# IR-3 Pierwiastki

## Spis treści

**IR-3.1 Nazwy i symbole atomów**
**IR-3.1.1 Systematyczna nomenklatura i symbole nowych pierwiastków**
**IR-3.2 Określanie masy, ładunku i liczby atomowej za pomocą wskaźników (dolnych i górnych )**
**IR-3.3 Izotopy**
**IR-3.3.1 Izotopy pierwiastka**
**IR-3.3.2 Izotopy wodoru**
**IR-3.4 Pierwiastki (lub substancje pierwiastkowe)**
**IR-3.4.1 Nazwa pierwiastka o nieskończonym wzorze cząsteczkowym lub strukturze**
**IR-3.4.2 Odmiany alotropowe pierwiastków**
**IR-3.4.3 Nazwy odmian alotropowych o określonym wzorze cząsteczkowym**
**IR-3.4.4 Krystaliczne odmiany alotropowe pierwiastka**
**IR-3.4.5 Odmiany bezpostaciowe ciał stałych i ogólnie znane odmiany alotropowe o nieokreślonej strukturze**
**IR-3.5 Pierwiastki w układzie okresowym**
**IR-3.6 Odnośniki literaturowe**

### IR-3.1 Nazwy i symbole atomów

Pochodzenie nazw niektórych pierwiastków, na przykład takich jak antymon, zatarło się już w mrokach dziejów. Inne pierwiastki, poznane (lub odkryte) w ciągu ostatnich trzech wieków, nazwano zgodnie z różnymi skojarzeniami związanymi z ich pochodzeniem, właściwościami fizycznymi lub chemicznymi itp.

W przeszłości, niektórym pierwiastkom nadawano dwie nazwy w związku z tym, że dwie grupy przypisywały sobie odkrycie. Aby uniknąć takich kłopotów w 1947 roku zadecydowano, że po tym jak istnienie danego pierwiastka zostanie udowodnione poza wszelką wątpliwością, odkrywcy będą mieli prawo *sugerować* nazwę tego pierwiastka do IUPAC i jedynie Komisja Nomenklatury Chemii Nieorganicznej (CNIC) może rekomendować ją Radzie IUPAC w celu wydania ostatecznej decyzji.

Zgodnie z aktualną procedurą[1], doniesienia o odkryciu nowego pierwiastka są najpierw badane przez komitet połączonych Unii IUPAC-IUPAP (Międzynarodowa Unia Czystej i Stosowanej Fizyki), który następnie ustala pierwszeństwo. Uznani odkrywcy są następnie zapraszani do *zaproponowania* nazwy pierwiastka do Działu Chemii Nieorganicznej, który formalnie rekomenduje tę nazwę Radzie IUPAC. Podkreśla się, że nazwa dla każdego nowego pierwiastka, wynikająca z powyższego procesu, raz zatwierdzona przez Radę nie powinna zawierać informacji odnośnie pierwszeństwa odkrycia. To samo stosuje się do nazw zaaprobowanych przez Radę w przeszłości, nawet sięgającej prehistorii.

Zaaprobowane przez IUPAC nazwy atomów w języku angielskim, o liczbie atomowej 1-111 są ułożone w porządku alfabetycznym w Tabeli I*. Zaleca się, aby nazwy w różnych

językach były do siebie zbliżone, lecz uznaje się te, dawno wprowadzone i dobrze zakorzenione, choć odmienne w różnych językach. W przypisie do Tabeli I cytuje się pewne nazwy, których nie używa się teraz w języku angielskim, ale stanowią podstawę symbolu atomowego albo podstawę pewnych przedrostków używanych w nomenklaturze.

We wzorze chemicznym każdy atom przedstawiany jest za pomocą jednoznacznego symbolu jak pokazano w Tabeli I. Ponadto symbole D i T mogą być używane dla izotopów wodoru o liczbie masowej odpowiednio 2 i 3 (patrz IR-3.3.2).

### IR-3.1.1 Systematyczne nazewnictwo i symbole nowych pierwiastków

Nowo odkryte pierwiastki mogą być cytowane w literaturze naukowej, lecz dopóki nie otrzymają stałej nazwy i symbolu od IUPAC, należy stosować tymczasową nazwę. Takie pierwiastki mogą być oznaczane za pomocą ich liczb atomowych, na przykład „pierwiastek 120". Ponadto, IUPAC zatwierdził systematyczne nazewnictwo i serię trój-literowych symboli (por. Tabela II)[2].

Nazwę wywodzi się wprost z liczby atomowej pierwiastka używając następujących rdzeni liczbowych:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 0 = nil | 3 = tri | 6 = hex | 9 = enn |
| 1 = un | 4 = quad | 7 = sept | |
| 2 = bi | 5 = pent | 8 = oct | |

Rdzenie łączy się w tej samej kolejności, w jakiej cyfry występują w liczbie atomowej i nazwę kończy się końcówką „ium" ( w języku angielskim). Komisja Nomenklatury Nieorganicznej PTChem wprowadzenie tej końcówki w języku polskim uznała za zbędne. Końcowe „n" w „enn" należy opuścić, jeżeli znajduje się przed „nil". W języku angielskim należy opuścić końcowe „i" w „bi" i „tri", jeśli ono występuje przed „ium."

Symbol pierwiastka jest zbudowany z początkowych liter rdzeni liczbowych występujących w nazwie.

Przykład:

1. Pierwiastek 113 = ununtri, symbol Uut.

### IR-3.2 Określanie masy, ładunku i liczby atomowej za pomocą wskaźników (dolnych i górnych)

Masę, ładunek i liczbę atomową nuklidu określa się za pomocą trzech wskaźników (dolnych i górnych) rozmieszczonych wokół symbolu. Zajmują one następujące położenia:

| | |
|---|---|
| lewy górny wskaźnik | liczba masowa |
| lewy dolny wskaźnik | liczba atomowa |
| prawy górny wskaźnik | ładunek jonu |

Ładunek umieszczony na atomie o symbolu A zapisuje się jako $A^{n+}$ lub $A^{n-}$ a nie jako $A^{+n}$ lub $A^{-n}$.

Prawa dolna pozycja symbolu atomowego jest zarezerwowana dla indeksu wskazującego liczbę tych atomów we wzorze. Na przykład, $S_8$ jest wzorem cząsteczki zawierającej osiem atomów siarki (por.IR-3.4). Formalizm przedstawiania stopni utlenienia lub ładunków przedstawiono w IR-4.6.1.

Przykład:

1. $_{16}{}^{32}S^{2+}$ przedstawia podwójnie zjonizowany atom siarki o liczbie atomowej 16 i liczbie masowej 32.

Reakcję jądrową pomiędzy $^{26}{}_{12}Mg$ i jądrem helu $^{4}{}_{2}He$ prowadzącą do otrzymania $^{29}{}_{13}Al$ i jądra $^{1}{}_{1}H$ zapisuje się następująco:

$^{26}Mg\ (\alpha,p)^{29}Al$

Sposób używania symboli atomowych w celu wykazania ich modyfikacji izotopowej we wzorach chemicznych oraz w nazewnictwie izotopowo modyfikowanych związków chemicznych przedstawiono odpowiednio w IR-4.5 oraz w Rozdziale II-2 odnośnika [4].

## IR-3.3 Izotopy

### IR-3.3.1 Izotopy pierwiastka

Wszystkie izotopy danego pierwiastka mają tę samą nazwę (zob. także IR-3.3.2) a rozróżnia się je poprzez liczbę masową (por IR 3.2). Na przykład atom o liczbie atomowej 8 i liczbie masowej 18 nosi nazwę tlen-18 i ma symbol $^{18}O$.

### IR-3.3.2 Izotopy wodoru

Wodór jest wyjątkiem reguły przedstawionej w IR-3.3.1, ponieważ trzy jego izotopy $^{1}H$, $^{2}H$, i $^{3}H$ mogą mieć alternatywne nazwy: prot, deuter, tryt. Dwa ostatnie można przedstawić symbolami D i T. Zaleca się jednak stosowanie zapisu $^{2}H$ i $^{3}H$, ponieważ D i T zaburzają porządek alfabetyczny we wzorach (zob. IR-4.5). Układ zbudowany z mionu i elektronu zachowuje się jak lekki izotop wodoru, ma nazwę mionium i symbol Mu.[5]

Dla kationów $^{1}H^{+}$, $^{2}H^{+}$, $^{3}H^{+}$ i $Mu^{+}$ stosuje się odpowiednio nazwy: proton, deuteron, tryton i mion(?). Ponieważ nazwy „proton” używa się często w sposób niejednoznaczny, zarówno dla izotopowo czystych jonów $^{1}H^{+}$, jak też dla mieszaniny nie rozdzielonej na izotopy, występującej naturalnie, zaleca się określenie takiej mieszaniny nazwą „hydron” wywodzącą się od nazwy wodoru (*hydrogen).*

## IR-3.4 Pierwiastki (lub substancje pierwiastkowe)

### IR-3.4.1 Nazwa pierwiastka o nieokreślonym wzorze cząsteczkowym lub strukturze

Substancja składająca się z atomów danego pierwiastka o nieokreślonym wzorze lub mieszanina odmian alotropowych (patrz IR-3.4.2 do IR-3.4.5) nosi taka samą nazwę jak atom.

### IR-3.4.2 Odmiany alotropowe pierwiastków

Odmiany alotropowe pierwiastka noszą nazwę atomu, z którego się wywodzą, połączoną z deskryptorem wskazującym odmianę. Powszechnie stosowanymi deskryptorami są litery greckie (α, β, γ itd.), barwy lub niekiedy nazwy minerałów (np. grafit i diament dla dobrze znanych odmian węgla). Nazwy takie należy uważać za przejściowe, stosowane tylko do

czasu poznania struktury, a wówczas zaleca się używania racjonalnego systemu, opartego na wzorze cząsteczkowym (patrz IR-3.4.3) lub strukturze krystalicznej (patrz. IR-3.4.4). Nazw zwyczajowych używa się również w przypadku amorficznych odmian pierwiastka a także dla substancji, które na ogół występują w postaci mieszanin o bardzo zbliżonej strukturze (jak np. grafit) lub wykazują słabo określoną, nieuporządkowaną strukturę (jak np. czerwony fosfor) (patrz IR-3.4.5)

### IR-3.4.3 Nazwy odmian alotropowych o określonym wzorze cząsteczkowym

Nazwy systematyczne wywodzą się od liczby atomów w cząsteczce, wskazanej przez zwielokrotniający przedrostek z Tabeli IV. Przedrostek „mono" jest używany tylko wówczas, gdy pierwiastek normalnie nie występuje w jedno-atomowym stanie. Przedrostek „poli" można stosować wtedy, gdy liczba atomów jest duża i nieznana, jak np. w długich łańcuchach lub dużych pierścieniach. Jeżeli zachodzi konieczność określenia struktury, można stosować odpowiednie przedrostki z Tabeli V. Jeżeli pragnie się zaznaczyć odpowiednią formę polimorficzną pierwiastka o określonej strukturze (takiej jak odmiany α, β lub γ siarki $S_8$), należy zastosować metodę podaną w IR-3.4.4. (patrz Przykłady 13-15 w IR-3.4.4).

Przykłady:

| | *Wzór* | *Nazwa systematyczna* | *Akceptowana nazwa alternatywna* |
|---|---|---|---|
| 1 | Ar | argon | |
| 2 | H | monowodór | |
| 3 | N | monoazot | |
| 4 | $N_2$ | diazot | |
| 5 | $N_3^{\bullet}$ | triazot(●) | |
| 6 | $O_2$ | ditlen | tlen |
| 7 | $O_3$ | tritlen | ozon |
| 8 | $P_4$ | tetrafosfor | biały fosfor |
| 9 | $S_6$ | heksasiarka | siarka ε |
| 10 | $S_8$ | *cyklo*-oktasiarka | siarka α, siarka β, siarka γ |
| 11 | Sn | polisiarka | siarka μ (siarka plastyczna) |
| 12 | $C_{60}$ | heksakontawęgiel | [60]fuleren |

W przykładzie 12 nazwa: [60]fuleren uważana jest za dozwoloną, niesystematyczną nazwę specyficznej struktury $C_{60}$. Więcej w Sekcji P-27 odnośnika [6].

### IR-3.4.4 Krystaliczne odmiany alotropowe pierwiastka.

Krystaliczne odmiany alotropowe pierwiastka są odmianami polimorficznymi pierwiastków. Każdą z tych odmian można nazwać, dodając w nawiasie, po nazwie atomu symbol Pearsona (patrz IR-11.5.2)[7]. Ten symbol definiuje strukturę odmiany alotropowej według jej sieci Bravais'go (układ krystalograficzny, typ komórki elementarnej, patrz Tabela IR-3.1) oraz liczbę atomów w komórce elementarnej. I tak, „żelazo(c*F4)* jest odmianą alotropową żelaza (żelazo γ) o sieci regularnej (*c*), ściennie centrowanej (*F*), zawierającej 4 atomy żelaza w komórce elementarnej.

**Tabela IR-3.1** *Symbole Pearsona zastosowane dla czternastu sieci Bravais'a*

| *Układ* | *Symbol sieciowy*[a] | *Symbol Pearsona* |
|---|---|---|
| Trójskośny | *P* | *aP* |
| Jednoskośny | *P* | *mP* |
| | *S*[b] | *mS* |
| Ortorombowy | *P* | *oP* |
| | *S* | *oS* |
| | *F* | *oF* |
| | *I* | *oI* |
| Tetragonalny | *P* | *tP* |
| | *I* | *tI* |
| Heksagonalny (i trygonalny P) | *P* | *hP* |
| Romboedryczny | *R* | *hR* |
| Regularny | *P* | *cP* |
| | *F* | *cF* |
| | *I* | *cI* |

[a] *P ,S, F, I i R* oznaczają odpowiednio, sieć: prymitywną, centrowaną na podstawach, ściennie (płasko) centrowaną, przestrzennie centrowaną. i romboedryczną. Litera S jest obecnie stosowana w miejsce dawnej litery C.
[b] alternatywny wybór komórki elementarnej z wyróżnioną osią *y*.

Przykłady:

| | *Symbol* | *Nazwa systematyczna* | *Akceptowana nazwa alternatywa* |
|---|---|---|---|
| 1 | $P_n$ | fosfor(oS8) | czarny fosfor |
| 2 | $C_n$ | węgiel(cF8) | diament |
| 3 | $C_n$ | węgiel(hP4) | grafit (forma potoczna) |
| 4 | $C_n$ | węgiel(hR6) | grafit (forma mniej potoczna) |
| 5 | $Fe_n$ | żelazo(cI2) | żelazo α |
| 6 | $Fe_n$ | żelazo(cF4) | żelazo γ |
| 7 | $Sn_n$ | cyna(cF8) | cyna α lub szara |
| 8 | $Sn_n$ | cyna(tI4) | cyna β lub biała |
| 9 | $Mn_n$ | mangan(cI58) | mangan α |
| 10 | $Mn_n$ | mangan(cP20) | mangan β |
| 11 | $Mn_n$ | mangan (cF4) | mangan γ |
| 12 | $Mn_n$ | mangan(cI2) | mangan δ |
| 13 | S8 | siarka(oF128) | siarka α |
| 14 | S8 | siarka(mP48) | siarka β |
| 15 | S8 | siarka(mP32) | siarka γ |

Niekiedy symbole Pearsona nie odróżniają odmian krystalograficznych pierwiastka. W takich przypadkach dodaje się w nawiasach odpowiednią grupę przestrzenną. Jeśli i to nie pomaga, należy wymienić charakterystyczne różnice parametrów sieciowych. Można też zastosować alternatywny zapis wzoru związku (patrz IR-4.2.5 i Rozdział IR-11).

IR-3.4.5 **Odmiany bezpostaciowe ciał stałych i ogólnie znane odmiany alotropowe o nieokreślonej strukturze.**

Rozróżnia się je stosując zwyczajowe deskryptory, takie jak litery greckie, nazwy określające właściwości fizyczne lub nazwy minerałów.

Przykłady:

1. $C_n$ wegiel szklisty
2. $C_n$ węgiel grafitowy (węgiel w formie grafitu bez względu na defekty strukturalne)
3. $P_n$ fosfor czerwony [struktura zaburzona, zawierająca częściowo fosfor *(oS8)* i częściowo tetrafosfor]
4. $As_n$ arsen bezpostaciowy.

## IR-3.5 Pierwiastki w układzie okresowym

Grupy pierwiastków w układzie okresowym (patrz wewnętrzna strona okładki) są ponumerowane od 1 do 18. Pierwiastki (za wyjątkiem wodoru) grup 1,2 oraz 13-18 należą do grup głównych i za wyjątkiem grupy 18, pierwsze dwa pierwiastki każdej grupy głównej są określane jako pierwiastki typowe. Można również stosować litery s, p, d i f do odróżnienia poszczególnych bloków pierwiastków. Na przykład pierwiastki grup 3 – 12 są pierwiastkami bloku d. Są one potocznie nazywane pierwiastkami przejściowymi, chociaż pierwiastki grupy 12. nie zawsze są do tej grupy zaliczane. Pierwiastki bloku f określane są czasami jako pierwiastki wewnętrznoprzejściowe. W razie potrzeby, można nazywać różne grupy używając nazwy pierwszego pierwiastka w danej grupie, na przykład pierwiastki grupy boru (Ba, Al, Ga, In, Tl) nazywa się borowcami, pierwiastki grupy tytanu (Ti, Zr, Hf, Rf) – tytanowcami itd.

Komisja IUPAC przyjęła następujące zbiorcze nazwy dla grup pierwiastków:
metale alkaliczne (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr), metale ziem alkalicznych (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra), pniktogeny (azotowce)[8] (N, P, As, Sb, Bi), chalkogeny (tlenowce) (O, S, Se, Te, Po), halogeny (fluorowce) (F, Cl, Br, I, At), gazy szlachetne (He, Ne, Ar, Kr, XE, Rn), lantanowce (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), metale ziem rzadkich Sc, Y i lantanowce) i aktynowce (Ac, Th, Pa, U Np., Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr).
Ogólne określenia pniktydek, chalkogenidek i chalogenidek (lub halidek) są powszechnie używane w nazewnictwie związków pniktogenów, chalkogenów i halogenów.
W języku angielskim lantanowce określa się alternatywnie „lantanoids" lub „lanthanides". Pierwsza z tych nazw oznacza „podobny do lantanu" i nie powinna obejmować samego lantanu, jednak powszechnie lantan włącza się do lantanowców. To samo dotyczy aktynowców. Pomimo to nazwy „lantanoids"i „actinoids" są bardziej preferowane, niż „lanthanides" i „actinides" gdyż w jęz. ang. końcówka "ide" wskazuje zazwyczaj jon ujemny.

## IR-3.6 Literatura


1. Naming of New Elements, W.H. Koppenol, *Pure Appl. Chem.,* **74**, 787-791 (2002).
2. Recommendations for the Naming of Elements of Atomic Numbers Greater than 100, J.Chatt, *Pure Appl. Chem.,* **51**, 381-384 (1979).

3. *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry,* Second Edn., eds. I. Mills, T. Cvitas, K. Homann, N. Kally and K. Kuchitsu, Blackwell Scientific Publications,Oxford, 1993. (Zielona książka. Trzecia edycja w przygotowaniu.)
4. *Nomenklature of Inorganical Chemistry II, IUPAC Recommendations 2000,* eds. J.A. McCleverty and N.G. Connelly, Royal Society of Chemistry, 2001. (Red Book II.)
5. Names for Muonium and Hydrogen Atoms and Their Ions, W.H. Koppenol, *Pure Appl. Chem.,* **73**, 377-379 (2001).
6. *Nomenklature of Organical Chemist IUPAC Recommendations,* W.H. Powell and H. Havre, Royal Society of Chemistry, w przygotowaniu.
7. W.B. Pearson, *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys.* Vol. 2, Pergamon Press. Oxford, 1967, pp1,2. Stabelaryzowane parametry sieciowe i dane dla pierwiastków metalicznych i półmetalicznych, patrz pp.79-91. Patrz także, P. Villars i L.D. Calvert, *Pearson Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases,* Vols. 1-3, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, USA,1985.
8. W języku angielskim używa się też alternatywnej nazwy „pnicogen".

# IR-4 Wzory

## Spis treści

**IR-4.1 Wprowadzenie**
**IR-4.2 Definicje rodzajów wzoru**
**IR-4.2.1 Wzory empiryczne**
**IR-4.2.2 Wzory cząsteczkowe**
**IR-4.2.3 Wzory strukturalne i stosowanie nawiasów we wzorach**
**IR-4.2.4 Wzory związków (formalnie) addycyjnych**
**IR-4.2.5 Informacje o strukturze ciała stałego**
**IR-4.3 Określanie ładunku jonu.**
**IR-4.4 Kolejność występowania symboli we wzorze**
**IR-4.4.1 Wprowadzenie**
**IR-4.4.2 Zasady kolejności**
**IR-4.4.2.1 Elektroujemność**
**IR-4.4.2.2 Kolejność alfabetyczna**
**IR-4.4.3 Wzory specyficznych klas związków**
**IR-4.4.3.1 Związki binarne**
**IR-4.4.3.2 Formalizm postępowania jak dla związków koordynacyjnych**
**IR-4.4.3.3 Związki łańcuchowe**
**IR-4.4.3.4 Uogólnione wzory soli**
**IR- 4.4.3.5 Związki (formalnie) addycyjne**
**IR-4.4.4 Skróty stosowane dla ligandów**
**IR-4.5 Związki modyfikowane izotopowo**
**IR-4.5.1 Ogólne zasady**
**IR-4.5.2 Związki podstawione izotopowo**
**IR-4.5.3 Związki znaczone izotopowo**
**IR-4.5.3.1 Rodzaje znakowania**
**IR-4.5.3.2 Związki znaczone specyficznie**
**IR-4.5.3.3 Związki znaczone selektywnie**
**IR-4.6 Możliwe modyfikatory wzorów**
**IR-4.6.1 Stopień utlenienia**
**IR-4.6.2 Wzory rodników**
**IR-4.6.3 Wzory związków aktywnych optycznie**
**IR-4.6.4 Wskazanie stanów wzbudzonych**
**IR-4.6.5 Modyfikatory strukturalne**
**IR-4.7 Odnośniki literaturowe**

## IR-4.1 Wprowadzenie

Wzory (empiryczne, cząsteczkowe i strukturalne, jak opisano poniżej) pozwalają na proste i przejrzyste odnoszenie się do danych związków. Są one szczególnie ważne w równaniach chemicznych oraz przy opisie procesów chemicznych. W celu uniknięcia dwuznaczności oraz np. dla celów dokumentacyjnych, zaleca się standaryzację.

## IR-4.2 Definicje rodzajów wzoru

### IR-4.2.1 **Wzory empiryczne**

Wzory empiryczne związku tworzy się przez zestawienie symboli atomowych z odpowiednimi wskaźnikami (liczby całkowite) pisanymi u dołu symbolu, tak aby otrzymać najprostszy wzór wyrażający skład. Kolejność wymieniania symboli przedstawiono w IR-4.4. *Przy braku innych kryteriów uporządkowania* (na przykład przy braku wystarczających danych strukturalnych), we wzorze empirycznym należy stosować kolejność alfabetyczną symboli, z wyjątkiem związków zawierających węgiel, w których C umieszcza się jako pierwszy a H jako drugi symbol[1].

Przykłady:

1. $BrClH_3N_2NaO_2Pt$
2. $C_{10}H_{10}ClFe$

### IR-4.2.2 **Wzory cząsteczkowe**

Dla związków złożonych z odrębnych cząsteczek *wzór cząsteczkowy,* w przeciwieństwie do wzoru empirycznego, może służyć do przedstawienia rzeczywistego składu cząsteczki. Kolejność wymieniania symboli podano w IR-4.4.

Wybór wzoru zależy od chemicznego składu. W niektórych przypadkach wzór empiryczny może odpowiadać składowi cząsteczki a jedyną różnicą pomiędzy tymi dwoma rodzajami wzorów jest kolejność symboli atomów. Jeśli określenie składu nie jest konieczne lub możliwe, np. w przypadku polimerów, używa się dolnego wskaźnika, takiego jak *n*.

Przykłady:

| | *Wzór cząsteczkowy* | *Wzór empiryczny* |
|---|---|---|
| 1. | $S_8$ | S |
| 2. | $S_n$ | S |
| 3. | $SF_6$ | $F_6S$ |
| 4, | $S_2Cl_2$ | ClS |
| 5. | $H_4P_2O_6$ | $H_2O_3P$ |
| 6. | $Hg_2Cl_2$ | ClHg |
| 7. | $N_2O_4$ | $NO_2$ |

### IR-4.2.3 **Wzory strukturalne i stosowanie nawiasów we wzorach**

Wzór strukturalny dostarcza częściowej lub kompletnej informacji o sposobie wiązania atomów w cząsteczce oraz ich ułożeniu w przestrzeni. W prostych przypadkach, wzór

liniowy, który jest sekwencją symboli atomowych, dostarcza informacji strukturalnych pod warunkiem, że czytelnik wie, iż wzór przedstawia porządek atomów w strukturze liniowej.

Przykłady:

1. HOCN (wzór empiryczny CHNO)
2. HNCO (wzór empiryczny także CHNO)
3. HOOH (wzór empiryczny HO).

Jeśli związek ma choćby nieznacznie bardziej złożoną strukturę, użycie nawiasów we wzorze liniowym staje się konieczne w celu oddzielenia podgrup atomów. Aby uniknąć dwuznaczności, należy używać różnego rodzaju nawiasów dla powtarzających się jednostek i odgałęzień.

Reguły stosowania nawiasów we wzorach cząsteczkowych są następujące:

(i) Powtarzające się grupy atomów w związkach łańcuchowych umieszczane są w nawiasach kwadratowych.

(ii) Rozgałęzienia głównego łańcucha i grupy (ligandy) związane z atomem centralnym są umieszczane w nawiasach okrągłych (z wyjątkiem pojedynczych atomów, jeśli nie ma żadnych wątpliwości, co do ich wiązań w strukturze, np. wodór w wodorkach o strukturze łańcuchowej).

(iii) Wzór lub część wzoru, który reprezentuje cząsteczkę, może być umieszczony w nawiasach. Jeśli cały wzór jest objęty nawiasem, musi to być nawias kwadratowy, z wyjątkiem przypadku, kiedy stosuje się zasadę (v)

(iv) Część wzoru, która jest powtarzana zgodnie z dolnym wskaźnikiem, może być także umieszczona w nawiasach okrągłych lub klamrowych, z wyjątkiem przypadku powtarzających się grup atomów w związkach łańcuchowych (patrz reguła (i)).

(v) W przypadku polimerów, jeśli mają być zaznaczone wiązania pomiędzy powtarzającymi się jednostkami, to powtarzającą się jednostkę umieszcza się w nawiasach okrągłych, z nałożonymi kreskami, które reprezentują wiązania. (Jeśli typograficznie jest to niewygodne, kreski można umieścić -przed i po- nawiasach).

(vi) W nawiasach kwadratowych, poszczególne nawiasy są umieszczane w następujący sposób:
( ), {( )}, ({( )}), {({( )})}, itd.

(vii) Atomy lub grupy atomów, które są przedstawiane razem z przedrostkiem (na przykład modyfikator strukturalny μ), są umieszczane w nawiasach w kolejności jak w punkcie (vi).

Używanie nawiasów w celu określenia odmian izotopowych opisano w (IR-4.5)

W porównaniu z wzorami liniowymi, przedstawione wzory (przykłady 12 i 13 podane niżej) dają pełniejszą informację o strukturze.
(Reguły potrzebne dla uporządkowania symboli w przykładach podanych niżej, są dane w IR-4.4.3)

Przykłady:

4. $SiH_3[SiH_2]_8SiH_3$ [reguła (i)]

5. $SiH_3\,[SiH_2]_5SiH(SiH_3)\,SiH_2\,SiH_3$ [reguła (i) i (ii)]

6. $Ca_3(PO_4)_2$ [reguła (iv)]

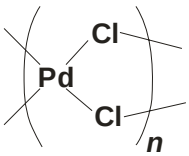
7. $[Co(NH_3)_6]_2(SO_4)_3$ [reguła (iii), (iv), (vi)]

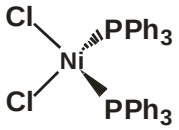
8. $[\{Rh(\mu\text{-}Cl)(CO)_2\}_2]$ [reguła (iii), (iv), (vii)]

9. $K[Os(N)_3]$ [reguła (ii) i (iii)]

10. $-(S)_n-$ [reguła (v)]

11. $(HBO_2)_n$, lub $-(B(OH)O)_n-$ [reguła (ii) i (v)]

12. 


13. 


14. NaCl
15. [NaCl]

Pierwszy wzór w Przykładzie 11 można rozważać jako wzór cząsteczkowy (IR-4.2.2) bez nawiązania do struktury rozważanego polimeru.

W Przykładzie 14 i 15 wzór [NaCl] może być użyty dla odróżnienia cząsteczki składającej się z jednego atomu sodu i jednego atomu chloru od ciała stałego o składzie NaCl.

### IR-4.2.4 Wzory związków (formalnie) addycyjnych

We wzorach związków addycyjnych i związków, które formalnie mogą być rozważane jako takie, łącznie z klatratami i solami wielokrotnymi, używa się specjalnego formatu. Proporcje składników podane są za pomocą liczb arabskich poprzedzających wzór składników a wzory składników rozdzielone są za pomocą kropki umieszczonej centralnie. Reguły uporządkowania wzorów składników opisano w IR-4.4.3.5.

Przykłady:

1. $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$
2. $8H_2S \cdot 46H_2O$
3. $BMe_3 \cdot NH_3$

### IR-4.2.5 Informacje o strukturze ciała stałego

Informacje o strukturze można podawać przez wskazanie typu struktury. Odmiany polimorficzne można przedstawiać, na przykład, dodając w nawiasie skrótowe oznaczenia odpowiedniego układu krystalograficznego (patrz IR-11.5.2 i IR-11.7.2, oraz Tabela IR-3.1).

Struktury można również przedstawiać przez dodanie w nawiasie typu związku pisanego kursywą, ale ten sposób postępowania nie zawsze jest jednoznaczny. Istnieje, co najmniej dziesięć odmian ZnS*(h)*. Tam gdzie występuje kilka odmian polimorficznych, krystalizujących w tym samym układzie krystalograficznym, można je rozróżniać za pomocą symboli Pearsona (patrz. IR-3.4.4 i IR-11.5.2). Do wskazania odmiany polimorficznej stosuje się litery greckie, lecz praktyka ta bywa myląca, dlatego nie jest zalecana.

Przykłady:

1. $TiO_2$*(t)* *(typ anatazu)*
2. $TiO_2$*(t)* *(typ rutylu)*
3. AuCd*(c)*, lub AuCd *(typ CsCl)*

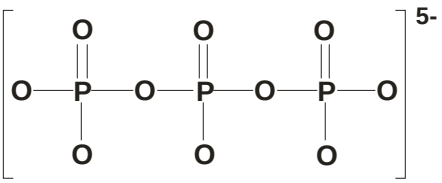
O wzorach roztworów stałych i faz niestechiometrycznych patrz Rozdział IR-11.

### IR-4.3 Określanie ładunku jonu

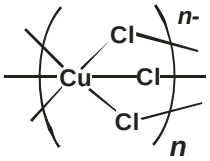
Ładunek jonu określa się za pomocą prawego, górnego wskaźnika, pisząc $A^{n+}$ lub $A^{n-}$ ( a nie $A^{+n}$ lub $A^{-n}$). Jeżeli wzór umieszczony jest w nawiasach, prawy, górny wskaźnik jest umieszczony na zewnątrz nawiasów. Dla jonów polimerycznych, ładunek pojedynczej, powtarzającej się jednostki powinien być umieszczony wewnątrz nawiasu, który obejmuje strukturę polimeryczną, albo całkowity ładunek polimeru powinien znajdować się na zewnątrz nawiasu obejmującego ten polimer. . (Reguły kolejności wymieniania symboli, w niektórych podanych niżej wzorach, można znaleźć w IR-4.4.3).

Przykłady:

1. $Cu^{+}$
2. $Cu^{2+}$
3. $NO^{+}$
4. $[Al.(OH_2)_6]^{3+}$
5. $H_2NO_3^{+}$
6. $[PCl_4]^{+}$
7. $As^{3-}$
8. $HF_2^{-}$
9. $CN^{-}$
10. $S_2O_7^{2-}$
11. $[Fe(CN)_6]^{4-}$
12. $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$
13. $[P_3O_{10}]^{5-}$ lub $[O_3POP(O)_2OPO_3]^{5-}$ lub




14.$([CuCl_3]^{-})_n$ lub .$([CuCl_3])^{n-}{}_n$ lub




### IR-4.4 Kolejność występowania symboli we wzorach

#### IR-4.4.1 Wstęp

Symbole atomów we wzorze mogą być uszeregowane na różne sposoby. Podrozdział IR-4.4.3 opisuje konwencje zwykle stosowane dla znanych klas związków. Podrozdział IR-4.4.2 podaje znaczenie dwóch pojęć:„elektroujemność" i „kolejność alfabetyczna".

#### IR-4.4.2 Zasady kolejności

##### IR-4.4.2.1 Elektroujemność

Jeżeli elektroujemność jest podstawą kolejności, symbole atomowe są wymieniane zgodnie ze *względną* elektroujemnością, począwszy od pierwiastka o najmniejszej elektroujemności. W tym celu, jako przewodnika, używa się Tabeli IV*. Zgodnie z konwencją, im dalsza pozycja atomu w Tabeli IV, (zgodnie ze strzałkami), tym atom jest bardziej elektrododatni.

##### IR-4.4.2.2 Kolejność alfabetyczno-liczbowa

Symbole atomów we wzorze liniowym ustawia się w kolejności alfabetycznej. Symbole jednoliterowe mają zawsze pierwszeństwo przed symbolami dwuliterowymi z tą samą literą początkową, np. *B* przed *Be.* Dwuliterowe symbole układa się też w kolejności alfabetycznej, t.j. *Ba* przed *Be.*

Wzory liniowe różnych cząsteczek mogą być podawane w kolejności alfabetyczno-liczbowej, n.p. B<BH<BO<$B_2O_3$. Grupę $NH_4$ traktuje się często jak pojedynczy symbol i dlatego jest umieszczana np. po Na.

Poniżej podano, jako przykład, kolejność wymieniania jednostek zawierających azot lub sód:

$N^{3-}$, $NH_2^-$, $NH_3$, $NO_2^-$, $NO_2^{2-}$, $NO_3^-$, $N_2O_2$, $N_3^-$, Na, NaCl, $NH_4Cl$

Taką kolejność dla całego wzoru można stosować w spisach i rejestrach, lecz także do uporządkowania części danego wzoru, zgodnie z zasadą kolejności przedstawionej w Podrozdziale IR-4.4.2.1, jak opisano poniżej dla specyficznych klas związków i jonów.

*)Tabele numerowane cyframi łacińskimi są umieszczone razem na końcu tej książki.

#### IR-4.4.3 Wzory specyficznych klas związków

##### IR-4.4.3.1 Związki binarne

Zgodnie z ustaloną praktyką, dla związków binarnych[2] najczęściej stosuje się kryterium elektroujemności (por IR-4.4.2.1).

Przykłady:

1. $NH_3$
2. $H_2S$
3. $OF_2$
4. $O_2Cl$
5. $OCl^-$
6. $PH_4^+$
7. $P_2O_7^{4-}$
8. $[SiAs_4]^{8-}$
9. RbBr
10. $[Re_2Cl_9]^-$
11. $HO^-$ lub $OH^-$
12. $Rb_{15}Hg_{16}$
13. $Cu_5Zn_8$ i $Cu_5Cd_8$

Należy zauważyć, że zgodnie z powyższą konwencją, wzór jonu wodorotlenowego powinien być zapisywany jako $HO^-$.

Kolejność wg. elektroujemności może być, jako zasada, stosowana do związków zawierających trzy, cztery i więcej pierwiastków. Jednak dla związków zawierających więcej jak dwa pierwiastki, częściej stosowane są inne kryteria porządkowania symboli atomów (por IR-4.4.3.2 do IR-4.4.3.4) we wzorze.

### IR-4.4.3.2 Formalizm postępowania jak dla związków koordynacyjnych

Nazewnictwo związków koordynacyjnych opisano szczegółowo w Rozdziale IR-9. Tutaj podano krótkie podsumowanie konstrukcji *wzorów* związków koordynacyjnych. Dla celu konstrukcji wzoru wygodnie jest traktować związki wieloatomowe jako związki koordynacyjne.

We wzorze jednostki koordynacyjnej symbol atomu (atomów) centralnego umieszcza się jako pierwszy, po nim wymienia się symbole lub wzory ligandów, o ile dodatkowe informacje o strukturze nie wpłyną na zmianę tej kolejności (por. np. IR-4.4.3.3).

O kolejności wymieniania atomów centralnych decyduje elektroujemność, jak opisano w IR-4.4.2.1. W pisowni, ligandy wymienia się alfabetycznie (IR-4.4.3.3) zgodnie z pierwszym symbolem ich wzorów lub ich skrótów (por.IR-4.4.4). W miarę możliwości, wzór liganda powinien być pisany w taki sposób, aby symbol atomu donora był najbliżej atomu centralnego, z którym jest związany.

Do zamknięcia całej jednostki koordynacyjnej, bez względu na to, czy posiada ładunek, czy też nie, stosuje się nawiasy kwadratowe. Ustaloną praktyką jest używanie zawsze nawiasów kwadratowych dla jednostek koordynacyjnych z atomem centralnym będącym metalem przejściowym.

Przykłady:

1. $PBrCl_2$
2. $SbCl_2F$ lub $[SbCl_2F]$
3. $[Mo_6O_{18}]^{2-}$
4. $[CuSb_2]^{5-}$
5. $[UO_2]^{2+}$
6. $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$

7. $[BH]^{4-}$
8. $[ClO_4]^-$ lub $ClO_4^-$
9. $[PtCl_2\{P(OEt)_3\}_2]$
10. $[Al(OH)(OH_2)_5]^{2+}$
11. $[PtBrCl(NH_3)(NO_2)]^-$
12. $[PtCl_2(NH_3)(py)]$
13. $[Co(en)F_2(NH_3)_2]^+$ , lecz $[CoF_2(NH_2CH_2CH_2NH_2)(NH_3)_2]^+$
14. $[Co(NH_3)_5(N_3)]^{2-}$

W niektórych przypadkach część wzoru zawierająca różne atomy i pojawiająca się w seriach związków, uważana jest za cząstkę, która odgrywa rolę atomu centralnego i jest wymieniana jako taki, nawet, jeśli to narusza kolejność alfabetyczną ligandów. Na przykład PO i $UO_2$ uznane są za pojedyncze cząstki w Przykładach 15 i 16.

Przykłady:

15. $POBr_3$ (alfabetycznie, $PBr_3O$)
16. $[UO_2Cl_2]$ (alfabetycznie, $[UCl_2O_2]$

Dla pochodnych wodorków macierzystych (por. Rozdział IR-6) kolejność alfabetyczna ligandów jest tradycyjnie naruszana w ten sposób, że pozostające atomy wodoru wymieniane są jako pierwsze wśród ligandów we wzorze.

Przykłady:

17. $GeH_2F_2$
18. $SiH_2BrCl$
19. $B_2H_5Cl$

Dla węgloboranów istniała niepewność, co do kolejności B i C[3]. Kolejność ‘B przed C’ zalecana tutaj, jest zgodna zarówno z elektroujemnością jak i kolejnością alfabetyczną (jest to wyjątek w stosunku do kolejności Hilla[1] w IR-4.2.1).Ponadto, atomy węgla, które zastępują szkieletowe atomy boru, wymieniane są zaraz po borze, niezależnie od obecności innych atomów (por. także IR-6.2.4.4).

Przykłady:

20. $B_3C_2H_5$ (zalecane)
21. $B_3C_2H_4Br$ (zalecane)

Istnieje tradycyjny zapis wzorów nieorganicznych kwasów tlenowych, w których jako pierwsze wymieniane są „kwasowe” lub „wymienialne” atomy wodoru (atomy wodoru związane z tlenem), następnie atomy centralne, dalej „niewymienialne” atomy wodoru (atomy wodoru związane bezpośrednio z atomem centralnym) i na końcu tlen. Ten sposób jest alternatywą do zapisywania wzorów nieorganicznych kwasów tlenowych jako wzorów związków koordynacyjnych (por IR-8.3).

Przykłady:

23. $HNO_3$ (tradycyjnie) lub $[NO_2(OH)]$ (koordynacyjnie)
24. $H_2PHO_3$ (tradycyjnie) lub $[PHO(OH)_2]$ (koordynacyjnie)

25. $H_2PO_4^-$ (tradycyjnie) lub $[PO_2(OH)_2]^-$ (koordynacyjnie)
26. $H_5P_3O_{10}$ (tradycyjnie) lub $[(HO)_2P(O)OP(O)(OH)OP(O)(OH)_2]$ (koordynacyjnie)
27. $(HBO_2)_n$ (tradycyjnie) lub $-(B(OH)O)_n-$ (koordynacyjnie)

### IR-4.4.3.3 Związki łańcuchowe

W przypadku związków łańcuchowych zawierających trzy lub więcej różnych pierwiastków, kolejność symboli atomowych we wzorze powinna być raczej zgodna z kolejnością, według której atomy wiążą się w danej cząsteczce lub jonie niż z porządkiem alfabetycznym lub kolejnością wynikającą z elektroujemności. Jeśli jednak chciałoby się przedstawić związek formalnie jako związek koordynacyjny, (t.j. w powiązaniu z dyskusją o addytywnym sposobie nazywania związku), można używać wzoru podanego poniżej w *Przykładzie 1*.

Przykłady:

1. $NCS^-$ lub $SCN^-$ (*nie* $CNS^-$) = $[C(N)S]^-$, nitrido sulfido węglan(-1)
2. BrSCN (*nie* BrCNS)
3. HOCN (kwas cyjanowy)
4. HNCO (kwas izocyjanowy)

### IR-4.4.3.4 Uogólnione wzory soli

Jeżeli wzór związku zawierającego trzy lub więcej pierwiastków nie jest zapisany jak podano w dwóch poprzednich sekcjach, związek może być traktowany jak sól uogólniona. Tego terminu używa się dla każdego związku, w którym możliwe jest zidentyfikowanie przynajmniej jednego składnika, może być sklasyfikowany jako elektrododatni lub bardziej elektrododatni niż inne składniki, oraz przynajmniej jednego składnika, który może być sklasyfikowany jako elektroujemny lub bardziej elektroujemny niż reszta składników. Reguły kolejności są więc następujące:

(i) wszystkie elektrododatnie składniki poprzedzają wszystkie elektroujemne składniki
(ii) w obrębie każdej z dwóch grup składników stosuje się kolejność alfabetyczną

Przykłady:

1. $KMgF_3$
2. $MgCl(OH)$
3. $FeO(OH)$
4. $Na\ Tl(NO_3)_2$
5. $Li[H_2PO_4]$
6. $NaNH_4[HPO_4]$
7. $Na[HPHO_3]$
8. $CuK_5Sb_2$ lub $K_5CuSb_2$
9. $K_5[CuSb_2]$
10. $H[AuCl_4]$
11. $Na(UO_2)_3[Zn(H_2O)_6](O_2CMe)_9$

Pierwszy wzór w Przykładzie 8 wynika z założenia, że K i Cu są składnikami elektrododatnimi a Sb - elektroujemnym, drugi wzór zakłada, że K jest składnikiem

elektrododatnim a Cu i Sb – elektroujemnym. Wzory te nie zawierają żadnych informacji strukturalnych. Natomiast wzór w przykładzie 9 zakłada obecność jednostki koordynacyjnej $[CuSb_2]^{5-}$.

Odejście od kolejności alfabetycznej składników w tej samej klasie jest dozwolone, w celu podkreślenia podobieństwa związków.

Przykłady:

12. $CaTiO_3$ i $ZnTiO_3$ (raczej niż $TiZnO_3$)

Niektóre uogólnione sole mogą być traktowane jak związki addycyjne, patrz IR-4.4.3.5

### IR-4.4.3.5 Związki (formalnie) addycyjne

We wzorach związków addycyjnych lub związkach, które mogą być formalnie rozważane jako takie, do których należą klatraty i sole wielokrotne, wzory cząsteczek lub jednostek składowych wymieniane są w kolejności wzrastającej ich liczby. Jeżeli występują w takiej samej liczbie wymieniane są w porządku alfabetycznym wg. IR-4.4.2.2. W związkach addycyjnych zawierających wodę zwyczajowo wymienia się ją na końcu. Natomiast związki składowe zawierające bor nie są już traktowane jak wyjątki.

Przykłady:

1. $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$
2. $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$
3. $Al_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 24H_2O$
4. $AlCl_3 \cdot 4EtOH$
5. $8H_2S \cdot 46H_2O$
6. $C_6H_6 \cdot NH_3 \cdot Ni(CN)_2$
7. $BF_3 \cdot 2H_2O$
8. $BF_3 \cdot 2MeOH$

### IR-4.4.4 Skróty stosowane dla ligandów

Ponieważ skróty są szeroko stosowane w literaturze chemicznej, ich używanie jest celowe. Niniejszy Dział dostarcza informacji o sposobie wyboru skrótów dla ligandów w celu zastosowania ich we wzorach związków koordynacyjnych (IR-9.2.3.4). Niektóre ogólnie stosowane skróty są zestawione w Tabeli VII a diagramy większości ligandów są pokazane w Tabeli VIII.

Skróty ligandów organicznych powinny być zgodne z aktualnymi zasadami systematycznej nomenklatury związków organicznych.[4] (Dla niektórych ligandów w Tabeli VII podano niesystematyczną nazwę jeśli była źródłem skrótu i jeśli ten skrót jest nadal powszechnie stosowany). Nowe skróty powinny w przyszłości być konstruowane zgodnie z poniższymi zaleceniami:

(i) Skróty ligandów powinny być konstruowane w taki sposób, aby uniknąć nieporozumień. Skrót powinien być wytłumaczony, jeżeli jest stosowany pierwszy raz w publikacji.

(ii) Nie powinno się sugerować nowych znaczeń dla skrótów lub akronimów mających powszechnie zaakceptowane znaczenie, np. DNA, NMR, ESR, HPLC, Me (dla metylu), Et (dla etylu), itd.

(iii) Skrót powinien wprost sugerować nazwę (w jęz.ang), np. „ida" dla iminodioctanu (***i**mino**d**i**a**cetatato*) (Nazwy ligandów mogą naruszać reguły nazewnictwa, gdy te są modyfikowane, na przykład iminodioctan będzie zastąpiony przez dioctan azanodiylu w odnośniku 4, lecz skróty ligandów nie muszą być zmieniane za każdą zmianą reguł nazewnictwa.)

(iv) Skróty powinny być możliwie krótkie, lecz powinny zawierać więcej niż jedną literę lub symbol.

(v) Nie zaleca się stosowania niesystematycznych nazw dla tworzenia nowych skrótów ligandów.

(vi) Dla skrótów powinno się stosować małe litery, z kilkoma od dawna ustalonymi wyjątkami:

(a) skróty dla alkilu, arylu i podobnych grup posiadają pierwszą literę dużą a pozostałe litery małe, np. Me (dla metylu), Ac (dla acetylu), Cp (dla cyklopentadienylu), itd.;
(b) skróty zawierające symbol atomu, np. [12]ane$S_4$;
(c) skróty zawierające cyfry rzymskie, np. $H_2$ppIX dla protoporfiryny IX
(d) skróty ligandów zawierających łatwo usuwalne hydrony (patrz vii).

(N.B. Skróty dla rozpuszczalników, które zachowują się jak ligandy, powinny także być pisane małymi literami [np. dmso dla dimetylosulfotlenku, thf dla tetrahydrofuranu], natomiast stanowczo nie zaleca się używania dużych liter dla skrótów oznaczających rozpuszczalniki, które nie zachowują się jak ligandy.

(vii) Uwodornienie ligandów anionowych, np. ida, daje kwasy, których skróty mogą być tworzone przez dodanie H, np. Hida, $H_2$ida.

(viii) Ligandy, które są normalnie obojętne, lecz nadal zachowują się jak ligandy tracąc jeden lub więcej atomów wodoru, zyskują skróty przez dodanie -1H, -2H, itd. (włączając cyfrę 1) po normalnym skrócie liganda. Na przykład, jeśli $Ph_2PCH_2PPh_2$ (dppm) traci jeden atom wodoru dając $[Ph_2PCHPPh_2]^-$, jego skrót jest następujący: dppm-1H, jeśli traci dwa atomy wodoru jego skrótem jest: dppm-2H, itd.

## IR-4.5 Związki modyfikowane izotopowo

### IR-4.5.1 Ogólne zasady

Liczbę masową każdego określonego nuklidu można wskazać w zwykły sposób za pomocą lewego górnego wskaźnika przed odpowiednim symbolem atomowym. (patrz IR-3.2).

Kiedy zachodzi potrzeba podania różnych nuklidów w tym samym położeniu we wzorze, symbole nuklidu pisze się w porządku alfabetycznym; gdy zaś symbole atomowe są identyczne, ustala się je według wzrastającej liczby masowej. Izotopowo modyfikowane związki można podzielić na związki *podstawione izotopowo* i związki *znaczone izotopowo.*

### IR-4.5.2 Związki podstawione izotopowo

Związek podstawiony izotopowo ma skład taki, że wszystkie cząsteczki związku mają jedynie wskazany nuklid (nuklidy) w danej pozycji. Podstawione nuklidy zaznacza się przez podanie liczb masowych jako lewych górnych wskaźników, poprzedzających symbole odpowiednich atomów we wzorze.

Przykłady:

1. $H^3HO$
2. $H^{36}Cl$
3. $^{235}UF_6$
4. $^{42}KNa^{14}CO_3$
5. $^{32}PCl_3$
6. $K[^{32}PF_6]$
7. $K_3{}^{42}K[Fe(^{14}CN)_6]$

IR-4.5.3 **Związki znaczone izotopowo**

**IR-4.5.3.1 Rodzaje znakowania**

Związek znaczony izotopowo można formalnie uważać za mieszaninę związku izotopowo nie zmodyfikowanego i jednego lub więcej analogów związków izotopowo podstawionych. Związki znaczone można podzielić na kilka różnych grup. Związki znaczone specyficznie i związki znaczone selektywnie są opisane skrótowo poniżej, a szerzej - w Ref.5

**IR-4.5.3.2 Związki znaczone selektywnie**

Izotopowo znaczony związek nazywa się związkiem specyficznie znaczonym, jeżeli dany, izotopowo podstawiony związek doda się formalnie do izotopowo nie zmodyfikowanego, analogicznego związku. Specyficznie znaczony związek zaznacza się, zamykając symbol (symbole) odpowiedniego nuklidu (nuklidów) wraz ze wskaźnikiem wielokrotności (o ile taki występuje) w nawiasach kwadratowych.

Przykłady:

1. $H[^{36}Cl]$
2. $[^{32}P]Cl_3$
3. $[^{15}N]H_2[H^2]$
4. $[^{13}C]O[^{17}O]$
5. $[^{32}P]O[^{18}F_3]$
6. $Ge[^2H_2]F_2$

**IR-4.5.3.3 Związki znaczone selektywnie**

Selektywnie znaczony związek można uważać za mieszaninę związków znaczonych specyficznie. Zapisuje się go podając przed wzorem związku symbol (symbole) nuklidu poprzedzony przez wszystkie konieczne lokanty (bez zwielokrotniających dolnych indeksów), zamknięty w nawiasach kwadratowych.

Przykłady:

1. $[^{36}Cl]SOCl_2$
2. $[^2H]PH_3$

3. $[^{10}B]B_2H_5Cl$

Liczbę możliwych znaczonych atomów w określonym położeniu można wskazać za pomocą dolnych wskaźników oddzielonych średnikami, które dodaje się do symbolu (symboli) atomu (atomów) w deskryptorze izotopowym.

Przykład:

4. $[1\text{-}^{2}H_{1;2}]SiH_3OSiH_2OSiH_3$

## IR-4.6 Możliwe modyfikatory wzorów

### IR-4.6.1 Stopień utlenienia

Stopień utlenienia pierwiastka wskazuje się we wzorze stosując cyfry rzymskie, umieszczone jako prawy, górny wskaźnik. Zerowy stopień utlenienia może być przedstawiany za pomocą cyfry 0 lecz zazwyczaj nie jest stosowany. Jeśli pierwiastek w tym samym wzorze występuje na kilku różnych stopniach utlenienia, to powtarza się symbol pierwiastka i każdemu symbolowi przypisuje się odpowiednią liczbę w kolejności rosnącej.

Przykłady:

1. $[P^{V}_2Mo_{18}O_{62}]^{6-}$
2. $K[Os^{VIII}(N)O_3]$
3. $[Mo^{V}_2Mo^{VI}_4O_{18}]^{2-}$
4. $Pb^{II}_2Pb^{IV}O_4$
5. $[Os^{0}(CO)_5]$
6. $[Mn^{-I}(CO)_5]^{-}$

Jeśli określenie stopnia utlenienia każdego składnika grupy (lub klastera) jest niemożliwe, zaleca się stosowanie ogólnego stopnia utlenienia grupy przez podanie formalnego ładunku jonowego w sposób przedstawiony w IR-4.3. Pozwala to wyeliminować ułamkowe stopnie utlenienia.

Przykłady:

7. $O_2^{-}$
8. $Fe_4S_4^{3+}$

### IR-4.6.2 Wzory rodników

Rodnik jest to atom lub cząsteczka z jednym lub większą liczbą niesparowanych elektronów. Może mieć ładunek dodatni, ujemny lub zerowy. Niesparowany elektron może być zaznaczony we wzorze za pomocą kropki umieszczonej jako prawy górny wskaźnik przy symbolu chemicznym w taki sposób, aby nie zakłócać wskazań liczby masowej, liczby atomowej lub składu. W przypadku dirodników itd, kropka w prawej górnej pozycji poprzedzona jest wskaźnikiem wielokrotności. Kropka wskazująca rodnik, wraz ze wskaźnikiem wielokrotności, poprzedza każdy ładunek. Aby uniknąć niejednoznaczności, wskaźnik wielokrotności wraz z kropką umieszcza się w nawiasach okrągłych.

Metale i ich jony lub jednostki koordynacyjne często posiadają niesparowane elektrony, lecz, zgodnie z konwencją, nie są uważane za rodniki i we wzorach nie używa się kropek wskazujących rodnik. Może się zdarzyć, że ligand będący rodnikiem, jest związany z metalem lub jego jonem, wtedy wskazane jest użycie kropki.

Przykłady:

1. $H^{\bullet}$
2. $HO^{\bullet}$
3. $NO_2^{\bullet}$
4. $O_2^{2\bullet}$
5. $O_2^{\bullet-}$
6. $BH_3^{\bullet+}$
7. $PO_3^{\bullet 2-}$
8. $NO^{(2\bullet)-}$
9. $N_2^{(2\bullet)2+}$

### IR-4.6.3 Wzory związków optycznie czynnych

Znak skręcalności optycznej umieszcza się w nawiasie, a długość fali (w nm) jako prawy dolny wskaźnik. Cały symbol umieszcza się przed wzorem i odnosi się do linii D sodu, o ile nie podano inaczej.

Przykład:

1. $(+)_{589}$-$[Co(en)_3]Cl_3$

### IR-4.6.4 Wskazanie stanów wzbudzenia

Elektronowe stany wzbudzone można zaznaczyć umieszczając gwiazdkę jako prawy górny wskaźnik. Ten sposób zaznaczania nie odróżnia poszczególnych stanów wzbudzenia.

Przykłady:

1. $He^{*}$
2. $NO^{*}$

### IR-4.6.5 Deskryptory strukturalne

Deskryptory strukturalne, takie jak *cis, trans, i in.,* zebrano w Tabeli V. Zazwyczaj tego typu deskryptory zapisuje się kursywą i łączy ze wzorem za pomocą łącznika.

Przykłady:

1. *cis*-$[PtCl_2(NH_3)_2]$
2. *trans*-$[PtCl_4(NH_3)_2]$

Deskryptor μ oznacza atom lub grupę mostkową centra koordynacyjne.

