

Nomenklatura  
związków  
koordynacyjnych

## Spis treści

Definicje.....	3
Zasady nazewnictwa związków koordynacyjnych.....	4
Określanie atomów donorowych.....	8
Wielordzeniowe związki koordynacyjne .....	12
Ligandy mostkowe .....	13
Wiązania metal–metal .....	15
Opisywanie konfiguracji - rozróżnienie pomiędzy diastereoizomerami .....	17
Układy koordynacyjne kwadratowe ( <i>SP-4</i> ).....	17
Oktaedryczne układy koordynacyjne ( <i>OC-6</i> ).....	19
Układy koordynacyjne o geometrii piramidy o podstawie kwadratu ( <i>SPY-4, SPY-5</i> ) .....	21
Układy koordynacyjne o geometrii bipiramidy ( <i>TBPY-5, PBPY-7, HBPY-8 i HBPY-9</i> ).....	22
Określenia pierwszeństwa ligandów. Liczby pierwszeństwa.....	23
Związki metaloorganiczne .....	26
Związki z jednym pojedynczym wiązaniem metal-węgiel.....	27
Związki metaloorganiczne z ligandem tworzącym kilka pojedynczych wiązań metal-węgiel .....	30
Konwencja $\mu$ .....	31
Ligandy chelatujące.....	33
Ligandy mostkowe .....	34
Wiązanie metal-metal.....	35
Związki z wielokrotnymi wiązaniami metal-węgiel .....	36
Kompleksy zawierające nienasycone cząsteczki lub grupy .....	38
Metaloceny .....	43

## Definicje

**Związek koordynacyjny** jest każdym związkiem, który zawiera jednostkę koordynacyjną. Jednostką koordynacyjną jest jon bądź obojętna cząsteczka, która składa się z atomu centralnego, zazwyczaj metalu, do którego/której dołączone są inne atomy bądź grupy atomów, nazywane ligandami. Odnosząc się do klasycznej definicji, ligand może wysycić zarówno poboczną, jak i główną wartościowość atomu centralnego. Suma tych wartościowości (często równa liczbie ligandów) nazwana została liczbą koordynacyjną. We wzorach związków koordynacyjnych jednostkę koordynacyjną ujmuje się w nawias kwadratowy, niezależnie od jej ładunku.

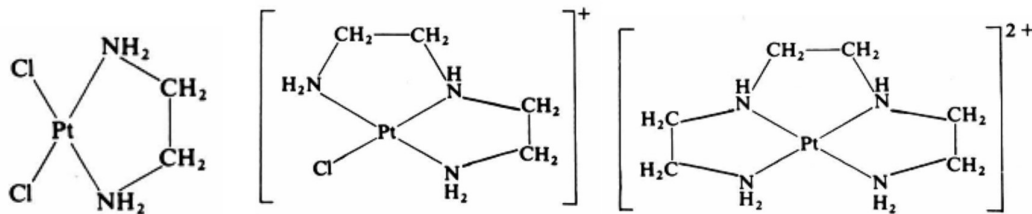


**Atom centralny** jest atomem jednostki koordynacyjnej, z którym związane są inne atomy bądź grupy atomów (ligandy). **Ligandy** są to atomy bądź grupy atomów związane z atomem centralnym. Terminy takie jak „atom koordynujący” oraz „atom donorowy” używane są zamiennie.

Ogólnie przyjmuje się, że atomy liganda bezpośrednio związane z atomem centralnym, rozpatruje się jako określające **wielościan koordynacyjny** (bądź wielokąt) wokół tego atomu (atomu centralnego). Stąd,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  jest jodem oktaedrycznym, a  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  jest jodem płaskim kwadratowym. W przypadkach tych, liczba koordynacji jest równa liczbie wierzchołków w wielościanie koordynacyjnym. Wyjątki od tej reguły spotyka się dla układów, w których jeden bądź większa liczba ligandów koordynuje do atomu centralnego przez dwa lub większą liczbę atomów przyległych, chyba, że przyległe atomy traktowane są jako pojedynczy ligand zajmujący jeden wierzchołek danego wielościanu koordynacyjnego.

Dla związków koordynacyjnych **liczba koordynacyjna** równa jest liczbie wiązań  $\sigma$  utworzonych między ligandami a atomem centralnym. Jeżeli między ligandem a atomem centralnym utworzone zostają wiązania zarówno  $\sigma$  jak i  $\pi$ , co na przykład ma miejsce w przypadku ligandów takich jak  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  oraz  $\text{PMe}_3$ , wiązań  $\pi$  nie bierze się pod uwagę w określaniu liczby koordynacyjnej.

**Chelatacja** obejmuje koordynację tego samego liganda przez więcej niż jeden atom będący donorem pary elektronowej typu  $\sigma$  do tego samego atomu centralnego. Liczba takich koordynujących atomów należących do danego liganda wskazywana jest za pomocą przymiotników bidentny, tridentny, tetradentny, pentadentny itd. Struktury cykliczne, które zostają utworzone podczas koordynacji danego liganda przez więcej niż jeden atom donorowy do tego samego atomu centralnego, noszą nazwę pierścieni chelatowych, a proces koordynacji tych donorowych atomów nazywany jest chelatacją. Jeżeli potencjalnie bidentny ligand, taki jak etano-1,2-diamina, koordynuje do dwóch jonów metalu, procesu tego nie nazywa się chelatowaniem tylko koordynowaniem w sposób monodentny względem poszczególnego jonu metalu, tworząc mostek lub ogniwo łańcucha.



chelatacja bidentna

chelatacja tridentna

chelatacja tetradentna

**Stopień utlenienia atomu centralnego** w jednostce koordynacyjnej zdefiniowany jest jako ładunek, który miałby ten atom, gdyby wszystkie ligandy, wraz z ich parami elektronowymi współdzielonymi z atomem centralnym, zostały usunięte. Stopień utlenienia podaje się przy użyciu rzymskiego zapisu liczb. Należy podkreślić, że stopień utlenienia jest wskaźnikiem wyprowadzonym z prostego oraz czysto formalnego zbioru reguł i nie jest wskaźnikiem, który bezpośrednio określa rozkład elektronów. W pewnych przypadkach, formalizm ten nie prowadzi do uzyskania stopni utlenienia atomu centralnego, które byłyby możliwe do zaakceptowania. W odniesieniu do tego typu niejednoznacznych sytuacji, w nomenklaturze przyjmuje się najczęściej ładunek jednostki koordynacyjnej.

Związek	Ligandy	Stopień utlenienia atomu centralnego
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$6\text{NH}_3$	III
$[\text{CoCl}_4]^{2-}$	$4\text{Cl}^-$	II
$[\text{MnO}_4]^-$	$4\text{O}^{2-}$	VII
$[\text{MnFO}_2]$	$3\text{O}^{2-} + \text{F}^-$	VII
$[\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}]^{3-}$	$5\text{CN}^- + 1\text{H}^-$	III
$[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$	$4\text{CO}$	-II

### Ligandy mostkowe

W związkach wielordzeniowych ligand może występować w roli grupy mostkowej, przez jednoczesne tworzenie wiązań z dwoma lub większą liczbą atomów centralnych. Mostkowanie w nazwach oraz wzorach związków oznaczane jest przez dodanie symbolu  $\mu$  jako przedrostka do wzoru lub nazwy liganda. Ligandy mostkowe wiążą ze sobą atomy centralne, tworząc jednostki koordynacyjne mające więcej niż jeden atom centralny. Liczbę atomów centralnych połączonych w jedną jednostkę koordynacyjną przez ligandy mostkowe lub bezpośrednie wiązania między atomami centralnymi określa się używając przymiotników dwurdzeniowy, trójrdzeniowy, czterordzeniowy, itd. Krotność mostka jest liczbą atomów centralnych połączonych przez danych ligand mostkowy. Mostkowanie może być realizowane przez jeden atom lub przez dłuższy układ atomów.

## Zasady nazewnictwa związków koordynacyjnych

Nazywając związki koordynacyjne postępuje się zgodnie z następującymi regułami:

- (i) nazwy ligandów wymienia się przed nazwą atomu centralnego,

- (ii) między poszczególnymi składowymi odnoszącymi się do nazwy tej samej jednostki koordynacyjnej nie stawia się żadnych spacji,
- (iii) nazwy ligandów wymienia się w porządku alfabetycznym (przy określaniu tej kolejności nie uwzględnia się przedrostków zwielokrotniających wskazujących liczbę danych ligandów),
- (iv) używanie nazw skróconych w nazwach jest niezalecane.

Do wskazania liczby ligandów danego rodzaju w jednostce koordynacyjnej stosuje się dwa rodzaje przedrostków.

- (i) Przedrostki di, tri, itd. są używane z nazwami prostych ligandów. W ich przypadku stosowanie nawiasów nie jest wymagane.
- (ii) Przedrostki bis, tris, tetrakis, itd. używane są z nazwami złożonych ligandów w celu uniknięcia niejednoznaczności. Nazwę, względem której stosuje się taki przedrostek, umieszcza się w nawiasie. Na przykład można by użyć nazwy diamina dla  $(\text{NH}_3)_2$ , ale nazwa bis(metyloamina) pozwala na odróżnienie tego związku od dimetyloaminy. W takich nazwach jak tetraamina nie stosuje się elizji głosek oraz łącznika.

Ogólne zasady nazewnictwa ligandów są następujące:

- (i) Nazwy ligandów anionowych, zarówno nieorganicznych jak i organicznych, przekształca się w taki sposób, by kończyły się na „o”. Na ogół, jeżeli nazwa anionu kończy się na „ek”, to nazwę liganda tworzy się przez zastąpienie tej końcówki końcówką „o”. Jeżeli nazwa anionu kończy się na „id” („yd”) lub „an” („ian”), nazwę liganda tworzy się przez dodanie „o” otrzymując w wyniku końcówki „ido”(„ydo”) lub „ano” („iano”). W szczególności, do tej grupy należą alkoholany, tiolany, fenolany, karboksylazy, częściowo zdeprotonowane aminy, fosfany itd. Ligandy halogenkowe przyjmują nazwy fluorido, chlorido, bromido oraz jodido, koordynujący anion cyjankowy otrzymuje nazwę cyjanido. W swoich jednostkach koordynacyjnych, za wyjątkiem takich w których obecny jest wodór cząsteczkowy, wodór traktowany jest zawsze jako anion. Dla koordynującego wodoru, w odniesieniu do wszystkich związków, stosuje się nazwę „hydrido”, włączając w to także związki boru.
- (ii) Nazwy ligandów kationowych oraz obojętnych, włączając ligandy organiczne, używane są bez przekształceń (nawet, jeżeli posiadają końcówkę „id” („yd”) lub „an” („ian”).
- (iii) Stosowanie nawiasów jest wymagane dla nazw ligandów kationowych oraz obojętnych, dla nazw ligandów anionowych zawierających przedrostki zwielokrotniające (tak jak w nazwie trifosforano), dla nazw opartych o nomenklaturę konstytucyjną, dla nazw podstawionych ligandów organicznych (nawet, jeżeli w ich użyciu nie ma żadnej niejednoznaczności), oraz w każdym przypadku, w którym konieczne jest uniknięcie niejednoznaczności. Stosowania

nawiasów nie wymagają nazwy często spotykanych ligandów takie jak: akwa, amina, karbonyl, metyl, etyl, nitrozyl itd. chyba, że brak ich użycia wiąże się z powstaniem niejednoznaczności.

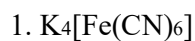
- (iv) Nazwy ligandów wiążących się z atomem centralnym przez atomy węgla zostaną omówione w dalszej części.

Wzór	Nazwa liganda
$\text{Cl}^-$	chlorido
$\text{CN}^-$	cyjano
$\text{H}^-$	hydrydo
$\text{D}^-$ lub $2\text{H}^-$	deuterydo lub [ $^2\text{H}$ ]hydrydo
$\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{Se}^-$	2-fenyloctano-1-selenolano
$\text{MeCOO}^-$	octano lub etaniano
$\text{Me}_2\text{As}^-$	dimetyloarsanido
$\text{MeCONH}_2$	acetamid (nie acetamido)
$\text{MeCONH}^-$	acetyloamido lub acetyloazanido (nie acetamido)
$\text{MeNH}_2$	metanoamina
$\text{MeNH}^-$	metyloamino, lub metyloazanido, lub metanoaminido
$\text{MePH}_2$	metylofosfan
$\text{MePH}^-$	metylofofanido

#### Liczby ładunku, liczby utlenienia oraz stosunki stechiometryczne jonów

- (i) Stopień utlenienia atomu centralnego w jednostce koordynacyjnej wskazuje się za pomocą liczby pisanej cyframi rzymskimi. Liczbę tę umieszcza się w nawiasie oraz dołącza do nazwy atomu centralnego (włączając końcówki „an” oraz „ian”, jeżeli takie znajdują w danym przypadku zastosowanie), ale tylko wtedy, kiedy stopień utlenienia można wskazać bez żadnych niejednoznaczności. Jeżeli jest to konieczne, przed liczbą umieszcza się znak minus. Arabska cyfra zero wskazuje zerowy stopień utlenienia.
- (ii) Alternatywnie można wskazać ładunek jednostki koordynacyjnej. Zapisuje się go za pomocą liczb pisanych cyframi arabskimi, w kolejności najpierw liczba, a potem jej znak, zamknięte w nawiasie. Liczbę tę umieszcza się na końcu nazwy atomu centralnego (zachowując końcówki „an” oraz „ian”, jeżeli takie znajdują w danym przypadku zastosowanie) bez pozostawiania żadnej spacji.
- (iii) Stosunki stechiometryczne jonów w związku koordynacyjnym można podać stosując przedrostki zwielokrotniające.

