

Nomenklatur metallorganischer Verbindungen der Übergangsmetalle**

Die Übersetzung basiert auf der „Nomenclature of Organometallic Compounds of the Transition Elements“ der Commission on Nomenclature of Inorganic Chemistry der Inorganic Chemistry Division der International Union of

Pure and Applied Chemistry, veröffentlicht in *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 1557–1585. Das Original wurde von Albrecht Salzer (RWTH Aachen) für die Veröffentlichung vorbereitet.

Der Working Party on Organometallic Chemistry gehörten während der Vorbereitung des Berichts (1992–1999) folgende Personen an: A. J. Arduengo (USA), J. B. Casey (USA), N. G. Connelly (Großbritannien), T. Damhus (Dänemark), M. W. G. de Bolster (Niederlande), G. Denti (Italien), E. W. Godly (Großbritannien), H. D. Kaesz (USA), J. A. McCleverty (Großbritannien), H. Nakazawa (Japan), J. Neels (Deutschland), J. de Oliveira Cabral (Portugal), W. H. Powell (USA), P. Royo Gracia (Spanien), A. Salzer (Deutschland), A. Sargeson (Australien), C. Stewart (USA), A. Yamamoto (Japan), H. Yamamoto (Japan), M. M. Zulu (Südafrika).

Obmann und Übersetzer: Prof. Dr. Albrecht Salzer*

- | | |
|---|--|
| 1. Einführung | 4.2. Ligandennamen |
| 2. Nomenklatorsysteme | 4.2.1. Liganden, die über eine Metall-Kohlenstoff-Einfachbindung koordinieren |
| 2.1. Die Binärenomenklatur | 4.2.2. Liganden, die über mehrere Metall-Kohlenstoff-Einfachbindungen koordinieren |
| 2.2. Substitutionsnomenklatur | 4.2.2.1. Die Kappa(κ)-Notation |
| 2.3. Koordinationsnomenklatur | 4.2.2.2. Die Mü(μ)-Notation |
| 3. Wesentliche Definitionen und Regeln der Koordinationsnomenklatur | 4.2.2.3. Metall-Metall-Bindungen |
| 3.1. Allgemeine Definitionen | 4.2.3. Liganden, die über Metall-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen koordinieren |
| 3.2. Oxidationszahlen und Ladungen | 4.2.4. Ungesättigte Moleküle oder Ionen als Liganden |
| 3.3. Formeln und Namen von Koordinationsverbindungen | 4.3. Die Metallocen-Nomenklatur |
| 4. Nomenklatur metallorganischer Komplexe der Übergangsmetalle | |
| 4.1. Valenzelektronenzahlen und die 18-Valenzelektronen-Regel | |

[*] Prof. Dr. Albrecht Salzer
Institut für Anorganische Chemie der RWTH
Professor-Pirlet-Straße 1, 52056 Aachen (Deutschland)
E-mail: albrecht.salzer@ac.rwth-aachen.de

[**] Copyright© der englischen Fassung: International Union of Pure and Applied Chemistry, 1998. – Wir danken der IUPAC für die Genehmigung zum Druck einer deutschen Fassung dieser Recommendation.

Die *Angewandte Chemie* veröffentlicht Übersetzungen von Recommendations und Technical Reports der IUPAC, um die chemische Fachsprache im Deutschen zu fördern. Sauber definierte Begriffe und klare Nomenklaturregeln bilden die Basis für eine Verständigung zwischen den Wissenschaftlern einer Disziplin und sind für den Austausch zwischen Wissenschafts- und Fachsprache sowie Allgemeinsprache essentiell. Alle Übersetzungen werden von einem ausgewiesenen Experten (dem „Obmann“) geprüft, korrigiert und autorisiert. Die ersten beiden Übersetzungen erschienen in den Heften 5/2002 und 8/2002, die nächste (Das Si-Al-O-N-System) ist für Heft 14/2002 vorgesehen. Empfehlungen von Themen und Obleuten sind willkommen.

Zusammenfassung

Metallorganische Verbindungen sollten mindestens eine direkte Metall-Kohlenstoff-Bindung zwischen einem organischen Molekül, Ion oder Radikal und einem Metallatom enthalten. Die Nomenklatur metallorganischer Verbindungen enthält deshalb Elemente der Nomenklatur organischer wie der anorganischer Verbindungen. Vorläufige Regeln für die Nomenklatur solcher Verbindungen finden sich sowohl in den Regelwerken der Organischen Chemie als auch in denen der Anorganischen Chemie. Hier wird die Nomenklatur metallorganischer Verbindungen der Übergangsmetalle beschrieben, d.h. für Verbindungen, in denen Metall-Kohlenstoff-Einfach- oder -Mehrfachbindungen vorliegen, sowie für Komplexe mit ungesättigten organischen Molekülen (Metall- π -Komplexe). Die Benennung metallorganischer Verbindungen beruht auf der Vorstellung, dass diese durch Additionsreaktionen entstehen. Der Name enthält somit das Metall als Zentralatom, an das alle anderen Moleküle oder Gruppen als Liganden addiert werden. Organische Liganden werden nach den Regeln der Organischen Chemie benannt, wobei verschiedene Endungen verwendet werden, um die jeweilige Bindungsart zu charakterisieren. Die Verknüpfungspunkte der Liganden, vor allem bei komplizierten Strukturen, werden mithilfe der η -, κ - und μ -Notation angegeben. Der letzte Abschnitt behandelt die vereinfachte Nomenklatur für Metallocene und deren Derivate.

1. Einführung

Als Folge der Globalisierung von Wirtschaft und Wissenschaft sowie aus kommerziellen und patentrechtlichen Gründen ist es wichtiger denn je, dass jede neue Verbindung einen unverwechselbaren, eindeutigen Namen erhält. Computergestützte Systeme zur Informationsspeicherung und -abfrage erfordern ebenfalls ein Nomenklatorsystem, das mehr Information liefert als nur die Elementzusammensetzung. Im Folgenden werden die grundsätzlichen Konzepte zur Benennung metallorganischer Verbindungen der Übergangsmetalle dargelegt. Da diese Substanzklasse in den letzten 50 Jahren ein enormes Wachstum erlebt hat und dabei auch eine Reihe neuartiger Verbindungsklassen mit bis dahin nicht gekannten Bindungsarten entdeckt wurde, ist es notwendig geworden, zusätzliche Nomenklaturregeln zu entwickeln.

Eine metallorganische Verbindung ist definiert als eine Verbindung mit mindestens einer direkten Metall-Kohlenstoff-Bindung zwischen einem organischen Molekül, Ion oder Radikal und einem Metallatom. Zwangsläufig müssen deshalb die Nomenklaturregeln für solche Verbindungen sowohl die Regeln der Organischen Chemie als auch die der Koordinationschemie umfassen. Diese beiden Nomenklatorsysteme haben sich aber unabhängig voneinander entwickelt. Es ist das Ziel dieses Dokuments, eine Nomenklatur metallorganischer Verbindungen zu entwickeln, die, obwohl grundsätzlich basierend auf dem Additivitätsprinzip der Koordina-

tionsnomenklatur,^[1] dennoch die Regeln zur Benennung organischer Gruppen und Substituenten^[2, 3] so weit wie möglich übernimmt. Zusätzlich werden weitere Regeln definiert, die eine eindeutige Bezeichnung der besonderen Bindungsarten metallorganischer Verbindungen ermöglichen.

An dieser Stelle muss allerdings betont werden, dass die Aufgabe einer Nomenklatur ausschließlich darin besteht, eine möglichst genaue Beschreibung der Zusammensetzung einer Verbindung sowie der Konnektivität aller Atome zu liefern. Sie sollte nicht versuchen, Details über die Polarität von Bindungen oder über mögliche Reaktivitäten und Verfahren zur Synthese von Verbindungen einzuschließen. Die ständige Erweiterung unseres Wissens und die Entwicklung besserer theoretischer Modelle kann bei diesen Aspekten im Lauf der Jahre zu geänderten Auffassungen führen, von denen die Nomenklatur möglichst unberührt bleiben sollte. Dies gilt besonders auch für das noch relativ junge Gebiet der Metallorganischen Chemie.

2. Nomenklatorsysteme

In der Anorganischen Chemie haben sich drei Arten von Nomenklatorsystemen herausgebildet, von denen jedes für eine bestimmte Substanzklasse Anwendung findet.

2.1. Die Binärnomenklatur

Dieser Nomenklaturtyp wird vor allem bei salzartigen ionischen Verbindungen angewendet. Seine Klassifikation „binär“ leitet sich von der bevorzugten Anwendung auf einfache Salze aus Kation und Anion ab, obwohl heute auch komplexer zusammengesetzte Verbindungen nach diesem System benannt werden.

Die Komponenten werden in einer genau festgelegten Reihenfolge aufgeführt, wobei der Elementname teilweise modifiziert werden muss, z. B. Bromid, Tellurid etc. Anwendung findet dieses System heute vor allem dort, wo es lediglich darauf ankommt, die Zusammensetzung einer Verbindung zu charakterisieren, genaue Informationen über die Struktur aber entweder nicht bekannt oder nicht erforderlich sind. Das System kann auch auf einfache metallorganische Moleküle angewendet werden, besonders auf solche, die als Derivate anorganischer Salze betrachtet werden können. Kommerzielle Produkte werden oft nach diesem System benannt. Beispiele sind:

Diethylaluminiumbromid	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlBr}$
Phenylquecksilberacetat	$\text{C}_6\text{H}_5\text{HgO}_2\text{CCH}_3$
Methylmagnesiumchlorid	CH_3MgCl
Natriumcyclopentadienid	NaC_5H_5

2.2. Substitutionsnomenklatur

Dieses System leitet sich von einem der wichtigsten Nomenklatorsysteme der Organischen Chemie ab und wird vor allem zur Benennung metallorganischer Verbindungen

der Hauptgruppenelemente verwendet, die in ihren Eigenschaften organischen Verbindungen sehr ähnlich sind. Hierbei wird jeweils eine gesättigte Wasserstoffverbindung als Stammverbindung gewählt (ein Alkan in der Organischen Chemie), also SiH_4 = Silan, AsH_3 = Arsan etc. Danach können die Wasserstoffatome ganz oder teilweise gegen andere organische Gruppen (Substituenten) ausgetauscht werden. Dieses System findet vor allem für Verbindungen der Gruppen 13–16 Anwendung. Beispiele sind:

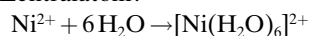
Dicyclohexylboran	$\text{B}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{H}$
Chlortrimethylsilan	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$
Triethylarsan	$\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$
Diphenylselan	$\text{Se}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$

Metallorganische Verbindungen mit Doppelbindungen zwischen Hauptgruppenelementen werden entsprechend behandelt, also Tetramesityldisilen für $[\text{2,4,6-(CH}_3)_3\text{-C}_6\text{H}_2]_2\text{Si=Si[2,4,6-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2]_2$. Für weitere Details siehe Regel D-3 in Lit. [2] und Lit. [3].

2.3. Koordinationsnomenklatur

Aufgrund der traditionellen Betrachtungsweise, dass Koordinationsverbindungen durch Additionsreaktionen entstehen, werden sie auch nach einem Additionssystem benannt. Der Name wird – ganz in Analogie zur Synthese eines einfachen Metallkomplexes – um ein zentrales Metallatom herum aufgebaut, wie in folgendem Beispiel deutlich wird:

Addition von Liganden an ein Zentralatom:



Addition der Ligandennamen an den Namen des Zentralatoms:

Hexaaquanickel(II)-Ion

Auch dieses Nomenklatorsystem lässt sich erweitern und sogar auf zweikernige, dreikernige oder vielkernige Komplexe anwenden, die aus einkernigen Bausteinen bestehen. Die zentrale Rolle des Metallatoms wird dabei durch die Bezeichnung *x*-kernig betont. Da die Koordinationsnomenklatur auch die Basis bilden soll für das hier vorgestellte Regelwerk zur Benennung metallorganischer Verbindungen, wird im folgenden Abschnitt eine kurze Zusammenfassung der wesentlichen Definitionen und Regeln der Koordinationsnomenklatur gegeben.