Przykład:

3. $[(H_3N)_5Cr(\mu\text{-}OH)Cr(NH_3)_5]^{5+}$

## IR-4.7 Literatura

1. To jest tak zwana kolejność Hilla. Patrz E.A. Hill, *J. Am. Chem. Soc.,* 22, 478-494 (1900).

2. Dla związków międzymetalicznych, wcześniejsze rekomendacje zalecały raczej kolejność alfabetyczną niż na podstawie elektroujemności (patrz I-4.6.6 w *Nomenclature of Inorganical Chemistry, IUPAC Recommendatiosn 1990,* ed. G.J. Leigh, Blackwell Scientific Publication, Oxford, 1990).
3. Kolejność B i C we wzorach była niekonsekwentna w *Nomenclature of Inorganical Chemistry, IUPAC Recommendations 1990,* ed. G.J. Leigh, Blackwell Scientific Publication, Oxford, 1990.
4. *Nomenclature of Organic Chemistry, IUPAC Recommendation,* eds. W.H. Powell and H. Favre, Royal Society of Chemistry, w przygotowaniu.
5. Rozdział II w *Nomenclature of Inorganic Chemistry II, IUPAC Recommendation 2000.* eds. J.A. McCleverty and N.G. Connelly, Royal Society of Chemistry, 2001. (Czerwona książka II)

# IR-8 Kwasy nieorganiczne i ich pochodne

## Spis treści


**IR-8.1 Wprowadzenie oraz omówienie zagadnienia**
**IR-8.2 Ogólne zasady systematycznego nazewnictwa kwasów**
**IR-8.3 Nomenklatura addytywna**
**IR-8.4 Nomenklatura wodorowa**
**IR-8.5 Skrócone nazwy wodorowe dla niektórych anionów**
**IR-8.6 Nomenklatura wymiany funkcyjnej dla pochodnych kwasów tlenowych**
**IR-8.7 Odnośniki literaturowe**


### IR-8-1 Wprowadzenie oraz omówienie zagadnienia

W odniesieniu do wielu związków nieorganicznych oraz prostych związków zawierających atomy węgla, stosuje się często niesystematyczne bądź pół-systematyczne nazwy zawierające słowo „kwas". Przykładami są kwas borowy lub ortoborowy, kwas metaborowy, kwas fosforowy, kwas difosforowy, kwas cyklo-trifosforowy, kwas katena-trifosforowy, kwas ditionawy, kwas nadtlenodisiarkowy lub nadsiarkowy itp. Nazwy te są niepowtarzalne we współczesnej nomenklaturze chemicznej w tym sensie, że gdy interpretuje się je dosłownie, opisują szczególną właściwość danego związku. Tymczasem, nazewnictwo systematyczne oparte jest wyłącznie o skład i strukturę danego związku.

Wszystkim takim kwasom można także nadawać nazwy systematyczne w oparciu o ich strukturę, zgodnie z przedstawionymi we wcześniejszych rozdziałach zasadami nomenklatury addytywnej i podstawnikowej. Wówczas, nazwy zawierające słowo „kwas" są zbędne. Co więcej, wiele związków, które zostałyby sklasyfikowane jako kwasy w oparciu o ich chemiczne właściwości, nie jest tak nazywanych. Przykładami są uwodnione jony metali takie jak heksaakwaglin(3+), wodorki oraz ich pochodne takie jak amoniak, siarkowodór (sulfan) itd. Stąd, termin „kwas" jest używany w sposób niekonsekwentny.

W oparciu o powyższe rozważania, użycie słowa „kwas" w jakiejkolwiek nowej nazwie w nomenklaturze nieorganicznej nie jest zalecane. Jednakże, powszechne używanie wielu nazw zawierających słowo „kwas" (np. kwas siarkowy, kwas nadchlorowy itd.) sprawia, że zalecenie zastąpienia ich wszystkich nazwami systematycznymi byłoby niemożliwe. Kolejnym powodem, by uwzględnić je w obecnych zaleceniach, jest ich wykorzystywanie jako nazw struktur macierzystych w nomenklaturze pewnych ich organicznych pochodnych, których nazwy tworzone są bezpośrednio bądź pośrednio w oparciu o nazwy zawierają słowo „kwas". Odpowiednie przykłady podano poniżej oraz w Podrozdziale IR-8.6.

Główne cele tego rozdziału są następujące:

(a) przedstawienie w jaki sposób związkom nieorganicznym, dla których powszechnie używa się nazw zwyczajowych, można nadać nazwy systematyczne w oparciu o nomenklaturę addytywną (Podrozdział IR-8.3 oraz Tabele IR-8.1 oraz IR-8.2).

b) wyszczególnienie nazw kwasów zawierających słowo „kwas", które wciąż są dopuszczalne z powodu rozpowszechnienia ich użycia i/lub z powodu ich wykorzystania w nomenklaturze związków organicznych (Tabele IR-8.1 oraz IR-8.2).

Dodatkowo, Podrozdziały IR-8.4 oraz IR-8.5 poświęcone są innemu systemowi tworzenia nazw, nazwanym *nomenklaturą wodorową*. Nawy te mogą być postrzegane jako uogólnienie powszechnych nazw odnoszących się do anionów takich jak „wodorowęglany", jednakże nie są one niezbędne w celu utworzenia nazw w pełni określonych struktur cząsteczkowych i mogą być traktowane jak odrębne zagadnienie.

Stąd, w Rozdziale tym przedstawiono kilka dopuszczalnych nazw dla wielu kwasów nieorganicznych; wybranie najbardziej odpowiedniej nazwy dla konkretnych przypadków pozostawiono Zainteresowanemu. W przyszłości, IUPAC zamierza wyszczególnić *zalecane* nazwy dla związków nieorganicznych, odnoszących się do omawianych w niniejszym opracowaniu kwasów, tak jak zostało to zrobione dla związków organicznych (pozycja podana w odnośniku 1).

Ostatecznie, nazwy na podstawie których nie można jednoznacznie określić składu danego związku, takie jak kwas chlorowodorowy, kwas cynowy, kwas wolframowy itp., są poza zakresem przedstawionej tutaj nomenklatury systematycznej. Jednakże, do danych indywiduów chemicznych można odnosić się używając ich nazw systematycznych takich jak chlorek wodoru, tlenek cyny(IV), tlenek wolframu(VI), itd.

W niniejszym opracowaniu podano kilka przykładów w celu zilustrowania przedstawionych wyżej uwag. W przykładach tych, jak i również w pozostałych znajdujących się w tym Rozdziale, zostały podane alternatywne wzory w celu podkreślenia związku z omawianymi nazwami addytywnymi. Opierają się one na postrzeganiu struktury danego indywiduum chemicznego jako uogólnionego układu koordynacyjnego. W odniesieniu do układów jednordzeniowych oznacza to, że symbol danego atomu centralnego umieszczany jest jako pierwszy, a zanim, w kolejności alfabetycznej, podaje się symbole ligandów, tak jak przedstawiono w Podrozdziale IR-4.4.3.2.

Przykład:

1. kwas fosforowy = $H_3PO_4$ lub $[PO(OH)_3]$

W oparciu o strukturę, powyższy związek może zostać nazwany za pomocą nomenklatury podstawnikowej (Rozdział IR-6) jako pochodna macierzystego wodorku $\lambda^5$-fosfanu ($PH_5$) prowadząc do nazwy trihydroksy-$\lambda^5$-fosfanon (gdzie $\lambda^5$ – liczba wiązań atomu centralnego), lub za pomocą nomenklatury addytywnej (Rozdział IR-7) jako trihydroksydooksydofosfor.

W przeciwieństwie do tych dwóch nazw, nazwa kwas fosforowy nie podaje informacji o strukturze związku, wpisuje się natomiast w ogólne reguły zgodnie z którymi końcówka „owy" oznacza wyższy bądź najwyższy możliwy stopień utlenienia (np. kwas azotowy, kwas siarkowy). Przykłady 2 oraz 3 przedstawiają nazwy związków organicznych opartych o kwas fosforowy, który jest traktowany jako ich związek macierzysty.

Przykłady:

2. $PO(OMe)_3$ fosforan trimetylu

3. $PO(NMe_2)_3$ triamid heksametylofosforowy

Każdemu spośród tych dwóch związków można utworzyć także nazwę opierając się o system nomenklatury podstawnikowej, traktując powyższe związki jako pochodne macierzystego wodorku ($PH_5$), lub za pomocą nomenklatury addytywnej. Jednakże, podane wyżej nazwy są zalecane (Podrozdział P-67.1 oraz odnośnik 1).

Niektóre nazwy pewnych organicznych pochodnych kwasów nieorganicznych wciąż zawierają słowo „kwas", tak jak ma to miejsce w przypadku następujących pochodnych kwasu arsonowego ($H_2AsHO_3$ lub $[AsHO(OH)_2]$).

Przykłady:

4. $PhAsO(OH)_2$ kwas fenyloarsonowy

5. EtAsCl(OH)S O-kwas etyloarsonochlroridotiosiarkowy (albo siarkotiowy?)

Nazwa występująca w przykładzie 4 utworzona została traktując dany związek jako pochodną kwasu arsonowego (podstawienie grupą fenylową atomu wodoru związanego bezpośrednio z atomem arsenu). Nazwa podana w przykładzie 5. natomiast, oprócz podstawienia atomu wodoru, opiera się dodatkowo o system nomenklatury wymiany funkcyjnej (Podrozdział IR-8.6).

Należy zwrócić uwagę na jeden ogólny przypadek, w odniesieniu do którego słowo „kwas" może pojawić się w pełni systematycznej nazwie związku nieorganicznego. Mianowicie, kiedy używana jest nomenklatura podstawnikowa, a zapisywany przyrostek dla najwyższego w hierarchii podstawnika rozpoczyna się słowem „kwas".

Rozważmy przypadek kwasów wielotionowych (wielotriosiarkowych? politiosiarkowych?), $H_2S_nO_6 = [(HO)(O)_2SS_{n-2}S(O)_2(OH)]$ ($n \geq 2$), które posiadają zwyczajowe nazwy takie jak kwas ditionowy, kwas tritionowy, kwas tetrationowy, itd. Mogą być dla nich stosowane nazwy utworzone za pomocą nomenklatury systematycznej (używając nomenklatury addytywnej), tak jak przedstawiono to w Tabeli IR-8.1. Dla $n \geq 3$, dla związków tych można także utworzyć nazwy stosując system nomenklatury podstawnikowej opierając się o centralny szkielet (poli)sulfanowy (ang. (poly(sulfane)), tak jak ilustrują to poniższe przykłady:

Przykłady:

6. $H2S3O6 = [(HO)(O)_2SSS(O)_2(OH)]$ kwas sulfanodisulfonowy

7. $H2S4O6 = [(HO)(O)_2SSSS(O)_2(OH)]$ kwas disulfanodisulfonowy

**IR-8.2 Ogólne zasady systematycznego nazewnictwa kwasów**

Tworząc nazwy systematyczne, związki cząsteczkowe oraz jony, powszechnie uznawane za kwasy nieorganiczne, traktowane są w ten sam sposób, jak każde inne indywidua chemiczne.

Najprostszym do zastosowania ogólnym systemem systematycznego nazewnictwa jest nomenklatura addytywna (zilustrowana przykładami w Podrozdziale IR-8.3). Jak wspomniano w Podrozdziale IR-8.1, nomenklatura podstawnikowa także mogłaby być ogólnie stosowana. Jednakże, nie jest ona tutaj dalej omawiana.

W podrozdziałach IR-8.4 oraz IR-8.5 opisana jest nomenklatura wodorowa, która związana jest z nazwami utworzonymi zgodnie z systemem nomenklatury addytywnej. Jej użycie wymagane jest tylko w szczególnych przypadkach.

System nazewnictwa nazwany „nomenklaturą kwasową" (Podrozdział IR I-9.6, oraz odnośnik 2) jest rzadko używany i nie jest wymagany. Z tego powodu jego użycie nie jest dłużej zalecane.

**Tabela 1.** *Akceptowane nazwy zwyczajowe oraz systematyczne (addytywne) dla kwasów tlenowych i związków pochodnych*

W Tabeli zamieszczono nazwy związków zawierających atomy tlenu oraz wodoru, atom/y co najmniej jednego innego pierwiastka oraz co najmniej jedną grupę OH; niektóre ich izomery, oraz przykłady odpowiadających im indywiduów, częściowo oraz w pełni sprotonowanych. Wzory podano w klasycznym formacie zapisu kwasów tlenowych z „kwasowymi' (związanymi z atomami tlenu) atomami wodoru umieszczonymi na początku, po których podany jest atom centralny (bądź atomy centralne), następnie atomy wodoru związane bezpośrednio z atomem centralnym, na samym końcu umieszczone są atomy tlenu (np. $HBH_2O$, $H_2P_2H_2O_5$), za wyjątkiem związków o budowie łańcuchowej takich jak HOCN. Dla większości przypadków, wzory zapisano także tak jak dla układów koordynacyjnych, zgodne z regułami podanymi w Rozdziale IR-7 (np. w Tabeli podano '$HBH_2O = [BH_2(OH)]$' i '$H_2SO_4 = [SO_2(OH)_2]$'). Więcej przykładów nazw kwasów tlenowych podano w Tabeli IX.

Należy zauważyć, że Rozdział P-42 pozycji podanej w odnośniku 1, podaje znacznie więcej przykładów kwasów tlenowych, których można używać jako struktur macierzystych dla ich organicznych pochodnych (Podrozdział IR-8.1.). Większość tych indywiduów, jednakże nie wszystkie, zostało zawartych w Tabeli. Nie wyszczególniono w sposób jednoznaczny niektórych kwasów dirdzeniowych oraz wielordzeniowych.

| *Wzór* | *Akceptowana nazwa zwyczajowa (jeżeli nie zaznaczono inaczej)* | *Systematyczna nazwa addytywna (w niektórych przypadkach podano więcej niż jedną możliwość)* |
|---|---|---|
| $H_3BO_3 = [B(OH)_3]$ | kwas borowy[a] | trihydroksydobor |
| $H_2BO_3^- = [BO(OH)_2]^-$ | diwodoroboran | dihydroksydooksydoboran(1-) |
| $HBO_3^{2-} = [BO_2(OH)]^{2-}$ | wodoroboran | hydroksydodioksydoboran(2-) |
| $[BO_3]^{3-}$ | ortoboran | trioksydoboran(3-) |
| $(HBO_2)n = (-B(OH)O-)_n$ | kwas metaborowy | katena-poli[hydroksydobor-μ-oksydo] |
| $(BO_2^-)n = (-OBO-)_n^{n-}$ | metaboran | katena-poli[(oksydoboran-μ-oksydo)(1-)] |
| $H_2BHO_2 = [BH(OH)_2]$ | kwas boronowy | dihydroksydohydrydobor |
| $HBH_2O = [BH_2(OH)]$ | kwas borynowy | dihydrydohydroksydobor |
| $H_2CO_3 = [CO(OH)_2]$ | kwas węglowy | dihydroksydooksydowęgiel |
| $HCO_3^- = [CO_2(OH)]^-$ | wodorowęglan | hydroksydodioksydowęglan(1-) |
| $[CO_3]^{2-}$ | węglan | trioksydowęglan(2-) |
| HOCN = [C(N)OH] | kwas cyjanowy | hydroksydonitrydowęgiel |
| HNCO = [C(NH)O] | kwas izocyjanowy | azanodiidooksydowęgiel |
| $OCN^- = [C(N)O]^-$ | cyjanian | nitrydooksydowęglan(1-) |
| HONC = [N(C)OH] | [b] | dihydroksydokarbidoazot |

| | | |
|---|---|---|
| $HCNO = [N(CH)O]$ | [b] | (hydrydowęglano)oksydoazot |
| $ONC^- = [N(C)O]^-$ | [b] | karbidooksydoazotan(1-) |
| $H_4SiO_4 = [Si(OH)_4]$ | kwas ortokrzemowy[a] | tetrahydroksydokrzem |
| $[SiO_4]^{4-}$ | ortokrzemian | tetraoksydokrzemian(4-) |
| $(H_2SiO_3)_n = (-Si(OH)_2O-)_n$ | kwas metakrzemowy | katena-poli[dihydroksydokrzem-μ-oksydo] |
| $(-SiO_3-)_n^{2n-}$ | metakrzemian | katena-poli[(dioksydokrzemian- μ-oksydo)(1-)] |
| $H_6Si_2O_7 = [(HO)_3SiOSi(OH)_3]$ | kwas dikrzemowy[c] | μ-oksydo-bis(trihydroksydokrzem) |
| $[Si_2O_7]^{6-} = [O_3SiOSiO_3]^{6-}$ | dikrzemian | μ-oksydo-bis(trioksydokrzemian)(6-) |
| $H_2NO_3^+ = [NO(OH)_2]+$ | [d] | dihydroksydooksydoazot(1+), diwodoro(trioksydoazotan)(1+) |
| $HNO_3 = [NO_2(OH)]$ | kwas azotowy | hydroksydodioksydoazot |
| $[NO_3]^-$ | azotan | trioksydoazotan(1-) |
| $H_2NHO = [NH_2OH]$ | hydroksyloamina[e] | hydroksydodihydrydoazot |
| $H_2NHO_3 = [NHO(OH)_2]$ | kwas azonowy | dihydroksydohydrydooksydoazot |
| $HNO_2 = [NO(OH)]$ | kwas azotawy | hydroksydooksydoazot |
| $[NO_2]^-$ | azotyn | dioksydoazotan(1-) |
| $HNH_2O_2 = [NH_2O(OH)]$ | kwas azynowy | hydroksydodihydrydooksydoazot |
| $H_2N_2O_2 = [HON=NOH]$ | diazenodiol[f] | bis(hydroksydoazot)(N-N), lub 1,4-dihydrydo-2,3-diazy-1,4-dioksy-[4]katena |
| $HN_2O_2^- = [HON=NO]^-$ | 2-hydroksydiazeno-1-lan[f] (ang. 2-hydroxydiazene-1-olate) | hydroksydo-1κ*O*-oksydo-2κ*O*-diazotan(N-N)(1-), lub 1-hydrydo-2,3-diazy-1,4-dioksy-[4]katenian(1-) |
| $[N_2O_2]^{2-} = [ON=NO]^{2-}$ | diazenodiolan[f] | bis(oksydoazotan)(N-N)(2-), lub 2,3-diazy-1,4-dioksy-[4]katenian(2-) |
| $H_3PO_4 = [PO(OH)_3]$ | kwas fosforowy[a] | trihydroksydooksydofosfor |
| $H_2PO_4^- = [PO_2(OH)_2]^-$ | diwodorofosforan | dihydroksydodioksydofosforan(1-) |
| $HPO_4^{2-} = [PO_3(OH)]^{2-}$ | wodorofosforan | hydroksydotrioksydofosforan(2-) |
| $[PO_4]^{3-}$ | fosforan | tetraoksydofosforan(3-) |
| $H_2PHO_3 = [PHO(OH)_2]$ | kwas fosfonowy[g] | dihydroksydohydrydodioksydofosfor |
| $[PHO_2(OH)]^-$ | wodorofosfonian | hydroksydohydrydodioksydofosforan(1-) |

| | | |
|---|---|---|
| $[PHO_3]^{2-}$ | fosfonian | hydrydotrioksydofosforan(2-) |
| $H_3PO_3 = [P(OH)_3]$ | kwas fosforawy | trihydroksydofosfor |
| $H_2PO_3^- = [PO(OH)_2]^-$ | diwodorofosforan | dihydroksydooksydofosforan(1-) |
| $HPO_3^{2-} = [PO_2(OH)]^{2-}$ | wodorofosforyn | hydroksydodioksydofosforan(2-) |
| $[PO_3]^{3-}$ | fosforyn | trioksydofosforan(3-) |
| $HPO_2 = [P(O)OH]$ | hydroksyfosfanon[h] | hydroksydooksydofosfor |
| $HPO_2 = [P(H)O_2]$ | $\lambda^5$-fosfanodion[h] | hydrydodioksydofosfor |
| $H_2PHO_2 = [PH(OH)_2]$ | kwas fosfonawy | dihydroksydohydrodofosfor |
| $HPH_2O_2 = [PH_2O(OH)]$ | kwas fosfinowy | hydroksydodihydrodooksydofosfor |
| $HPH_2O = [PH_2(OH)]$ | kwas fosfinawy | hydroksydodihydrydofosfor |
| $H_4P_2O_7 = [(HO)_2P(O)OP(O)(OH)_2]$ | kwas difosforowy | μ-oksydo-bis(dihydroksydooksydofosfor) |
| $(HPO_3)_n = (-P(O)(OH)O-)_n$ | kwas metafosforowy | katena-poli[hydroksydooksydofosfor-μ-oksydo] |
| $H_4P_2O_6 = [(HO)_2P(O)P(O)(OH)_2]$ | kwas podfosforowy | bis(dihydroksydooksydofosfor)(P-P) |
| $H_2P_2H_2O_5 = [(HO)P(H)(O)OP(H)(O)(OH)]$ | kwas difosfonowy | μ-oksydo-bis(hydroksydohydrydooksydofosfor) |
| $P_2H_2O_5^{2-} = [O_2P(H)OP(H)(O)_2]^{2-}$ | difosfonian | μ-oksydo-bis(hydrydodioksydofosforan)(2-) |
| $H_3P_3O_9$ | kwas cyklo-trifosforowy | tri-μ-oksydo-tris(hydroksydooksydofosfor), lub 2,4,6-trihydroksydo-2,4,6-trioksydo-1,3,5-trioksy-2,4,6-trifosfy-[6]-cykl(ang. cycle) |
| $H_5P_3O_{10}$ | kwas katena-trifosforowy, kwas trifosforowy[c] | pentahydroksydo-1κ$^2$*O*,2κ*O*,3κ$^2$*O*-di-μ-oksydo-trioksydo-1κ*O*,2κ*O*,3κ*O*-trifosfor, lub μ-(hydroksydotriosksydofosforano-1κ*O*,2κ*O*)-bis(dihydroksydooksydofosfor) lub 2,4,6-trihydroksydo-1,7-dihydrydo-2,4,6-trioksydo-1,3,5,7-tetraoksy-2,4,6-trifosfy-[7]katena |
| $H_3AsO_4 = [AsO(OH)_3]$ | kwas arsenowy, arsoric acid[l] | trihydroksydooksydoarsen |
| $H_3AsO_3 = [As(OH)_3]$ | arsenous acid, kwas arsenawy[l], | trihydroksydoarsen |
| $H_2AsHO_3 = [AsHO(OH)_2]$ | kwas arsonowy | dihydroksydohydrydooksydoarsen |
| $H_2AsHO_2 = [AsH(OH)_2]$ | kwas arsonawy | dihydroksydohydrydoarsen |
| $HAsH_2O_2 = [AsH_2O(OH)]$ | kwas arsynowy | hydroksydodihydrydooksydoarsen |
| $HAsH_2O = [AsH_2(OH)]$ | kwas arsynawy | hydroksydodihydrydoarsen |

| | | |
|---|---|---|
| $H_3SbO_4 = [SbO(OH)_3]$ | kwas antymonowy[l] | trihydroksydooksydoantymon |
| $H_3SbO_3 = [Sb(OH)_3]$ | kwas antymonawy[l] | trihydroksydoantymon |
| $H_2SbHO_3 = [SbHO(OH_2)]$ | kwas antymononowy | dihydroksydohydrydooksydoantymon |
| $H_2SbHO_2 = [SbH(OH)_2]$ | kwas antymononawy | dihydroksydohydrydoantymon |
| $HSbH_2O_2 = [SbH_2O(OH)]$ | kwas antyminowy | hydroksydodihydrydooksydoantymon |
| $HSbH_2O = [SbH_2(OH)]$ | kwas antyminawy | hydroksydodihydrydoantymon |
| $H_3SO_4^+ = [SO(OH)_3]^+$ | [d] | trihydroksydooksydosiarka(1+), triwodoro(tetraoksydosiarczan)(1+) |
| $H_2SO_4 = [SO_2(OH)_2]$ | kwas siarkowy | dihydroksydodioksydosiarka |
| $HSO_4^- = [SO_3(OH)]^-$ | wodorosiarczan | hydroksydotrioksydosiarczan(1-) |
| $[SO_4]^{2-}$ | siarczan | tetraoksydosiarczan(2-) |
| $HSHO_3 = [SHO_2(OH)]$ | kwas sulfonowy[j] | hydroksydohydrydodioksydosiarka |
| $H_2SO_3 = [SO(OH)_2]$ | kwas siarkawy | dihydroksydooksydosiarka |
| $HSO_3^- = [SO_2(OH)]^-$ | wodosiarczyn | hydroksydodioksydosiarczan(1-) |
| $[SO_3]^{2-}$ | siarczyn | trioksydosiarczan(2-) |
| $HSHO_2 = [SHO(OH)]$ | kwas sulfinowy[j] | hydroksydohydrydooksydosiarka |
| $H_2SO_2 = [S(OH)_2]$ | kwas sulfoksylowy, sulfanodiol[k] | dihydroksydosiarka |
| $[SO_2]^{2-}$ | sulfoksylan, sulfanodiolan[k] | dioksydosiarczan(2-) |
| $HSOH = [SH(OH)]$ | sulfanol[k] | hydroksydohydrydosiarka |
| $HSO^- = [SHO]^-$ | sulfanolan[k] | oksydohydrydosiarczan(1-) |
| $H_2S_2O_7 = [(HO)S(O)_2OS(O)_2(OH)]$ | kwas disiarkowy[c] | μ-oksydo-bis(hydroksydodioksydosiarka) |
| $[S_2O_7]^{2-} = [(O)_3SOS(O)_3]^{2-}$ | disiarczan | μ-oksydo-bis(trioksydosiarczan)(2-) |
| $H_2S_2O_6 = [(HO)(O)_2SS(O)_2(OH)]$ | kwas ditionowy[c,l] | bis(hydroksydodioksydosiarka)(S-S), lub 1,4-dihydrydo-2,2,3,3-tetraoksydo-1,4-dioksy-2,3-disulfy-[4]katena |
| $[S_2O_6]^{2-} = [O_3SSO_3]^{2-}$ | ditionian | bis(trioksydosiarczan)(S-S)(2-), lub 2,2,3,3-tetraoksydo-1,4-dioksy-2,3-disulfy-[4]katenian(2-) |
| $H_2S_3O_6 = [(HO)(O)_2SSS(O)_2(OH)]$ | kwas tritionowy[c,m] | 1,5-dihydrydo-2,2,4,4-tetraoksydo-1,5-dioksy-2,3,4-trisulfy-[5]katena |
| $H_2S_4O_6 = [(HO)(O)_2SSSS(O)_2(OH)]$ | kwas tetrationowy[c,m] | 1,6-dihydrydo-2,2,5,5-tetraoksydo-1,6-dioksy- |

| | | |
|---|---|---|
| | | 2,3,4,5-tetrasulfy-[6]katena |
| $H_2S_2O_5$ = [(HO)(O)$_2$SS(O)OH] | kwas dwusiarkawy[n] | dihydroksydo-1κ*O*,2κ*O*-trioksydo-1κ$^2$*O*,2κ*O*-disiarka(S-S) |
| $[S_2O_5]^{2-}$ = [O(O)$_2$SS(O)O]$^{2-}$ | disiarczyn[n] | pentaoksydo-1κ$^3$*O*,2κ$^2$O-disiarczan(S-S)(2-) |
| $H_2S_2O_4$ = [(HO)(O)SS(O)(OH)] | kwas ditionawy[c,l] | bis(hydroksydooksydosiarka)(S-S), lub 1,4-dihydrydo-2,3-dioksydo-1,4-dioksy-2,3-disulfy-[4]katena |
| $[S_2O_4]^{2-}$ = [$O_2SSO_2$]$^{2-}$ | ditionin | bis(dioksydosiarczan)(S-S)(2-), lub 2,3-dioksydo-1,4-dioksy-2,3-disulfy-[4] katenian(2-) |
| $H_2SeO_4$ = [$SeO_2$(OH)$_2$] | kwas selenowy | dihydroksydodioksydoselen |
| $[SeO_4]^{2-}$ | selenian | tetraoksydoselenian(2-) |
| $H_2SeO_3$ = [$SeHO_2$(OH)] | kwas selonowy[j,o] | hydroksydohydrydodioksydoselen |
| $H_2SeO_3$ = [SeO(OH)$_2$] | kwas selenawy[o] | dihydroksydooksydoselen |
| $[SeO_3]^{2-}$ | selenin | trioksydoselenian(2-) |
| $HSeHO_2$ = [SeHO(OH)] | kwas selinowy | hydroksydohydrydooksydoselen |
| $H_6TeO_6$ = [Te(OH)$_6$] | kwas ortotellurowy[a] | heksahydroksydotellur |
| $[TeO_6]^{6-}$ | ortotelluran | heksaoksydotelluran(6-) |
| $H_2TeO_4$ = [$TeO_2$(OH)$_2$] | kwas tellurowy | dihydroksydodioksydotellur |
| $[TeO_4]^{2-}$ | telluran | tetraoksydotelluran(2-) |
| $H_2TeO_3$ = [TeO(OH)$_2$] | kwas tellurawy | dihydroksydooksydotellur |
| HTeHO3 = [$TeHO_2$(OH)] | kwas tellonowy[j] | hydroksydohydrydodioksydotellur |
| $HTeHO_2$ = [TeHO(OH)] | kwas tellinowy[j] | hydroksydohydrydooksydotellur |
| $HClO_4$ = [$ClO_3$(OH)] | kwas nadchlorowy | hydroksydotrioksydochlor |
| $[ClO_4]^-$ | nadchloran | tetraoksydochloran(1-) |
| $HClO_3$ = [$ClO_2$(OH)] | kwas chlorowy | hydroksydodioksydochlor |
| $[ClO_3]^-$ | chloran | trioksydochloran(1-) |
| $HClO_2$ = [ClO(OH)] | kwas chlorawy | hydroksydooksydochloran |
| $[ClO_2]^-$ | chloryn | dioksydochloran(1-) |
| HClO = [O(H)Cl] | kwas podchlorawy | chloridooksydotlen |
| $[OCl]^-$ | podchloryn | chloridotlenian(1-) |

| | | |
|---|---|---|
| $HBrO_4 = [BrO_3(OH)]$ | kwas nadbromowy | hydroksydotrioksydobrom |
| $[BrO_4]^-$ | nadbromian | tetraoksydobromian(1-) |
| $HBrO_3 = [BrO_2(OH)]$ | kwas bromowy | hydroksydodioksydobrom |
| $[BrO_3]^-$ | bromian | trioksydobromian(1-) |
| $HBrO_2 = [BrO(OH)]$ | kwas bromawy | hydroksydooksydobrom |
| $[BrO_2]$- | bromin | dioksydobromian(1-) |
| $HBrO = [O(H)Br]$ | kwas podbromawy | bromidohydrydotlen |
| $[OBr]^-$ | podbromin | bromidotlenian(1-) |
| $H_5IO_6 = [IO(OH)_5]$ | kwas ortonadjodowy[a] | pentahydroksydooksydojod |
| $[IO_6]^{5-}$ | ortonadjodan[a] | heksaoksydojodan(5-) |
| $HIO_4 = [IO_3(OH)]$ | kwas nadjodowy[a] | hydroksydotrioksydojod |
| $[IO_4]^-$ | nadjodan[a] | tetraoksydojodan(1-) |
| $HIO_3 = [IO_2(OH)]$ | kwas jodowy | hydroksydodioksydojod |
| $[IO_3]^-$ | jodan | trioksydojodan(1-) |
| $HIO_2 = [IO(OH)]$ | kwas jodawy | hydroksydooksydojod |
| $[IO_2]^-$ | jodyn | dioksydojodan(1-) |
| $HIO = [O(H)I]$ | kwas podjodawy | hydrydojodidotlen |
| $[OI]^-$ | podjodyn | jodidotlenian(1-) |

[a] Przedrostek ‘orto’ nie był w przeszłości używany konsekwentnie (Rozdział I-9 pozycji podanej w odnośniku 2). W przypadku kwasu borowego, kwasu krzemowego oraz kwasu fosforowego, w odniesieniu do których pominięcie ‘orto’ w nazwach nie powoduje niejednoznaczności, przedrostek ten został usunięty. Jedynymi przypadkami, w których użycie przedrostka ‘orto’ pozwala rozróżnić dwa różne związki jest kwas tellurowy oraz kwas nadjodowy (jak i również odpowiadające im aniony).

[b] Nazwy „kwas piorunowy” oraz „kwas izopiorunowy” nie były w przeszłości używane konsekwentnie. Związkiem nazwanym początkowo „kwasem piorunowym” jest związek o wzorze HCNO, który nie należy do kwasów tlenowych, podczas gdy estry nazywane okazjonalnie „pioruniananami” w chemii organicznej są związkami o ogólnym wzorze RONC, odpowiadające kwasowi tlenowemu HONC. Podana nazwa addytywna jednoznacznie określa strukturę związku. Zalecanymi nazwami w chemii organicznej są tlenek formonitrylu (ang. formonitrile oxide) dla HCNO oraz $\lambda^2$-metylenohydroksylamina (ang. methylidenehydroxylamine) dla HONC. (Rozdział P-61.9 pozycji podanej w odnośniku 1 oraz Tabela IX pod pozycjami CHNO i CNO).

[c] Analogiczne nazwy można utworzyć dla wyższych oligomerów, np. kwas difosforowy, kwas trifosforowy itd.; kwas ditionowy, kwas tritionowy, kwas tetrationowy itd.; kwas ditionawy, tritionawy itd.

[d] Angielskie nazwy „nitric acidium”, „sulfuric acidium” itp. stosowane są dla sprotonowanych kwasów, stanowią połączenie kilku systemów nazewnictwa i są trudne do przetłumaczenia. Nazwy te nie są już dopuszczalne.

[e] Nazwą w oparciu o nomenklaturę podstawnikową jest azanol (ang. azanol). Jednakże, ze względu na zalecane nazwy dla pewnych organicznych pochodnych tego związku, związek $NH_2OH$ sam w sobie jest uznawany jako związek macierzysty o nazwie hydroksyloamina.

[f] Nazwy są nazwami systematycznymi utworzonymi w oparciu o nomenklaturę podstawnikową. Zwyczajowe nazwy „kwas podazotawy" oraz „podazotyn" nie są dopuszczalne; poza tym, stosowany sposób użycia przedrostka 'pod' sugerowałby nazwy „kwas poddiazotawy" oraz „poddiazotyn".

[g] Użycie nazwy „kwas fosforawy" oraz wzoru $H_3PO_3$ było spotykane w literaturze zarówno dla $[P(OH)_3]$ jak i $[PHO(OH)_2]$. Obecny wybór nazw dla tych dwóch związków jest zgodny z macierzystymi nazwami podany w Podrozdziale P-42.3 oraz P42.2 pozycji podanej w odnośniku 1.

[h] Nazwy są nazwami systematyczny stworzonymi w oparciu o nomenklaturę podstawnikową. Nazwy zawierające słowo „kwas" nie są powszechnie używane dla dwóch izomerów $HPO_2$.

[i] Nazwy „kwas arsenowy", „kwas arsenawy", „kwas antymonowy" oraz „kwas antymonawy" są dopuszczalne ze względu na ich użycie jako nazw macierzystych w Podrozdziale P42.4 pozycji podanej w odnośniku 1.

[j] Używając nazw „kwas sulfonowy", „kwas sulfinowy", „kwas selonowy" należy zachować ostrożność. Nomenklatura podstawnikowa nakazuje użycie podstawienia w macierzystych wodorkach, nie w kasach, kiedy tworzone są nazwy odpowiadających pochodnych funkcyjnych. Przykłady: trisulfanedisulfonic acid (not trisulfanediul….) (przypis m); kwas metanoseleninowy (nie metylo….); itd. Należy zauważyć, że podstawnikami 'grupa sulfonylowa', 'grupa sulfinylowa' itd. są $-S(O)_2-$, $-S(O)-$, itd., a nie $HS(O)<$, $HS(O)-$, itd.

[k] Nazwy są nazwami systematyczny utworzonymi w oparciu o nomenklaturę podstawnikową. Nazwy oparte o nazwy zwyczajowe „kwas sulfoksylowy" dla $S(OH)_2$ oraz „kwas sulfonowy" dla HSOH, oraz nazwy te same w sobie, nie są już dopuszczalne.

[l] Konsekwentne użycie przedrostka „pod" sugerowałoby nazwy „poddisiarkowy" dla kwasu ditionowego oraz „poddisiarkawy" dla kwasu ditionawego.

[m] Homologi „kwas tritionowy", „kwas tetrationowy" itd. mogą być nazywane zgodnie z zasadami nomenklatury podstawnikowej jako sulfadisulfonic acid, disulfanedisulfonic acid, etc.

[n] Zwyczajowa nazwa stwarza problem, gdyż niesymetryczna struktura nie jest strukturą do której można by odnieść budowę „dikwasu" (kwas disiarkawy byłby przedstawiony jako [HO(O)SOS(O)OH]. Użycie nazwy w oparciu o nomenklaturę addytywną eliminuję ten problem, aczkolwiek problem związany z użyciem nazwy „kwas disiarkawy" jako nazwy macierzystej pozostaje w nomenklaturze chemii organicznej.

[o] Wzór $H_2SeO_3$ był spotykany w literaturze w odniesieniu zarówno do kwasu selenowego jak i kwasu selonowego. Wybór nazw dla tych dwóch związków jest zgodny z nazwami macierzystymi podanymi w Podrozdziale P-42.1 oraz P-42.4 pozycji podanej w odnośniku 1.

## IR-8.3 Nomenklatura addytywna

Cząsteczki lub jony, które *formalnie* można traktować jako jednordzeniowe układy koordynacyjne, mogą być nazywane za pomocą systemu nomenklatury addytywnej, stosując reguły przedstawione w Rozdziale IR-7.

Przykłady:

1. $H_3SO_4^+ = [SO(OH)_3]^+$ trihydroksydooksydosiarka(1+)

2. $H_2SO_4 = [SO_2(OH)_2]$ dihydroksydodioksydosiarka

3. $HSO_4^- = [SO_3(OH)]^-$ hydroksydotrioksydosiarczan(1-)

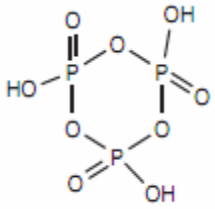
Struktury, które można rozpatrywać jako wielordzeniowe układy koordynacyjne mogą być nazywane jako takie (Podrozdział IR-7.3), lub mogą być nazywane używając systemu nazewnictwa stosowanego dla nieorganicznych układów łańcuchowych i cyklicznych (Podrozdział IR-7.4).

Zasadniczo, wybór metody w tym ostatnim przypadku jest arbitralny. Jednakże, system nomenklatury związków koordynacyjnych został rozwinięty w taki sposób, by można go było stosować do nazewnictwa złożonych związków kompleksowych z ligandami wieloatomowymi, wielokleszczowymi (w szczególności), oraz z ligandami wielokrotnie mostkowymi. Co więcej, rozróżnienie ligandów oraz atomów centralnych, wydające się oczywiste dla związków zazwyczaj rozpatrywanych jako związki koordynacyjne, nie jest jednoznaczne w przypadku polioksokwasów (polikwasów tlenowych?). Z tego powodu, nomenklatura addytywna, traktująca dany układ jako klasyczny związek koordynacyjny, wydaje się być zbyt zawiła dla nazewnictwa polioksokwasów tworzących względnie proste układy łańcuchowe i cykliczne. W takim przypadku o wiele prostszy do zastosowania jest system nomenklatury addytywnej stosowany dla nieorganicznych układów łańcuchowych i cyklicznych. Otrzymane za jego pomocą nazwy w prostu sposób można przełożyć na budowę danego związku. System ten jednak prowadzi do długich nazw w przypadku układów posiadających wiele lokantów.
Przykłady wymienionych dwóch sposobów nazewnictwa nomenklatury addytywnej przedstawiono poniżej dla związków wielordzeniowych.

Przykłady:

4. Związek zwyczajowo nazywany jako kwas difosforowy, $H_4P_2O_7 = [(HO)_2P(O)OP(O)(OH)_2]$, jest zgodnie z zasadami systemu nomenklatury addytywnej, traktującej dany związek jako klasyczny układ koordynacyjny, nazywany jako:
μ-oksydo-bis[dihydroksydooksydofosfor]
lub wg systemu traktującego ten związek jako pięcioczłonowy łańcuch z odpowiednimi ligandami jako:
2,4-dihydroksydo-1,5-dihydrydo-2,4-dioksydo-1,3,5-trioksy-2,4-difosfy-[5]katena

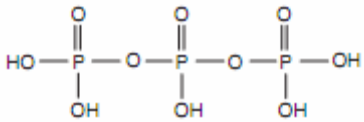
5. Związek zwyczajowo nazywany jako kwas cyklo-trifosforowy:



$H_3P_3O_9$

może być nazwany jako klasyczny układ koordynacyjny:
tri-μ-oksydo-tris(hydroksydooksydofosfor),
lub jako sześcioczłonowy układ pierścieniowy z odpowiednimi ligandami:
2,4,6-trihydroksydo-2,4,6-trioksydo-1,3,5-trioksy-2,4,6-trifosfy-[6]cykl

6. Związek pochodny, kwas *katena*-trifosforowy



$H_5P_3O_{10}$

Może być nazwany jako trójrdzeniowy układ koordynacyjny:
pentahydroksydo-1κ$^2$*O*,2κ$^2$*O*,3κ*O*-di-μ-oksydo-1:3κ$^2$*O*;2:3κ$^2$*O*-trioksydo-1κ*O*,2κ*O*,3κ*O*-trifosfor,
lub jako symetryczny dwurdzeniowy układ koordynacyjny z mostkowym ligandem fosforanowym:
μ-(hydroksydotrioksydo-1κ*O*,2κ*O'*-fosforano)-bis(dihydroksydooksydofosfor),
lub jako jednordzeniowy układ koordynacyjny z dwoma ligandami fosforanowymi:
bis(dihydroksydodioksydofosforano)hydroksydooksydofosfor,
lub jako siedmioczłonowy układ łańcuchowy z odpowiednimi ligandami:
2,4,6-trihydroksydo-1,7-dihydrydo-2,4,6-trioksydo-1,3,5,7-tetraoksy-2,4,6-trifosfy-[7]katena.

Wszystkie nieorganiczne kwasy tlenowe dla których używanie nazw zwyczajowych zawierających słowo „kwas" jest wciąż dopuszczalne, w oparciu o obecne zalecenia, zostały wyszczególnione w Tabeli IR-8.1 wraz z odpowiadającym im nazwom utworzonym w oparciu o nomenklaturę addytywną. Przedstawiono w ten sposób w jaki sposób odpowiednie nazwy mogą być otrzymywane.

Kilka nazw pominiętych w pozycji podanej w odnośniku 2, np. kwas selenowy i kwas podbromawy, zostało przywróconych ponieważ nie wykazują niejednoznaczności oraz pozostają w powszechnym użyciu (włączając ich użycie jako nazw macierzystych w nomenklaturze wymiany funkcyjnej, Podrozdział IR-8.6).

W Tabeli IR-8.1 zawarto również aniony otrzymane przez deprotonację obojętnych cząsteczek kwasów tlenowych. Wiele z tych anionów także posiada nazwy zwyczajowe, które są wciąż dopuszczalne, w niektórych przypadkach pomimo faktu ich oparcia o zasady nomenklatury już porzucone (np. azotyn/azotan oraz nadchloran/chloran/chloryn/podchloryn). W odniesieniu do nazw zawierających przedrostek „wodoro" należy zapoznać się z podrozdziałami IR-8.4 oraz IR-8.5.

Ważnym jest, by zwrócić uwagę, iż obecność danego związku w Tabeli IR-8.1 nie oznacza, że został on opisany w literaturze lub, że w przeszłości istniała potrzeba jego nazwania. Kilka nazw związków zawarto w tabeli wyłącznie dla kompletności oraz

umożliwienia wyprowadzenia nazw macierzystych dla organicznych pochodnych tych związków.

## IR-8.4. Nomenklatura wodorowa

Jest to alternatywny system nomenklatury, którego można używać dla związków oraz jonów zawierających atomy wodoru. Tworząc nazwę używa się słowa „wodoro", stosując w razie potrzeby odpowiedni przedrostek zwielokrotniający, który je poprzedza (np. diwodoro, triwodoro). Następnie, niestosując żadnych spacji, podaje się w odpowiednim nawiasie (Podrozdział IR 2.2) nazwę anionu utworzoną za pomocą nomenklatury addytywnej. Po tak utworzonym fragmencie (również nie stosując żadnej spacji), podaje się w nawiasie okrągłym liczbę wskazującą całkowity ładunek nazywanego indywiduum chemicznego (zasady tej nie stosuje się do indywiduów chemicznych pozbawionych ładunku).

Nazwy utworzone za pomocą nomenklatury wodorowej są użyteczne w przypadku związków lub jonów, w których sposób połączenia jonów wodorowych jest nieznany bądź nie jest wyszczególniony (tj. gdy brak jest informacji na temat tautomeru danego związku lub gdy informacji na temat sposobu połączeń atomów nie zamierza się wyszczególniać).
Niektóre z podanych poniżej przykładów, zostały szerzej omówione w dalszej części opracowania.

Przykłady:

1. $H_2P_2O_7^{2-}$
diwodoro(difosforan), lub
diwodoro[μ-oksydobis(trioksydofosforan)](2-)

2. $H_2B_2(O_2)_2(OH)_4$
diwodoro(tetrahydroksydodi-μ-peroksydo-diboran)

3. $H_2Mo_6O_{19} = H_2[Mo_6O_{19}]$
diwodoro(nonadekaoksydoheksamolibdenian)

4. $H_4[SiW_{12}O_{40}] = H_4[W_{12}O_{36}(SiO_4)]$
tetrawodoro[(tetrakontaoksydokrzemdodekawolfram)ian], lub
tetrawodoro[heksatriakontaoksydo(tetraoksydokrzemiano)dodekawolframian], lub
tetrawodoro(krzemododekawolframian)

5. $H_4[PMo_{12}O_{40}] = H_4[Mo_{12}O_{36}(PO_4)]$
tetrawodoro[tetrakontaoksydo(fosfordodekamolibden)ian], lub
tetrawodoro[heksatriakontaoksydo(heksaoksydofosforano)dodekamolibdenian], lub
tetrawodoro(fosforododekamolibdenian)

6. $H_6[P_2W_{18}O_{62}] = H_6[W_{18}O_{54}(PO_4)_2]$
heksawodoro[doheksakontaoksydo(difosforoktadekawolfram)ian], lub
heksawodoro[tetrapentakontaoksydobis(tetraoksydofosforano)oktadekawolfriamian], lub
heksawodoro(difosforooktadekawolframian)

7. $H_4[Fe(CN)_6]$
tetrawodoro(heksacyjanidożelazian)

8. $H_2[PtCl_6]\cdot 2H_2O$
diwodoro(heksachloridoplatynian) – woda (1/2)

9. HCN
wodoro(nitrydowęglan)

W przypadku związku przedstawionego w przykładzie 1, jony wodorowe mogą być związane z dwoma atomami tlenu tego samego atomu fosforu, bądź mogą być związane z atomami tlenu w taki sposób, w przypadku którego każdy z atomów tlenu związany jest z innym atomem fosforu. Stąd, jak już wcześniej zaznaczono, nazwa stworzona w oparciu o system nomenklatury wodorowej nie zawsze w pełni określa budowę związku.

Analogicznie, nazwa podana w przykładzie 2, może odnosić się do dwóch różnych tautomerów związku. Podobna sytuacja ma miejsce dla związku, którego nazwa utworzona w oparciu o nomenklaturę konstytucyjną to „cyjanek wodoru". Nazwy „hydrydonitrydowęgiel" (nomenklatura addytywna), „metylidynoazan" (nomenklatura podstawnikowa) oraz „formonitryl"(nomenklatura chemii organicznej) określają tautomer HCN.

System nomenklatury wodorowej może również być stosowany dla związków oraz jonów, w przypadku których tautomeria nie występuje, jeżeli zamierza się określić strukturę związku jako układ jonów wodorowych związanych z anionem:

Przykłady:

10. $HMnO_4$ wodoro(tetraoksydomanganian)

11. $H_2MnO_4$ diwodoro(tetraoksydomanganian)

12. $H_2CrO_4$ diwodoro(tetraoksydochromian)

13. $HCrO_4^-$ wodoro(tetraoksydochromian)(1-)

14. $H_2Cr_2O_7$ diwodoro(heptaoksydochromian)

15. $H_2O_2$ diwodoro(nadtlenek)

16. $HO_2^-$ wodoro(nadtlenek)(1-)

17. $H_2S$ diwodoro(siarczek)

18. $H_2NO_3^+$ diwodoro(trioksydoazotan)(1+)

Powyższe nazwy należy odróżnić od nazw systemu nomenklatury konstytucyjnej (ang. compositional names), takich jak „nadtlenek wodoru" dla $H_2O_2$ oraz „siarczek wodoru" dla $H_2S$, w których pomiędzy nazwą składnika elektrododatniego oraz nazwą składnika elektroujemnego występuje spacja.

Nazwy sytemu nomenklatury konstytucyjnej podane wyżej, zawierające słowo „wodoru" („hydrogen" w języku angielskim), zostały zaklasyfikowany jako nazwy „nomenklatury wodorowej" w dyskusji poświęconej kwasom tlenowym w Podrozdziale I-9.5 pozycji podanej w odnośniku 2 – nazwy takie zostały bogato zilustrowane przykładami. Jednakże, w celu uniknięcia niejednoznaczności, ich użycie nie jest zalecane. Przykładowo, nazwy utworzone w oparciu o nomenklaturę konstytucyjną „siarczek wodoru" oraz

„siarczek(2-) wodoru” mogą odnosić się zarówno do związku o wzorze $H_2S$ jak i również $HS^-$. Analogiczna sytuacja występuje w przypadku związku o wzorze $Na_2S$, który może zostać nazwany jako siarczek sodu, siarczek disodu, siarczek(2-) sodu oraz siarczek(2-) disodu, za wyjątkiem mało prawdopodobnej interpretacji nazwy pierwszej oraz trzeciej jako $NaS^-$. W pozycji podanej w odnośniku 2, nazwa „wodorosiarczek(1-)” oraz „monowodorosiarczek” dla $HS^-$ zostały zaproponowane w celu uniknięcia niejednoznaczności.

Przedstawiony w niniejszym opracowaniu sposób tworzenia nazw opartych o system nomenklatury wodorowej został utworzony w celu wyeliminowania powyższych dwuznaczności:

(i) słowo „wodoro” musi być połączone z resztą nazwy związku (nie może występować spacja),

(ii) liczba atomów wodoru musi zostać wyszczególniona za pomocą przedrostka zwielokrotniającego,

(iii) część nazwy odnoszącej się do anionu musi znajdować się w odpowiednim nawiasie, oraz

(iv) całkowity ładunek nazywanego indywiduum chemicznego musi zostać wyszczególniony.

Utworzonych wg powyższych zaleceń nazw nie można pomylić z nazwami innego typu.

Jedynym dopuszczalnym wyjątkiem jest zbiór kilku szczególnych, skróconych nazw anionów, wyszczególnionych w Podrozdziale IR-8.5.

W niektórych przypadkach, wystąpienie jakiejkolwiek niejednoznaczności nie jest możliwe i z tego powodu, rozróżnienie pomiędzy nazwami utworzonymi w oparciu o nomenklaturę konstytucyjną oraz wodorową nie jest takie ważne, szczególnie dla halogenowodorów. Stąd, związek o wzorze HCl, może być nazywany jako „chlorek wodoru” (nazwa utworzona w oparciu o nomenklaturę konstytucyjną) oraz „wodoro(chlorek)” (nazwa utworzona w oparciu o nomenklaturę wodorową).

Przykłady 1,3-6 oraz 14 (przedstawione wyżej) ukazują, że kwasy homo oraz heteropolitlenowe, jak również ich częściowo zdeprotonowane formy, mogą zostać nazwane wg zasad systemu nomenklatury wodorowej, jeżeli tylko nazwany zostanie odpowiadający im anion. W przykładach 4-6, dla każdego związku wyszczególniono trzy alternatywne nazwy. Dwie pierwsze nazwy posiadają utworzoną wg systemu nomenklatury addytywnej nazwę części anionowej związku. Różnice w nazwach anionów wynikają z różnego sposobu podziału jego budowy na ligandy oraz atomy centralne. Ostatnie w tych przykładach nazwy, zawierające przedrostki krzemo oraz fosforo, są przykładami nazw nomenklatury pół-systematycznej, która nie jest zalecana. Wymaga bowiem stosowania złożonych norm postępowania w celu uniknięcia niejednoznaczności.

Reguły stosowane w celu nadania nazw bardzo złożonym anionom homo- oraz heteropolitlenowych zostały podane w Rozdziale II-1 pozycji podanej w odnośniku 3.

Należy zwrócić uwagę, że przedstawione wyżej przykłady 10-14 ukazują, w jaki prosty sposób można nadawać nazwy związkom metali przejściowych, które w przeszłości były nazywane jako kwasy. Nazwy takie jak kwas nadmanganowy, kwas dichromowy, itd., nie zostały wyszczególnione w obecnych zaleceniach. Należą one do tej grupy związków, w odniesieniu do których występują trudności w usystematyzowaniu i stwierdzeniu tego, co należałoby wyszczególnić, oraz które spośród ich nazw są zbędne w nomenklaturze chemii organicznej. Jest to przeciwna sytuacja do przypadku analogicznych nazw zawierających słowo „kwas” dla związków pierwiastków grup głównych.

Ostatecznie zauważyć należy, iż przedstawione tutaj nazwy systemu nomenklatury wodorowej są tworzone w innych sposób niż nazwy soli oraz estrów organicznych kwasów poliwalentnych, w których przypadku, słowo „wodoro” zawsze podawane jest jako oddzielne (dot. języka ang?) zaraz przed nazwą anionu, np. wodoro ftalan potasu oraz wodoro ftalan etylu.

### IR 8.5 Skrócone nazwy wodorowe dla niektórych anionów

Część powszechnie znanych anionów posiada nazwy, które mogą być postrzegane jako skrócone formy nazw opartych o system nomenklatury wodorowej utworzonych według wyżej przedstawionych reguł. Nazwy te, wszystkie pisane jako jedno słowo bez podawania ładunku, oraz bez nawiasów, są dopuszczalne ze względu na ich zwięzłość, obecność w dłuższym użyciu i jednoznaczność. Zaleca się, by listę tę traktować jako ograniczoną ze względu na niejednoznaczności, które mogą powstać w wielu innych przypadkach.

| *Anion* | *Dopuszczalna skrócona nazwa wodorowa* | *Nazwa wodorowa* |
|---|---|---|
| $H_2BO_3^-$ | diwodoroboran | diwodoro(trioksydoboran)(1-) |
| $HBO_3^{2-}$ | wodoroboran | wodoro(trioksydoboran)(2-) |
| $HSO_4^-$ | wodorosiarczan | wodoro(tetrakosydosiarczan(1-) |
| $HCO_3^-$ | wodorowęglan | wodoro(trioksydowęglan)(1-) |
| $H_2PO_4^-$ | diwodorofosforan | diwodoro(tetraoksydofosforan)(1-) |
| $HPO_4^{2-}$ | wodorofosforan | wodoro(tetraoksydofosforan)(2-) |
| $HPHO_3^-$ | wodorofosfonian | wodoro(hydrydotrioksydofosfonian)(1-) |
| $H_2PO_3^-$ | diwodorofosforyn | diwodoro(trioksydofosforan)(1-) |
| $HPO_3^{2-}$ | wodorofosforyn | wodoro(trioksydofosforan)(2-) |
| $HSO_4^-$ | wodorosiarczan | wodoro(tetraoksydosiarczan)(1-) |
| $HSO_3^-$ | wodorosiarczyn | wodoro(trioksydosiarczan)(1-) |

### IR-8.6 Nomenklatura wymiany funkcyjnej dla pochodnych kwasów tlenowych

W nomenklaturze wymiany funkcyjnej, podstawienie grupy =O lub -OH macierzystego kwasu tlenowego (takie jak O->S, O->OO, OH->Cl, etc.) jest wskazywane przez użycie wrostków lub przedrostków, tak jak zostało to zilustrowane poniższymi przykładami (pozycja podana w odnośniku 1, Podrozdział P-67.1).

| *Podstawienia* | *Przedrostek* | *Wrostek* |
|---|---|---|
| OH->$NH_2$ | amid(o) | amid(o) |
| O->OO | peroksy | perokso |
| O->S | tio | tio |
| O->Se | seleno | seleno |
| O->Te | telluro | telluro |
| OH->F | flouro | fluoryd(o) |
| OH->Cl | chloro | chloryd(o) |
| OH->Br | bromo | bromid(o) |
| OH->I | jodo | jodyd(o) |
| OH->CN | cyjano | cyjanid(o) |

Przykład 5 w Podrozdziale IR-8.1 ilustruje użycie wrostków w operacji podstawienia OH->Cl oraz I->S, które pozwala na otrzymanie nazwy „*O*-kwas arsonochloridotiowy" dla związku HAsCl(OH)S = [AsClH(OH)S], będącego kwasem wywodzącym się z odpowiedniego kwasu macierzystego, wymaganą w celu nadania nazwy jego pochodnej organicznej:

EtAsCl(OH)S – *O*-kwas etyloarsonochloridotiowy

Nazwy oparte o system nomenklatury wymiany funkcyjnej mogą być również używane do nadania nazw kwasom będących pochodnymi odpowiednich kwasów macierzystych. Jest to jednakże równoznaczne z wprowadzeniem dodatkowego systemu, który nie jest wymagany w nomenklaturze chemii nieorganicznej. Jak wspomniano wcześniej, nomenklatury addytywnej oraz podstawnikowej można używać w odniesieniu do wszystkich związków.

