

■ A1.1. Wzory związków koordynacyjnych

Wzór całego kompleksu, niezależnie od tego, czy jest jonem czy obojętną cząsteczką, zamyka się w kwadratowych klamrach. Jeżeli ligandy są wieloatomowe, ich wzory lub skróty zamyka się w nawiasach okrągłych. Gdy nawias okrągły występuje już we wzorze liganda – stosuje się nawias klamrowy {}, np. $[\text{CuCl}_2\{\text{O}=\text{C}(\text{NH}_3)_2\}_2]$.

Kolejność zapisu wzoru związku koordynacyjnego o charakterze soli jest taka sama, jak w przypadku wzorów prostych soli: pisze się najpierw kation, a następnie anion; w obrębie jonu koordynacyjnego kolejność jest podobna: najpierw atom centralny, a następnie ligandy, np. $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ lub $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Jeżeli podaje się wzór jonu koordynacyjnego bez towarzyszącego mu jonu o przeciwnym znaku, to ładunek tego jonu pisze się na zewnątrz klamry kwadratowej, jako prawy górny wskaźnik z odpowiednią liczbą ładunków przed znakiem, np. $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{PtCl}_4]^{2-}$. Stopień utlenienia można wskazać za pomocą liczby, pisanej cyframi rzymskimi, jako prawy górny wskaźnik przy symbolu pierwiastka, np. $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CO})_4]^{2-}$.

Liczbę jednakowych ligandów podaje się jako indeks dolny po prawej stronie ich symbolu lub wzoru (pisany cyframi arabskimi). W przypadku różnych ligandów podaje się najpierw ligandy anionowe, potem obojętne cząsteczki, a na końcu ligandy o charakterze kationów; w obrębie każdej kategorii stosuje się kolejność alfabetyczną, według pierwszych symboli ich wzorów (nie uwzględniając liczebników). Ligandy wielokleszczowe umieszcza się w tej samej kolejności alfabetycznej co ligandy jednokleszczowe. W przypadku ligandów, które mogą koordynować przez różne atomy donorowe (ligandów ambidentnych), symbol aktualnego atomu donorowego pisze się na pierwszym miejscu, np. zapis SCN^- oznacza, że atomem donorowym jest atom siarki, a NCS^- wskazuje, że jest to atom azotu.

Ligandy tworzące mostek pomiędzy dwoma lub więcej centrami oznacza się symbolem μ (mi), poprzedzającym symbol liganda mostkowego i połączony z nim łącznikiem; jeżeli liczba łączonych centrów jest większa niż 2, to podaje się ją jako prawy, dolny wskaźnik pisany cyfrą arabską. Na przykład wzór $[\text{Cr}_2(\mu\text{-OH})(\text{NH}_3)_{10}]\text{Cl}_5$ jest skrótowym zapisem wzoru $[(\text{NH}_3)_5\text{Cr-OH-Cr}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_5$ i oznacza kompleks dwurdzeniowy, w którym dwa atomy centralne Cr(III) połączone są mostkiem OH, a każdy atom centralny koordynuje ponadto 5 ligandów NH_3 ; podobnie wzór $[\text{Fe}_4(\mu_3\text{-S})_3(\text{NO})_7]^-$ oznacza, że w anionie kompleksowym 4 atomy żelaza są połączone za pomocą 3 atomów mostkowych siarki, z których każdy łączy 3 atomy żelaza, natomiast ligandy NO koordynowane są tylko do pojedynczych atomów żelaza

(ligandy końcowe). Ligandy mostkowe wymienia się wraz z innymi ligandami, ale we wzorach symetrycznych kompleksów dwurdzeniowych najczęściej pisze się najpierw atom metalu z ligandami końcowymi, a później ligand mostkowy, np. zamiast $[\text{Cr}_2(\mu\text{-OH})(\text{NH}_3)_{10}]\text{Cl}_5$ pisze się $[\{\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\}_2(\mu\text{-OH})]\text{Cl}_5$.

