિકો એ જુદા જુદા પ્રયોગો દ્વારા હેલો પેન્ટાએમાઈન કોબાલ્ટ (III) સંકીર્ણના બેઠક માધ્યમમાં જળવિભાજન માટે $\text{SN}^1 \text{Cb}$ ક્રિયાવિધિ માટેના પુરાવા આપ્યા
- કુદરતમાં મળતા ઓક્સીજનમાં 0.2% ભારે ઓક્સીજનમાં (^{18}O) હોય છે, તથા જલીય દ્રાવણમાં રહેલા OH^- પાસે તેની આજુબાજુ રહેલા H_2O કરતા ^{18}O નું પ્રમાણ ઓછું હોય છે.
- અહીં પ્રાપ્ત થતી નીપજમાં $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ નો ગુણોત્તર માપવાથી, નીપજ માનો ઓક્સીજન એ H_2O માંથી આવ્યો છે કે OH^- માંથી આવ્યો છે તે જાણી શકાય છે.



$$f_{(\text{OH}^-)} = \frac{[\text{H}_2^{18}\text{O}][^{16}\text{OH}^-]}{[\text{H}_2^{16}\text{O}][^{18}\text{OH}^-]} = 1.040$$

- આ પ્રક્રિયા માટે સંતુલન અચળાંકનું મુલ્ય 1.040 છે, આમ જો પ્રક્રિયા આજ રીતે એક તબક્કામાં થતી હોય તો અષ્ટફલકીય સંકીર્ણની પ્રક્રિયામાં પણ સંતુલન અચળાંકનું મુલ્ય પણ 1.040 હોવું જોઈએ.



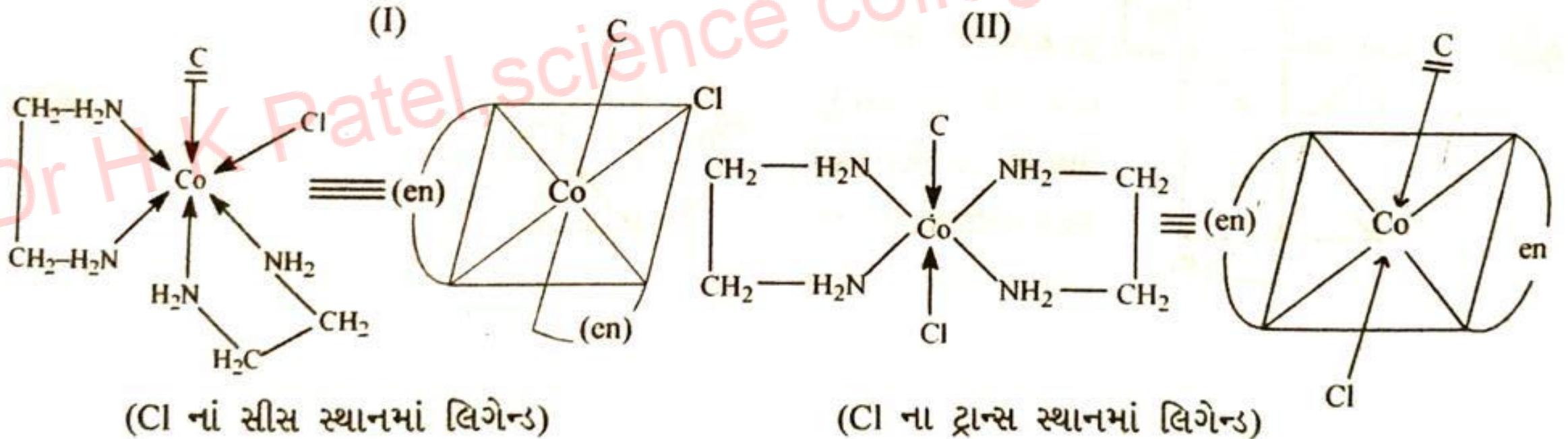
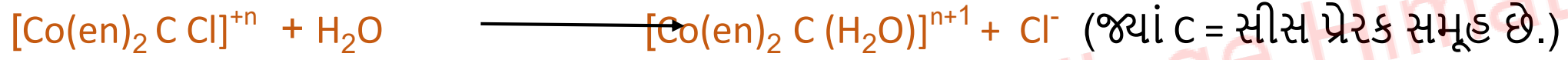
- ઉપરોક્ત પ્રક્રિયા જો $\text{SN}^1 \text{cb}$ ક્રિયાવિધિ પ્રમાણે નીચે મુજબ સમજાવી શકાય.
- ગ્રિન અને ટોબે એ હેલો પેન્ટાએમાઈન કોબાલ્ટ (III) સંકીર્ણનું જુદી-જુદી સંદ્રતાએ જૂદા-જૂદા હેલોજન (Cl^- , Br^- , I^- , F^-) પરમાણુ માટે બેઠઝ માધ્યમમા જળવિભાજન કર્યું અને નીપજને અલગ તારવી પાણીની સપેક્ષમા તેના સંતુલન અચળાંકનું મુલ્ય આપ્યું.