Przykłady:

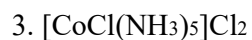


heksacyjanożelazian(II) potasu, lub heksacyjanożelazian(4-) potasu, lub

heksacyjanożelazian tetrapotasu



chlorek heksaaminakobaltu(III)



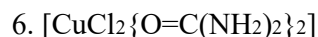
chlorek pentaaminachloridokobaltu(2+)



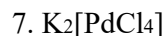
chlorek tetraaminachloridoazotano(III)-κN-kobaltu(III)



chlorek diaminachlorido(metanoamina)platyny(II)



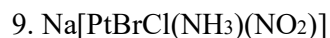
dichloridobis(mocznik)miedź(II)



tetrachloridopalladan(II) potasu



pentachloridonitrydoosmian(2-) potasu



aminabromidochloridoazotano(III)-κN-platynian(1-) sodu

### **Kolejność symboli we wzorze związku koordynacyjnego**

- (i) Atom/atomy centralne wymienia się jako pierwsze
- (ii) Symbole ligandów (wzory, nazwy skrócone lub akronimy) wymieniane są w kolejności alfabetycznej. Tak więc,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{MeCN}$  oraz  $\text{NCMe}$  będą porządkowane wg odpowiadającej kolejności symboli C, M oraz N, oraz CO będzie występowało przed Cl jako że symbole jednoliterowe mają pierwszeństwo względem dwuliterowych. Pozycja liganda nie zależy od jego ładunku.
- (iii) Więcej informacji przekazuje się przedstawiając wzór liganda tak, aby jego atom donorowy był najbliżej jonu centralnego. Sposób ten jest zalecany w każdym możliwym do zastosowania przypadku, także dla koordynujących cząsteczek wody.

### **Ładunki jonów oraz stopnie utlenienia**

Jeżeli podaje się wzór jonu koordynacyjnego bez towarzyszącego mu przeciwjonu, to ładunek jonu pisze się na zewnątrz nawiasu kwadratowego jako prawy górny wskaźnik, z liczbą przed znakiem. Stopień utlenienia atomu centralnego można wskazać za pomocą liczby pisanej cyframi rzymskimi jako prawy górny wskaźnik przy symbolu danego pierwiastka.

Przykłady:

1.  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$
2.  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
3.  $[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]^-$
4.  $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$
5.  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CO})_4]^{2-}$

## Określanie atomów donorowych

Nie ma konieczności określania atomu donorowego liganda, który posiada tylko jeden atom zdolny do utworzenia wiązania z atomem centralnym. Jednakże, niejednoznaczności mogą się pojawić, jeżeli ligand posiada więcej niż jeden taki atom. Konieczne jest wtedy wskazanie, który atom (bądź atomy) donorowy danego liganda tworzy wiązanie z atomem centralnym. Obejmuje to przypadki, w których ligand może być postrzegany jako indywidualum utworzone przez usunięcie jonu  $\text{H}^+$  z odpowiedniego miejsca cząsteczki bądź jonu. Na przykład, acetyloacetonian,  $\text{MeCOCHCOMe}$ -, traktowany jako ligand posiada systematyczną nazwę 2,4-dioksopentan-3-ido, która nie wskazuje na tworzenie wiązania z atomem centralnym przez centralny atom węgla w cząsteczce liganda. Jedynymi przypadkami, w których wskazywanie atomu donorowego nie jest konieczne dla ligandów mogących tworzyć wiązanie z atomem centralnym w różny sposób są:

monodentne O-donorowe grupy karboksylanowe

monodentny C-donorowy cyjanek (nazwa liganda „cyjanido”)

monodentny C-donorowy monotlenek węgla (nazwa liganda „karbonyl”)

monodentny N-donorowy monotlenek azotu (nazwa liganda „nitrozyl”)

Pojedyncze koordynujące (donorowe) atomy liganda wskazuje się za pomocą pisanego kursywą symbolu pierwiastka, poprzedzonego grecką literą kappa ( $\kappa$ ). Symbole te umieszcza się za częścią nazwy liganda, która odnosi się do pierścienia, łańcucha bądź grupy podstawnikowej w której obecny jest dany atom donorowy.

Przykład:



dibromido[etano-1,2-diylobis(dimetylofosfan- $\kappa P$ )]nikiel(II)

Przedrostki wielokrotniające, które stosuje się względem liganda lub jego części, stosuje się również w przypadku symboli atomów donorowych. W niektórych przypadkach wymaga to użycia alternatywnej nazwa liganda, np. kiedy przedrostki wielokrotniające nie mogą zostać użyte z powodu innego sposobu koordynacji tego samego liganda.

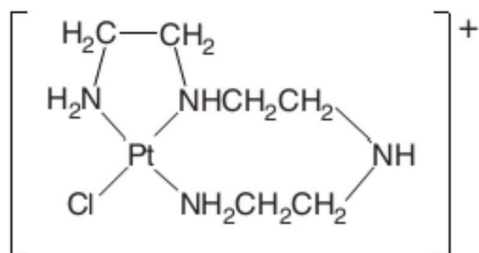
Prostym przykładem jest ligand  $\text{NCS}^-$ . Ligand ten koordynujący przez atom azotu zaznacza się jako tiocyjaniano- $\kappa N$ , a koordynujący przez atom siarki jak tiocyjaniano- $\kappa S$ .



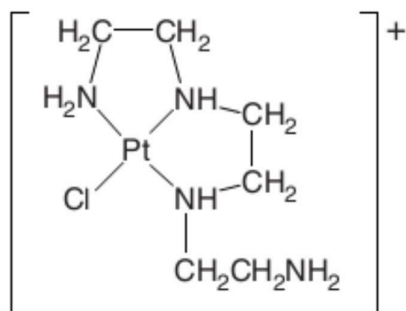
Azotan(III) związany przez atom azotu nazywa się azotano(III)- $\kappa N$ , a związany przez atom tlenu azotano(III)- $\kappa O$ , np. pentaaminaazotano(III)- $\kappa O$ -kobalt(III). Dla ligandów posiadających kilka atomów donorowych, znajdujących się wzdłuż wyszczególnionego łańcucha, porządek symboli  $\kappa$  powinien być taki sam jak kolejność danych atomów donorowych w wyszczególnionym łańcuchu, rozpoczynając od jednego z końców tego łańcucha. Wybór końca danego łańcucha zależy od porządku alfabetycznego atomów donorowych, jeżeli są one różne, np. cysteiniano- $\kappa N, \kappa S$ ; cysteiniano- $\kappa N, \kappa O$ .

Atomy donorowe tego samego pierwiastka mogą być rozróżnione przez dodanie lokanta liczbowego, umieszczanego w postaci prawego indeksu górnego symbolu pierwiastka. Symbol pierwiastka pisany jest wówczas kursywą. W prostych przypadkach, zamiast lokantów liczbowych stosuje się symbole takie jak prim (') lub podwójne prim ("). Lokanty liczbowe w postaci indeksów górnych oparte są na odpowiednim sposobie numeracji wszystkich lub tylko niektórych atomów liganda, tak jak numerowanie atomów w szkielecie macierzystych wodorków. Sposób ten pozwala wskazać miejsca wiązań z danym atomem centralnym nawet w bardzo złożonych przypadkach. W prostym przypadku, którym może być acetyloaceton,  $\text{MeCOCHCOMe}^-$ , nazwa liganda 2,4-diokso-pentano-3-ido- $\kappa C^3$  wskazuje na jego koordynowanie przez centralny atom węgla w szkielecie pentanu. W pewnych przypadkach, standardowe zasady stosowane w nomenklaturze nie pozwalają w jednoznaczny sposób określić lokantów dla atomów donorowych. Znajdują wówczas zastosowanie metody doraźne. Np. dla liganda  $(\text{CF}_3\text{COCHCOMe})^-$ , nazwa 1,1,1-trifluoro-2,4-diokso-pentano-3-ido- $\kappa O$  mogłaby być użyta by zaznaczyć koordynowanie tego liganda przez atom tlenu części  $\text{CF}_3\text{CO}$ , podczas gdy koordynowanie przez  $\text{MeCO}$  zostałoby zaznaczone przez nazwę 1,1,1-trifluoro-2,4-diokso-pentano-3-ido- $\kappa O'$ . Użycie symbolu prim wskazuje, że atom tlenu  $\text{MeCO}$  powiązany jest z wyższym lokantem w cząsteczce niż atom tlenu  $\text{CF}_3\text{CO}$ . Atom tlenu części  $\text{CF}_3\text{CO}$  związany jest z atomem C2, podczas gdy atom tlenu części  $\text{MeCO}$  związany jest z atomem C4. W alternatywny sposób, nazwa mogłaby zostać zmodyfikowana do nazwy 1,1,1-trifluoro-2-(okso- $\kappa O$ )-4-okso-pentano-3-ido oraz 1,1,1-trifluoro-2-okso-4-okso- $\kappa O$ )pentano-3-ido, odpowiednio dla dwóch różnych sposobów koordynowania.

W układach, w których koordynują dwa bądź więcej takich samych ligandów (albo części ligandów polidentnych), do symbolu  $\kappa$  po prawej stronie dodaje się w postaci indeksu górnego wskaźnik liczbowy określający liczbę koordynujących atomów donorowych. Tak jak wspomniano wyżej, przedrostki zwielokrotniające odnoszące się do jednostek koordynacyjnych stosuje się również do wskaźnika  $\kappa$ .



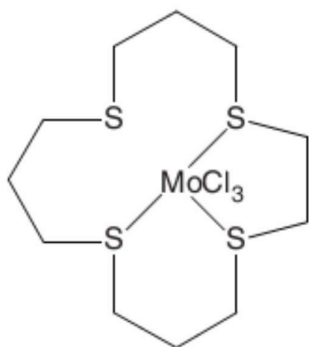
[*N,N'*-bis(2-amino- $\kappa N$ -etylo)etano-1,2-diamina- $\kappa N$ ]chloridoplatyna(II)



[*N*-(2-amino- $\kappa N$ -etylo)-*N'*(2-aminoetylo)etano-1,2-diamina- $\kappa^2 NN'$ ]chloridoplatyna(II)

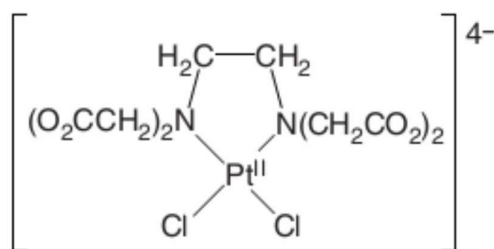
Na pierwszym przykładzie koordynacja liganda przez dwie terminalne grupy aminy pierwszorzędowej wskazana jest przez umieszczenie wskaźnika kapp (κ) po nazwie przedrostka grupy podstawnikowej, a podwojenie wskazuje się przez użycie przedrostka bis-, który poprzedza to wyrażenie. Pojawienie się pojedynczego wskaźnika  $\kappa N$  po słowie etano-1,2-diamina wskazuje na wiązanie tylko przez jeden atom z dwu równoważnych atomów azotu aminy drugorzędowej. Na drugim przykładzie koordynowana jest tylko jedna z pierwszorzędowych amin, co uwidocznione jest brakiem przedrostka bis i dwukrotnym zapisem (2-aminoetylo), przy czym wskaźnik  $\kappa$  wprowadza się tylko do pierwszego zapisu tj. (2-amino- $\kappa N$ -etylo). Udział w wiązaniu chelatowym obydwu atomów azotu drugorzędowej etano-diaminy wskazuje się za pomocą indeksu  $\kappa^2 N, N'$ .

Chelatacja tridentna przez czterofunkcyjny związek makrocykliczny przedstawiona jest w sposób jednoznaczny za pomocą wskaźnika  $\kappa$  następującego po nazwie. Aby rozróżnić daną jednostkę koordynacyjną od innych, w których atom centralny może być związany z atomami donorowymi w inny sposób, konieczne jest podanie lokantów.

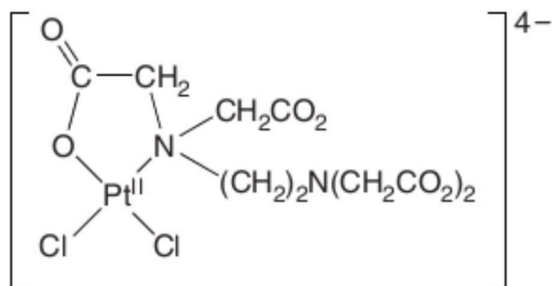


trichlorido(1,4,8,12-tetratiacyklopentadekan- $\kappa^3 S^{1,4,8}$ )molibden, lub trichlorido(1,4,8,12-tetratiacyklopentadekan- $\kappa^3 S^1, S^4, S^8$ )molibden

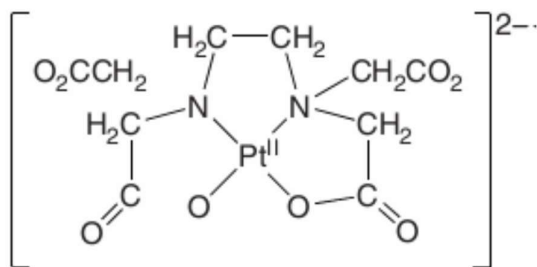
Poniższe przykłady ilustrują dobrze znane sposoby koordynowania (etano-1,2-diyłodinitrylo)tetraoctanu, który może być ligandem didentnym, tetradentnym oraz pentadentnym. W celu uniknięcia niejednoznaczności, która część danego octanu koordynuje do atomu centralnego, przedrostek 'tetra' użyty w 1 nie może być użyty w 2 i 3. W takich przypadkach, nazwy koordynujących fragmentów podaje się przed nazwami fragmentów niekoordynujących.



dichlorido[(etano-1,2-diyłodinitrylo- $\kappa^2 N, N'$ )tetraoctano]platynian(4-)



dichlorido[(etano-1,2-diyłodinitrylo- $\kappa N$ )(octano- $\kappa O$ )trioctatno]platynian(II)



[(etano-1,2-diylo-dinitrilo- $\kappa^2N,N'$ )( $N,N'$ -dioctano- $\kappa^2O,O'$ )( $N,N'$ -dioctatno)]platynian(2-),  
 lub { $N,N'$ -etano-1,2-diylobis[N-(karboksymetylo)glicyniano-  $\kappa O,\kappa N$ ]}platynian(2-)

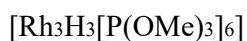
## Wielordzeniowe związki koordynacyjne

Wielojądrowe nieorganiczne jednostki koordynacyjne występują w różnorodnych typach strukturalnych, takich jak jonowe ciała stałe, polimery cząsteczkowe, duże ugrupowania anionów tlenowych, łańcuchy oraz pierścienie, związki koordynacyjne metali połączone „mostkami” oraz homojądrowe i heterojądrowe klastery.

Ogólną zasadą przy zapisywaniu nazwy związku wielordzeniowego jest dostarczenie największej możliwej ilości informacji na temat jego struktury. Jednakże, struktury wielojądrowych jednostek koordynacyjnych mogą być tak rozbudowane, że racjonalna nomenklatura oparta na strukturze staje się niepraktyczna. Co więcej, struktury tych związków mogą być nieznane bądź niedokładnie poznane. W takich przypadkach najbardziej odpowiednia jest nomenklatura stechiometryczna, która ujmuje stosunki stechiometryczne różnych obecnych ugrupowań strukturalnych.