Ligandy tworzące wiązanie koordynacyjne poprzez orbitale typu π oznacza się symbolem η (*eta* lub *hapto*), a liczbę połączonych w ten sposób atomów donorowych (haptyczność) wskazuje się górnym prawym wskaźnikiem, np. η^2 , η^3 , η^5 . Na przykład wzór $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ oznacza, że każdy ligand pentadienylowy jest połączony z atomem żelaza poprzez orbital π obejmujący wszystkie pięć atomów węgla (ligand pentahaptyczny).

A1.2. Nazwy związków koordynacyjnych

Zgodnie z zaleceniami IUPAC w miejsce polskich liczebników wprowadza się wspólne dla wszystkich języków liczebniki łacińskie i greckie, np. $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ określa się nazwą heksacyjanożelazian(III) potasu, a nie sześciocyjanożelazian(III) potasu.

Podobnie jak w nazwach prostych soli kolejność odczytu jest odwrotna do kolejności zapisanej we wzorze (np. NaCl czytamy chlorek sodu), czyli w nazwach związków koordynacyjnych o charakterze soli wymienia się najpierw anion, a następnie kation. W obrębie koordynacyjnego jonu kolejność jest podobna: najpierw wymienia się ligandy, a następnie atom centralny, np. wzór $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ odczytuje się: chlorek heksaakwazelaza(III) albo trichlorek heksaakwazelaza. W przypadku koordynacyjnego kationu lub kompleksu obojętnego atom centralny nie zmienia swojej nazwy, natomiast dla anionu otrzymuje on (podobnie jak aniony kwasów tlenowych) końcówkę -an lub -ian, np. $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$, tetrahydroksocynkan disodu. Nazwę kompleksowego anionu, kationu czy kompleksu obojętnego pisze się jako jeden wyraz.

Jak wskazują powyższe przykłady, formalny stopień utlenienia atomu centralnego jest wskazany przez liczbę, zapisaną cyframi rzymskimi przy nazwie atomu centralnego bez odstępów; formalny zerowy stopień utlenienia wskazuje symbol (0), a przy stopniu ujemnym dodaje się znak minus, np. -I; dla stopnia dodatniego znak plus się pomija. Alternatywnie, zamiast stopnia utlenienia można podać ładunek jonu kompleksowego pisany cyframi arabskimi po nazwie bez odstępów; np. jon $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ można nazwać jonem heksacyjanożelazianowym(II) lub heksacyjanożelazianowym(4-).

Kolejność wymieniania ligandów w nazwach indywidualów koordynacyjnych jest alfabetyczna (nie uwzględniając liczebników), niezależnie od tego, czy ligand jest anionem, kationem czy cząsteczką obojętną. Nazwa ligandów

obojętnych na ogół nie ulega zmianie wskutek koordynacji, podczas gdy ligandom anionowym zmienia się końcówkę -ek na -o, a do końcówki -an, -id (-yd) dodaje się -o, np. chloro, siarczano, imido. W przypadku niektórych ligandów obojętnych pozostawiono nazwy zwyczajowe, są to ligandy: H₂O (akwa); NH₃ (amina), CO (karbonyl) i NO (nitrozył). Dla zaznaczenia innej roli wodoru w związkach koordynacyjnych niż w kwasach ligand H⁺ nosi nazwę hydrydo. Ligand S²⁻ nazywany jest sulfido lub tio. Przykłady zalecanych lub dopuszczalnych nazw ligandów podaje Tabela A1.1.

Tabela A1.1. Przykłady nazw prostych ligandów

Wzór	Ligand wolny	Ligand skoordynowany
NH ₂ ⁻	amidek	amido
Cl ⁻	chlorek	chloro
ClO ₃ ⁻	trioksochloran(V), trioksochloran(1-)	trioksochlorano(V), chlorano(V)
O ²⁻	tlenek	oksydo, okso
H ₂ O	woda	akwa
OH ⁻	wodorotlenek	hydrokso
H ⁺	wodorek	hydrydo
NH ₃	azan, amoniak	amina
CN ⁻	cyjanek	cyjano
N ₃ ⁻	azydek	trinitrydo, azydo
S ²⁻	siarczek	sulfido, tio
CO	tlenek węgla	karbonyl
CS	siarczek węgla	tiokarbonyl
SO ₃ ²⁻	trioksosiarczan(IV), trioksosiarczan(2-)	trioksosiarczano(IV), siarczano(IV)
CH ₃ COO ⁻	etanian, octan	etaniano, octano
NO	tlenek azotu(II)	nitrozył
NO ₂ ⁻	dioksoazotan(III), dioksoazotan(1-)	azotano(III)-O, albo azotano(III)-N
PO ₄ ³⁻	tetraoksofosforan(V), tetraoksofosforan(3-)	tetraoksofosforano(V), fosforano(V)