$$f_{(\text{complex})} = \frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_5^{16}\text{OH}][\text{H}_2^{18}\text{O}]}{[\text{Co}(\text{NH}_3)_5^{18}\text{OH}][\text{H}_2^{16}\text{O}]}$$

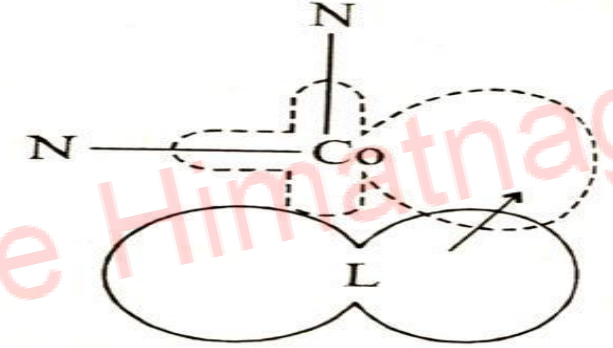
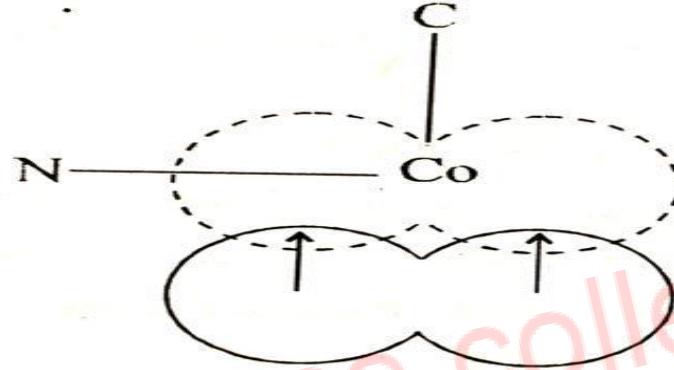
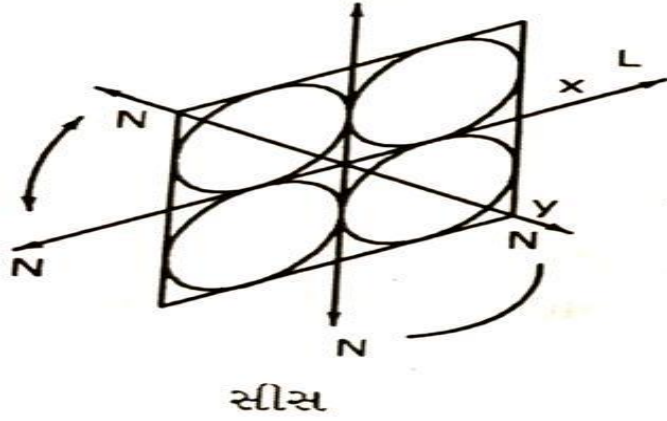
- સંતુલન અચળાંક $f_{(\text{complex})}$ નું મુલ્ય 1.0056 ± 0.0001 પ્રાપ્ત થયું, સંતુલન અચળાંકનુ આ મુલ્ય 1.00 ની નજીક છે, જે દર્શાવે છે કે પ્રક્રિયા ત્રણ તબક્કામાં અથવા $\text{SN}^1 \text{cb}$ ક્રિયાવિધિ મુજબ થતી હોવી જોઈએ.