3. Wesentliche Definitionen und Regeln der Koordinationsnomenklatur

3.1. Allgemeine Definitionen

Das Additionssystem zur Benennung anorganischer Koordinationsverbindungen betrachtet eine Verbindung als eine Kombination aus einem *Zentralatom*, normalerweise einem Metallatom, und einer bestimmten Zahl einzelner Atome oder Gruppen von Atomen, die daran angelagert werden und die als *Liganden* bezeichnet werden. Eine Koordinations-einheit kann ein neutrales Molekül sein, aber auch ein Kation oder ein Anion. Die Liganden werden als neutrale oder

ionische Einheiten oder Gruppen betrachtet, die an ein entsprechend geladenes Zentralatom gebunden sind (lat. *ligare* = binden).

Normalerweise betrachtet man die gesamte Einheit der direkt an das Zentralatom gebundenen Liganden als ein *Koordinationspolyeder* (oder *-polygon*). Die *Koordinationszahl* ist definiert als die Gesamtzahl der σ -Bindungen zwischen dem Zentralatom und den Liganden. Auf diese Weise ist die Koordinationszahl identisch mit der Zahl der Ecken des Koordinationspolyeders. Dies gilt auch für Liganden wie CN^- , CO , N_2 oder $\text{P}(\text{CH}_3)_3$, deren Bindung zum Zentralatom als eine Kombination von σ - und π -Bindung angesehen wird. π -Bindungen werden bei der Bestimmung der Koordinationszahl nicht berücksichtigt. So hat $[\text{W}(\text{CO})_6]$ eine Koordinationszahl von 6 und ist oktaedrisch, während $[\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]$ eine Koordinationszahl von 4 hat und tetraedrisch ist.

Dieses Konzept der Koordinationschemie war lange Zeit unumstritten und eindeutig, führte aber mit der Entdeckung neuer Ligand- und Substanzklassen zu Komplikationen. In der traditionellen Betrachtungsweise der Koordinationschemie trägt jede koordinierende Einheit eines Liganden *ein freies Elektronenpaar* zur Koordinationseinheit (engl. *coordination entity*) bei. Dieses Einbringen von Ligandenelektronenpaaren war synonym mit dem Begriff koordinieren. Umgekehrt wurde beim üblichen Elektronenzählen jeder Komplex in Gedanken so zerlegt, dass jede koordinierende Einheit beim Entfernen ihr freies Elektronenpaar wieder mitnahm. Diese Definition ist nicht ohne weiteres auf alle metallorganischen Komplexe anwendbar, da die Bindung zwischen mehreren benachbarten Atomen eines Liganden und dem Zentralatom als Kombination von σ -, π - und δ -Bindungen betrachtet wird (die Bezeichnungen σ , π und δ beziehen sich dabei auf die Symmetrie der Orbitalwechselwirkungen zwischen Ligand und Zentralatom).

Ein Ligand wie Ethen, der über beide Kohlenstoffatome bindet, trägt in der üblichen Betrachtungsweise dennoch nur ein Elektronenpaar zur Bindung bei. Ethin wiederum, ebenfalls über beide Kohlenstoffatome koordiniert, kann ein oder zwei Elektronenpaare zur Bindung beitragen, je nach Art der Bindung. Doch beide Liganden werden als *ein-zähnige* (*monodentate*) Liganden betrachtet. Dies ändert sich, wenn man die Anlagerung von Ethen oder Ethin als „oxidative Addition“ an das Zentralatom versteht. In diesem Fall kann der Ligand als *zwei-zähniger* (*bidentater*) Ligand angesehen werden, dem beim Elektronenzählen und bei der gedanklichen Zerlegung des Komplexes zwei Elektronenpaare zugeordnet werden müssen. Diesem Unterschied in der Betrachtungsweise kann dadurch Rechnung getragen werden, dass man im ersten Fall von Alken- oder Alkinkomplexen spricht, im zweiten Fall dagegen von Metallacyclopropanen bzw. -cyclopropenen.

Die Bildung eines *Chelatkomplexes* setzt normalerweise die Koordination von mehr als einer Einheit eines Liganden mit jeweils einem freien Elektronenpaar an das Zentralatom voraus. Die Zahl der Ligandatome eines Liganden, die an das gleiche Zentralatom gebunden sind, wird dabei durch die Adjektive *zweizähnig*, *dreizähnig*, *vierzähnig* etc. angezeigt. Diese Betrachtungsweise kann ebenfalls strikt nur auf die

klassischen Komplexe des Werner-Typs und auf solche metallorganischen Komplexe angewendet werden, deren Liganden ausschließlich σ -gebunden vorliegen. Selbst bei einem so einfachen Liganden wie Ethen ist keine eindeutige Zuordnung möglich. Butadien und Benzol tragen zwei bzw. drei Elektronenpaare zur Bindung bei und können deshalb als zwei- bzw. dreizählige Liganden betrachtet werden. In der Stereochemie werden solche Liganden aber oft wie einzählige Einheiten behandelt (siehe Abschnitt 10.7.1 in Lit. [1]).

Ein *Brückenligand* bindet an zwei oder mehr Zentralatome gleichzeitig und verknüpft diese damit zu Koordinationseinheiten mit mehr als einem Zentralatom; vielkernige Einheiten mit mehreren Zentralatomen werden oft auch als *Cluster* bezeichnet. Die Zahl der Zentralatome wird durch die Bezeichnung zwei-, drei-, vierkernig etc. angegeben. Der *Brückenindex* bezeichnet die Zahl der Zentralatome, die durch *einen* Brückenliganden verknüpft werden; der Brückenligand kann dabei durch ein oder mehrere Atome binden.

3.2. Oxidationszahlen und Ladungen

Die *Oxidationszahl* eines Zentralatoms ist definiert als die Ladung, die bei der (gedanklichen) Entfernung aller Liganden mitsamt ihren Elektronenpaaren verbleibt. Die Oxidationszahl wird mit einer römischen Zahl angegeben. Diese Definition beruht ebenfalls auf der klassischen Betrachtungsweise der Koordinationszahl. Sie ist deshalb nur schwierig auf Komplexe anzuwenden, deren Koordinationszahl nicht eindeutig angegeben werden kann. Es muss hier betont werden, dass Oxidationszahlen auf einer rein formalen Betrachtungsweise beruhen und nur bei Einhaltung definierter Regeln ermittelt werden können (Abschnitt 5.5.2.2 in Lit. [1]). Sie sagen nichts über die tatsächliche Elektronenverteilung aus. In manchen Fällen führt die formale Betrachtungsweise zu unakzeptablen Resultaten. Dies ist besonders dann der Fall, wenn nicht klar ist, ob die Anlagerung eines Liganden eher als Lewis-Base- oder als Lewis-Säure-Assoziation oder aber als oxidative Addition betrachtet werden sollte. In solchen zweifelhaften Fällen ist es besser, ausschließlich die Nettoladung eines Komplexes bei der Benennung zu verwenden.

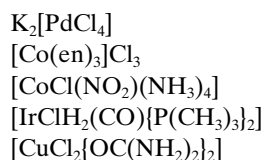
In den Beispielen von Tabelle 1 wird die Beziehung zwischen formaler Oxidationszahl, Koordinationszahl und Nettoladung deutlich.

Da Oxidationszahlen für viele metallorganische Komplexe nicht eindeutig angegeben werden können, wird bei deren Benennung allgemein darauf verzichtet, den Zentralatomen Oxidationszahlen zuzuordnen. Damit soll jedoch nicht zum

Ausdruck gebracht werden, dass der Oxidationszustand eines Metalls oder eines Liganden für die Diskussion von Reaktionsmechanismen, Bindungspolaritäten, spektroskopischen oder Strukturresultaten nicht wichtig ist. Oxidationszahlen können auch, wenn auch nur willkürlich, zur Ermittlung der Valenzelektronenzahl verwendet werden.

3.3. Formeln und Namen von Koordinationsverbindungen

In der *Formel einer Koordinationseinheit* wird das Zentralatom als Erstes genannt. Danach folgen die (formal) negativ geladenen Liganden in alphabetischer Reihenfolge ihrer Elementsymbole und darauf die Neutralliganden, ebenfalls in alphabetischer Reihenfolge. Die Formel der gesamten Koordinationseinheit, ob neutral oder geladen, wird in eckige Klammern eingeschlossen. Wenn die Koordinationseinheit negativ geladen ist, wird die Formel des Kations vorangestellt, bei einer kationischen Koordinationseinheit wird das Anion am Ende angefügt. Mehratomige Liganden und Ligandenabkürzungen werden in runde Klammern eingeschlossen. Für komplexere Formeln mit mehreren ineinander geschachtelten Klammern muss die in den Abschnitten 2.2 und 4.6.7 von Lit. [1] angegebene Reihenfolge beachtet werden. Die einzelnen ionischen Teile der Gesamtformel werden ohne Abstand aneinander gereiht. Beispiele sind:



Im *Namen einer Koordinationseinheit* werden die Liganden in alphabetischer Reihenfolge aneinander gereiht, unabhängig von ihrer Ladung. Das Zentralatom folgt zum Schluss. Die numerischen Präfixe, die angeben, wie oft ein bestimmter Ligand in der Koordinationseinheit vorkommt, werden bei der Reihung nicht berücksichtigt. Bei ionischen Komplexen werden zuerst die kationischen und danach die anionischen Einheiten genannt. Die stöchiometrischen Proportionen der einzelnen ionischen Komplexeinheiten können durch numerische Präfixe angegeben werden. Als Alternative kann aber auch die Ladung direkt ohne Zwischenraum hinter einer Einheit angegeben werden, und zwar in runden Klammern als arabische Zahl, gefolgt vom Vorzeichen. Alle anionischen Komplexeinheiten erhalten die Endung -at, während kationische und neutrale Einheiten keine spezielle Endung erhalten. Die Verwendung von Klammern in Namen ist in Abschnitt 2.2.3.2 von Lit. [1] erläutert. Beispiele für so gebildete Komplexnamen sind:

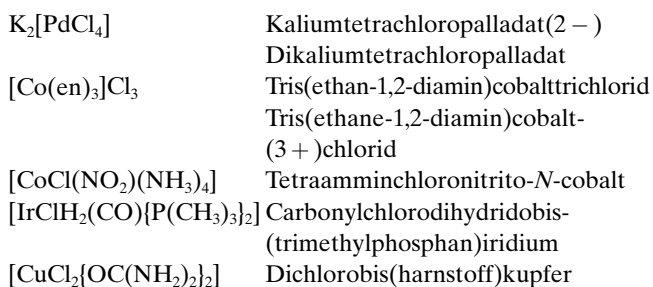


Tabelle 1. Beispiele für die Beziehungen zwischen Oxidationszahl und Nettoladung (en = Ethan-1,2-diamin).

Komplex	enthaltene Liganden	Oxidationszahl des Zentralatoms	Nettoladung
$[\text{CoCl}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_4]$	1 Cl^- , 1 NO_2^- , 4 NH_3	II	0
$[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$	$3 \text{ NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	III	3 +
$[\text{PdCl}_4]^{2-}$	4 Cl^-	II	2 –
$[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$	4 CO	– II	2 –
$[\text{FeH}(\text{CO})_4]^-$	4 CO , 1 H^-	0	1 –
$[\text{FeH}_2(\text{CO})_4]$	4 CO , 2 H^-	II	0

Für eine vollständige Übersicht über die allgemeinen Konzepte und Definitionen der Koordinationsnomenklatur sollte Kapitel 10 in Lit. [1] zu Rate gezogen werden.

4. Nomenklatur metallorganischer Komplexe der Übergangsmetalle

4.1. Valenzelektronenzahlen und die 18-Valenzelektronen-Regel

Obwohl in diesem Regelwerk metallorganischen Komplexen keine formalen Oxidationszahlen zugeordnet werden, ist es dennoch wichtig, die Zahl der Valenzelektronen und die Nettoladung eines Komplexes korrekt zu ermitteln.

Die 18-Elektronen-Regel (Sidgwick, 1927) basiert auf der Valenzbindungs(VB)-Betrachtung lokalisierter Metall-Ligand-Bindungen und besagt, dass thermodynamisch stabile Übergangsmetallkomplexe dann vorliegen, wenn die Summe aus den Metall-d-Elektronen und den von den Liganden beigesteuerten Elektronen 18 beträgt. Auf diese Weise erreicht das Zentralmetall formal die Elektronenkonfiguration des im Periodensystem folgenden Edelgases. Die 18-Elektronen-Regel wird daher auch *Edelgasregel* genannt.^[4]

In Tabelle 2 sind die häufigsten Liganden in metallorganischen Komplexen mit der für die Anwendung der 18-Elektronen-Regel relevanten Elektronenzahl angegeben.