Przykład:

1. HAsCl(OH)S = [AsClH(OH)S]
chloridohydroksydohydrydosulfidoarsen (nomenklatura addytywna), lub
chloro(hydroksy)-$\lambda^5$-arsenotion (nomenklatura podstawnikowa)

Niemniej jednak, w Tabeli IR-8.2 wyszczególniono również indywidua chemiczne, które mogą być uznawane jako pochodne indywiduów występujących w Tabeli IR-8.1, otrzymane przez odpowiednie operacje podstawienia, i dla których nazwy zwyczajowe są nazwami otrzymanymi w oparciu o system nomenklatury wymiany funkcyjnej przy zastosowaniu odpowiednich przedrostków (np. „kwas tiosiarkowy).

Problem, który mógłby się pojawić przy stosowaniu systemu nomenklatury wymiany funkcyjnej stosując odpowiednie przedrostki został przedstawione na przykładzie tiokwasów. Nazwom kwas tritiowęglowy, kwas tetratiofosforowy itd., odpowiadałyby następujące nazwy anionów: tritiowęglan, tetratiofosforan, itd. Nazwy te wydają się być nazwami opartymi o system nomenklatury addytywnej, jako takie są jednak nieprawidłowe gdyż w nomenklaturze addytywnej przedrostkiem odpowiadającego w tym przypadku liganda jest „sulfido" bądź „sulfanodiido" (stąd poprawne ich nazwy to trisulfidowęglan(2-), tetrasulfidofosforan(3-), itd.). Podrozdział P-65.2 pozycji podanej w odnośniku 1 nakazuje użycie nazwy „kwas karbonotritiowy" opartej o wrostki, prowadząc do nazwy odpowiadającego anionu karbonotritianowego, która nie jest mylona z nazwą opartą o system nomenklatury addytywnej.

W Tabeli IR-8.2 podano kilka innych przykładów nazw opartych o system nomenklatury wymiany funkcyjnej (np. chlorek fosforylu, diamid kwasu siarkowego). Nazwy te są powszechnie znane i wciąż mogą być używane. Ten system nomenklatury nie jest jednak zalecany dla związków, które nie zostały tutaj wyszczególnione. Tak jak wspomniano wcześniej, systemy nomenklatury addytywnej oraz podstawnikowej mogą być zawsze używane w celu nadania właściwych nazw danym indywiduom chemicznym, tak jak zilustrowano to w Tabeli.

**Tabela IR-8.2** Dopuszczalne nazwy zwyczajowe, nazwy stworzone o system nomenklatury wymiany funkcyjnej oraz nomenklatury systematycznej (addytywnej) dla wybranych podstawionych kwasów tlenowych.

W Tabeli wyszczególniono dopuszczalne nazwy zwyczajowe, nazwy stworzone w oparciu o system nomenklatury wymiany funkcyjnej (Podrozdział IR-8.6) oraz nazwy systematyczne (addytywne) dla związków będących pochodnymi kwasów tlenowych wyszczególnionych w Tabeli IR-8.1, ich pewnych izomerów oraz odpowiadających anionów. Wyszczególnione związki są pochodnymi odpowiednich kwasów otrzymanymi przez podstawienie atomu/atomów tlenu, albo grupy/grup hydroksylowej/hydroksylowych innym/innymi atomem/atomami bądź grupą/grupami.

W niektórych przypadkach wzory podane są w klasycznym formacie, w których „kwasowe"(związane z atomami tlenu bądź innymi atomami grupy 16 układu okresowego) wodoru wyszczególniono na samym początku (np. $H_2S_2O_3$). W większości przypadków wzory są także (lub tylko) zapisane jako odnoszące się do układów koordynacyjnych, zgodnie z regułami podanymi w Rozdziale IR-7 (np. „$H_2SO_4$ = $[SO(OH)_2S]$").

| *Wzór* | *Dopuszczalna nazwa zwyczajowa* | *Nazwa systemu nomenklatury wymiany funkcyjnej* | *Nazwa systematyczna (addytywna)* |
|---|---|---|---|
| $HNO_4 = [NO_2(OOH)]$ | kwas nadtlenoazotowy | kwas peroksyazotowy[a] | (dioksydanido)dioksydowodór |
| $NO_4^- = [NO2(OO)]^-$ | nadtlenoazotan | peroksyazotan[a] | dioksydoperoksydoazotan(1-) |
| [NO(OOH)] | kwas nadtlenoazotawy | kwas peroksyazotanowy[a] | (dioksydanido)oksydoazot |
| [NO(OO)]- | nadtlenoazotyn | peroksyazotyn[a] | oksydoperoksydoazotan(1-) |
| $NO_2NH_2 = N(NH_2)O_2$ | nitramid | amid azotowy | amidodioksydoazton, lub dihydrydo-1κ$^2$*H*-dioksydo-2κ$^2$*O*-diazot(N-N) |
| $H_3PO_5 = [PO(OH)_2(OOH)]$ | kwas nadtlenofosforowy | kwas peroksyfosforowy (fosforonadtlenowy albo fosforoperoksowy ?) ang. phosphoroperoxoic | (dioksydanido)dihydroksydooksydofosfor |
| $[PO_5]^{3-}$ | nadtlenofosforan | peroksyfosforan (nadtlenofosforan?) | trioksydoperoksydofosforan(3-) |
| $[PCl_3O]$ | trichlorek fosforylu, lub trichlorek tlenek fosforu | trichlorek fosforylu | trichloridooksydofosfor |
| $H_4P_2O_8 = [(OH)_2P(O)OOP(O)(OH)_2]$ | kwas nadtlenodifosforowy | kwas 2-peroksydifosforowy | μ-peroksydo-1κ*O*,2κ*O'*-bis(dihydroksydooksydofosfor) |
| $[P_2O_8]^{2-} = [O_3POOPO_3]^{4-}$ | nadtlenodifosforan | 2-peroksydifosforan | μ-peroksydo-1κ*O*,2κ*O'*-bis(trioksydofosforan)(4-) |
| $H_2SO_5 = [SO_2(OH)(OOH)]$ | kwas nadtlenosiarkowy | kwas peroksysiarkowy | (dioksydanido)hydroksydooksydosiarka |
| $[SO_5]^{2-} = [SO_3(OO)]^{2-}$ | nadtlenosiarczan | peroksysiarczan | trioksydoperoksydosiarczan(2-) |
| $H_2S_2O_8$ = | kwas nadtlenodisiarkowy | kwas 2-peroksydisiarkowy | μ-peroksydo-1κ*O*,2κ*O'*- |

| | | | |
|---|---|---|---|
| $[(OH)S(O)_2OOS(O)_2(OH)]$ | | | bis(hydroksydodioksydosiarka) |
| $[S_2O_8]^{2-} = [O_3SOOSO_3]^{2-}$ | nadtlenodisiarczan | 2-peroksydisiarczan | μ-peroksydo-1κ*O*,2κ*O'*-bis(trioksydosiarczan)(2-) |
| $H_2S_2O_3 = [SO(OH)_2S]$ | kwas tiosiarkowy | *O*-kwas siarkotiowy (albo tiosiarkowy ?) ang. sulfurothioc | dihydroksydooksydosulfidosiarka |
| $H_2S_2O_3 = [SO_2(OH)(SH)]$ | kwas tiosiarkowy | *S*-kwas siarkotiowy (albo tiosiarkowy ?) ang. sulfurothioc | hydroksydodioskdyosulfanidosiarka(2-) |
| $S_2O_3^{2-} = [SO_3S]^{2-}$ | tiosiarczan | siarkotian (and.sulfurotioate)? tiosiarczan(?) | trioksydosulfidosiarczan(2-) |
| $H_2S_2O_2 = [S(OH)_2S]$ | kwas tiosiarkawy | O-kwas tiosiarkawy (siarkotiawy) and. sulfurothious | dihydroksydosulfidosiarka |
| $H_2S_2O_2 = [SO(OH)(SH)]$ | kwas tiosiarkawy | S-kwas tiosiarkawy (siarkotiawy) | hydroksydooksydosulfanidosiarka |
| $[SO_2S]^{2-}$ | tiosiarczyn | tiosiarczyn (ang. sulfurothioite) siarkotyn??? | dioksydosulfidosiarczan(2-) |
| $SO_2Cl_2 = [SCl_2O_2]$ | dichlorek sulfurylu, lub dichlorek ditlenek sulfurylu | dichlorek sulfurylu | dichloridodioksydosiarka |
| $SOCl_2 = [SCl_2O]$ | dichlorek tionylu, lub dichlorek tlenek siarki | dichlorek siarkawy (ang. sulfurous) | dichloridooksydosiarka |
| $[S(NH_2)O_2(OH)]$ | kwas sulfaminowy | kwas siarkoamidowy (ang. sulfuramidic) | amidohydroksydodioksydosiarka |
| $[S(NH_2)_2O_2]$ | diamid siarkowy (ang. sulfuric diamide) | diamid siarkowy (ang. sulfuric diamide) | diamidodioksydosiarka |
| HSCN = [C(N)(SH)] | kwas tiocyjanowy | | nitrydosulfanidowęgiel |
| HNCS = [C(NH)S] | kwas izotiocyjanowy | | imidosulfidowęgiel |
| $SCN^-$ | tiocyjanian | | nitrydosulfidowęglan(1-) |

[a] W pozycji podanej w odnośniku 4 (Reguła 5.22) podane nazwy są częściej tworzone przy użyciu przedrostka „perokso” (ang. „peroxo”) niż „peroksy” (ang. „peroxy”). Jednakże w pozycji podanej w odnośniku 2, przedrostek „perokso” jest pominięty, bez podania żadnej przyczyny, oraz bez podania żadnych innych przedrostków, które mogłyby być zamiast niego używane. Nazwy z przedrostkiem „peroksy” są w częstym użyciu. Co więcej, ogólna reguła stosowana w nomenklaturze wymiany funkcyjnej (Odnośnik 1, Podrodział P-15.5) narzuca użycie przedrostka „peroksy” dla operacji podstawienia –O– -> –OO– (jest to w przeciwieństwie do użycia dla tej operacji wrostka „perokso”). Mając na uwadze powyższe, podane wyżej nazwy utworzone zostały przy użyciu przedrostka „peroksy”. Dla większości jednordzeniowych kwasów tlenowych, reguły podane w odnośniku 1 (Podrozdział P-67.1), nakazują użycie wrostków w nazwach systematycznych; w odniesieniu do tych przypadków,

odpowiednie nazwy podane zostały w kolejnej kolumnie. Użycie przedrostków dla nadania nazw odpowiedniemu kwasowi azotowemu, azotawemu oraz kwasom dwurdzeniowym, jest również podane w powyższej Tabeli.

**IR-8.7 Odnośniki literaturowe**

1. *Nomenclature of Organic Chemistry, IUPAC Recommendations*, eds. W.H. Powell and H. Favre, Royal Society of Chemistry, in preparation
2. *Nomenclature of Inorganic Chemistry, IUPAC Recommendations 1990*, ed. G.J. Leigh, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1990.
3. *Nomenclature of Inorganic Chemistry II, IUPAC Recommendations 2000*, eds. J.A. McCleverty and N.G. Connelly, Royal Society of Chemistry, 2001
4. *IUPAC Nomenclature of Inorganic Chemistry, Second Edition, Definitive Rules 1970*, Butterworths, London, 1971.

# IR-9 Związki koordynacyjne

**Spis treści**

**IR-9.1 Wprowadzenie**
**IR-9.1.1 Wiadomości ogólne**
**IR-9.1.2 Definicje**
**IR-9.1.2.1 Wprowadzenie do teorii związków koordynacyjnych**
**IR-9.1.2.2 Związki koordynacyjne oraz jednostka koordynacyjna**
**IR-9.1.2.3 Atom centralny**
**IR-9.1.2.4 Ligandy**
**IR-9.1.2.5 Wielościan koordynacyjny**
**IR-9.1.2.6 Liczba koordynacji**
**IR-9.1.2.7 Chelatacja**
**IR-9.1.2.8 Stopień utlenienia**
**IR-9.1.2.9 Nomenklatura koordynacyjna: nomenklatura addytywna**
**IR-9.1.2.10 Ligandy mostkowe**
**IR-9.1.2.11 Wiązania metal-metal**
**IR-9.2 Konstytucja zwiazków koordynacyjnych – opis**
**IR-9.2.1 Wiadomości ogólne**
**IR-9.2.2 Nazwy związków koordynacyjnych**
**IR-9.2.2.1 Kolejność nazw ligandów oraz atomów centralnych w nazwach związków koordynacyjnych**
**IR-9.2.2.2 Liczba ligandów w jednostce koordynacyjnej**
**IR-9.2.2.3 Używanie nazw ligandów**
**IR-9.2.2.4 Liczby ładunku, liczby utlenienia oraz stosunki stechiometryczne jonów**
**IR-9.2.3 Wzory związków koordynacyjnych**
**IR-9.2.3.1 Kolejność symboli we wzorze związku koordynacyjnego**
**IR-9.2.3.2 Stosowanie nawiasów**
**IR-9.2.3.3 Ładunki jonów oraz stopnie utlenienia**
**IR-9.2.3.4 Stosowanie skrótów**
**IR-9.2.4 Określanie atomów donorowych**
**IR-9.2.4.1 Wiadomości ogólne**
**IR-9.2.4.2 Konwencja kappa**
**IR-9.2.4.3 Porównanie konwencji eta oraz kappa**
**IR-9.2.4.4 Użycie wyłącznie symboli atomów donorowych w nazwach**
**IR-9.2.5 Wielordzeniowe związki koordynacyjne**
**IR-9.2.5.1 Wiadomości ogólne**
**IR-9.2.5.2 Ligandy mostkowe**
**IR-9.2.5.3 Wiązania metal – metal**
**IR-9.2.5.4 Symetryczne dwurdzeniowe jednostki koordynacyjne**
**IR-9.2.5.5 Niesymetryczne dwurdzeniowe jednostki koordynacyjne**
**IR-9.2.5.6 Struktury trójrdzeniowe i większe**

**IR-9.2.5.7 Klastery wielojądrowe: symetryczne centralne jednostki strukturalne**
**IR-9.3 Opis konfiguracji jednostek koordynacyjnych**
**IR-9.3.1 Wprowadzenie**
**IR-9.3.2 Opis geometrii koordynacyjnej**
**IR-9.3.2.1 Symbol wielościanu koordynacyjnego**
**IR-9.3.2.2 Wybór między blisko związanymi geometriami**
**IR-9.3.3 Opisywanie konfiguracji - rozróżnienie pomiędzy diastereoizomerami**
**IR-9.3.3.1 Informacje ogólne**
**IR-9.3.3.2 Wskaźnik konfiguracyjny**
**IR-9.3.3.3 Układy koordynacyjne kwadratowe (*SP*-4)**
**IR-9.3.3.5 Układy koordynacyjne o geometrii piramidy o podstawie kwadratu (*SPY*-4, *SPY*-5)**
**IR-9.3.3.6 Układy koordynacyjne o geometrii bipiramidy (*TBPY*-5, *PBPY*-7, *HBPY*-8 i *HBPY*-9).**
**IR-9.3.3.7 Układy T-kształtne (*TS*-3)**
**IR-9.3.3.8 Układy typu podparta deska**
**IR-9.3.4 Opis konfiguracji absolutnej - rozróżnienie diastereoizomerów**
**IR-9.3.4.1 Wiadomości wstępne**
**IR-9.3.4.2 Konwencja R/S dla centrów tetraedrycznych**
**IR-9.3.4.3 Konwencja R/S dla centrów o strukturze bipiramidy trygonalnej**
**IR-9.3.4.4 Konwencja C/A dla centrów o strukturze innych wielościanów**
**IR-9.3.4.5 Konwencja C/A dla centrów o strukturze bipiramidy trygonalnej**
**IR-9.3.4.6 Konwencja C/A dla centrów o strukturze piramidy o podstawie kwadratu**
**IR-9.3.4.7 Konwencja C/A dla centrów o strukturze podpartej deski**
**IR-9.3.4.8 Konwencja C/A dla centrów oktaedrycznych**
**IR-9.3.4.9 Konwencja C/A dla centrów o strukturze słupa trygonalnego**
**IR-9.3.4.10 Konwencja C/A dla innych centrów o strukturze bipiramidy**
**IR-9.3.4.11 Konwencja skośnych prostych**
**IR-9.3.4.12 Zastosowanie konwencji skośnych prostych do oktaedrycznych tris(didentnych) jednostek koordynacyjnych**
**IR-9.3.4.13 Zastosowanie konwencji skośnych prostych do oktaedrycznych bis(didentnych) jednostek koordynacyjnych**
**IR-9.3.4.14 Zastosowanie konwencji skośnych prostych do konformacji pierścieni chelatowych**
**IR-9.3.5 Określenia pierwszeństwa ligandów**
**IR-9.3.5.1 Wiadomości ogólne**
**IR-9.3.5.2 Liczby pierwszeństwa**
**IR-9.3.5.3 Konwencja znaków prim**
**IR-9.4 Uwagi końcowe**
**IR-9.5 Odnośniki literaturowe**

## IR-9.1 Wprowadzenie

### IR-9.1.1 Wiadomości ogólne

W niniejszym rozdziale zawarto podstawowe definicje oraz niezbędne reguły tworzenia wzorów oraz nadawania nazw związków koordynacyjnych. Zdefiniowano takie pojęcia jak jednostka koordynacyjna, wielościan koordynacyjny, liczba koordynacyjna oraz ligandy mostkowe. Wyjaśniono także rolę nomenklatury addytywnej (Rozdział IR-7).
Definicje powyższych pojęć stosuje się w celu tworzenia reguł nazewnictwa związków koordynacyjnych oraz zapisywania ich wzorów. Stosowanie tych reguł pozwala podać skład związku koordynacyjnego w sposób możliwie najbardziej jednoznaczny. Nazwy oraz wzory związków koordynacyjnych zawierają w sobie informacje na temat rodzaju atomu centralnego, ligandów z nim związanych oraz całkowitego ładunku związku.
W celu określenia lub rozróżnienia struktur diastereoizomerycznych oraz enancjomerycznych mogących istnieć dla związku o specyficznym składzie, wprowadzono deskryptory stereochemiczne.
Opis konfiguracji danego związku koordynacyjnego wymaga wpierw określenia jego geometrii za pomocą symboli wielościanów koordynacyjnych (Podrozdział IR-9.3.2.1). Następnie, względne położenia ligandów wokół wielościanu koordynacyjnego wyszczególnia się przy użyciu wskaźników konfiguracyjnych (Podrozdział IR-9.3.3). Wskaźnik konfiguracyjny jest ciągiem liczb pierwszeństwa ligandów, otrzymywanych za pomocą reguł, które są charakterystyczne dla danej geometrii koordynacyjnej. Jeżeli jest to wymagane, stosując liczby pierwszeństwa ligandów, opisuje się chiralność związku koordynacyjnego (Podrozdział Ir-9.3.4). Liczby pierwszeństwa ligandów używane w opisach odnoszą się do chemicznego składu danych ligandów. Szczegółowy opis reguł, które pozwalają na ich otrzymanie, zawarty jest w Podrozdziale P-91 pozycji podanej w odnośniku 1, jednakże ich zarys podany został w Podrozdziale IR-9.3.5.

### IR-9.1.2 Definicje

#### IR-9.1.2.1 Wprowadzenie do teorii związków koordynacyjnych

Rozwój teorii koordynacji oraz rozróżnienie klasy związków nazywanych związkami koordynacyjnymi rozpoczął się wraz z historycznie ważnymi pojęciami wartościowości głównej oraz pobocznej.
Wartościowości główne w sposób oczywisty wywodzą się ze stechiometrii prostych związków takich jak $NiCl_2$, $Fe_2(SO_4)_3$ oraz $PtCl_2$. Jednakże, kiedy inne proste oraz uważane za trwałe substancje (np. $H_2O$, $NH_3$, KCl) były do nich dodawane, obserwowano tworzenie się nowych związków, takich jak na przykład: $NiCl_2{\cdot}4H_2O$, $Co_2(SO_4)_3{\cdot}12H_2O$, $PtCl_2{\cdot}2KCl$. Układy takie, ze względu na ich złożoną stechiometrię, nazwano związkami kompleksowymi*, a ich powstawanie powiązane zostało z pewnymi konkretnymi pierwiastkami metalicznymi. Liczba cząsteczek danej substancji, którą można było dodać do pewnych prostych związków, przyczyniła się do rozwinięcia pojęcia wartościowości pobocznej.
Rozpoznanie zależności między związkami koordynacyjnymi doprowadziło do powstania teorii koordynacji oraz nazewnictwa związków koordynacyjnych opartego na nomenklaturze addytywnej. Każdy związek koordynacyjny albo jest, albo zawiera, jednostkę koordynacyjną (lub kompleks*), składającą się z atomu centralnego związanego z innymi grupami.
Chociaż przedstawiona tutaj teoria koordynacji znalazła zastosowanie głównie do związków metali, również wiele innych związków można rozpatrywać jako układy składające się z

*Ze względu na możliwe niejednoznaczności, stosowanie pojęcia „kompleks” w nomenklaturze chemii nieorganicznej nie jest zalecane. Zamiast niego preferuje się używanie określenia „jednostka koordynacyjna”.

atomu centralnego (lub atomów centralnych), który (bądź które) wiążę się (lub wiążą się) z innymi grupami. Zastosowanie systemu nomenklatury addytywnej do tego typu połączeń zostało krótko przedstawione oraz zilustrowane przykładami w Rozdziale IR-7, oraz obszernie opisane dla kwasów nieorganicznych w Rozdziale IR-8.

### IR-9.1.2.2 Związki koordynacyjne oraz jednostka koordynacyjna

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 wysycać zarówno poboczną, jak i główną wartościowość atomu centralnego. Suma tych wartościowości (często równa liczbie ligandów) nazwana została liczbą koordynacyjną (Podrozdział IR-9.1.2.6). We wzorach związków koordynacyjnych jednostkę koordynacyjną ujmuje się w nawias kwadratowy, niezależnie od jej ładunku (Podrozdział IR-9.2.3.2).

Przykłady:
1. $[Co(NH_3)_6]^{3+}$
2. $[PtCl_4]^{2-}$
3. $[Fe_3(CO)_{12}]$

### IR-9.1.2.3 Atom centralny

Atom centralny jest atomem jednostki koordynacyjnej, z którym związane są inne atomy bądź grupy atomów (ligandy). Stąd, atom centralny zajmuje centralną pozycję w jednostce koordynacyjnej. Centralnymi atomami w układach $[NiCl_2(H_2O)_4]$, $[CO(NH_3)_6]^{3+}$ i $[PtCl_4]^{2-}$ są odpowiednio atomy niklu, kobaltu oraz platyny. Uogólniając, nazwa (złożonej) jednostki koordynacyjnej jest tworzona w prostszy sposób, jeżeli wybranych zostanie więcej atomów centralnych (Podrozdział IR-9.2.5) oraz sposób połączeń w strukturze danego układu zostanie wyszczególniony przy użyciu konwencji *kappa* (Podrozdział IR-9.2.4.2).

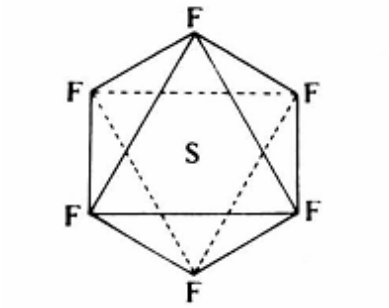
### IR-9.1.2.4 Ligandy

Ligandy są to atomy bądź grupy atomów związane z atomem centralnym. Rdzeń tego słowa jest w języku angielskim często wykorzystywany do tworzenia innych określeń jak „*ligate*” (oznaczając koordynować jako ligand) oraz imiesłowów „*ligating*” oraz „*ligated*” (koordynujący lub związany koordynacyjnie). Terminy takie jak „atom koordynujący” (ang. *ligating atom*) oraz „atom donorowy” (ang. *donor atom*) używane są zamiennie.

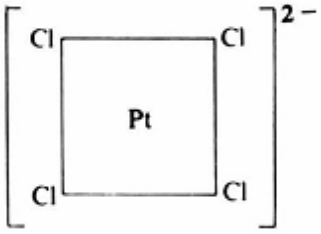
### IR-9.1.2.5 Wielościan koordynacyjny

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, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ jest jonem oktaedrycznym, a $[PtCl_4]^{2-}$ jest jonem 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.

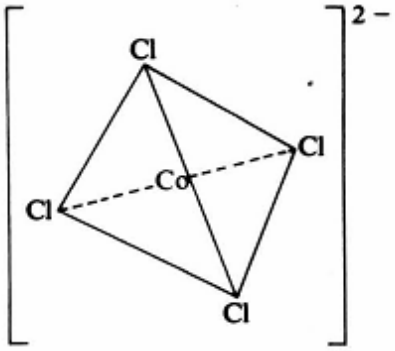
Przykłady:




1. oktaedryczny wielościan koordynacyjny




2. płaski, kwadratowy wielokąt koordynacyjny




3. tetraedryczny wielościan koordynacyjny

### IR-9.1.2.6 Liczba koordynacji

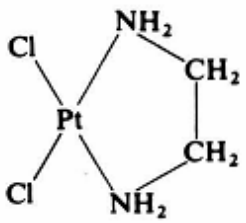
Dla związków koordynacyjnych liczba koordynacyjna równa jest liczbie wiązań σ utworzonych między ligandami a atomem centralnym. Jeżeli między ligandem a atomem centralnym utworzone zostają wiązania zarówno σ jak i π, co na przykład ma miejsce w przypadku ligandów takich jak $CN^-$, $CO_2$, $N_2$ oraz $PMe_3$, wiązań π nie bierze się pod uwagę w określaniu liczby koordynacyjnej.

### IR-9.1.2.7 Chelatacja

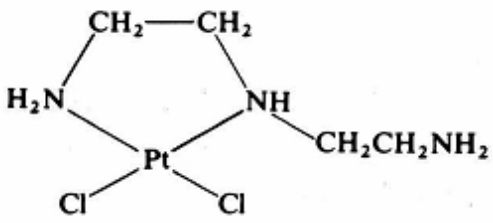
Chelatacja obejmuje koordynację tego samego liganda przez więcej niż jeden atom będący donorem pary elektronowej typu σ do tego samego atomu centralnego. Liczba takich koordynujących atomów należących do danego liganda wskazywana jest za pomocą przymiotników bidentny (didentny?), tridentny, tetradentny, pentadentny itd. (por. Tabela IV* z listą przedrostków liczbowych). Liczba atomów donorowych danego liganda związana z tym samym atomem centralnym nazywa jest dentnością (ang. *denticity*). W IR-10 także pojęcie dentatność.

* Tabele ponumerowane zgodnie z rzymskim system zapisywania liczb zebrano na końcu opracowania.

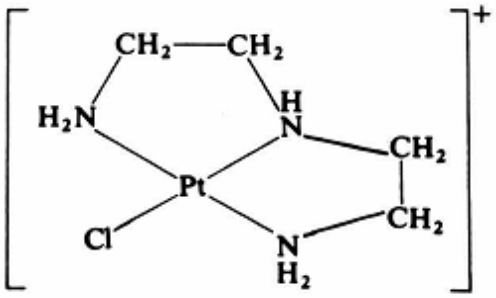
Przykłady:



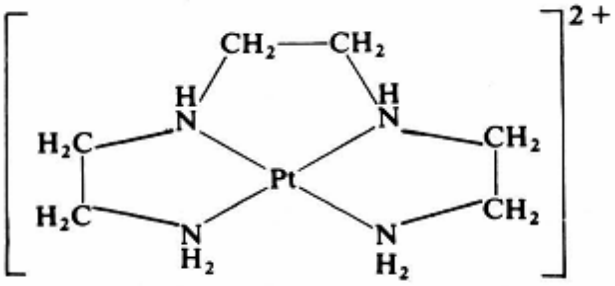

1. chelatacja bidentna




2. chelatacja bidentna




3. chelatacja tridentna




4. chelatacja tetradentna

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.

Przykład:

1. $[(H_3N)_5Co(\mu\text{-}NH_2CH_2CH_2NH_2)Co(NH_3)_5]^{6+}$

Alkeny, areny oraz inne nienasycone cząsteczki, wiążą się z atomami centralnymi przez jeden bądź wszystkie atomy objęte wiązaniem wielokrotnym, tworząc w wyniku związki organometaliczne. Chociaż w odniesieniu zarówno do związków koordynacyjnych jak i organometalicznych wystepuje wiele podobieństw w kwestii ich nomenklatury, te ostatnie jednak różnią się zdecydowanie. Z tego powodu metaloorganiczne związki koordynacyjne potraktowane zostały jako oddzielna grupa, która omówiona została w Rozdziale IR-10.

### IR-9.1.2.8 Stopień utlenienia

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 (Podrozdział IR-4.6.1 oraz IR-5.4.2.2) 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. W poniższych przykładach zilustrowano zależności między ładunkiem jednostki koordynacyjnej, liczbami oraz ładunkami ligandów oraz wyprowadzonym stopniem utleniania atomu centralnego.

| *Lp.* | *Wzór kompleksu* | *Ligandy* | *Stopień utlenienia atomu centralnego* |
|---|---|---|---|
| 1. | $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ | $6NH_3$ | III |
| 2. | $[CoCl_4]^{2-}$ | $4Cl^-$ | II |
| 3. | $[MnO_4]^-$ | $4O^{2-}$ | VII |
| 4. | $[MnFO_3]$ | $3O^{2-} + 1F^-$ | VII |
| 5. | $[Co(CN)_5H]^{3-}$ | $5CN^- + 1H^-$ | III |
| 6. | $[Fe(CO)_4]^{2-}$ | $4CO$ | -II |

### IR-9.1.2.9 Nomenklatura koordynacyjna: nomenklatura addytywna

Kiedy rozwijano teorię koordynacji, powstawanie związków koordynacyjnych wiązano z addycją niezależnych oraz trwałych związków, do prostego związku centralnego. Z tego powodu nadawano im nazwy zgodnie z zasadą addytywności, łącząc nazwę prostego związku centralnego z nazwami wiążących się substancji. Zasada ta pozostaje podstawą nazewnictwa związków koordynacyjnych.
Nazwa budowana jest wokół nazwy atomu centralnego, tak jak wokół atomu centralnego buduje się jednostkę koordynacyjną.

Przykłady:

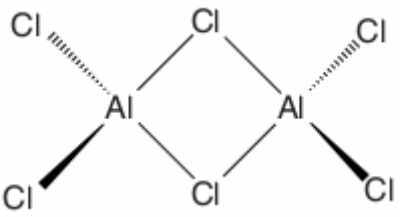
1. Addycja ligandów do atomu centralnego:
$Ni^{2+} + 6H_2O \rightarrow [Ni(OH_2)_6]^{2+}$
Addycja nazwy ligandów do nazwy atomu centralnego:
heksaakwanikiel(II)

Nomenklatura ta staje się bardziej skomplikowana, gdy atomy centralne (oraz ich ligandy) łączą się tworząc ze związków jednordzeniowych związki wielordzeniowe. Złożonym strukturom znacznie prościej nadaje się nazwy traktując je jako układy wielordzeniowe (Podrozdział IR-9.2.5).

### IR-9.1.2.10 Ligandy mostkowe

W indywiduach 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 μ jako przedrostka do wzoru lub nazwy liganda (Podrozdział IR-9.2.5.2).
Ligandy mostkowe wiążą ze sobą atomy centralne, tworząc jednostki koordynacyjne mające więcej niż jeden atom centralny. Liczbę atomów centralnych połączonych w jedna 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 (Rozdział IR-9.2.5.2). Mostkowanie może być realizowane przez jeden atom lub przez dłuższy układ atomów.

Przykład:




$[Al_2Cl_4(\mu\text{-}Cl_2)]$ lub $[Cl_2Al(\mu\text{-}Cl)_2AlCl_2]$
di-μ-chlorido-tetrachlorido-1$\kappa^2$*Cl*,$\kappa^2$*Cl*-diglin

**IR-9.1.2.11 Wiązania metal-metal**

Proste struktury, które zawierają wiązanie metal-metal mogą zostać w łatwy sposób opisane za pomocą nomenklatury addytywnej (Podrozdział IR-9.2.5.3). Gdy jednak rozważa się układy obejmujące trzy lub więcej atomów centralnych, powstają trudności. Układy takie nazywane są klastrami atomów centralnych i są omawiane w Podrozdziale IR-9.2.5.6 oraz IR-9.2.5.7.

Przykłady:

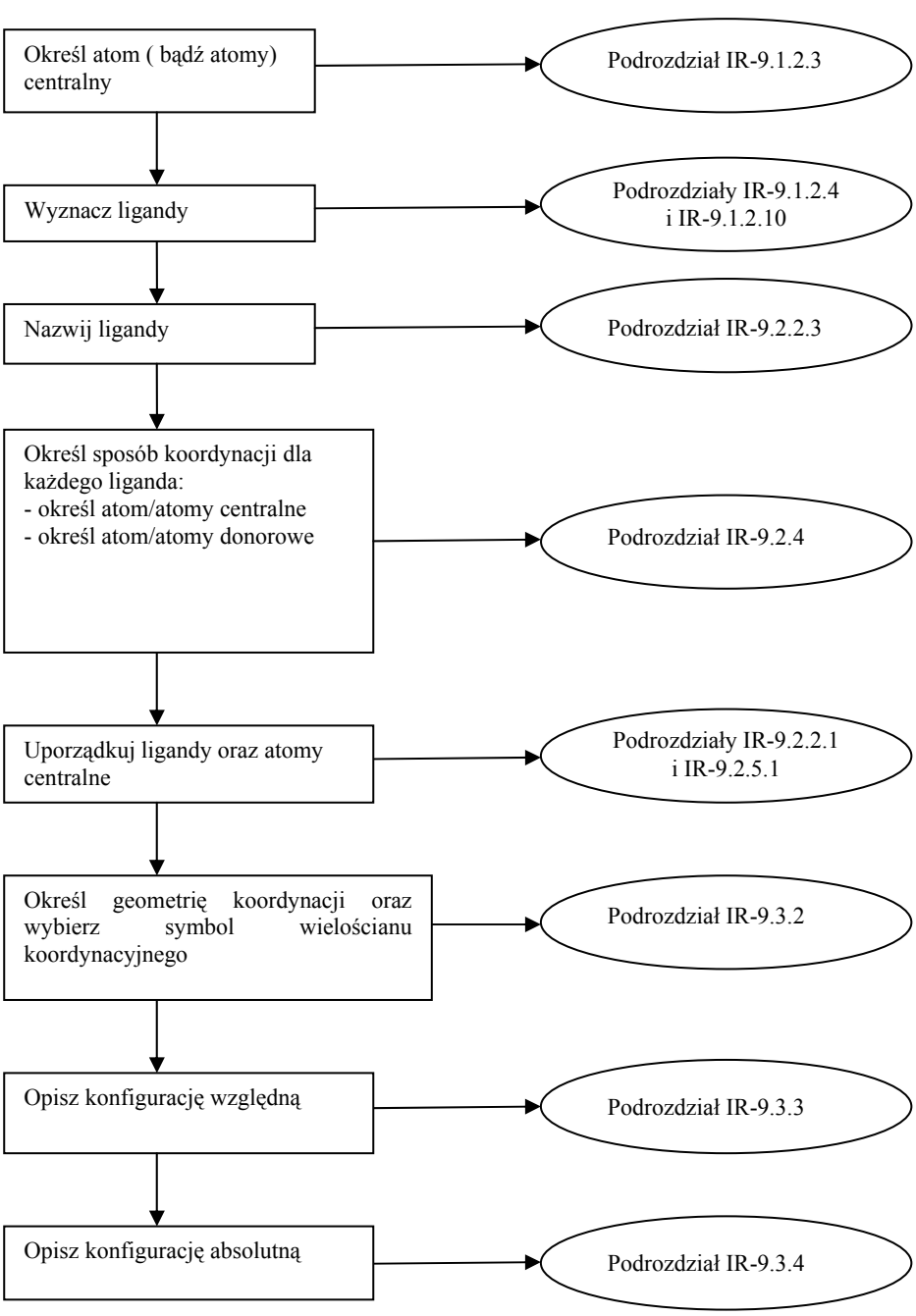
1. $[Br_4ReReBr_4]^{2+}$
bis(tetrabromidoren)(*Re*—*Re*)(2+)

2. $[(OC)_5ReCo(CO)_4]$
nonakarbonylo-1$\kappa^5$*C*,2$\kappa^4$*C*-renkobalt(*Re*—*Co*)

**IR-9.2 Konstytucja zwiazków koordynacyjnych – opis**

**IR-9.2.1 Wiadomości ogólne**

Aby opisać konstytucję danego związku można wybrać jedną z trzech dostępnych metod: narysować jego strukturę (tj. podać jego wzór strukturalny), podać nazwę lub podać wzór. Rysunek struktury (wzór strukturalny) związku zawiera informacje o składnikach strukturalnych danej cząsteczki jak i również ich wzajemnych zależnościach stereochemicznych. Często jednak, zamieszczanie w tekście pełnych wzorów strukturalnych nie jest możliwe. W takich przypadkach, aby opisać konstytucję danego związku, używa się ich nazw bądź wzorów.
Nazwa związku koordynacyjnego dostarcza szczegółowych informacji na temat obecnych w nim składników strukturalnych. Jednakże, co jest bardzo ważne, nazwa taka powinna jednoznacznie definiować dany związek. Z tego powodu, w celu zbudowania nazwy związku, należy stosować odpowiedni zbiór reguł. Poniższy Podrozdział zawiera szczegółowe informacje na ich temat jak i również podaje przykłady ich użycia.




**Schemat IR-9.1.** Schemat tworzenia nazw dla związków koordynacyjnych.

Schemat IR-9.1 zawiera ogólne reguły wykorzystywane w celu utworzenia nazwy danego związku koordynacyjnego. Reguły te zostały dokładniej omówione w wyszczególnionych Podrozdziałach, które zawierają również odpowiednie przykłady i wytyczne odnoszące się do poszczególnych reguł.

Nazwa danego związku może być względnie długa czyniąc jej użycie niepraktycznym. W takich przypadkach, wzór związku okazuje się wygodniejszą metodą jego reprezentacji. Reguły podano w pewnym porządku czyniąc ich użycie bardziej przystępnym. Ze względu na skrócone formy, wzory związków nie mogą często dostarczyć tych samych informacji na temat budowy związku, jak ma to miejsce w przypadkach nazw.

### IR-9.2.2 Nazwy związków koordynacyjnych

Systematyczne nazwy jednostek koordynacyjnych uzyskuje się stosując zasady nomenklatury addytywnej, która przedstawiona została w Rozdziale IR-7. Tak więc nazwy grup otaczających atom centralny muszą zostać określone. Wymienia się je następnie jako przedrostki w nazwie atomu centralnego (Podrozdział IR-9.2.2.1) razem z odpowiednimi przedrostkami zwielokrotniającymi (Podrozdział IR-9.2.2.2). Przedrostki odnoszące się do nazw ligandów uzyskuje się w prosty sposób z ich nazw (Podrozdział IR-9.2.2.3). Nazwy anionowych jednostek koordynacyjnych (kompleksów anionowych) przybierają końcówkę „-an" lub „-ian".

#### IR-9.2.2.1 Kolejność nazw ligandów oraz atomów centralnych w nazwach 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

Przykłady:

1. $[CoCl(NH_3)_5]Cl$
chlorek pentaaminachloridokobaltu(2+)

2. $[AuXe_4]^{2+}$
tetraksenonidozłoto(2+)

Dodatkowe reguły mające zastosowanie dla związków wielordzeniowych omówiono w Podrozdziale IR-9.2.5.

#### IR-9.2.2.2 Liczba ligandów w jednostce koordynacyjnej

Do wskazania liczby ligandów danego rodzaje w jednostce koordynacyjnej stosuje się dwa rodzaje przedrostków (Tabela IV).
(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 (układ nawiasów powinien być taki jaki opisano w Podrozdziale IR-2.2).
Na przykład można by użyć nazwy diamina dla $(NH_3)_2$, ale nazwa bis(metyloamina) pozwala na odróżnienie tego związku od dimetyloaminy. W takich nazwach jak tetraamina nie stosuje się elizji głosek oraz łącznika.

#### IR-9.2.2.3 Używanie nazw ligandów

Systematyczne (oraz alternatywne) nazwy niektórych powszechnie znanych ligandów podano w Tabelach VII i XI. W Tabeli VII zawarto nazwy często spotykanych ligandów organicznych podczas gdy w Tabeli IX zebrano nazwy prostych cząsteczek oraz jonów mogących występować jako ligandy. Ogólne zasady 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 „hydrydo", włączając w to także związki boru.[3]

(ii) Nazwy ligandów kationowych oraz obojętnych, włączając ligandy organiczne[4], używane są bez przekształceń (nawet, jeżeli posiadają końcówkę „id" („yd") lub „an" („ian"); przedstawione poniżej Przykłady 8 i 14).

(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) Ligandy, które wiążą się z atomem centralnym przez atomy węgla omówione zostały w Rozdziale IR-10 poświęconemu związkom organometalicznym.

Przykłady:

| *Wzór* | *Nazwa liganda* |
|---|---|
| $Cl^-$ | chlorido |
| CN- | cyjanido |
| $H^-$ | hydrydo[3] |
| $D^-$ lub $2H^-$ | deuterydo[3] lub [$^2$H]hydrydo[3] |
| $PhCH_2CH_2Se^-$ | 2-fenyloetano-1-selenolano |
| $MeCOO^-$ | octano lub etaniano |
| $Me_2As^-$ | dimetyloarsanido |
| $MeCONH_2$ | acetamid (*nie* acetamido) |
| $MeCONH^-$ | acetyloamido lub acetyloazanido (*nie* acetamido) |
| $MeNH_2$ | metanoamina |
| $MeNH^-$ | metyloamino, lub metyloazanido, lub metanoaminido (Przykład 3 Podrozdziału IR-6.4.6) |
| $MePH_2$ | metylofosfan |
| $MePH^-$ | metylofofanido |
| MeOS(O)OH | siarczyn metylowodorowy (metylowodorosiarczyn?) |

| | |
|---|---|
| $MeOS(O)O^-$ | mytylosiarczyno, lub metanolatodioksydosiarczano(1-) |

**IR-9.2.2.4 Liczby ładunku, liczby utlenienia oraz stosunki stechiometryczne jonów**

W celu opisu składu związku pomocne są następujące metody:
(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 (Podrozdział IR-5.4.2.1.).

Przykłady:

1. $K_4[Fe(CN)_6]$
heksacyjanożelazian(II) potasu, lub
heksacyjanożelazian(4-) potasu, lub
heksacyjanożelazian tetrapotasu

2. $[Co(NH_3)_6]Cl_3$
chlorek heksaaminakobaltu(III)

3. $[CoCl(NH_3)_5]Cl_2$
chlorek pentaaminachloridokobaltu(2+)

4. $[CoCl(NH_3)_4(NO_2)]Cl$
chlorek tetraaminachloridoazotano(III)*-κN-kobaltu(III)

5. $[PtCl(NH_2Me)(NH_3)_2]Cl$
chlorek diaminachlorido(metanoamina)platyny(II)

6. $[CuCl_2\{O=C(NH_2)_2\}_2]$
dichloridobis(mocznik)miedź(II)

7. $K_2[PdCl_4]$
tetrachloridopalladan(II) potasu

8. $K_2[OsCl_5N]$
pentachloridonitrydoosmian(2-) potasu

9. $Na[PtBrCl(NH_3)(NO_2)]$
Aminabromidochloridoazotano(III)-κN-platynian(1-) sodu

*W pozycji *Red Book* z roku 2005 w nazwach związków koordynacyjnych występują człony „nitrito" , których polskim odpowiednikiem byłyby człony „azotyno". Ze względu jednak na rozpowszechnienie użycia systemu Stocka w Polsce, użycie nazwy „azotyno" dla liganda $NO_2^-$ nie jest zalecane.

10. $[Fe(CNMe)_6]Br_2$
bromek heksakis(izocyjanek metylu)żelaza(II)

11. $[Co(en)_3]Cl_3$ chlorek tris(etano-1,2-diamina)kobaltu(III)

### IR-9.2.3 Wzory związków koordynacyjnych

Wzór związku koordynacyjnego używany jest w celu dostarczenia podstawowych informacji na temat konstytucji związku w zwięzły i przejrzysty sposób. Różne zastosowania danego wzoru mogą wymagać elastyczności w jego zapisie. Z tego powodu, w niektórych przypadkach pożądane jest naruszenie wymienionych poniżej wytycznych, w celu zapewnienia dodatkowych informacji na temat struktury związku, których nie podaje jej wzór. W szczególności, w przypadku dwurdzeniowych związków koordynacyjnych wiele dodatkowych strukturalnych informacji może zostać podanych przez „rozluźnienie" zasad podanych w Podrozdziale IR-9.2.3.1 (Podrozdział IR-9.2.5, oraz, w szczególności, Podrozdział IR-9.2.5.5.).

### IR-9.2.3.1 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 wiec, $CH_3CN$, MeCN oraz NCMe będą uporządkowane 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.

### IR-9.2.3.2 Stosowanie nawiasów

Wzór całej jednostki koordynacyjnej, niezależnie od tego czy posiada ona jakiś ładunek czy nie, umieszcza się w nawiasie kwadratowym. Jeżeli ligandy są wieloatomowe, ich wzory zamyka się w nawiasach okrągłych. Skróty nazw ligandów także zazwyczaj zamyka się w nawiasach okrągłych. Uwagi dotyczące gniazdowego użycia nawiasów podane zostały w Podrozdziałach IR-2.2 oraz IR-4.2.3. Nawiasy kwadratowe używane są tylko do umieszczania w nich jednostek koordynacyjnych, nawiasy okrągłe oraz klamrowe używane są na przemian. Użycie nawiasów zilustrowane zostały w przykładach 1-11 w Podrozdziale IR-9.2.2.4. Należy zwrócić uwagę na brak odstępów pomiędzy symbolami lub wzorami poszczególnych jonów.

### IR-9.2.3.3 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. $[PtCl_6]^{2-}$
2. $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$
3. $[Cr^{III}(NCS)_4(NH_3)_2]^-$
4. $[Cr^{III}Cl_3(H_2O)_3]$
5. $[Fe^{-II}(CO)_4]^{2-}$

### IR-9.2.3.4 Stosowanie skrótów

Skróty, we wzorach związków koordynacyjnych, mogą być stosowane dla złożonych ligandów organicznych (w nazwach jednak nie powinny być używane). Kiedy używa się ich we wzorach zazwyczaj umieszczane są w nawiasach okrągłych.
Odpowiednie wytyczne dla tworzenia skrótów ligandów podane są w Podrozdziale IR-4.4.4; przykłady skrótów wyszczególniono w porządku alfabetycznych w Tabeli VII. Odpowiednie schematy struktur dla większości związków przedstawiono w Tabeli VIII.
W przypadkach, w których koordynowanie następuje przez jedne z kilku możliwych atomów donorowych danego liganda, koniecznie może być wskazanie koordynującego atomu. Osiągane jest to przez użycie konwencji kappa (Podrozdział IR-9.2.4.2) w którym grecka mała litera kappa (κ) używana jest do wskazania atomu donorowego. W pewnym stopniu, konwencja ta może być również używana w zapisie wzorów związków. Na przykład, kiedy anion glicyny (gly) koordynuje tylko przez atom azotu, ligand zostanie zapisany w postaci skrótu jako gly-κ*N*, tak jak w przypadku jednostki koordynacyjnej $[M(gly\text{-}k\mathit{N})_3X_3]$.

## IR-9.2.4 Określanie atomów donorowych

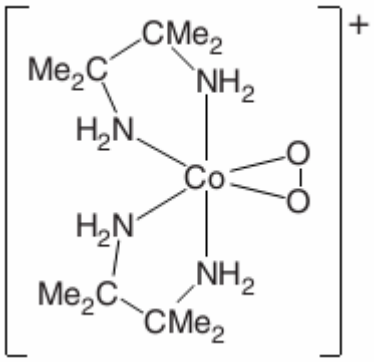
### IR-9.2.4.1 Wiadomości ogólne

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 indywiduum utworzone przez usunięcie jonu $H^+$ z odpowiedniego miejsca cząsteczki bądź jonu. Na przykład, acetyloacetonian, $MeCOCHCOMe^-$, 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. Atom donorowy może zostać wskazany tak jak to pokazano w Podrozdziale IR-9.2.4.2.
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”)
Przez konwencję, w tych przypadkach nazwy ligandów wskazują na sposób jego koordynacji.
Kolejne podrozdziały szczegółowo opisują sposoby służące wskazaniu atomów donorowych. Konwencja kappa (κ), wprowadzona w Podrozdziale IR-9.2.4.2, jest ogólna i może być stosowana nawet dla bardzo złożonych układów. W niektórych przypadkach może zostać uproszczona do użycia tylko samych symboli atomów donorowych (Podrozdział IR-9.2.4.4).

Systemy te mogą być używane w nazwach, nie zawsze jednak są odpowiednie do zastosowania we wzorach związków. Użycie symboli atomów donorowych jest możliwe w przypadku wzorów prostych układów (Podrozdział IR-9.2.3.4), jednakże, aby uniknąć niejednoznaczności, wskazane jest zachowanie ostrożności. Konwencja kappa nie jest ogólnie zgodna z użyciem skrótów nazw ligandów.
Metody te są z reguły używane tylko w celu wyszczególnienia wiązania pomiędzy atomem centralnym a izolowanymi atomami donorowymi. W przypadkach, w których atom centralny związany jest z przyległymi względem siebie atomami donorowymi tego samego liganda używana jest konwencja eta (η) (Podrozdział IR-10.2.5.1). Dla większości przypadków dotyczy to związków organometalicznych (Rozdział IR-10), poniższy przykład jednak ilustruje jej użycie dla związków koordynacyjnych.

Przykład:

1.




bis(2,3-dimetylobutano-2,3-diamina)($\eta^2$-peroksydo)kobalt(1+)

**IR-9.2.4.2 Konwencja kappa**

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

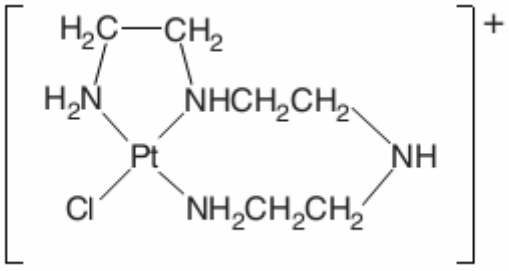
Przykład:
1. $[NiBr_2(Me_2PCH_2CH_2PMe_2)]$
dibromido[etano-1,2-diylobis(dimetylofosfan-κ*P*)]nikiel(II)

Przedrostki zwielokrotniające, 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 zwielokrotniające nie mogą zostać użyte z powodu innego sposobu koordynacji tego samego liganda. Przykłady tego typu zostały przedstawione poniżej.
Prostym przykładem jest ligand NCS. Ligand ten koordynujący przez atom azotu zaznacza się jako tiocyjaniano-κ*N*, a koordynujący przez atom siarki jak tiocyjaniano-κ*S*. Azotan(III) związany przez atom azotu nazywa się azotano(III)-κ*N*, a związany przez atom tlenu azotano(III)-κ*O*, np. pentaaminaazotano(III)-κ*O*-kobalt(III).
Dla ligandów posiadających kilka atomów donorowych, znajdujących się wzdłuż wyszczególnionego łańcucha, porządek symboli κ 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-κ*N*,κ*S*; cysteiniano-κ*N*,κ*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 (takich jak podano w poniższym Przykładzie 3), 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, $MeCOCHCOMe^-$, nazwa liganda 2,4-dioksopentano-3-ido-κ$C^3$ wskazuje na jego koordynowanie przez centralny atom węgla w szkielecie pentanu (Przykład 4 poniżej).
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 $(CF_3COCHCOMe)^-$, nazwa 1,1,1-trifluoro-2,4-dioksopentano-3-ido-κ*O* mogłaby być użyta by zaznaczyć koordynowanie tego liganda przez atom tlenu części $CF_3CO$, podczas gdy koordynowanie przez MeCO zostałoby zaznaczone przez nazwę 1,1,1-trifluoro-2,4-dioksopentano-3-ido-κ*O*′.Użycie symbolu prim wskazuje, że atom tlenu MeCO powiązany jest z wyższym lokantem w cząsteczce niż atom tlenu $CF_3CO$. Atom tlenu części $CF_3CO$ związany jest z atomem C2, podczas gdy atom tlenu części MeCO związany jest z atomem C4. W alternatywny sposób, nazwa mogłaby zostać zmodyfikowana do nazwy 1,1,1-trifluoro-2-(okso-κ*O*)-4-oksopentano-3-ido oraz 1,1,1-trifluoro-2-okso-4-(Okso-κ*O*)pentano-3-ido, odpowiednio dla dwóch różnych sposób koordynowania.
W układach, w których koordynują dwa bądź więcej takich samych ligandów (albo części ligandów polidentnych), do symbolu κ 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 κ. Tak więc, w przytoczonym poniżej Przykładzie 2 stosuje się fragment nazwy „…bis(2-amino-κ*N*-etylo…”, a nie „bis(2-amino-κ$^2$*N*-etylo)…”. W celu zobrazowania użycia tych reguł podano Przykłady 2 oraz 3, które dotyczą tridentnego (trójkleszczowego) chelatowania przez liniowy ligand tetraaminowy *N*,*N*’-bis(2-aminoetylo)etano-1,2-diamina.

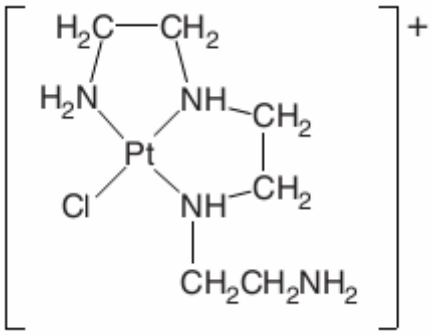
Przykłady:

2.




[*N*,*N*′-bis(2-amino-κ*N*-etylo)etano-1,2-diamina-κ*N*]chloridoplatyna(II)

3.

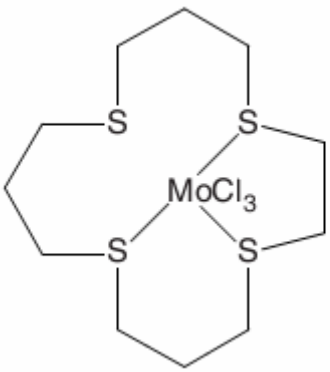



[*N*-(2-amino-κ*N*-etylo)-N′(2-aminoetylo)etano-1,2-diamina-$\kappa^2 NN'$] chloridoplatyna(II)

W Przykładzie 2 koordynacja liganda przez dwie terminalne grupy aminy pierwszorzędowej wskazana jest przez umieszczenie wskaźnika kappa (κ) po nazwie przedrostka grupy podstawnikowej, a podwojenie wskazuje się przez użycie przedrostka bis-, który poprzedza to wyrażenie. Pojawienie się pojedynczego wskaźnika κ*N* po słowie etano-1,2-diamina wskazuje na wiązanie tylko przez jeden atom z dwu równoważnych atomów azotu aminy drugorzędowej.
W Przykładzie 3 koordynowana jest tylko jedna z pierwszorzędowych amin, co uwidocznione jest brakiem przedrostka bis i dwukrotnym zapisem (2-aminoetylo), przy czym wskaźnik κ wprowadza się tylko do pierwszego zapisu tj. (2-amino-κ*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 κ 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.

Przykład:

4.



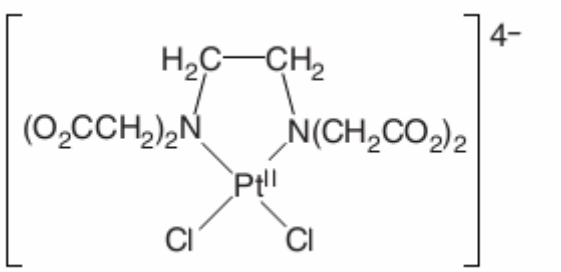

trichlorido(1,4,8,12-tetratiacyklopentadekan-$\kappa^3 S^{1,3,8}$)molibden, lub
trichlorido(1,4,8,12-tetratiacyklopentadekan- $\kappa^3 S^1,S^4,S^8$)molibden

Przykłady 5, 6 oraz 7 ilustrują dobrze znane sposoby koordynowania (etano-1,2-diylodinitrylo)tetraoctranu, który może być ligandem didentnym, tetradentnym oraz pentadentnym. W celu uniknięcie niejednoznaczności, która część danego octanu koordynuje do atomu centralnego, przedrostek ‘tetra’ użyty w Przykładzie 5 nie może być użyty w Przykładach 6 i 7. W takich przypadkach, nazwy koordynujących fragmentów podaje się

przed nazwami fragmentów niekoordynujących. Alternatywnie, można użyć nazwy zmodyfikowanej, tak jak ilustruje to Przykład 7, w którym to przedstawione jest użycie zalecanej przez IUPAC nazwy *N*,*N*′-etano-1,2-diylobis[*N*-(karboksymetylo)glicyna] (Podrozdział P-44.4 pozycji podanej w Odnośniku 1).