અષ્ટફલકીય સંકીર્ણની ક્રિયાવિધિમા જોવા મળતી સીસ અસર અથવા પડોશી સમુહની અસર

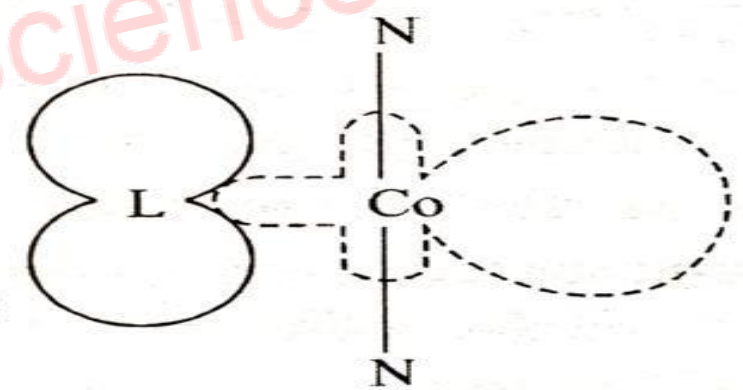
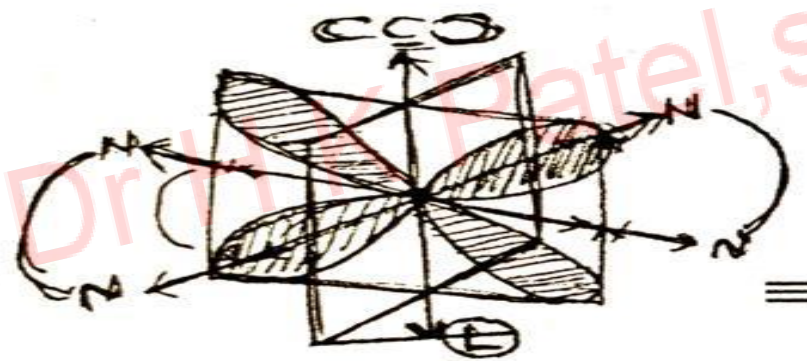
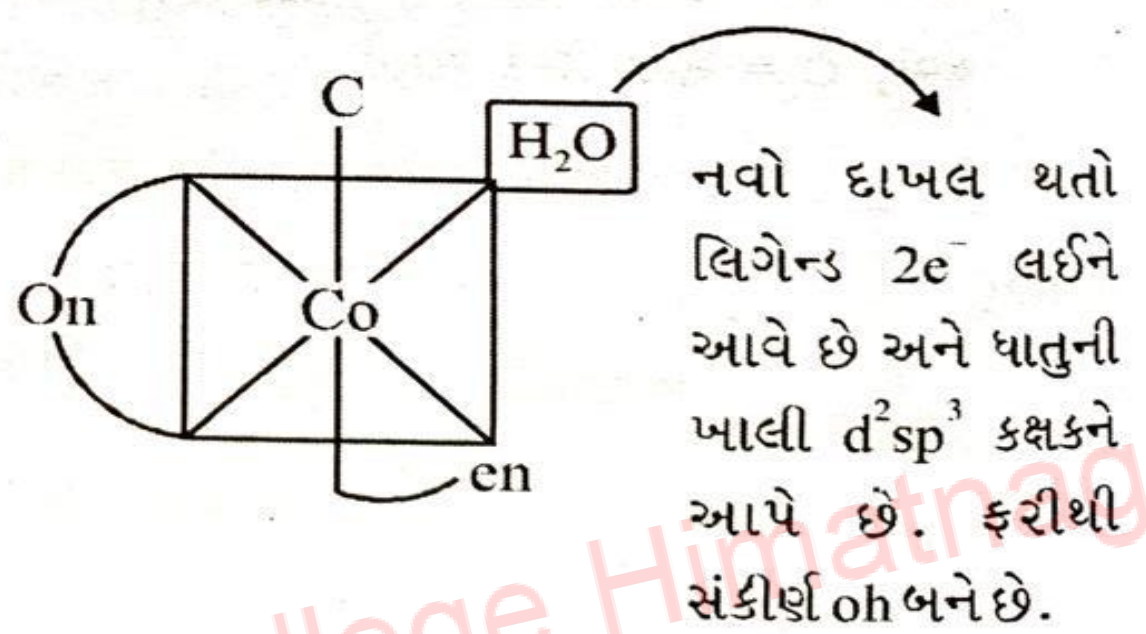
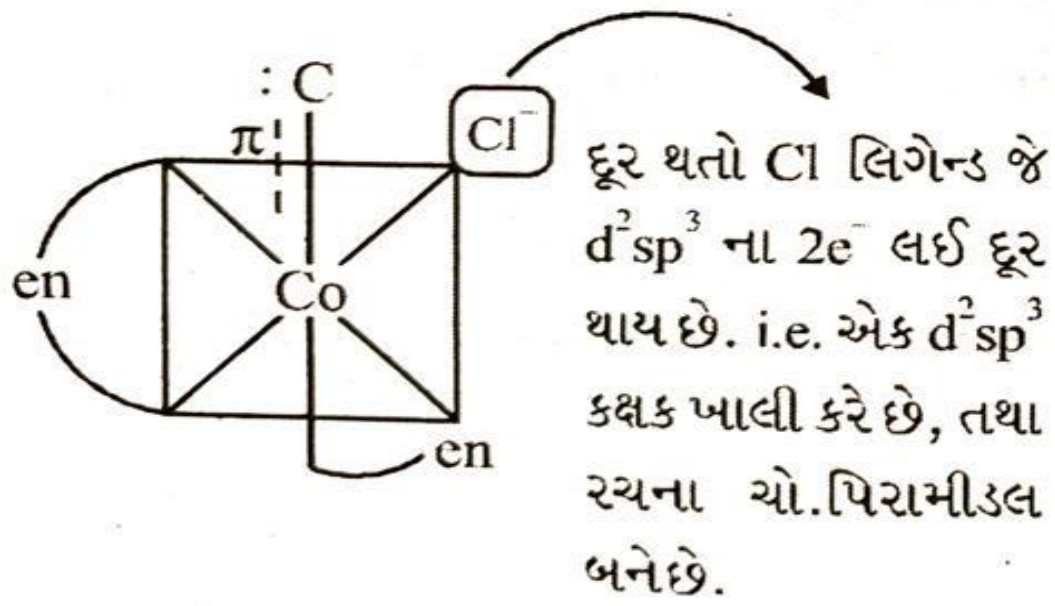
- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{C Cl}]^+$ અષ્ટફલકીય સંકીર્ણના જળવિભાજનના પરિણામો પરથી અવકાશીય પરિબળો માટે સરપ્રદ માહિતી જાણવા મળી.
- અષ્ટફલકીય સંકીર્ણના જળવિભાજનમા થયોસાયનાઇડ (SCN^-) અને હાયડ્રોક્સાઇડ (OH^-) જેવા આયનો દૂર થનાર સમુહની સીસ સ્થાનમા હાજર હોયતો સંકીર્ણના જળવિભાજનનો વેગ ઘણોજ વધારે હોય છે, જ્યારે આજ સમૂહો દૂર થનાર સમુહની ટ્રાન્સ સ્થાનમા હોયતો સંકીર્ણના જળવિભાજનનો વેગમા કોઇપણ જાતનો ફેરફાર થતો નથી.