W nazwach oraz wzorach wielojądrowych jednostek koordynacyjnych ligandy wymienia się w zwykłym porządku alfabetycznym. Liczba każdego z ligandów podawana jest w postaci przedrostka zwielokrotniającego zapisywanego w indeksie dolnym we wzorach związków i za pomocą odpowiedniego przedrostka zwielokrotniającego w nazwach. Liczba atomów centralnych danego rodzaju, jeżeli jest większa niż 1, podawana jest w podobny sposób. Należy zwrócić uwagę na możliwość „rozluźnienia” wymienionych wyżej reguł, jeżeli istnieje potrzeba jednoznacznego przedstawienia pewnych cech strukturalnych danego związku. Wykorzystanie tej elastyczności zilustrowano zostało w poniższych przykładach:

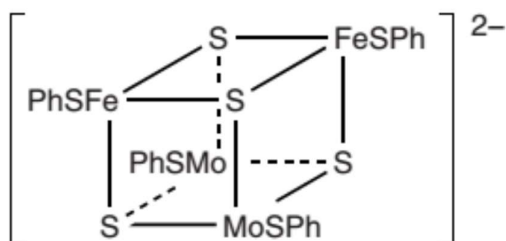
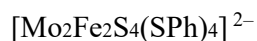
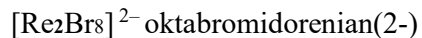
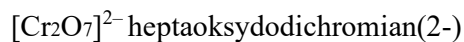
Przykład:



trihydridoheksakis(trimetylofosforyno)trirod, lub

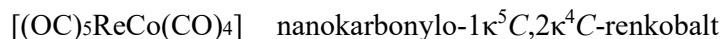
trihydrydokesakis(trimetylofosforano(III))trirod

Dla substancji anionowych przyrostek „an” („ian”) i liczbę wskazującą ładunek jonu dodaje się po nazwach atomów centralnych, które wówczas zamknięte są w nawiasach, jeżeli występuje więcej niż jeden rodzaj pierwiastka.



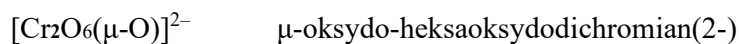
tetrakis(benzenotriolano)tetrakis(sulfido)(dimolibendyzelazo)an(2-)

Symbol kappa,  $\kappa$ , wprowadzony w celu wyszczególnienia koordynujących atomów w ligandach wieloatomowych. Symbolu tego używa się również dla takich ligandów występujących w związkach wielojądrowych. Jednakże, symbol ten pełni wówczas inną funkcję, mianowicie wyszczególnia, który z koordynujących atomów wiąże się z danym atomem centralnym.

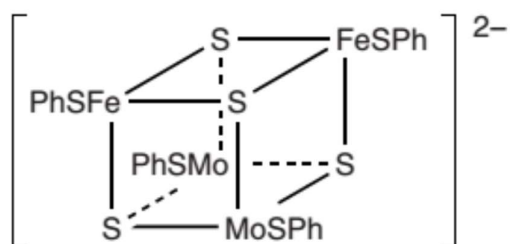
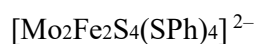


## Ligandy mostkowe

Ligandy mostkowe, jeżeli można je wyszczególnić, oznaczane są za pomocą greckiej litery  $\mu$ , która umieszczana jest przed symbolem liganda lub jego nazwą. Między symbolem/nazwą liganda a literą  $\mu$  umieszcza się łącznik. W nazwach, cały człon, np.  $\mu$ -chlorido, oddzielony jest od reszty nazwy za pomocą łączników, np. amina- $\mu$ -chlorido-chlorido, itd., lub, w przypadku obecności bardziej skomplikowanych ligandów, nawiasami. Jeżeli ligand mostkowy występuje więcej razy to stosuje się przedrostki zwielokrotniające, jak np. tri- $\mu$ -chlorido-chlorido lub dla bardziej złożonych ligandów bis( $\mu$ -difenylofosfido). Ligandy mostkowe wymienia się w porządku alfabetycznym wraz z innymi ligandami, ale dany ligand mostkowy podaje się przed jego odpowiednikiem niemoistkowym, np. di- $\mu$ -chlorido-tetrachlorido. We wzorach związków koordynacyjnych, ligandy mostkowe umieszcza się po ligandach terminalnych tego samego rodzaju. Z tego powodu, zarówno w nazwach jak i wzorach związków koordynacyjnych ligandy mostkowe znajdują się dalej od atomów centralnych niż ligandy terminalne tego samego rodzaju.

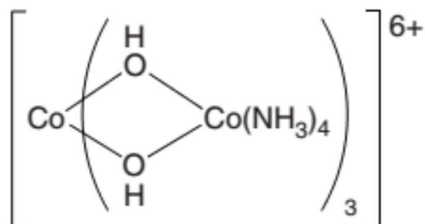
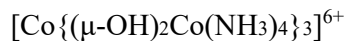


Krotność mostka, tj. liczba centrów koordynacyjnych połączonych przez dany ligand mostkowy, podawana jest po prawej stronie u dołu symbolu  $\mu$ . Krotność mostka 2 jest na ogół pomijana. Wielokrotne mostki wymienia się w kolejności malejącej złożoności, jak np.  $\mu_3$ -oksydo-di- $\mu$ -oksydo-trioksydo. W przypadku ligandów wymagających stosowania nawiasów, znak  $\mu$  jest zawarty wewnątrz tych nawiasów. W razie potrzeby, celem wskazania, przez które atomy donorowe związane są dane atomy centralne, razem z symbolami  $\mu$  używana jest konwencja kappa. Wskaźnik kappa uwzględnia wszystkie wiązania atom donorowy – atom centralny więc np. w poniższym przykładzie, wskaźnik  $1:2:3\kappa^3\text{S}$  wyszczególnia wszystkie trzy wiązania tworzone przez atom siarki mostkujący atomy centralne 1, 2 oraz 3.



tetrakis(benzenotiolano)- $1\kappa\text{S}, 2\kappa\text{S}, 3\kappa\text{S}, 4\kappa\text{S}$ -tetra- $\mu_3$ -sulfido-  
 $1:2:3\kappa^3\text{S}; 1:2:4\kappa^3\text{S}; 1:3:4\kappa^3\text{S}; 2:3:4\kappa^3\text{S}$ -(dimolibdendiżelazo)an(2-)

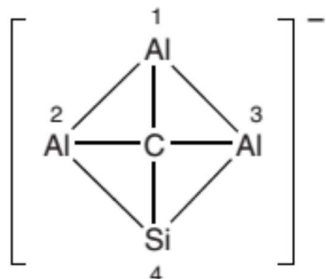
Jeżeli pojedyncze atomy koordynujące wiążą się z jednym lub większą liczbą atomów centralnych, lokanty atomu centralnego rozdzielane są za pomocą dwukropka. Na przykład, nazwa tri- $\mu$ -chlorido- $1:2\kappa^2\text{Cl}; 1:3\kappa^2\text{Cl}; 3\kappa^2\text{Cl}$ - wskazuje na obecność trzech ligandów mostkowych w postaci jonów chlorkowych, które mostkują atomy centralne 1 i 2, 1 i 3 oraz 2 i 3. Należy zauważyć, że z powodu użycia dwukropka poszczególne grupy lokantów rozdzielone są za pomocą średnika.



dodekaamina- $1\kappa^4\text{N}, 2\kappa^4\text{N}, 3\kappa^4\text{N}$ -heksa- $\mu$ -hydroksydo- $1:4^4\kappa\text{O}; 2:4^4\kappa\text{O}; 3:4^4\kappa\text{O}$ -tetrakobalt(6+)

## Wiązania metal–metal

Wiązanie metal – metal lub bardziej ogólnie, wiązanie między atomami centralnymi w jednostce koordynacyjnej, może zostać wyszczególnione w nazwie poprzez umieszczenie zapisanych kursywą symboli odpowiednich atomów centralnych oddzielonych pauzą oraz umieszczonych w nawiasie. Powstały człon zapisuje się po nazwach atomów centralnych oraz przed ładunkiem jonu. Symbole atomów centralnych podaje się w takim samym porządku w jakim ich nazwy występują w nazwie związku koordynacyjnego. Liczbę wiązań zaznacza się za pomocą cyfr arabskich umieszczanych przed pierwszym symbolem atomu, od którego oddziela się ją za pomocą spacji. Ze względu na cel nomenklatury, nie wyszczególnia się różnic między porządkiem wiązań. Jeżeli w strukturze związku obecny jest więcej niż jeden atom centralny danego pierwiastka i istnieje potrzebna jednoznaczności wskazania, który z nich tworzy wiązanie (ponieważ dane atomy nie są ekwiwalentnie symetryczne), lokant atomu centralnego może zostać umieszczony w postaci indeksu górnego zaraz po symbolu tego pierwiastka.



$\mu^4$ -karbido-kwadro-(triglinkrzem)an( $Al^1—Al^2$ ) ( $Al^1—Al^3$ )( $Al^2—Si$ )( $Al^3—Si$ )(1-)

W wypadku symetrycznych dwurdzeniowych jednostek koordynacyjnych, nazwy mogą być zostać uproszczone poprzez zastosowanie przedrostków zwielokrotniających.

$[Re_2Br_8]^{2-}$  bis(tetrabromidorenian)( $Re—Re$ )(2-)

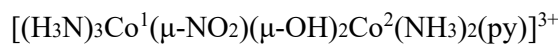
$[Mn_2(CO)_{10}]$  bis(pentakarbonylomangan)( $Mn—Mn$ )

$[\{Cr(NH_3)_5\}2(\mu-OH)]^{5+}$   $\mu$ -hydroksydo-bis(pentaaminachrom)(5+)

Problemem jest sposób numeracji atomów w przypadkach, w których dwa takie same atomy centralne posiadają różne otoczenie koordynacyjne. W takiej sytuacji, jeżeli jest to możliwe, atom centralny o wyższej liczbie koordynacyjnej otrzymuje niższy lokant. Jeżeli oba atomy posiadają taką samą liczbę koordynacyjną, atom centralny związany z większą liczbą ligandów lub większą liczbą koordynujących atomów, otrzymuje w nazwie niższy lokant.

$[(H_3N)_5Cr^1(\mu-OH)Cr^2(NH_2Me)(NH_3)_4]^{5+}$

nonaamina-1 $\kappa^5N$ ,2 $\kappa^4N$ - $\mu$ -hydroksydo-(metanoamina-2 $\kappa N$ )dichrom(5+)

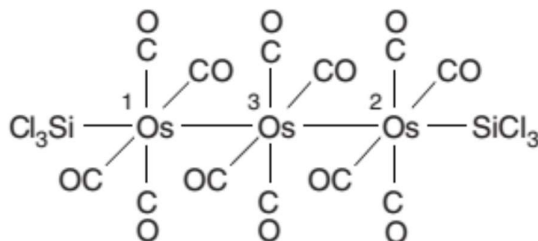
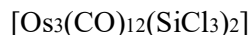


pentaamina-1 $\kappa^3$ N,2 $\kappa^2$ N-di- $\mu$ -hydroksydo- $\mu$ -azotano(III)-1 $\kappa$ N:2 $\kappa$ O-(pirydyna-2 $\kappa$ N)dikobalt(3+)

Ogólny schemat pozwalający otrzymać nazwę układu wielojądrowego przedstawiono poniżej:

- (i) Wyznaczyć atomy centralne oraz ligandy.
- (ii) Nazwać ligandy stosując wyznaczniki  $\kappa$ ,  $\eta$  oraz  $\mu$  (za wyjątkiem lokantów atomów centralnych). Należy zwrócić uwagę na potrzebę zmiany nazwy liganda jeżeli symbole  $\kappa$ ,  $\eta$  oraz  $\mu$  mają zastosowanie jedynie do niektórych części struktury liganda, które w innym przypadku byłyby ekwiwalentne i opisane przy użyciu przedrostków zwielokrotniających takich jak „tri” lub „tris”).
- (iii) Umieścić ligandy w porządku alfabetycznym.
- (iv) Przypisać lokanty atomom centralnym stosując poniższe reguły:
  - (a) Zastosować kolejność symboli atomów poszczególnych pierwiastków. Im później dany symbol pojawia się poruszając się zgodnie z kierunkiem zaznaczonym strzałką tym niż otrzymuje lokant. Tę regułę numerowania można stosować jeżeli wszystkie atomy centralne są atomami różnych pierwiastków. Atomom tego samego pierwiastka przypisuje się lokanty stosując kolejne reguły.
  - (b) W grupie atomów centralnych tego samego pierwiastka niższy lokant otrzymuje atom centralny o większej liczbie koordynacyjnej.
  - (c) Należy kontynuować wg alfabetycznego porządku nazw ligandów, analizując nazwy lub nazwę danej części określającej bezpośrednio koordynujące atomy (tak jak wyznaczniki  $\kappa$ ,  $\eta$  oraz  $\mu$ ) lub pośrednio (tak jak nazwa liganda „karbonylo”). Jak tylko wyznaczona zostaje grupa koordynujących atomów, która nie jest równomiernie rozmieszczona wokół atomów centralnych wymagających przypisania różnych lokantów, atom centralny do którego koordynuje większa liczba tych atomów otrzymuje niższy lokant. Proces ten kontynuowany jest tak długo, aż wszystkim atomom centralnym zostają przypisane lokanty lub kiedy zanalizowane zostały wszystkie ligandy.
  - (d) Jakikolwiek atomy centralne, które nie są ekwiwalentne i którym nie przypisano jeszcze wyróżniających je lokantów, będą wykazywały wyłącznie różnice pod względem bezpośrednio związanych z nimi innych atomów centralnych. Lokanty tych bezpośrednio związanych sąsiednich atomów centralnych są ze sobą porównywane. Atom centralny związany bezpośrednio z innym atomem centralnym posiadającym najniższy lokant otrzymuje najniższy kolejny możliwy lokant.





dodekakarbenylo-1 $\kappa^4$ C,2 $\kappa^4$ C,3 $\kappa^4$ C-bis(trichlorosililo)-1 $\kappa$ Si,2 $\kappa$ Si-triosm(Os<sup>1</sup>—Os<sup>3</sup>)(Os<sup>2</sup>—Os<sup>3</sup>)

## Opisywanie konfiguracji - rozróżnienie pomiędzy diastereoizomerami

W celu określenia danego diastereoizomeru należy opisać rozmieszczenie ligandów wokół atomu centralnego. Istnieje wiele powszechnie spotykanych terminów (np. *cis*, *trans*, *mer* oraz *fac*), które używane są do opisu względnego położenia ligandów w prostych układach. Mogą jednak być używane tylko wtedy, kiedy układ posiada wyróżnioną geometrię (np. opisaną jako kwadrat bądź oktaedr) oraz kiedy występują tylko dwa rodzaje atomów donorowych (np. Ma<sub>2</sub>b<sub>2</sub> w układzie koordynacyjnym opisanym jako kwadrat, gdzie M oznacza atom centralny a „a” oraz „b” są rodzajami atomów donorowych. W przypadku bardziej złożonych układów, w celu rozróżnienia poszczególnych diastereoizomerów stosuje się kilka metod. Z tego powodu, stereoizomery otrzymane w wyniku koordynowania liniowych czterokleszczowych ligandów często są określane jako *trans*, *cis-α* oraz *cis-β*, a te otrzymanego w wyniku koordynowania czterokleszczowych ligandów makrocyclicznych określa się według opracowanego dla nich systemu. Zakres większości tych systemów nomenklatury z reguły jest ograniczony, jednakże system o szerszym zastosowaniu w opisie jednostek koordynacyjnych ligandów wielokleszczowych został już zaproponowany.