Kompleksy, które zawierają takie same ligandy, są nazywane homoleptycznymi. Na przykład anion [Fe(CN)₆]⁴⁻ jest homoleptyczny, natomiast kompleks [Fe(CN)₅NO]²⁻ jest heteroleptyczny. Liczbę prostych ligandów w kompleksach wskazują przedrostki, wywodzące się z liczebników głównych: di-, tri-, tetra-, penta-, hekso- itd. Kiedy jednak ligand jest skomplikowany, np. jego nazwa

jest wielosylabowa lub zawiera już przedrostki liczbowe, lub z innych powodów stosowanie prostych liczebników mogłoby być dwuznaczne, to wówczas nazwę liganda umieszcza się w nawiasie, a liczba takich ligandów jest wskazana odpowiednio przez przedrostek: bis-, tris-, tetrakis-, pentakis-, haksakis- itd. (Tab. A1.2). Na przykład poprawna nazwa związku $[\text{Cr}(\text{ox})_3]\text{Cl}_3$ to chlorek tris(szczawiano)chromu(III).

Tabela A1.2. Przedrostki liczbowe stosowane w nomenklaturze chemicznej

1 mono	7 hepta (heptakis)
2 di (bis)	8 okta (oktakis)
3 tri (tris)	9 nona (nonakis)
4 tetra (tetrakis)	10 deka (dekakis)
5 penta (pentakis)	11 undeka (undekakis)
6 heksa (heksakis)	12 dodeka (dodekakis)

W przypadku liganda ambidentnego po nazwie tego liganda dodaje się symbol aktualnego atomu donorowego, pisany kursywą i połączony łącznikiem, np. tiocyjaniano-*S* lub tiocyjaniono-*N*. Podobnie wskazuje się atomy donorowe ligandów wielokleszczowych, np. cysteiniano-*N,S* lub cysteiniano-*N,O*.

Bardziej uniwersalną metodą, stosowaną zwłaszcza w przypadku kompleksów chelatowych zawierających złożone ligandy wielokleszczowe, jest konwencja κ (kappa) [1, 2]. W tej konwencji donorowe atomy liganda wskazuje się za pomocą symbolu pierwiastka pisanego kursywą, poprzedzonego symbolem κ . Na przykład dla różnie koordynowanego liganda tiocyjanianowego można stosować symbolikę: tiocyjaniano- κS albo tiocyjaniano- κN , a ligand NO_2^- nazywa się odpowiednio azotano(III)- κN albo azotano(III)- κO , gdy jest wiązany odpowiednio przez atom azotu albo tlenu. Gdy ligand chelatowy jest koordynowany przez więcej niż jeden atom donorowy tego samego pierwiastka, ich liczbę określa się przez górny prawy wskaźnik przy κ , np. dla $[\text{PtCl}_2\{\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2(\text{CH}_2\text{COO})_4\}]^{4-}$, zawierającego oprócz 2 ligandów Cl ligand chelatowy $[(\text{CH}_2\text{COO})_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COO})_2]^{4-}$ połączony z centrum Pt(II) przez 2 atomy donorowe azotu, tworzy się nazwę [dichloro{(etano-1,2-diylo-dinitrylo- $\kappa^2 N,N'$)tetraoctano}platynian](4-).

W nazwie π -ligandów, podobnie jak we wzorze, umieszcza się symbol η , z odpowiednim górnym prawym wskaźnikiem, np. η^2, η^3, η^5 . Na przykład poprawna nazwa kompleksu $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ jest bis(η^5 -cyklopentadienyl)żelazo (nazwa tradycyjna ferrocen).