- OH^- અને Cl^- સમૂહ એકબીજાના સીસ સ્થાનમાં હાજર હોય ત્યારે પ્રક્રિયાનો વેગ એ ટ્રાન્સ સ્થાનમાં હોય તેના કરતા 10 ઘણો વધારે હોય છે, આ પ્રક્રિયા માટે શરત એ છે કે જે લિગાન્ડ સીસ અસર ધરાવતા હોય તેની પાસે એકાકી ઈલે. જોડકી હોવી જોઈએ.
- લિગાન્ડ દ્વારા ધાતુ આયનની d -કક્ષકમાં દાન થાય છે, આ આચ્છાદન નીચે પ્રમાણે હોય છે.

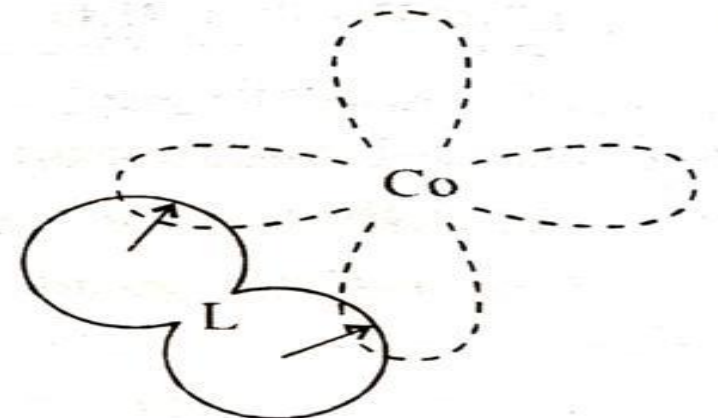


- ઉપરોક્ત દર્શાવેલ π - બંધનથી મધ્યવર્તી નીપજ કે જે પાંચ સ્વર્ગ આંક ધરાવે છે, ચોરસ પીરામિડલ રચના ધરાવે છે, જેનો વીજભાર વધે છે, આમ અવકાશીય અવરોધને કારણે Cl^- ઝડપથી દૂર થાય છે અને પરિણામી નીપજમાં 100% નીપજ સીસ સમઘટક મળે છે.
- જો ઉમેરાનાર લિગાન્ડ દૂર થનાર સમુહના ટ્રાન્સ સ્થાનમાં હોય તો તેને આચ્છાદન માટે કોઈપણ કક્ષક પ્રાપ્ત થતી નથી.



આકૃતિ - 3

ટ્રાન્સ-સ્થાનમાં રહેલા પ્રેરક સમૂહની કક્ષકનું ધાતુની કક્ષક સાથે આચ્છાદન શક્ય બનતું નથી.



આકૃતિ - 4

Co ની ખાલી $dx^2 - y^2$ કક્ષક પુનઃ ગોઠવણી સાથે સીસ પ્રેરક સમૂહનું આચ્છાદન

અષ્ટફલકીય સંકીર્ણમાં જળવિભાજન(Aquation) અથવા એસીડ માધ્યમમાં અષ્ટફલકીય સંકીર્ણનું જળવિભાજન

- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{L}]$ સંકીર્ણમાં L લિગાન્ડનું વિસ્થાપન પાણીના અણુ દ્વારા થાય તે પ્રક્રિયાને જળવિભાજન કહે છે, આ પ્રક્રિયા સામાન્ય રીતે એસીડીક (pH<5) માધ્યમમાં થાય છે.



વધુ પ્રક્રિયા દર

ઓછો પ્રક્રિયા દર

- સ્થિરતા વધતી જાય તેવા જુદા-જુદા લિગાન્ડ માટે L નો પ્રક્રિયા દર ઘટતો જાય છે જે ઉપર મુજબ છે.
- આ પ્રક્રિયામાં સંક્રાંતિ અવસ્થામાં Co – L બંધ તૂટવું તે ખુબ અગત્યનું છે.
- ઉ.દા. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$ ની એસીડીક માધ્યમમાં પાણીના અણુ સાથેની પ્રક્રિયા નીચે પ્રમાણે દર્શાવી શકાય આ પ્રક્રિયા બે તબક્કામાં થાય છે.



- પ્રથમ તબક્કો ધીમો છે, જે વેગ નિર્ણાયક છે. આ તબક્કામાં પાણીનો અણુ પ્રક્રિયામાં ભાગ લેતો નથી પણ તેની હાજરી જરૂરી છે.
- એસીડીક માધ્યમમાં પ્રક્રિયા દર માત્ર સબસ્ટ્રેટની (મૂળ સંકીર્ણ) સંદ્રતા પર આધારિત હોય છે.
- મધ્યવર્તી નીપજ પાંચ સ્વર્ગાક ધરાવે છે.

પ્રક્રિયા (દર)વેગ $\propto [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$

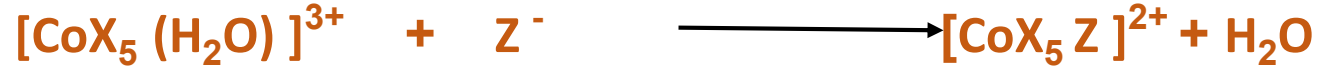
પ્રક્રિયા (દર)વેગ = K $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$



- બીજા તબક્કામાં પાણીનો અણુ મધ્યવર્તી સાથે જોડાઈ છે સ્વર્ગાક ધરાવતી નીપજ આપે છે.