Tabelle 2. Zahl der Bindungselektronen üblicher Liganden in Abhängigkeit von deren Ladung.

Ligand	Ladung		
	neutral	positiv	negativ
Alkyl, Aryl, Wasserstoff, Halogen	1	–	2
η^2 -Alken, CO, CS, Amin, Nitril, Isocyanid, Phosphan	2	–	–
Alkyliden (CR_2) oder Alkyldiid (CR_2^{2-})	2	–	4(2–)
Nitren (NR) oder Imid (NR^{2-})	2	–	4(2–)
Oxid O^{2-}	–	–	4(2–)
Alkylidin (CR) oder Alkyltriid (CR^{3-})	3	–	6(3–)
η^3 -Allyl, η^3 -Enyl, η^3 -Cyclopropenyl	3	–	4
NO (gewinkelt)	1	–	–
NO (linear) ^[a]	3	2	–
η^4 -Dien, η^4 -Cyclobutadien	4	–	–
η^5 -Cyclopentadienyl	5	–	6
η^6 -Aren, η^6 -Trien	6	–	–
η^7 -Tropylum ^[b] oder η^7 -Cycloheptatrienyl	7	6	–
η^8 -Cyclooctatetraen ^[c]	8	–	10(2–)

[a] NO^+ ist isoelektronisch zu CO und kann in Ligandsubstitutionen als Zweielektronenligand fungieren. [b] Tropylum ist das Monokation C_7H_7^+ .

[c] Der koordinierte C_8H_8 -Ligand kann auch als Dianion betrachtet werden.

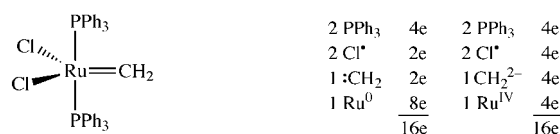
Die Oxidationszahl des Metalls muss entsprechend an die Ladung des Liganden angepasst werden, um die korrekte Nettoladung der Komplexeinheit zu erhalten. Bei der Zuordnung von Valenzelektronen sollten folgende Konventionen eingehalten werden, für deren Anwendung in Schema 1 Beispiele gegeben sind:

1. Die intramolekulare Elektronenverteilung ist so vorzunehmen, dass die Gesamtladung des Komplexes erhalten bleibt.
2. Jede Metall-Metall-Bindung steuert *ein* Elektron zur Bilanz bei.

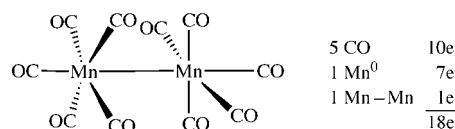
3. Das Elektronenpaar eines Brückenliganden liefert *je ein* Elektron an die verbrückten Metallatome.

Die 18-Elektronen-Regel ist von großem Nutzen, um die Zusammensetzungen einer Vielzahl metallorganischer Komplexe aus der Kombination bestimmter Ligandensätze mit Übergangsmetallen mit passender d-Elektronen-Zahl vorherzusagen. Ebenso hilft sie, die Existenz und die Multiplizität von Metall-Metall-Bindungen zu erkennen. Für metallorganische Verbindungen der f-Elemente (Lanthanoide und Actinoide) führt dieses Vorgehen jedoch nicht zum Ziel. Ausnahmen finden sich auch bei frühen und späten Übergangsmetallen (siehe erstes Beispiel in Schema 1) sowie bei Komplexen mit Metallen in hohen Oxidationsstufen wie $[\text{W}(\text{CH}_3)_6]$ und $[(\text{CH}_3)\text{ReO}_3]$.

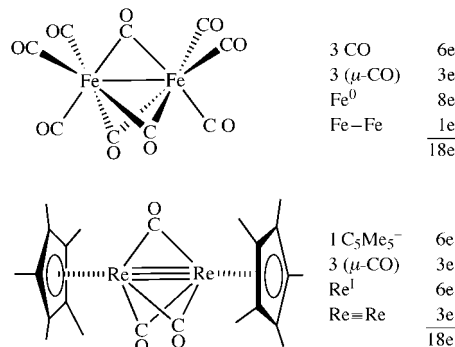
Regel 1:



Regel 2:



Regel 3:



Schema 1. Beispiele zur Illustration der Regeln für die Zuordnung von Valenzelektronen.

4.2. Ligandennamen

4.2.1. Liganden, die über eine Metall-Kohlenstoff-Einfachbindung koordinieren

In der Koordinationsnomenklatur endet der Ligandename eines anionischen Liganden auf -o. Wenn der Name des unkoordinierten Liganden auf -id, -it oder -at endet, wird ebenfalls ein o angehängt, sodass -ido, -ito bzw. -ato entsteht (siehe Abschnitt 10.4.5 in Lit. [1]). Dies gilt auch für organische Liganden, die über ein anderes Atom als Kohlenstoff koordinieren. So heißt CH_3COO^- Acetato und $(\text{CH}_3)_2\text{N}^-$ Dimethylamido. Die Namen neutraler und kationischer

Liganden werden ohne Modifikation übernommen. In Tabelle 3 sind gängige Liganden aufgeführt, die nicht über Kohlenstoff koordinieren, sowie einige Liganden, die zwar über Kohlenstoff koordinieren, aber nicht als „organisch“ angesehen werden. Der Alternativname ist meist historischen Ursprungs und daher häufiger anzutreffen.

Wenn man organische Liganden, die über ein Kohlenstoffatom koordinieren, als Anionen betrachtet, die durch die Abspaltung eines Hydrons aus einem organischen Molekül gebildet wurden, ergibt sich ihr Name aus dem ursprünglichen Namen durch Anfügen der Endung -id (Abschnitt C-84.3 in Lit. [2]). Diese Nomenklatur wird vor allem auf stark polare Verbindungen der Alkali- und Erdalkalimetalle angewendet; Beispiele sind Natriummethanid und Kaliumcyclopentadienid. In der Koordinationsnomenklatur muss die Endung -id in -ido umgewandelt werden, und es müssen alle Namen,

beginnend mit Propan, Lokanten bekommen, wobei monocyclische, unsubstituierte Ringe ausgenommen sind. Diese Regeln seien mit folgenden Beispielen illustriert:

$(\text{CH}_3)^-$	Methanido
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)^-$	Ethanido
$(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)^-$	Prop-2-en-1-ido
$(\text{C}_6\text{H}_5)^-$	Benzenido
$(\text{C}_5\text{H}_5)^-$	Cyclopentadienido

Bei systematischer Anwendung der Koordinationsnomenklatur erhält somit die Verbindung $[\text{Ti}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}_3]$ den Namen Trichlorido(methanido)titan.

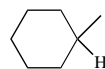
Alternativ kann der organische Ligand auch als radikalischer Substituent betrachtet werden, der aus dem Stammhydrid durch die Entfernung eines Wasserstoffatoms gebildet wird. Diese Festlegung ist etwas willkürlich, denn schließlich werden die gleichen Liganden bei der Berechnung von Oxidationszahlen im Allgemeinen als Anionen betrachtet (siehe Abschnitt 3.1), obwohl ihre Bindung an das Metallatom sicherlich einen hohen kovalenten Anteil hat. Allerdings hat diese Sichtweise in der Organischen und Metallorganischen Chemie eine lange Tradition (siehe Abschnitt R-2.5 in Lit. [3]). Ihr Hauptvorteil liegt darin, dass etablierte Trivialnamen für organische Gruppen unverändert übernommen werden können. Die Suffixe werden dabei auf zwei Arten gebildet:

- a) Das Suffix -yl ersetzt die Endung -an des Stammhydrids. Das Atom mit der freien Valenz bildet das Ende der Kette und hat deshalb immer den Lokanten „1“, der nicht mit aufgeführt wird. Diese Methode wird für gesättigte acyclische und monocyclische Kohlenwasserstoffgruppen und für einkernige organische Derivate von Silicium, Germanium, Zinn, Blei und Bor empfohlen und ergibt für die bereits erwähnte Verbindung $[\text{Ti}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}_3]$ den Namen Trichloro(methyl)titan. Beispiele für Ligandennamen sind:

CH_3	Methyl
$\text{CH}_3\text{—CH}_2$	Ethyl
$\text{H}_2\text{C=CH—CH}_2$	Allyl
C_6H_{11}	Cyclohexyl
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—C}(\text{CH}_3)\text{H}$	1-Methylbutyl
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$	Trimethylsilyl

- b) In der allgemeineren Methode wird das Suffix -yl an den Namen des neutralen Kohlenwasserstoffs angehängt. Das Atom mit der freien Valenz bekommt eine möglichst niedrige Nummer, die mit einer etablierten Nummerierung des Stammhydrids vereinbar ist. Der Lokant, inklusive „1“, muss immer genannt werden. Beispiele sind:

$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2$	Pentan-1-yl
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—C}(\text{CH}_3)\text{H}$	Pentan-2-yl



Cyclohexan-1-yl

Für eine umfangreichere Diskussion der Namen von Substituenten sei auf Abschnitt R-2.5 in Lit. [3] verwiesen.

Tabelle 3. Ligandennamen für Liganden, die über Elemente der Gruppen 15–17 koordinieren.

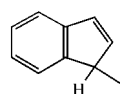
Formel	systematischer Ligandename ^[a]	Alternativname ^[a]
Cl^-	Chlorido	Chloro
Br^-	Bromido	Bromo
I^-	Iodido	Iodo
O^{2-}	Oxido	Oxo
S^{2-}	Sulfido	Thio
H_2O	Oxidan	Aqua
OH^-	Hydroxido	Hydroxo
$(\text{CH}_3\text{O})^-$	(Methanolato)	Methoxido
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})^-$	(Ethanolato)	Ethoxido
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})^-$	(Phenolato)	Phenoxido
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})^-$	(Benzolthiolato)	(Phenylsulfido)
$(\text{HCO}_2)^-$	(Methanoato)	(Formiato)
$(\text{CH}_3\text{CO}_2)^-$	(Ethanoato)	(Acetato)
N_2	(Distickstoff)	
N^{3-}	Nitrido	
P^{3-}	Phosphido	
NH_3	(Azan)	Ammin
PH_3	(Phosphan)	(Phosphin)
$(\text{NH}_2)^-$	Azanido	Amido
$(\text{NH})^{2-}$	Azandiido	Imido
CH_3NH_2	(Methanamin)	(Methylamin)
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	(N-Methylmethanamin)	(Dimethylamin)
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	(N,N-Dimethylmethanamin)	(Trimethylamin)
CH_3PH_2	(Methylphosphan)	
$(\text{CH}_3)_2\text{PH}$	(Dimethylphosphan)	
$(\text{CH}_3)_3\text{P}$	(Trimethylphosphan)	
$(\text{CH}_3\text{N})^{2-}$	[Methanaminato(2-)]	(Methylimido)
$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]^-$	(N-Methylmethanaminato)	(Dimethylamido)
$[(\text{CH}_3)_2\text{P}]^-$	(Dimethylphosphanido)	(Dimethylphosphanyl)
$(\text{CH}_3\text{P})^{2-}$	(Methylphosphandiido)	(Methylphosphandiyl)
$(\text{CH}_3\text{PH})^-$	(Methylphosphanido)	(Methylphosphanyl)
$(\text{NO}_2)^-$	[Dioxonitrato(1-)- κO]	Nitrito-O
	[Dioxonitrato(1-)- κN]	Nitrito-N, Nitro
$(\text{NO}_3)^-$	[Trioxonitrato(1-)]	Nitrato
NO	(Stickstoffmonoxid)	Nitrosyl

Ligandennamen „anorganischer“ Liganden, die über Kohlenstoff koordinieren

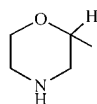
CO	(Kohlenstoffmonoxid)	Carbonyl
CO_2	(Kohlenstoffdioxid)	
CS	(Kohlenstoffmonosulfid)	(Thiocarbonyl)
CN^-	Cyanido	Cyano

[a] Ligandennamen, die in Komplexbezeichnungen in Klammern erscheinen, sind hier ebenfalls in Klammern eingeschlossen (eine vollständige Liste findet sich in Abschnitt 10.4.5 von Lit. [1]).