Ligandy tworzące mostek pomiędzy dwoma lub więcej centrami oznacza się symbolem μ (mi), poprzedzającym nazwę liganda, a liczba łączonych centrów podana jest jako prawy, dolny wskaźnik pisany cyfrą arabską. Na przykład

jon $[\text{Co}_2(\mu\text{-OH})\text{Cl}_{10}]^{5-}$ nazywa się jonem dekachloro- μ -hydroksodikobaltanowym(III), a czterordzeniowy jon $[\text{Fe}_4(\mu_3\text{-S})_3(\text{NO})_7]^-$ – heptanitrozyl-tri(μ_3 -tio)tetrażelazianem(1-). Ligandy mostkowe wymienia się w porządku alfabetycznym wraz z innymi ligandami, ale ligand mostkowy podaje się przed jego odpowiednikiem niemoistkowym, a wielokrotne mostki wymienia się w kolejności malejącej krotności, np. μ_3 -okso-di- μ -okso-triokso.

Wiązanie metal-metal można wskazać za pomocą symboli odpowiednich atomów pisanych kursywą i połączonych długą kreską, np. kompleks $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ nosi nazwę dekarbonyldimangan(*Mn—Mn*) lub bis(pentakarbonylmangan)(*Mn—Mn*).

W niesymetrycznych kompleksach dwurdzeniowych stosuje się numerowanie atomów metali i oznaczenia atomów donorowych za pomocą symbolu κ , np. $[(\text{CO})_5\text{Re}^1\text{—Co}^2(\text{CO})_4]$ nosi systematyczną nazwę nonakarbonyl-1 $\kappa^5\text{C}$, 2 $\kappa^4\text{C}$ -kobaltren(*Co—Re*) [1, 2].

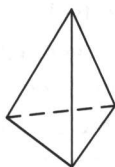
■ A1.3. Nazwy związków koordynacyjnych informujące o strukturze

Nazwa związku koordynacyjnego oprócz informacji o składzie może też zawierać więcej informacji na temat struktury kompleksu. Do opisu geometrycznego rozkładu ligandów służą deskryptory stereochemiczne, takie jak symbole wielościanów i wskaźniki konfiguracyjne [1, 2].

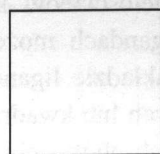
Dla każdej liczby koordynacji (LK) większej od 1 możliwe są różne geometryczne ułożenia atomów donorowych ligandów: kompleksy o LK 2 mogą mieć geometrię liniową albo kątową; kompleksy o LK 3 mogą mieć geometrię płaską trójkątną albo piramidy trygonalnej; kompleksy o LK 4 mogą być kwadratowe albo tetraedryczne (płaskie lub o kształcie piramidy trygonalnej). Rodzaj wielościanu (wielokąta w przypadku płaskich cząsteczek) można określić w nazwie kompleksu za pomocą przedrostka, będącego symbolem wielościanu, który składa się z jednej lub kilku dużych liter, pisanych kursywą (wywodzących się od angielskich nazw wielościanów) i liczebnika (napisanego cyfrą arabską), wskazującego liczbę koordynacji atomu centralnego; np. *T-4* jest symbolem dla tetraedru, *SP-4* dla kwadratu, *SPY-5* dla piramidy tetragonalnej, *TBPY-5* dla bipiramidy trygonalnej, a *OC-6* dla oktaedru. Symbole wielościanów dla najczęściej spotykanych geometrii i odpowiadające im struktury przedstawia Tabela A1.3.

Tabela A1.3. Symbole wielościanów i odpowiadające im struktury geometryczne

LK 4

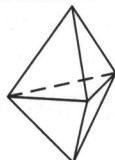


tetraedr (T-4)

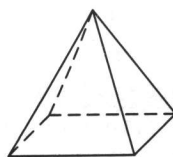


kwadrat (SP-4)

LK 5

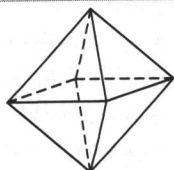


bipiramida trygonalna (TBPY-5)

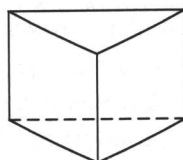


piramida tetragonalna (SPY-5)

LK 6

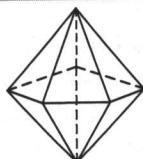
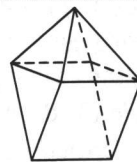


oktaedr (OC-6)