અષ્ટફલકીય સંકીર્ણમાં નિર્જલીકરણ(એનેશન) અથવા એસીડ માધ્યમમાં અષ્ટફલકીય સંકીર્ણનું નિર્જલીકરણ

- જલીય સંકીર્ણમાં ઋણ આયન દ્વારા પાણીના અણુના દૂર થવાની પ્રક્રિયાને એનેશન પ્રક્રિયા કહેવામાં આવે છે.
- આ પ્રક્રિયા એ એસીડીક જળવિભાજન પ્રક્રિયા (એક્વેશન) કરતા વિરુદ્ધ પ્રકારની છે.



- આ પ્રક્રિયા બે તબક્કામાં થતી જોવા મળે છે.



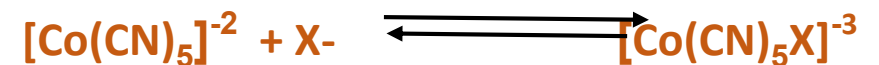
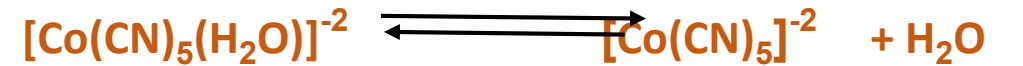
- પ્રથમ તબક્કો ધીમો છે, તેથી વેગ નિર્ણાયક છે, આ પ્રક્રિયામાં અષ્ટફલકીય સંકીર્ણમાંથી પાણીનો અણુ દૂર થાય છે.



$$\text{પ્રક્રિયા (દર)વેગ} \propto [\text{CoX}_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$$

$$\text{પ્રક્રિયા (દર)વેગ} = k [\text{CoX}_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$$

- બીજા તબક્કામાં કેન્દ્રનુરાગી પ્રક્રિયક (Z^-) મધ્યવર્તી નીપજ સાથે જોડાઈ અંતિમ નીપજ આપે છે.
- સૈધાંતિક રીતે આ પ્રક્રિયામાં સબસ્ટ્રેટની (પ્રક્રિયકની) સંદ્રતા મંદથી વધરતા જઈએ તેમ દ્વિતીય ક્રમની પ્રક્રિયા પ્રથમ ક્રમની બનતી જાય છે.



- આ પ્રક્રિયા બાજુના ઉદા. દ્વારા સમજાવી શકાય છે.

અષ્ટલકીય સંકીર્ણમાં ઇલેક્ટ્રોન સ્થાનાંતર પ્રક્રિયા અથવા રેડોક્ષ પ્રક્રિયા

- કેટલાક સંકીર્ણની વિસ્થાપન પ્રક્રિયામાં કેન્દ્રીય ધાતુ આયનનો ઓક્સીડેશન આંક ઈલે. વિનિમયને(સ્થાનાંતરને) કારણે બદલાય છે,આવા પ્રકારની પ્રક્રિયા ને રેડોક્ષ પ્રક્રિયા કહેવામાં આવે છે.
- ધાતુ આયનના ઓક્સીડેશન આંકમાં વધરો થાયતો તેને ઓક્સીડેશન કહે છે,જ્યારે ધાતુ આયનના ઓક્સીડેશન આંકમાં ઘટાડો થાયતો તેને રીડક્શન કહે છે.
- આ પ્રક્રિયાઓ બે પ્રકારે થાય છે.

(૧) બાહ્ય ક્ષેત્રની પ્રક્રિયાઓ (Outer Sphere Reaction)

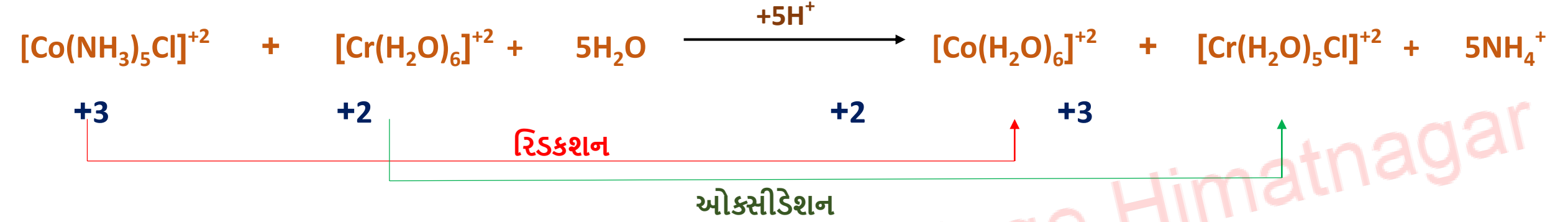
(૨) આંતર ક્ષેત્રની પ્રક્રિયાઓ (Inner Sphere Reaction)