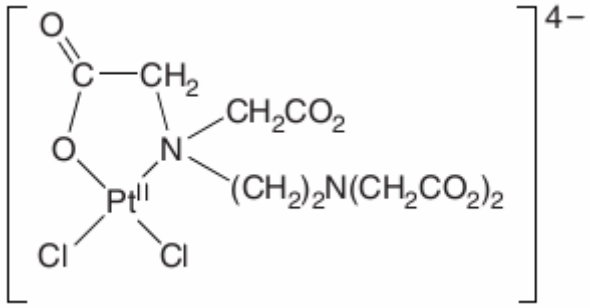
Przykłady:

5.



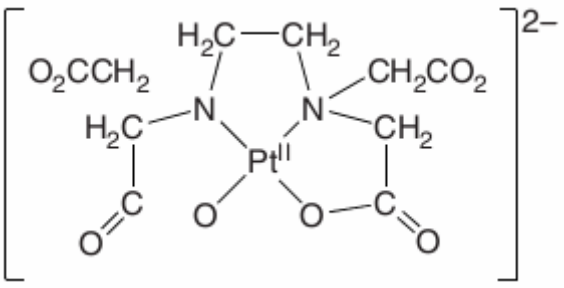

dichlorido[(etano-1,2-diylodinitrilo-κ$^2$*N*,*N*′)tetraoctano]platynian(4-)

6.



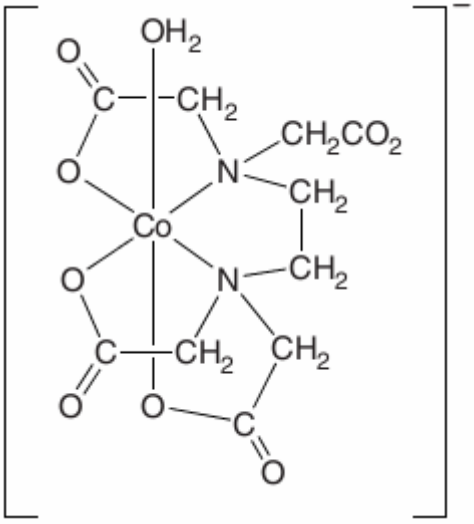

dichlorido[(etano-1,2-diylodinitrilo-κ*N*)(octano-κ*O*)trioctatno]platynian(II)

7.




[(etano-1,2-diylodinitrilo-κ$^2$*N*,*N*′)(*N*,*N*′-dioctano-κ$^2$*O*,*O*′)(*N*,*N*′-dioctatno)]platynian(2-), lub {*N*,*N*′-etano-1,2-diylobis[N-(karboksymetylo)glicyniano- κ*O*,κ*N*]}platynian(2-)

8.

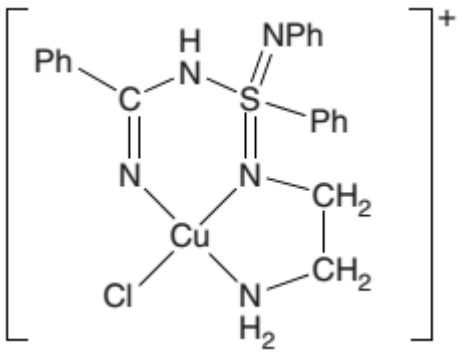


akwa[(etano-1,2-diylodinitrylo-κ$^2$-*N*,*N'*)tris(octano-κ*O*)octano]kobaltan(1-),
lub akwa[*N*-{bis(karboksylo-κ*O*-metylo)amino-κ-]etylo}-*N*-(karboksylo-κ*O*-metylo)glycyniano-κ-]kobaltan(1-)

Związek edta w którym jedna grupa aminowa i wszystkie cztery grupy karboksylowe są związane z tym samym jonem metalu nosiłby nazwę liganda (etano-1,2-diylodinitrylo-κ*N*)tetrakis(octano-κ*O*) w nazwie jednostki koordynacyjnej.
Mieszany siarkowo-tlenowy cykliczny polieter 1,7-13-trioksa-4,10,16-tritiacyklooktadekan, może tworzyć chelaty z metalami alkalicznymi tylko przez atomy tlenu, a z atomami pierwiastków drugiego szeregu przejściowego tylko przez atomy siarki. Odpowiednie wskaźniki kappa dla takiej chelatowej jednostki koordynacyjnej byłyby wówczas następujące κ$^3$*O*$^1$,*O*$^7$,*O*$^{13}$ i κ$^3$*S*$^4$,*S*$^{10}$,*S*$^{16}$.
Przykłady 9-11 ilustrują trzy sposoby chelatowania liganda *N*-[*N*-(2-aminoetylo)-*N'*-*S*-difenylosulfonodiimidoil]benzamidyna. Pomimo obecności licznych, mogących koordynować, heteroatomów w strukturze liganda, wymienione sposoby koordynowania (oraz inne) mogą być rozróżnione poprzez zastosowanie wskaźników kappa.

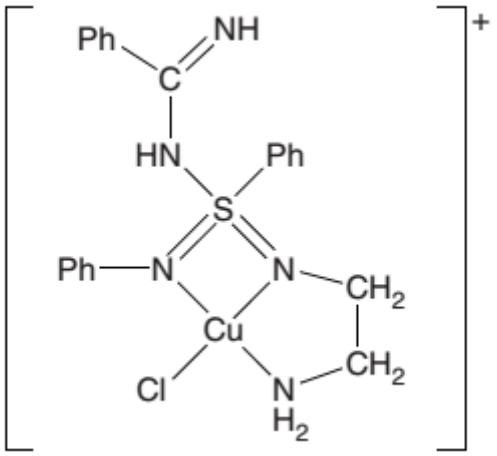
Przykłady:

9.



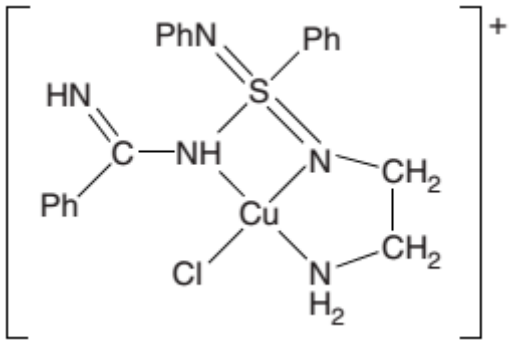
{*N*-[*N*-(2-amino-κ*N*-etylo)-*N'*,*S*-difenylosulfonodiimidoilo-κ*N*]-benzamidyna-κ*N*}chloridomiedź(II)

10.




{*N*-[*N*-(2-amino-κ*N*-etylo)-*N',S*-difenylosulfonodiimidoilo-$\kappa^2$*N,N'*]benzamidyna}chloridomiedź(II)

11.



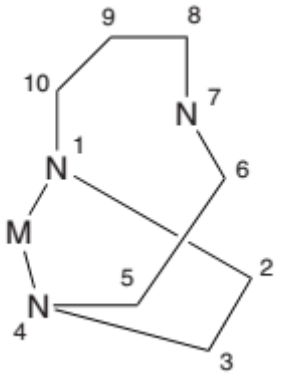

{*N*-[*N*-(2-amino-κ*N*-etylo)-*N',S*-difenylosulfonodiimidoilo-κ*N*]benzamidyna-κ*N*}chloridomiedź(II)

Rozróżnienie nazw podanych w Przykładach 9 oraz 11 opiera się na umownym oznaczaniu znakiem „prim" iminowego atomu azotu w benzamidynowej grupie funkcyjnej. Znak ten odróżnia iminowy atom azotu grupy benzamidynowej od podstawionego atomu azotu (niebędącego oznaczonym za pomocą znaku „prim", który występuje na początku nazwy).
Zastosowanie lokantów dla atomów donorowych przy symbolach atomów w celu wskazania atomów koordynujących zostało zilustrowane za pomocą dwóch izomerycznych sposobów wiązania liganda makrocyklicznego 1,4,7-triazacyklodekanu (Przykłady 12 oraz 13). Zaznaczenie utworzenia pierścienia pięcioczłonowego wymaga zastosowania wskaźnika

$\kappa^2N^1,N^4$, natomiast opis sposobu koordynacji z utworzeniem pierścienia sześcioczłonowego wymaga wskaźnika $\kappa^2N^1,N^7$. Przykład 14 ilustruje możliwość kilkukrotnego pojawienia się użytych wraz z literą kappa tych samych lokantów oraz symboli atomów, odnoszących się do różnych części danego liganda.

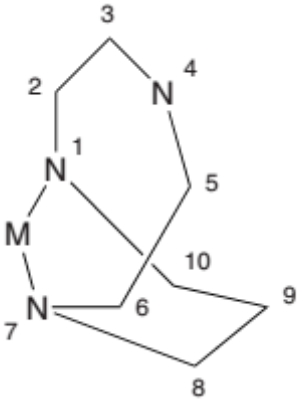
Przykłady:

12.



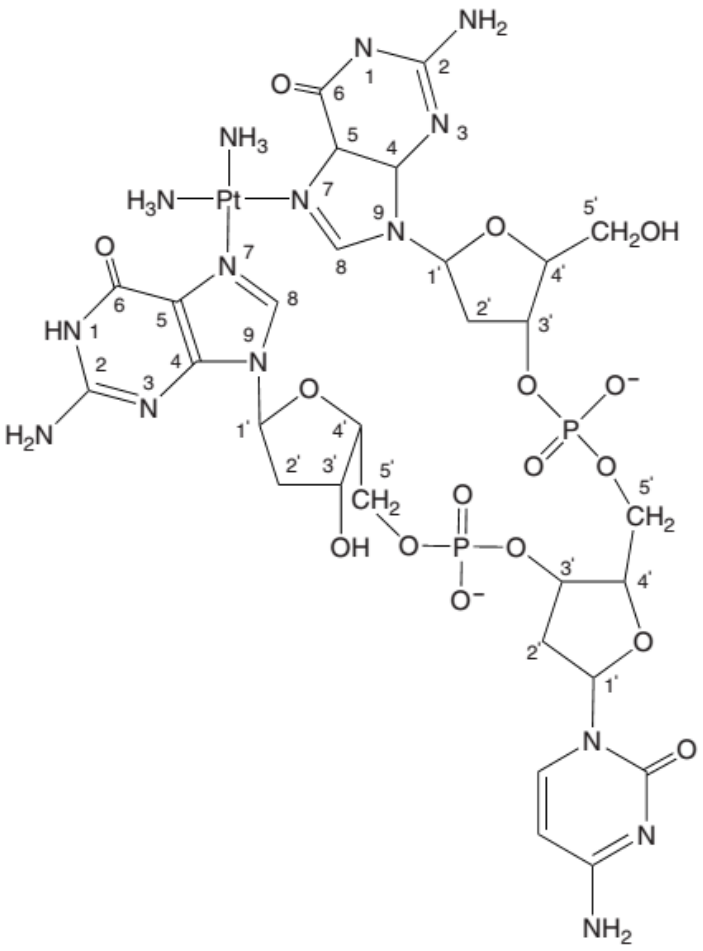

$\kappa^2N^1,N^4$

13.




$\kappa^2N^1,N^7$

14.



*diamina-[2'-deoksyguanylilo-κN$^7$-(3'->5')-2'-deoksycytydylilo(3'->5')-2'-deoksyguanozyniano(2-)-κN$^7$]-platyna(II)*

### IR-9.2.4.3 Porównanie konwencji eta oraz kappa

Konwencja eta (Podrozdział IR-10.2.5.1) stosowana jest w przypadkach w których sąsiadujące donorowe atomy danego liganda tworzą wiązania z atomem centralnym. Z tego powodu, używana jest tylko gdy istnieje więcej niż jeden koordynujący atom – oznaczenia $\eta^1$ nie stosuje się. Sąsiadujące atomy często są atomami tego samego pierwiastka, jednak nie muszą nimi być.
Konwencja kappa używana jest w celu zaznaczenia tworzenia wiązania przez pojedyncze atomy donorowe do jednego lub większej liczby atomów centralnych.
W przypadkach w których dwa lub więcej tych samych ligandów (lub części liganda polidentnego) tworzy wiązania z atomem centralnym, litery κ używa się wraz z górnym wskaźnikiem wskazującym liczbę wiązań utworzonych między atomami donorowymi a atomem centralnym.

### IR-9.2.4.4 Użycie wyłącznie symboli atomów donorowych w nazwach

W pewnych przypadkach konwencja kappa może zostać uproszczona. Donorowe atomy liganda mogą być wyszczególnione tylko przez zapisanie kursywą ich symbolu/symboli,

umieszczonych na końcu nazwy danego liganda. Stąd, anion 1,2-ditioszczawianowy, dla którego stosowane nazwy takie jak 1,2-ditioszczawiano-κ*S*,κ*S'* i 1,2-ditioszczawiano-κ*O*,κ*S,* bez możliwości wystąpienia jakichkolwiek niejednoznaczności, mogą zostać skrócone odpowiednio do 1,2-ditioszczawiano-*S*,*S'* i 1,2-ditioszczawiano-*O*,*S.* Innymi przykładami są tiocyjaniano-*N*, tiocyjaniano-*S*, azotyno-*N* oraz azotyno-*O*.

### IR-9.2.5 Wielordzeniowe związki koordynacyjne

#### IR-9.2.5.1 Wiadomości ogólne

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. Poniższy rozdział obejmuje głównie nomenklaturę mostkowych związków koordynacyjnych oraz homojądrowych i heterojądrowych klasterów. Nomenklatura polimerów koordynacyjnych została szeroko omówiona w innym opracowaniu.[6]

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 obecnym oraz następnych podrozdziałach, dane jednostki koordynacyjne są wielokrotnie wykorzystywane jako przykłady w celu zobrazowania ich różnego sposobu nazewnictwa, zgodnie z potrzebą zawarcia tylko stosunków stechiometrycznych danych ugrupowań bądź częściową lub pełną informacją o strukturze związku.

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 (Podrozdziały IR-9.2.3.1 – IR-9.2.3.4) i za pomocą odpowiedniego przedrostka zwielokrotniającego w nazwach (Podrozdziały IR-9.2.2.1 – IR-9.2.2.3). 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:

1. $[Rh_3H_3[P(OMe)_3]_6]$
trihydrydoheksakis(trimetylofosforyno)trirod, lub
trihydrydokesakis(trimetylofosforano(III))trirod

Jeżeli można wyróżnić więcej niż jeden atom centralny, ich symbole wymienia się w porządku przedstawionym w Tabeli VI. Im później symbol danego pierwiastka pojawia się w kolejności przedstawionej w Tabeli VI, tym wcześniej jego symbol, względem symboli pozostałych atomów centralnych, podaje się we wzorze związku koordynacyjnego. Ta sama reguła dotyczy również podawania nazw atomów centralnych w nazwach związków koordynacyjnych.

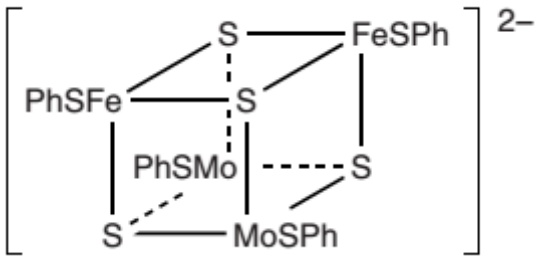
Przykład:

2. $[ReCo(CO)_9]$
nonakarbonylokobaltren

Dla substancji anionowych przyrostek „an" („ian") i liczbę wskazującą ładunek jonu (Podrozdział IR-5.4.2.2) dodaje się po nazwach atomów centralnych, które wówczas zamknięte są w nawiasach jeżeli występuje więcej niż jeden rodzaj pierwiastka.

Przykłady:

3. $[Cr_2O_7]^{2-}$ heptaoksydodichromian(2-)
4. $[Re_2Br_8]^{2-}$ oktabromidorenian(2-)
5. $[Mo_2Fe_2S_4(SPh)_4]^{2-}$




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

Chociaż nie zilustrowano tego wieloma przykładami to należy wspomnieć, że przedstawione powyżej zasady mają zastosowanie także do związków koordynacyjnych, których atomy centralne nie są metalami.

Przykład:

6. $[PSO_7]^{2-}$ heptaoksydo(fosforsiarka)an(2-)

Analogiczne nazwy nadawane są wielu kwasom tlenowym oraz związkom pochodnym (Rozdział IR-8 oraz Tabela IX).
Symbol kappa, κ, wprowadzony został w Podrozdziale IR-9.2.4.2, 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. Wymaga to przypisania atom centralnym liczb wg porządku w którym atomy te występuje na liście atomów centralnych (im później symbol danego atomu pojawia się w Tabeli VI, tym niższa liczba jest do niego przypisana).
Jeżeli występuje więcej niż jeden atom centralny tego samego pierwiastka wymagane jest stosowanie dodatkowych reguł (Podrozdziały IR-9.2.5.5 orz IR-9.2.5.6), za wyjątkiem obecności elementów symetrii w strukturach związków, które dwa lub więcej atomów centralnych sprowadzają do atomów symetrycznie ekwiwalentnych (na przykład Podrozdział IR-9.2.5.4) i ostatecznie otrzymywana nazwa jest niezależna od porządku liczbowego.

Liczby przypisane atomom centralnym są następnie używane jako lokanty dla atomów koordynujących i umieszczane są z lewej strony każdego symbolu kappa. Poszczególne symbole kappa z liczbowymi wskaźnikami w postaci indeksu górnego (jeżeli ich zastosowanie jest konieczne), lokanty atomów centralnych oraz symbole atomów koordynujących, rozdziela się przy użyciu przecinków.

Przykłady:

7. $[(OC)_5ReCo(CO)_4]$
nanokarbonylo-1$\kappa^5$*C*,2$\kappa^4$*C*-renkobalt

8. $[Cl_4ReReCl_4]^{2-}$
oktachlorido-1$\kappa^4$*Cl*,2$\kappa^4$*Cl*-direnian(2-)

W powyższych dwóch przykładach, informacja o strukturze związków podana za pomocą wzorów nie jest zawarta w ich nazwach. W zasadzie, jakikolwiek wielordzeniowy związek koordynacyjny musi zawierać albo co najmniej jeden ligand koordynujący do więcej niż jednego atomu centralnego (ligand mostkowy) albo zawierać wiązanie między dwoma atomami centralnymi. W celu wyszczególnienia tych aspektów strukturalnych w nazwach, wymagane są kolejne „narzędzia". Zostały one omówione w dwóch następnych podrozdziałach.

### IR-9.2.5.2 Ligandy mostkowe

Ligandy mostkowe, jeżeli można je wyszczególnić, oznaczane są za pomocą greckiej litery μ, która umieszczana jest przed symbolem liganda lub jego nazwą. Między symbolem/nazwą liganda a literą μ umieszcza się łącznik. Konwencja ta została krótko przedstawiona w Podrozdziale IR-9.1.2.10. W nazwach, cały człon, np. μ-chlorido, oddzielony jest od reszty nazwy za pomocą łączników, np. amina-μ-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-μ-chlorido-chlorido lub dla bardziej złożonych ligandów bis(μ-difenylofosfido).
Ligandy mostkowe wymienia się w porządku alfabetycznym wraz z innymi ligandami, ale dany ligand mostkowy podaje się przed jego odpowiednikiem niemostkowym, np. di-μ-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 znajduję się dalej od atomów centralnych niż ligandy terminalne tego samego rodzaju.

Przykład:

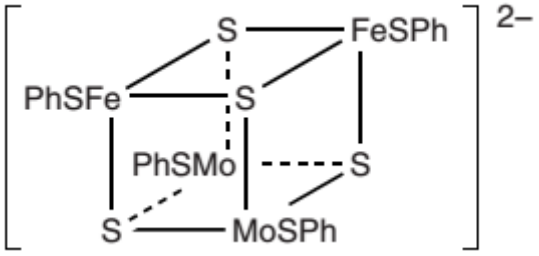
1. $[Cr_2O_6(\mu\text{-}O)]^{2-}$ μ-oksydo-heksaoksydodichromian(2-)

Krotność mostka (n), tj. liczba centrów koordynacyjnych połączonych przez dany ligand mostkowy, podawana jest po prawej stronie u dołu symbolu μ. Krotność mostka 2 jest na ogół pomijana. Wielokrotne mostki wymienia się w kolejności malejącej złożoności, jak np. $\mu_3$-oksydo-di-μ-oksydo-trioksydo. W przypadku ligandów wymagających stosowania nawiasów, znak μ jest zawarty wewnątrz tych nawiasów.
W razie potrzeby, celem wskazania przez które atomy donorowe związane są dane atomy centralne, razem z symbolami μ używana jest konwencja kappa. Wskaźnik kappa uwzględnia

wszystkie wiązania atom donorowy – atom centralny więc np. w poniższym Przykładzie 2, wskaźnik 1:2:3$\kappa^3$*S* wyszczególnia wszystkie trzy wiązania tworzone przez atom siarki mostkujący atomy centralne 1, 2 oraz 3.

Przykład:

2. $[Mo_2Fe_2S_4(SPh)_4]^{2-}$




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

W powyższym przykładzie dwa atomy molibdnenu ponumerowano jako 1 i 2, a dwa atomy żelaza jako 3 i 4, zgodnie z regułami przedstawiony w Podrozdziale IR-9.2.5.1. Z powodu występujących elementów symetrii nie jest konieczne rozróżnianie atomu 1 od atomu 2 oraz atomu 3 od atomu 4.

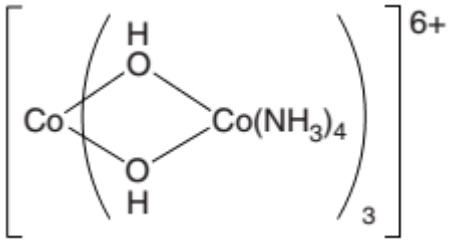
Przykład:

3. $[O_3S(\mu\text{-}O_2)SO_3]^{2-}$ μ-peroksydo-1κ*O*,2κ*O*□-heksaoksydodisiarczan(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-μ-chlorido-1:2$\kappa^2$Cl;1:3$\kappa^2$Cl;3$\kappa^2$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.

Przykład:

4. $[Co\{(\mu\text{-}OH)_2Co(NH_3)_4\}_3]^{6+}$

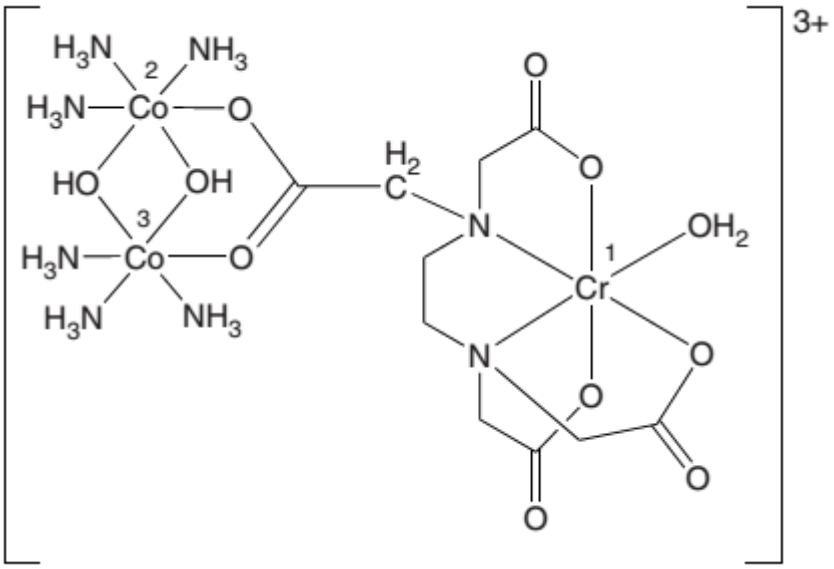


dodekaamina-1κ$^4$*N*,2κ$^4$*N*,3κ$^4$*N*-heksa-μ-hydroksydo-1:4$^4$κ*O*;2:4κ$^4$*O*;3:4κ$^4$*O*-tetrakobalt(6+)

Lokanty atomów centralnych podane w powyższym przykładzie zostały utworzone stosując reguły omówione w Podrozdziale IR-9.2.5.5 oraz IR-9.2.5.6. W przedstawionym przypadku kobaltowi jako atomowi centralnego przypisany został lokant 4.

Przykład:

5.




heksaamina-2κ$^3$*N*,3κ$^3$*N*-akwa-1κ*O*-{μ$_3$-(etano-1,2-diylodinitrylo-1κ*N*,*N*')-tetraoctano-1κ$^3$O$^1$,O$^2$,O$^3$:2κO$^4$:3κO$^{4'}$}-di-μ-hydroksydo-2:3κ$^4$O-chromdikobalt(3+)

W powyższej nazwie, oczywista numeracja koordynujących atomów tlenu (1,1□,2,2□,3,3□,4,4□) grup karboksylanowych została założona bezpośrednio.

### IR-9.2.5.3 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 (według kolejności podanej w Tabeli VI, jeżeli poruszając się zgodnie z kierunek zaznaczonym strzałką dany atom występuje jako ostatni, w nazwie występuje jako pierwszy). Liczbę wiązań zaznacza się za pomocą cyfr arabskich umieszczanych przed pierwszym symbolem atomu od którego oddziela się ja 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 jednoznacznego wskazania, który z nich tworzy wiązanie (ponieważ dane atomy nie są ekwiwalentnie symetryczne), lokant

atomu centralnego (Podrozdział IR 9.2.5.6) może zostać umieszczony w postaci indeksu górnego zaraz po symbolu tego pierwiastka, tak jak zilustrowano to w Przykładzie 4.

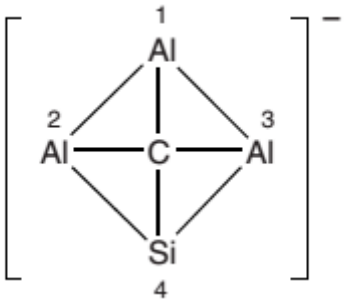
Przykłady:

1.
$[Cl_4ReReCl_4]^{2-}$(nad ReRe odpowiednio 1 i 2).
oktachlorido-1$\kappa^4$*Cl*,2$\kappa^4$*Cl*-direnian(*Re—Re*)(2-)

2.
$[(OC)_5ReCo(CO)_4]$ (nad ReCo odpowiednio 1 i2).
nonakarbonylo-1$\kappa^5$*C*,2$\kappa^4$*C*-renkobalt(*Re—Co*)

3.
$Cs_3[Re_3Cl_{12}]$
dodekachlorido-*triangulo*-trirenian(3 *Re—Re*)(3-)

4.




$\mu_4$-karbido-kwadro-(triglinkrzem)an($Al^1$—$Al^2$) ($Al^1$—$Al^3$)($Al^2$—*Si*)($Al^3$—*Si*)(1-)

(Przykłady 3 oraz 4 zawierają przedrostki strukturalne triangulo oraz kwadro które wprowadzone są w Rozdziale IR-9.2.5.7) Należy zwrócić uwagę, że nazwa podana w Przykładzie 3 nie podaje informacji na temat tego, które ligandy w postaci jonów chlorkowych tworzą wiązania z którymi atomami centralnymi.

**IR-9.2.5.4 Symetryczne dwurdzeniowe jednostki koordynacyjne**

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

Przykłady:

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

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

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

4. $[\{PtCl(PPh_3)\}_2(\mu\text{-}Cl)_2]$
di-μ-chlorido-bis[chlorido(trifenylofosfina)platyna]

5. $[\{Fe(NO)_2\}_2(\mu\text{-}PPh_2)_2)]$
bis(μ-difenylofosfido)bis(dinitrozylżelazo)

6. $[\{Cu(py)\}_2(\mu\text{-}O_2CMe)_4]$
tetrakis-(μ-octano-κ*O*:κ*O*□)bis(pirydyna)miedź(II)]

W niektórych przypadkach przedrostki zwielokrotniające mogą być również używane w celu uproszczenia nazw jednostek koordynacyjnych niesymetrycznych (Przykład 5 w Podrozdziale IR-9.2.5.5).

**IR-9.2.5.5 Niesymetryczne dwurdzeniowe jednostki koordynacyjne**

Nazwy niesymetrycznych dwurdzeniowych jednostek koordynacyjnych otrzymuje się poprzez zastosowanie ogólnych reguł przedstawionych w Podrozdziałach IR-9.2.5.1 – IR.9.2.5.3.

Przykłady:

1. $[ClHgIr(CO)Cl_2(PPh_3)_2]$
karbonylo-1κ*C*-trichlorido-1κ$^2$*Cl*,2κ*Cl*-bis(trifenylofosfina-1κ*P*)irydrtęć(*Ir*—*Hg*)

W powyższym przykładzie, według kolejności zaznaczonej strzałką (Tabela VI), atom irydu występuje jako ostatni (wcześniej obecny jest atom rtęci). Z tego powodu iryd w nazwie powyższego związku podany jest jako pierwszy (przed rtęcią) i otrzymuje lokant 1.
Jedynym pozostającym 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. Z tego powodu, w Przykładzie 2, atom chromu związany z pięcioma z dziewięciu obecnych ligandów w postaci cząsteczek amoniaku otrzymuje lokant 1.

Przykłady:

2. $[(H_3N)_5Cr^1(\mu\text{-}OH)Cr^2(NH_2Me)(NH_3)_4]^{5+}$
nonaamina-1κ$_5$*N*,2κ$_4$*N*-μ-hydroksydo-(metanoamina-2κ*N*)dichrom(5+)

3. $[(H_3N)_3Co^1(\mu\text{-}NO_2)(\mu\text{-}OH)_2Co^2(NH_3)_2(py)]^{3+}$
pentaamina-1κ$^3$*N*,2κ$^2$*N*-di-μ-hydroksydo-μ-azotano(III)-1κ*N*:2κ*O*-(pirydyna-2κ*N*)dikobalt(3+)

4. $[(bpy)(H_2O_2)Cu^1(\mu\text{-}OH)^2Cu^2(bpy)(SO_4)_2]$
akwa-1κ*O*-(2,2□-bipirydyna-1κ$^2$*N*,*N*□)(2,2□-bipirydyna-2κ$^2$*N*,*N*□)-di-μ-hydroksydo-(siarczano-2κ*O*)dimiedź(II)

W niektórych przypadkach nie jest konieczne jednoznaczne ponumerowanie dwóch różnie skoordynowanych atomów centralnych aby otrzymać nazwę związku, tak jak zilustrowano to w Przykładzie 5. W celu uproszczenia nazwy, należy zwrócić uwagę na możliwość użycia przedrostków zwielokrotniających, jak zostało to również przedstawione w Podrozdziale IR-9.2.5.4 dla przypadków związków o strukturach w pełni symetrycznych.

### IR-9.2.5.6 Struktury trójrdzeniowe i większe

Metody przedstawione w poprzednich Podrozdziałach dotyczące nazywania ligandów oraz oznaczania w odpowiedni sposób koordynujących atomów są metodami mającymi ogólne zastosowanie i można je stosować niezależnie od liczby atomów centralnych w jednostce koordynacyjnej. Często jednak w wielu przypadkach, w celu otrzymania odpowiedniej addytywnej nazwy danej jednostki koordynacyjnej, konieczne jest numerowanie atomów centralnych. Numeracja taka jest częścią procesu nazewnictwa, który w ogólnym przypadku, wraz ze wzrostem liczby obecnych atomów centralnych staje się coraz bardziej złożony. Niniejszy Podrozdział przedstawia ogólne reguły pozwalające przypisać lokanty atomom centralnym.
W przypadku jednostki koordynacyjnej, w której znajdują się dwa atomy centralne i które nie są atomami tego samego pierwiastka, lokanty atomów centralnych ustala się w oparciu o ich kolejność przy użyciu Tabeli VI. Pierwszy z atomów centralnych, którego symbol pojawia się poruszając się zgodnie z kierunkiem zaznaczonym strzałką, otrzymuje najwyższy lokant. Symbol atomu centralnego, który zostaje w ten osiągnięty jako ostatni, otrzymuje lokant 1. Metodę tę można również zastosować do układów w których obecne atomy centralne są tego samego rodzaju. Wówczas jednak dane atomy centralne muszą być ekwiwalentnie symetryczne. W szczególnych więc przypadkach, atomom centralnym w ogóle nie potrzeba przypisywać lokantów. Warunkiem jest występowanie w danym układzie symetrii czyniącej dane atomy centralne ekwiwalentnie symetrycznymi.

Przykłady:

1. $[Be_4(\mu\text{-}O)(\mu\text{-}O_2CMe)_6]$
heksakis(μ-octano-κ*O*:κ*O'*)-$\mu_4$-oksydo-tetraedro-tetraberyl

2. $[Os_3(CO)_{12}]$
dodekakarbonylo-1$\kappa^4$*C*,2$\kappa^4$*C*,3$\kappa^4$*C*-triangulo-triosm(3 *Os*—*Os*)

(Deskryptory tetraedro oraz triangulo wprodzone są w Podrozdziale IR-9.2.5.7.)

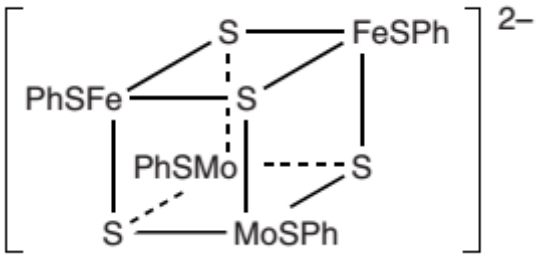
Przykład takiego układu przedstawiony został w Przykładzie 5 w Podrozdziale IR-9.2.5.2. W przypadku tego układu nieistotne jest, który z dwóch atomów kobaltu otrzyma lokant 2 a który 3. Uzyskane systematyczne nazwy w obu przypadkach będą takie same.
Proponowany ogólny proces pozwalający otrzymać koordynacyjną addytywną nazwę układu wielojądrowego przedstawiono poniżej:

(i) Wyznaczyć atomy centralne oraz ligandy.
(ii) Nazwać ligandy stosując wyznaczniki κ, η oraz μ (za wyjątkiem lokantów atomów centralnych). Należy zwrócić uwagę na potrzebę zmiany nazwy liganda jeżeli symbole κ, η oraz μ 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 podaną w Tabeli VI. Im później dany symbol pojawia się poruszając się zgodnie z kierunkiem zaznaczonym strzałka 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 κ, η oraz μ) 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) Jakiekolwiek 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 (Przykład 9 – poniżej).
Należy zwrócić uwagę aby przypisane atomom centralnym za pomocą powyższych reguł lokanty nie zbiegały się z tymi przypisanymi stosując inne rodzaje nomenklatury takie jak nomenklatura podstawnikowa (Rozdział IR-6), jeżeli ten rodzaj nomenklatury można zastosować, lub rodzaj nomenklatury przedstawiony w Rozdziałach II-1 oraz II-5 pozycji podanej w odnośniku 7.

Przykład:

3. $[Mo_2Fe_2S_4(SPh)_4]^{2-}$

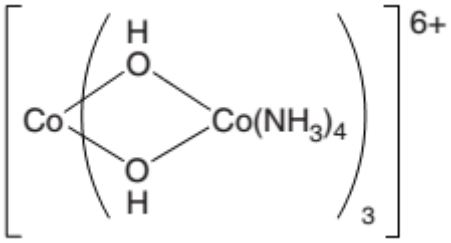



tetrakis(benzenotiolano)-1κ*S*,2κ*S*,3κ*S*4κ*S*-tetra-$\mu_3$-sulfido-
1:2:3$\kappa^3$*S*;1:2:4$\kappa^3$*S*;1:3:4$\kappa^3$*S*;2:3:4$\kappa^3$*S*-(dimolibdendiżelazo)an(2-)

Stosując powyższe reguły, nie otrzymuje się rozróżnienia pomiędzy dwoma atomami molibdenu lub między dwoma atomami żelaza. Jednakże, żadne rozróżnienie pomiędzy wymienionymi atomami nie jest w tym przypadku wymagane.

Przykład:

4. $[Co\{(\mu\text{-}OH)_2Co(NH_3)_4\}_3]^{6+}$

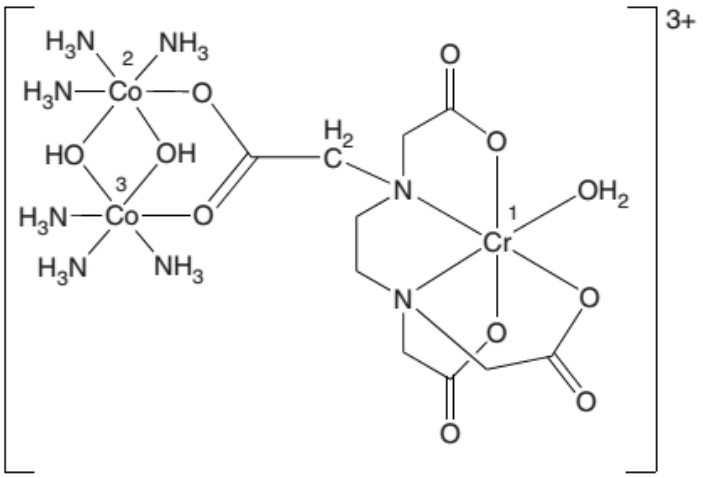



dodekaamina-1κ$^4$*N*,2κ$^4$*N*,3κ$^4$*N*-heksa-μ-hydroksydo-1:4$^4$κ*O*;2:4κ$^4$*O*;3:4κ$^4$*O*-tetrakobalt(6+)

Zastosowanie reguł (a) oraz (b) nie pozwala rozróżnić między sobą obecnych czterech atomów kobaltu. Jednak użycie reguły (c) pozwala przypisać trzem zewnętrznym atomom kobaltu lokanty 1, 2 oraz 3. Do atomów tych koordynują ligandy w postaci cząsteczek amoniaku, których obecność w nazwie jednostki koordynacyjnej zaznaczona jest jako pierwsza. Z tego powodu, centralny atom kobaltu otrzymuje lokant 4. Zastosowanie tych reguł pozwalana otrzymać nazwę jednostki koordynacyjnej ze względu na występująca w jej przypadku symetrię.

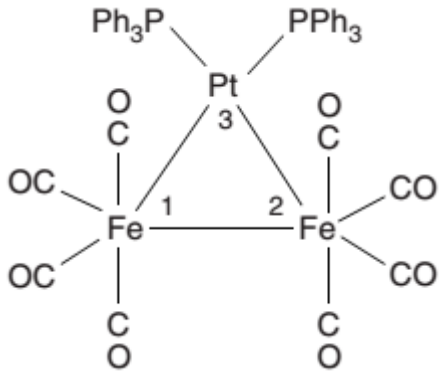
Przykłady:

5.



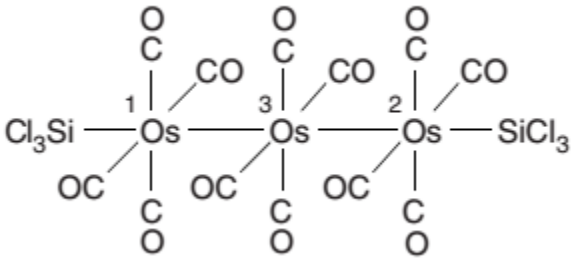

heksaamina-2κ$^3$*N*,3κ$^3$*N*-akwa-1κ*O*-{μ$_3$-(etano-1,2-diylodinitrylo-1κ*N*,*N*□)-tetraoctano-1κ$^3$O$^1$,O$^2$,O$^3$:2κO$^4$:3κO$^4$□}-di-μ-hydroksydo-2:3κ$^4$O-chromdikobalt(3+)

6.




oktakarbonylo-1κ$^4$*C*,2κ$^4$*C*-bis(trifenylofosfina-3κ*P*)-triangulo-diżelazoplatyna(*Fe*—*Fe*)(2 *Fe*—*Pt*)

7. $[Os_3(CO)_{12}(SiCl_3)_2]$

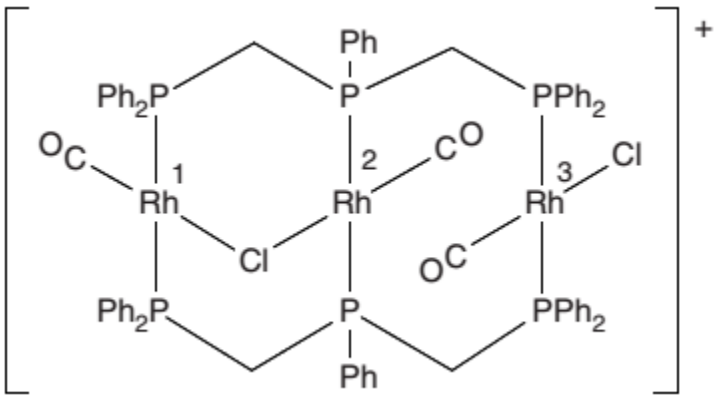



dodekakarbonylo-1κ$^4$*C*,2κ$^4$*C*,3κ$^4$*C*-bis(trichlorosililo)-1κ*Si*,2κ*Si*-triosm(*Os*$^1$—*Os*$^3$)(*Os*$^2$—*Os*$^3$)

Wszystkie trzy atomy osmu posiadają cztery ligandy w postaci cząsteczek tlenku węgla. Dwa atomy osmu, które skoordynowane przez grupy thrichlorosililowe, posiadają lokanty 1 oraz 2. Ligandy te, jako niebędące równomiernie rozmieszczone, występują w nazwie jako pierwsze. Symetria jednostki koordynacyjnej przyczynia się do dowolności w przypisaniu lokantów 1 oraz 2.

Przykład:

8.




trikarbonylo-1κ*C*,2κ*C*,3κ*C*-μ-chlorido-1:2κ$^2$*Cl*-chlorido-3κ*Cl*-bis{μ$_3$-bis[(difenylofosfino)metylo]-1κ*P*:3κ*P*□-fenylofosfina-2κ*P*}-trirod(1+)

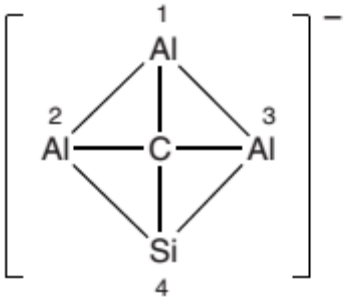
lub, używając zalecanej przez IUPAC nazwy[1] dla ligandu fosfanowego*:

trikarbonylo-1κ*C*,2κ*C*,3κ*C*-μ-chlorido-1:2κ$^2$*Cl*-chlorido-3κ*Cl*-bis{μ$_3$-fenylofosfanodiylo-1κ*O*-bis(metyleno)]bis(difenylofosfan)-2κ*P*□:3κ*P*□}trirod(1+)

Przykład 8 przedstawia w jaki sposób użycie różnych (pod względem systematycznym równoważnych) nazw dla ligandów może prowadzić do różnych addytywnych nazw i różnych lokantów.
W pierwszej z podanych nazw, miejsce w którym atomy rodu zostają rozróżnione jako nieekwiwalentne występuje dla członu zawierającego symbol kappa powiązany z nazwą liganda podaną jako μ-chlorido. Z tego powodu, atomy rodu będące skoordynowane przez mostkowe aniony chlorkowe otrzymują lokanty 1 oraz 2 (na tym jednak etapie nie wiadomo, który z nich otrzymuje dany lokant), a ostatni z atomów rodu otrzymuje lokant 3. Kolejną różnicą w nazwie związku, która odnosi się do atomów centralnych 1 lub 2 jest powiązany z symbolem kappa człon difenylofosfino. Związane z tym członem części liganda skoordynowane są do terminalnych atomów rodu. Jednemu z terminalnych atomów rodu przypisano już lokant 3 więc kolejny z nich otrzymuje lokant 1. Środkowy atomu rod otrzymuje lokant 2.
W przypadku drugiej z podanych nazw, lokant 3 został przypisany w ten sam sposób. Natomiast środkowy atom rodu powinien otrzymać lokant 1 ponieważ odnosząca się do tego atomu nazwa liganda pojawia się w tej nazwie związku wcześniej (w powiązanej z symbolem kappa nazwie fenylofosfanodiylo).

Przykład:

9.



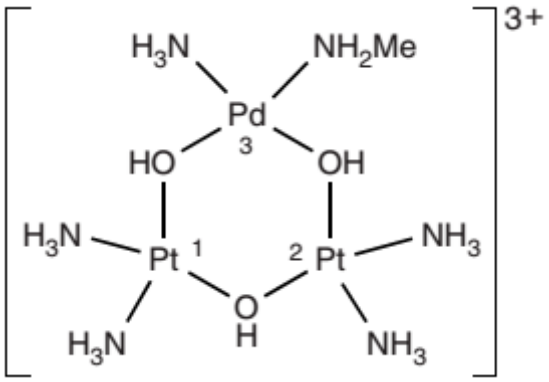

μ$_4$-karbido-kwadro-triglinkrzem)an(*Al*$^1$—*Al*$^2$) (*Al*$^1$—*Al*$^3$)(*Al*$^2$—*Si*)(*Al*$^3$—*Si*)(1-)

W powyższym przykładzie (Przykład 9) lokanty atomów centralnych przypisano w następujący sposób. Zastosowanie reguły (a), powyżej, skutkuje przypisaniem atomowi krzemu lokantu 4. Liczby koordynacyjne oraz rozmieszczenie ligandów są takie same dla wszystkich trzech atomów glinu, które różnią się tylko pod względem związania z innymi atomami centralnymi. Lokanty dla atomów glinu otrzymuje się poprzez zastosowanie wyżej przedstawionej reguły (d).
Przedrostek „*cyklo*”, który pisany jest kursywą oraz który wymienia się przed wszystkich ligandami, może być stosowany do związków monocyklicznych.

*Fosfan jest nazwą zalecaną dla $PH_3$.

Przykład:

10.

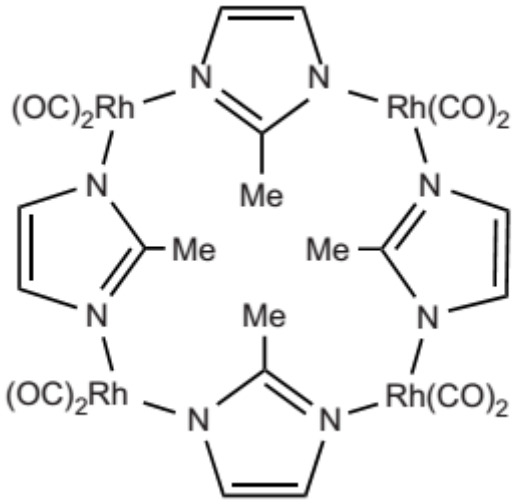



*cyklo*-pentaamina-1κ$^2$*N*,2κ*2N*,3κ*N*-tri-μ-hydroksydo-1:2κ$^2$*O*;1:3κ$^2$*O*;2:3κ$^2$*O*-(metyloamina-3κ*N*)-diplatynapallad(3+)

Występujące dwa atomy platyny są ekwiwalentne oraz otrzymują niższe lokanty niż atom palladu – reguła (a).

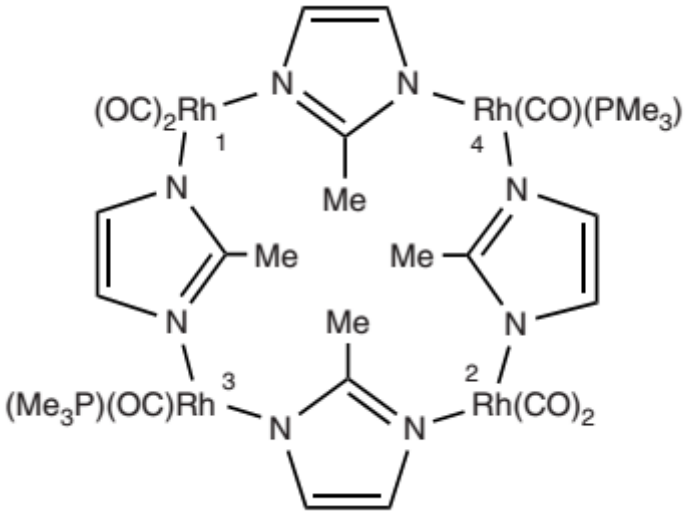
Przykłady:

11.




*cyklo*-tetrakis(μ-2-metyloimidazolano-κ$N^1$:κ$N^3$)*tetrakis*(dikarbonylrod)

12.




*cyklo*-heksakarbonyl-1κ$^2$*C*,2κ$^2$*C*,3κ*C*,4κ*C*-tetrakis(μ-2-metylo-1*H*-imidazol-1-ido)-1:3κ$^2$*N*$^1$:*N*$^3$;1:4κ$^2$*N*$^3$:*N*$^1$;2:3κ$^2$*N*$^3$:*N*$^1$;2:4κ$^2$*N*$^1$:*N*$^3$-bis(trimetylofosfan)-3κ*P*,4κ*P*-tetrarod

**IR-9.2.5.7 Klastery wielojądrowe: symetryczne centralne jednostki strukturalne**

Struktury złożonych jednostek koordynacyjnych mogą być opisane przy użyciu systemu *centralnej jednostki strukturalnej* (CSU) (ang. *central structural unit*). W systemie tym pod uwagę brane są tylko atomy centralne. W wypadku klasterów nieliniowych, do opisu centralnych jednostek strukturalnych używa się deskryptorów takich jak *triangulo*, *tetraedro* i *dodekaedro,* w sposób w jaki zostało to przestawione w powyższych przykładach. Jednakże, w związku z rozwojem syntezy chemicznej użycie powyższego systemu ma zastosowanie jedynie do prostych przypadków. Bardziej obszerny system deskryptorów CSU oraz system numerowania CEP (Casey, Evans, Powell) opracowany został dla związków boru posiadających poliborowe wielościany o trójkątnych ścianach. Deskryptory CEP są systematycznymi alternatywami deskryptorów tradycyjnych dla wielościanów o wszystkich ścianach trójkątnych (deltaedrycznych). Przykłady podano w Tabeli IR-9.1.

Tabela IR-9.1 Deskryptory strukturalne

| Liczba atomów w CSU | Deskryptor | Grupa punktowa | Deskryptor CEP |
|---|---|---|---|
| 3 | triangulo | $D_{3h}$ | |
| 4 | kwadro | $D_{4h}$ | |
| 4 | tetraedro | $T_d$ | [$T_d$-(13)- $\Delta^4$-*kloso*] |
| 5 | | $D_{3h}$ | [$D_{3h}$-(131)- $\Delta^6$-*kloso*] |
| 6 | oktaedro | $O_h$ | [$O_h$-(141)- $\Delta^8$-*kloso*] |
| 6 | tripryzmo | $D_{3h}$ | |
| 8 | antypryzmo | $S_6$ | |
| 8 | dodekaedro | $D_{2d}$ | [$D_{2d}$ -(2222)-$\Delta^8$-*kloso*] |
| 8 | heksaedro (sześcian) | $O_h$ | |
| 12 | ikozaedro | $I_h$ | [$I_h$ -(1551)-$\Delta^{20}$-*kloso*] |

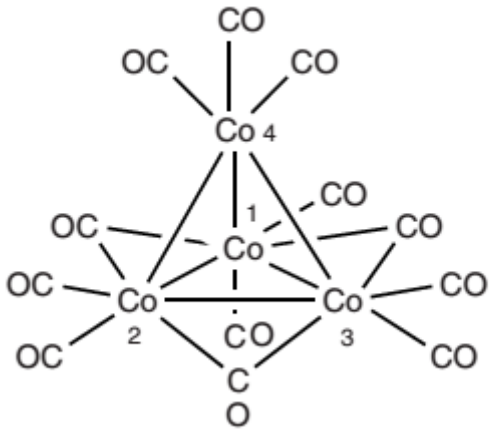
W skrócie, numerowanie CSU opera się na określeniu osi odniesienia i prostopadłych do tej osi płaszczyzn atomów. Osią odniesienia jest oś obrotu o najwyższej symetrii. Jako pierwszą numeruje się płaszczyznę prostopadłą do osi z pojedynczym atomem (lub najmniejszą liczbą atomów). Orientuje się CSU tak, aby pierwszy lokant, na płaszczyźnie zawierającej więcej niż jeden lokant, był ustawiony w położeniu godziny 12. Następnie przypisuje się lokanty liczbowe pozycji osiowej lub każdej pozycji na pierwszej płaszczyźnie, poczynając od położenia na godzinie 12 i poruszając się zgodnie lub przeciwnie do ruchu wskazówek zegara. Z pierwszej płaszczyzny przesuwa się do następnej i kontynuuje numerowanie w tym samym kierunku (zgodnie lub przeciwnie do ruchu wskazówek zegara), powracając zawsze do pozycji godziny dwunastej lub pozycji najbliższej do niej. Numerowanie kontynuuje się w ten sposób tak długo, aż wszystkie pozycje zostaną ponumerowane.
Pełna dyskusja numerowania deltaedrów znajduje się w cytowanej literaturze.[8] Kompletny deskryptor CSU powinien być umieszczony tuż przed listą atomów centralnych. Tam, gdzie jest to ważne ze względów strukturalnych, należy wskazać wiązanie metal – metal (Podrozdział IR-9.2.5.3 oraz poniższe przykłady).
Za pomocą systemu CSU atomy w strukturach łańcuchowych lub pierścieniowych numeruje się kolejno i następnie stosuje się reguły (a) – (d) podane w Podrozdziale IR 9.2.5.6. W poniższym Przykładzie 3, numerowanie za pomocą CSU zbiega się z tym, które uzyskiwane jest poprzez stosowanie wyłącznie podanych wcześniej reguł (a) – (d).

