

**GARY L. MIESSLER**

*St. Olaf College Northfield, Minnesota*

**DONALD A. TARR**

*St. Olaf College Northfield, Minnesota*

# CHIMICA INORGANICA

*Quarta Edizione*

Edizione italiana a cura di

**DARIO DUCA**

Ordinario di chimica generale ed inorganica

Dipartimento di Chimica "S. Cannizzaro" dell'Università di Palermo

Con la collaborazione di

**REMEDIOS CORTESE**

Dipartimento di Chimica "S. Cannizzaro" dell'Università di Palermo

Traduzione di

**VALERIO CAUSIN**

Dipartimento di Scienze Chimiche

Università degli Studi di Padova

**PICCIN**

Titolo dell'edizione originale in lingua inglese  
INORGANIC CHEMISTRY, 4<sup>th</sup> Edition  
by GARY L. MIESSLER, DONALD A. TARR  
Copyright © 2011 by Pearson Education, Inc, publishing as Prentice Hall

Tutti i diritti sono riservati.

È VIETATA PER LEGGE LA RIPRODUZIONE IN FOTOCOPIA  
E IN QUALSIASI ALTRA FORMA

È vietato riprodurre, archiviare in un sistema di riproduzione  
o trasmettere sotto qualsiasi forma o con qualsiasi mezzo elettronico,  
meccanico, per fotocopia, registrazione o altro,  
qualsiasi parte di questa pubblicazione senza autorizzazione scritta dell'Editore.  
Ogni violazione sarà perseguita secondo le leggi civili e penali.

ISBN 978-88-299-2096-9

L'illustrazione in copertina è un'immagine dell'orbitale molecolare  $t_{2g}$  del complesso ottaedrico  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ , che si forma dall'interazione dell'orbitale  $3d_{xy}$  del cromo con gli orbitali  $\pi^*$  dei sei leganti CO. Questo è uno dei tre orbitali  $t_{2g}$  di questo complesso, che hanno un ruolo di primo piano nel legame tra l'atomo di cromo ed i leganti, come discusso nel Capitolo 13.

Stampato in Italia

---

Copyright © 2012, by Piccin Nuova Libreria S.p.A. di Padova  
[www.piccin.it](http://www.piccin.it)

## PRESENTAZIONE DELL'EDIZIONE ITALIANA

Conosco il Miessler-Tarr ormai da quasi vent'anni. Da quando insegno lo uso come libro di testo. Inizialmente l'ho adottato come testo avanzato di chimica inorganica, in un secondo tempo, come testo elementare sempre nell'insegnamento della chimica inorganica. In questo caso, ho coinvolto il docente d'inglese con cui potevamo così introdurre la corrente terminologia chimica internazionale agli studenti – tentando anche una traduzione del nome di quelle specie che non presentavano ancora una nomenclatura italiana ufficiale – già al primo semestre del primo anno del corso di laurea in chimica.

L'apparente contraddizione nell'utilizzo del libro come strumento didattico elementare e al contempo avanzato si concilia con il taglio particolare che gli autori hanno da sempre dato al testo, nel quale viene enfatizzato il ruolo degli strumenti modellistici – in particolare teorici e computazionali – della chimica.

Il testo può perciò essere usato per introdurre il linguaggio moderno della chimica, in supporto ad un corso di chimica generale – prima dello studio sistematico degli elementi dei gruppi principali – ma può anche essere usato per approfondire concetti connessi i) alla chimica degli elementi di transizione o dei composti di coordinazione, ii) ai sistemi acido-base e iii) allo stato solido, per ricordarne alcuni. A questa caratteristica del Miessler-Tarr, presente in tutte le sue edizioni, ne va aggiunta una molto importante riguardante la presente edizione che infatti riporta una ricchissima bibliografia aggiornata alla recente data di pubblicazione del testo in lingua inglese. La bibliografia è ulteriormente arricchita da suggerimenti che attraverso l'uso di strumenti quali *Web of Science* e *SciFinder Scholar* permettono di approfondire argomenti, attraverso l'utilizzo diretto di articoli originali. Questi, talvolta, rappresentano anche lo strumento di verifica alla soluzione dei problemi di fine capitolo che, in una sezione speciale, in taluni casi richiedono lo specifico impiego di pacchetti di codici di calcolo (anche avanzati).