બાહ્ય ક્ષેત્રની ઇલેક્ટ્રોન સ્થાનાંતર પ્રક્રિયાઓ

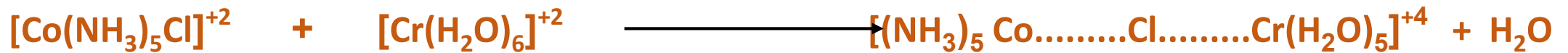
- આ પ્રકારની પ્રક્રિયામાં સંકીર્ણના સર્વગ્ગક્ષેત્રમા કોઈ ફેરફાર થતો નથી પરંતુ બાહ્યક્ષેત્રના ફેરફારથી ઓક્સીડેશન આંક બદલાય છે.
- ઉત્તર અમેરિકામાં આ પ્રક્રિયાને માર્કશ (Marcus) નામના વૈજ્ઞાનિકના નામ પરથી માર્કશ પ્રક્રિયા તરીકે ઓળખવામાં આવે છે.
- આ પ્રક્રિયા સમજવા માટે હશ (Hush) , લેવીચ(Levitch) અને ડોગોનદ્રઝ (Dognadze) નામના વૈજ્ઞાનિકોનો પણ ફાળો છે.
- આ પ્રક્રિયા ફ્રેન્ક-કોન્ડોન(Frank-Condon) સિધ્ધાંત ઉપર આધારિત છે.આ સિધ્ધાંત અનુસાર કેન્દ્રના ગતિ કરતા ઈલે.ની ગતિ ખુબ વધારે ઢોવાથી ઈલે.સ્થાનાંતર સમયે આંતર કેન્દ્રીય અંતર બદલાતું નથી, તથા પ્રક્રિયકો અને નીપજોની બંધ લંબાઈ સરખી હોય છે.
- આ પ્રકારની પ્રક્રિયા નીચેના ઉદાહરણ દ્વારા સમજાવી શકાય છે.

આંતર ક્ષેત્રની ઇલેક્ટ્રોન સ્થાનાંતર પ્રક્રિયાઓ

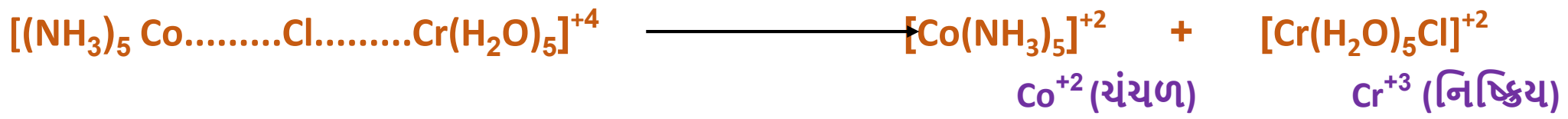
- આ પ્રક્રિયામાં લિગાન્ડ એક ધાતુ આયન પરથી બીજા ધાતુ આયન પર જોડાય છે, એટલે કે ઇલે. વિનિમય માટે લિગાન્ડ જવાબદાર હોય છે. આ પ્રક્રિયા નીચે પ્રમાણે દર્શાવી શકાય.