Przykłady:

1. $[\{Co(CO)_3\}_3(\mu_3\text{-}CBr)]$
($\mu_3$-bromometylotriido)nonakarbonylo-triangulo-trikobalt(3 *Co*—*Co*),
($\mu_3$-bromometylotriido)-*triangulo*-tris(trikarbonylokobalt)(3 *Co*—*Co*)

2. $[Cu_4(\mu_3\text{-}I)_4(PEt_3)_4]$
tetra-$\mu_3$-jodido-tetrakis(trietylofosfan)-*tetraedro*-tetramiedź, lub
tetra-$\mu_3$-jodido-tetrakis(trietylofosfan)-[$T_d$-(13)-$\Delta^4$-kloso]-tetramiedź

3. $[Co_4(CO)_{12}]$

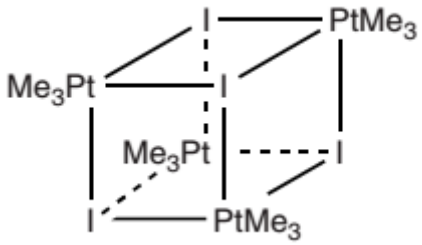



tri-μ-karbonylo-1:2κ$^2$*C*;1:3κ$^2$*C*;2:3κ$^2$*C*-nonakarbonylo-1κ$^2$*C*,2κ$^2$*C*,3κ$^2$*C*,4κ$^3$*C*-[$T_d$-(13)-$\Delta^4$-kloso]-tetrakobalt(6 *Co*—*Co*)

Powyższy związek został także nazwany w Podrozdziale II-5.3.3.3.6 pozycji podanej w odnośniku 7, przy użyciu nomenklatury związków łańcuchowych i pierścieniowych. Nazwa podana tutaj opiera się jednak na zupełnie innym systemie nomenklatury.
Przykłady:

4. $[Mo_6S_8]^{2-}$
okta-$\mu_3$-sulfido-oktaedro-heksamolibdenian(2-), lub
okta-$\mu_3$-sulfido-[$O_h$-(141)-$\Delta^8$-kloso]-heksamolibednian(2-)

5.




tetra-$\mu_3$-jodido-1:2:3$\kappa^3$*I*;1:2:4$\kappa^3$*I*;1:3:4$\kappa^3$*I*;2:3:4$\kappa^3$*I*-dodekametylo-1$\kappa^3$*C*,2$\kappa^3$*C*,3$\kappa^3$*C*,4$\kappa^3$*C*-tetraedro-tetraplatyna(IV), lub
tetra-$\mu_3$-jodido-1:2:3$\kappa^3$*I*;1:2:4$\kappa^3$*I*;1:3:4$\kappa^3$*I*;2:3:4$\kappa^3$*I*-dodekametylo-1$\kappa^3$*C*,2$\kappa^3$*C*,3$\kappa^3$*C*,4$\kappa^3$*C*-[$T_d$-(13)-$\Delta^4$-kloso]-tetraplatyna(IV)

6. $[(HgMe)_4(\mu_4\text{-}S)]^{2+}$
$\mu_4$-sulfido-tetrakis-(metylorteć)(2+). lub
tetrametylo-1$\kappa$*C*,2$\kappa$*C*,3$\kappa$*C*,4$\kappa$*C*-$\mu_4$-sulfido-*tetraedro*-tetrarteć(2+), lub
tetrametylo-1$\kappa$*C*,2$\kappa$*C*,3$\kappa$*C*,4$\kappa$*C*-$\mu_4$-sulfido-[$T_d$-(13)-$\Delta^4$-kloso]-tetrartęć(2+)

## IR-9.3 Opis konfiguracji jednostek koordynacyjnych

### IR-9.3.1 Wprowadzenie

Jeżeli konstytucja jednostki koordynacyjnej została określona, pozostaje wyznaczyć przestrzenne zależności pomiędzy strukturalnymi składnikami cząsteczki lub jonu. Cząsteczki, które różnią się tylko przestrzennym rozmieszczeniem ich składników nazywane są stereoizomerami. Stereoizomery, które są swoimi odbiciami lustrzanymi nazywane są enancjomerami (lub czasami izomerami optycznymi), jeżeli warunek ten nie jest spełniony układy takie nazywa się diastereoizomerami (lub izomerami geometrycznymi). Jest to bardzo ważna różnica między tymi dwoma rodzajami układów. Diastereoizomery wykazują między sobą różnice we właściwościach fizycznych, chemicznych oraz spektroskopowych, podczas gdy układy będące dla siebie enancjomerami nie wykazujących różnic we właściwościach fizycznych i spektroskopowych. Właściwości chemiczne dwóch enancjomerów są również w większości takie same (wyjątek stanowią oddziaływania z innymi chiralnymi układami). W celu ustalenia sposobu opisania konfiguracji cząsteczki (oraz powiązanych przestrzennych zależności) użytecznym jest znalezienie analogii mającej swoje odzwierciedlenie w codzienności.
Używając terminologii wprowadzonej wyżej, prawa oraz lewa ręka mogą być uważane jako wzajemne enancjomery. Prawa oraz lewa ręka różnią się między sobą (nie mogą zostać na siebie nałożone), są natomiast wzajemnymi odbiciami lustrzanymi. Zarówno w przypadku

prawej jak i lewej ręki, kciuk znajduje się obok palca wskazującego. Pozostałe części obu rąk również są względem siebie rozmieszczone w taki sam sposób. Jeżeli w jednej ręce kciuk oraz palec wskazujący zostałyby zamienione miejscami, taka zmodyfikowana ręka byłaby względem niezmienionej ręki jej diastereoizomerem (jeżeli niezmieniona ręka zostałaby zmieniona w analogiczny sposób, obie ręce pozostałyby dalej enancjomerami). Istotną kwestią w przypadku diastereoizomerów jest inne wzajemne rozmieszczenie budujących je składników (zmieniona oraz niezmieniona ręka).
W celu pełnego opisania ręki, jej składniki (cztery palce, jeden kciuk oraz jej centralna część) muszą zostać określone. Wyznaczyć również należy odpowiednie punkty połączeń składników w ręce, ich pozycje względem siebie oraz podać czy ręka jest prawa czy lewa. Trzy ostatnie etapy umożliwiają podanie konfiguracji ręki.
W przypadku związków koordynacyjnych, nazwa oraz wzór związku opisują ligandy oraz atomy centralne. Opisując konfiguracje takiego związku koordynacyjnego wymagane jest rozpatrzenie trzech czynników:
(i) geometria koordynacyjna – określenie kształtu cząsteczki jako całości;
(ii) konfiguracja względna – opis względnych położeń składników cząsteczki, tj. określenie rozmieszczenia ligandów wokół atomu centralnego (lub atomów centralnych) w wyznaczonej geometrii;
(iii) konfiguracja absolutna – określenie rodzaju enancjomeru (jeżeli odbicia lustrzane cząsteczek nie nakładają się).
W kolejnych trzech podrozdziałach, przedstawione wyżej etapy są kolejno opisane. Bardziej szczegółowa dyskusja konfiguracji związków koordynacyjnych znajduje się w innych źródłach.[9]

### IR-9.3.2 Opis geometrii koordynacyjnej

#### IR-9.3.2.1 Symbol wielościanu koordynacyjnego

Dla liczb koordynacyjnych większych niż jeden możliwe jest różne geometryczne rozmieszczenia atomów związanych z atomem centralnym. Z tego powodu, w przypadku jednostki koordynacyjnej w której atom centralny przyjmuje liczbę koordynacyjną 2, możliwe do zaobserwowania jest liniowe bądź zgięte (kątowe?) rozmieszczenie ligandów oraz atomu centralnego. Podobnie, w przypadku jednostki w której atom centralny przyjmuje liczbę koordynacyjną 3, układ może przyjmować geometrią płaskiego trójkąta lub piramidy trygonalnej, natomiast układ z atomem centralnym o liczbie koordynacji 4 może posiadać geometrią płaską kwadratową, tetraedru lub piramidy o podstawie kwadratu. Wielościan koordynacyjny (lub wielokąt w przypadku układu o płaskiej geometrii) może zostać uwzględniony w nazwie związku poprzez dodanie odpowiedniego zrostka nazywanego symbolem wielościanu. Deskryptor ten pozwala rozróżnić między sobą izomery różniące się geometrią wielościanu koordynacyjnego.
Symbol wielościanu koordynacyjnego należy przypisać przed rozważaniem wszystkich innych cech stereochemicznych. Symbol ten składa się z jednej lub kilku dużych liter pisanych kursywą, które wywodzą się od powszechnie stosowanych angielskich nazw określających wyidealizowaną geometrię ligandów wokół centrum koordynacyjnego, oraz liczebnika liczbowego pisanego w postaci liczby arabskiej wskazującego liczbę koordynacyjną atomu centralnego.
Zazwyczaj występują odkształcenia od wyidealizowanej geometrii, jednak w praktyce struktury cząsteczkowe odnosi się do wyidealizowanych modeli. Symbol wielościanu koordynacyjnego używany jest jako przedrostek, zawarty w nawiasach i oddzielony od nazwy łącznikiem. Symbole wielościanów koordynacyjnych dla najczęściej spotykanych geometrii

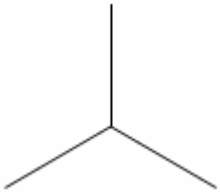
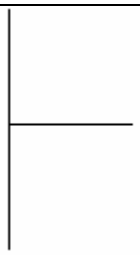
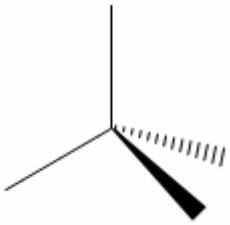
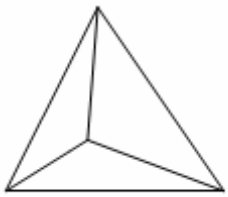
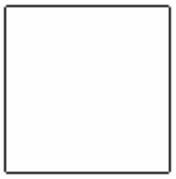
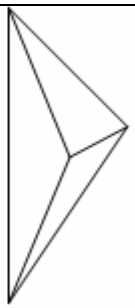
koordynacyjnych o liczbach koordynacyjnych od 2 do 9 podano w Tabeli IR-9.2, a odpowiadające im struktury i/lub wielościany, podano w Tabeli IR-9.3.

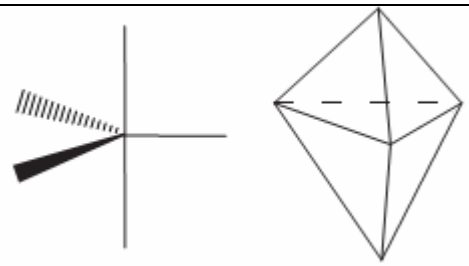
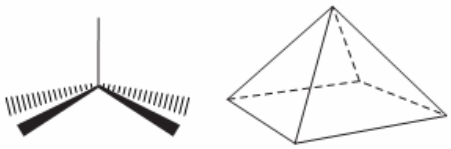
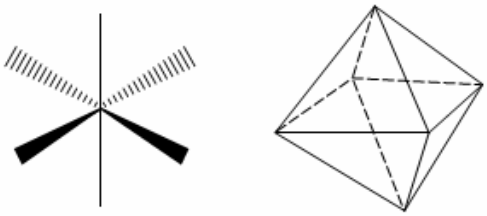
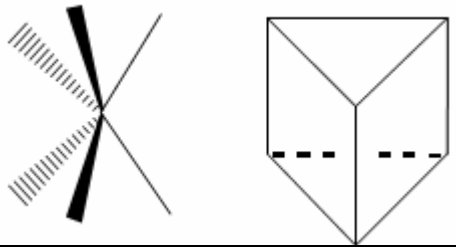
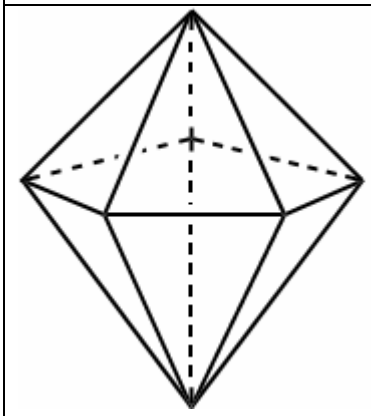
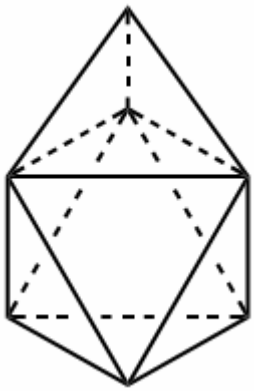
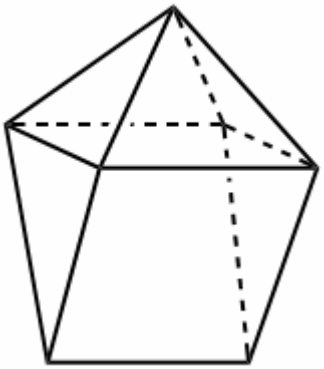
**Tabela IR-9.2** Symbole wielościanów koordynacyjnych[a]

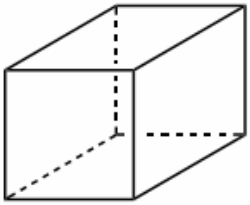
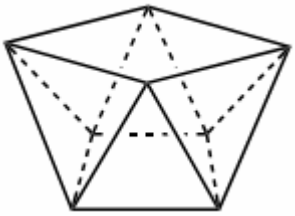
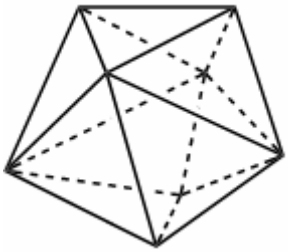
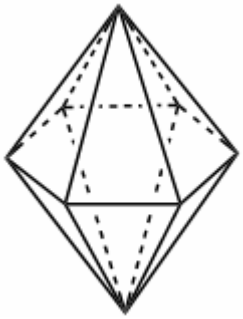
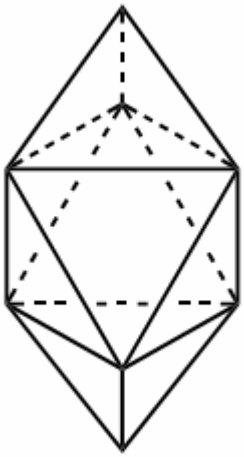
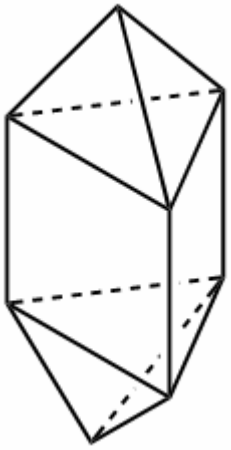
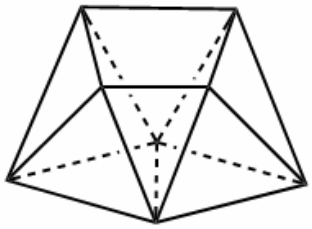
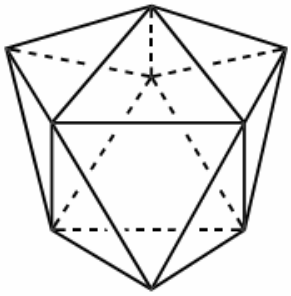
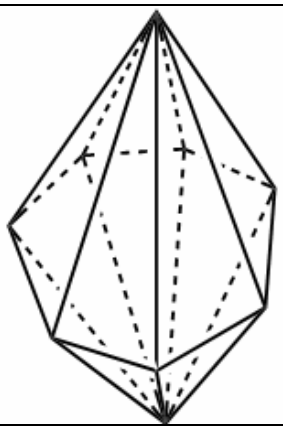
| *Wielościan koordynacyjny* | *Liczba koordynacyjna* | *Symbol wielościanu* |
|---|---|---|
| liniowy | 2 | *L*-2 |
| kątowy | 2 | *A*-2 |
| trójkąt | 3 | *TP*-3 |
| piramida trygonalna | 3 | *TPY*-3 |
| T-kształtny | 3 | *TS*-3 |
| tetraedr | 4 | *T*-4 |
| kwadrat | 4 | *SP*-4 |
| piramida o podstawie kwadratu | 4 | *SPY*-4 |
| podparta-deska[b] | 4 | *SS*-4 |
| bipiramida trygonalna | 5 | *TBPY*-5 |
| piramida o podstawie kwadratu | 5 | *SPY*-5 |
| oktaedr | 6 | *OC*-6 |
| słup trygonalny[c] | 6 | *TPR*-6 |
| bipiramida pentagonalna | 7 | *PBPY*-7 |
| jednonakryty oktaedr | 7 | *OCF*-7 |
| słup trygonalny z jednonakrytą ścianą kwadratową | 7 | *TPRS*-7 |
| sześcian | 8 | *CU*-8 |
| antysłup o podstawie kwadratu | 8 | *SAPR*-8 |
| dodekaedr | 8 | *DD*-8 |
| bipiramida heksagonalna | 8 | *HBPY*-8 |
| podwójnie nakryty w pozycji *trans* oktaedr | 8 | *OCT*-8 |
| podwójnie nakryty nad ścianami trójkątnymi słup trygonalny | 8 | *TPRT*-8 |
| podwójnie nakryty nad ścianami kwadratowymi słup trygonalny | 8 | *TPRS*-8 |
| potrójnie nakryty nad ścianami kwadratowymi słup trygonalny | 9 | *TPRS*-9 |
| bipiramida heptagonalna | 9 | *HBPY*-9 |

[a] W rzeczywistości nie wszystkie geometrie mogą być reprezentowane przez wielościany. [b] Angielskie określenie tego typu wielościanu to *see-saw* oznaczające zabawkę dla dzieci. Polskie tłumaczenie *podparta-deska* zostało uznane jako najbardziej odpowiednie. [c] Angielskie określenie *prism* w odniesieniu do geometrii oznacza wielościan, który jest graniastosłupem. Użycie określenia *słup* jest jednak bardziej praktyczne.

**Tabela IR-9.3** Symbole wielościanów koordynacyjnych, struktury geometryczne i/lub wielościany

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| *liczba koordynacyjna 3* | | | | |
| | trójkąt | piramida trygonalna | T-kształtny | |
| |  | |  | |
| | *TP*-3 | *TPY*-3 | *TS*-3 | |
| *liczba koordynacyjna 4* | | | | |
| tetraedr | | | kwadrat | |
|   | | |  | |
| *T*-4 | | | *SP*-4 | |
| piramida o podstawie kwadratu | | | podparta deska | |
| | | |  | |
| *SPY*-4 | | | *SS*-4 | |
| *Liczba koordynacyjna 5* | | | | |
| bipiramida trygonalna | | | piramida o podstawie kwadratu | |

| | | |
|---|---|---|
|  | |  |
| *TBPY*-5 | | *SPY*-5 |
| *liczba koordynacyjna 6* | | |
| oktaedr | | słup trygonalny |
|  | |  |
| *OC*-6 | | *TPR*-6 |
| *liczba koordynacyjna 7* | | |
| bipiramida pentagonalna | jednonakryty oktaedr | słup trygonalny z jednonakrytą ścianą kwadratową |
|  |  |  |
| *PBPY*-7 | *OCF*-7 | *TPRS*-7 |
| *liczba koordynacyjna 8* | | |
| sześcian | antysłup o podstawie kwadratu | dodekaedr | bipiramida heksagonalna |

| | | | |
|---|---|---|---|
|  |  |  |  |
| *CU*-8 | *SAPR*-8 | *DD*-8 | *HBPY*-8 |
| podwójnie nakryty w pozycji *trans* oktaedr | podwójnie nakryty nad ścianami trójkątnymi słup trygonalny | podwójnie nakryty nad ścianami kwadratowymi słup trygonalny | |
|  |  |  | |
| *OCT*-8 | *TPRT*-8 | *TPRS*-8 | |
| | potrójnie nakryty nad ścianami kwadratowymi słup trygonalny | bipiramida heptagonalna | |
| |  |  | |
| | *TPRS*-9 | *HBPY*-9 | |

**IR-9.3.2.2 - Wybór między blisko związanymi geometriami**

Dla rzeczywistych cząsteczek lub jonów, deskryptor stereochemiczny powinien być oparty na najbliższej wyidealizowanej geometrii. Jednakże, wiele wyidealizowanych geometrii jest ze sobą blisko związana [np. kwadrat (*SP*-4), piramida o podstawie kwadratu (*SPY*-4), podparta

deska (*SS*-4), oraz tetraedr (*T*-4); T-kształtny (*TS*-3), trójkąt (*TP*-3) oraz piramida trygonalna (*TPY*-3)] co wymaga ostrożności w dokonywaniu właściwego wyboru.
Następujące podejście jest użyteczne w celu wyboru symbolu wielościanu koordynacyjnego w przypadku struktur czterokoordynacyjnych. Kluczem tej metody jest rozważenie wzajemnego położenia atomu centralnego oraz atomów do niego koordynujących. Jeżeli wszystkie pięć atomów znajdują się (lub są bardzo blisko znajdowania się) w tej samej płaszczyźnie, układ taki powinien zostać potraktowany jako kwadrat. Jeżeli cztery koordynujące atomy znajdują się w tej samej płaszczyźnie, ale atom centralny swym położeniem od niej znacząco odbiega, poprawna geometria powinna zostać opisania jako piramida o podstawie kwadratu. Jeżeli natomiast koordynujące atomy nie znajdują się w tej samej płaszczyźnie (oraz nie są blisko znajdowania się w niej), wybór właściwego wielościanu dokonywane jest poprzez połączenie za pomocą linii wszystkich koordynujących atomów. Jeżeli atom centralny znajduje sie wewnątrz tak utworzonego wielościanu, układ powinien zostać opisany jako tetraedr, w innym przypadku właściwą geometrią będzie podparta deska.
Układy T-kształtne oraz o geometrii trójkąta posiadają atom centralny leżący w (lub praktycznie leżący w) płaszczyźnie wyznaczonej przez koordynujące atomy. W układzie mogącym zostać opisanym geometrią trójkąta kąty między trzeba koordynującymi atomami są w przybliżeniu takie same podczas gdy w układzie T-kształtnym jeden z nich jest wyraźnie większy. W przypadku struktury opisanej za pomocą piramidy trygonalnej atom centralny położenie atomu centralnego odbiega znacząco od płaszczyzny wyznaczonej przez koordynujące atomy.

### IR-9.3.3 Opisywanie konfiguracji - rozróżnienie pomiędzy diastereoizomerami

#### IR-9.3.3.1 Informacje ogólne

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 używanie tylko wtedy, kiedy układ posiada wyróżnioną geometrię (np. opisaną jako kwadrat bądź oktaedr) oraz kiedy występują tylko dwa rodzaje atomów donorowych (np. $Ma_2b_2$ 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,[10] a te otrzymanego w wyniku koordynowania czterokleszczowych ligandów makrocyklicznych określa się według opracowanego dla nich systemu.[11] Zakres większości tych systemów nomenklatury z reguły jest ograniczony, jednakże system o szerszym zastosowaniu w opisie jednostek koordynacyjnych ligandów wielokleszczowych został już zaproponowany.[12]
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*. Metoda stosowana w celu przypisania danemu związkowi wskaźnika konfiguracyjnego omówiona została w kolejnym podrozdziale. W dalszych podrozdziałach zawarto szczegóły dotyczące poszczególnych rodzajów geometrii. Dla każdego z omawianych rodzajów geometrii podano powszechnie używane terminy.

### IR-9.3.3.2 Wskaźnik konfiguracyjny

Po określeniu geometrii koordynacyjnej za pomocą odpowiedniego symbolu wielościanu, konieczne jest określenie zajmowanych przez ligandy (lub atomy donorowe) poszczególnych położeń koordynacyjnych. Uzyskiwane jest to przez zastosowanie wskaźnika konfiguracyjnego, który jest ciągiem cyfr określających położenia koordynujących atomów na wierzchołkach wielościanu koordynacyjnego. Wskaźnik konfiguracyjny pozwala rozróżnić diastereoizomery i umieszcza się go w nawiasie, w którym ujęty jest symbol wielościanu (Podrozdział IR-9.3.2.1). Podaje się go za symbolem wielościanu, od którego oddzielony jest łącznikiem.

Każdemu z obecnych atomów donorowych należy przyporządkować liczbę pierwszeństwa. Proces ten opiera się na regułach rozwiniętych przez Cahna, Ingolda i Preloga (reguły CIP).[13] Tak otrzymane liczby pierwszeństwa są następnie wykorzystywane do utworzenia odpowiedniego dla danego związku wskaźnika konfiguracyjnego. Stosowanie reguł CIP dla związków koordynacyjnego szczegółowo omówiono w Podrozdziale IR-9.3.3.5. Uogólniając jednak, atomy donorowe posiadające większe liczby atomowe posiadają wyższe pierwszeństwo w stosunku do atomów o niższych liczbach atomowych.

W odniesieniu do niektórych liczb wskaźnika konfiguracyjnego, obecność ligandów wielokleszczowych może powodować wymóg stosowania znaków prim. Znaków prim używa się w celu zaznaczenia, które z atomów donorowych nie stanowią części tego samego liganda wielokleszczowego (w przeciwieństwie do atomów, których liczby pierwszeństwa nie są związane ze znakami prim) lub w celu zaznaczenia przynależności danych atomów donorowych do innych części liganda wielokleszczowego związanych ze sobą symetrią. Liczby pierwszeństwa oznaczone znakiem prim oznaczają, że odnoszące się do nich atomy donorowe posiadają niższe pierwszeństwo niż atomy donorowe tego samego rodzaju, których liczby pierwszeństwa nie są oznaczone za pomocą znaków prim. Więcej informacji związanych z użyciem znaków prim zawartych zostało w Podrozdziale IR-9.3.5.3.

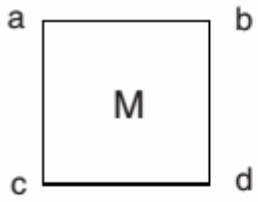
### IR-9.3.3.3 Układy koordynacyjne kwadratowe (*SP*-4)

W celu rozróżnienia poszczególnych stereoizomerów w układach kwadratowych typu [$Ma_2b_2$] (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 sie do rozróżnienia poszczególnych izomerów jednostki koordynacyjnej kwadratowej typu [Mabcd], ale może być zasadniczo użyta do układów [$Ma_2bc$], dla których terminy *cis* oraz *trans* odnoszą się do względnych położeń podobnych atomów donorowych (użycie tej metody do tego przypadku nie jest jednak zalecane).

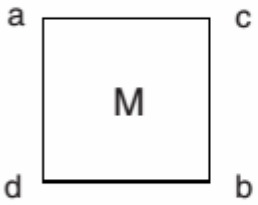
Wskaźnik konfiguracyjny dla układu kwadratowego umieszcza sie za symbolem wielościanu (*SP*-4). Jest pojedynczą cyfrą, która stanowi liczbę pierwszeństwa dla koordynującego atomu będącego w pozycji *trans* do koordynującego atomu o liczbie pierwszeństwa 1, czyli liczbą pierwszeństwa koordynującego atomu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

Przykłady:

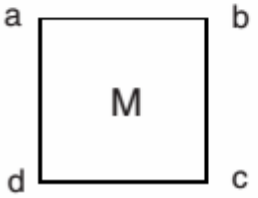
1. Kolejność pierwszeństwa: a>b>c>d
   Kolejność liczb pierwszeństwa: 1 <2<3<4




*SP*-4-4

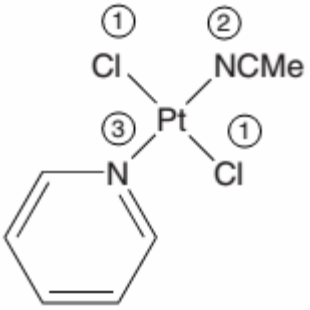



*SP*-4-2




*SP*-4-3

2.

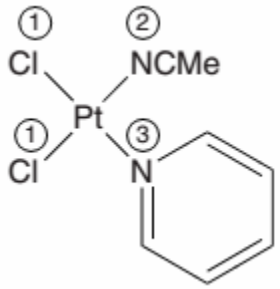



(*SP*-4-1)-(acetonitryl)dichlorido(pirydyna)platyna(II)

Jeżeli występują dwie możliwości, tak jak w Przykładzie 3, 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.

Przykład:

3.




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

### IR-9.3.3.4 Oktaedryczne układy koordynacyjne (*OC*-6)

Przedrostki *cis* oraz *trans* są powszechnie używane w celu rozróżnienia stereoizomerów oktaedrycznych układów koordynacyjnych typu $[Ma_2b_4]$ (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 (Przykład 1).

W celu rozróżnienia stereoizomerów w układach typu $[Ma_3b_3]$ często używa się terminów *mer* (meridional) oraz *fac* (facial). W przypadku izomeru typu *mer* (Przykład 2), 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* (Przykład 3) każda z dwóch grup jednakowych atomów donorowych obsadza wierzchołki tej samej ściany oktaedru.

Wskaźnik konfiguracyjny oktaedrycznego układu pisany jest za symbolem odpowiadającego mu wielościanu (*OC*-6) i składa się z dwóch cyfr.

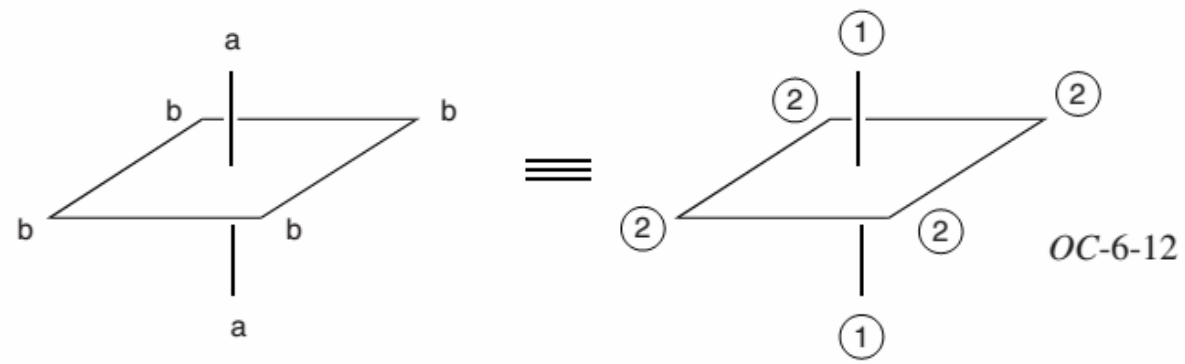
Pierwsza cyfra jest liczbą pierwszeństwa atomu donorowego będącego w pozycji *trans* do atomu donorowego o liczbie pierwszeństwa 1, czyli liczbą pierwszeństwa koordynującego atomu będącego w pozycji *trans* do najbardziej uprzywilejowanego koordynującego atomu (o najwyższych starszeństwie). Jeżeli w 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 (należy pamiętać, że liczby oznaczone znakiem prim posiadają wyższą(?) wartość liczbową niż odpowiadające im liczby tym znakiem nieoznaczone).

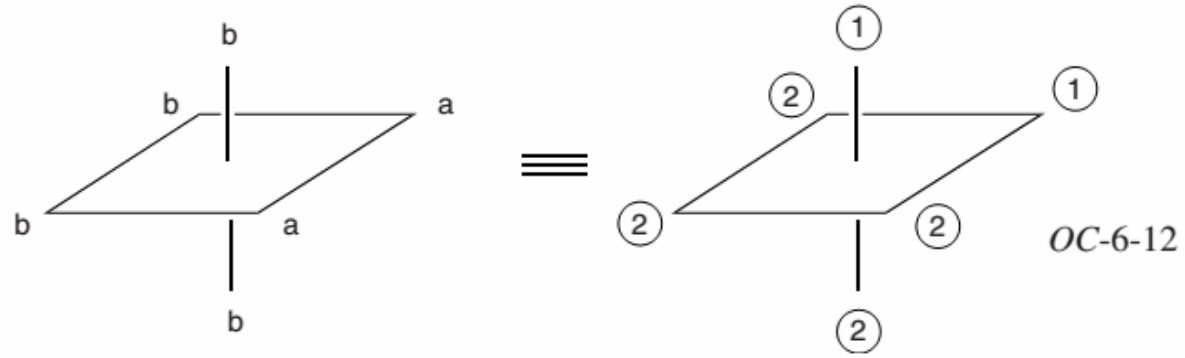
Wybrane w ten sposób dwa koordynujące atomy (atom z przypisaną liczbą pierwszeństwa 1 oraz atom będący do niego w pozycji *trans*), określają *oś odniesienia* oktaedru.

Druga cyfra wskaźnika konfiguracyjnego jest liczbą pierwszeństwa atomu donorowego będącego w pozycji *trans* do najbardziej uprzywilejowanego koordynującego atomu w płaszczyźnie w płaszczyźnie prostopadłej do osi odniesienia. Wybierana jest liczba pierwszeństwa atomu będącego w pozycji *trans* o najwyżej wartości liczbowej.

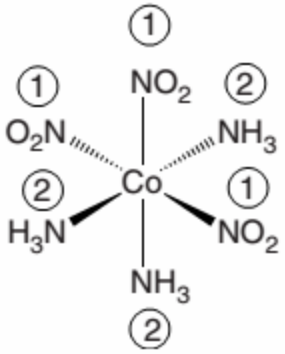
Przykłady:

1.



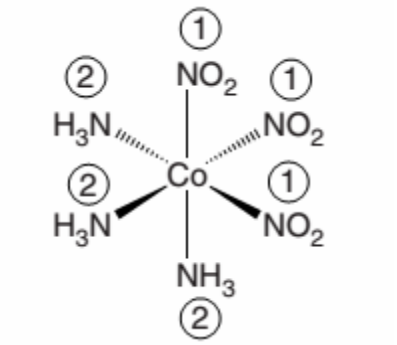




2.



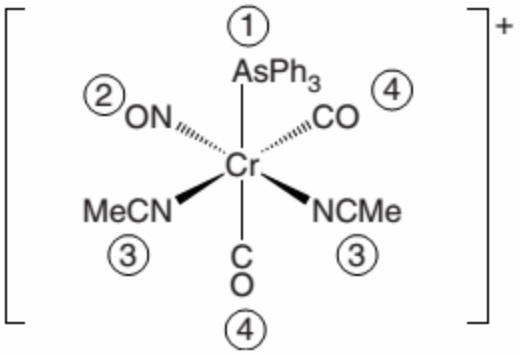

*mer*-[$Co(NH_3)_3(NO_2)_3$]
(*OC*-6-21)-traaminatriazotano(III)-$\kappa^3$*N*-kobalt(III)

3.




*mer*-[$Co(NH_3)_3(NO_2)_3$]
(*OC*-6-22)-traaminatriazotano(III)-$\kappa^3$*N*-kobalt(III)

4.




(*OC*-6-43)-bis(acetonitryl)dikarbonylonitrozyl(trifenyloarsyna)chrom(1+)

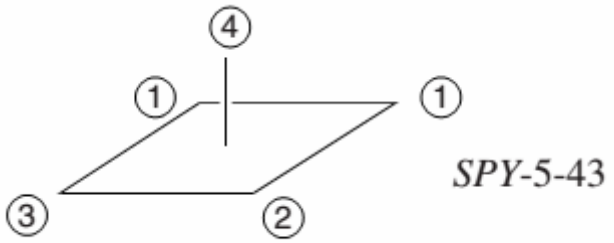
### IR-9.3.3.5 Układy koordynacyjne o geometrii piramidy o podstawie kwadratu (*SPY*-4, *SPY*-5)

Wskaźnik konfiguracyjny układu *SPY*-5 składa się z dwóch cyfr. Pierwszą cyfrą jest liczba pierwszeństwa atomu donorowego położonego na osi symetrii $C_4$ 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 $C_4$. Jeżeli w prostopadłej płaszczyźnie obecnych jest więcej niż jeden taki atom, druga cyfra wybierana jest jako ta, która posiada najwyższą wartość liczbową.

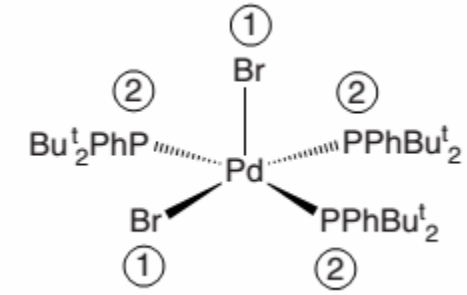
Wskaźnik konfiguracyjny układu *SPY*-4 jest pojedynczą cyfrą, która wybierana jest w ten sam sposób jak druga cyfra dla układu *SPY*-5. Wskaźnik konfiguracyjny czterokoordynacyjnego układu o geometrii piramidy o podstawie kwadratu będzie więc taki sam jak dla układu o strukturze kwadratowej, która wynika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

Przykłady:

1.




2.




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

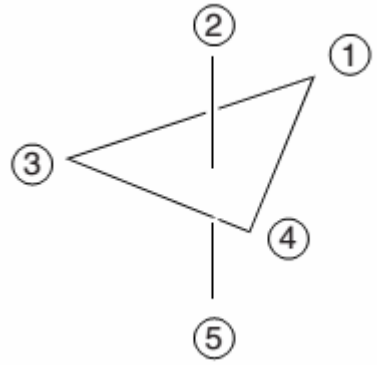
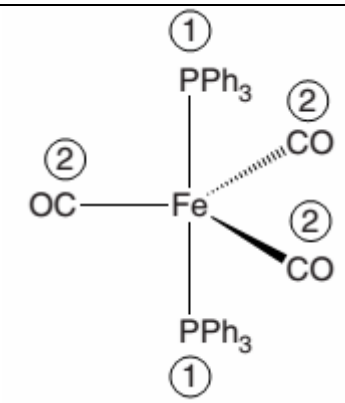
### IR-9.3.3.6 Układy koordynacyjne o geometrii bipiramidy (*TBPY*-5, *PBPY*-7, *HBPY*-8 i *HBPY*-9)

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 cześć zawiera dwie cyfry, określające liczby pierwszeństwa atomów donorowych położonych na osi symetrii o najwyższej krotności, będącą osią odniesienia. Niższą liczbę podaje się jako pierwszą.

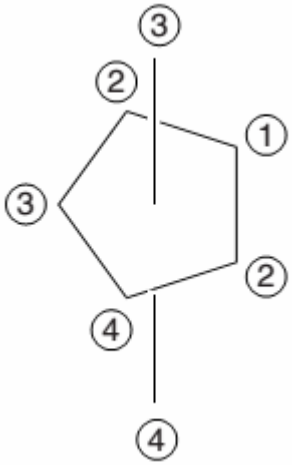
Druga część składa się z liczb pierwszeństwa atomów donorowych znajdujących sie w płaszczyźnie prostopadłej do osi odniesienia. Pierwsza cyfra określa liczbę pierwszeństwa uprzywilejowanego atomu donorowego, tj. atomu o najniższej liczbie pierwszeństwa na płaszczyźnie. Pozostałe liczby pierwszeństwa wymienia się wg kolejności zgodnej albo przeciwnej do ruchu wskazówek zegara, w zależności od tego, który kierunek daje niższą liczbową 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.

Przykłady:

1. Bipiramida trygonalna (*TBPY*-5)

| | |
|---|---|
|  |  |
| *TBPY*-5-25 | (*TBPY*-5-11)-trikarbonylobis(trifenylofosfan)żelazo |

2. Bipiramida pentagonalna (*PBPY*-7)



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

### IR-9.3.3.7 Układy T-kształtne (*TS*-3)

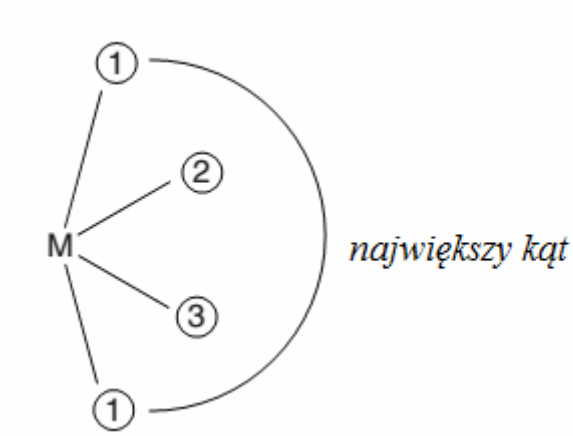
Wskaźnik konfiguracyjny układów T-kształtnych zapisywany jest za symbolem wielościanu i składa się z jednej cyfry, która jest liczbą pierwszeństwa koordynującego atomu leżącego na "pniu" układu T (jako przeciwnego do "poprzeczki" układu T).

### IR-9.3.3.8 Układy typu podparta deska

Wskaźnik konfiguracyjny układów o geometrii podpartej deski składa się z dwóch cyfr, będących liczbami pierwszeństwa dwóch koordynujących atomów, między którymi występuje największy kąt. Liczba pierwszeństwa o niższej wartości liczbowej zapisywana jest jako pierwsza.

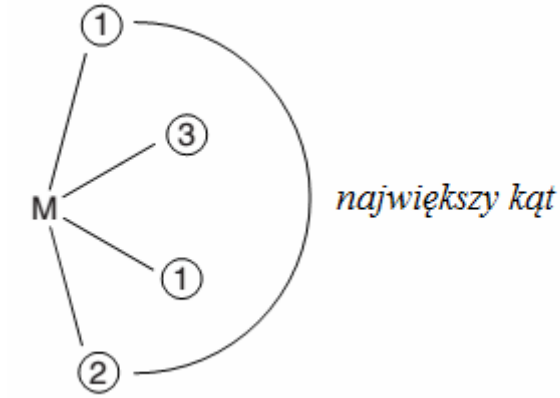
Przykłady:

1.




*SS*-4-11

2.




*SS*-4-12

### IR-9.3.4 Opis konfiguracji absolutnej - rozróżnienie diastereoizomerów

#### IR-9.3.4.1 Wiadomości wstępne

Istnieją dwa dobrze opracowane, różniące się jednak od siebie zasadniczo, systemy pozwalające odróżnić od siebie poszczególne enancjomery (stereoizomery będące względem siebie odbiciami lustrzanmi). Pierwszy z nich opary jest na konstytucji związku chemicznego i wykorzystuje konwencje R/S używaną do opisu centrów tetraedrycznych oraz blisko związaną konwencję C/A używają do opisu innych wielościanów. Konwencje R/S oraz C/A opierają się na kolejności pierwszeństwa (Podrozdział IR-9.3.3.2 oraz IR-9.3.5, w którym zawarto bardziej szczegóły jej opis), w której koordynującym atomom przypisuje się liczby pierwszeństwa oparte (zazwyczaj) na ich liczbach atomowych oraz ich podstawnikach.
Drugi system jest oparty na geometrii cząsteczki i opiera się na konwencji skośnych prostych, którą stosuje się do jednostek koordynacyjnych oktaedrycznych. W tym systemie, poszczególne dwa enancjomery określa się za pomocą symboli Δ oraz Λ. Nomenklatura oparta na konwencji C/A nie jest zalecana dla chelatowych jednostek koordynacyjnych, w

których przypadku konwencja skośnych prostych jest całkowicie niejednoznaczna (Podrozdziały od IR-9.3.4.11 do IR-9.3.4.14).

### IR-9.3.4.2 Konwencja R/S dla centrów tetraedrycznych

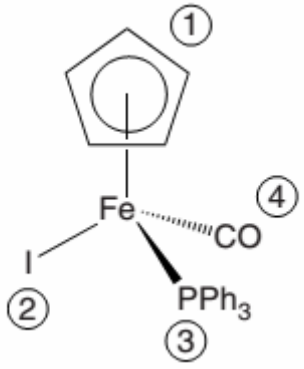
Konwencja używana do opisu konfiguracji absolutnej centrów tetraedrycznych została pierwotnie opracowana dla związków zawierających centra w postaci atomów węgla (Rozdział P-91 pozycji podanej w odnośniku 1 oraz pozycja podana w odnośniku 13). Metodę tę można jednak stosować do dowolnych centrów tetraedrycznych. Zmiana reguł tej metody w celu stosowania jej do tetraedrycznych jednostek koordynacyjnych nie jest konieczna.

Symbol R przypisywany jest wówczas, gdy kolejność liczb pierwszeństwa, rozpoczynając od liczby odpowiadającej najwyższemu pierwszeństwu, jest zgodna z ruchem wskazówek zegara (patrząc wzdłuż wektora skierowanego od atomu centralnego do podstawnika o najmniejszym pierwszeństwie (podstawnik, którego liczba pierwszeństwa posiada najwyższą wartość liczbową). Odwrotna kolejność (przeciwna do ruchu wskazówek zegara) prowadzi do symbolu S.

System ten najczęściej stosowany jest w przypadku chiralności liganda, można go jednak równie dobrze zastosować do centrów tetraedrycznych jednostek koordynacyjnych metali. System ten znalazł także zastosowanie w przypadku pseudotetraedrycznych związków metaloorganicznych w których, na przykład, ligandy cyklopentadienylowe traktuje się jak ligandy jednokleszczowe o dużym priorytecie.

Przykład:

1.




*T*-4-*S*

### IR-9.3.4.3 Konwencja R/S dla centrów o strukturze bipiramidy trygonalnej

Cząsteczki zawierające centra o strukturze bipiramidy trygonalnej (*TPY*-3) mogą istnieć jako pary stereoizomerów. Konfiguracja takich centrów może zostać opisana w podobny sposób

jak dla przypadku centrów tetraedrycznych. W tym celu wprowadza sie fikcyjny tzw. "atom fantomowy" posiadający niskie pierwszeństwo, który zostaje umieszczony w położeniu koordynacyjnym umożliwiającym utworzenie centrum tetraedrycznego (z centrum o strukturze bipiramidy trygonalnej). Następnie, centrum takie może zostać opisane poprzez zastosowanie konwencji R/S w taki sam sposób, jak zwykłe centra tetraedryczne.

Użycie pewnych teorii wiązań prowadzi do umieszczenie w centrum o strukturze bipiramidy trygonalnej wolnej pary elektronowej. Jeżeli sytuacja taka ma miejsce, konfiguracja absolutna takiego centrum także opisywane przez zastosowanie konwencji R/S, umieszczając "atom fantomowy" w położeniu wolnej pary elektronowej. Przykłady stosowania tej metody znaleźć można w opisie konfiguracji absolutnej sulfotlenków zawierających różne podstawniki alkilowe.

### IR-9.3.4.4 Konwencja C/A dla centrów o strukturze innych wielościanów

W przypadku konwencji R/S w celu określenia chiralności danego układu używa się liczb pierwszeństwa, tak jak opisano to w poprzednich rozdziałach. Te same zasady mogą zostać łatwo zastosowane do geometrii innych niż tetraedryczne. W celu uniknięcia niejednoznaczności, oraz podkreślenia specyficznych aspektów systemu kolejności opartego na liczbach pierwszeństwa stosowanego do wielościanów koordynacyjnych, symbole R i S zastępuje się w przypadku innych wielościanów symbolami C oraz A

Procedurę określania pierwszeństwa koordynujących atomów opisano szczegółowo w Podrozdziale IR-9.3.5. Po wyznaczeniu pierwszeństwa danych atomów, wyróżnia się odpowiednią dla danej geometrii oś odniesienia (oraz kierunek). Następnie, rozpatruje sie liczby pierwszeństwa koordynujących atomów znajdujących się w płaszczyźnie prostopadłej do wyróżnionej osi odniesienia, patrząc od strony koordynującego atomu osiowego o najwyższym pierwszeństwie.

Rozpoczynając od atomu o najwyższym pierwszeństwie, znajdującego się w prostopadłej do osi odniesienia płaszczyźnie, określa się kolejność liczb pierwszeństwa. Kolejność tę wyznacza się zgodnie, oraz niezgodnie z ruchem wskazówek zegara. Otrzymane w ten sposób kolejności liczb porównuje sie ze sobą i wybiera się kolejność, która posiada najniższą liczbę na pierwszej pozycji różniącej oba zestawy liczb. Jeżeli wybrana kolejność wyznaczona została w oparciu o ruch zgodny z ruchem wskazówek zegara, chiralność struktury oznaczona zostaje symbolem C. Jeżeli kolejność wynika z ruchu przeciwnego do ruchu wskazówek zegara chiralność układu oznaczona zostaje symbolem A.

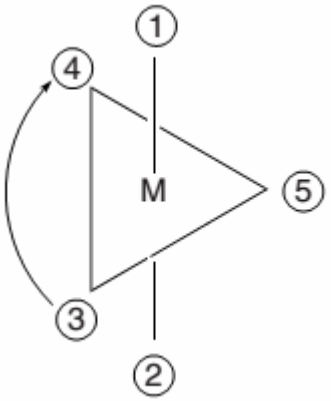
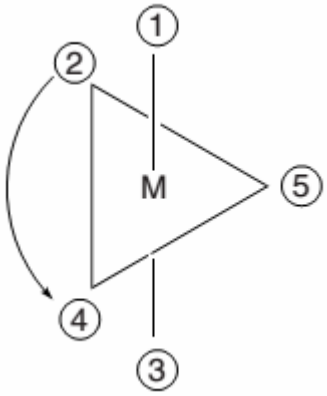
### IR-9.3.4.5 Konwencja C/A dla centrów o strukturze bipiramidy trygonalnej

Stosowana w tym przypadku procedura jest podoba do tej używanej dla układów tetraedrycznych (konwencja R/S). Jest ona jednak zmodyfikowana ze względu na obecność wyróżnionej dla tego układu osi odniesienia przechodzącej przez dwa osiowe atomy donorowe oraz atom centralny.

Strukturę tego układu ustawia się tak, by patrząc wzdłuż osi odniesienia, atom donorowy o wyższym pierwszeństwie (posiadający liczbę pierwszeństwa o mniejszej wartości liczbowej) znajdował się bliżej. Stosując się do powyższego, atom donorowy o niższym priorytecie będzie znajdował się (względem patrzącego) za atomem centralnym. Stosując taką orientację układu, analizuje się kolejność pierwszeństwa koordynujących atomów znajdujących sie w płaszczyźnie trójkąta. Jeżeli kolejność pierwszeństwa od atomu o najwyższym pierwszeństwie do atomu o najniższym pierwszeństwie jest zgodna z kierunkiem ruchu wskazówek, chiralność układu oznaczona zostaje symbolem C. W innym

przypadku, tj. jeżeli kolejność wynika z ruchu przeciwnego do ruchu wskazówek zegara, chiralność układu oznaczona zostaje symbolem A.

Przykłady:

| 1. | 2. |
|---|---|
|  |  |
| Symbol chiralności = C | Symbol Chiralności = A |

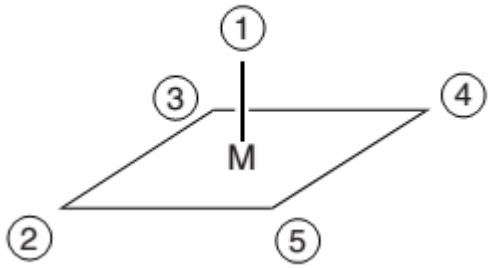
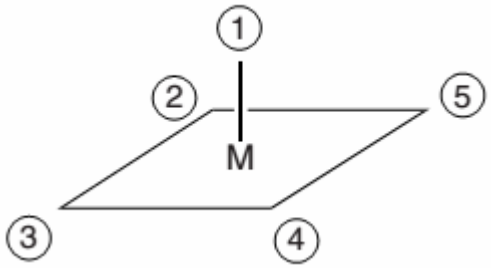
### IR-9.3.4.6 Konwencja C/A dla centrów o strukturze piramidy o podstawie kwadratu

Dla struktur piramidy o podstawie kwadratu stosuje się procedurę podobną do tej opisanej w Podrozdziale IR-9.3.4.4. W przypadku układów *SPY*-5, wielościan orientuje się w taki sposób, aby patrzący patrzył na układ wzdłuż osi $C_4$, od liganda osiowego w stronę atomu centralnego. Stosując taką orientację układu, analizuje się kolejność pierwszeństwa koordynujących atomów znajdujących sie w prostopadłej do wybranej osi płaszczyźnie. Jeżeli kolejność pierwszeństwa od atomu o najwyższym pierwszeństwie do atomu o najniższym pierwszeństwie jest zgodna z kierunkiem ruchu wskazówek zegara, chiralność układu oznaczona zostaje symbolem C. W innym przypadku, tj. jeżeli kolejność wynika z ruchu przeciwnego do ruchu wskazówek zegara, chiralność układu oznaczona zostaje symbolem A.

Chiralność układów *SPY*-4 wyznacza się w podobny sposób. W tym przypadku, patrzący patrzy na układ wzdłuż osi $C_4$ w taki sposób, by ligandy znajdowały się dalej niż atom centralny. Następnie, w celu oznaczenia układu symbolem C lub A, wyznacza się kolejność liczb pierwszeństwa w taki sam sposób jak dla układu *SPY*-5.

Przykłady:

| 1. | 2. |
|---|---|

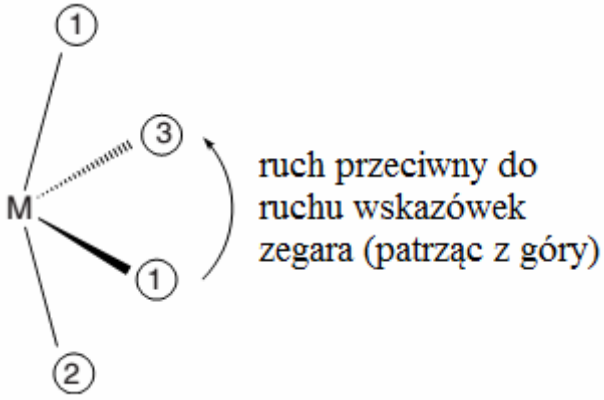
| | |
|---|---|
|  |  |
| Symbol chiralności = *C* | Symbol Chiralności = *A* |

### IR-9.3.4.7 Konwencja C/A dla centrów o strukturze podpartej deski

Konfiguracja absolutna jednostek koordynacyjnych o strukturze podpartej deski może być opisana przy użyciu konwencji *C*/*A*. Wskaźnik konfiguracyjnych układów o strukturze podpartej deski składa się z dwóch cyfr - liczb pierwszeństwa dwóch ligandów oddzielonych największym kątem. Spośród tych dwóch ligandów, wybierany zostaje ligand posiadający wyższe pierwszeństwo. Jest on następnie używany jako punkt, względem którego rozpatruje się dwa pozostałe ligandy niebędące brane pod uwagę przy wyznaczeniu wskaźnika konfiguracyjnego. Jeżeli ruch od liganda o wyższym pierwszeństwie do liganda o niższym pierwszeństwie (wybierając mniejszy kąt) wiąże się z kierunkiem zgodnym z ruchem wskazówek zegara, absolutna konfiguracja układu oznaczona zostaje symbolem *C*. W przeciwnym wypadku, konfiguracja absolutna układu oznaczona zostaje symbolem *A*.

Przykład:

1.




*SS*-4-12-A

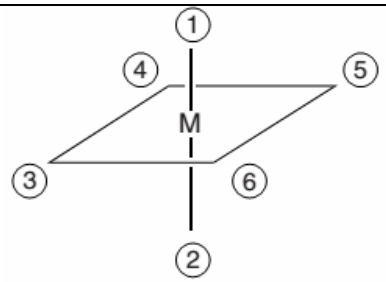
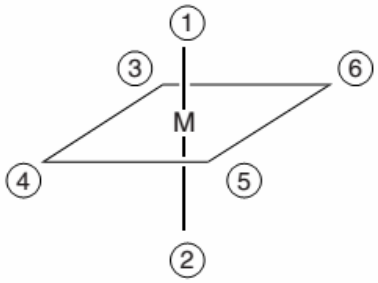
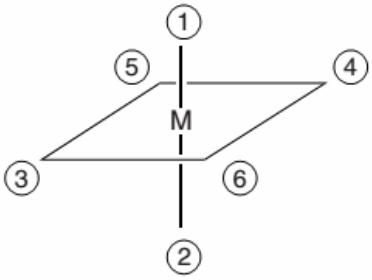
### IR-9.3.4.8 Konwencja C/A dla centrów oktaedrycznych

Konfiguracja absolutna niektórych oktaedrycznych jednostek koordynacyjnych może być opisana zarówno za pomocą konwencji skośnych prostych (Podrozdział IR-9.3.4.11) jak i systemu *C*/*A*. Częściej używana jest metoda pierwsza, jednakże system oparty na konwencji *C*/*A* jest bardziej ogólny i z tego powodu znajduje zastosowanie do większości jednostek koordynacyjnych. System oparty na konwencji skośnych prostych znajduje zastosowanie

jedynie do układów tris(didentnych), bis(didentnych) oraz do układów blisko z nimi związanymi.

Osią odniesienia dla układów oktaedrycznych jest oś zawierająca atom donorowy, którego pierwszeństwo przez zastosowanie reguł CIP wynosi 1, oraz znajdujący się do niego w pozycji *trans* atom donorowy o możliwie najniższym pierwszeństwie (z liczbą pierwszeństwa o najwyższej wartości liczbowej) (Podrozdział IR-9.3.3.4). Liczby pierwszeństwa atomów znajdujących się w prostopadłej do osi odniesienia płaszczyźnie rozpatruje się patrząc od strony koordynującego atomu o najwyższym pierwszeństwie (pierwszeństwie według reguł CIP wynoszącym 1). Następnie porównuje się kolejność liczb pierwszeństwa otrzymaną z ruchem zgodnym ze wskazówkami zegara z kolejną otrzymaną z ruchem przeciwnym do ruchu wskazówek zegara. Chiralność układu oznacza sie za pomocą symbolu *C* bądź *A* w zależności od tego, która z kolejności liczb pierwszeństwa posiada najniższą liczbę na pierwszej pozycji różniącej oba zestawy.

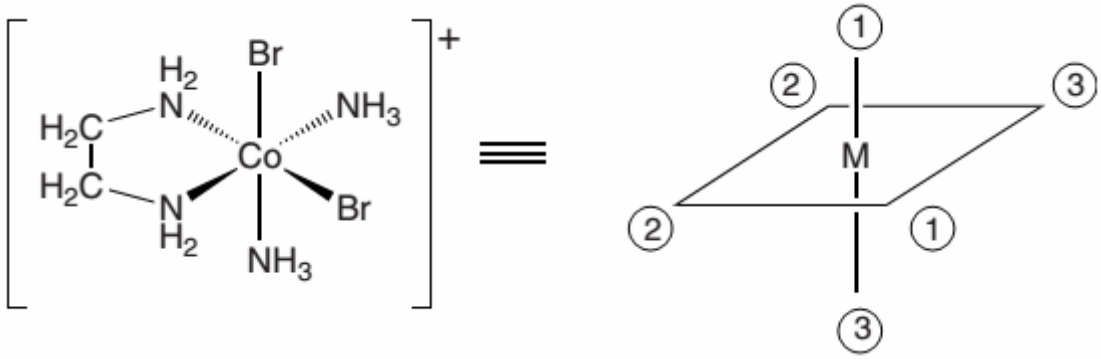
Przykłady:

| 1. | 2. | 3. |
|---|---|---|
|  |  |  |
| Symbol chiralności = *C* | Symbol chiralności = *A* | Symbol chiralności = *C* |

Przykład 4 przedstawia układ $[CoBr_2(NH_3)_2(en)]^+$, którego symbol wielościanu to *OC*-6, a wskaźnik konfiguracyjny to 32. Symbolem chiralności jest *C*.

Przykład:

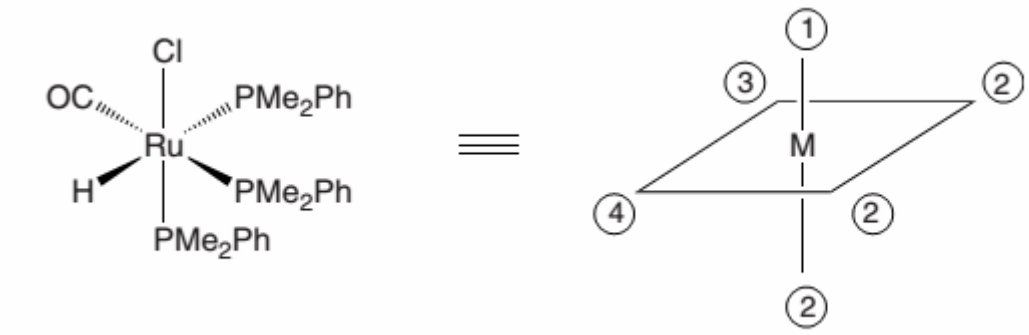
4.