Bei polycyclischen Kohlenwasserstoffen sowie bei Heterocyclen werden die Nummerierungssysteme der Organischen Chemie verwendet.^[3, 5] Das Verknüpfungsatom wird dann anhand seines Lokanten vor der Endung -yl angezeigt. Beispiele sind:



Inden-1-yl



Morpholin-2-yl

In den Tabellen 4–7 sind für die in den folgenden Abschnitten diskutierten Komplextypen organische Liganden nach ihrem systematischen Additions- und nach ihrem systematischen Substitutionsnamen aufgeführt. In einigen Fällen kommt noch ein Alternativname hinzu, der im Allgemeinen wegen seiner Einfachheit oder Etabliertheit (Trivialname) vorzuziehen ist. In allen diesen Tabellen ist bei mehr als einem möglichen Namen der jeweils bevorzugte fett gedruckt. Dieser bevorzugte Name wird auch in den auf jede Tabelle folgenden Beispielen verwendet. In Tabelle 4 sind die Namen gängiger einzähniger Liganden angegeben. Beispiele für die Verwendung dieser Namen sind in Schema 2 zu finden.

Tabelle 4. Namen organischer Liganden, die eine Metall-Kohlenstoff-Einfachbindung eingehen.

Ligandformel	systematischer Additionsname ^[a]	systematischer Substitutionsname ^[a]	Alternativname
CH ₃	Methanido	Methyl	
CH ₃ CH ₂	Ethanido	Ethyl	
CH ₃ CH ₂ CH ₂	(Propan-1-ido)	Propyl	
(CH ₃) ₂ CH	(Propan-2-ido)	(Propan-2-yl)	Isopropyl
H ₂ C=CHCH ₂	(Prop-2-en-1-ido)	(Prop-2-en-1-yl)	Allyl
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂	(Butan-1-ido)	Butyl	
CH ₃ CH ₂ C(CH ₃)H	(Butan-2-ido)	(Butan-2-yl)	sec-Butyl
(CH ₃) ₂ CHCH ₂	(2-Methylpropan-1-ido)	(2-Methylpropyl)	Isobutyl
(CH ₃) ₃ C	(1,1-Dimethylethan-1-ido)	(1,1-Dimethylethyl)	tert-Butyl
(CH ₃) ₃ CCH ₂	(2,2-Dimethylpropan-1-ido)	(2,2-Dimethylpropyl)	Neopentyl
	Cyclopropanido	Cyclopropyl	
	Cyclobutanido	Cyclobutyl	
C ₅ H ₅	Cyclopentadienido	Cyclopentadienyl	
C ₆ H ₅	Benzenido		Phenyl
C ₆ H ₅ CH ₂	(Phenylmethanido)	(Phenylmethyl)	Benzyl
CH ₃ C(O)	(1-Oxoethan-1-ido)	Ethanoyl	Acetyl
C ₂ H ₅ C(O)	(1-Oxopropan-1-ido)	Propanoyl	Propionyl
C ₃ H ₇ C(O)	(1-Oxobutan-1-ido)	Butanoyl	Butyryl
C ₆ H ₅ C(O)	(Oxophenylmethanido)		Benzoyl
H ₂ C=CH	Ethenido	Ethenyl	Vinyl
HC≡C	Ethinido	Ethinyl	
H ₃ Si	Silanido	Silyl	
H ₃ Ge	Germanido	Germanyl	
H ₃ Sn	Stannanido	Stannyl	

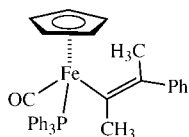
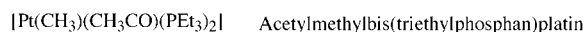
[a] Ligandennamen, die in Komplexbezeichnungen in Klammern erscheinen, sind hier ebenfalls in Klammern eingeschlossen.

4.2.2. Liganden, die über mehrere Metall-Kohlenstoff-Einfachbindungen koordinieren

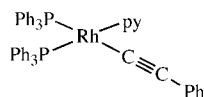
Die Namen dieser Liganden werden von dem des Stammhydrids, von dem mehrere Wasserstoffatome entfernt worden sind, abgeleitet. In der systematischen Substitutionsnomenklatur werden die Endungen -diyl und -triyl an den Stammnamen angehängt, wenn zwei bzw. drei Wasserstoffatome durch Metallatome ersetzt wurden. Der Lokant muss immer

genannt werden, außer für Liganden, die sich von Methan ableiten. Wird die alternative Additionsnomenklatur angewendet, sollten die Endungen -diido und -triido verwendet werden. Diese Nomenklatur eignet sich auch für hypervalente Koordinationsweisen, z. B. für verbrückende Methylgruppen.

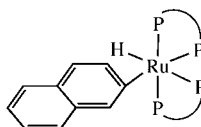
Liganden dieses Typs können entweder chelatisierend sein, wenn sie an ein Metallatom binden, oder verbrückend, wenn



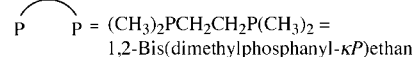
Carbonylcyclopentadienyl(3-phenylbut-2-en-2-yl)-(triphenylphosphan)isen



(Phenylethynyl)(pyridin)bis(triphenylphosphan)rhodium



Bis[1,2-bis(dimethylphosphanyl)-κP]ethan]-hydrido(naphthalin-2-yl)ruthenium

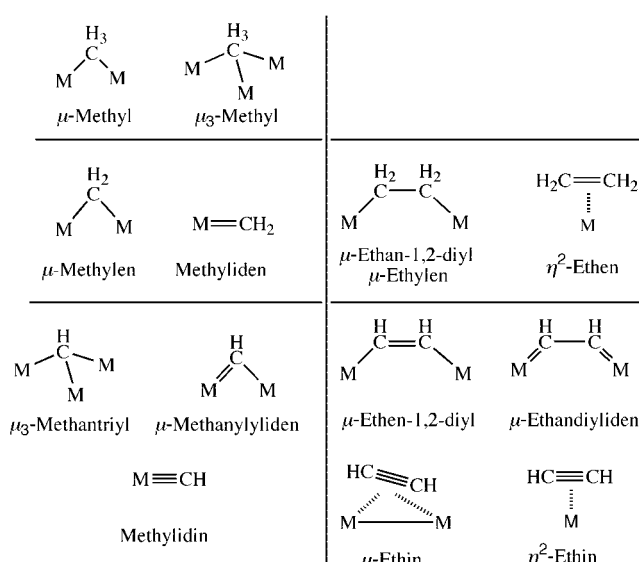


Schema 2. Beispiele für die Verwendung der in Tabelle 4 vorgestellten Ligandennamen. Zur Funktion von κ sei auf den Haupttext verwiesen.

sie an mehrere Metallatome binden. Beispiele sind in Schema 3 zu finden. Der Name Methylen kann dabei nur für einen verbrückenden CH_2 -Liganden verwendet werden; ein CH_2 -Ligand, der an *ein* Metallatom bindet, sollte Methyliden genannt werden (siehe Abschnitt 4.2.3). In ähnlicher Weise kennt der Ligand HC mindestens drei Bindungsarten: drei Metallatome verbrückend (μ_3 -Methantriyl), zwei Metallatome verbrückend (μ -Methanylyliden) und an ein Metallatom gebunden (Methylidin) (siehe Abschnitt 4.2.3).

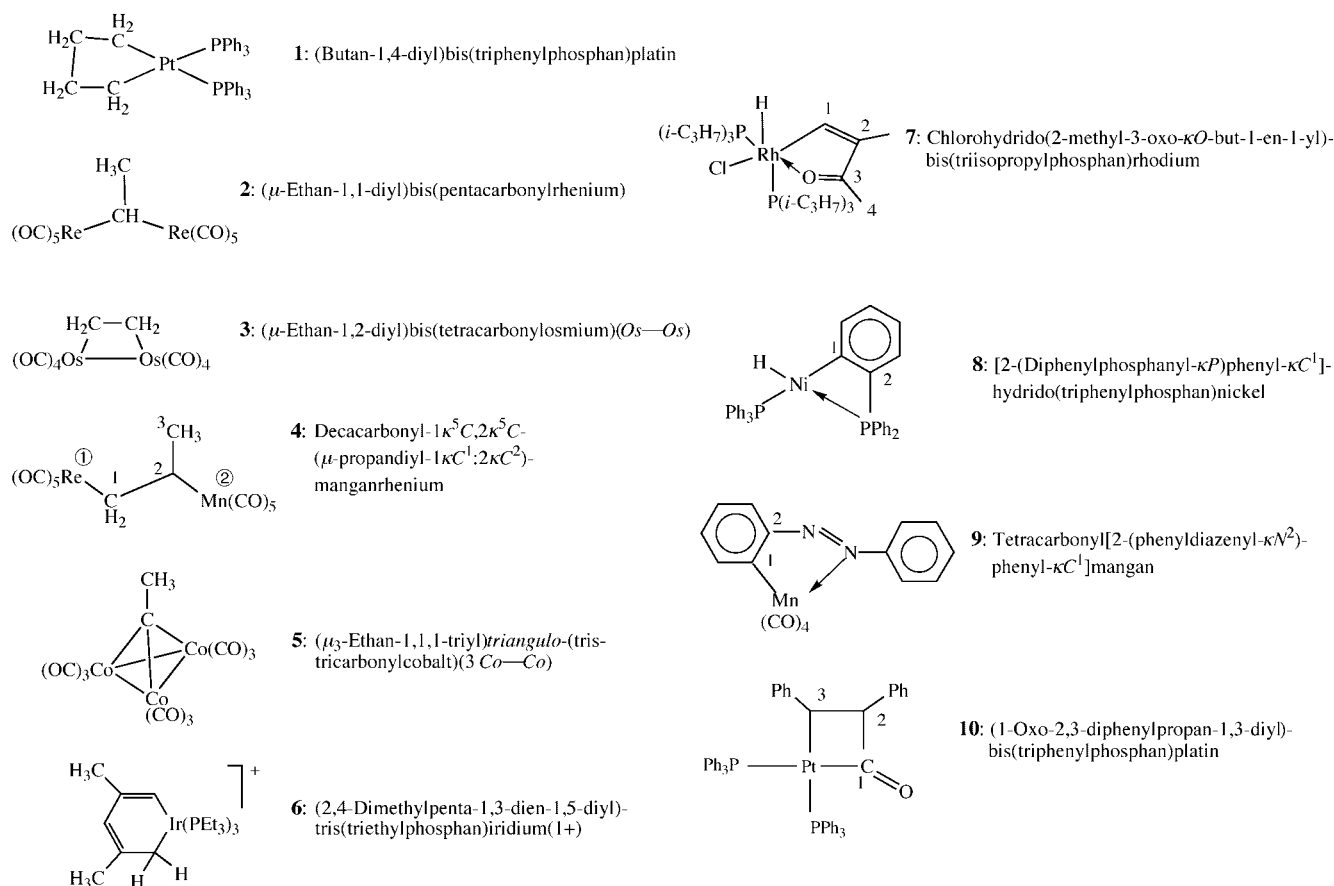
CH_2CH_2 als Brückenligand sollte μ -Ethan-1,2-diyl (oder Ethylen^[6]) genannt werden, während der gleiche Ligand, wenn er mit beiden Kohlenstoffatomen an das gleiche Metall bindet, den Namen η^2 -Ethen bekommt (siehe Schema 3 und Abschnitt 4.2.4). Eine ähnliche Situation tritt bei CHCH auf, das, wenn es mit jeweils einem Kohlenstoffatom an eines der beiden Metallatome bindet, μ -Ethen-1,2-diyl oder μ -Ethan-diyliden heißen kann (Schema 3 und Abschnitt 4.2.3). Wenn dagegen die Brücke durch die Bindung beider Kohlenstoffatome an beide Metalle gebildet wird, ist der Name μ -Ethin angebracht. Die Bindung an *ein* Metallatom wird durch η^2 -Ethin angezeigt (Schema 3 und Abschnitt 4.2.4).