Niemniej jednak, potrzebna jest ogólna metoda mająca zastosowanie w odróżnianiu między sobą diastereoizomerów związków, w przypadku których możliwe są inne geometrie lub w których obecne są więcej niż dwa rodzaje koordynujących atomów. W tym celu opracowano wskaźnik konfiguracyjny.

### Układy koordynacyjne kwadratowe (SP-4)

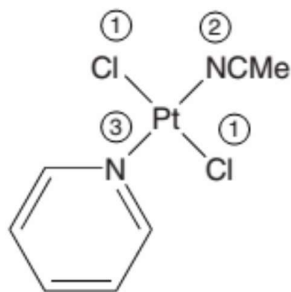
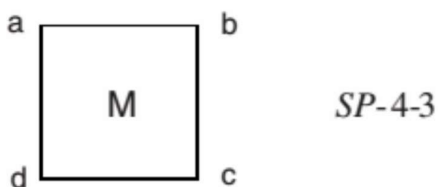
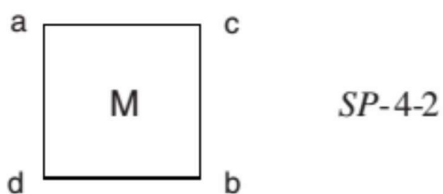
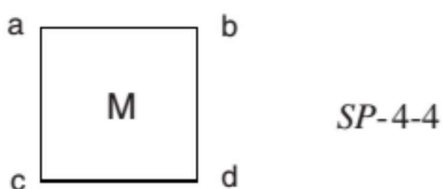
W celu rozróżnienia poszczególnych stereoizomerów w układach kwadratowych typu [Ma<sub>2</sub>b<sub>2</sub>] (M oznacza atom centralny, natomiast „a” oraz „b” oznaczają rodzaje koordynujących atomów) powszechne jest stosowanie terminów *cis* oraz *trans*. Jednakowe atomy donorowe w

izomerach *cis* zajmują położenia koordynacyjne sąsiadujące ze sobą, w izomerach *trans* natomiast zajmowane położenia są względem siebie przeciwne. Terminologia *cis-trans* nie nadaje się do rozróżnienia poszczególnych izomerów jednostki koordynacyjnej kwadratowej typu [Mabcd], ale może być zasadniczo użyta do układów [Ma<sub>2</sub>bc], dla których terminy *cis* oraz *trans* odnoszą się do względnych położenia podobnych atomów donorowych (użycie tej metody do tego przypadku nie jest jednak zalecane).

Wskaźnik konfiguracyjny dla układu kwadratowego umieszcza się za symbolem wielościanu (*SP-4*). Jest pojedynczą cyfrą, która stanowi liczbę pierwszeństwa dla koordynującego atomu będącego w pozycji *trans* do koordynującego atomu o liczbie pierwszeństwa 1, czyli liczbą pierwszeństwa koordynującego atomu będącego w pozycji *trans* do najbardziej uprzywilejowanego koordynującego atomu (o najwyższych starszeństwie).

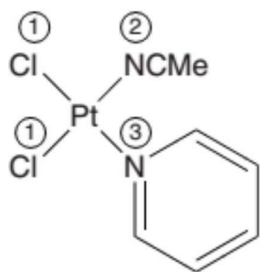
Kolejność pierwszeństwa:  $a > b > c > d$

Kolejność liczb pierwszeństwa:  $1 < 2 < 3 < 4$



#### (SP-4-1)-(acetonitryl)dichlorido(pirydyna)platyna(II)

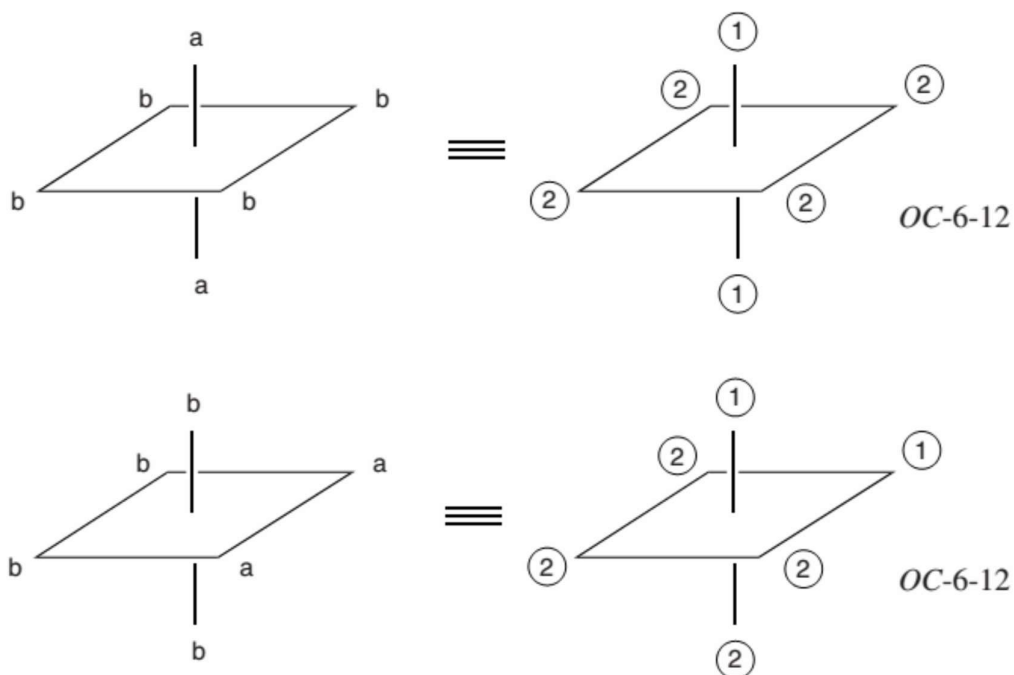
Jeżeli występują dwie możliwości, tak jak w następnym przykładzie, wskaźnik konfiguracyjny jest liczbą pierwszeństwa o wyższej wartości liczbowej. Zarówno ligand o liczbie pierwszeństwa 2 (acetonitryl) oraz ligand o liczbie pierwszeństwa 3 (pirydyna) znajdują się w pozycji *trans* do liganda o liczbie pierwszeństwa 1 (chlorek). Jako wskaźnik konfiguracyjny wybierana jest najwyższa wartość liczbowa (3). Wybór ten podyktowany jest czasem jako zgodny z regułą maksymalnej różnicy liczb pierwszeństwa w pozycja *trans*, tj. różnica pomiędzy wartościami liczbowymi związanymi z liczbami pierwszeństwa danych ligandów powinna być możliwie jak największa.



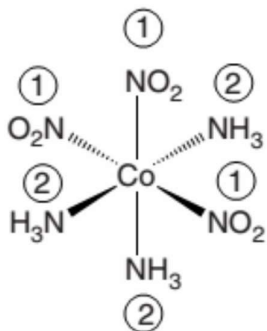
#### (SP-4-3)-(acetonitryl)dichlorido(pirydyna)platyna(II)

### Oktaedryczne układy koordynacyjne (OC-6)

Przedrostki *cis* oraz *trans* są powszechnie używane w celu rozróżnienia stereoizomerów oktaedrycznych układów koordynacyjnych typu [Ma<sub>2</sub>b<sub>4</sub>] (oraz w niektórych podobnych układach), gdzie M jest atomem centralnym, natomiast "a" i "b" są różnymi rodzajami koordynujących atomów. Atomy donorowe "a" zajmują sąsiadujące położenia koordynacyjne w izomerze *cis* (sąsiednie wierzchołki oktaedru), w izomerze *trans* natomiast przeciwne.

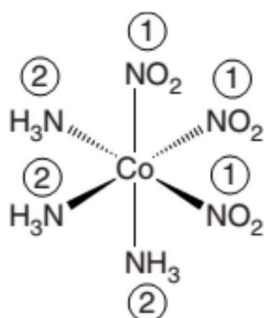


W celu rozróżnienia stereoizomerów w układach typu  $[Ma_3b_3]$  często używa się terminów *mer* (meridional) oraz *fac* (facial). W przypadku izomeru typu *mer*, dwie grupy trzech takich samych atomów donorowych znajdują się na "południku" oktaedru, w płaszczyźnie zawierającej także atom centralny (grupa trzech takich samych atomów donorowych wraz z atomem centralnym znajdują się w tej samej płaszczyźnie). W izomerze *fac* każda z dwóch grup jednakowych atomów donorowych obsadza wierzchołki tej samej ściany oktaedru.



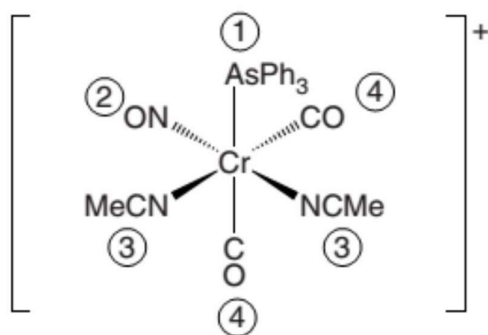
*mer*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$

(OC-6-21)-traaminatriazotano(III)-κ<sub>3</sub>N-kobalt(III)



*fac*-[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]  
(OC-6-22)-traaminatriazotano(III)-κ<sup>3</sup>N-kobalt(III)

Wskaźnik konfiguracyjny oktaedrycznego układu pisany jest za symbolem odpowiadającego mu wielościanu (OC-6) i składa się z dwóch cyfr. Pierwsza cyfra jest liczbą pierwszeństwa atomu donorowego będącego w pozycji *trans* do atomu donorowego o liczbie pierwszeństwa 1, czyli liczbą pierwszeństwa koordynującego atomu będącego w pozycji *trans* do najbardziej uprzywilejowanego koordynującego atomu (o najwyższych starszeństwie). Jeżeli w układzie występuje więcej niż jeden atom koordynujący o liczbie pierwszeństwa 1, pierwszą cyfrą wskaźnika konfiguracyjnego jest liczba pierwszeństwa będącego w pozycji *trans* liganda o najwyższej wartości liczbowej.

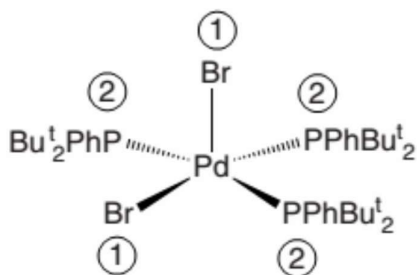
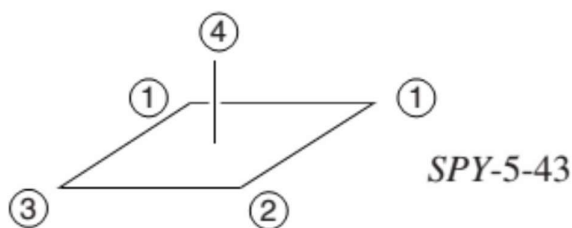


(OC-6-43)-bis(acetonitryl)dikarbonylnitrozyl(trifenylloarsyna)chrom(1+)

### Układy koordynacyjne o geometrii piramidy o podstawie kwadratu (SPY-4, SPY-5)

Wskaźnik konfiguracyjny układu SPY-5 składa się z dwóch cyfr. Pierwszą cyfrą jest liczba pierwszeństwa atomu donorowego położonego na osi symetrii C<sub>4</sub> idealnej piramidy. Druga cyfra jest liczbą pierwszeństwa atomu donorowego będącego w pozycji *trans* do koordynującego atomu o najniższej liczbie pierwszeństwa znajdującego się w płaszczyźnie prostopadłej do osi symetrii C<sub>4</sub>. Jeżeli w prostopadłej płaszczyźnie obecnych jest więcej niż jeden taki atom, druga cyfra wybierana jest jako ta, która posiada najwyższą wartość liczbową.

Wskaźnik konfiguracyjny układu *SPY-4* jest pojedynczą cyfrą, która wybierana jest w ten sam sposób jak druga cyfra dla układu *SPY-5*. Wskaźnik konfiguracyjny czterokoordynacyjnego układu o geometrii piramidy o podstawie kwadratu będzie więc taki sam jak dla układu o strukturze kwadratowej, która wynika ze współpłaszczyznowych położenia ligandów oraz atomu centralnego. Różnica między tymi układami opisywana jest przez symbol wielościanu, nie przez wskaźnik konfiguracyjny.