Przykład 5 przedstawia układ $[Ru(CO)ClH(PMe_2Ph)_3]$ o deskryptorze stereochemicznym OC-6-24-*A*. Liczba pierwszeństwa liganda chlorkowego jest równe 1.

Przykład:

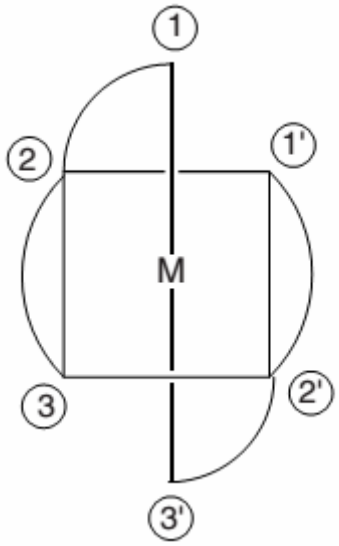
5.




Zastosowanie konwencji *C*/*A* dla ligandów wielokleszczowych zilustrowano na Przykładzie 6. W tym wypadku stosuje się konwencję znaków "prim" opisaną w Podrozdziale IR-9.3.5. Liczba pierwszeństwa 2 posiada wyższe pierwszeństwo niż 2□.

Przykład.

6.

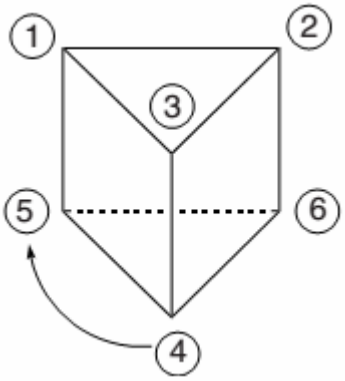
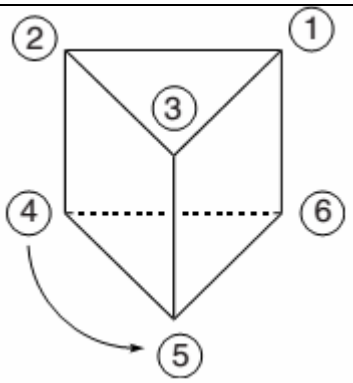



Symbol chiralności = *A*

### IR-9.3.4.9 Konwencja C/A dla centrów o strukturze słupa trygonalnego

Dla układu o strukturze słupa trygonalnego wskaźnik konfiguracyjny wyprowadza się z liczb pierwszeństwa CIP koordynujących atomów leżących naprzeciw trójkątnej ściany, która zawiera najwięcej atomów o najwyższym pierwszeństwie CIP. Symbol chiralności określa się patrząc na słup trygonalny od strony wyróżnionej trójkątnej ściany. Następnie uwzględnia się kolejność liczb pierwszeństwa atomów znajdujących się na mniej uprzywilejowanej (przeciwnej) ścianie.

Przykłady:

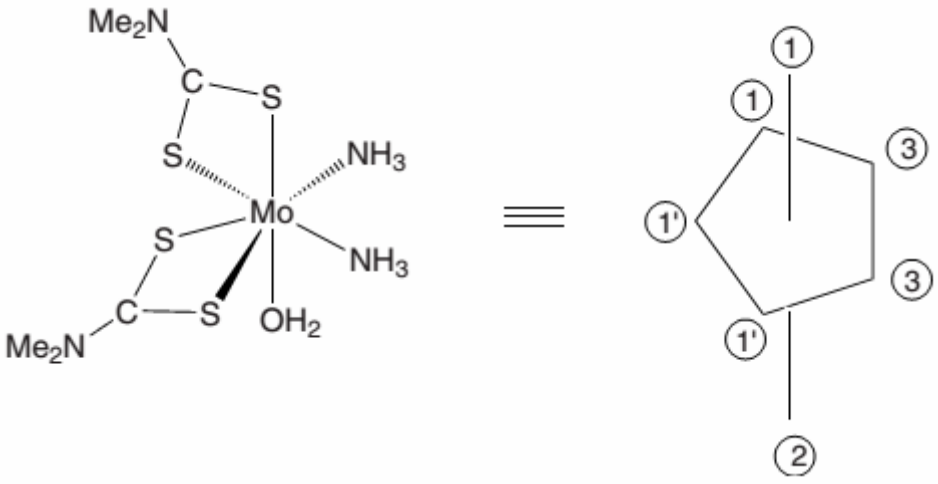
| 1. | 2. |
|---|---|
|  |  |
| Symbol chiralności = *C* | Symbol chiralności = *A* |

### IR-9.3.4.10 Konwencja C/A dla innych centrów o strukturze bipiramidy

Procedura stosowana do układu o strukturze bipiramidy trygonalnej jest odpowiednia również dla innych struktur o geometrii bipiramidy. Danemu układowi przypisuje się symbol *C* lub *A* w zależności od tego, która kolejność liczb pierwszeństwa (ustalona według kierunku zgodnego z kierunkiem ruchu wskazówek zegara czy ustalona według kierunku przeciwnego z kierunkiem ruchu wskazówek zegara) posiada najniższą liczbę na pierwszej pozycji różniącej oba zestawy liczb (Podrozdział IR-9.3.4.5 oraz IR-9.3.4.6). Strukturę układu ustawia się tak, by patrząc wzdłuż osi odniesienia, atom donorowy o wyższym pierwszeństwie (posiadający liczbę pierwszeństwa o mniejszej wartości liczbowej) znajdował się bliżej.

Przykład:

1.



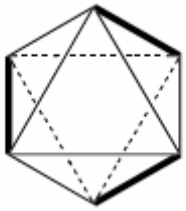
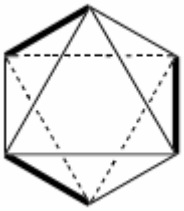

*PBPY*-7-12-11□1□33-*A*

### IR-9.3.4.11 Konwencja skośnych prostych

Tris(didentne) jednostki koordynacyjne stanowią rodzinę układów, w której przypadku użyteczną, oraz jednoznaczną konwencję, rozwinięto w oparciu o orientację prostych skośnych wyznaczających helisę.

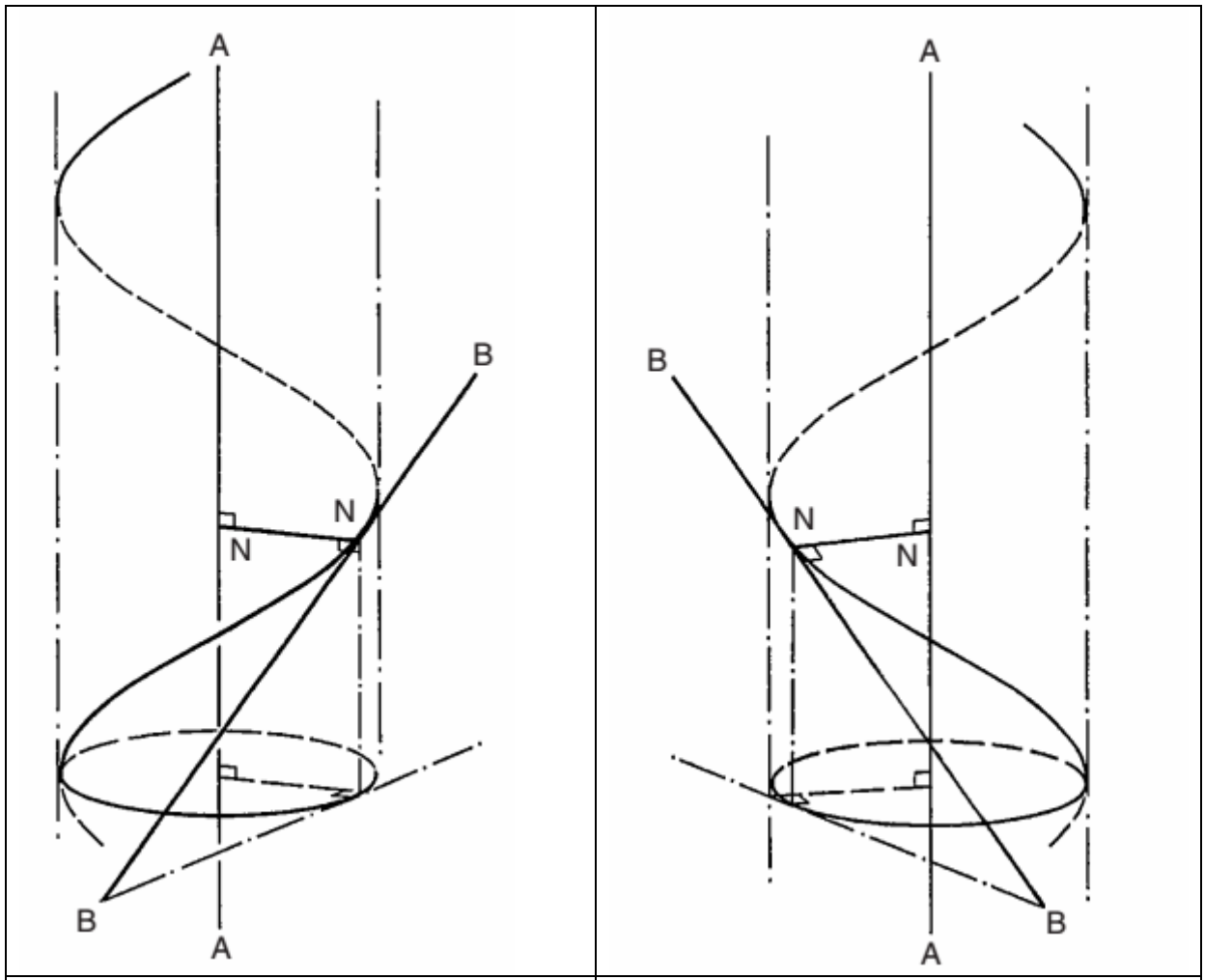
Przykłady 1 oraz 2 przedstawiają formy delta (Δ) oraz lambda (Λ) jednostki koordynacyjnej takiej jak $[Co(NH_2CH_2CH_2NH_2)_3]^{3+}$. Reguły określają chiralność dwóch dodatkowych rodzin struktur. Rodzinami tymi są oktaedryczne struktury *cis*-bis(didentne) oraz konformacje niektórych pierścieni chelatowych. System ten można również stosować do opisu jednostek koordynacyjnych z ligandami trój- i więcej kleszczowymi. Wówczas jednak należy uwzględnić dodatkowe reguły.[15]

Przykłady:

| 1. | 2. |
|---|---|
|  |  |
| *delta*(Δ) | *lambda*(Λ) |

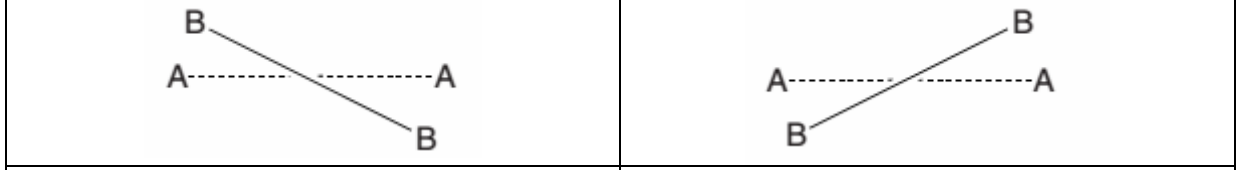
Dwie skośne proste, które nie są prostopadłe, mają cechę, którą jest posiadanie jednej, i tylko jednej, wspólnej normalnej. Określają one układ helikalny, tak jak zilustrowano to na Rysunku IR-9.1 oraz IR-9.2 (poniżej). Na rysunku IR-9.1 jedna ze skośnych prostych, AA, wyznacza oś helisy na walcu, którego promień jest równy długości wspólnej normalnej (NN), do dwóch skośnych prostych, AA oraz BB. Druga z prostych skośnych, BB, jest styczną do helisy w punkcie N i wyznacza stromość helisy. Na rysunku IR-9.2, dwie proste skośne, AA oraz BB, widoczne są w rzucie prostopadłym do ich wspólnej normalnej.

Części (a) Rysunków IR-9.1 oraz IR-9.2 przedstawiają prawoskrętną helisę powiązaną z grecka literą delta (Δ odnosi się do konfiguracji, δ do konformacji). Części (b) Rysunków IR-9.1 oraz IR-9.2 przedstawiają lewoskrętną helisę powiązaną z grecka literą lambda (Λ odnosi się do konfiguracji, λ do konformacji). W związku z symetrią układu, helisa, którą pierwsza linia (np. przyjmując za tę linię BB) wyznacza wokół drugiej linii, AA, ma tę samą chiralność co ta, którą linia AA wyznacza wokół linii BB. W miarę jak jedna z tych linii jest obracana względem drugiej wokół linii NN, następuje inwersja gdy linie te są względem siebie równoległe bądź prostopadłe (Rysunek IR-9.1).




| (a) Δ lub δ | (b) Λ lub λ |
|---|---|

**Rysunek IR-9.1.** *Dwie skośne proste AA i BB, które nie są prostopadłe wyznaczają układ helisy. Na rysunku, AA jest osią walca, którego promień jest wyznaczony przez wspólną normalną NN obydwu skośnych prostych skośnych. Linia BB jest styczną do wyżej opisanego walca, w punkcie przecięcia z NN i wyznacza helisę na tym walcu. Przypadki (a) oraz (b) ilustrują odpowiednio prawo- oraz lewoskrętną helisę.*




| (a) Δ lub δ | (b) Λ lub λ |
|---|---|

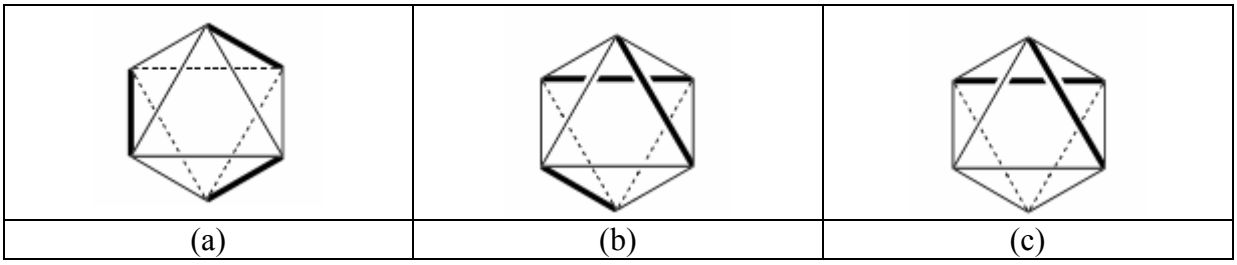
**Rysunek IR-9.2.** *Rysunek przedstawia pary nieprostopadłych skośnych prostych w rzucie na płaszczyznę równoległą do obu prostych. Prosta przedstawioną za pomocą ciągłej linii (BB) leży nad płaszczyzną papieru, prosta przedstawiona za pomocą przerywanej linii (AA) leży poniżej tej płaszczyzny. Przypadek (a) odpowiada przypadkowi (a) na Rysunku IR-9.1 i określa prawoskrętną helisę. Przypadek (b) odpowiada przypadkowi (b) na Rysunku IR-9.1 i określa lewoskrętną helisę.*

### IR-9.3.4.12 Zastosowanie konwencji skośnych prostych do oktaedrycznych tris(didentnych) jednostek koordynacyjnych

Aby wyznaczyć konfigurację tris(didentnego) układu koordynacyjnego można wybrać dowolne dwa z trzech pierścieni chelatowych. Atomy donorowe każdego pierścienia chelatowego wyznaczają prostą. Dwie takie proste dla pary pierścieni chelatowych w danej jednostce koordynacyjnej określają helisę, przy czym jedna prosta stanowi oś helisy, a druga jest styczną do helisy w punkcie przecięcia ze wspólną normalną do obu skośnych prostych. Styczna, w stosunku do osi, opisuje prawo skrętną (Δ) lub lewoskrętna (Λ) helisę i przez to wyznacza chiralność danej konfiguracji.

### IR-9.3.4.13 Zastosowanie konwencji skośnych prostych do oktaedrycznych bis(didentnych) jednostek koordynacyjnych

Na Rysunku IR-9.3(a) przedstawiona została typowa orientacja oktaedrycznej struktury tris(didentnej) w rzucie na płaszczyznę prostopadłą do trójkątnej osi tej struktury. Na Rysunku IR-9.3(b) przedstawiona została ta sama struktura, została jednak zorientować w taki sposób, by uwidocznić jak zależności skośnych prostych między parami pierścieni chelatowych mogą zostać użyte do określenia chiralności układu. Rysunek IR-9.3(c) przedstawia wyraźnie, że ta sama konwencja może zostać użyta do jednostki koordynacyjnej *cis*-bis(didentnej). Dwa pierścienie chelatowe wyznaczają dwie proste skośne, które z kolei określają helisę oraz chiralność układu. Postępowanie jest dokładnie takie samo jak to opisane dla układów tris(didentnych), z tą różnicą, że w tym przypadka występuje tylko jedna para pierścieni chelatowych.

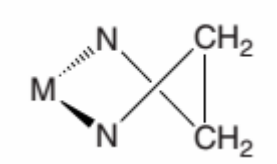
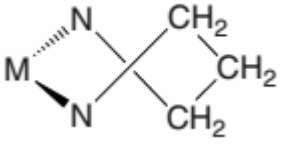


| (a) | (b) | (c) |
|---|---|---|

**Rysunek IR-9.3.** *Dwie orientacje struktury tris(didentnej), (a) i (b), pozwalające na porównanie ich chiralności z chiralnością struktury bis(didentnej) (c).*

### IR-9.3.4.14 Zastosowanie konwencji skośnych prostych do konformacji pierścieni chelatowych

W celu przypisania chiralności konformacji pierścienia, prostą AA na Rysunku IR-9.2 definiuje się jako linie łączącą dwa koordynujące atomy pierścienia chelatowego. Druga prosta, BB, jest linią łączącą dwa atomy pierścienia, które dla atomów koordynujących są sąsiednie. Te dwie skośne proste wyznaczają w zwykły sposób helisę. Styczna opisuje prawoskrętną (δ) lub lewoskrętną helisę (λ) względem osi i tym samym określa konformację według konwencji przedstawionej na Rysunku IR-9.1. Zależności między konwencja przedstawioną na Rysunku IR-9.2, a zwykłym sposobem przedstawiania konformacji pierścienia chelatowego są widoczne porównując Rysunki IR-9.2 oraz IR-9.4.

| | |
|---|---|
|  |  |
| (a) | (b) |

**Rysunek IR-9.4.** *Konformacja δ pierścieni chelatowych: (a) pięcioczłonowego; (b) sześcioczłonowego*

### IR-9.3.5 Określenia pierwszeństwa ligandów

#### IR-9.3.5.1 Wiadomości ogólne

Opisane w niniejszym Rozdziale metody pozwalające rozróżnić między sobą poszczególne stereoizomery wymagają przypisania atomom ligandów wiążących się bezpośrednio z atomem centralnym (tj. atomom donorowym) odpowiednich liczb pierwszeństwa. Liczby te są następnie wykorzystywane w celu wyznaczenia konfiguracji absolutnej danego związku.

Poniższe podrozdziały przedstawiają metody, których używa się w celu wyznaczenia liczb pierwszeństwa atomów donorowych oraz sposoby modyfikowania podanych reguł w celu adekwatnego opisu układów w których występują ligandy wielokleszczowe. Modyfikacje te, które składają sie na konwencję stosowania znaków prim, polegają na używaniu znaków prim w celu oznaczania liczb pierwszeństwa by wskazać, które z donorowych atomów stanowią wspólną grupę danego wielokleszczowego liganda.

#### IR-9.3.5.2 Liczby pierwszeństwa

Procedura przypisania liczb pierwszeństwa w jednordzeniowych układach koordynacyjnych opiera się na standardowych regułach kolejności opracowanych dla chiralnych związków węgla przez Cahna, Ingolda i Preloga.[13] (Dodatkowe informacje można znaleźć w Podrozdziale P-91 pozycji podanej w odnośniku 1.) Reguły, zwane regułami CIP, mogą być dość ogólnie stosowanie 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. Porównywania dokonuje się na podstawie liczb atomowych, a następnie (jeżeli jest to wymagane), porównuje sie 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.

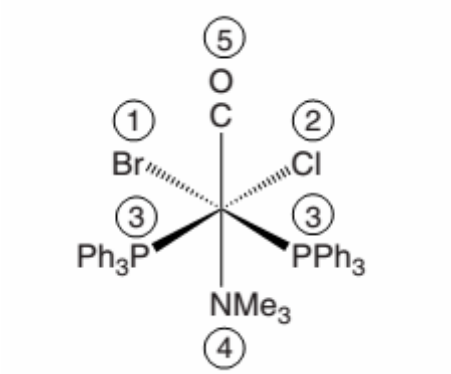
Po zakończeniu procesu porównywania ligandów, liczby pierwszeństwa przypisywane zostają według następujących reguł:

(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.

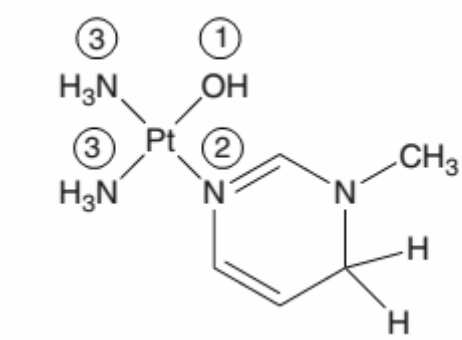
Przykłady:

1.

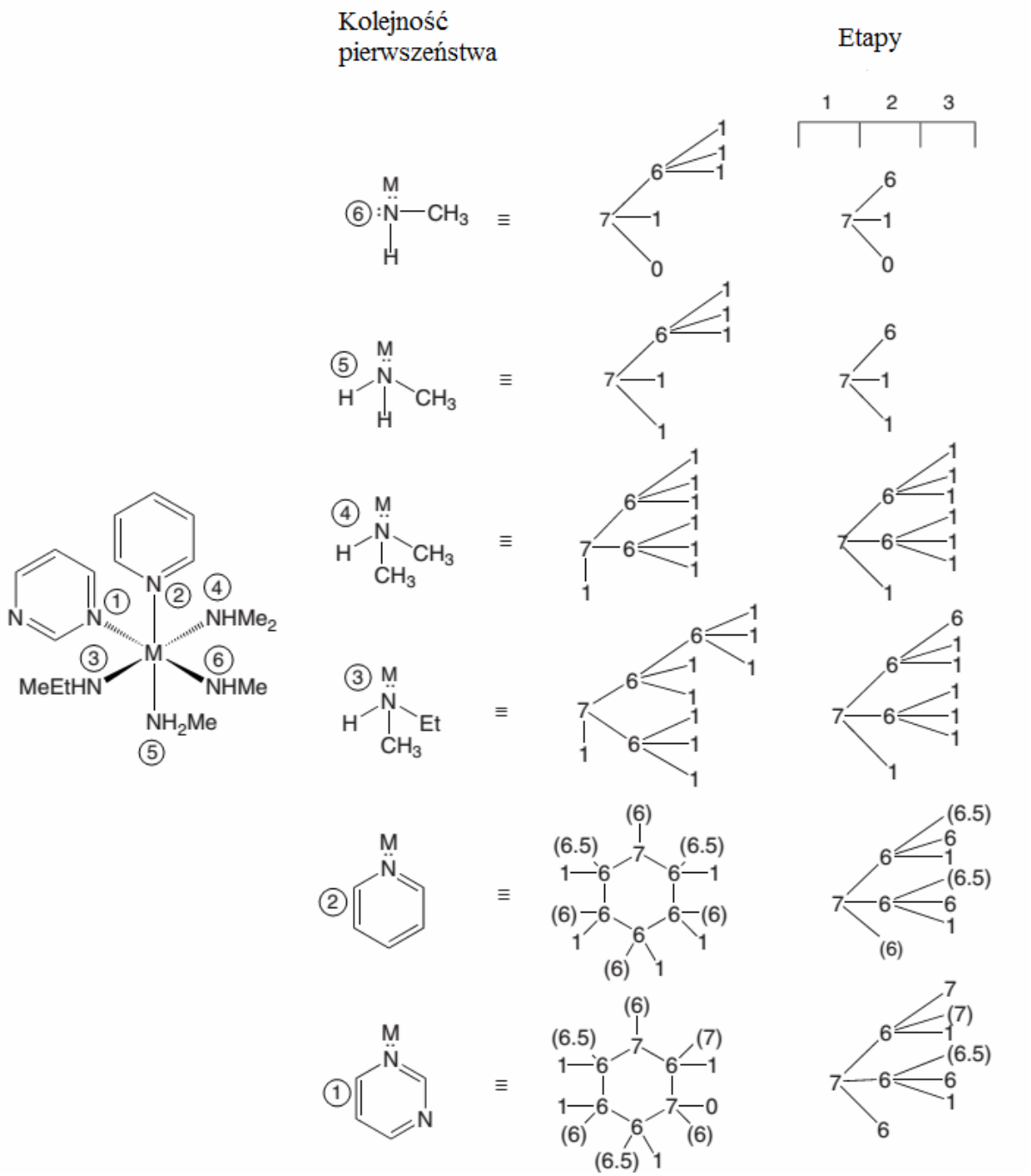



Kolejność pierwszeństwa: Br>Cl>$PPh_3$, $PPh_3$>$NMe_3$>CO
Kolejność liczb pierwszeństwa: 1>2>3, 3>4>5

2.




W Przykładzie 2, obecny ligand heterocykliczny otrzymuje pierwszeństwo 2 ponieważ donorowy atom tego liganda posiada mniejsza liczbę atomową niż donorowe atomy OH, natomiast podstawienie tego atomu azotu klasyfikuje go wyżej, niż atom azotu $NH_3$.



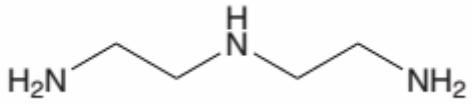
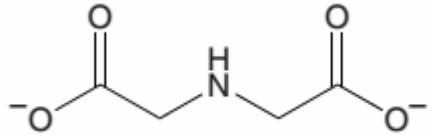

W Przykładzie 3, wszystkie koordynujące atomy są atomami azotu. Przykład ilustruje, jak poruszając się wzdłuż gałęzi składowych części danego liganda oznacza się jego pierwszeństwo. Liczby podane w kolumnach 1, 2 oraz po prawej stronie kolumny 3 są liczbami atomowymi atomów w danych strukturach, z liczbami ujętymi w nawias będącymi branymi pod uwagę w przypadku obecności wielu wiązań. Techniki uśredniania stosowane w przypadku struktur rezonansowych (dwa ostatnie ligandy na liście) są podane w cytowanym odnośniku.[13]

### IR-9.3.5.3 Konwencja znaków prim

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.

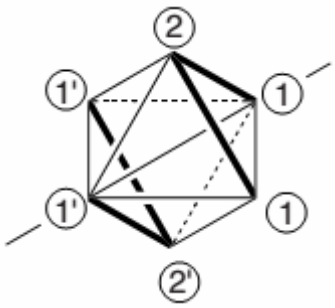
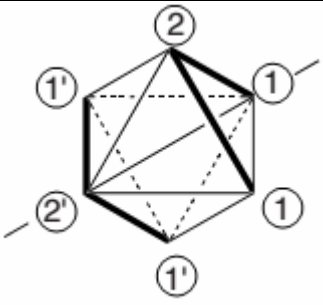
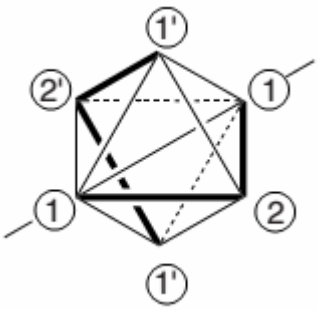
Bis(tridentna) jednostka koordynacyjna (tj. jednostka koordynacyjna o strukturze oktaedrycznej zawierająca dwa takie same tridentne liniowe ligandy) może występować w postaci form trzech stereoizomerów. Form tych jest więcej, jeżeli trójkleszczowy ligand nie posiada pewnych elementów symetrii. Trzy takie izomery, dotyczące najprostszego przypadku, przedstawiono poniżej (Przykłady 1, 2 oraz 3), razem z odpowiadającymi im symbolami wielościanów (Podrozdział IR-9.3.2.1) oraz wskaźnikami konfiguracyjnymi (Podrozdział IR-9.3.3.4). Jednostki koordynacyjne N-(2-aminoetylo)etano-1,2-diaminy oraz iminodioctanu mogą zostać przedstawione następująco:

| | |
|---|---|
|  |  |
| N-(2-aminoetylo)etano-1,2-diamina lub<br>2,2□-azanodiylobis(etano-1-amina) | iminodiaceton<br>2,2□-azanodiylodiaceton |

Potrzeba użycia konwencji znaków prim staje się dobrze widoczna podczas próby zapisu wskaźników konfiguracyjnych układów podanych w Przykładach 1 oraz 3, bez zastosowania tej konwencji. Dane dwa ligandy są identyczne i składają sie z dwóch takich samych fragmentów połączonych ze sobą. Jeżeli konwencja stosowania znaków prim jest pominięta, obie jednostki koordynacyjne posiadają ten sam rozkład koordynujących atomów (cztery atomy donorowe o liczbie pierwszeństwa 1 w płaszczyźnie kwadratu oraz dwa atomy donorowe o liczbie pierwszeństwa 2, które są względem siebie w pozycji *trans*). Z tego powodu, wskaźniki konfiguracyjne tych dwóch jednostek koordynacyjnych byłyby takie same, pomimo, że opisują dwie różne jednostki koordynacyjne.

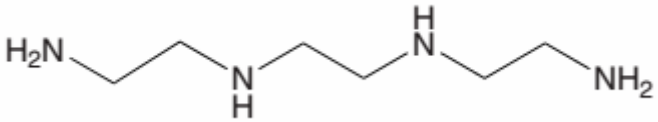
Jednym ze sposobów zaznaczenie różnicy między tymi dwoma przypadkami jest zwrócenie uwagi na to, iż w Przykładzie 1 wszystkie atomy donorowe znajdują się w pozycji *trans* do atomów donorowych, które stanowią cześć innego liganda. Nie jest to jednak spełnione dla Przykładu 3. Użycie znaków prim w celu wskazania ugrupowań atomów donorowych w danym ligandzie pozwala rozróżnić od siebie te dwa stereoizomery poprzez podanie ich wskaźników konfiguracyjnych.

Przykłady:

| 1. | 2. | 3. |
|---|---|---|
|  |  |  |
| *OC*-6-1□1□ | *OC*-6-2□1□ | *OC*-6-11□ |

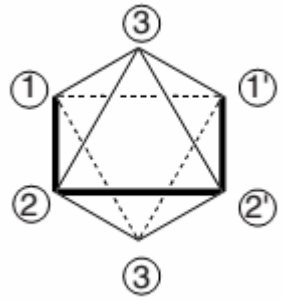
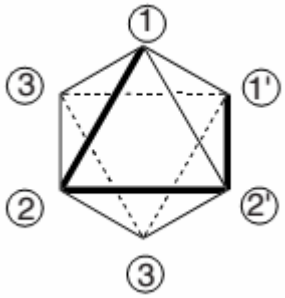
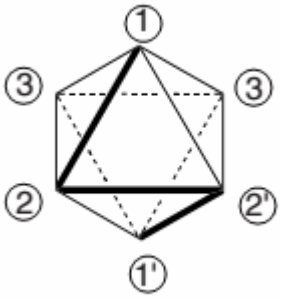
Liczby pierwszeństwa jednego z ligandów są arbitralnie oznaczane znakami "prim". W opisywanej procedurze, liczba oznaczona znakiem "prim" ma niższy priorytet niż taka sama liczba pozbawiona tego znaku. Ma ona jednak wyższy priorytet niż kolejna wyższa liczba bez znaku "prim". Tak więc, 1□ ma niższy priorytet niż 1, ale wyższy niż 2.

Technika ta pozwala także rozróżnić diastereoizomery związków koordynacyjnych zawierających wyższe wielokleszczowe ligandy jak to przedstawiono w Przykładach 4, 5 i 6 dla liniowego czterokleszczowego liganda takiego jak *N*,*N*□-bis(2-aminoetylo)etano-1,2-diamina. W tym przypadku, liczby pierwszeństwa atomów donorowych odpowiadające połowie liganda czterokleszczowego zostały oznaczone znakami "prim".



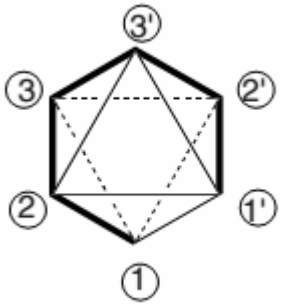
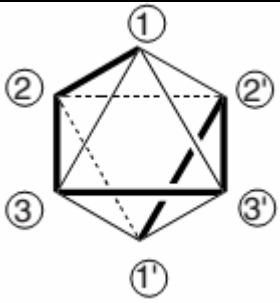
*N*,*N*□-bis(2-aminoetylo)etano-1,2-diamina

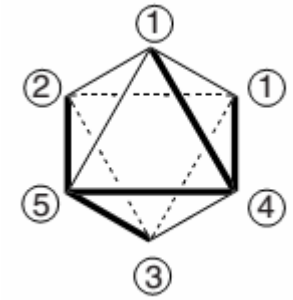
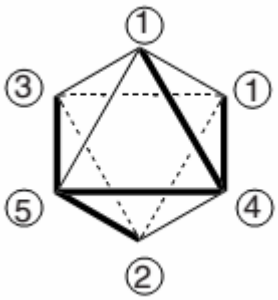
Przykłady:

| 4. | 5. | 6. |
|---|---|---|
|  |  |  |
| *OC*-6-2□2 | *OC*-6-32 | *OC*-6-1□3 |

Ligandy pięcio- oraz sześciokleszczowe mogą być traktowane w podobny sposób. Przykłady 7 oraz 8 odnoszą się do stereoizomerów klasycznych sześciokleszczowych ligandów, podczas gdy Przykłady 9 i 10 odnoszą się do ligandów zawierających struktury rozgałęzione.

Przykłady:

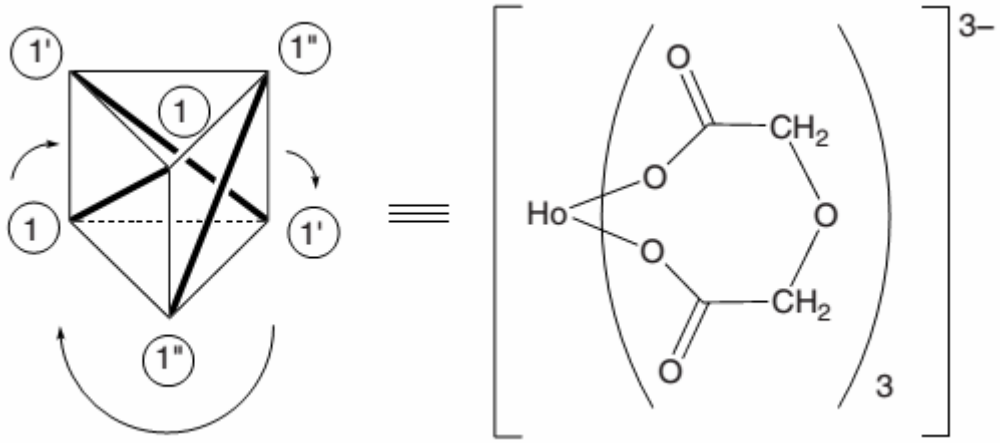
| 7. | 8. |
|---|---|
|  |  |
| *OC*-6-3□3 | *OC*-6-1□3 |
| 9. | 10. |

| | |
|---|---|
|  |  |
| *OC*-6-53 | *OC*-6-52 |

Przykład 11 przedstawia użycie konwencji znaków prim w celu przypisania konfiguracji absolutnej w strukturze nieoktaedrycznej. Wyznaczenie chiralności układu zdeterminowane jest przez system przypisania znaków "prim" ligandom z wymogiem takim, że symbol 1 górnej podstawy wielościanu umieszczony jest nad symbolem 1□□ dolnej podstawy wielościanu. Sposób ten umożliwia wyprowadzenie pokazanej w przykładzie kolejności liczb pierwszeństwa oraz uzyskanie symbolu chiralności *C*. Na graniastosłup należy patrzeć z nad górnej podstawy. W tym przypadku otrzymanym deskryptorem stereochemicznych jest *TPR*-6-1□□11□-*C*. Konwencja prostych skośnych (Podrozdział IR-9.3.4.11) może zostać również użyta i otrzymanym deskryptorem w przypadku jej zastosowanie jest Δ.

Przykład:

11.




**IR-9.4 Uwagi końcowe**

Rozdział ten przedstawia sposoby otrzymywania nazw oraz opisywania związków koordynacyjnych. Procesy te wiążą się najpierw z wyróżnieniem atomów centralnych i ligandów (używając nazw, wzorów lub odpowiednich nazw skróconych, w zależności od potrzeb), oraz następnie z określeniem sposobu koordynowania ligandów do atomów centralnych. Ten ostatni etap wymaga wyróżnienia danych atomów centralnych (jeżeli może wystąpić jakaś niejednoznaczność) oraz opisania występujących między ligandami przestrzennych zależności. Przestrzenne zależności między ligandy opisuje się za pomocą wielościanów koordynacyjnych (podając symbol wielościanu) oraz pierwszeństwa CIP atomów donorowych (podając wskaźnik konfiguracyjny oraz wyznaczając konfigurację absolutną).

## IR-9.5 Odnośniki literaturowe


1. *Nomenclature of Organic Chemistry*, *IUPAC Recommendations*, eds. . W.H. Powell and H. Favre, Royal Society of Chemistry, w przygotowaniu.
2. W pozycji *Nomenclature of Inorganic Chemistry, IUPAC Recommendations 1990*, ed. G.J. Leigh, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1990, z powodu zachowania zgodności językowej, używany jest raczej termin "didentate" "bidentate". Powrót do zaakceptowanego wcześniej terminu "bidentate" odzwierciedla powszechność jego użycia.
3. Nazwy innych izotopów wodoru omawiane są w Podrozdziale IR-3.3.2
4. Nazwy ligandów organicznych powinny być tworzone zgodnie z zaleceniami IUPAC, zob. poz. 1.
5. W celu uproszczenia reguł oraz wyeliminowania możliwości pojawienia sie niejednoznaczności kiedy nie jest wiadomo czy dany ligand posiada ładunek czy nie, ładunek liganda nie jest brany pod uwagę we wzorach związków koordynacyjnych. (W pozycji *Nomenclature*
*of Inorganic Chemistry, IUPAC Recommendations 1990*, ed. G.J. Leigh, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1990, anionowe ligandy wyszczególniano przed ligandami elektrycznie obojętnymi)
6. Rozdział II-7 pozycji *Nomenclature of Inorganic Chemistry II, IUPAC Recommendations 2000*, eds. J.A. McCleverty and N.G. Connelly, Royal Society of Chemistry, 2001.
7. *Nomenclature of Inorganic Chemistry II, IUPAC Recommendations 2000*, eds. J.A. McCleverty and N.G. Connelly, Royal Society of Chemistry, 2001.
8. J.B. Casey, W.J. Evans and W.H. Powell, Inorg. Chem., 20, 1333–1341 (1981).
9. A. von Zelewski, *Stereochemistry of Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, Chichester, 1996.
10. A.M. Sargeson and G.H. Searle, *Inorg. Chem*., 4, 45–52 (1965); P.J. Garnett, D.W. Watts and J.I. Legg, Inorg. Chem., 8, 2534 (1969); P.F. Coleman, J.I. Legg and J. Steele, *Inorg. Chem*., 9, 937–944 (1970).
11. B. Bosnich, C.K. Poon and M.L. Tobe, *Inorg. Chem*., 4, 1102–1108 (1965); P.O. Whimp, M.F. Bailey and N.F. Curtis, J. Chem. Soc., 1956–1963 (1970).
12. R.M. Hartshorn and D.A. House, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*., 2577–2588 (1998).
13. R.S. Cahn, C. Ingold and V. *Prelog, Angew. Chem., Int. Ed. Engl*., 5, 385–415 (1966); V. Prelog and G. Helmchen, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl*., 21, 567–583 (1982).
14. M.F. Brown, B.R. Cook and T.E. Sloan, *Inorg. Chem*., 7, 1563–1568 (1978).
15. M. Brorson, T. Damhus and C.E. Schaeffer, *Inorg. Chem*., 22, 1569–1573 (1983).

# IR-10 Związki metaloorganiczne

## Spis treści

**IR-10.1 Wstęp**
**IR-10.2 Nazwy metaloorganicznych związków metali przejściowych**
**IR-10.2.1 Pojęcia i definicje**
**IR-10.2.1.1 Liczba koordynacyjna (zam. Tomasz S. Poprawiono wszędzie)**
**IR-10.2.1.2 Chelatacja**
**IR-10.2.1.3 Określenie atomów donorowych i rodzaju koordynacji**
**IR-10.2.1.4 Stopień utlenienia i ładunek**
**IR-10.2.2 Związki z jednym pojedynczym wiązaniem metal-węgiel**
**IR-10.2.3 Związki metaloorganiczne z ligandem tworzącym kilka pojedynczych wiązań metal-węgiel**
**IR-10.2.3.1 Konwencja mi (μ)**
**IR-10.2.3.2 Ligandy chelatujące**
**IR-10.2.3.3 Konwencja kappa**
**IR-10.2.3.4 Ligandy mostkowe**
**IR-10.2.3.5 Wiązanie metal-metal**
**IR-10. 2.4 Związki z wielokrotnymi wiązaniami metal-węgiel**
**IR-10.2.5 Kompleksy zawierające nienasycone cząsteczki lub grupy**
**IR-10.2.5.1 Konwencja eta (η)**
**IR-10.2.6 Nazewnictwo metalocenów**
**IR-10.3 Nomenklatura związków metaloorganicznych pierwiastków grup głównych**
**IR-10.3.1 Wprowadzenie**
**IR-10.3.2 Związki metaloorganiczne pierwiastków grupy 1 i 2**
**IR-10.3.3 Związki metaloorganiczne pierwiastków grup 13-16**
**IR-10.4 Kolejność atomów centralnych w wielocentrowych związkach metaloorganicznych**
**IR-10.4.1 Atomy centralne należące do grup 1-12**
**IR-10.4.2 Atomy centralne należące do grup 1-12 oraz 13-16 występujące w jednej cząsteczce związku**
**IR-10.4.3 Pierwiastki grup 13-16 jako atomy centralne**
**IR-10.5 Bibliografia**

### IR-10.1 Wstęp

Obserwowany w ostatnich pięćdziesięciu latach ogromny wzrost zainteresowania chemią metaloorganiczną i odkrycie nowych typów związków chemicznych, w których występują nowe rodzaje wiązań chemicznych skutkuje potrzebą opracowania nowych zasad nazewnictwa związków metaloorganicznych. Rozdział ten stanowi znaczne poszerzenie zasad nomenklatury przedstawionych w sekcji I-10.9 zasad nomenklatury związków nieorganicznych opublikowanych w 1990 roku[1] i został oparty w głównej mierze na zaleceniach IUPAC z roku 1999 dotyczących nazewnictwa związków metaloorganicznych metali przejściowych.[2]

Zgodnie z definicją związek metaloorganiczny jest to dowolny związek chemiczny zawierający w cząsteczce przynajmniej jedno wiązanie pomiędzy atomem metalu i atomem węgla. W związku z tym nazewnictwo tego rodzaju związków chemicznych musi odpowiadać jednocześnie zasadom obowiązującym dla związków organicznych jak i chemii koordynacyjnej (nawet jeżeli zasady nazewnictwa obowiązujące w obydwu tych grupach rozwijane są niezależnie od siebie).

Główna część tego rozdziału obejmuje nazewnictwo związków metaloorganicznych metali przejściowych oparte na nomenklaturze addytywnej omówionej w rozdziale IR-7 i zastosowanej do związków koordynacyjnych (rozdział IR-9) dodatkowo poszerzonej w takim stopniu jak to jest możliwe o zasady nazewnictwa ligandów organicznych. Najistotniejszym elementem przedstawionych zasad nomenklaturowych jest jednoznaczne określenie specyficznego rodzaju wiązania występującego w związkach metaloorganicznych.

W drugiej części rozdziału skrótowo przedstawiono zagadnienia związane z nazewnictwem związków metaloorganicznych pierwiastków grup głównych; zastosowano tutaj system podstawnikowy (wprowadzony w rozdziale IR-6) oparty o nazewnictwo wodorków pierwiastków grup 13-16. Nazewnictwo związków metaloorganicznych pierwiastków grup 1 i 2 utworzono na podstawie nomenklatury addytywnej.

Należy podkreślić, że nomenklatura przedstawiona w tym rozdziale ogranicza się do dokładnego opisu budowy, czyli składu i rodzaju wiązań występujących w cząsteczce (jonie) związku; często równie istotne jest określenie relacji przestrzennych pomiędzy elementami strukturalnymi cząsteczki (jonu) związku (rozdział IR-9.2).

Należy mieć na uwadze, że w przypadku związków metaloorganicznych nazewnictwo nie obejmuje szczegółowych informacji o polarności wiązań, reaktywności i metodach syntezy

## IR-10.2 Nazwy metaloorganicznych związków metali przejściowych

### IR-10.2.1 Pojęcia i definicje

Zasady nazewnictwa związków koordynacyjnych, definicje i prawa przedstawione w rozdziałach IR-9.1 i IR-9.2 stanowią podstawę omówionego w tym rozdziale systemu nazewnictwa związków metaloorganicznych pierwiastków przejściowych. Ogólne zasady obowiązujące w nomenklaturze związków koordynacyjnych mogą być stosowane w nazewnictwie związków metaloorganicznych jednak wymagają one rozszerzenia o reguły dotyczące specyficznych typów wiązań występujących przy oddziaływaniu metalu z organicznymi ligandami typu nienasycone węglowodory (alkeny, alkiny) czy związki aromatyczne. W tym rozdziale pojęcia i reguły chemii koordynacyjnej zastosowano do zagadnień nazewnictwa związków metaloorganicznych i wskazano na potrzebę ich rozszerzenia w celu jednoznacznego opisu specyficznych typów wiązań występujących w tych związkach chemicznych.

#### IR-10.2.1.1 Liczba koordynacyjna

Definicja liczby koordynacyjnej zdefiniowana jako liczba wiązań σ pomiędzy ligandami a atomem centralnym (Rozdział IR-9.12.6) jest stosowana również do takich ligandów jak $CN^-$, CO, $N_2$ czy $PPh_3$ gdzie wiązanie pomiędzy donorowym atomem i metalem obejmuje kombinacje oddziaływań typu σ i π. Udział wiązania typu π nie jest brany pod uwagę przy określaniu liczby koordynacyjnej, a w związku z tym atomy centralne związków koordynacyjnych $[Ir(CO)Cl(PPh_3)_2]$, $[RhI_2(Me)(PPh_3)_2]$ i $[W(CO)_6]$ 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 σ, π i δ (symbole σ, π, δ 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. Etyn koordynując poprzez obydwa atomy węgla może być donorem jednej lub dwu par elektronowych w zależności od typu koordynacji. Przy czym obydwa ligandy, eten i etyn, są ligandami monodentnymi. Natomiast wprowadzenie do sfery koordynacyjnej (dalej tak samo, przyp. Tomasz S) 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 metalocyklopropenowych zamiast jednostek koordynacyjnych(?) z ligandem etenowym czy etinowym pozwala na uniknięcie niejednoznaczności przy określaniu dentatności (dentności?) tych ligandów.

### IR-10.2.1.2 Chelatacja

Pojęcie chelatacji (IR-9.1.2.7) może być bezpośrednio zastosowane tylko do tych związków metaloorganicznych, w których atomy donorowe liganda są związane z atomem centralnym jedynie poprzez pojedyncze wiązanie σ; dwuznaczność może pojawić się w przypadku prostych ligandów jak etyn. Butadien i benzen koordynując wykorzystują dwie lub trzy pary elektronowe i w związku z tym są ligandami bi- i tridentnymi. Jednak pod względem stereochemicznym obydwa te ligandy są traktowane jako monodentne.

### IR-10.2.1.3 Określenie atomów donorowych i rodzaju koordynacji

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, κ (rozdziały IR-9.2.4.1 oraz IR-9.2.4.2). 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. Zastosowanie tej konwencji przy nazewnictwie związków metaloorganicznych jest szerzej przedyskutowane w Rozdziale IR-10.2.3.3.

Uzupełnieniem konwencji kappa jest zastosowanie symbolu nomenklaturowego hapto - konwencja eta (η) - a potrzeba wprowadzenia tej symboliki wynika ze specyfiki wiązań pomiędzy atomami metalu a nienasyconymi węglowodorami gdzie wiązanie odbywa się poprzez elektrony π. Oczywistym 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 p jest zbudowany z atomów jednego pierwiastka, ale nie zawsze tak jest. Dodatkowo nie muszą to być atomy węgla. Definicja konwencji eta jest podana w Rozdziale IR-10.2.5.1. 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 koordynacyjne o skomplikowanych strukturach mogą wymagać zastosowania obydwu konwencji nomenklaturowych (rozdział IR-9.2.4.3).

Ligandy organiczne zdolne do koordynacji poprzez utworzenie więcej niż jednego wiązania z atomem metalu mogą być ligandami chelatującymi (wiązanie z jednym atomem metalu), mostkowymi (wiązanie z więcej niż jednym atomem metalu) lub też występować jednocześnie w obu formach czyli jako chelatory i ligandy mostkowe. Ligandy tworzące mostki wskazuje się grecką literą μ (mi) umieszczoną przed nazwą liganda (Rozdział IR-9.2.5.2). przykłady zastosowania tej konwencji są podane w Rozdziałach IR-10.2.3.1 i IR-10.2.3.4.

### IR-10.2.1.4 Stopień utlenienia i ładunek

Zagadnienie stopnia utlenienia atomu centralnego (patrz Rozdziały IR-4.6.1, IR-5.4.2.2 i IR-9.1.2.8) często jest trudne do zastosowania w przypadku związków metaloorganicznych. Szczególne trudności koncepcje te napotykają w przypadkach gdy nie można jednoznacznie określić czy ligand koordynuje jako kwas czy zasada Lewisa czy też następuje utleniająca addycja prowadząca do utworzenia związku metaloorganicznego. W związku z tym dla celów nomenklaturowych istotny jest tylko ładunek jednostki koordynacyjnej (związku metaloorganicznego), a formalny stopień utlenienia atomu centralnego nie jest rozpatrywany. Czytelnika zainteresowanego zagadnieniem stopni utlenienia związków metaloorganicznych odsyłamy do standardowych podręczników chemii koordynacyjnej.

### IR-10.2.2 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 (IR-9.2.2.3). W związku z tym ligand $MeCOO^-$ nosi nazwę octano, $Me_2As$- to dimetyloarsenido a $PPh_3$ to trifenylofosfina.

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.

Przykłady:

1. $CH_3^-$ metanido
2. $CH_3CH_2^-$ etanido
3. $(CH_2{=}CHCH_2)^-$ propan-2-en-1-ido
4. $C_6H_5^-$ benzenido
5. $(C_5H_5)^-$ cyklopentadienido

Nazwa cyklopentadienido dla anionu $(C_5H_5)^-$ jest dopuszczalna jako skrócona forma właściwej nazwy cyklopenta-2-dien-1-ido.

W związku z przedstawionymi przykładami nazwa $[TiCl_3Me]$ to trichloro(metanido)tytan {chloro nie chlorido zgodnie z nazwami alternatywnymi wprowadzonymi przez komisję PTChem} (od Tomasz S. w Red Book 2005 mamy chlorido)

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 „l". Metoda ta ma zastosowanie przy tworzeniu nazw nasyconych niecyklicznych i jednopierścieniowych węglowodorowych podstawników oraz w przypadku jednordzeniowych wodorków krzemu, germanu, cyny i ołowiu.

Przykłady:

6. $CH_3$- metyl
7. $CH_3CH_2$- etyl
8. $C_6H_{11}$- cykloheksyl
9. $CH_3CH_2CH_2CH_2$- butyl
10. $CH_3CH_2CH_2C(Me)H$- 1-metylobutyl
11. $Me_3Si$- Trimetylosilyl

W związku z tym [$TiCl_3Me$] nosi nazwę trichloro(metylo)tytan (trichlorido? Tomasz S, dalej zamienione na chlorido – Tomasz .S. zgodnie IR-9)

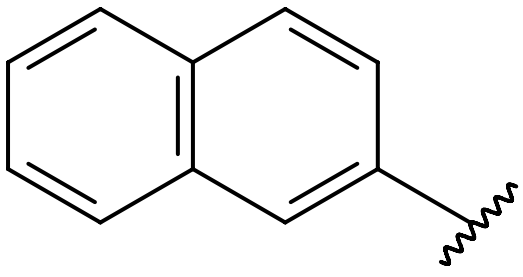
b) Ogólna metoda polega na stosowaniu sufiksu „-yl" przy czym atom mający wolną walencyjność ma najniższy numer porządkowy. Numer lokanta musi być zawsze podawany w nazwie podstawnikowej zgodnie z zasadami nazewnictwa podstawnikowego.[3]

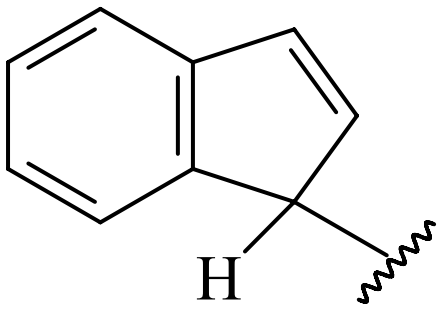
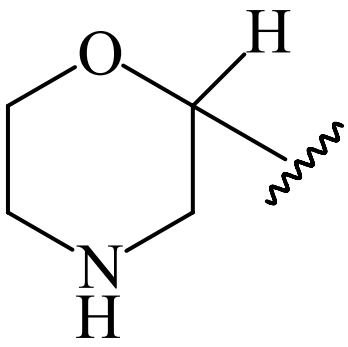
Przykłady:

12. $CH_3CH_2CH_2C(Me)H$- pentan-2-yl
13. $CH_2=CHCH_2$- propan-2-en-1-yl

W przypadku węglowodorów wielopierścieniowych i związków heterocyklicznych stosuje się odpowiednią numerację atomów.[3]

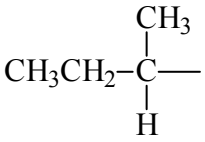
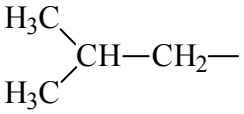
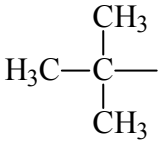
Przykłady:

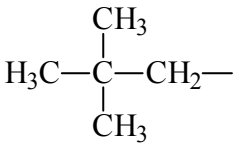
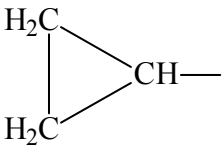
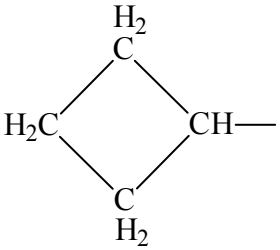
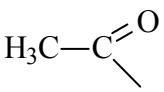
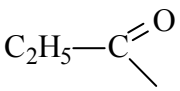
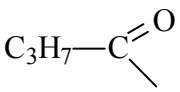
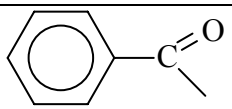
| | | |
|---|---|---|
| 14. |  | naftalen-2-yl |

| | | |
|---|---|---|
| 15. |  | 1H-inden-1-yl |
| 16. |  | morfolina-2-yl |

W tabeli IR-10.1zebrano przykładowe nazwy ligandów i ich anionów tworzących pojedyncze wiązanie z atomem metalu. Poniżej znajdują się przykłady związków metaloorganicznych, w których występuje pojedyncze wiązanie metal-węgiel.