Die chelatisierenden Atome sollten entweder durch Lokanten innerhalb des Ligandennamen angezeigt werden (z. B. Butan-1,4-diyl, Beispiel 1 in Schema 4) oder durch die



Schema 3. Koordinationsweisen der C_1 - und C_2 -Liganden.

kursiven Donoratomsymbole der κ -Notation (Butandiyl- $\kappa^2\text{C}^1, \text{C}^4$) (siehe Abschnitt 10.6.2.2 in Lit. [1]). Für Liganden, die ausschließlich über Kohlenstoff koordinieren, ist die



Schema 4. Beispiele für die Verwendung der Ligandennamen aus Tabelle 5 sowie der κ - und der μ -Notation bei ein- und mehrkernigen Komplexen. Die Verbindungen 1, 3 und 6 können alternativ auch als Metallacyklen benannt werden. Dazu sind separate Empfehlungen vorgesehen. Die Halbklammer bei Verbindung 6 und das neben ihr stehende Pluszeichen zeigen an, dass es sich um eine Komplexkation mit der Ladung 1+ handelt. Dies ist eine abgekürzte Schreibweise für $[\text{„Formel“}]^+$ und wird auch bei anderen geladenen Komplexen in den folgenden Schemata verwendet. Bei den Formeln der Verbindungen 7–9 sind die koordinativen Bindungen von Heteroatomen durch Pfeile verdeutlicht, während die einfachen Linien kovalente Bindungen beschreiben. Auf diese Unterscheidung wurde in den übrigen Formeln dieses Beitrags verzichtet. Die Angabe von κC^1 bei den Namen der Verbindungen 8 und 9 dient nur der Verdeutlichung, da das koordinierte Kohlenstoffatom automatisch die Positionsnummer 1 erhält.

Angabe der Ligandatome innerhalb des Ligandennamens (Tabelle 5) im Allgemeinen der κ -Notation vorzuziehen. Der Lokant „1“ wird jeweils so festgelegt, dass die längste Kette entsteht (Verbindung **4** in Schema 4). In einem Metallacyclus wird die Nummerierung so vorgenommen, dass Seitenketten und Substituenten möglichst niedrige Werte haben (siehe Beispiele in Schema 4). Für Polycyclen und Heterocyclen gelten wieder besondere Regeln der Nummerierung.^[3, 5]

Tabelle 5. Namen organischer Liganden, die mehrere Metall-Kohlenstoff-Einfachbindungen eingehen.^[a]

Formel	systematischer Additionsname	systematischer Substitutionsname	Alternativname
CH ₂	μ -Methandiido	μ -Methandiyl	μ -Methylen
CH ₂ CH ₂	μ -Ethan-1,2-diido	μ -Ethan-1,2-diyl	μ -Ethylen
CH ₂ CH ₂ CH ₂	Propan-1,3-diido	Propan-1,3-diyl	
CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂	Butan-1,4-diido	Butan-1,4-diyl	
CH	μ_3 -Methantriido	μ_3 -Methantriyl	
CH ₃ CH	μ -Ethan-1,1-diido	μ -Ethan-1,1-diyl	
CH ₃ C	μ_3 -Ethan-1,1,1-triido	μ_3 -Ethan-1,1,1-triyl	
CH=CH	μ -Ethen-1,2-diido	μ -Ethen-1,2-diyl	μ -Vinylen
CH ₂ =C	μ -Ethen-1,1-diido	μ -Ethen-1,1-diyl	
C≡C	μ -Ethin-1,2-diido	μ -Ethin-1,2-diyl	

[a] Das Präfix μ - wurde den Ligandennamen vorangestellt, die ausschließlich für den verbrückenden Modus verwendet werden dürfen.

Die κ -Notation wird zwingend, wenn zusätzlich Heteroatome koordiniert sind, und bei unsymmetrischen Verbrückungsarten in mehrkernigen Komplexen. Hier müssen dann auch die Metallatome mit Lokanten versehen werden (siehe Schema 4 für Beispiele). Der Brückenmodus wird mit dem griechischen Buchstaben μ angezeigt (siehe Tabelle 5 und Abschnitt 10.8.1 in Lit. [1]).

4.2.2.1. Die Kappa(κ)-Notation

Mit steigender Komplexität des Namens und der Bindungsart eines Liganden wird eine zusätzliche Notation zur Bezeichnung der koordinierenden Atome notwendig. Bei mehrzähligen Chelatliganden werden die koordinierenden Ligandatome durch kursive Elementsymbole hinter dem griechischen Buchstaben κ angezeigt. Im Falle sehr komplizierter Ligandennamen wird der κ -Lokant hinter die Stelle des Namens gesetzt, die die Einheit (funktionelle Gruppe, Kette, Ring oder Radikal) anzeigt, der das Ligandatom angehört. Sofern diese Einheit noch weitere Donoratome hat, muss die Position des Ligandatoms als hochgestellte Zahl am Elementsymbol angegeben werden (siehe Verbindung **9** in Schema 4).

Bei mehrzähligen Liganden wird die Zahl identisch gebundener Ligandatome mit einer hochgestellten Zahl hinter dem κ -Symbol (κ^2 , κ^3 ...) angegeben. Enthält ein mehrzähliger Ligand mehrere nichtäquivalente Ligandatome, muss jedes als kursives Elementsymbol hinter κ aufgeführt werden.

4.2.2.2. Die Mü(μ)-Notation

Brückenliganden werden durch den griechischen Buchstaben μ kenntlich gemacht, der vor den Ligandennamen gesetzt und mit diesem durch einen Bindestrich verbunden wird. Der

ganze Term, z. B. μ -Chloro, wird vom Rest des Namens durch einen Bindestrich getrennt oder in runde Klammern eingeschlossen, wenn der Ligandename komplexer Natur ist. Wenn der Brückenligand mehrfach auftritt und multiplikative Präfixe verwendet werden, werden folgende Darstellungen empfohlen: Tri- μ -chloro-chloro oder Bis(μ -diphenylphosphido) etc. Der Brückenindex, also die Zahl der Zentralatome, die durch einen Brückenliganden verbunden werden, wird mit einer tiefgestellten Zahl angezeigt, also μ_n mit $n \geq 2$. Der Brückenindex 2 wird allerdings normalerweise weggelassen. Brückenliganden werden in alphabetischer Reihenfolge mit den anderen Liganden aufgeführt, wobei jedoch der Brückenligand immer vor dem entsprechenden nichtverbrückenden Liganden genannt wird, also Di- μ -chloro-tetrachloro.... Mehrfachverbrückung wird in absteigender Zahl, wie etwa bei μ_3 -Oxo-di- μ -oxo-trioxo... angegeben.

4.2.2.3. Metall-Metall-Bindungen

Metall-Metall-Bindungen können in einem Namen durch kursive Elementsymbole der entsprechenden Metallatome angezeigt werden, die durch einen langen Strich verbunden und in runde Klammern eingeschlossen werden. Diese werden am Schluss des Namens hinter den Zentralatomen und vor einer eventuellen Ladung eingefügt. Unterschiedliche Bindungsordnungen der Metall-Metall-Bindung werden im Namen nicht differenziert (siehe Verbindungen **3** in Schema 4 und **42** in Schema 8).

Zweikernige Komplexe können unsymmetrisch sein, weil sie verschiedene Metallatome enthalten, weil sich die Ligandenumgebungen der beiden Metallatome unterscheiden oder weil beides zutrifft. Hetero-Zweikern-Einheiten werden auf der Basis der Prioritätsliste der Elemente (Abschnitte 2.15.4 und 10.8.3.2 sowie Tabelle IV in Lit. [1]) nummeriert, wobei das Element mit der höheren Priorität den Lokanten „1“ bekommt, auch wenn die Elemente in alphabetischer Reihenfolge aufgeführt werden. Für Homo-Zweikern-Komplexe (wie **3**, Schema 4, und **38–40**, Schema 8) existieren weitere Regeln (Abschnitt 10.8.3.2 in Lit. [1]).

Falls nötig, wird das Symbol κ mit den kursiven Elementsymbolen genutzt, um die bindenden Donoratome und ihre Anordnung im Liganden anzuzeigen. Verbrückende Liganden und eine unsymmetrische Verteilung der Liganden werden durch den Lokanten des Zentralatoms beschrieben, an den der Ligand gebunden ist. Dieser Lokant wird vor das Symbol κ platziert. (Benzolthiolato-1 κ S) zeigt also an, dass das Schwefelatom von Benzolthiolat an das Zentralatom mit dem Lokanten „1“ gebunden ist. Eine rechts von κ hochgestellte Zahl gibt die Zahl der gleichartig an das jeweilige Zentralatom gebundenen Ligandatome an (siehe Verbindung **4** in Schema 4).

Brückenbindung wird durch das Präfix μ angezeigt; wenn an der Brückenbindung mehrere Atome des gleichen Liganden beteiligt sind, werden die κ -Lokanten mit ihren Elementsymbolen voneinander durch einen Doppelpunkt getrennt, z. B. μ -Propandiyl-1 κ C¹:2 κ C² bei der Benennung von Verbindung **4**. Der Doppelpunkt dient hier nur zur Kennzeichnung der Brückenbindung.

Für eine ausführlichere Diskussion der Nomenklatur zwei- und mehrkerniger Komplexe sei auf Kapitel 10, Abschnitt 8 in Lit. [1] verwiesen.

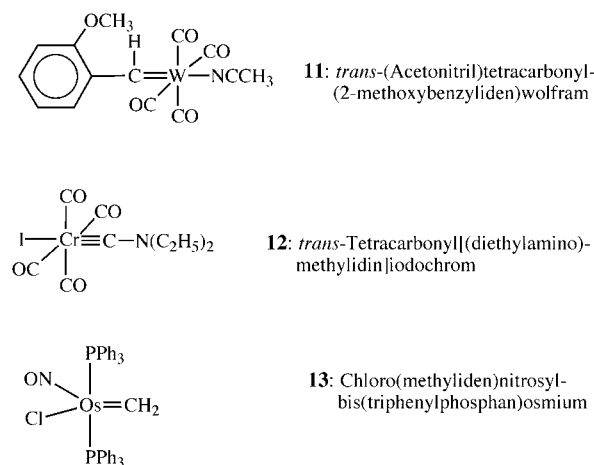
Liganden, die sowohl über Kohlenstoff- als auch über Heteroatome binden, erhalten ebenfalls den üblichen Namen der Substitutions- oder Additionsnomenklatur; die Bindung der Heteroatome muss mithilfe der κ -Notation angezeigt werden (siehe Verbindungen 7–10 in Schema 4).

4.2.3. Liganden, die über Metall-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen koordinieren

Liganden, die Metall-Kohlenstoff-Doppel- oder -Dreifachbindungen eingehen, erhalten ebenfalls Namen nach der Substitutionsnomenklatur, wobei der Ligandennamen für eine Doppelbindung auf -ylden und für eine Dreifachbindung auf -ylidin endet. Diese Suffixe werden nach zwei Methoden vergeben (siehe Abschnitt R-2.5 in Lit. [3]):

- a) Das Suffix -ylden oder -ylidin ersetzt die Endung -an im Namen des Stammhydrids. Das Atom mit der freien Valenz befindet sich am Kettenende und erhält den Lokanten „1“, der nicht aufgeführt wird. Diese Methode wird nur für gesättigte acyclische und monocyclische Kohlenwasserstoffsubstituenten empfohlen sowie für die einkernigen Hydride von Silicium, Germanium, Zinn, Blei und Bor.
- b) Bei der allgemeinen Methode wird das Suffix -yliden oder -ylidin an den Namen des Stammhydrids angehängt. Die Atome mit freien Valenzen erhalten die niedrigsten Lokanten, die mit einer etablierten Nummerierung des Stammhydrids vereinbar sind. Außer bei eindeutigen Fällen und bei der Endung -ylidin muss auch der Lokant „1“ immer aufgeführt werden.

Am Beispiel von $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}$ seien die beiden Methoden veranschaulicht: Regel a ergibt Propylden, Regel b (Propan-1-yliden). Weitere Beispiele für die Namen von Liganden, die Metall-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen eingehen, finden sich in Tabelle 6, Beispiele für auf diesem Weg benannte Verbindungen in Schema 5. Für hetero- und polycyclische System gelten wiederum spezielle Regeln.^[3, 5]



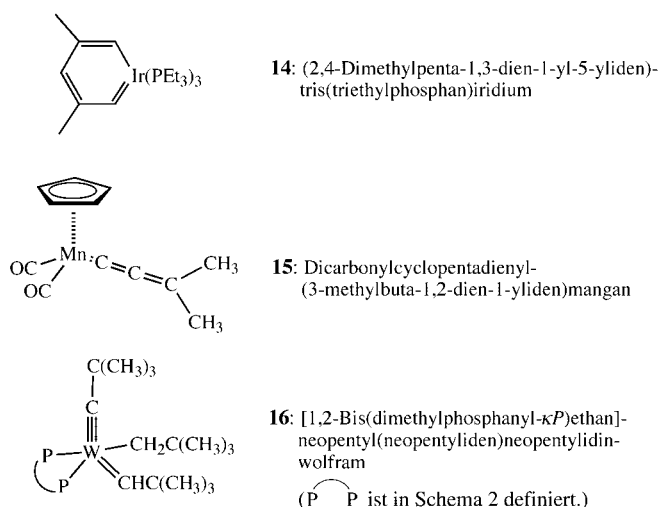
Schema 5. Beispiele für die Verwendung der Ligandennamen aus Tabelle 6.