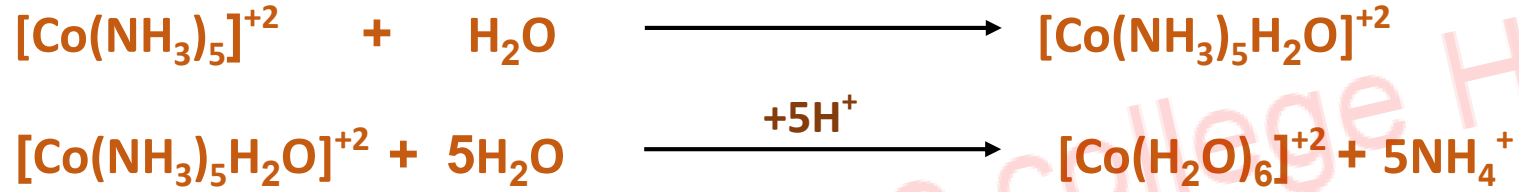
- ઉપરોક્ત પ્રક્રિયા સામાન્ય રીતે ત્રણ તબક્કામાં થાય છે.
- સામાન્ય રીતે Co^{+3} અને Cr^{+3} થી બનતા સંકીર્ણ નિષ્ક્રિય હોય છે, જ્યારે Co^{+2} અને Cr^{+2} થી બનતા સંકીર્ણ પરિવર્તનશીલ હોય છે.
- ઉપરોક્ત પ્રક્રિયામાં $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{+2}$ સંકીર્ણ નિષ્ક્રિય છે, જ્યારે $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ સંકીર્ણ યંચળ છે તેથી Cr^{+2} વડે Co^{+3} નું રિડક્શન થાય છે.
- પ્રથમ તબક્કામાં $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{+2}$ સંકીર્ણમાં રહેલ Cl^- આયન $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ સંકીર્ણ માંથી એક પાણીના અણુનું વિસ્થાપન કરે છે અને પુલ સંકીર્ણ બનાવે છે.



- બીજા તબક્કામાં મધ્યવર્તી સંયોજનમાં રેડોક્ષ પ્રક્રિયા થઈ Co^{+3} નું Co^{+2} માં રિડક્શન થાય છે તથા Cr^{+2} નું Cr^{+3} માં ઓક્સીડેશન થાય છે.



- Co^{+2} આયન પરિવર્તનશીલ સંકીર્ણ બનાવે છે, જ્યારે Cr^{+3} આયન Cl^- સમૂહ સ્વીકારી નિષ્ક્રિય ક્લોરો એકવો સંકીર્ણ બનાવે છે.
- પાંચ સવર્ગ આંક ધરાવતો $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{+2}$ માં રહેલ Co^{+2} આયન પ્રથમ સહેલાઈથી પાણીનો એક અણુ મેળવી છઠ્ઠી સંયોજકતા પૂર્ણ કરે છે.
- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{+2}$ માં રહેલ Co^{+2} પરિવર્તનશીલ હોવાને પરિણામે જલવિશ્લેષણ દ્વારા આ સંકીર્ણ સાથે પાણીના છ લિગાન્ડ જોડાય છે.



- આવી આંતર ક્ષેત્રની પ્રક્રિયામાં Co થી Cr તરફ લિગાન્ડનો વિનિમય થાય છે, આથી પ્રથમ સંકીર્ણમાંના Co નો ઓક્સીડેશન આંક ઘટે છે અને Cr નો ઓક્સીડેશન આંક વધે છે.
- દ્રાવણમાં રહેલ Cl^- આયન ને રેડિયોએક્ટીવ બનાવી પ્રક્રિયા કરતા આ પ્રક્રિયાની ક્રિયાવિધિ સરળતાથી સમજી શકાય છે.
- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{+2}$ સંકીર્ણની $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ સંકીર્ણ સાથેની પ્રક્રિયાનો વેગ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$ સંકીર્ણ કરતા 10^{10} ઘણો વધારે હોય છે.
- એમાઈન સમૂહ એક ધાતુ આયન સાથે સવર્ગ સહસંયોજક બંધ ધરાવે છે, પરંતુ બીજી ધાતુ આયન સાથે પુલ બનાવવા માટે તેની પાસે બીજી ઈલે. જોડકી નથી, આથી હેકઝામાઈન કોબાલ્ટ(III) સંકીર્ણનું રિડક્શન આંતર ક્ષેત્રની ઈલે. સ્થાનાંતર પ્રક્રિયામાં થતું નથી, આમ જે સંકીર્ણમાં પુલ ન બનાવી શકે તેવા લિગાન્ડ હાજર હોયતો તે સંકીર્ણમાં આંતર ક્ષેત્રની ઈલે. સ્થાનાંતર પ્રક્રિયા થતી નથી.