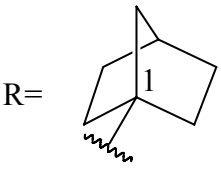
**Tabela IR-10.1.** *Nazwy ligandów tworzących pojedyncze wiązanie metal-węgiel*

| Wzór grupy | Nazwa systematyczna anionu | Nazwa systematyczna formy obojętnej | Nazwa alternatywna |
|---|---|---|---|
| $CH_3$- | metanido | metyl | |
| $CH_3CH_2$- | etanido | etyl | |
| $CH_3CH_2CH_2$- | propan-1-ido | propyl | |
| $(CH_3)_2CH$- | propan-2-ido | propan-2-yl lub 1-metyloetyl | izopropyl |
| $CH_2$=$CHCH_2$- | propan-2-en-1-ido | propan-2-en-1-yl | allil |
|  | butan-2-ido | butan-2-yl lub 1-metylopropyl | *sec*-butyl |
|  | 2-metylopropan-1-ido | 2-metylopropyl | izobutyl |
|  | 2-metylopropan-2-ido | 2-metylopropan-2-yl lub 1,1-dimetyloetyl | *tert*-butyl |

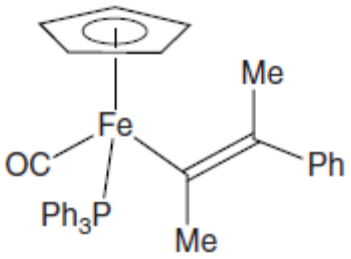
| | | | |
|---|---|---|---|
|  | 2,2-dimetylopropan-1-ido | 2,2-dimetylopropyl | |
|  | cyklopropanido | cyklopropyl | |
|  | cyklobutanido | cyklobutyl | |
| $C_5H_5^-$ | cyklopentan-2,4-dien-1-ido | cyklopentan-2,4-dien-1-yl | cyklopentadienyl |
| $C_6H_5^-$ | benzenido | fenyl | |
| $C_6H_5CH_2^-$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

[a] nazwy preferowane

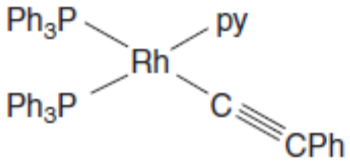
Przykłady:

17. $[OsEt(NH_3)_5]Cl$ — chlorek pentaamina(etyl)osmu(1+)
18. $Li[CuMe_2]$ — dimetylomiedzian(1-) litu
19.  — tetrakis(bicyklo[2.2.1]heptan-1-yl)chrom

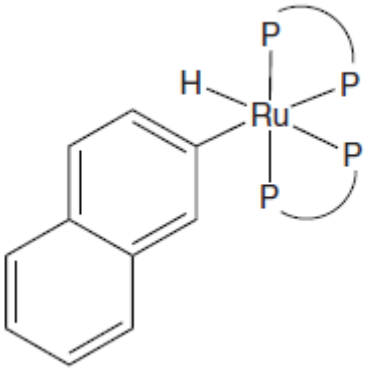
    $CrR_4$
20. $[Pt\{C(O)Me\}Me(PEt_3)_2]$ — acetyl(metyl)bis(trietylofosfina)platyna

21. 


karbonyl(η$^5$-cyklopentadienyl)(*E*)-3-fenylbutan-2-en-2-yl(trifenylfosfina)żelazo

22. 


(fenyletynyl)(pirydyna)bis(trifenylfosfina)rod

23. 


bis[etano-1,2-diylobis(dimetylofosfina-κ*P*)hydrydo(naftalen-2-yl)ruten

= $Me_2PCH_2CH_2PMe_2$ = etano-1,2-diylobis(dimetylofosfina)

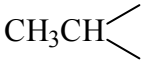
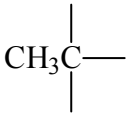
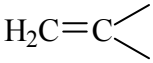
**IR-10.2.3 Związki metaloorganiczne z ligandem tworzącym kilka pojedynczych wiązań metal-węgiel**

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", „triyl" 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. Typowe ligandy tworzące dwa lub trzy pojedyncze wiązania metal-wegiel zostały przedstawione w Tabeli IR-10.2.

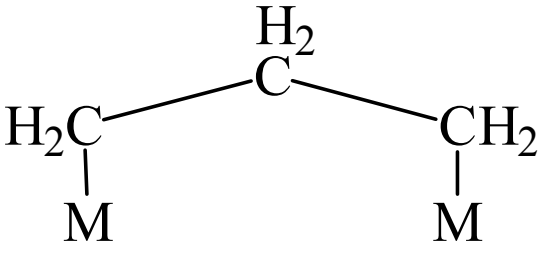
**Tabela IR-10.2.** *Nazwy ligandów tworzących dwa lub więcej wiązań metal-węgiel*

| Wzór grupy | Nazwa systematyczna anionu | Nazwa systematyczna formy obojętnej | Nazwa alternatywna |
|---|---|---|---|
| $-CH_2-$ | metandiido | metandiyl | metylen |
| $-CH_2CH_2-$ | etan-1,2-diido | etan-1,2-diyl | etylen |
| $-CH_2CH_2CH_2-$ | propan-1,2-diido | propan-1,3-diyl | |
| $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ | butan-1,2-diido | butan-1,4-diyl | |

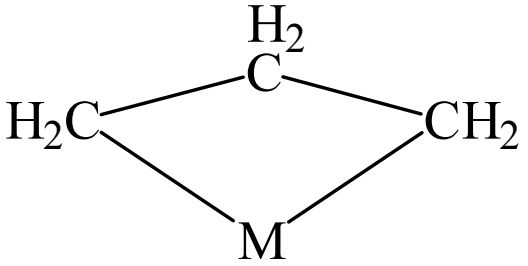
| | | | |
|---|---|---|---|
| | metantriido | metanotriyl | |
|  | etan-1,1-diido | etan-1,1-diyl | |
|  | etan-1,1,1-triido | etan-1,1,1-triyl | |
| -CH=CH- | eten-1,2-diido | eten-1,2-diyl | |
|  | eten-1,1-diido | eten-1,1-diyl | |
| -C≡C- | etin-1,2-diido | etin-1,2-diyl | |
| $-C_6H_4-$ | benzendiido (1,2-diido;1,3-; itd) | benzendiyl (1,2-diido; 1,3-; itd) | fenylen (1,2-diido;1,3-; itd) |

**IR-10.2.3.1 Konwencja mi (μ)**

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 μ (rozdziały IR-92.5.2 i IR-10.2.3.4).

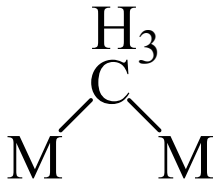


μ-propan-1,3-diyl
(koordynacja mostkowa)

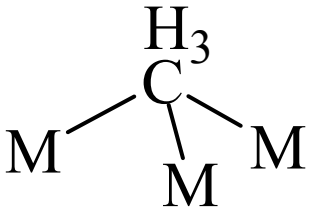


propan-1,3-diyl
(chelat)

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.

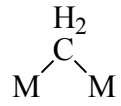


μ-metyl

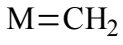


$\mu_3$-metyl

Nazwa metylen może być stosowana jedynie w przypadku mostkowej koordynacji grupy $CH_2$ (μ-metylen). Natomiast gdy grupa $CH_2$ tworzy jedno podwójne wiązanie metal-węgiel stosuje się nazwę metyliden.

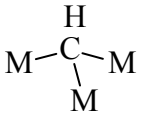



μ-metylen

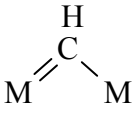



metyliden

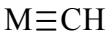
Analogiczna sytuacja ma miejsce w przypadku liganda HC, który może koordynować na trzy różne sposoby: jako mostek łączący trzy atomy metalu ($\mu_3$-metantriyl), dwa centra metaliczne (μ-metanyliliden) oraz skoordynowany do jednego atomu centralnego (metylidyn).




$\mu_3$-metantriyl

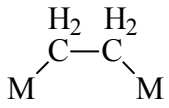



μ-metanylyliden

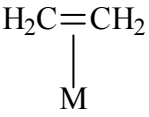



metylidyn

Mostkowy $CH_2CH_2$ ligand nosi nazwę μ-etan-1,2-diyl, a w przypadku koordynacji do jednego centrum metalicznego $\eta^2$-eten (IR-10.2.5).

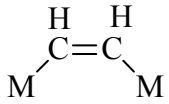



μ-etan-1,2-diyl

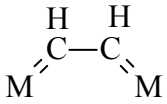



$\eta^2$-eten

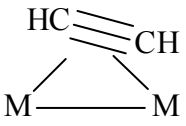
Podobna sytuacja ma miejsce w przypadku CHCH; przy mostkowej koordynacji do dwóch atomów metalu nosi on nazwę μ-eten-1,2-diyl lub gdy wiązania metal-węgiel są podwójne μ-etandiyliden (IR-10.2.4). Natomiast gdy obydwa atomy węgla koordynują do jednocześnie do obydwu atomów metalu nosi on nazwę μ-etyn, a w przypadku koordynacji do jednego centrum metalicznego $\eta^2$-etyn.



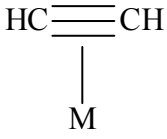

μ-eten-1,2-diyl




μ-etandiyliden




μ-etyn



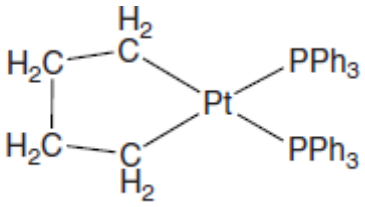

$\eta^2$-etyn

**IR-10.2.3.2 Ligandy chelatujące**

Nazwy ligandów koordynujących w formie chelatowej tworzy na podstawie nazw związków wyjściowych, z których usuwa się dwa lub więcej atomów wodoru (IR-10.2.3) jak to zostało przedstawione na poniższych przykładach.

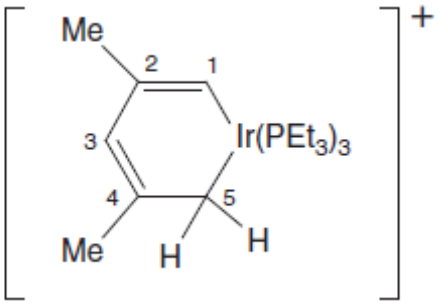
Przykłady:

1.



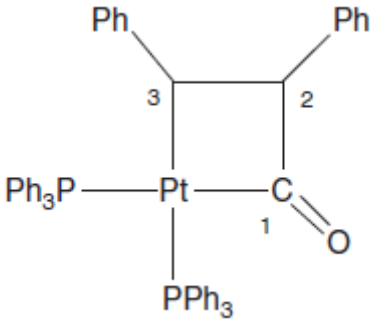

(butan-1,4-diyl)bis(trifenylofosfina)platyna

2.




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

3.




(1-okso-2,3-difenylopropan-1,3-diyl)bis(trifenylofosfina)platina

**IR-10.2.3.3 Konwencja kappa**

Nazewnictwo ligandów tworzących pierścienie chelatowe poprzez donorowe heteroatomy wykorzystuje konwencję kappa (IR-9.2.4.2), w której atomy ligandów polidentatnych (polidentnych? Tomasz S.) koordynujące do centrum metalicznego są wskazywane przez grecką literę kappa (κ) 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 κ z odpowiednim indeksem.

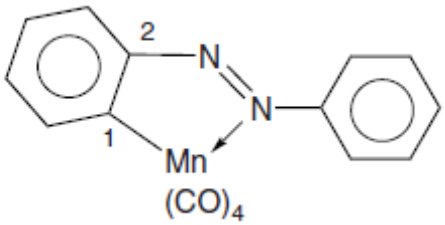
W prostych przypadkach jeden lub więcej indeksów górnych, można wykorzystać do rozróżnienia między atomami donorowymi tego samego rodzaju. W przeciwnym razie prawy górny indeks odpowiadający konwencjonalnej numeracji atomów w ligandzie jest używany do jednoznacznego zdefiniowania donorowego atomu. Symbole 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 κ, podaje się w tej samej notacji określenie atomu węgla tworzącego wiązanie z metalem.

Poniżej na Przykładzie 1 podano w nazwie związku κ*C*[1] choć nie jest to konieczne gdyż w jednoznaczny sposób określa położenie tego atomu węgla nazwa „fenyl”.

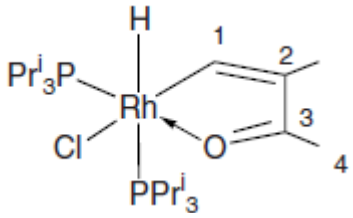
Przykłady:

1.




tetrakarbonyl[2-(2-fenylodiazen-1-yl-κ*N*[2])fenyl-κ*C*[1]]mangan

2.



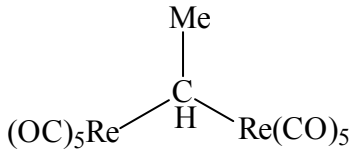

chloridohydrydo(2-metylo-3-okso-κ*O*-butan-1-en-1-yl)bis(triizopropylofosfina)rod

**IR-10.2.3.4 Ligandy mostkowe**

Ligand mostkowy jest oznaczany grecką literą μ występującą przed nazwą liganda (IR-92.5.2 i IR-10.2.3.1). 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 $\mu_2$.

Przykład:

1.




(μ-etan-1,1-diyl)bis(pentakarbonylren)

W dwucentrowych (dwurdzeniowych? Tomasz S.) hetereometalicznych związkach metaloorganicznych kolejność atomów centralnych w nazwie określa kolejność pierwiastków i jest ona zgodna z listą pierwiastków zamieszczonych w Tabeli VI.[1]

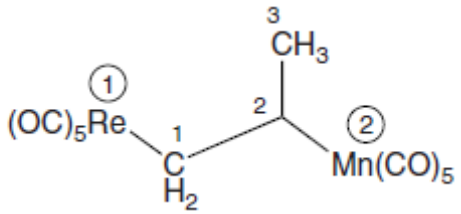
Numeracja atomów centralnych jest stosowana łącznie z konwencją κ wskazującą na donorowe atomy ligandów. Lokant atomu centralnego jest umieszczany przed symbolem κ, który może zawierać górny indeks wskazujący liczbę równocennych wiązań z atomem metalu (IR-9.2.5.5). W związku z tym dekakarbonyl-1κ[5]*C*,2κ[5]*C* oznacza, że atomy węgla pięciu ligandów karbonylowych są skoordynowane do pierwszego atom centralnego (1), oraz że

[1] Tabele są zamieszczone na końcu książki

kolejne pięć koordynuje do atomu drugiego (2). W nazwach ligandów mostkowych znacznik κ wskazuje na wiązanie z więcej niż jednym atomem centralnym; oznaczenia te rozdziela się dwukropkiem: μ-propan-1,2-diyl-1κ$C^1$: 2κ$C^2$.

Przykład:

2.



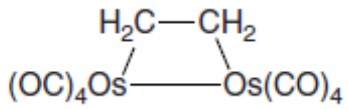

dekakarbonyl-1κ$^5C$,2 κ$^5C$-(μ-propan-1,2-diyl-1κ$^1C$:2κ$C^2$)renmangan

**IR-10.2.3.5 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 to znaczy zgodnie z kolejnością określoną w tabeli VI. Liczbę wiązań metal-metal wskazuje cyfra arabska przed symbolem pierwszego pierwiastka oddzielona od niego spacją. Krotność wiązania metal-metal nie ma odniesienia w nomenklaturze.

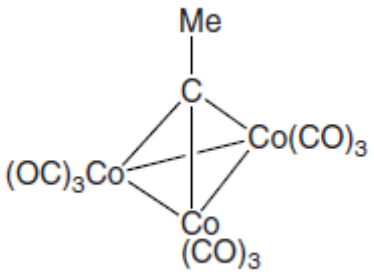
Przykłady:

1.



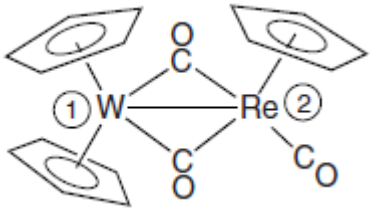

(μ-etan-1,2-diyl)bis(tetrakarbonylosm)(*Os–Os*)

2.




(μ$_3$-etan-1,1,1-triyl)-*triangulo*-tris(trikarbonylkobalt)(3 *Co–Co*)

3.




di-μ-karbonyl-karbonyl-2κ*C*-bis(1η$^5$-cyklopentadienyl)(1η$^5$-cyklopentadienyl)wolframren(*W–Re*)

Stosowanie znacznika η jest wyjaśnione w paragrafie IR-10.2.5.1, a dodatkowe informacje na temat związków dwurdzeniowych i wielordzeniowych klasterów znajdują się w paragrafie IR-9.2.5.

### IR-10. 2.4 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:

a) 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 μ dla określania mostkowych -$CH_2$- (metylen) lub –$C_6H_4$- (fenylen).

**b)** 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.

Przykład:

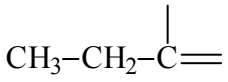
1. EtCH= propyliden [metoda a)]

   $Me_2CH$= 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 sufiksy umieszcza się w kolejności: „yl", „yliden" i na końcu „ylidyn" i wykorzystuje metodę b) do określenia możliwie najniższego lakanta 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.

Przykład:

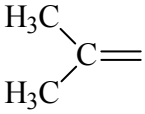
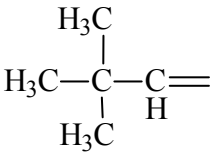
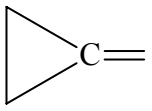
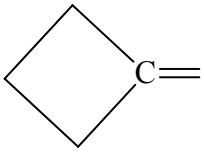
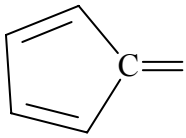
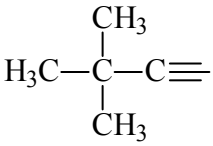
2.



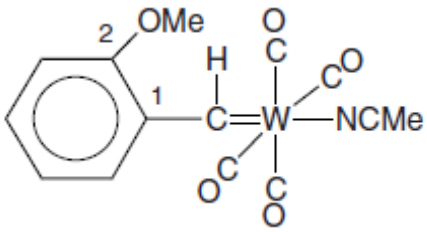
propan-1-yl-1-yliden

Nazwy typowych ligandów tworzący podwójne i potrójne wiązania metal-węgiel są przedstawione w Tabeli IR-10.3 oraz na przykładach znajdujących się w dalszej części tekstu. Symbol η występujący w przykładzie 5 jest wyjaśniony w rozdziale IR-10.2.5.1. Należy zaznaczyć, że nazwy anionów zebrane w Tabeli IR-10.2 mogą być również używane przy tworzeniu nazw tych ligandów jednak należy mieć na uwadze, że w takim wypadku nie jest możliwe określenie krotności wiązania metal-węgiel.

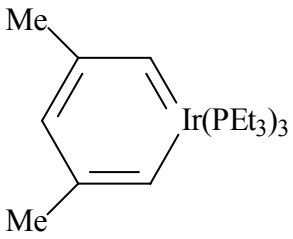
**Tabela 10.2.3** *Nazwy ligandów tworzących wielokrotne wiązania metal-węgiel*

| Wzór grupy | Nazwa systematyczna | Nazwa alternatywna |
|---|---|---|
| $H_2C=$ | metyliden | |
| MeCH= | etyliden | |
| $H_2C=C=$ | etenyliden | winyliden |
| $H_2C=HC-HC=$ | propan-2-en-1-yliden | alliliden |
| $H_2C=C=C=$ | 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≡ | metyliden | |
| MeC≡ | etyliden | |
| EtC≡ | propyliden | |
|  | 2,2-dimetylopropyliden | |
| PhC≡ | fenylometyliden | benzyliden |

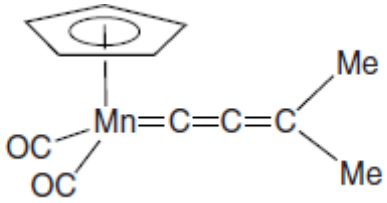
Przykłady:

3. 

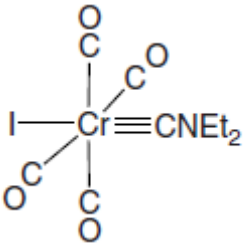
(acetonitryl)tetrakarbonyl[(2-metoksyfenylo)metyliden]wolfram

4. 

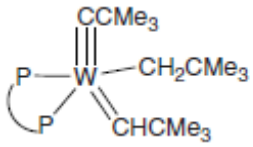
(2,4-dimetylopentan-1,3-dien-1-yl-5-yliden)tris(trietylofosfina)iryd

5. 

dikarbonyl($\eta^5$-cyklopentadienyl)(3-metylobutan-1,2-dien-1-yliden)mangan

6. 

tetrakarbonyl[(dietyloamino)metylidyn]jodochrom

7. 

(2,2-dimetylopropyl)(2,2-dimetylopropyliden)(2,2-dimetylopropylidyn)[etan-1,2-diylbis(dimetylofosfina-κ*P*]wolfram

= $Me_2PCH_2CH_2PMe_2$ = etan-1,2- diylbis(dimetylofosfina)

**IR-10.2.5 Kompleksy zawierające nienasycone cząsteczki lub grupy**

Od czasu odkrycia soli Zeisa, $K[Pt(\eta^2\text{-}C_2H_4)Cl_3]$ pierwszego kompleksu (metaloorganicznego związku koordynacyjnego? czy tylko związku?) metaloorganicznego, a

zwłaszcza od czasu opracowania syntezy ferrocenu, [Fe($\eta^5$-$C_5H_5$)$_2$] liczba różnorodnych związków metaloorganicznych z nienasyconymi ligandami gwałtownie wzrasta.

Kompleksy(?) zawierające ligandy koordynujące do atomu centralnego poprzez elektrony π 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. Kompleksy(?) tego rodzaju noszą nazwę π-kompleksów, chociaż właściwa natura wiązań (σ, π, δ) 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 σ czy π w nomenklaturze tych związków nie jest zalecane; choćby ze względu na faakt że te określenia odnoszą się do symetrii orbitali i rodzajów oddziaływań pomiędzy nimi.

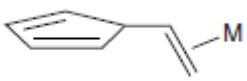
Ligandy takie jak alkeny, alkiny, nitryle i diazyny czy inne jak allil ($C_3H_5$), butadien ($C_4H_6$), cyklopentadienyl ($C_5H_5$), cykloheptarienyl ($C_7H_7$) i cyklooktatetraen ($C_8H_8$) z formalnego punktu widzenia mogą być rozpatrywane jako aniony, cząsteczki obojętne, a nawet w niektórych przypadkach jako kationy. Struktury tych związków jak również natura wiązań w nich występujących są często skomplikowane i trudne do określenia. Nomenklatura tych ligandów zazwyczaj opiera się na ich składzie stechiometrycznym i jest konstruowana w sposób zbliżony do omówionej w poniższych rozdziałach.

Nazwy ligandów określa się zgodnie ze standardowymi zasadami nomenklaturowymi z uwzględnieniem specyfiki dotyczącej numeracji skondensowanych pierścieni węglowodorowych.[3]

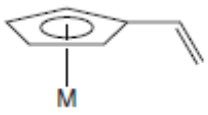
Nazwy ligandów rozpatrywanych w nomenklaturze podstawnikowej tworzy się od wyjściowych wodorków i uzyskują końcówki „yl", „diyl", yliden" itd., w zależności od usuniętej ze związku wyjściowego ilości hydronów. Ligandy anionowe uzyskują końcówki „ido", „diido" itd.

### IR-10.2.5.1 Konwencja eta (η)

Specyfika wiązania nienasyconych węglowodorów do metalu poprzez elektrony π jest określana przez zastosowanie nomenklatury „hapto", co prowadzi do jednoznacznego opisu wiązań w tych związkach metaloorganicznych.[4] Grecki symbol η (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 η 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

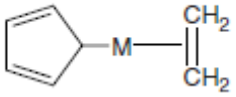



winyl-$\eta^5$-cyklopentadienyl

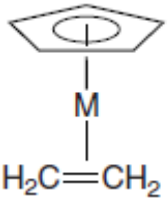
Nazwa $\eta^5$-cyklopentadienyl, choć niejednoznaczna, jest akceptowana jako skrót dla $\eta^5$- cyklopentan-2,4-dien-1-yl.

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

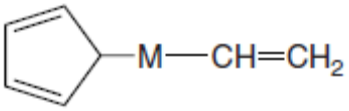
liganda poprzez atom węgla wymaga zastosowania konwencji κ w nazewnictwie. Co zresztą jest oczywiste w przypadku ligandów mogących koordynować na różne sposoby z atomem metalu. Na uwagę zasługuje przykład 17 w dalszej części tekstu gdzie ligand, którego nazwa posiada końcówkę „yl", ale sposób koordynacji określony jest poprzez znacznik η w nazwie; w przykładzie 24 atom C1 z pierścienia cyklopentadienylowego tworzy wiązanie z obydwoma atomami metalu.



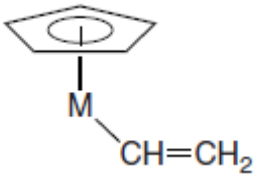

(cyklopentan-2,4-dien-1-yl-κ$C^1$)(η$^2$-eten)




(η$^5$-cyklopentadienyl) (η$^2$-eten)



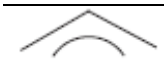
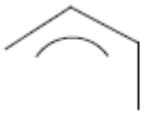
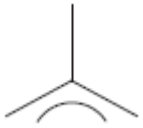
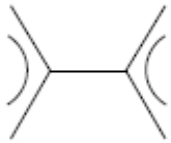

(cyklopentan-2,4-dien-1-yl-κ$C^1$)(winyl)

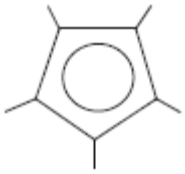
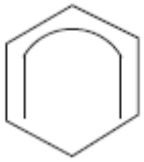
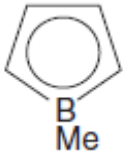
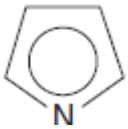
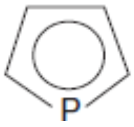
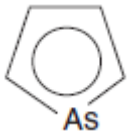
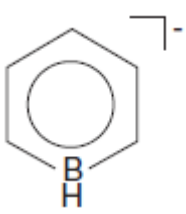


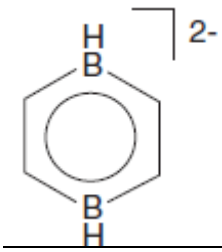

(η$^5$-cyklopentadienyl)(winyl)

Nazewnictwo kompleksów z nienasyconymi ligandami zawierającymi heteroatomy jest tworzone zgodnie z tymi samymi regułami jeżeli obydwa atomy węgla oraz heteroatomy są skoordynowane do atomu centralnego. Nazwy typowych nienasyconych cząsteczek i grup występujących jako ligandy są przedstawione w Tabeli IR-10.4 i na przykładach w dalszej części tekstu. W przypadku stosowania prefiksu η, używa się skróconych form nazw anionów lub podstawników, na przykład: η$^5$-cykloheksadienido zamiast η$^5$-cykloheksan-2,4-dien-1-ido i η$^5$-cykloheksadienyl zamiast η$^5$-cykloheksan-2,4-dien-1-yl.

**Tabela IR-10.4** *Nazwy nienasyconych cząsteczek i grup występujących jako ligandy*

| Wzór liganda[a] | Nazwa systematyczna anionu | Nazwa systematyczna liganda obojętnego | Nazwa alternatywna |
|---|---|---|---|
|  | η$^3$-propenido | η$^3$-propenyl | η$^3$-allil |
|  | η$^3$-(Z)-butenido | η$^3$-(Z)-butenyl | |
|  | η$^3$-2-metylopropenido | η$^3$-2-metylopropyl | η$^3$-2-metyloallil |
| | η$^4$-2-metylidenpropan-1,3-diido | η$^4$-2-metylidenpropan-1,3-diyl | |
|  | η$^3$,η$^3$-2,3-dimetylodenbutan-1,4-diido | η$^3$,η$^3$-2,3-dimetylodenbutan-1,4-diyl | η$^3$,η$^3$-2,2`-biallil |

| | | | |
|---|---|---|---|
| | $\eta^5$-(Z,Z)-pentandienido | $\eta^5$-(Z,Z)-pentandienyl | |
| | $\eta^5$-cyklopentadienido | $\eta^5$-cyklopentadienyl | |
|  | pentametylo- $\eta^5$-cyklopentadienido | pentametylo- $\eta^5$-cyklopentadienido | |
|  | $\eta^6$-cykloheksandienido | $\eta^6$-cykloheksadienyl | |
| | $\eta^7$-cykloheptantrienido | $\eta^7$-cykloheptatrienyl[b] | |
| | $\eta^7$-cyklooktantetrienido | $\eta^7$-cyklooktatetrienyl[c] | |
|  | | 1-metyl-$\eta^5$-1*H*-borol | |
|  | $\eta^5$-azacyklopentadienido | $\eta^5$-azacyklopentadienyl | $\eta^5$-1*H*-pirolyl |
|  | $\eta^5$-fosfacyklopentadienido | $\eta^5$-fosfacyklopentadienyl | $\eta^5$-1*H*-fosfolyl |
|  | $\eta^5$-arsacyklopentandienido | $\eta^5$-arsacyklopentadienyl | $\eta^5$-1*H*-arsolyl |
|  | $\eta^6$-borinin-1-ido | | $\eta^6$-borinidobenzen[d] |




$\eta^6$-1,4-diborinin-1,4-diido

$\eta^6$-1,4-diboranidabenzene[e]

[a] – wzory są narysowane w sposób pokazujący ligandy w postaci takiej jaką mają po koordynacji do metalu (nie jako wolne ligandy organiczne)

[b] – nazwa $\eta^7$-tropyl nie jest prawidłowa

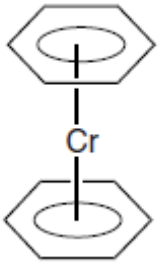
[c] – nazwa $\eta^7$-homotropyl nie jest prawidłowa

[d] – nazwa $\eta^6$-boratobenzen nie jest prawidłowa

[e] – nazwa $\eta^6$-diboratobenzen nie jest prawidłowa

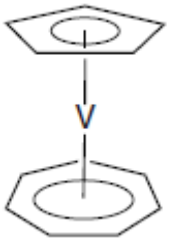
Przykłady:

1.



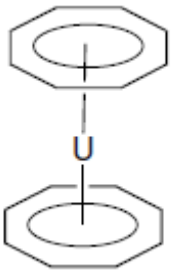

bis($\eta^6$-benzen)chrom

2.



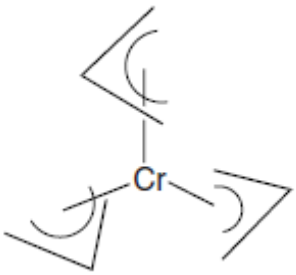

($\eta^7$-cykloheptatrienyl)( $\eta^5$-cyklopentadienyl)wanad

3.



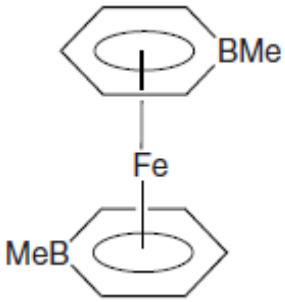

bis($\eta^7$-cyklooktatetraen)uran (patrz IR-10.2.6)

4.



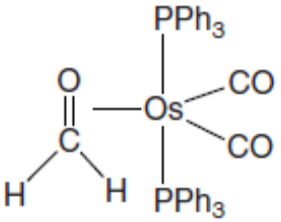

tris($\eta^3$-allil)chrom

5.



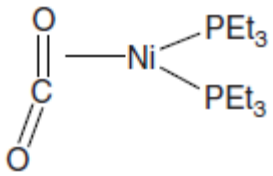

bis($\eta^6$-1-metyl-1-boranidobenzen)żelazo

6.



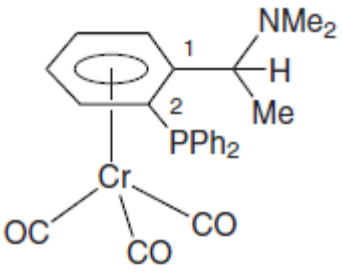

dikarbonyl($\eta^2$-formaldehyd)bis(trifenylofosfina)osm

7.



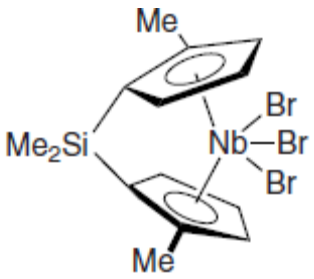

($\eta^2$-ditlenek węgla)bis(trietylofosfina)nikiel

8.




trikarbonyl(*N,N*-dimetylo-1-[2-(difenylofosfino)-$\eta^6$-fenyl]etan-1-amina]chrom

9.

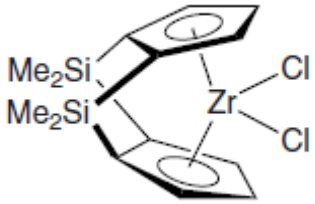



tribromido[1,1`-(dimetylosilandiyl)bis(2-metylo- $\eta^5$-cyklopentadienyl)]niob

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 η poprzedzone łącznikiem. Koordynacja poprzez więcej niż dwa sąsiadujące atomy węgla powinna być podawana w nazwie w formie skróconej, czyli (1-4-η) zamiast (1,2,3,4-η). Lokanty i symbol η umieszcza się w nawiasach bez używania indeksów.

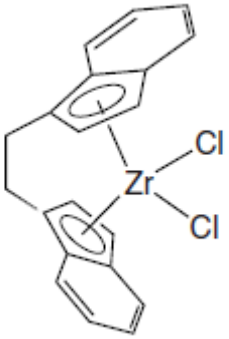
Przykłady:

10.



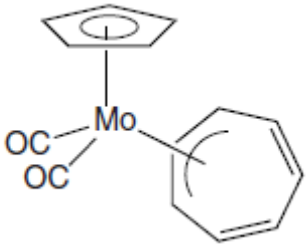

dichlorido[(1-3,3a,8a:4a,5-7,7a-η)-4,4-8,8-tetrametylo-1,4,5,8-tetrahydro-4,8-disililo-*s*-indacen-1,5-diyl]cyrkon

11.

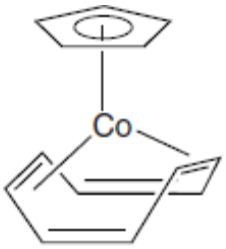



dichlorido[1,1`-(etan-1,2,-diyl)bis(1-3,3a,7a-η-1*H*-inden-1-yl]cyrkon

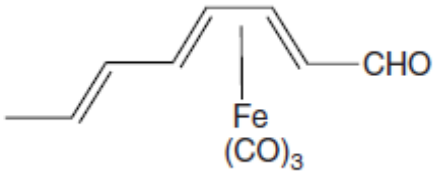
12.



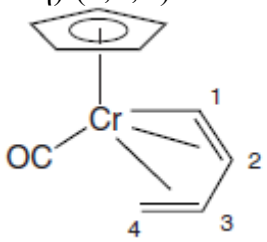

dikarbonyl[(1-3-η)cykloheptan-2,4,6-trien-1-yl](η$^5$–cyklopentadienyl)molibden

13. 

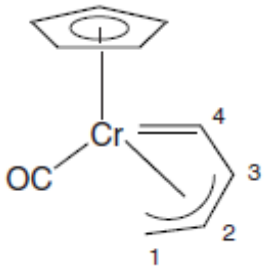

[(1,2,5,6-η)-cyklooktatetraen](η$^5$-cyklopentadienyl)kobalt

14. 

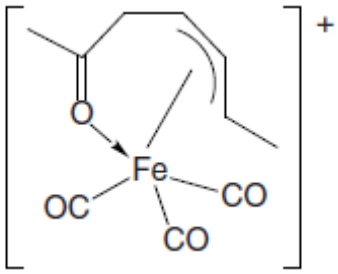

trikarbonyl(2-5-η)-(*E,E,E*)-oktatrienal)żelazo

15. 


(η$^4$-butan-1,3-dien-1-yl-κ*C*$^1$)karbonyl(η$^5$-cyklopentadienyl)chrom

16. 


[(1-3- η)-butan-2-en-1-yl-4-iliden- κ*C*$^4$)karbonyl(η$^5$-cyklopentadienyl)chrom

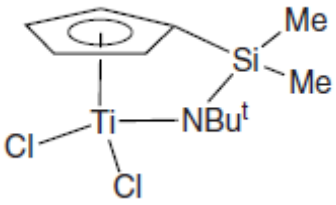
17. 


trikarbonyl[6-okso-κ*O*-(2-4-η)-heptan-3-en-2-yl]żelazo(1+)

Zgodnie z wcześniejszymi przykładami symbol η może występować w połączeniu z notacją κ (IR-10.2.3.3). Symbol η poprzedza nazwę liganda, a κ może być umieszczony na końcu nazwy lub, w przypadku bardziej złożonych struktur w miejscu nazwy liganda określającej funkcje atomów koordynujących do atomu centralnego związku metaloorganicznego.

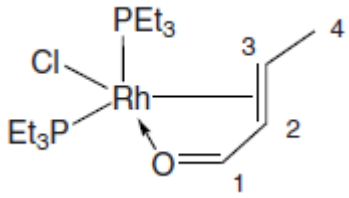
Przykłady:

18.




[*N*-*tert*-butylo(η$^5$-cyklopentadienyl)dimetylokrzemamido-κ*N*]dichloridotytan

19.

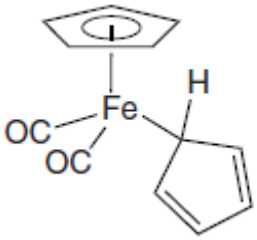



[(*E*)-η$^2$-butan-2-enal-κ*O*]chloridobis(trietylofosfina)rod

Nie stosuje się symbolu η$^1$. Dla liganda cyklopentadienylowego związanego z metalem tylko jednym wiązaniem σ używa się nazw cyklopentan-2,4-dien-1-yl lub cyklopentan-2,4-dien-1-yl-κ*C*$^1$.

Przykład:

20.

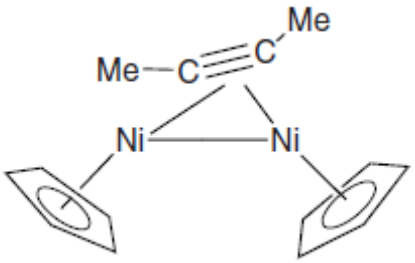



dikarbonyl(η$^5$-cyklopentadienyl)(cyklopentan-2,4-dien-1-yl-κ*C*$^1$)żelazo

W przypadku gdy nienasycone węglowodory występują jako ligandy mostkowe używa się prefiksu μ (IR-10.2.3.1, IR-10.2.3.4) w połączeniu, gdy jest to konieczne, z κ i η. Dodatkowo stosuje się dwukropek do rozdzielenia lokantów wskazujących koordynację liganda mostkowego do dwóch różnych atomów metalu w cząsteczce. Numeracja atomów jest zgodna z zasadami podanymi w rozdziale IR-9.2.5.6 i jest umieszczana przed symbolami η i κ bez stosowania łącznika. W przypadku konieczności numeracji ligandów lokant jest oddzielany łącznikiem od symbolu η a całość jest zamknięta w nawiasach, np. 1(2-4-η).

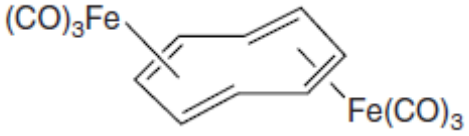
Przykłady:

21.



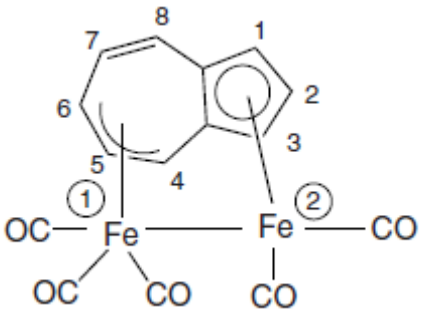

(μ-η$^2$:η$^2$-butan-2-yn)[bis(η$^5$-cyklopentadienyl)nikiel](*Ni–Ni*)

22.



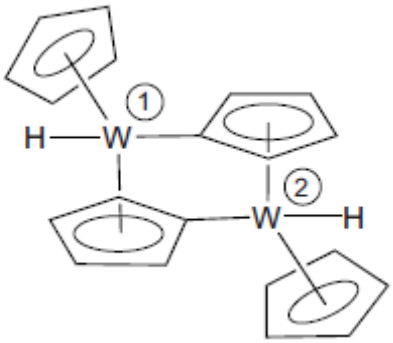

trans-[μ-(1-4-η:5-8-η)-cyklooktatetraen]bis(trikarbonylżelazo)

23.



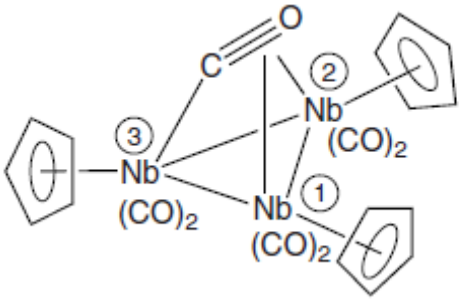

{μ-[2(1-3,3a,8a-η):1(4-6-η)azulen}(pentakarbonyl-1κ$^3$*C*,2 κ$^3$ *C*)diżelazo(*Fe–Fe*)

24.



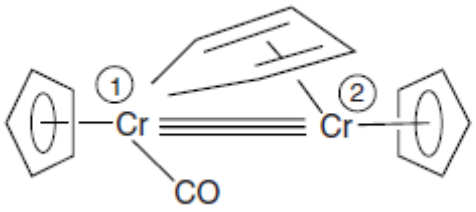

(μ-1η-cyklopentan-2,4-dien-1,1-diyl-2κ*C*)(μ-2η$^5$-cyklopentan-2,4-dien-1,1-diyl-1κ*C*)bis[(η$^5$-cyklopentadienyl)hydridowolfram]

25.




(μ$_3$-1η$^2$:2η$^2$-karbonyl-3κ*C*-*triangulo*-tris[dikarbonyl(η$^5$-cyklopentadienyl)niob](3 *Nb–Nb*)

26.

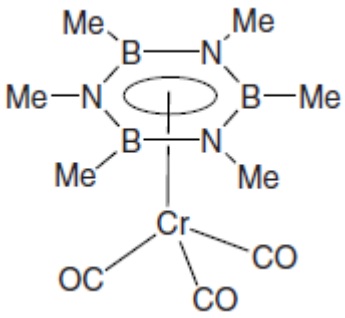



(μ-2η$^4$-butan-1,3-dien-1,4-diyl-1κ$^2$*C*$^1$,*C*$^4$)karbonyl-1κ*C*-bis[(η$^5$-cyklopentadienyl)chrom](*Cr*–*Cr*)

Konwencja eta może być stosowana również do takich ligandów jak cyklotriborazan czy cyklopentafosfan, koordynujące z metalami poprzez układ wiązań π.

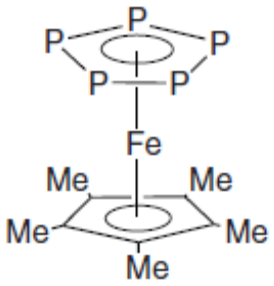
Przykłady:

27.




trikarbonyl(η$^6$-heksametylo-1,3,5,2,4,6-cyklotriborazan)chrom
lub trikarbonyl(η$^6$-heksametyloborazyna)chrom

28.

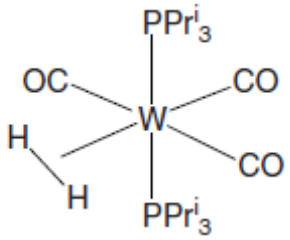



(pentametylo-η$^5$-cyklopentadienyl)(η$^5$-cyklopentafosfolyl)żelazo

Ta sama konwencja jest stosowana w przypadku ligandów tworzących wiązania σ przy koordynacji bocznej; na przykład cząsteczki wodoru (η$^2$-$H_2$)$^5$ lub nasyconych węglowodorów tworzących wiązania agostyczne.[6] Symbol η oraz lokanty opisujące oddziaływanie agostyczne podaje się na końcu nazwy liganda. Na przykładzie 30 oddziaływanie agostyczne zaznaczono strzałką.

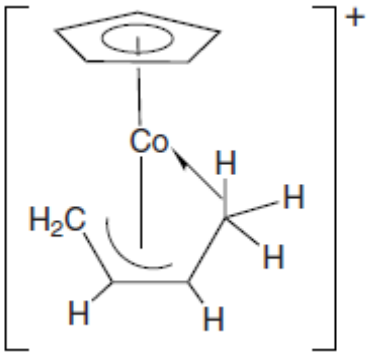
Przykłady:

29.



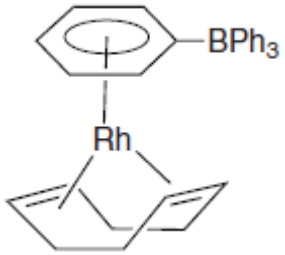

trikarbonyl($\eta^2$-diwodór)bis(triizopropylofosfina)wolfram

30.




[(1-3-η)-butan-2-en-1-yl-$\eta^2$-$C^4$,$H^4$]($\eta^5$-cyklopentadienyl)kobalt(1+)

31.




($\eta^2$,$\eta^2$-cyklooktan-1,5-dien)($\eta^6$-fenylotrifenyloboran)rod
nazwa alternatywna [1.2.5.6-η)-cyklooktan-1,5-dien]($\eta^6$-fenylotrifenyloboranido)rod

**IR-10.2.6 Nazewnictwo metalocenów**

Pierwszym otrzymanym związkiem kompleksowym (koordynacyjnym?) zawierającym w swojej cząsteczce tylko pierścieniowy węglowodór 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 π. Odkrycie, że związek ten ulega elektrofilowej substytucji podobnie jak benzen doprowadziło do utworzenia zwyczajowej nazwy „ferrocen" i analogicznych nazw dla innych „metalocenów".

Przykłady:

1. $[V(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]$ wanadocen

2. $[Cr(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]$ chromocen

3. $[Co(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]$ kobaltocen

4. $[Ni(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]$ niklocen

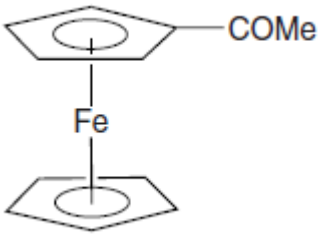
5. $[Ru(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]$ rutenocen

6. $[Os(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]$ osmocen

Nazewnictwo metalocenów może być tworzone poprzez stosowanie standardowych organicznych przyrostków (nomenklatura funkcjonalna) lub też za pomocą odpowiednich przedrostków. W nomenklaturze podstawnikowej korzysta się z końcówek: „ocenyl", „ocenodiyl", „ocenotriyl" itd.

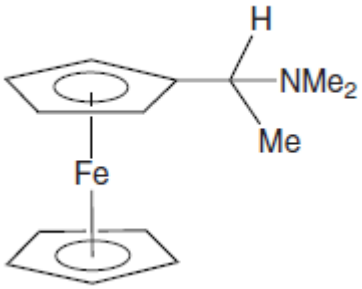
Przykłady:

7.




acetyloferrocen lub 1-ferrocenyloetan-1-on

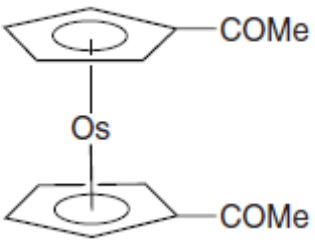
8.



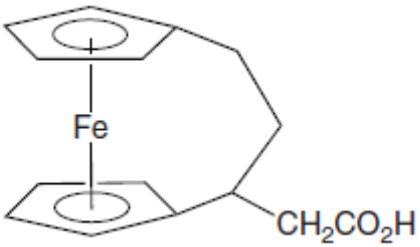

1-[1-dimetyloamino)etyl]ferrocen lub 1-ferrocenyl-*N,N*-dimetyloetan-1-amina

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

9.




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

10. 


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

11. $[Ru(\eta^5\text{-}C_5Me_5)_2]$
dekametylorutenocen lub
bis(pentametylo-$\eta^5$-cyklopentadienyl)ruten

12. $[Cr(\eta^5\text{-}C_5Me_4Et)_2]$
1,1`-dietylooktametylochromocen lub
bis(1-etyl-2,3,4,5-tetrametylo-$\eta^5$-cyklopentadienyl)chrom

13. $[Co(\eta^5\text{-}C_5Me_4PPh_2)_2]$
1,1`-bis(difenylofosfinyl)kobaltocen lub
(kobaltocen-1,1`-diyl)bis(difenylofosfina)

Nomenklatura „metalocenowa" nie może być stosowana do wszystkich cyklopentadienylowych związków metali przejściowych. Przykładowo istnieją dwa izomery o wzorze sumarycznym $C_{10}H_{10}Ti$, ale żaden z nich nie zawiera „sandwiczowego" (?) układu pierścieni charakterystycznego dla ferrocenu i w związku z tym nie może być nazywany tytanocenem. Podobnie „manganocen" jest niewłaściwą nazwą dla $[Mn(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]$, który w postaci stałej wykazuje strukturę łańcuchową bez możliwości wyodrębnienia pojedynczych układów „sandwiczowych"(?). Natomiast dekametylomanganocen $[Mn(\eta^5\text{-}C_5Me_5)_2]$ jak również dekametylorenocen $[Re(\eta^5\text{-}C_5Me_5)_2]$ wykazują typowe ułożenie pierścieni. Generalnie wraz ze wzrostem wartości liczby atomowej metalu występowanie klasycznych układów ferrocenowych staje się coraz rzadsze.

W związku z tym stosowanie końcówki „ocen" jest ograniczone do pojedynczych cząsteczek o ogólnym wzorze bis($\eta^5$-cyklopentadienyl)metal (i pochodnych cyklopentadienylu), w których pierścienie węglowodorowe są ułożone równolegle, a metal należy do pierwiastków bloku d (ta nomenklatura nie jest stosowana do związków pierwiastków bloków s i p takich jak $Ba(C_5H_5)_2$ czy $Sn(C_5H_5)_2$).

Utlenione formy uzyskują nazwy soli typu metalocenu/owych(n+). W celu uniknięcia nieporozumień związanych ze stosowaniem końcówek odpowiednich dla nomenklatury podstawnikowej nazwa bis($\eta^5$-cyklopentadienyl)żelazo(1+) jest preferowana w odróżnieniu od określenia ferrocenium(1+) dla $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]^+$.

Przykłady:

14. $[Co(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2][PF_6]$
heksafluorydofosforan bis($\eta^5$-cyklopentadienyl)kobaltu(1+)

15. $[Co(\eta^5\text{-}C_5H_5)(\eta^5\text{-}C_5H_4COMe)][BF_4]$
tetrafluorydoboran (acetylo-$\eta^5$-cyklopentadienyl)($\eta^5$-

cyklopentadienyl)kobaltu(1+)

Utleniona forma osmocenu w postaci stałej jest kompleksem dwurdzeniowym ze stosunkowo długim wiązaniem Os–Os, w związku z czym nomenklatura osmocenowa nie może być dla tego związku stosowana. Natomiast kation $[Os(\eta^5\text{-}C_5Me_5)_2]^+$ z typową strukturą „sandwiczową"(?) nosi nazwę jonu dekametyloosmocenu(1+), przy czym preferowana jest nazwa kation bis(pentametylo-$\eta^5$-cyklopentadienyl)osmu(1+).

W silnych kwasach protonowych ferrocen występuje w sprotonowanej formie $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2H]^+$. Aby uniknąć niejednoznaczności stosuje się w tym przypadku nomenklaturę addytywną, czyli kation bis($\eta^5$-cyklopentadienyl)wodorożelazo(1+).

Znane są także kompleksy metali, w których występują pierścieniowe pochodne cyklopentadienu. Nazwy tych związków wywodzą się z nazw alternatywnych odpowiednich węglowodorów, przykładowo 1*H*-inden-1-yl ($C_9H_7$), fluoren-9-yl ($C_{13}H_9$) i azulen ($C_{10}H_8$). W związku z tym $[Fe(\eta^5\text{-}C_9H_7)_2]$ to bis($\eta^5$-indenyl)żelazo, czy też nazwa bardziej systematyczna bis[(1-3,3a,7a-η)-1*H*-inden-1-yl]żelazo. W celu uniknięcia pomyłek niedopuszczalne są nazwy typu „benzoferrocen".

W wielu przypadkach pierścieniom $\eta^5$-cyklopentadienylowym w związku kompleksowym(?) towarzyszą inne ligandy i najczęściej są one określane przez podanie w nazwie członu di(ligand) metalocen, przykładowo $[Ti(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Cl_2]$ jest nazywany dichlorkiem tytanocenu. Jednak ta forma nie jest zalecana i należy pamiętać, że może ona być stosowana jedynie do związków, w których pierścienie cyklopentadienylowe są równoległe. Właściwa nazwa $[Ti(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Cl_2]$ to dichloridobis($\eta^5$-cyklopentadienyl)tytan, a $[W(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2H_2]$, $[Ti(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2(CO)_2]$ oraz $[Zr(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Me_2]$ powinny być nazywane odpowiednio bis($\eta^5$-cyklopentadienyl)diwodorowolfram, dikarbonylbis($\eta^5$-cyklopentadienyl)tyan oraz bis($\eta^5$-cyklopentadienyl)dimetylocyrkon.

$[U(\eta^8\text{-}C_8H_8)_2]$ jest nazywany uranocenem; podobne związki otrzymano dla cyrkonu $[Zr(\eta^8\text{-}C_8H_8)_2]$ i lantanowców np. $[Ce(\eta^8\text{-}C_8H_8)_2]^-$. W związkach tych pierścienie węglowodorowe są wzajemnie równoległe co wskazuje na podobieństwa do ferrocenu pod względem opisu wiązań w nich występujących. Jednak niektóre lantanowce na +2 stopniu utlenienia tworzą typowe kompleksy cyklopentadienylowe, jak na przykład $[Sm(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]$ co prowadzi do nieporozumień w przypadku stosowania końcówki „ocen" do $[U(\eta^8\text{-}C_8H_8)_2]$ i jemu podobnych. W związku z tym stosowanie tych nazw jest zabronione.

Dodatkowo pierścień cyklooktatetraenowy może być ligandem typu $\eta^4$, jak w przypadku $[Ti(\eta^4\text{-}C_8H_8)(\eta^8\text{-}C_8H_8)]$, i w związku z tym metaloorganiczne związki cyklooktatetraenu powinny być nazywane zgodnie ze standardową nomenklaturą, czyli bis($\eta^8$-cyklooktatetraen)uran i [(1-4-η)-cyklooktatetraen]($\eta^8$-cyklooktatetraen)tytan. Ligand $C_8H_8^{2-}$ jest czasami określany jako „cyklooktatetraenyl". Nazwa ta jest błędna, a oznacza hipotetyczny związek o wzorze $C_8H_7$.

## IR-10.3 Nomenklatura związków metaloorganicznych pierwiastków grup głównych

### IR-10.3.1 Wprowadzenie

Nomenklatura związków metaloorganicznych pierwiastków grup głównych jest zagadnieniem dopiero opracowywanym w związku z czym w rozdziale tym w formie skrótowej podane zostały główne zagadnienia nazewnictwa tej klasy związków chemicznych.

Generalnie nomenklatura wszystkich związków metaloorganicznych niezależnie czy są to związki metali przejściowych czy grup głównych jest oparta na systemie addytywnym. Przykłady stosowania tego rodzaju nomenklatury przedstawione zostały w rozdziałach IR-7.2

i IR-7.3. Dodatkowo związki boru, krzemu, arsenu i selenu są często rozpatrywane jako metaloorganiczne, a ich nazewnictwo jest najczęściej oparte na podstawieniu odpowiedniej liczby atomów wodoru w wyjściowych wodorkach przez odpowiednie podstawniki.

Rekomendowane jest stosowanie procedury podstawnikowej przy nazewnictwie związków metaloorganicznych pierwiastków grup 13-16, a zasad addytywnych przy pierwiastkach grup 1 i 2. W niektórych przypadkach stosuje się obydwie metody równocześnie, zwłaszcza gdy rozpatrywany jest związek metaloorganicznych posiadający dwa lub więcej atomów centralnych. Ogólne zasady postępowania przedstawione są w rozdziale IR-10.4.

### IR-10.3.2 Związki metaloorganiczne pierwiastków grupy 1 i 2

Związki metaloorganiczne pierwiastków tych grup są nazywane zgodnie z zasadami systemu addytywnego, którego ogólne definicje i zasady podane zostały w części IR-7 oraz rozdziałach IR-9.1 i IR-9.2. Przedrostki określające grupy organiczne i inne ligandy umieszcza się w porządku alfabetycznym przed nazwą metalu. Prefiksy mogą uzyskać dodatkowe końcówki jak: „ido", „diido", itp. czy też „y(i)l", „diil" (IR-10.2.2 i IR-10.2.3). Dopuszcza się stosowanie nazw zwyczajowych ligandów organicznych. Obecność atomu wodoru związanego z atomem metalu musi być zawsze zaznaczona w nazwie poprzez stosowanie przedrostka hydrydo. Nazwy związków cyklicznych z atomem metalu włączonym w pierścień tworzy się przez zastosowanie odpowiednich lokantów dla grup dwuwartościowych „diido" lub „diyl" dla określenia tworzenia układu chelatowego jak na przykładzie 5.

Znaczna ilość związków metaloorganicznych pierwiastków 1 i 2 grupy głównej występuje w postaci asocjatów molekularnych, zawiera cząsteczki rozpuszczalnika lub też występują obydwie formy jednocześnie. Jednak nazwy najczęściej tworzone są w oparciu o skład stechiometryczny, chyba że istnieje konieczność zwrócenia uwagi na rodzaj agregacji, solwentu lub obydwu czynników. Na poniższych przykładach różne nazwy odpowiadają różnicom strukturalnym odpowiadającym ogólnemu wzorowi stechiometrycznemu. Zazwyczaj skład sfery koordynacyjnej jest określony przez pierwiastki zawarte w nawiasach kwadratowych we wzorze związku.