Tabelle 6. Namen organischer Liganden, die Metall-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen eingehen.

Ligandformel	systematischer Name	Alternativname
$\text{CH}_2=$	Methyliden	
$\text{CH}_3\text{CH}=$	Ethyliden	
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=$	Ethenylden	Vinylden
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}=$	(Prop-2-enylden)	Allyliden
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}=$	(Propa-1,2-dienylden)	Allenyliden
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=$	(Propan-2-yliden)	Isopropylden
$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}=$	(2,2-Dimethylpropylden)	Neopentylden
	Cyclopropylden	
	Cyclobutylden	
	Cyclopenta-2,4-dienylden	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=$	(Phenylmethyliden)	Benzyliden
$\text{HC}\equiv$	Methanylylden	
$\text{HC}\equiv$	Methyliden	
$\text{CH}_3\text{C}\equiv$	Ethyliden	
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv$	Propyliden	
$(\text{CH}_3)_3\text{C}\equiv$	(2,2-Dimethylpropyliden)	Neopentyldin
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv$	(Phenylmethyliden)	Benzylidin

Wenn ein Ligand über mehrere Bindungsstellen verfügt, wird der Lokant „1“ so zugewiesen, dass die längste Kohlenstoffkette entsteht. In einem Metallacyclus wird die Richtung der Nummerierung so gewählt, dass Seitenketten und Substituenten die kleinstmöglichen Lokanten erhalten.

Gehen von einem Liganden sowohl Metall-Kohlenstoff-Einfach- als auch -Mehrfachbindungen aus, gilt für die Endungen die Reihenfolge -yl, -ylden, -ylidin (siehe Verbindung 16 in Schema 5). Methode b sollte dann in jedem Fall genutzt werden, um die kleinstmöglichen Lokanten für die freien Valenzen zu erhalten. Bleiben dann immer noch mehrere Möglichkeiten, wird die niedrigste Zahl für auf -yl endende Substituenten gewählt, darauf folgen -ylden, Seiten-



ketten oder Substituenten. So ergibt sich für $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}$ der Name (Propan-1-yl-1-yliden), wenn das Kohlenstoffatom an ein Metallatom einfach und an ein zweites doppelt gebunden ist.

4.2.4. Ungesättigte Moleküle oder Ionen als Liganden

Seit der Entdeckung von „Zeises Salz“, $\text{K}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]$, der ersten metallorganischen Verbindung eines Übergangsmetalls, und besonders seit der Entdeckung von Ferrocen, $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$, hat die Zahl und Vielfalt von metallorganischen Komplexen mit ungesättigten organischen Liganden enorm zugenommen.

Komplexe mit Liganden, die über mindestens zwei benachbarte Atome in einer „seitlichen“ Koordination gebunden sind, brauchen eine spezielle Nomenklatur. Diese Liganden sind gewöhnlich Moleküle, die über die π -Elektronen ihrer Mehrfachbindungen binden, wie Alkene, Alkine oder aromatische Verbindungen, aber es können auch kohlenstofffreie Verbindungen mit Heteroatom-Mehrfachbindungen sein. Ihre Komplexe werden im Allgemeinen als π -Komplexe bezeichnet. Die Bezeichnung π -koordiniert ist jedoch zu unpräzise, da die genaue Art der Wechselwirkung (σ , π , δ) oft unklar ist. Deshalb werden die Atome, die an das Metallatom gebunden sind, in einer Weise wiedergegeben, die unabhängig von theoretischen Überlegungen ist.^[7] Beispiele für mit den folgenden Regeln gestaltete Ligandennamen sind in Tabelle 7 zu finden, Beispiele für die Verwendung dieser Namen in der Benennung von Komplexen in Schema 6.

Vom Standpunkt der Oxidationszahlen können Liganden wie Alkene, Alkine, Nitrile, Diazene und andere Gruppen, z. B. Allyl (C_3H_5), Butadien (C_4H_6), Cyclopentadienyl (C_5H_5), Cycloheptatrienyl (C_7H_7) und Cyclooctatetraen (C_8H_8), als anionisch, neutral oder kationisch betrachtet werden (siehe Abschnitt 4.1). Ihre Strukturen und Bindungsverhältnisse in Komplexen können sehr kompliziert und nicht klar definiert sein. Deshalb werden für solche Liganden Namen gewählt, die die stöchiometrische Zusammensetzung angeben und die man mit den üblichen Regeln der Organischen Chemie ableiten kann. Neutrale Liganden werden so benannt, dass der Teil des Moleküls, der an das Metall gebunden ist, zur Hauptgruppe wird. Alle weiteren charakteristischen Gruppen werden dann als Suffixe angeführt. Andere Liganden erhalten die substitutiven Namen mit den Endungen -yl, -diyl, -yliden etc., abhängig davon, wie viele Wasserstoffatome entfernt wurden und um welchen Typ von Bindung es sich handelt (siehe Abschnitte 4.1–4.3). Alternativ können auch die Endungen -ido, -diido verwendet werden. Wiederum gilt für poly- und heterocyclische Liganden eine besondere Nomenklatur. In einem Allyl- oder Dienylsystem wird das ungeradzahlige Atom so lokalisiert, dass dabei die längste Kette entsteht (Verbindung **37** in Schema 7).

Die Ligandennamen werden in alphabetischer Reihenfolge aufgeführt, gefolgt vom Namen des Zentralatoms und von der Ladung, falls erforderlich. Die folgenden stöchiometrischen Namen sollen dies illustrieren:

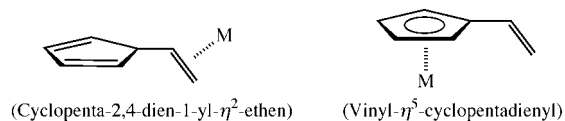
$\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$ Kaliumtrichloro(ethene)platinat
 $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ Bis(cyclopentadienyl)nickel (Nickelocen)^[8]

$[\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_6)(\text{CO})_3]$ (Butadien)tricarbonsyleisen
 $[\text{Cr}(\text{C}_3\text{H}_5)_3]$ Tris(allyl)chrom

Die besonderen Bindungsverhältnisse bei der Bindung ungesättigter Kohlenwasserstoffe an Metallatome über ihre π -Elektronen erforderte eine spezielle Nomenklatur, um eine eindeutige Beschreibung der Bindungsarten zu ermöglichen. Deshalb wurde die η -Nomenklatur entwickelt.^[9] Das η -Symbol (ausgesprochen eta, siehe unten) ermöglicht eine topologische Beschreibung, indem es die Konnektivität zwischen Ligand und Metallatom anzeigt (siehe Beispiele in Schema 7).

Wenn alle ungesättigten Kohlenstoffatome eines Liganden an das Metallatom koordiniert sind, wird das Präfix η dem Ligandennamen vorangestellt, wobei die Zahl der koordinierten Atome durch eine hochgestellte Zahl am Präfix η angezeigt werden kann (z. B. η^3 = eta drei oder trihapto, η^4 = eta vier oder tetrahapto, η^5 = eta fünf oder pentahapto; griech. haptēin = greifen).^[8] Komplexe ungesättigter Liganden mit Heteroatomen können auf die gleiche Art beschrieben werden, wenn sowohl die Kohlenstoffatome als auch die benachbarten Heteroatome an der Bindung beteiligt sind (siehe Verbindung **21** in Schema 6).

Statt dem gesamten Ligandennamen kann das Symbol η auch dem Teil des Namens vorangestellt werden, der am besten geeignet ist, um die Konnektivität anzuzeigen, wie die folgenden beiden Beispiele illustrieren:








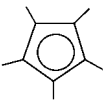

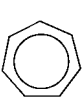

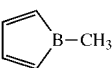



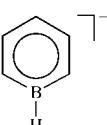
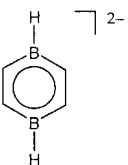


Falls nicht alle ungesättigten Atome eines Liganden an der Bindung beteiligt sind, wenn ein Ligand auf mehrere Arten binden kann oder wenn ein Ligand mehrere Metallatome verbrückt, muss die Position der Ligandatome in einer Zahlenfolge dem η -Symbol vorangestellt werden. Koordination über mehrere benachbarte Kohlenstoffatome sollte mit $(1-4\eta)$ und nicht mit $(1,2,3,4\eta)$ angezeigt werden. Die Lokanten und das Symbol η werden in runde Klammern eingeschlossen. Eine Angabe der Zahl der gebundenen Atome mit einer hochgestellten Zahl am η -Symbol ist dann überflüssig (Verbindungen **24–26** in Schema 6).

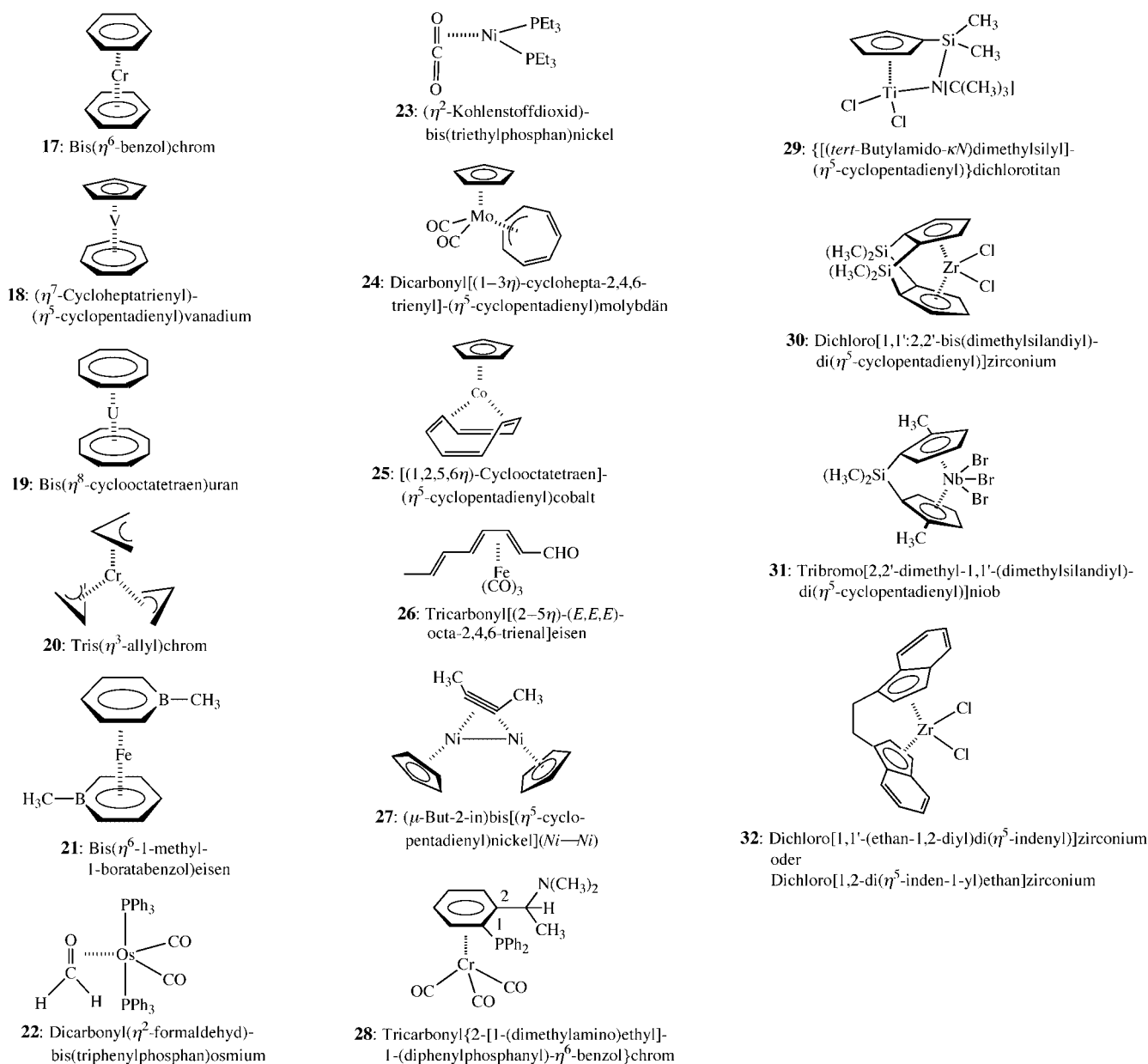
Substituenten erhalten wie üblich möglichst niedrige Lokanten. Falls erforderlich, kann das η -Symbol mit dem κ -Symbol kombiniert werden. η wird dann dem Namen vorangestellt, während κ entweder am Ende des Ligandennamens folgt oder, bei komplexeren Liganden, an der Stelle des Ligandennamens, der die betreffende funktionelle Gruppe betrifft, die an der Bindung beteiligt ist (siehe die Namen der Verbindungen **36** und **37** in Schema 7).^[10]