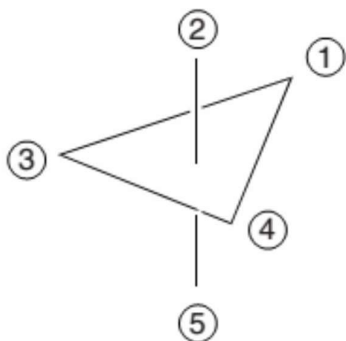
(*SPY-5-12*)-dibromidotris[di-*tert*-butylo(fenylo)fosfano]pallad

### Układy koordynacyjne o geometrii bipiramidy (*TBPY-5*, *PBPY-7*, *HBPY-8* i *HBPY-9*)

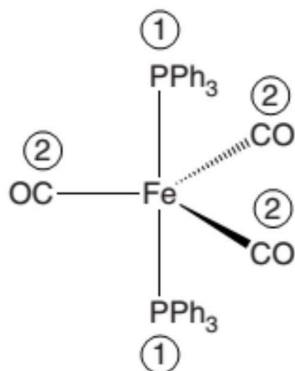
Wskaźnik konfiguracyjny układów koordynacyjnych o geometrii bipiramidy zapisywany jest za odpowiednim symbolem wielościanu i składa się z dwóch części oddzielonych łącznikiem, za wyjątkiem układów o geometrii bipiramidy trygonalnej w których przypadku zapis drugiej części nie jest konieczny i z tego powodu jest ona pomijana. Pierwsza część zawiera dwie cyfry, określające liczby pierwszeństwa atomów donorowych położonych na osi symetrii o najwyższej krotności, będącą osią odniesienia. Niższą liczbę podaje się jako pierwszą. Druga część składa się z liczb pierwszeństwa atomów donorowych znajdujących się w płaszczyźnie prostopadłej do osi odniesienia. Pierwsza cyfra określa liczbę pierwszeństwa uprzywilejowanego atomu donorowego, tj. atomu o najniższej liczbie pierwszeństwa na płaszczyźnie. Pozostałe liczby pierwszeństwa wymienia się wg kolejności zgodnej albo przeciwnej do ruchu wskazówek zegara, w zależności od tego, który kierunek daje niższą liczbą kolejność. Najniższa liczbowa kolejność to taka, która posiada najniższą liczbę na

pierwszej pozycji różniącej oba zestawy, kiedy dane zestawy porównywane są liczba po liczbie od jednego końca do drugiego.

Bipiramida trygonalna (*TBPY-5*)

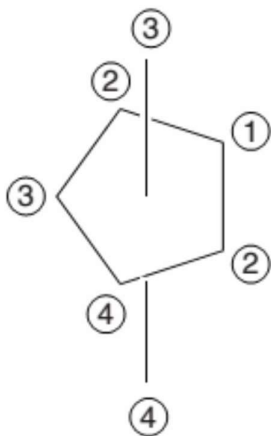


*TBPY-5-25*



(*TBPY-5-11*)-trikarbonylbis(trifenylfosfan)żelazo

Bipiramida pentagonalna (*PBPY-7*)



*PBPY-7-34-12342* (nie 12432)

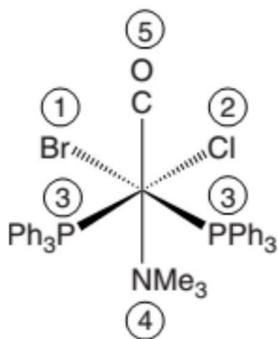
## Określenia pierwszeństwa ligandów. Liczby pierwszeństwa

Procedura przypisania liczb pierwszeństwa w jednordzeniowych układach koordynacyjnych opiera się na standardowych regułach kolejności opracowanych dla chiralnych związków węgla przez Cahn, Ingolda i Preloga. Reguły, zwane regułami CIP, mogą być dość ogólnie stosowane w celu przypisania pierwszeństwa grupom związanym z atomem centralnym.

Zasada tych reguł, podczas ich stosowania do związków koordynacyjnych, opiera się na wzajemnym porównywaniu ligandów połączonych z atomem centralnym, począwszy od

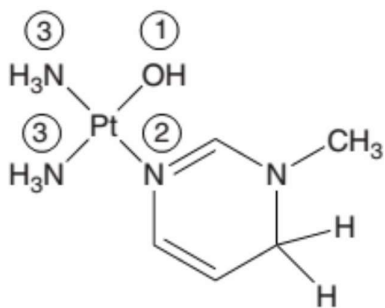
atomów donorowych przechodząc następnie do dalszych, zewnętrznych części, struktury. Porównywaniami dokonuje się na podstawie liczb atomowych, a następnie (jeżeli jest to wymagane), porównuje się masy atomowe (np. w przypadku wyszczególnienia danych izotopów). Porównywanie może opierać się także na analizowaniu innych właściwości, taka potrzeba jest jednak na tyle rzadka, że przypadki takie nie zostały tutaj opisane. Po zakończeniu procesu porównywania ligandów, liczby pierwszeństwa przypisywane zostają według następujących reguł:

- (i) takie same ligandy otrzymują takie liczby pierwszeństwa;
- (ii) ligand (bądź ligandy) z największym pierwszeństwem otrzymuje liczbę pierwszeństwa 1; ligand o kolejnym najwyższym pierwszeństwie otrzymuje liczbę pierwszeństwa 2 i tak dalej.



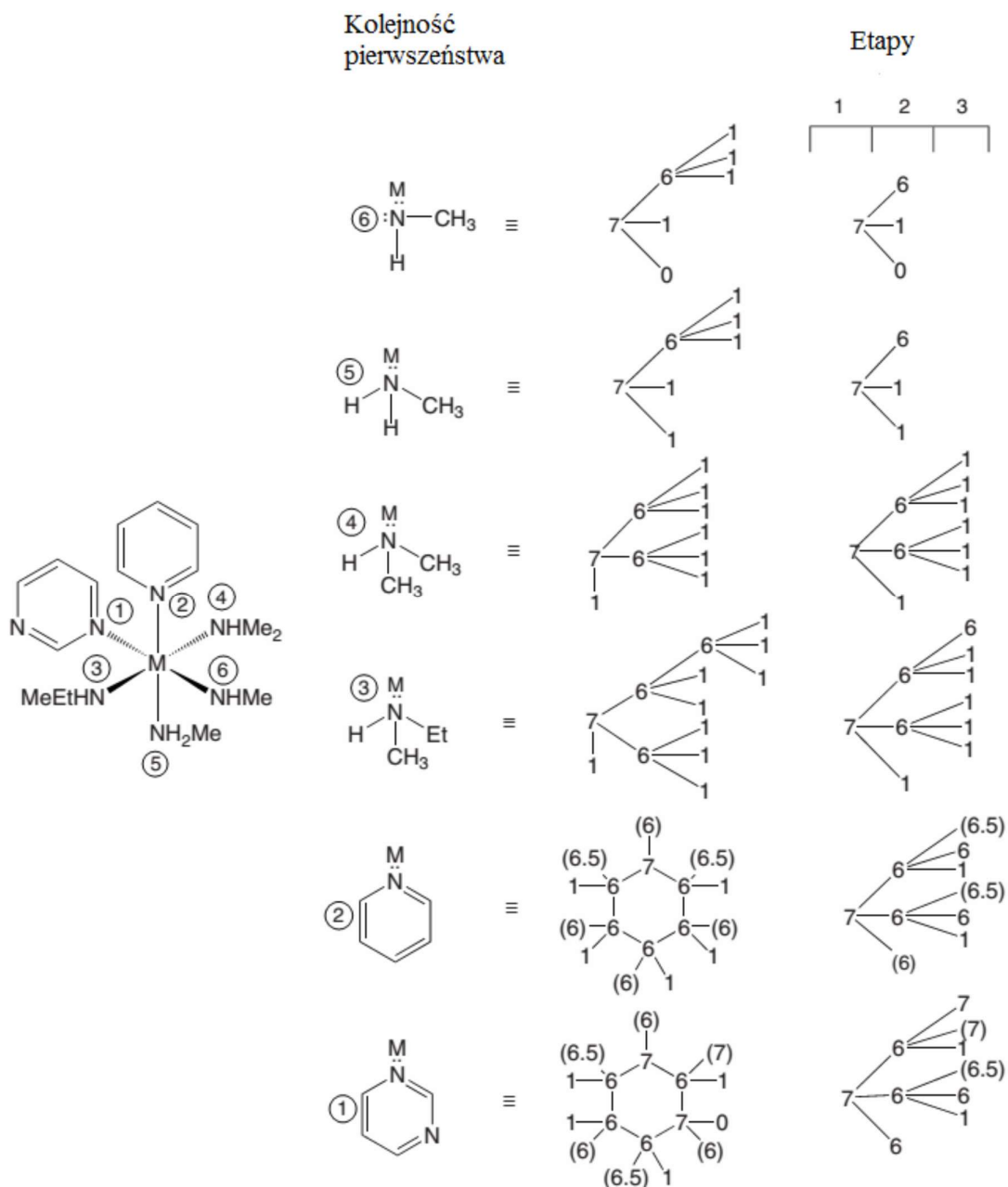
Kolejność pierwszeństwa: Br > Cl > PPh<sub>3</sub>, PPh<sub>3</sub> > NMe<sub>3</sub> > CO

Kolejność liczb pierwszeństwa: 1 > 2 > 3, 3 > 4 > 5



W powyższym przykładzie, obecny ligand heterocykliczny otrzymuje pierwszeństwo 2, ponieważ donorowy atom tego liganda posiada mniejszą liczbę atomową niż donorowe atomy OH, natomiast podstawienie tego atomu azotu klasyfikuje go wyżej, niż atom azotu NH<sub>3</sub>.

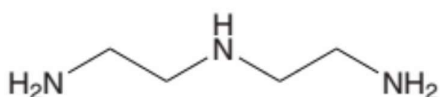




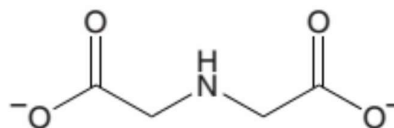
W tym przykładzie, wszystkie koordynujące atomy są atomami azotu. Przykład ilustruje, jak poruszając się wzdłuż gałęzi składowych części danego liganda oznacza się jego pierwszeństwo. Liczby podane w kolumnach 1, 2 oraz po prawej stronie kolumny 3 są liczbami atomowymi atomów w danych strukturach, z liczbami ujętymi w nawias będącymi branymi pod uwagę w przypadku obecności wielu wiązań.

Użycie konwencji znaków prim wymagane jest w celu uniknięcia niejednoznaczności używając wskaźnika konfiguracyjnego do opisu stereochemii układów, które zawierają jeden lub więcej ligandów wielokleszczowych danego rodzaju lub kiedy dany ligand wielokleszczowy zawiera więcej niż jeden, taki sam, koordynujący fragment. Sytuacja taka jest

dość częsta w układach bis(tridentnych) jednostek koordynacyjnych oraz w bardziej skomplikowanych układach. Potrzebę użycia tej konwencji przedstawiono w poniższym przykładzie. Bis(tridentna) jednostka koordynacyjna (tj. jednostka koordynacyjna o strukturze oktaedrycznej zawierająca dwa takie same tridentne liniowe ligandy) może występować w postaci form trzech stereoisomerów. Form tych jest więcej, jeżeli trójkleszczowy ligand nie posiada pewnych elementów symetrii. Trzy takie izomery, dotyczące najprostszego przypadku, przedstawiono poniżej, razem z odpowiadającymi im symbolami wielościanów oraz wskaźnikami konfiguracyjnymi. Jednostki koordynacyjne N-(2-aminoetylo)etano-1,2-diaminy oraz iminodiocetanu mogą zostać przedstawione następująco:



N-(2-aminoetylo)etano-1,2-diamina lub  
2,2'-azanodiylobis(etano-1-amina)



iminodiaceton  
2,2'-azanodiyloidiaceton

## Związki metaloorganiczne

Zgodnie z definicją związek metaloorganiczny jest to dowolny związek chemiczny zawierający w cząsteczce przynajmniej jedno wiązanie pomiędzy atomem metalu i atomem węgla.

Definicja liczby koordynacyjnej określona jako liczba wiązań  $\sigma$  pomiędzy ligandami a atomem centralnym jest stosowana również do takich ligandów jak  $\text{CN}^-$ , CO,  $\text{N}_2$  czy  $\text{PPh}_3$  gdzie wiązanie pomiędzy donorowym atomem i metalem obejmuje kombinacje oddziaływań typu  $\sigma$  i  $\pi$ . Udział wiązania typu  $\pi$  nie jest brany pod uwagę przy określaniu liczby koordynacyjnej, a w związku z tym atomy centralne związków koordynacyjnych  $[\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$ ,  $[\text{RhI}_2(\text{Me})(\text{PPh}_3)_2]$  i  $[\text{W}(\text{CO})_6]$  mają odpowiednio liczby koordynacyjne równe 4, 5 i 6. Jednak taka definicja liczby koordynacyjnej nie może być zastosowana do znacznej liczby związków metaloorganicznych, w których dwa lub więcej sąsiednich atomów w cząsteczce liganda oddziałuje z atomem centralnym bardzo często poprzez wiązania typu  $\sigma$ ,  $\pi$  i  $\delta$  (symbole  $\sigma$ ,  $\pi$  i  $\delta$  odnoszą się do symetrii orbitali tworzących wiązanie pomiędzy ligandem a atomem centralnym).

Przykładowo ligand taki jak eten złożony z dwóch atomów węgla jest donorem jednej pary elektronowej. Eten koordynując poprzez obydwa atomy węgla może być donorem jednej

lub dwu par elektronowych w zależności od typu koordynacji. Przy czym obydwie ligandy, eten i etyn, są ligandami monodentnymi. Natomiast wprowadzenie do sfery koordynacyjnej etenu lub etynu zmienia stopień utlenienia atomu centralnego i pod tym względem ligandy te są traktowane jako bidentnie chelatujące, będące, jak wynika z konfiguracji elektronowej powstającego związku koordynacyjnego, donorami dwóch par elektronowych. Rozpatrzenie powstających związków metaloorganicznych jako metalocyklopropanowych i metalocyklopropanowych zamiast jednostek koordynacyjnych z ligandem etenowym czy etynowym pozwala na uniknięcie niejednoznaczności przy określaniu dentatności tych ligandów.