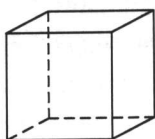


pryzmat trygonalny (TPR-6)

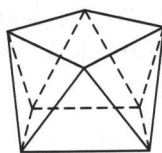
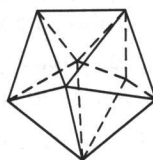
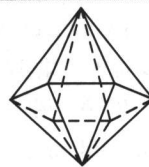
LK 7

bipiramida
pentagonalna (PBPY-7)oktaedr z piramidą
(OCF-7)pryzmat trygonalny
z piramidą (TPRS-7)

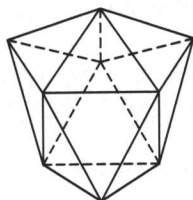
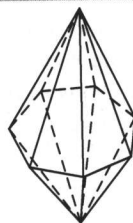
LK 8



sześcian (CU-8)

antypryzmat
kwadratowy
(SAPR-8)dodekaedr
trygonalny
(DD-8)bipiramida
heksagonalna
(HBPY-8)

LK 9

pryzmat trygonalny
z trzema piramidami (TPRS-9)bipiramida
heptagonalna (HBPY-9)

Symbole wielościanu pozwalają na odróżnienie izomerów o odmiennej geometrii wielościanów koordynacyjnych. Przy tych samych geometriach i różnych ligandach może występować izomeria geometryczna, polegająca na różnym układzie ligandów. Dla dwu ligandów leżących w kompleksach oktaedrycznych lub kwadratowych naprzeciw siebie stosuje się symbol *trans*, a dla będących obok siebie – symbol *cis*. W przypadku różnych pozycji 3 ligandów stosuje się niekiedy symbole *fac* (od angielskiego słowa *facial* oznaczającego układ na jednej ścianie) i *mer* (od angielskiego słowa *meridional* oznaczającego układ południkowy). Symbole te nie są jednak jednoznaczne i IUPAC nie zaleca ich stosowania jako ogólnych deskryptorów.

Strukturę diastereoizomeryczną dowolnego wielościanu można określić, stosując wskaźniki konfiguracyjne do określenia pozycji poszczególnych ligandów. Wskaźnik konfiguracyjny jest ciągiem cyfr identyfikujących położenie atomów donorowych na wierzchołkach wielościanu koordynacyjnego, utworzonych zgodnie z regułami starszeństwa (pierwszeństwa).

W przypadku kompleksów chiralnych stosuje się kilka metod konstruowania ich nazw, do najprostszych należy stosowanie symboli *R* dla kolejności zgodnej z ruchem wskazówek zegara określonej według zasad pierwszeństwa i *S* dla kolejności przeciwnej.

W nazwach struktur zawierających trzy lub więcej rdzeni można dodać deskryptor (pisany kursywą) charakteryzujący ich geometryczne rozmieszczenie, np. *triangulo* (3 rdzenie na narożach trójkąta), *kwadro* (4 rdzenie na narożach kwadratu), *tetraedro* (4 rdzenie na narożach tetraedru), *oktaedro* (6 rdzeni na narożach oktaedru).

Szczegółowy opis metod konstruowania nazw informujących o różnych właściwościach strukturalnych związków kompleksowych oraz zasad określania pierwszeństwa można znaleźć w rozdziale 10 książki *Nomenklatura chemii nieorganicznej. Zalecenia 1990* [1, 2].

Literatura uzupełniająca

1. Leigh G.J., *Nomenclature of Inorganic Chemistry. Recommendations 1990*. IUPAC Recommendations, red. International Union of Pure and Applied Chemistry, Blackwell Scientific Publications, Oxford 1990, s. 350.
2. Leigh G.J., *Nomenklatura chemii nieorganicznej. Zalecenia 1990*. IUPAC Recommendations, red. Z. Stasicka, Wydawnictwo Uniwersytetu Wrocławskiego, Wrocław 1998, s. 377.
3. Polskie Towarzystwo Chemiczne, *Nomenklatura związków nieorganicznych*. 1988, Ossolineum, Wrocław, s. 194.