Falls ungesättigte Kohlenwasserstoffe als Brückenliganden fungieren, wird das in Abschnitt 4.2.2 erläuterte Präfix μ verwendet. Falls erforderlich, kann es mit η und κ kombiniert werden. Der Doppelpunkt dient zum Trennen von Lokanten, die Bindungen zu verschiedenen Metallatomen anzeigen. Die Prioritätszahlen der Metallatome in mehrkernigen Komple-

Tabelle 7. Ligandennamen organischer ungesättigter Moleküle und Ionen, die über π -Elektronen binden.^[a]

	systematischer Additionsname	systematischer Substitutionsname	Alternativname
	η^3 -Propenido	η^3 -Propenyl	η^3-Allyl
	η^3 -(<i>E</i>)-Butenido	η^3-(<i>E</i>)-Butenyl	
	(η^3 -2-Methylpropenido)	(η^3-2-Methylpropenyl)	η^3 -2-Methylallyl
	(η^4 -2-Methylidenpropan-1,3-diido)	(η^4-2-Methylidenpropan-1,3-diyl)	
	(η^6 -2,3-Dimethylidenbutan-1,4-diido)	(η^6-2,3-Dimethylidenbutan-1,4-diyl)	η^6 -2,2'-Biallyl
	η^5 -(<i>Z,Z</i>)-Pentadienido	η^5-(<i>Z,Z</i>)-Pentadienyl	
	η^5 -Cyclopentadienido	η^5-Cyclopentadienyl	
	(Pentamethyl- η^5 -cyclopentadienido)	(Pentamethyl-η^5-cyclopentadienyl)	
	η^5 -Cyclohexadienido	η^5-Cyclohexadienyl	
	η^7 -Cycloheptatrienido	η^7-Cycloheptatrienyl	η^7 -Tropyl ^[b]
	η^7 -Cyclooctatrienido	η^7-Cyclooctatrienyl	η^7 -Homotropyl ^[b]
	(1-Methyl- η^5 -borol)		
	η^5 -Azacyclopentadienido	η^5-Pyrrolyl	η^5 -Azacyclopentadienyl
	η^5 -Phosphacyclopentadienido	η^5-Phospholyl	η^5 -Phosphacyclopentadienyl
	η^5 -Arsacyclopentadienido	η^5-Arsolyl	η^5 -Arsacyclopentadienyl
	η^6 -Borinin-1-uido		η^6-Boratabenzol
	η^6 -1,4-Diborinin-1,4-diuido		η^6-1,4-Diboratabenzol

[a] Die in den Formeln hier und später verwendeten Bögen symbolisieren analog zum Ring in der Benzolformel delokalisierte Ladungen. Die Endung -uido für bestimmte Anionen wird in Abschnitt 5.8.3 von Lit. [3] erläutert. [b] Als Kationen erhalten diese Liganden die Endung -ium.



Schema 6. Beispiele für die Verwendung der Ligandennamen aus Tabelle 7. Mit |||| wird die η -Koordination an ein ausgedehntes π -System beschrieben. Die Verbindungen **31** und **32** können auch nach den in Abschnitt 4.3 beschriebenen Regeln für Bis(cyclopentadienyl)verbindungen benannt werden.

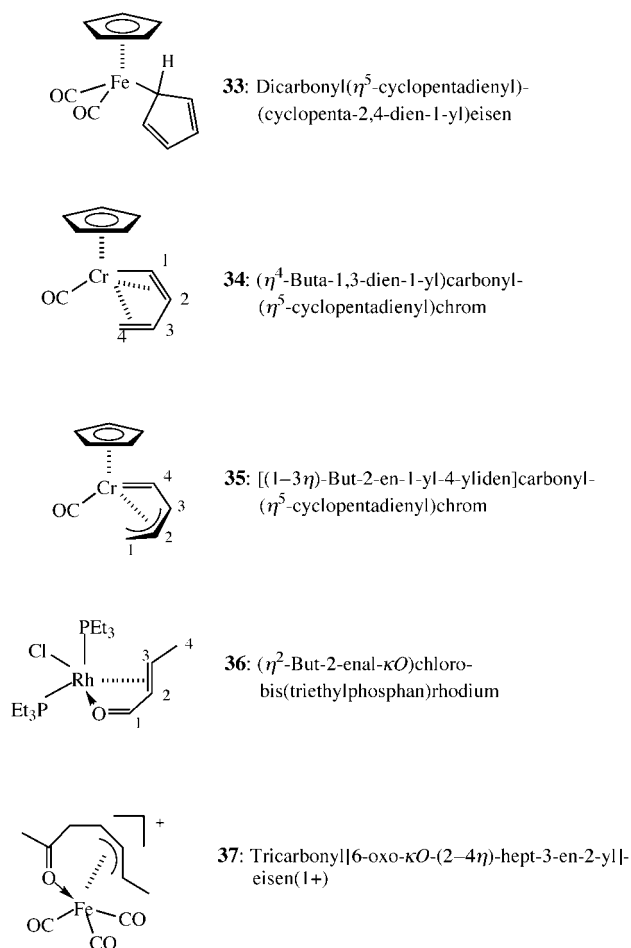
den werden vor die η - und κ -Symbole gesetzt, wobei für η runde Klammern ergänzt werden, z.B. 1(2-4 η) bei Verbindung **39**; in Schema 8 sind für eine Reihe von Komplexen mit η -koordinierten Brückenliganden die Namen aufgeführt.

Die η -Nomenklatur kann auch auf π -koordinierte Liganden ohne Kohlenstoffatome angewendet werden (Schema 9), z.B. auf Cyclotriborazin oder Pentaphospholyl. Sie kann sogar auf Moleküle ausgedehnt werden, deren σ -Bindungen „seitlich“ koordiniert sind wie die H-H-Bindungen in Diwasserstoff-Komplexen,^[11] (η^2 -H₂) z.B. in **46**, oder wie gesättigte C-H-Bindungen in agostischen Wechselwirkungen.^[12] Lokanten für agostische Wechselwirkungen werden separat von anderen Lokanten am Ende des Ligandennamens aufgeführt und kursiv gesetzt (**45**).

Bei zwitterionischen Komplexen, in denen ein nicht-koordinierter Ligandbestandteil eine Ladung trägt, die die Ladung des Metallatoms kompensiert, wird die Ladung des Liganden durch eine entsprechende Endung angezeigt, während die Ladung des Zentralatoms nicht im Namen erscheint (**47**).

4.3. Die Metallocen-Nomenklatur

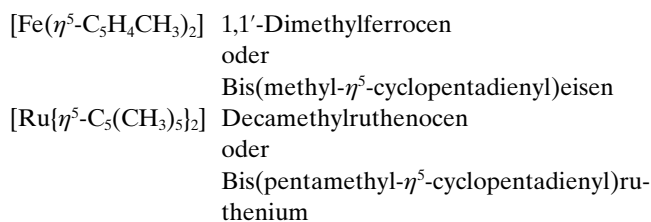
Der erste Übergangsmetallkomplex, der nur carbocyclische Liganden enthält, war Bis(cyclopentadienyl)eisen, [Fe(η^5 -C₅H₅)₂], das eine „Sandwichstruktur“ hat mit zwei parallelen, η^5 - oder π -gebundenen Ringen. Die Erkenntnis, dass diese Verbindung auch elektrophilen Substitutionen zugäng



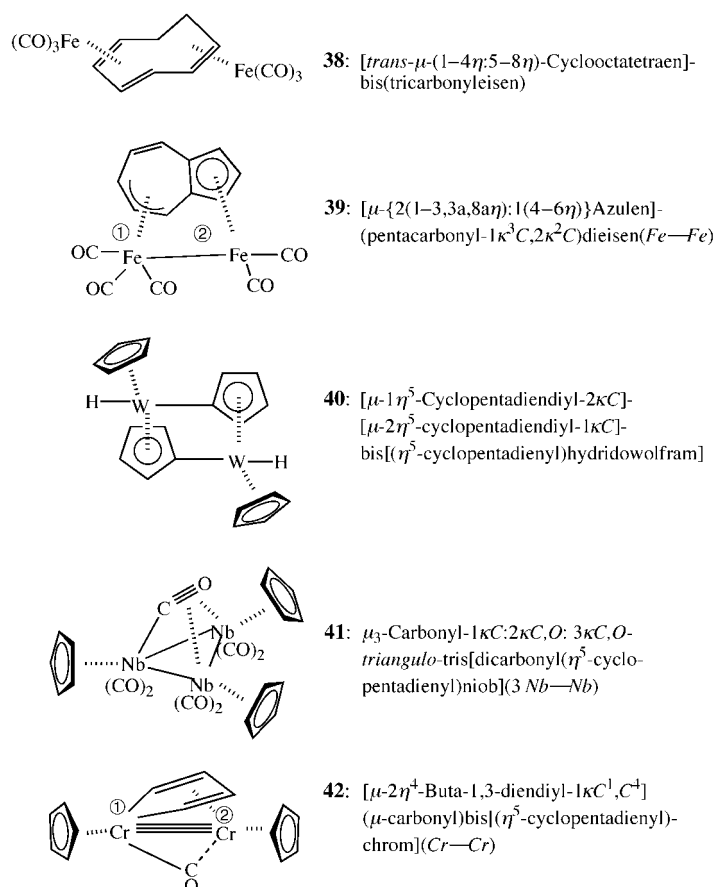
Schema 7. Weitere Beispiele für die Benennung von Komplexen mit η -koordinierten Liganden.

lichist, ähnlich Benzol (engl. benzene), führte zum Trivialnamen Ferrocen.

Die Metallocen-Nomenklatur wurde auch zur Benennung der zu Ferrocen homologen Verbindungen von Ruthenium (Ruthenocen) und Osmium (Osmocen) verwendet. Metallocenderivate können nach der organischen Suffix-Nomenklatur (Ferrocenylcarbaldehyd; siehe Abschnitt R-3.2 in Lit. [3]) oder nach der Präfix-Nomenklatur (Formylferrocen) benannt werden. Substituenten an äquivalenten Cyclopentadienylringen erhalten die niedrigstmöglichen Lokanten in der üblichen Weise. Der erste Ring wird 1–5 und der zweite 1'–5' gezählt. In der Substitutionsnomenklatur können die Endungen -ocenyl, -ocendiyl, -ocentriyl usw. verwendet werden. Beispiele sind:



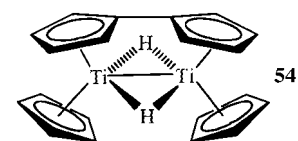
Die Metallocen-Nomenklatur wurde auch auf andere homologe Verbindungen der Übergangsmetalle angewendet, die die allgemeine Formel [M(C₅H₅)₂] haben, z.B. M = V

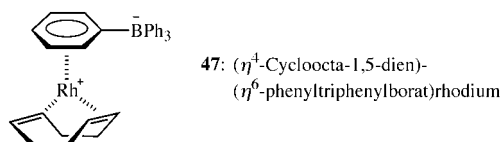
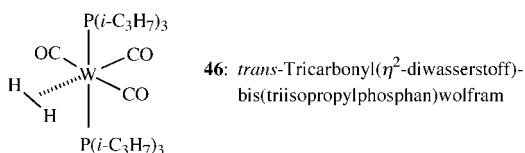
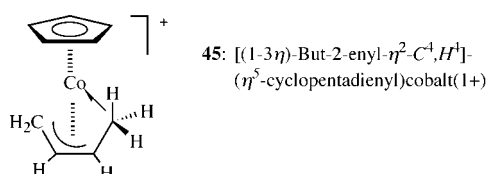
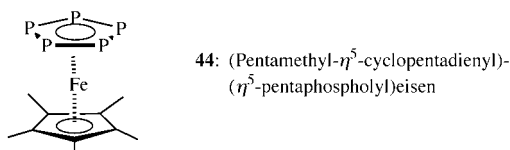
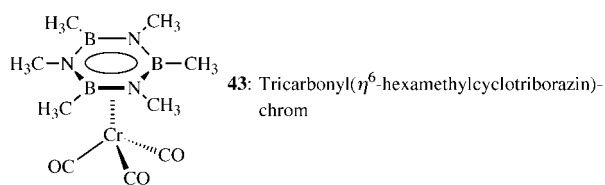


Schema 8. Beispiele für die Benennung von Komplexen mit η -koordinierten Brückenliganden. Der Namensbestandteil *triangulo* bei den Verbindungen **5** und **41** ist ein Strukturdescriptor (siehe Abschnitt 10.8.3.3 in Lit. [1]).