W przypadku ligandów zawierających kilka różnych atomów donorowych, zwłaszcza w sytuacji gdy koordynacja nie zachodzi z udziałem wszystkich możliwych donorów, atomy bezpośrednio zaangażowane w tworzenie wiązania metal-ligand wskazuje się za pomocą symbolu pierwiastka, pisanego kursywą, poprzedzonego grecką literą kappa,  $\kappa$ . W nazewnictwie związków metaloorganicznych donorowe (wiążące) atomy węgla są zazwyczaj określane poprzez nazwę liganda. Jednak konwencja kappa jest niezbędna do określania donorowych heteroatomów w cząsteczkach ligandów organicznych jak również przy określaniu atomu donorowego w przypadku mostkowych ligandów w wielocentrowych związkach metaloorganicznych. Użyteczność konwencji kappa wynika z jej całkowitej jednoznaczności przy określaniu atomu donorowego liganda podczas tworzenia wiązań z jednym lub więcej atomami metalu. Uzupełnieniem konwencji kappa jest zastosowanie symbolu nomenklaturowego hapto – konwencja eta ( $\eta$ ) – a potrzeba wprowadzenia tej symboliki wynika ze specyfiki wiązań pomiędzy atomami metalu a nienasyconymi węglowodorami, gdzie wiązanie odbywa się poprzez elektrony  $\pi$ . Oczywiście jest, że notacja hapto jest używana tylko wtedy, gdy istnieje kilka sąsiadujących atomów zaangażowanych w wiązanie metal-ligand. Zazwyczaj ligand koordynujący do metalu z wykorzystaniem elektronów  $\pi$  jest zbudowany z atomów jednego pierwiastka, ale nie zawsze tak jest. Dodatkowo nie muszą to być atomy węgla. Jakkolwiek opis wiązania metal-ligand może zostać podany w sposób zupełny tylko w oparciu o konwencję kappa to jednak w nomenklaturze związków metaloorganicznych konwencja eta jest szeroko wykorzystywana.

### Związki z jednym pojedynczym wiązaniem metal-węgiel

W nazewnictwie związków metaloorganicznych wykorzystuje się standardowe nazwy ligandów, jeżeli koordynacja do atomu centralnego następuje poprzez inny niż węgiel atom

donorowy. W związku z tym ligand  $\text{MeCOO}^-$  nosi nazwę octano,  $\text{Me}_2\text{As}^-$  to dimetyloarsenido a  $\text{PPh}_3$  to trifenylfosfina.

W przypadku gdy ligand organiczny koordynuje poprzez jeden z atomów węgla jest traktowany jako anion utworzony przez usunięcie hydronu, a jego nazwę tworzy się przez dodanie końcówki „-ido” do nazwy związku macierzystego

$\text{CH}_3^-$	metanido
$\text{CH}_3\text{CH}_2^-$	etanido
$(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)^-$	propan-2-en-1-ido
$\text{C}_6\text{H}_5^-$	benzenido
$(\text{C}_5\text{H}_5)^-$	cyklopentadienido (cyklopenta-2-dien-1-ido)

Alternatywą dla nazw ligandów organicznych koordynujących poprzez jeden atom węgla jest traktowanie ich jako podstawników powstających przez usunięcie jednego atomu wodoru z wyjściowego związku organicznego. Takie podejście bywa arbitralne zwłaszcza w przypadku związków metaloorganicznych, gdzie ligandy tego rodzaju traktuje się jako aniony przy określaniu stopnia utlenienia atomu centralnego, pomimo że wiązanie metal-ligand ma charakter kowalencyjny. Jednak takie podejście do nazewnictwa ma długą tradycję w chemii organicznej i metaloorganicznej.

Przy tworzeniu nazw grup podstawnikowych stosuje się dwie metody:

a) Zastąpienie końcówką „-yl” końcówki „-an” w nazwie wyjściowego związku organicznego. Jeżeli wyjściowy związek ma budowę łańcuchową rozumie się, że atom z wolną walencyjnością (po usunięciu wodoru) jest atomem terminalnym. W każdym przypadku atom ten ma lokant „1”. Metoda ta ma zastosowanie przy tworzeniu nazw nasyconych niecyklicznych i jednopierscieniowych węglowodorowych podstawników oraz w przypadku jednordzeniowych wodorków krzemu, germanu, cyny i ołowiu.

Przykłady:

$\text{CH}_3^-$	metyl
$\text{CH}_3\text{CH}_2^-$	etyl
$\text{C}_6\text{H}_{11}^-$	cykloheksyl
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^-$	butyl
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{H}^-$	1-metylobutyl
$\text{Me}_3\text{Si}^-$	trimetylosilyl

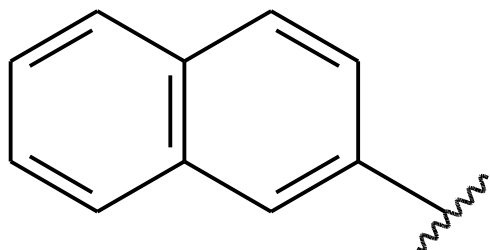
b) Ogólna metoda polega na stosowaniu sufiksu „-yl” przy czym atom mający wolną walencyjność ma najniższy numer porządkowy. Numer lokanta musi być zawsze podawany w nazwie podstawnikowej zgodnie z zasadami nazewnictwa podstawnikowego.

Przykłady:

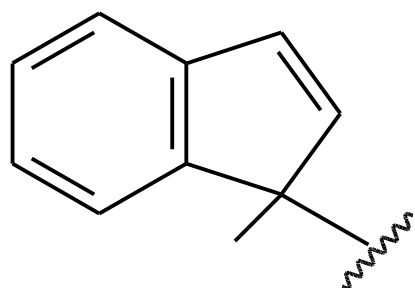
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{H}^-$  pentan-2-yl

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2^-$  propan-2-en-1-yl

W przypadku węglowodorów wielopierścieniowych i związków heterocyklicznych stosuje się odpowiednią numerację atomów.



naftalen-2-yl

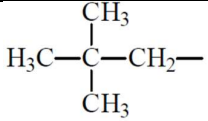
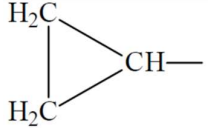
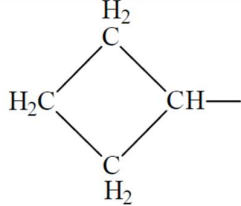
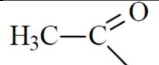
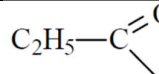
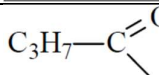
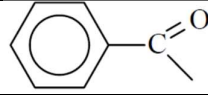


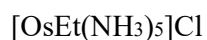
H

1H-inden-1-yl

Nazwy ligandów tworzących pojedyncze wiązanie metal-węgiel

Wzór	Nazwa systematyczna anionu	Nazwa formy obojętnej	Nazwa alternatywna
$\text{CH}_3^-$	metanido	metyl	
$\text{CH}_3\text{CH}_2^-$	etanido	etyl	
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2^-$	propan-1-ido	propyl	
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}^-$	propan-2-ido	propan-2-yl lub 1-metyloetyl	izopropyl
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2^-$	propan-2-en-1-ido	propan-2-en-1-yl	allil
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{H} \end{array}$	butan-2-ido	butan-2-yl lub 1-metylopropyl	<i>sec</i> -butyl
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}-\text{CH}_2- \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	2-metylopropan-1-ido	2-metylopropyl	Izobutyl
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-metylopropan-2-ido	2-metylopropan-2-yl lub 1,1-dimetyloetyl	<i>tert</i> -butyl

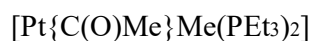
	2,2-dimetylopropan-1-ido	2,2-dimetylopropyl	
	cyklopropanido	cyklopropyl	
	cyklobutanido	cyklobutyl	
$C_5H_5^-$	cyklopentan-2,4-dien-1-ido	cyklopentan-2,4-dien-1-yl	cyklopentadienyl
$C_6H_5^-$	benzenido	fenyl	
$C_6H_5CH_2^-$	fenylmetanido	fenylmetyl	benzyl
	1-oksoetan-1-ido	etanoyl	acetyl
	1-oksopropan-1-ido	propanoyl	propionyl
	1-oksobutan-1-ido	butanoyl	butyryl
	okso(fenyl)metanido	benzenokarbonyl	benzoyl
$H_2C=CH^-$	etenido	etenyl	winyl
$HC\equiv C^-$	etynido	etynyl	
$H_3Si^-$	silanido	silyl	
$H_3Ge^-$	germanido	germyl	
$H_3Sn^-$	stannanido	stannyl	
$H_3Pb^-$	plumbanido	plumbyl	



chlorek pentaamina(etyl)osmu(1+)



dimetylomiedzian(1-) litu



acetyl(metyl)bis(trietylofosfina)platyna

### Związki metaloorganiczne z ligandem tworzącym kilka pojedynczych wiązań metal-węgiel

W przypadku gdy ligand organiczny koordynuje do atomu metalu (jednego lub więcej) tworząc pojedyncze wiązania metal-węgiel, nazwę liganda można utworzyć wychodząc z nazwy odpowiedniego węglowodoru przez usunięcie z jego cząsteczki odpowiedniej ilości atomów wodoru. Stosuje się w takim wypadku końcówki „diyl”, „triył” odpowiednio do ilości

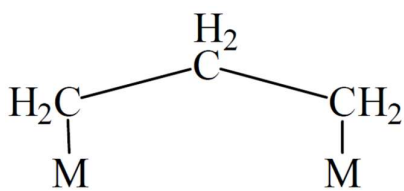
utworzonych wiązań, a tym samym usuniętych z cząsteczki węglowodoru atomów wodoru. Lokant „1” wprowadza w taki sposób, aby ponumerować najdłuższy łańcuch węglowy zgodnie z zasadą przypisania najniższych numerów łańcuchom bocznym lub podstawnikom w łańcuchu głównym. Numery lokantów muszą być podawane w nazwie liganda, przy czym zasada ta z oczywistych względów nie dotyczy metanu. W przypadku gdy ligandy te koordynują w formie anionów stosuje się końcówki „diido” i „triido”. Te same zasady nomenklaturowe są stosowane w przypadku układów hiperwalencyjnych jak na przykład dla mostkowych grup metylowych.

*Nazwy ligandów tworzących dwa lub więcej wiązań metal-ligand*

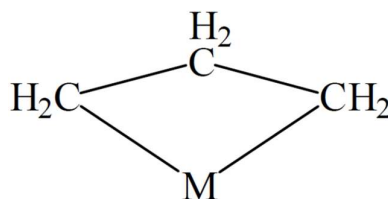
Wzór	Nazwa anionu	Nazwa formy obojętnej	Nazwa alternatywna
-CH <sub>2</sub> -	metandiido	metandiyl	metylen
-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	etan-1,2-diido	etan-1,2-diyl	etylen
-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	propan-1,2-diido	propan-1,3-diyl	
-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	butan-1,2-diido	butan-1,4-diyl	
$\begin{array}{c}   \\ \text{HC} - \\   \end{array}$	metantriido	metanotriyl	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH} \diagdown \\   \end{array}$	etan-1,1-diido	etan-1,1-diyl	
$\begin{array}{c}   \\ \text{CH}_3\text{C} - \\   \end{array}$	etan-1,1,1-triido	etan-1,1,1-triyl	
-CH=CH-	eten-1,2-diido	eten-1,2-diyl	
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} = \text{C} \diagdown \\   \end{array}$	eten-1,1-diido	eten-1,1-diyl	
-C≡C-	etin-1,2-diido	etin-1,2-diyl	
-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	benzendiido	benzendiyl	fenylen

### Konwencja $\mu$

Organiczne ligandy tworzące więcej niż jedno wiązanie metal-węgiel mogą być ligandami chelatującymi gdy koordynują do jednego atomu metalu lub mostkowymi w przypadku koordynacji do dwóch lub większej ilości atomów centralnych. Mostkowy sposób koordynacji wskazuje grecka litera  $\mu$ .

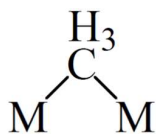


$\mu$ -propan-1,3-diyl  
(koordynacja mostkowa)

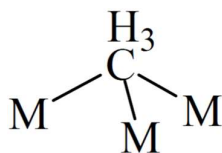


propan-1,3-diyl  
(chelate)

Liczbę atomów metalu koordynowaną na sposób mostkowy wskazuje dolny indeks umieszczony po prawej stronie symbolu  $\mu_n$ , gdzie  $n \geq 2$ . Oczywiście wartości 2 nie podaje się w oznaczeniu mostka.

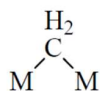


$\mu$ -metyl

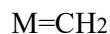


$\mu_3$ -metyl

Nazwa metylen może być stosowana jedynie w przypadku mostkowej koordynacji grupy  $\text{CH}_2$  ( $\mu$ -metylen). Natomiast gdy grupa  $\text{CH}_2$  tworzy jedno podwójne wiązanie metal-węgiel stosuje się nazwę metyliden.

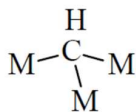


$\mu$ -metylen

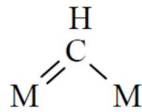


metyliden

Analogiczna sytuacja ma miejsce w przypadku liganda  $\text{HC}$ , który może koordynować na trzy różne sposoby: jako mostek łączący trzy atomy metalu ( $\mu_3$ -metantriyl), dwa centra metaliczne ( $\mu$ -metanyliliden) oraz skoordynowany do jednego atomu centralnego (metylidyn).



$\mu_3$ -metantriyl

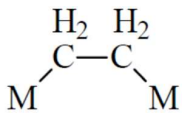


$\mu$ -metanyliliden

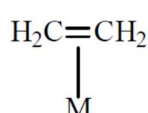


metylidyn

Mostkowy  $\text{CH}_2\text{CH}_2$  ligand nosi nazwę  $\mu$ -etan-1,2-diyl, a w przypadku koordynacji do jednego centrum metalicznego  $\eta^2$ -eten.



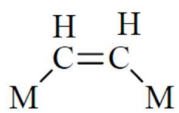
$\mu$ -etan-1,2-diyl



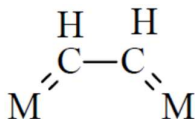
$\eta^2$ -eten

Podobna sytuacja ma miejsce w przypadku  $\text{CHCH}$ ; przy mostkowej koordynacji do dwóch atomów metalu nosi on nazwę  $\mu$ -eten-1,2-diyl lub gdy wiązania metal-węgiel są podwójne  $\mu$ -etandiyliden. Natomiast gdy obydwa atomy węgla koordynują do jednocześnie do obydwu atomów metalu nosi on nazwę  $\mu$ -etyln, a w przypadku koordynacji do jednego centrum metalicznego  $\eta^2$ -etyln.