Terminologia metalocenowa (IR-10.2.6) nie jest zalecana dla bis(cyklopentadienylowych) związków metali grup głównych.

Przykłady:

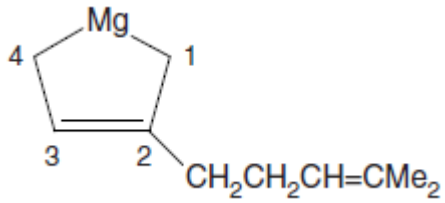
1. [BeEtH]
   etylohydridoberyl lub etanidohydridoberyl

2. $Na(CHCH_2)$
   etenidek sodowy (nazwa zgodna ze stechiometrią)
   $Na\text{-}CH{=}CH_2$, lub $[Na(CH{=}CH_2)]$
   etenidosód lub etenylosód lub winylosód

3. $[\{Li(OEt2)(\mu_3\text{-}Ph)\}_4]$
   tetrakis[(etoksyetan)($\mu_3$-fenyl)lit, lub tetrakis[($\mu_3$-benzenido)(etoksyetan)lit]

4. $2Na^+(Ph_2CCPh_2)^{2-}$
   1,1,2,2-tetrafenyloetan-1,2-diid disodowy (nazwa zgodna ze stechiometrią)
   $Ph_2C(Na)\text{-}C(Na)Ph_2$

(μ-1,1,2,2-tetrafenyloetan-1,2-diyl)disód lub
(μ-1,1,2,2-tetrafenyloetan-1,2-diido-$\kappa^2C^1,C^2$)disód

5. 


[2-(4-metylopentan-3-en-1-yl)butan-2-en-1,4-diyl]magnez lub
[2-(4-metylopentan-3-en-1-yl)butan-2-en-1,4-diido- $\kappa^2C^1,C^4$)]magnez

6. $[Mg(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]$
bis($\eta^5$-cyklopentadienyl)magnez, lub
bis($\eta^5$-cyklopentadienido)magnez

7. $[PPh_4][Li(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]$
tetrafenylofosfonian bis($\eta^5$-cyklopentadienyl)litu(1-), lub
tetrafenylofosfonian bis($\eta^5$-cyklopentadienido)litu(1-)

8. LiMe metanidek litowy (nazwa zgodna ze stechiometrią)
[LiMe] metylolit
$[(LiMe)_4]$ tetra-$\mu_3$-metyl-tetralit
$(LiMe)_n$ poli(metylolit)

9. MgIMe
metanidek jodku magnezu (nazwa zgodna ze stechiometrią)
[MgI(Me)]
jodometanidomagnez (konwencja addytywna; związek koordynacyjny)
[MgMe]I
jodek metylomagnezu
$[MgI(Me)]_n$
poli[jodometanitomagnez], lub poli[jodometylmagnez]

**IR-10.3.3 Związki metaloorganiczne pierwiastków grup 13-16**

Związki metaloorganiczne pierwiastków grup 13-16 są nazywane zgodnie z nomenklaturą podstawnikową wskazaną w części IR-6. Zgodnie z tym do nazwy odpowiedniego wodorku (zgodną z zasadami podanymi w rozdziale IR-6.2) dodaje się przedrostek określający każdy z podstawników zastępujących atom wodoru w wyjściowym wodorku. Należy zwrócić uwagę, że przedrostek powinien być w formie podstawnikowej (chlorido, metylo) a nie w formie pochodzącej od nazwy liganda.

W przypadku różnych ligandów podaje się ich nazwy w kolejności alfabetycznej przed nazwą macierzystego wodorku przy zastosowaniu nawiasów jeżeli jest to konieczne. Wiązania niestandardowe oznaczane są zgodnie z konwencją λ (IR-6.2.2.2). Omówienie zasad nomenklatury podstawnikowej znajduje się w rozdziale IR-6.3.

Przykłady:

1. $AlH_2Me$ metyloglin

| | | |
|---|---|---|
| 2. | $AlEt_3$ | etyloglin |
| 3. | $Me_2CHCH_2CH_2In(H)CH_2CH_2CHMe$ | bis(3-metylobutylo)indyl |
| 4. | $Sb(CH=CH_2)_3$ | trietenylostiban, lub triwinylostiban |
| 5. | $SbMe_5$ | pentametylo-$\lambda^5$-stiban |
| 6. | PhSb=SbPh | difenylodiantymonyl |
| 7. | $GeCl_2Me_2$ | dichlorodimetylogermanan |
| 8. | $GeMe(SMe)_3$ | metylotris(metylotio)germanan |
| 9. | $BiI_2Ph$ | dijodofenylobizmutan |
| 10. | $Et_3PbPbEt_3$ | heksaetylodiplumban |
| 11. | $SnMe_2$ | dimetylo-$\lambda^2$-stannan |
| 12. | $BrSnH_2SnCl_2SnH_2(CH_2CH_2CH_3)$ | 1-bromo-2,2-dichloro-3-propylotristannan |
| 13. | $Me_3SnCH_2CH_2C{\equiv}CSnMe_3$ | butan-1-yn-1,4-diylbis(trimetylostannan) |

W przypadku obecności jednej lub więcej grup charakterystycznych stosuje się odpowiednie przyrostki przed nazwą wyjściowego wodorku (-$NH_2$, -OH, -COOH itp.) zgodnie z kolejnością ustaloną przez zastosowane przyrostki; pozostałe podstawniki określają odpowiednie przedrostki zgodnie z regułami podanymi w rozdziale IR-6.3.1. W przypadku gdy związki metali grup 13-16 występują jako podstawniki nazwy odpowiednich wyjściowych wodorków modyfikuje się przez dodanie końcówek „an", „anyl" („yl" dla pierwiastków grupy 14), „andiyl" itp.

Przykłady:

14. $(EtO)_3GeCH_2CH_2COOMe$
3-(trietoksygermanyl)propionian metylu

15. $H_2As(CH_2)_4SO_2Cl$
chlorek 4-arsanylobutan-1-sulfonylu

16 $OCHCH_2CH_2GeMe_2GeGeMe_2CH_2CH_2CHO$
3,3`-(1,1,2,2-tetrametylodigermanan-1,2-diyl)dipropanal

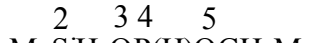
17. $SiMe_3NH_2$
trimetylosilanamina

W pewnych przypadkach koniecznym, czy też wygodniejszym jest rozpatrzenie związku metaloorganicznego jako węglowodoru, w którym niektóre z atomów węgla (cztery lub więcej) zostały zastąpione pierwiastkami grup głównych. W tej metodzie wykorzystuje się zasady nomenklatury zamiennej „a" (Tabela X). Kolejność heteroatomów określa Tabela VI, a w nazwie poprzedzają je odpowiednie lokanty. Zasada numeracji łańcucha jest podana w paragrafie IR-6.2.4.1, a opis nomenklatury znajduje się w *Nomenclature of Organic Chemistry, IUPAC Recommendations*.[3]

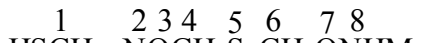
Przykłady:

18. $\overset{2}{Me}\overset{3}{SiH_2}\overset{4}{CH_2}\overset{5}{CH_2}\overset{6}{SiH_2}\overset{7}{CH_2}\overset{8}{CH_2}\overset{9}{SiH_2}\overset{10}{CH_2}\overset{11}{CH_2}SiH_2Me$

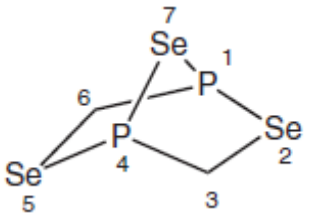
2,5,8,11-tetrasiladodekan

19. 

3,5,-dioksa-4-fosfa-2-silaheptan

20. 

3,7-dioksa-5-selena-2,8-diazanon-1-en-1-tiol

21. 


2,5,7-triselena-1,4-difosfabicyklo[2.2.1]heptan

W przypadku pierwiastków grup 13-16 występujących w związkach jednopierścieniowych nomenklatura może zostać oparta na procedurach Hantzscha-Widmana podanych w *Nomenclature of Organic Chemistry, IUPAC Recommendations*.[3]

## IR-10.4 Kolejność atomów centralnych w wielordzeniowych związkach metaloorganicznych

W przypadku związków metaloorganicznych zawierających dwa lub więcej różnych atomów metali należy wybrać odpowiedni porządek wymieniania pierwiastków w nazwie związku. Najwygodniej jest rozpocząć od zaklasyfikowania metali do odpowiedniej klasy: (i) należących do grup głównych (1-12) układu okresowego, których nazwy tworzy się zgodnie z regułą addytywną lub (ii) pierwiastków grup 13-16, których nazwy tworzy się zgodnie z regułami systemu podstawnikowego.

### IR-10.4.1 Atomy centralne należące do grup 1-12

Jeżeli obydwa atomy centralne należą do klasy (i) ich nazewnictwo tworzy się zgodnie z zasadami nomenklatury addytywnej opisanymi w rozdziale IR-9.2.5 łącznie z opisanym tam porządkiem wymieniania nazw atomów centralnych. I tak nazwa systematyczna ferrocenylolitu zgodnie z tymi zasadami to:

$(2\eta^5$-cyklopentadienyl)$(2\eta^5$-cyklopentan-2,4-dien-1-yl-1$\kappa C^1$)litżelazo

Jak widać zostały tu zastosowane obydwie konwencję κ i η.

Inne przykłady związków, w których obydwa atomy centralne należą do klasy (i) są podane w rozdziałach IR-10.2.3.4, IR-10.2.3.5 i IR-10.2.5.1.

### IR-10.4.2 Atomy centralne należące do grup 1-12 oraz 13-16 występujące w jednej cząsteczce związku

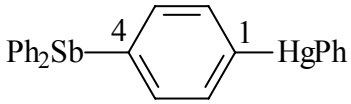
Jeżeli przynajmniej jeden atom należy do klasy (i) i jednocześnie jeden lub więcej zaliczamy do klasy (ii) stosuje się nomenklaturę addytywną przyjmując atom(y) należące do klasy (i) jako centralny(e). Pozostałe atomy związku metaloorganicznego traktowane są jako ligandy i nazywane zgodnie z przedstawionymi wcześniej zasadami (IR-9.1, IR-9.2 i IR-10.2.1 do IR-10.2.5).

Przykłady:

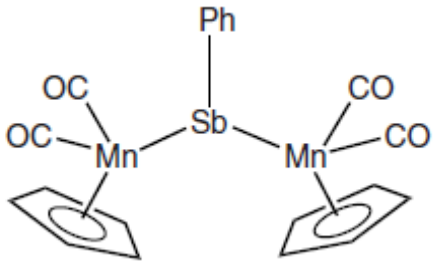
1. $[Li(GePh)_3]$
   trifenylogermanyl litu

2. $(Me_3Si)_3CMgC(SiMe_3)_3$
   bis(tris(trimetylosilyl)metyl]magnez

3. $[Mo(CO)_5(=Sn\{CH(SiMe_3)_2\}_2]$
   {bis[bis(trimetylosilyl)metylo]-$\lambda^2$-stannyliden}pentakarbonylmolibden

4. 

   [4-(difenylostibanyl)fenyl](fenylo)rtęć

5. 

   (fenylostibandiyl)bis[dikarbonyl($\eta^5$-cyklopentadienyl)mangan]

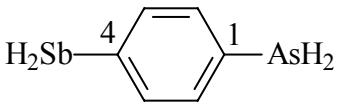
**IR-10.4.3 Pierwiastki grup 13-16 jako atomy centralne**

Jeżeli atomy centralne w związku metaloorganicznym zaliczają się do klasy (ii) obowiązuje nomenklatura podstawnikowa (IR-10.3.3 i IR-6.3). Wyboru macierzystego wodorku dokonuje się zgodnie z następującym uszeregowaniem pierwiastków:
N > P > As > Sb > Bi > Si > Ge > Sn > Pb > B > Al > Ga > In > Tl > S > Se > Te > C
gdzie symbol > oznacza pierwszeństwo wyboru.

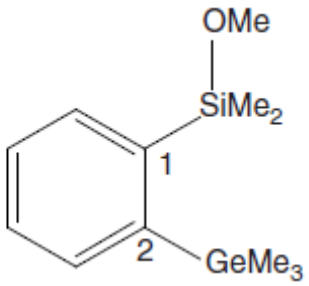
W związku z tym jeżeli w związku występują jednocześnie arsen i ołów to jego nazwa powinna być oparta o $AsH_3$ a nie $PbH_4$; atom ołowiu pojawia się w nazwie jako podstawnik.

Przykłady:

1. $As(PbEt_3)_3$
   tris(trietyloplumbyl)arsan

2. 

   (4-stibanyl)fenylarsan

3. 


metoksydimetylo[2-(trimetylogermanylo)fenyl]silan

4. $Et_3PbCH_2CH_2CH_2BiPh_2$
difenylo[3-(trietyloplumbanyl)propyl]bizmutan

5. $SiClH_2Sn(Me)=Sn(Me)SiClH_2$
*Si,Si`*-(1,2-dimetylodistannan)-1,2-diyl)bis(chlorosilan)

IR-10.5 BIBLIOGRAFIA

1. *Nomenclature of Inorganic Chemistry, IUPAC Recommendations* 1990, ed. G.J. Leigh, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1990.
2. *Nomenclature of Organometallic Compounds of the Transition Elements*, A. Salzer, *Pure Appl. Chem*., **71**, 1557–1585 (1999).
3. *Nomenclature of Organic Chemistry, IUPAC Recommendations*, eds. W.H. Powell and H. Favre, Royal Society of Chemistry, in preparation.
4. F.A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc*., **90**, 6230–6232 (1968).
5. D.J. Heinekey and W.J. Oldham, Jr., *Chem. Rev*., **93**, 913–926 (1993).
6. M. Brookhart, M.L.H. Green and L.-L. Wong, *Prog. Inorg. Chem*., **36**, 1–124 (1988).

# IR-11 Ciało stałe

**Spis treści**

**IR-11.1 Wstęp**
**IR-11.1.1 Zasady ogólne**
**IR-11.1.2 Fazy stechiometryczne i niestechiometryczne**
**IR-11.2 Nazwy faz stałych**
**IR-11.2.1 Uwagi ogólne**
**IR-11.2.2 Nazwy minerałów**
**IR-11.3 Skład chemiczny**
**IR-11.3.1 Wzory przybliżone**
**IR-11.3.2 Fazy o zmiennym składzie**
**IR-11.4 Defekty punktowe. notacja Krögera-Vinka**
**IR-11.4.1 Uwagi ogólne**
**IR-11.4.2 Oznaczanie obsadzonej pozycji węzłowej**
**IR-11.4.3 Oznaczanie pozycji w sieci krystalicznej**
**IR-11.4.4 Sposób oznaczania ładunku**
**IR-11.4.5 Klastery (klastry?) defektów oraz stosowanie równań quasi-chemicznych**
**IR-11.5 Nomenklatura faz**
**IR-11.5.1 Wprowadzenie**
**IR-11.5.2 Zalecane oznaczenia**
**IR-11.6 Fazy niestechiometryczne**
**IR-11.6.1 Wprowadzenie**
**IR-11.6.2 Struktury modulowane**
**IR-11.6.3 Krystalograficzne struktury ścinania**
**IR-11.6.4 Zbliźniaczenie komórki elementarnej lub zbliźniaczenie chemiczne**
**IR-11.6.5 Struktury dostosowywalne do składu chemicznego**
**IR-11.6.6 Interkalaty**
**IR-11.7 Polimorfizm**
**IR-11.7.1 Wprowadzenie**
**IR-7.1.2 Zastosowanie oznaczeń układów krystalograficznych**
**IR-11.8 Uwagi końcowe**
**IR-10.5 Odnośniki literaturowe**

## IR-11.1 Wstęp
### IR-11.1.1 Zasady ogólne

W tym rozdziale omówione są ogólne aspekty terminologii, nomenklatury i nazewnictwa dotyczące ciał stałych. Należy mieć na uwadze, że skonstruowanie nazwy systematycznej oddającej kompleksowo skład stechiometryczny jest trudne. Próby konstrukcji odpowiedniego nazewnictwa są podane w odnośniku 1.

### IR-11.1.2 Fazy stechiometryczne i niestechiometryczne

W binarnych i złożonych związkach chemicznych występujących jako ciała stałe można wyróżnić, stabilne lub metastabilne, pośrednie fazy krystaliczne, zróżnicowane pod względem termodynamicznym. W niektórych przypadkach, jak na przykład chlorek sodu, skład poszczególnych faz różni się w niewielkim stopniu i uznaje się takie związki za stechiometryczne. Natomiast w innych przypadkach zróżnicowanie składu fazy charakteryzuje się dużą zmiennością. Przykładem jest wustyt, który nominalnie jest tlenkiem żelaza (FeO). W takich przypadkach mówimy o związkach niestechiometrycznych. Na ogół można określić idealny skład stechiometryczny danego związku poprzez uwzględnienie wzajemnego stosunku atomów danego typu wynikający z obsadzenia węzłów w sieci krystalicznej idealnego kryształu. Pojęcie niestechiometryczności jest stosowane również wtedy gdy w obrębie jednej homogenicznej fazy nie da się jednoznacznie określić składu stechiometrycznego substancji. Należy pamiętać, że nie oznacza to występowania niejednorodnych faz o złożonym składzie chemicznym, a dotyczy zmienności składu danej substancji. Zgodnie z tym raczej należałoby traktować tę substancję jako *mieszaninę występującą w fazie stałej*. Określenie *roztwór stały* jest używane w następującym sensie.[2-4] Pojęcie *mieszanina* określa fazę stałą zawierającą więcej niż jedną substancję przy czym wszystkie składniki są traktowane w taki sam sposób. *Roztwór* opisuje substancję ciekłą lub stałą zawierającą jedną lub więcej substancji przy czym jedna lub więcej z tych substancji nosi nazwę *rozpuszczalnika*, i jest traktowana w odrębny sposób od pozostałych określonych jako *substancje rozpuszczone*. W przypadku substancji niestechiometrycznych każdy atom lub grupa atomów mających swój udział w tworzeniu niestechiometryczności są traktowane jednakowo i zgodnie z tym określenie *mieszanina* w stosunku do takich układów jest uzasadnione.

## IR-11.2 Nazwy faz stałych
### IR-11.2.1 Uwagi ogólne

Nazwy stechiometrycznych substancji stałych są standardowe i oparte na zasadach określonych w części IR-5; wzory chemiczne podaje się zgodnie z zasadami przedstawionymi w części IR-4. Pomimo tego, że NaCl jako ciało stałe tworzy nieskończoną sieć złożoną z jednostek $(NaCl)_\infty$ związek nosi nazwę chlorku sodu i jest symbolizowany za pomocą typowego wzoru chemicznego NaCl.

Dla faz niestechiometrycznych i roztworów stałych stosuje się raczej wzory niż nazwy, gdyż te drugie są nieprecyzyjne. Nazwy powinny być stosowane tylko w przypadku gdy są konieczne (np. skorowidze) i powinny być tworzone w sposób analogiczny do podanych poniżej przykładów.

Przykłady:

1. siarczek żelaza(II) (z niedomiarem żelaza)

2. diwęglik molibdenu (z nadmiarem węgla)

### IR-11.2.2 Nazwy minerałów

Nazw mineralogicznych używa się jedynie w wypadku określania konkretnego minerału; nie używa się ich przy definiowaniu składu chemicznego. W związku z tym nazwa kalcyt określa konkretny minerał (w odróżnieniu od innych o zbliżonym składzie) i nie jest określeniem związku chemicznego, którego skład poprawnie określa nazwa węglan wapnia.

Nazwa minerału może w pewnych przypadkach służyć do określenia typu struktury. W przypadkach gdzie jest to możliwe nazwy bardziej ogólne powinny zastępować nazwy szczegółowe. Przykładowo duża grupa minerałów nosi nazwę spineli pomimo znacznych różnic składu atomowego. W tym przypadku zalecana jest nazwa rodzajowa „spinel" zamiast bardziej szczegółowych jak chromit, magnetyt itp. Nazwy ogólne pisane kursywą powinny uzupełniać reprezentatywny wzór chemiczny. Jest to szczególnie ważne w przypadku zeolitów.[5]

Przykłady:

1. $FeCr_2O_4$ (typ *spinelu*)
2. $BaTiO_3$ (typ *perowskitu*)

## IR-11.3 Skład chemiczny

### IR-11.3.1 Wzory przybliżone

W każdym przypadku wzór chemiczny uzależniony jest od ilości informacji, którą ma zawierać. Ogólna notacja, stosowana nawet wtedy gdy nie jest znany dokładny mechanizm zmiany składu polega na umieszczeniu przed wzorem znaku tyldy (~) czytanej jako „około; w przybliżeniu".

Przykłady:

1. ~FeS
2. ~CuZn

W przypadkach gdy wymagana jest dokładniejsza informacja stosuje się jedną z zasad podanych poniżej.

### IR-11.3.2 Fazy o zmiennym składzie

W przypadku faz, w których zmiana składu jest wynikiem częściowego lub całkowitego zastępowania jednych atomów przez drugie, symbole wzajemnie się zastępujących pierwiastków lub grup atomów umieszcza się w nawiasie okrągłym rozdzielone przecinkiem. Tam gdzie jest to możliwe należy podać we wzorze zakres jednorodności fazy.

Przykłady:

1. (Cu,Ni) oznacza całkowity zakres składów od czystego Cu do czystego Ni
2. K(Br,Cl) oznacza składy od czystego KBr do czystego KCl

W ten sam sposób oznacza się fazy, w których podstawienie prowadzi do powstania wakancji.

Przykłady:

3. $(Li_2,Mg)Cl_2$ oznacza roztwór stały o składzie pomiędzy LiCl a $MgCl_2$
4. $(Al_2,Mg_3)Al_6O_{12}$ oznacza roztwór stały o składzie pośrednim pomiędzy $MgAl_2O_4$ (=$Mg_3Al_6O_{12}$) a $Al_2O_4$ (typ *spinelu*) (=$Al_2Al_6O_{12}$)

W ogólności, dla bardziej złożonych układów konieczne jest stosowanie zmiennych określających skład z podaniem zakresów tych zmiennych. Tak więc dla fazy, w której atom A jest zastępowany atomem B zapisuje się $A_{m+x}B_{n-x}C_p$ ($0 \le x \le n$). W takim zapisie przecinki i nawiasy nie są potrzebne.

Przykłady:

5. $Cu_xNi_{1-x}$ ($0 \le x \le 1$) odpowiada (Cu,Ni)
6. $KBr_xCl_{1-x}$ ($0 \le x \le 1$) odpowiada K(Br,Cl)
7. $Li_{2-2x}Mg_xCl_2$ ($0 \le x \le 1$) odpowiada $(Li_2,Mg)Cl_2$ ale pokazuje jednoznacznie, że przy zastąpieniu $2Li^+$ przez $Mg^{2+}$ powstaje jedna wakancja kationowa
8. $Co_{1-x}O$ wskazuje wakancje kationowe; dla $x=0$ wzór odpowiada stechiometrycznemu składowi CoO
9. $Ca_xZr_{1-x}O_{2-x}$ wskazuje, że Zr jest zastępowany Ca i w rezultacie powstaje wakancja anionowa; dla $x=0$ wzór odpowiada stechiometrycznemu $ZrO_2$

Jeżeli zakres zmiennej $x$ jest ograniczony, to można użyć symboli $\delta$ lub $\varepsilon$ zamiast $x$; konkretny skład zaznacza się przez podanie wartości danej zmiennej ($x$, $\delta$ lub $\varepsilon$) umieszczonej w nawiasach zaraz po wzorze ogólnym. Można również podać odpowiednie wartości bezpośrednio we wzorze związku. Notacja ta może być stosowana zarówno do substytucyjnych jak i międzywęzłowych roztworów stałych.[6]

Przykłady:

10. $Fe_{3x}Li_{4-x}Ti_{2(1-x)}O_6$ (x=0.35) lub $Fe_{1.05}Li_{3.65}Ti_{1.30}O_6$
11. $LaNi_5H_x$ ($0 \le x \le 6.7$)
12. $Al_4Th_8H_{15.4}$
13. $Ni_{1-\delta}O$

## IR-11.4 Defekty punktowe. Nnotacja Krögera-Vinka

### IR-11.4.1 Uwagi ogólne

Wzór, poza składem chemicznym, może zawierać informacje o defektach punktowych, symetrii i obsadzeniu danej pozycji w sieci krystalicznej. Ponadto dodatkowe symbole zawarte we wzorze związku mogą odnosić się do równowag na granicach defektów punktowych.[6]

### IR-11.4.2 Oznaczanie obsadzonej pozycji węzłowej

We wzorze związku element (najczęściej pierwiastek) zajmujący w sieci określoną pozycję jest podawany za pomocą dużych liter. Wakancje oznacza się pisaną kursywą literą *V* (zastosowanie kursywy jest celowe ze względu na symbol wanadu; do oznaczania pozycji nie zajętych stosuje się również symbol  jednak nie jest on zalecany).

Pozycje i obsadzenia w idealnej sieci krystalicznej określają dolne indeksy po prawej stronie symbolu pierwiastka we wzorze. Pierwszy element indeksu oznacza rodzaj miejsca, drugi oddzielony przecinkiem podaje ilość atomów w danej pozycji. W ten sposób atom A zajmujący pozycję A w idealnej sieci krystalicznej jest oznaczany jako $A_A$; jeżeli atom A zajmuje pozycję normalnie obsadzoną przez B zapisuje się to jako $A_B$; $M_{M,1-x}N_{M,x}M_{N,x}N_{N,1-x}$ oznacza nieuporządkowany stop, o składzie idealnym $M_MN_N$, w którym atomy M zajmują jeden rodzaj miejsc w strukturze krystalicznej, a N zajmują drugi rodzaj pozycji. Alternatywny sposób zapisu nieuporządkowania przedstawia wzór: $(M_{1-x}N_x)_M(M_xN_{1-x})_N$. Zajęte pozycje międzywęzłowe oznacza się dolnym indeksem „i”.

Przykłady:

1. $Mg_{Mg,2-x}Sn_{Mg,x}Mg_{Sn,x}Sn_{Sn,1-x}$ oznacza nieuporządkowanie w $Mg_2Sn$ gdzie część atomów Mg zajmuje pozycje cyny, a część atomów Sn zajmuje pozycje magnezu

2. $(Bi_{2-x}Te_x)_{Bi}(Bi_xTe_{3-x})_{Te}$ wskazuje na $Bi_2Te_3$, w którym niektóre atomy Bi zajmują pozycje Te i odwrotnie

3. $Na_{Na,1-x}V_{Na,x}Cl_{Cl,1-x}V_{Cl,x}$ określa układ, w którym *x* pozycji Na i *x* pozycji Cl w NaCl jest nieobsadzonych tworząc defekty Schottky`ego

4. $Ca_{Ca,1}F_{F,2-x}V_{F,x}F_{i,x}$ oznacza, że w strukturze $CaF_2$ *x* miejsc fluoru jest nieobsadzonych, a *x* atomów fluoru zajmuje pozycje międzywęzłowe tworząc defekty Frenkla

5. $(Ca_{0,15}Zr_{0,85})_{Zr}(O_{1,85}V_{0,15})_O$ lub $Ca_{Zr,0,15}Zr_{Zr,0,85}O_{O,1,85}V_{O,0,15}$ oznacza tlenek wapnia CaO stabilizowany $ZrO_2$, w którym 0,85 miejsc cyrkonu obsadzają atomy Zr, 0.15 obsadza wapń i że z dwóch miejsc tlenu 1,85 jest obsadzonych atomami tlenu, a 0,15 pozostaje pustych

6. $V_{V,1}C_{C,0,8}V_{C,0,2}$ oznacza, że 0,2 miejsc węgla w węgliku wanadu jest nieobsadzone.

Symbole defektów mogą być stosowane przy zapisywaniu równań reakcji quasi-chemicznych.

Przykłady:

7. $Na_{Na} \rightarrow V_{Na} + Na(g)$ oznacza przejście atomu sodu do fazy gazowej z pozostawieniem wakancji w sieci krystalicznej

8. $0{,}5Cl_2(g) + V_{Cl} \rightarrow Cl_{Cl}$ określa wbudowanie atomu chloru do wakancji chloru w sieci

### IR-11.4.3 Oznaczanie pozycji w sieci krystalicznej

Pozycje krystalograficzne oznacza się poprzez dolne indeksy, przy czym skróty tet, okt i dod oznaczają odpowiednio koordynację tetraedryczną, oktaedryczną i dodekaedryczną. Stosowanie indeksów a, b, … itp. nie zawierających konkretnego odniesienia nie jest zalecane. W przypadku tlenków czy siarczków ilość indeksów może zostać zredukowana przez zastosowanie odpowiednich symboli na oznaczenie symetrii. I tak dla miejsc tetraedrycznych stosuje się nawiasy okrągłe (), dla oktaedrycznyh nawiasy kwadratowe [], a dla lokalizacji dodekaedrycznej {}. Oczywistym jest, że symboli tych nie można stosować gdy we wzorze występuje konieczność oznaczenia wielokrotności wyszczególnionych fragmentów za pomocą nawiasów. Znaczenie symboli musi zostać jasno określone w tekście towarzyszącym wzorom.

Przykłady:

1. $Mg_{tet}Al_{oct,2}O_4$ lub $(Mg)[Al_2]O_4$ oznacza spinel normalny
2. $Fe_{tet}Fe_{oct}Ni_{oct}O_4$ lub $(Fe)[FeNi]O_4$ oznacza $NiFe_2O_4$ (typ *spinelu odwrotnego*)

### IR-11.4.4 Sposób oznaczania ładunku

Ładunki oznacza się za pomocą górnego indeksu po prawej stronie wzoru. Ładunek formalny oznacza się według normalnej konwencji: jednostka ładunku dodatniego oznaczana jest za pomocą znaku +; *n* jednostek ładunku dodatniego oznacza się jako *n*+; jednostkę ładunku ujemnego oznacza indeks -; *n* jednostek ładunku ujemnego oznacza się za pomocą indeksu *n*-. W związku z tym symbol $A^{n+}$ oznacza *n* jednostek formalnie dodatniego ładunku zlokalizowanych na atomie A. W chemii defektów zazwyczaj podaje się ładunki w odniesieniu do idealnego, niezaburzonego kryształu. W takich przypadkach noszą one nazwę *ładunków efektywnych*. Jednostka dodatniego ładunku efektywnego oznaczana jest kropką podaną w górnym indeksie, $^{\bullet}$, której nie należy mylić z oznaczeniem rodnika (Rozdział IR-4.6.2). Jednostkę efektywnego ładunku ujemnego oznacza się znakiem prim `; *n* jednostek oznacza się odpowiednio jako $^{n\bullet}$ lub $^{n`}$. Dopuszczalne jest użycie podwójnej kropki $^{\bullet\bullet}$ lub podwójnego znaku prim `` na oznaczenie dwóch ładunków efektywnych. I tak $A^{2\bullet}$ lub $A^{\bullet\bullet}$ oznacza atom o symbolu A posiadający dwa dodatnie ładunki efektywne. Lokalizacje, które nie mają ładunków efektywnych w stosunku do niezaburzonego kryształu mogą być oznaczone przez znak x w górnym indeksie, czyli $^{x}$.

Przykłady:

1. $Li_{Li,1-2x}Mg^{\bullet}_{Li,x}V^{`}_{Li,x}Cl_{Cl}$ i $Li^{x}_{Li,1-2x}Mg^{\bullet}_{Li,x}V^{`}_{Li,x}Cl^{x}_{Cl}$ oznaczają ten sam substytucyjny roztwór stały $MgCl_2$ w LiCl

2. $Y_{Y,1-2x}Zr^{\bullet}_{Y,2x}O^{``}_{i,x}O_3$ i $Y^{x}_{Y,1-2x}Zr^{\bullet}_{Y,2x}O^{``}_{i,x}O^{x}_{3}$ są równoważnymi wzorami międzywęzłowego roztworu stałego $ZrO_2$ w $Y_2O_3$

3. $Ag_{Ag,1-x}V^{`}_{Ag,x}Ag^{\bullet}_{i,x}Cl_{Cl}$ oznacza, że *x* jonów $Ag^{+}$ zostało przeniesionych do pozycji międzywęzłowych pozostawiając *x* wakancji

Podawanie ładunków formalnych preferuje się w przypadkach gdy w krysztale niezaburzonym występuje pierwiastek na więcej niż jednym stopniu utlenienia.

Przykłady:

4. $La^{2+}_{La,1-3x}La^{3+}_{La,2+2x}V_{La,x}(S^{2-})_4$ $(0<x<1/3)$

5. $Cu^{+}_{Cu,2-x}Fe^{3+}_{Cu,x}Tl^{+}_{Tl}Se^{2-}_{Se,,1+2x}Se^{-}_{Se,1-2x}$ $(0<x<1/2)$ wskazuje, że $Fe^{3+}$ częściowo zastępuje jon $Cu^{+}$ w $Cu^{+}{}_2Tl^{+}Se^{2-}Se^{-}$

Wolne elektrony oznaczane są jako $e^{`}$ a wolne dziury symbolem $h^{\bullet}$. Ponieważ makroskopowy kryształ jest elektrycznie obojętny to suma ładunków formalnych jak i efektywnych musi wynosić zero.

**Tabela IR-11.1** *Przykłady[a] oznaczeń defektów w $M^{2+}(X)_2$ zawierającym obcy jon Q*

| | | | |
|---|---|---|---|
| jon międzywęzłowy $M^{2+}$ | $M_i^{\bullet\bullet}$ | wakancja atomu M | $V_M^x$ |
| jon międzywęzłowy $X^-$ | $X_i^{`}$ | wakancja atomu X | $V_X^x$ |
| wakancja jonu $M^{2+}$ | $V_M^{``}$ | jon $M^{2+}$ w pozycji normalnej | $M_M^x$ |
| wakancja jonu $X^-$ | $V_M^{\bullet}$ | jon $X^-$ w pozycji normalnej | $M_X^x$ |
| międzywęzłowy atom M | $M_i^x$ | jon $Q^{3+}$ w miejscu jonu $M^{2+}$ | $Q_M^{\bullet}$ |
| międzywęzłowy atom X | $X_i^x$ | jon $Q^{2+}$ w miejscu jonu $M^{2+}$ | $Q_M^x$ |
| międzywęzłowy jon $M^+$ | $M_i^{\bullet}$ | jon $Q^+$ w miejscu jonu $M^{2+}$ | $Q_M^{`}$ |
| wakancja jonu $M^+$ | $V_M^{`}$ | swobodny elektron | $e^{`}$ |
| | | swobodna dziura | $h^{\bullet}$ |

[a] Rozważmy przykład związku jonowego $M^{2+}(X^-)_2$. M ma formalny ładunek 2+. a X formalny ładunek -. Jeżeli usunie się atom X, jednostkowy ładunek ujemny pozostaje na wakancji po atomie X. Wakancja jest obojętna w stosunku do idealnej sieci $MX_2$ i dlatego jest oznaczana $Vx$ lub $V_X^x$. Jeżeli usunie się również elektron z tego miejsca w sieci, wakancja przyjmuje efektywny ładunek dodatni względem sieci, tj. $V_X^{\bullet}$. Podobnie, usunięcie atomu M pozostawia $V_M$, usunięcie jonu $M^+$ pozostawia $V_M^{`}$, a usunięcie jonu $M^{2+}$ pozostawia $V_M^{``}$. Jeżeli domieszka z formalnym ładunkiem równym trzem dodatnim jednostkom $Q^{3+}$ podstawia jon $M^{2+}$, jej efektywny ładunek jest równy jednej jednostce ładunku dodatniego. Stąd defekt ten jest oznaczany $Q_M^{\bullet}$.

### IR-11.4.5 Klastery (klastry?) defektów oraz stosowanie równań quasi-chemicznych

W ciele stałym mogą występować pary lub większe ugrupowania (klastry) defektów. Symbole takich defektów oznacza się umieszczając je w nawiasach, a ładunek efektywny podaje w postaci górnego indeksu z prawej strony nawiasu zamykającego.

Przykłady:

1. $\left(Ca_K^{\bullet}V_K^{`}\right)^x$ oznacza obojętną parę defektów w roztworze stałym $CaCl_2$ i KCl

2. $\left(V_{Pb}^{``}V_{Cl}^{\bullet}\right)^{`}$ lub $\left(V_{Pb}V_{Cl}\right)^{`}$ oznacza parę wakancji w $PbCl_2$ o ładunku ujemnym

Reakcje quasi-chemiczne tworzenia klasterów defektów można zapisać stosując powyższą notację.

Przykłady:

3. $Cr_{Mg}^{\bullet} + V_{Mg}^{``} \rightarrow \left(Cr_{Mg} V_{Mg}\right)^{`}$ opisuje reakcję asocjacji domieszkowego jonu $Cr^{3+}$ z wakancją magnezową w MgO

4. $Cr_{Mg}^{\bullet} + V_{Mg}^{``} \rightarrow \left(Cr_{Mg} V_{Mg} Cr_{Mg}\right)^{x}$ przedstawia inną reakcję asocjacji jaka może zachodzić w przykładzie 3

5. $Gd_{Ca}^{\bullet} + F_i^{`} \rightarrow \left(Gd_{Ca} F_i\right)^{x}$ opisuje tworzenie dipola z domieszki $Gd^{3+}$ i międzywęzłowego jonu fluorkowego w $CaF_2$

## IR-11.5 Nomenklatura faz

### IR-11.5.1 Wprowadzenie

Stosowanie notacji Pearsona (zob. także IR-3.4.4) jest zalecane do określenia struktury metali i roztworów stałych w dwuskładnikowych i bardziej złożonych układach. Nie zaleca się stosowania liter greckich ani innych oznaczeń nie zawierających konkretnej informacji.

### IR-11.5.2 Zalecane oznaczenia

Symbol Pearsona składa się z trzech części: pierwsza to mała litera pisana kursywą (*a, m, o, t, h, c*) oznaczająca układ krystalograficzny; druga to duża litera pisana kursywą (*P, S, F, I, R*) oznacza typ sieci i trzecia część w postaci liczby określającej ilość atomów w komórce elementarnej. Podsumowanie tego systemu znajduje się w Tabeli IR-3.1.

Przykłady:

1. Cu, symbol (*cF*4) oznacza miedź o symetrii regularnej w sieci ściennie (płasko) centrowanej zawierającej 4 atomy miedzi w komórce elementarne

2. NaCl, symbol (*cF*8) oznacza sieć regularną ściennie (płasko) centrowaną z 8 atomami w komórce elementarnej

3. CuS(*hP*12) oznacza prymitywną sieć heksagonalną z 12 atomami w komórce elementarnej.

Jeżeli występuje taka konieczność można po symbolu Pearsona podać grupę przestrzenną oraz typ sieci.

Przykład:

4. $CaMg_{0,5}Ag_{1,5}$(*hP*12), $P6_3/mmc$) (typu $MgZn_2$)

## IR-11.6 Fazy niestechiometryczne

### IR-11.6.1 Wprowadzenie

Wiele problemów nomenklaturowych powstało wraz z rozwojem precyzji badań strukturalnych. W wielu pracach znajduje się odniesienia do szeregów homologicznych, struktur niewspółmiernych oraz częściowo niewspółmiernych, struktur Verniera, krystalograficznych struktur ścinania, defektów Wadsleya, faz chemicznie zbliźniaczonych, ciągłych fazach adaptacyjnych i fazach modulowanych. Dla wielu tego rodzaju faz nie daje się określić zakresu zmian składu chociaż ich struktury i skład są złożone; przykładowo $Mo_{17}O_{47}$. Fazy te, pomimo skomplikowanych wzorów chemicznych, są układami stechiometrycznymi, a złożony wzór chemiczny nie jest elementem dowodzącym ich niestechiometrii (zobacz IR-11.1.2).

### IR-11.6.2 Struktury modulowane

Struktury modulowane wykazują dwa lub więcej elementów powtarzających się periodycznie w określonym kierunku w przestrzeni. Jeżeli stosunek periodów jest liczbą wymierną fazy te nazywamy *współmiernymi*; w przypadku niewymiernego stosunku periodów fazy noszą nazwę *niewspółmiernych*. Współmiernie modulowane struktury występują w wielu stechiometrycznych i niestechiometrycznych związkach; można je traktować jako nadstruktury i rozpatrywać w oparciu o zwykłe reguły. Niewspółmierne struktury modulowane występują w niektórych związkach stechiometrycznych (i pierwiastkach), zazwyczaj w ograniczonym zakresie temperatur, przykładowo: U, $SiO_2$, $TaS_2$, $NbSe_3$, $NaNO_2$, $Na_2CO_3$ i $Rb_2ZnBr_4$.

Wiele struktur modulowanych może być rozpatrywanych jako złożone z dwóch lub więcej podstruktur. Podstruktura o najkrótszym periodzie zazwyczaj jest prostą *strukturą podstawową* a inne powtórzenia powodują jej modyfikację. Struktura podstawowa często pozostaje niezmienna w pewnym zakresie składu podczas gdy inne podstruktury ulegają zmianie wraz ze zmianą stechiometrii. Jeżeli zmiana taka zachodzi w sposób ciągły powstaje faza niestechiometryczna z niewspółmierną strukturą. Jeżeli zmiany zachodzą w sposób nieciągły może tworzyć się szereg (zasadniczo stechiometrycznych) *związków homologicznych*, ze strukturami współmiernymi (nadstruktury struktury podstawowej) lub w fazach pośrednich szereg związków o strukturze *częściowo współmiernej* lub strukturze *Verniera*.

Przykłady:

1. $Mn_nSi_{2n-m}$ - związek o strukturze typu $TiSi_2$ charakteryzującej się obecnością dwóch podstruktur atomowych. Atomy Mn obsadzają te same pozycje co Ti w $TiSi_2$; $Si_2$ zajmują te same pozycje co w $TiSi_2$. Usunięcie atomu krzemu prowadzi do $Mn_nSi_{2n-m}$, w którym atomy Mn pozostają nie zmienione. Atomy krzemu są ułożone w szeregi i gdy ilość Si spada ulegają one rozsunięciu wzdłuż szeregu. W takim przypadku występuje zależność Verniera pomiędzy szeregami atomów krzemu i nie zmienionymi pozycjami Mn. Jednak pod wpływem zmian składu zmieniają się pozycje manganu co prowadzi do powstania struktur niewspółmiernych.

2. $YF_{2+x}O$ – struktura typu *fluorytu* z dodatkowymi warstwami atomów pomiędzy wyjściową strukturą $YX_2$. W przypadku uporządkowanych warstw powstaje seria homologicznych faz. Natomiast w przypadku nieuporządkowania pojawia się faza niestechiometryczna i niewspółmierna; częściowe uporządkowanie prowadzi do efektu Verniera lub częściowej współmierności. Inne struktury warstwowe można traktować w ten sam sposób.

*Struktury niedopasowywalne* można traktować jako składające się z dwóch lub więcej elementów często wzajemnie niewspółmiernych, związanych siłami elektrostatycznymi lub odziaływaniami innego rodzaju. W takich układach nie występuje struktura podstawowa. Skład związków ze strukturą niedopasowaną jest definiowany przez stosunek periodów jednostek strukturalnych oraz obojętność elektryczną.

Przykłady:

3. $Sr_{1-p}Cr_2S_{4-p}$ gdzie $p$=0,29 a łańcuchy o składach $Sr_3CrS_3$ oraz $Sr_{3-x}S$ leżą w kanałach sieci o składzie $Cr_{21}S_{36}$. Te trzy jednostki strukturalne są wzajemnie niewspółmierne.

4. $LaCrS_3$ zbudowane z niewspółmiernych warstw $(LaS)^+$ i $(CrS_2)^-$.

### IR-11.6.3 Krystalograficzne struktury ścinania

Krystalograficzne płaszczyzny ścinania (płaszczyzny *CS*) są płaskimi defektami sieciowymi oddzielającymi dwie części kryształu przemieszczone względem siebie. Wektor przemieszczenia nazywany jest krystalograficznym wektorem ścinania (wektor *CS*). Każda płaszczyzna ścinania powoduje niewielką zmianę składu kryształu, ponieważ sekwencja płaszczyzn krystalograficznych, tworzących matrycę kryształu ulega zmianie w tej płaszczyźnie. (Z tego wynika, że wektor ścinania musi być ustawiony pod kątem do płaszczyzny ścinania. Gdyby był on równoległy do tej płaszczyzny kolejność płaszczyzn krystalograficznych nie ulegałaby zmianie i nie mogłaby nastąpić zmiana składu. Płaska granica, w której wektor przesunięcia jest równoległy do płaszczyzny, jest nazywana *granicą antyfazową*.)

Ponieważ każda płaszczyzna *CS* w niewielkim stopniu zmienia skład kryształu, ostateczny skład kryształu zależy od liczby płaszczyzn *CS* oraz ich orientacji. Jeżeli płaszczyzny ścinania są nieuporządkowane kryształ będzie niestechiometryczny, a zmiany stechiometrii wynikają z defektów pochodzących od płaszczyzn ścinania. Jeżeli płaszczyzny *CS* są równolegle uporządkowane powstaje stechiometryczna faza o złożonym składzie. Zmiana odległości płaszczyzn w tym układzie powoduje powstanie nowej fazy o nowym składzie. Szereg faz powstających w wyniku zmiany odległości pomiędzy płaszczyznami *CS* prowadzi do utworzenia *szeregu homologicznego*. Ogólny wzór tego szeregu zależy od typu płaszczyzn *CS* i odległości pomiędzy nimi. Zmiana w płaszczyźnie *CS* może zmienić wzór szeregu homologicznego.

Przykłady:

1. $Ti_nO_{2n-1}$ struktura macierzysta $TiO_2$ (typ *rutylu*). Płaszczyzny ścinania są płaszczyznami (121). Może występować uporządkowanie płaszczyzn *CS* tworząc szereg homologiczny tlenków o wzorach: $Ti_4O_7$, $Ti_5O_9$, $Ti_6O_{11}$, $Ti_7O_{13}$, $Ti_8O_{15}$ i $Ti_9O_{17}$. Szereg ma wzór $Ti_nO_{2n-1}$ z $n$ zawartym pomiędzy 4 a 9.

2. $(Mo,W)_nO_{3n-1}$ struktura macierzysta $WO_3$; płaszczyzny *CS* są płaszczyznami (102); uporządkowanie płaszczyzn może prowadzić do szeregu tlenków $Mo_8O_{23}$, $Mo_9O_{26}$, $(Mo,W)_{10}O_{29}$, $(Mo,W)_{11}O_{32}$, $(Mo,W)_{12}O_{35}$, $(Mo,W)_{13}O_{38}$ i $(Mo,W)_{14}O_{41}$. Wzór szeregu: $(Mo,W)_nO_{3n-1}$ z $n$ zawartym pomiędzy 8 a 14.

3. $W_nO_{3n-2}$ struktura macierzysta $WO_3$; płaszczyzny *CS* są płaszczyznami (103); uporządkowanie płaszczyzn może prowadzić do szeregu tlenków o wzorze ogólnym $W_nO_{3n-2}$ z *n* pomiędzy 16 i 25.

### IR-11.6.4 Zbliźniaczenie komórki elementarnej lub zbliźniaczenie chemiczne

Zbliźniaczenie jest elementem strukturalnym, w którym dwie tworzące go części są odbiciem zwierciadlanym w stosunku do granicy faz. Płaszczyzna zbliźniaczenia zmienia skład chemiczny kryształy o określoną wartość (może ona wynosić zero). Uporządkowane, blisko siebie położone płaszczyzny zbliźniaczenia prowadzą do utworzenia homologicznych szeregów faz. Nieuporządkowane płaszczyzny zbliźniaczenia prowadzą do powstania faz niestechiometrycznych, w których płaszczyzny zbliźniaczenia są defektami. Istnieje bliska analogia pomiędzy zbliźniaczeniem chemicznym a krystalograficznym ścinaniem (patrz Rozdział IR-11.6.3).

Przykład:

1. $(Bi,Pb)_nS_{n-4}$ struktura macierzysta PbS o strukturze *cF*8 (typ *NaCl*). Płaszczyzny zbliźniaczenia (311) komórki macierzystej PbS. Znane są dwa człony szeregu homologicznego; $Bi_8Pb_{24}S_{36}$ i $Bi_8Pb_{12}S_{24}$ ale w czteroskładnikowym układzie Ag-Bi-Pb-S znaleziono inne człony tego szeregu. Różnica między związkami wynika z różnej odległości płaszczyzn zbliźniaczenia; każda struktura jest zbudowana z płytek PbS o różnej grubości, przy czym sąsiednie płytki są zbliźniaczone wzdłuż płaszczyzny (311) w stosunku do struktury macierzystej.

### IR-11.6.5 Struktury dostosowywalne do składu chemicznego

W niektórych układach występuje taka sytuacja, że dla każdego składu chemicznego daje się przyporządkować w pełni uporządkowaną strukturę krystaliczną trwałą w ramach określonego zakresu temperatur. Zmiana składa powoduje zmianę struktury dostosowaną do nowego składu chemicznego. Dla takich związków stosuje się termin *struktury dostosowywalne do składu chemicznego*.[8]

Przykłady:

1. Związki w układzie $Cr_2O_3$-$TiO_2$ w zakresie składów od $(Cr,Ti)O_{2,93}$ do $(Cr,Ti)O_{2,90}$.
2. Związki w układzie $Nb_2O_5$-$WO_3$ o strukturze blokowej w obrębie składu od $Nb_2O_5$ a $8WO_3{\cdot}9Nb_2O_5$ ($Nb_{18}W_8O_{69}$).

### IR-11.6.6 Interkalaty

Istnieje szereg materiałów, w których w matrycy macierzystej znajdują się inne związki na zasadzie „gościa”. Proces tworzenia takich substancji nosi nazwę interkalacji, a powstające produkty nazywane są *związkami interkalowymi*. (Określenie interkalat odnosi się zazwyczaj do nazwy gościa w matrycy.) Najczęstszymi przykładami materiałów interkalowanych są iły krzemianowe, warstwowe dichalkogenki, materiały elektrodowe używane w bateriach litowych; zagadnienia związane z interkalowanym grafitem zostały szeroko omówione w cytowanej literaturze.[9] Materiały interkalowane można określać przy użyciu standardowych wzorów, jak np. $Li_xTaS_2$ ($0<x<1$), lub stosując notację typu gospodarz-

gość, np. $TaS_2$:$Li_x$ ($0<x<1$). Jeżeli określona jest stechiometria stosuje się typowe wzory związku chemicznego jak np. $3TaS_2 \cdot 4N_2H_4$, $C_5H_5N \cdot 2TiSe_2$ i $KC_8$.

Wiele związków interkalowanych charakteryzuje się strukturą warstwową i w związku z tym sam proces interkalacji ma charakter procesu dwuwymiarowego. Natomiast w przypadkach gdy mamy do czynienia z procesem wbudowania atomu, jonu czy cząsteczki gościa do komórki elementarnej związku macierzystego (brązy wolframowe - $Na_xWO_3$, spinele – $Li_xMn_2O_4$) mówimy o procesach *insercji*. Innymi słowy pojęcie interkalacji odnosi się do reakcji która nie powoduje znacznych zmian strukturalnych w obrębie matrycy macierzystej, natomiast w wyniku insercji następuje znaczna modyfikacja struktury matrycy macierzystej polegająca na przykład na zerwaniu wiązań w obrębie związku macierzystego. Tak więc reakcje insercji są przykładami reakcji *topochemicznych* czy też *topotaktycznych*.[4]

## IR-11.7 Polimorfizm

### IR-11.7.1 Wprowadzenie

Struktura krystaliczna znacznej liczby związków chemicznych, a nawet pierwiastków ulega zmianom w zależności od warunków zewnętrznych takich jak np. temperatura i ciśnienie. Te różne struktury nazywane są formami lub modyfikacjami polimorficznymi i w przeszłości oznaczane były literami greckimi i liczbami rzymskimi. Taki, niesystematyczny, sposób identyfikacji odmian polimorficznych nie jest dopuszczalny w nomenklaturze, a jako obowiązujący należy stosować system oparty o zasady określania struktury krystalicznej w każdym przypadku gdy jest to możliwe (por. IR-3.4.4 i IR-4.2.5)

Jako specjalną formę polimorfizmu można rozpatrywać politypy, których szczegółowe omówienie znajduje się w cytowanej literaturze.[10]

### IR-7.1.2 Zastosowanie oznaczeń układów krystalograficznych

Odmiany polimorficzne określa się poprzez dodanie po wzorze chemicznym symbolu układu krystalograficznego zapisanego kursywą zgodnie z symboliką podaną w Tabeli IR-3.1. Przykładowo: ZnS(*c*) odpowiada strukturze blendy cynkowej lub sfalerytu, a ZnS(*h*) strukturze wurcytu. Struktury zaburzone w niewielkim stopniu można oznacza stosując znak tyldy (~) czytany jako „około”. W związku z tym struktura regularna w niewielkim stopniu zaburzona jest oznaczana jako (~*c*). Dla pełniejszego określenia struktury związku powinno się, dla znanych struktur, podawać w nawiasie typ związku. Przykładowo, AuCd w temperaturze około 343 K powinien być oznaczony jako AuCd (typu *CsCl*) zamiast AuCd(*c*).

Właściwości silnie zależne od typu sieci przestrzennej czy symetrii punktowej mogą wymagać dodania symbolu grupy przestrzennej po symbolu układu krystalograficznego.[11]

## IR-11.8 Uwagi końcowe

Zagadnienia przedstawione w powyższym rozdziale dotyczą podstawowych zasad nomenklatury w zakresie chemii ciała stałego. W niektórych obszarach tej dziedziny, takich, jak układy amorficzne i szkła wymagane jest bardziej szczegółowe opracowanie zasad nomenklaturowych. Czytelnik zainteresowany tymi zagadnieniami powinien odnieść się do prac sygnowanych przez Międzynarodową Unię Krystalograficzną (IUCr).

## IR-10.5 Odnośniki literaturowe

1. Nomenclature of Inorganic Structure Types, J. Lima-de-Faria, E. Hellner, F. Liebau, E. Makovicky and E. Parthé, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **46**, 1–11 (1990).
2. M.L. McGlashan, *Chemical Thermodynamics*, Academic Press, London, 1979, pp. 35–36.
3. *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry*, Second Edn., eds. I. Mills, T. Cvitas, K. Homann, N. Kallay and K. Kuchitsu, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1993, p. 53. (The Green Book. The third edition is planned for publication in 2006.)
4. *Compendium of Chemical Terminology, IUPAC Recommendations*, Second Edn., eds. A.D. McNaught and A. Wilkinson, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1997. (The Gold Book.)
5. Chemical Nomenclature and Formulation of Compositions of Synthetic and Natural Zeolites, R.M. Barrer, *Pure Appl. Chem*., **51**, 1091–1100 (1979).
6. F.A. Kröger and H.J. Vink, *Solid State Phys*., **3**, 307–435 (1956).
7. W.B. Pearson, *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*, Vol. 2, Pergamon Press, Oxford, 1967, pp. 1–2. For tabulated lattice parameters and data on elemental metals and semi-metals, see pp. 79–91. See also, P. Villars and L.D. Calvert, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, Vols. 1–3, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, USA, 1985.
8. J.S. Anderson. *J. Chem. Soc., Dalton Trans*., 1107–1115 (1973).
9. Graphite Intercalation Compounds, Chapter II-6 in *Nomenclature of Inorganic Chemistry II, IUPAC Recommendations 2000*, eds. J.A. McCleverty and N.G. Connelly, Royal Society of Chemistry, 2001.
10. Nomenclature of Polytype Structures, A. Guinier, G.B. Bokij, K. Boll-Dornberger, J.M. Cowley, S. Durovic, H. Jagodzinski, P. Krishna, P.M. de Wolff, B.B. Zvyagin, D.E. Cox, P. Goodman, Th. Hahn, K. Kuchitsu and S.C. Abrahams, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **40**, 399–404 (1984). See also, S.W. Bailey, V.A. Frank-Kamenetskii, S. Goldsztaub, A. Kato, A. Pabst, H. Schulz, H.F.W. Taylor, M. Fleischer and A.J.C. Wilson, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **33**, 681–684 (1977).
11. Structural Phase Transition Nomenclature, J.-C. Tolédano, A.M. Glazer, Th. Hahn, E. Parthé, R.S. Roth, R.S. Berry, R. Metselaar and S.C. Abrahams, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **54**, 1028–1033 (1998). Nomenclature of magnetic, incommensurate, composition-changed morphotropic, polytype, transient-structural and quasicrystalline phases undergoing phase transitions, J.-C. Tolédano, R.S. Berry, P.J. Brown, A.M. Glazer, R. Metselaar, D. Pandey, J.M. Perez-Mato, R.S. Roth and S.C. Abrahams, *Acta Crystallogr., Sect A*, **57**, 614–626 (2001), and erratum in *Acta Crystallogr., Sect. A*, **58**, 79 (2002).