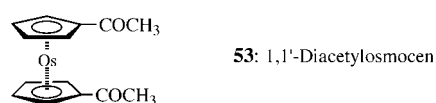
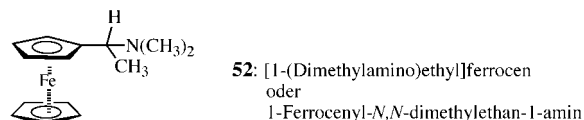
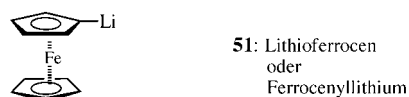
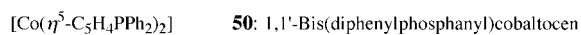
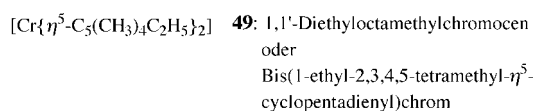
(Vanadocen), Cr (Chromocen), Co (Cobaltocen) und Ni (Nickelocen), sowie auf deren Substitutionsprodukte, wie die Beispiele in Schema 10 belegen.

Der Namen Titanocen ist irreführend, da es mindestens zwei Isomere der Zusammensetzung TiC₁₀H₁₀ gibt, von denen keines die „reguläre“ Sandwichstruktur [Ti(η^5 -C₅H₅)₂] hat. Stattdessen enthalten die Verbindungen η^5 : η^5 -Fulvalendiyl-Ringe (**54**) und verbrückende Hydridliganden. Ähnliches gilt für „Manganocen“, das im festen Zustand eine Kettenstruktur ohne individuelle Sandwicheinheiten hat, obwohl Decamethylmanganocen [Mn(η^5 -C₅(CH₃)₅)₂] eine normale Sandwichstruktur aufweist, ebenso wie Decamethylrhenocen [Re(η^5 -C₅(CH₃)₅)₂]. Bei den schweren Homologen der 3d-Metalle treten einfache Sandwichstrukturen nur selten auf, und Verbindungen mit der Summenformel MC₁₀H₁₀ sind in Wirklichkeit Dimere, z.B. [M₂(η^5 -C₅H₅)₄]^z (z = 0, M = Re; z = 1+, M = Os), oder sie enthalten η^1 : η^5 -Cyclopentadiendiyl-Brücken (**40** in Schema 8) oder η^5 : η^5 -Fulvalendiyl-Brücken („Titanocen“ **54**) und Hydridliganden. Es wird empfohlen, die Endung -ocen ausschließlich bei Molekülen der Struktur Bis(η^5 -cyclopentadienyl)metall mit coplanaren Ringen zu verwenden, bei denen das Metall dem d-Block





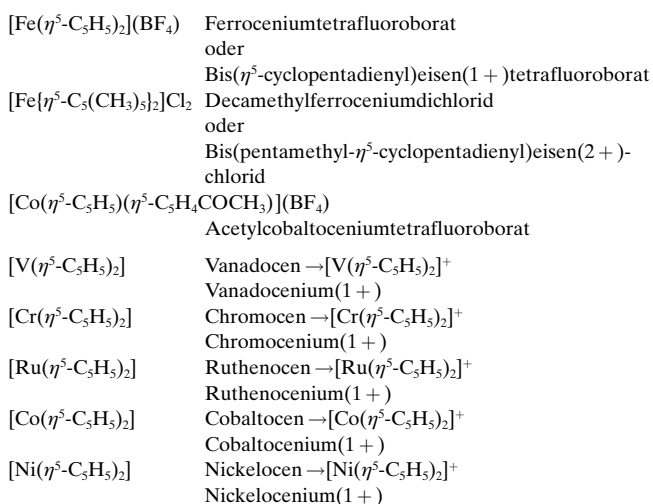
Schema 9. Beispiele für die Benennung von Komplexen mit η -koordinierten kohlenstofffreien Liganden und mit koordinierten σ -Bindungen sowie von zwitterionischen Komplexen. Der Halbpfel in der Formel von 45 deutet die agostische Wechselwirkung an.



Schema 10. Einige Metallocenkomplexe und ihre Namen.

angehört. Sie sollte somit auch nicht bei Verbindungen der s- und p-Reihe wie Ba(C₅H₅)₂ oder Sn(C₅H₅)₂ verwendet werden.

Die oxidierten Metallocene können Metallocenium($n+$) benannt werden, obwohl anzumerken ist, dass die Endung -ium normalerweise in der Substitutionsnomenklatur eine andere Bedeutung hat, nämlich die Addition eines Protons an eine Neutralverbindung. Substituierte Metallocene werden ähnlich benannt. Als Alternative ist allerdings Bis(η^5 -cyclopentadienyl)eisen(1+) gegenüber Ferrocenium(1+) vorzuziehen. Beispiele sind in Schema 11 zusammengefasst. Die oxidierte Form von Osmocen ist im festen Zustand dimer mit einer langen Os-Os-Bindung und sollte deshalb nicht nach der oocenium-Nomenklatur benannt werden. Dagegen hat [Os(η^5 -C₅(CH₃)₅)₂]⁺ eine normale Sandwichstruktur und kann deshalb als Decamethylosmocenium(1+) beschrieben werden, wobei Bis(pentamethylcyclopentadienyl)-osmium(1+) ebenso richtig ist.



Schema 11. Zur Benennung von kationischen Metallocenen.

Neben einfachen Cyclopentadienylkomplexen existieren auch solche mit polycyclischen Derivaten dieses Liganden. Die Namen dieser Liganden werden von ihren organischen Trivialnamen abgeleitet, z. B. Inden-1-yl (C₉H₇), Fluoren-9-yl (C₁₃H₈) und Azulen (C₁₀H₈). So heißt [Fe(η^5 -C₉H₇)₂] Bis(η^5 -indenyl)eisen. Die Verwendung der Anellierungsnomenklatur, z. B. in Form von Dibenzoferrrocen, wird abgelehnt.

In starken Säuren wird Ferrocen zu [Fe(η^5 -C₅H₅)₂H]⁺ protoniert. Um Verwechslungen mit [Fe(η^5 -C₅H₅)₂]⁺, Ferrocenium, zu vermeiden, sollte diese Verbindung nach der Additionsnomenklatur benannt werden, also Bis(η^5 -cyclopentadienyl)hydridoisen(1+).

Es gibt inzwischen eine Vielzahl an Komplexen, die neben den beiden η^5 -Cyclopentadienylliganden noch weitere Liganden enthalten. Diese werden oft Metallocendi(ligand) genannt. Ein bekanntes Beispiel ist Titanocendichlorid für [Ti(η^5 -C₅H₅)₂Cl₂]. Diese Nomenklatur wird nicht empfohlen, da die Metallocen-Nomenklatur auf Verbindungen mit zwei parallelen Ringen und keinen weiteren Liganden beschränkt bleiben sollte. Ein korrekter Name für [Ti(η^5 -C₅H₅)₂Cl₂] ist

deshalb Dichlorobis(η^5 -cyclopentadienyl)titan. Genauso sollten $[\text{W}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{H}_2]$, $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_2]$ und $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)_2]$ als Bis(η^5 -cyclopentadienyl)dihydridowolfram (nicht Wolframocendihydrid), Dicarbonylbis(η^5 -cyclopentadienyl)-titan bzw. Bis(η^5 -cyclopentadienyl)dimethylzirconium bezeichnet werden.

Die Verbindung $[\text{U}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)_2]$ wird in der Literatur oft Uranocen genannt. Ähnliche Verbindungen sind auch mit den Lanthanoiden herstellbar, z.B. $[\text{Ce}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)_2]^-$, und mit Zirkonium, $[\text{Zr}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)_2]$. In diesen Komplexen sind die beiden carbocyclischen Ringe planar, und es bestehen gewisse Ähnlichkeiten mit der Bindung in Metallocenen. Die Lanthanoide bilden jedoch auch in der Oxidationsstufe +III Komplexe mit Cyclopentadienylringen wie $[\text{Sm}\{\text{C}_5(\text{CH}_3)_5\}_2]$. Eine Ausdehnung der Metallocen-Nomenklatur auf $[\text{U}(\text{C}_8\text{H}_8)_2]$ und ähnliche Verbindungen kann deshalb nur zu Verwirrungen führen und wird daher abgelehnt. Der Cyclooctatetraenring kann auch als η^4 -Ligand, z.B. in $[\text{Ti}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$, und mit vielen anderen Haptizitäten auftreten. Verbindungen mit Cyclooctatetraenliganden sollten deshalb nach der üblichen Nomenklatur für metallorganische Verbindungen benannt werden, also als Bis(η^8 -cyclooctatetraen)uran und (η^8 -cyclooctatetraen)[(1-4 η)-cyclooctatetraen]titan.^[13]

[1] *Nomenclature of Inorganic Chemistry, Recommendations 1990* (The Red Book) (Hrsg.: G. J. Leigh), Blackwell, Oxford, **1990**; *Nomenkla-*

tur der Anorganischen Chemie (Hrsg.: W. Libscher), VCH, Weinheim, **1994**.

- [2] *Nomenclature of Organic Chemistry* (Hrsg.: J. Rigaudy, S. P. Klesney), Pergamon, Oxford, **1979**.
- [3] *A Guide to IUPAC Nomenclature of Organic Compounds, Recommendations 1993* (The Blue Book 1993) (Hrsg.: R. Panico, W. H. Powell, J.-C. Richer), Blackwell, Oxford, **1993**; *Nomenklatur der Organischen Chemie* (Hrsg.: G. Kruse), VCH, Weinheim, **1997**.
- [4] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallics*, VCH, Weinheim, **1992**.
- [5] „Nomenclature of fused and bridged fused ring systems (IUPAC Recommendations 1998)“: G. P. Moss, *Pure Appl. Chem.* **1998**, *70*, 143.
- [6] Das traditionelle Suffix -ylen soll nur noch gemeinsam mit dem Präfix μ zur Beschreibung der Brückenliganden -CH₂-, -CH₂CH₂- sowie 1,2-, 1,3- und 1,4-C₆H₄ (Methylen, Ethylen, Phenylen) verwendet werden (siehe Abschnitt 4.2.2).
- [7] Die Verwendung der Präfixe σ und π für Nomenklaturzwecke wird nicht empfohlen, da sich diese Symbole auf die Symmetrie der Orbitale und ihrer Wechselwirkungen beziehen, was für Nomenklaturzwecke unwichtig ist.
- [8] Eine vereinfachte Nomenklatur für Metallocene findet sich in Abschnitt 4.3.
- [9] F. A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 6230.
- [10] Die Verwendung von η^1 für einen Liganden, der über nur ein Kohlenstoffatom koordiniert, wird nicht empfohlen (siehe Abschnitt 4.2.4). In der Literatur werden Cyclopentadienylliganden, die nur über eine σ -Bindung koordinieren, oft als σ -Cyclopentadienyl oder η^1 -Cyclopentadienyl bezeichnet. Vorzuziehen ist die Bezeichnung Cyclopenta-2,4-dien-1-yl oder Cyclopenta-2,4-dienyl- κC^1 .
- [11] D. J. Heinekey, W. J. Oldham, Jr., *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 913.
- [12] M. Brookhart, M. L. H. Green, L. Wong, *Inorg. Chem.* **1988**, *36*, 1.
- [13] Der Ligand C₈H₈²⁻ wird gelegentlich als „Cyclooctatetraenyl“ bezeichnet. Dieser Name ist falsch, da er nur für den (hypothetischen) Liganden C₈H₇ gelten könnte.