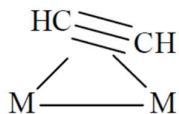




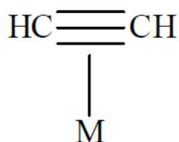
$\mu$ -eten-1,2-diyl



$\mu$ -etandiyliden



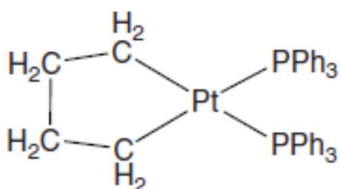
$\mu$ -etyn



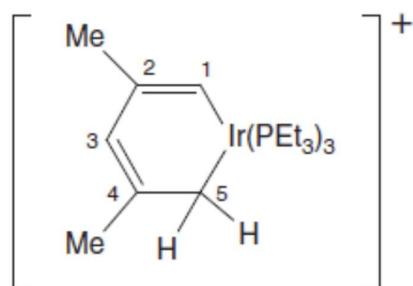
$\eta^2$ -etyn

## Ligandy chelatujące

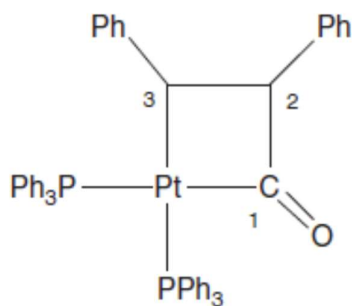
Nazwy ligandów koordynujących w formie chelatowej tworzy na podstawie nazw związków wyjściowych, z których usuwa się dwa lub więcej atomów wodoru jak to zostało przedstawione na poniższych przykładach.



(butan-1,4-diyl)bis(trifenylfosfina)platyna



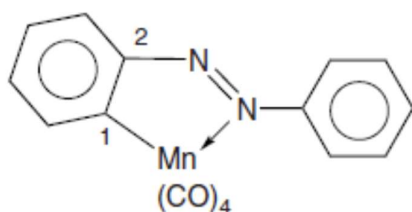
(2,4-dimetylopentan-1,3-dien-1,5-diyl)tris(trifenylfosfina)iryd(1+)



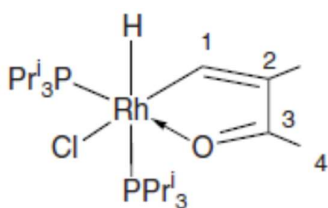
(1-okso-2,3-difenylopropan-1,3-diyl)bis(trifenylfosfina)platyna

Nazewnictwo ligandów tworzących pierścienie chelatowe poprzez donorowe heteroatomy wykorzystuje konwencję kappa, w której atomy ligandów polidentatnych koordynujące do centrum metalicznego są wskazywane przez grecką literę kappa ( $\kappa$ ) poprzedzającą symbol koordynującego atomu zapisany kursywą. Górny indeks po prawej stronie symbolu kappa wskazuje liczbę wiązań tworzonych przez dany atom. Jeżeli w cząsteczce liganda występują nierównowagowe atomy (atomy tego samego rodzaju tworzące różną liczbę wiązań z atomem centralnym) to każdy z nich musi być oznaczony odrębnym symbolem  $\kappa$  z odpowiednim indeksem.

W prostych przypadkach jeden lub więcej indeksów górnych, można wykorzystać do rozróżnienia między atomami donorowymi tego samego rodzaju. W przeciwnym razie prawy górny indeks odpowiadający konwencjonalnej numeracji atomów w ligandzie jest używany do jednoznacznego zdefiniowania donorowego atomu. Symbole umieszcza się po części nazwy liganda, która reprezentuje określoną jego funkcjonalność, czyli nazwie grupy funkcyjnej, pierścienia lub łańcucha, w którym znajduje się atom donorowy. Często, gdy jest to niezbędne poza heteroatomem określonym przy użyciu konwencji  $\kappa$ , podaje się w tej samej notacji określenie atomu węgla tworzącego wiązanie z metalem.



tetrakarbonyl[2-(2-fenyldiazen-1-yl- $\kappa N_2$ )fenyl- $\kappa C^1$ ]mangan

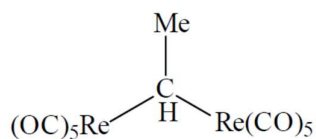


chloridohydrido(2-metylo-3-okso- $\kappa O$ -butan-1-en-1-yl)bis(triizopropylofosfina)rod

## Ligandy mostkowe

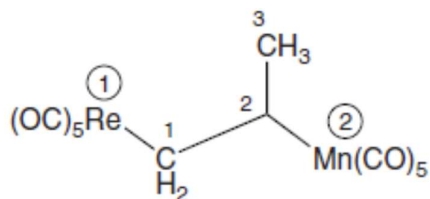
Ligand mostkowy jest oznaczany grecką literą  $\mu$  występującą przed nazwą liganda. Ligandy mostkowe podaje się z zachowaniem kolejności alfabetycznej. Gdy w cząsteczce występują dwa takie same ligandy, z których jeden tworzy mostek to jego nazwa jest wymieniana w pierwszej kolejności. Gdy mostki tworzone są przez więcej niż jeden typ liganda

wtedy w nazwie podawane są w kolejności zmniejszającej się krotności mostków; czyli w nazwie związku jako pierwszy pojawia się mostek  $\mu_3$ , a następnie  $\mu_2$ .



( $\mu$ -etan-1,1-diyl)bis(pentakarbonylren)

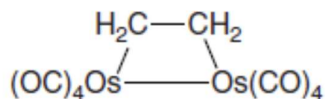
Numeracja atomów centralnych jest stosowana łącznie z konwencją  $\kappa$  wskazującą na donorowe atomy ligandów. Lokant atomu centralnego jest umieszczany przed symbolem  $\kappa$ , który może zawierać górny indeks wskazujący liczbę równocennych wiązań z atomem metalu. W nazwach ligandów mostkowych znacznik  $\kappa$  wskazuje na wiązanie z więcej niż jednym atomem centralnym; oznaczenia te rozdziela się dwukropkiem.



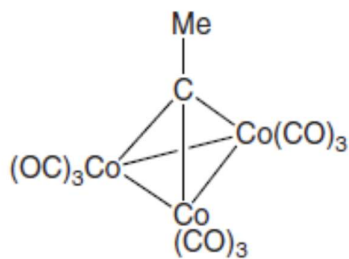
dekakarbonyl-1 $\kappa^5$ C,2 $\kappa^5$ C-( $\mu$ -propan-1,2-diyl-1 $\kappa^1$ C:2 $\kappa^2$ C)renmangan

## Wiązanie metal-metal

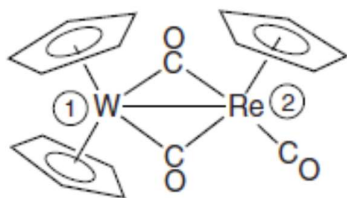
Wiązanie metal-metal jest wskazywane w nazwie związku poprzez zapisane kursywą symbole odpowiednich pierwiastków połączone długą spacją i umieszczone w nawiasach zwykłych bezpośrednio za nazwami atomów, a przed określeniem ładunku. Symbole pierwiastków umieszcza się w takim samym porządku jak występują w nazwie związku. Liczbę wiązań metal-metal wskazuje cyfra arabska przed symbolem pierwszego pierwiastka oddzielona od niego spacją. Krotność wiązania metal-metal nie ma odniesienia w nomenklaturze.



( $\mu$ -etan-1,2-diyl)bis(tetrakarbonylosm)(*Os–Os*)



( $\mu_3$ -etan-1,1,1-triyl)-*triangulo*-tris(trikarbonylkobalt)(3 Co–Co)



di- $\mu$ -karbonyl-karbonyl-2 $\kappa$ C-bis(1 $\eta^5$ -cyklopentadienyl)(1 $\eta^5$ -cyklopentadienyl)wolframren(*W-Re*)

### Związki z wielokrotnymi wiązaniami metal-węgiel

Nazwy ligandów tworzących podwójne lub potrójne wiązania metal-węgiel mogą być tworzone zgodnie z terminologią podstawnikową na podstawie nazw odpowiednich wodorków, przez zastosowanie końcówek „yliden” dla wiązań podwójnych i „ylidyn” dla wiązań potrójnych. Stosowaniem końcówek rządzą dwie metody:

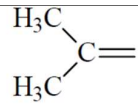
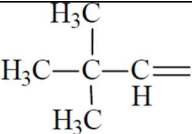
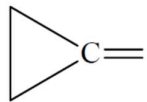
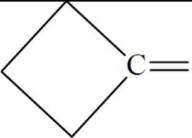
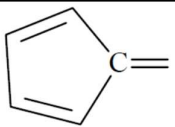
- Sufiks „yliden” lub „ylidyn” zastępuje końcówkę „an” w nazwie wyjściowego wodorku. Jeżeli wyjściowy związek ma budowę łańcuchową przyjmuje się, że atom od którego oderwano wodór jest atomem terminalnym i w związku z tym ma on lokant „1” pomijany w nazwie. Ta metoda wykorzystywana jest jedynie do nasyconych węglowodorów alifatycznych i jednopierścieniowych oraz w przypadku wodorków krzemu, germanu, cyny i ołowiu. Przyrostek „ylen” może być stosowany tylko w połączeniu z symbolem  $\mu$  dla określania mostkowych  $-\text{CH}_2-$  (metylen) lub  $-\text{C}_6\text{H}_4-$  (fenylen).
- Bardziej ogólna metoda polega na dodawaniu sufiksów „yliden” lub „ylidyn” do nazwy wyjściowego wodorku. Koordynujący atom uzyskuje najniższy możliwy numer zgodnie z numeracją atomów w związku wyjściowym. W przypadku ligandów tworzących wiązania podwójne z atomem metalu lokant atomu donorowego musi być podany w nazwie związku, chyba że jego położenie jest oczywiste.


EtCH=            propyliden [metoda a)]

Me<sub>2</sub>CH=      propan-2-yliden [metoda b)]

Oczywiście numeracja atomów i określanie najniższego lokanta dla donorowego atomu odbywa się na standardowych zasadach, czyli należy określić najpierw najdłuższy łańcuch węglowy, a następnie najniższy możliwy lokant dla koordynującego atomu. W przypadku związków metalocyklicznych wybiera się taki kierunek numeracji, aby podstawniki uzyskały najniższe lokanty. W sytuacji, gdy tworzone są więcej niż jedno pojedyncze wiązanie metal-węgiel lub też wiązania wielokrotne sufiks umieszcza się w kolejności: „yl”, „yliden” i na końcu „ylidyn” i wykorzystuje metodę b) do określenia możliwie najniższego lokanta dla donorowego atomu węgla. W przypadku gdy istnieje więcej niż jeden sposób numeracji najniższy lokant przypisuje się sufiksowi „yl” przed „yliden” a następnie numeruje się podstawniki i łańcuchy boczne.

Nazwy ligandów tworzących wielokrotne wiązania metal-węgiel

Wzór	Nazwa systematyczna	Nazwa alternatywna
H <sub>2</sub> C=	metyliden	
MeCH=	etyliden	
H <sub>2</sub> C=C=	etenyliden	winyliden
H <sub>2</sub> C=HC-HC=	propan-2-en-1-yliden	alliliden
H <sub>2</sub> C=C=C=	propan-1,2-dien-1-yliden	
	propan-2-yliden	izopropyliden
	2,2-dimetylopropyliden	
	cyklopropyliden	
	cyklobutyliden	
	cyklopentan-2,4-dien-1-yliden	
PhHC=	fenylometyliden	benzyliden

	metanylyliden	
HC≡	metylidyn	
MeC≡	etylidyn	
EtC≡	propylidyn	
PhC≡	fenylometylidyn	benzylidyn

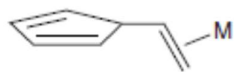
## Kompleksy zawierające nienasycone cząsteczki lub grupy

Związki zawierające ligandy koordynujące do atomu centralnego poprzez elektrony  $\pi$  zlokalizowane pomiędzy dwoma atomami (koordynacja boczna) wymagają specyficznej nomenklatury. Ligandy te zazwyczaj należą do alkenów, alkinów i związków aromatycznych, ale również mogą to być związki nie zawierające węgla w cząsteczkach, w których wiązania wielokrotne występują pomiędzy heteroatomami. Związki tego rodzaju noszą nazwę  $\pi$ -kompleksów, chociaż właściwa natura wiązań ( $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $\delta$ ) zazwyczaj nie jest dokładnie określona. Wiązanie pomiędzy atomami donorowymi a metalem w tego typu związkach najczęściej nie jest rozpatrywane na gruncie teoretycznym i w związku z tym stosowanie określeń typu  $\sigma$  czy  $\pi$  w nomenklaturze tych związków nie jest zalecane; choćby ze względu na fakt, że te określenia odnoszą się do symetrii orbitali i rodzajów oddziaływań pomiędzy nimi.

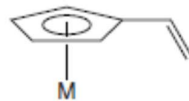
Ligandy takie jak alkeny, alkiny, nityle i diazyny czy inne jak allyl ( $C_3H_5$ ), butadien ( $C_4H_6$ ), cyklopentadienyl ( $C_5H_5$ ), cykloheptarienyl ( $C_7H_7$ ) i cyklooktatetraen ( $C_8H_8$ ) z formalnego punktu widzenia mogą być rozpatrywane jako aniony, cząsteczki obojętne, a nawet w niektórych przypadkach jako kationy. Struktury tych związków jak również natura wiązań w nich występujących są często skomplikowane i trudne do określenia. Nazwy ligandów tworzy się od wyjściowych wodorków i uzyskują końcówki „yl”, „diyl”, „yliden” itd., w zależności od usuniętej ze związku wyjściowego ilości hydronów. Ligandy anionowe uzyskują końcówki „ido”, „diido” itd.

Specyfika wiązania nienasyconych węglowodorów do metalu poprzez elektrony  $\pi$  jest określana przez zastosowanie nomenklatury „hapto”, co prowadzi do jednoznacznego opisu wiązań w tych związkach metaloorganicznych. Grecki symbol  $\eta$  (eta) przedstawia topologiczny opis wiązania pomiędzy metalem a ligandem. Liczbę atomów liganda koordynujących w ten sposób do metalu wskazuje górny indeks z prawej strony symbolu eta:  $\eta^3$  (eta trzy lub trihapto),  $\eta^4$  (eta cztery lub tetrahapto),  $\eta^5$  (eta pięć lub pentahapto), itd. Symbol  $\eta$  dodawany jest jako przedrostek do nazwy liganda lub do tej części nazwy liganda, która w jednoznaczny sposób

określa wiązanie, jak na przykład: cyklopentan-2,4-dien-1-yl- $\eta^2$ -etan oraz winyl- $\eta^5$ -cyklopentadienyl:



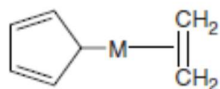
cyklopentan-2,4-dien-1-yl- $\eta^2$ -etan



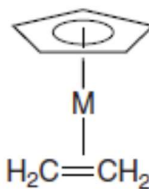
winył- $\eta^5$ -cyklopentadienyl

Nazwa  $\eta^5$ -cyklopentadienyl, choć niejednoznaczna, jest akceptowana jako skrót dla  $\eta^5$ -cyklopentan-2,4-dien-1-yl.

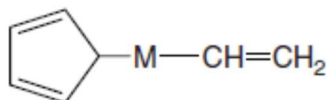
Nazwy ligandów są umieszczane w nawiasach przy konstruowaniu nazw kompleksów. Należy zwrócić uwagę na konieczność rygorystycznego przestrzeganie form nomenklaturowych przy opisie sposobu koordynacji cyklopentadienu. Koordynacja tego liganda poprzez atom węgla wymaga zastosowania konwencji  $\kappa$  w nazewnictwie. Co zresztą jest oczywiste w przypadku ligandów mogących koordynować na różne sposoby z atomem metalu.



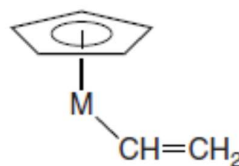
(cyklopentan-2,4-dien-1-yl- $\kappa C^1$ )( $\eta^2$ -eten)



( $\eta^5$ -cyklopentadienyl)( $\eta^2$ -eten)




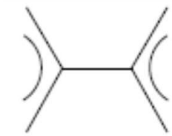


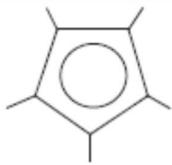
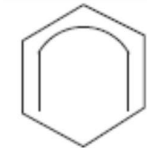
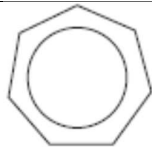
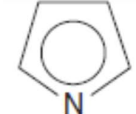
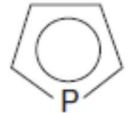
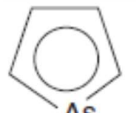
(cyklopentan-2,4-dien-1-yl- $\kappa C^1$ )(winył)



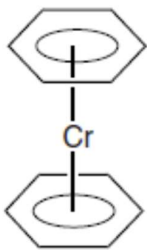
( $\eta^5$ -cyklopentadienyl)(winył)

*Nazwy nienasyconych cząsteczek i grup występujących jako ligandy*

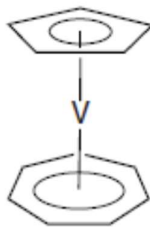
Wzór	Nazwa systematyczna anionu	Nazwa systematyczna liganda obojętnego	Nazwa alternatywna
	$\eta^3$ -propenido	$\eta^3$ -propentl	$\eta^3$ -allil
	$\eta^3$ -(Z)-butenido	$\eta^3$ -(Z)-butenyl	
	$\eta^3$ -2-metylopropenido	$\eta^3$ -2-metylopropyl	$\eta^3$ -2-metyloallil

	η <sup>4</sup> -2-metylidenpropan-1,3-diido	η <sup>4</sup> -2-metylidenpropan-1,3-diyl	
	η <sup>3</sup> ,η <sup>3</sup> -2,3-dimetyloedenbutan-1,4-diido	η <sup>3</sup> , η <sup>3</sup> -2,3-dimetyloedenbutan-1,4-diyl	η <sup>3</sup> ,η <sup>3</sup> -2,2'-biillil
	η <sup>5</sup> -(Z,Z)-pentandienido	η <sup>5</sup> -(Z,Z)-pentandienyl	
	η <sup>5</sup> -cyklopentadienido	η <sup>5</sup> -cyklopentadienyl	
	pentametylo-η <sup>5</sup> -cyklopentadienido	pentametylo-η <sup>5</sup> -cyklopentadienyl	
	η <sup>6</sup> -cykloheksandienido	η <sup>6</sup> -cykloheksandienyl	
	η <sup>7</sup> -cykloheptantrienido	η <sup>7</sup> -cykloheptantrienyl	
	η <sup>5</sup> -azacyklopentadienido	η <sup>5</sup> -azacyklopentadienyl	η <sup>5</sup> -1 <i>H</i> -pirolyl
	η <sup>5</sup> -fosfacyklopentadienido	η <sup>5</sup> -fosfacyklopentadienyl	η <sup>5</sup> -1 <i>H</i> -fosfolyl
	η <sup>5</sup> -arsacyklopentandienido	η <sup>5</sup> -arsacyklopentandienyl	η <sup>5</sup> -1 <i>H</i> -arsolyl

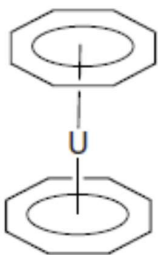




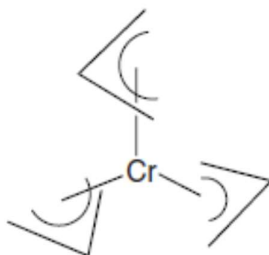
bis( $\eta^6$ -benzen)chrom



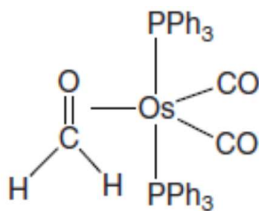
( $\eta^7$ -cykloheptatrienyl)( $\eta^5$ -cyklopentadienyl)wanad



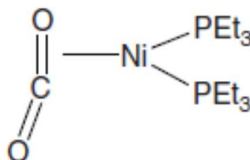
bis( $\eta^7$ -cyklooktatraen)uran



tris( $\eta^3$ -allil)chrom

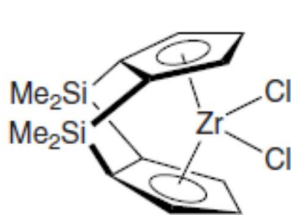


dikarbonyl( $\eta^2$ -  
formaldehyd)bis(trifenylfosfina)osm

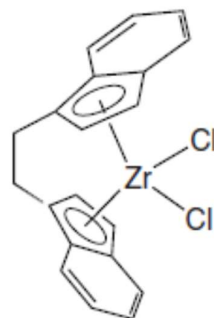


( $\eta^2$ -ditlenek węgla)bis(trietylofosfina)nikiel

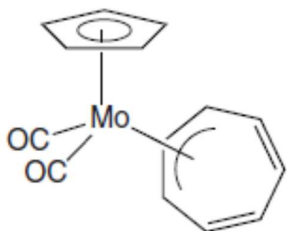
W przypadku gdy wszystkie wiązania wielokrotne liganda są zaangażowane w tworzenie wiązań, gdy ligand może przyjmować różne formy przy tworzeniu wiązań z metalem lub w przypadku gdy koordynacja następuje do kilku atomów w postaci mostka, lokanty atomów zaangażowanych w wiązania podaje się w kolejności numerycznej przed symbolem  $\eta$  poprzedzone łącznikiem. Koordynacja poprzez więcej niż dwa sąsiadujące atomy węgla powinna być podawana w nazwie w formie skróconej, czyli (1-4- $\eta$ ) zamiast (1,2,3,4- $\eta$ ). Lokanty i symbol  $\eta$  umieszcza się w nawiasach bez używania indeksów.



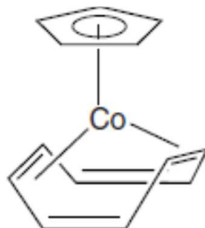
dichlorido[(1-3,3a,8a:4a,5-7,7a- $\eta$ )-4,4-8,8-tetrametylo-1,4,5,8-tetrahydro-4,8-disililo-*s*-indacen-1,5-diyl]cyrkon



dichlorido[1,1'-(etan-1,2,-diyl)bis(1-3,3a,7a- $\eta$ -1*H*-inden-1-yl)]cyrkon

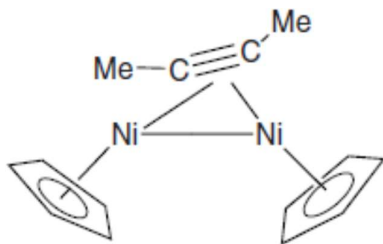


dikarbonyl[(1-3- $\eta$ )cykloheptan-2,4,6-trien-1-yl]( $\eta^5$ -cyklopentadienyl)molibden

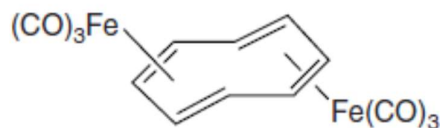


[(1,2,5,6- $\eta$ )-cyklooktatraen]( $\eta^5$ -cyklopentadienyl)kobalt

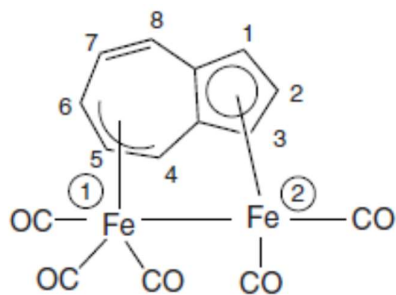
W przypadku gdy nienasycone węglowodory występują jako ligandy mostkowe używa się prefiksu  $\mu$  w połączeniu, gdy jest to konieczne, z  $\kappa$  i  $\eta$ . Dodatkowo stosuje się dwukropek do rozdzielenia lokantów wskazujących koordynację liganda mostkowego do dwóch różnych atomów metalu w cząsteczce. Numeracja atomów jest umieszczana przed symbolami  $\eta$  i  $\kappa$  bez stosowania łącznika. W przypadku konieczności numeracji ligandów lokant jest oddzielany łącznikiem od symbolu  $\eta$  a całość jest zamknięta w nawiasach, np. 1(2-4- $\eta$ ).



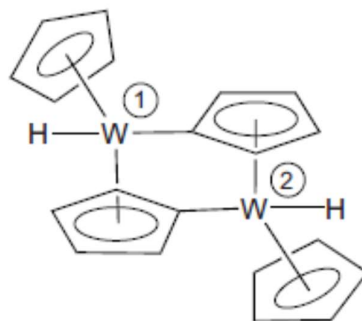
( $\mu$ - $\eta^2$ : $\eta^2$ -butan-2-yn)[bis( $\eta^5$ -cyklopentadienyl)nikiel](*Ni-Ni*)



trans-[ $\mu$ -(1-4- $\eta$ :5-8- $\eta$ )-cyklooktatraen]bis(trikarbonylżelazo)

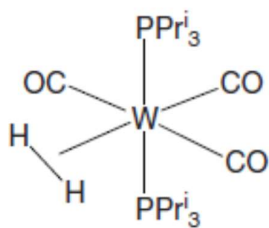


{ $\mu$ -[2(1-3,3a,8a- $\eta$ ):1(4-6- $\eta$ )azulen]}(pentakarbonyl- $1\kappa^3C,2\kappa^3C$ )diżelazo( $Fe-Fe$ )

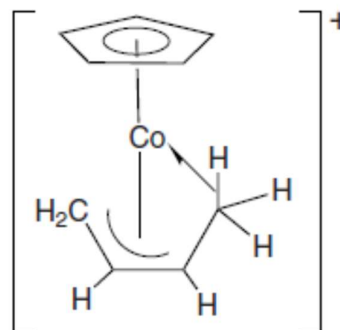


( $\mu$ -1 $\eta$ -cyklopentan-2,4-dien-1,1-diyl- $2\kappa C$ )( $\mu$ -2 $\eta^5$ -cyklopentan-2,4-dien-1,1-diyl- $1\kappa C$ )bis[( $\eta^5$ -cyklopentadienyl)hydridowolfram]

Ta sama konwencja jest stosowana w przypadku ligandów tworzących wiązania  $\sigma$  przy koordynacji bocznej; na przykład cząsteczki wodoru ( $\eta^2$ -H<sub>2</sub>) lub nasyconych węglowodorów tworzących wiązania agostyczne. Symbol  $\eta$  oraz lokanty opisujące oddziaływanie agostyczne podaje się na końcu nazwy liganda. Na drugim przykładzie poniżej oddziaływanie agostyczne zaznaczono strzałką.



trikarbonyl( $\eta^2$ -diwodór)bis(triizopropylfosfina)wolfram



[(1-3- $\eta$ )-butan-2-en-1-yl- $\eta^2$ -C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>]( $\eta^5$ -cyklopentadienyl)kobalt(1+)

## Metaloceny

Pierwszym otrzymanym związkiem koordynacyjnym zawierającym w swojej cząsteczce tylko pierścieniowy węglowódor jako ligand był bis( $\eta^5$ -cyklopentadienyl)żelazo, który charakteryzuje się „sandwiczową” strukturą z dwoma równoległymi pierścieniami ( $\eta^5$ ) związanymi z atomem centralnym poprzez układ skondensowanych elektronów  $\pi$ . Odkrycie,

że związek ten ulega elektrofilowej substytucji podobnie jak benzen doprowadziło do utworzenia zwyczajowej nazwy „ferrocen” i analogicznych nazw dla innych „metalocenów”.

$[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$  wanadocen

$[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$  chromocen

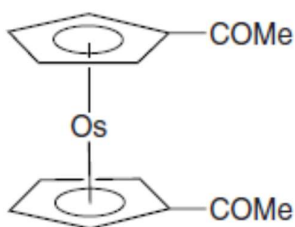
$[\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$  kobaltocen

$[\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$  niklocen

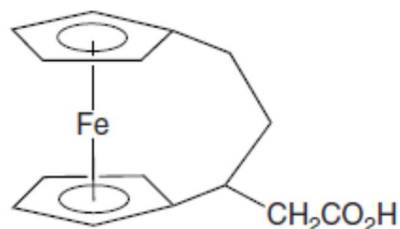
$[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$  rutenocen

$[\text{Os}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$  osmocen

Podstawniki w równocennych pierścieniach cyklopentadienylowych metalocenów uzyskują najniższe możliwe lokanty; w ten sposób pierścienie numerowane są jako 1-5 a drugi odpowiednio 1'-5'.



1,1'-diacetyloosmocen lub 1,1'-(osmocen-1,1'-diyl)bis(etan-1-on)



1,1'-(4-karboksybutan-1,3-diyl)ferrocen lub kwas 3,5-(ferrocen-1,1'-diyl)pentanowy

$[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2]$  dekametylorutenocen lub bis(pentametylo- $\eta^5$ -cyklopentadienyl)ruten

$[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})_2]$  1,1'-dietylooktametylochromocen lub bis(1-etyl-2,3,4,5-tetrametylo- $\eta^5$ -cyklopentadienyl)chrom

$[\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2)_2]$  1,1'-bis(difenylofosfinył)kobaltocen lub (kobaltocen-1,1'-diyl)bis(difenylofosfina)