Gli autori hanno infine arricchito diversi capitoli con argomenti di attuale interesse, introducendo discussioni su nuovissime specie chimiche, anche esotiche, ma con significativi sviluppi e applicazioni potenziali, la cui presentazione nel corso delle lezioni è, per esperienza personale, sempre motivo di stimolo alla ricerca di novità e strumento per catalizzare l'attenzione degli studenti.

Date queste premesse naturalmente auguro un positivo riscontro e un largo impiego alla prima edizione italiana di questo che può ormai essere considerato un testo classico di chimica inorganica.

A questo proposito volevo ricordare e ringraziare quali eventuali artefici del successo, del Miessler-Tarr in italiano, la casa editrice Piccin Nuova Libreria che, ancora da prima che io nascessi, ha offerto a studenti e studiosi italiani le ultime edizioni di testi di chimica di autori internazionali di altissimo livello e poi il dott. Valerio Causin, ricercatore presso il Dipartimento di Chimica dell'Università di Padova, e la dott.ssa Remedios Cortese, dottoranda presso il Dipartimento di Chimica dell'Università di Palermo, che hanno svolto e rifinito l'opera di traduzione della presente edizione, rendendo quasi superfluo il mio contributo, dato in fase di revisione e cura della traduzione stessa.

DARIO DUCA

## PREFAZIONE

La velocità con cui si sviluppa la chimica inorganica rende difficile la sfida di scrivere un libro di testo che sia aggiornato ed adatto a coloro che lo useranno. Molti suggerimenti sono venuti da studenti, colleghi, revisori ed altri lettori. Tutti sono stati apprezzati ed adottati nei limiti di spazio e scopo del libro. Nel preparare questa edizione in particolare si è curato il suo aggiornamento e l'introduzione di nuovi strumenti utili allo studio. Inoltre, con l'ampliarsi dell'accesso a riviste scientifiche in formato elettronico e di strumenti di ricerca bibliografica come Web of Science e SciFinder Scholar, al termine dei capitoli sono stati introdotti molti problemi la cui soluzione dipende dalla consultazione della letteratura originale e dalle ricerche elettroniche. Di seguito si riportano le caratteristiche che differenziano la quarta edizione rispetto alla terza:

- sono state aggiunte, in molti capitoli, nuove e più ampie discussioni su argomenti di recente interesse, ad esempio i complessi recettore-ospite (Capitolo 6), i quantum dot (Capitolo 7), il grafene ed i nanotubi (Capitolo 8), le strutture metallo-organiche (Capitolo 9), i leganti carburici e cumulenici (Capitolo 13), la metatesi di olefine (Capitolo 14), i legami quintupli (Capitolo 15), gli agenti antitumorali basati sul platino (Capitolo 16) ed i gas serra (Capitolo 16).
- Le sezioni sui modelli VSEPR e ligand close-packing nel Capitolo 3 sono state arricchite per aumentare la varietà degli esempi.
- Per focalizzare maggiormente l'attenzione sulla simmetria, il Capitolo 4 adesso include le applicazioni della simmetria alla spettroscopia Raman, la considerazione della simmetria del moto traslazionale e rotazionale ed infine è stato aumentato il numero di problemi alla fine del capitolo.
- Rispondendo alle richieste di molti lettori, abbiamo aumentato il numero di problemi alla fine dei capitoli di più del 25 %, con molti nuovi problemi basati sulla recente letteratura di chimica inorganica. Il numero totale dei problemi supera ora 500. Sono stati aggiunti anche ulteriori problemi che richiedono l'uso di software di modeling molecolare.
- Anche il numero di esempi ed esercizi all'interno dei singoli capitoli è stato aumentato, con circa il 10 % in più di tali esercizi rispetto alla terza edizione.
- Sono state aggiunte informazioni di riferimento sulle funzioni angolari degli orbitali f (Appendice B.8). Inoltre, sono state aggiornate le tabelle dei pesi atomici ed i dati della tavola periodica degli elementi secondo le più recenti raccomandazioni IUPAC; le costanti fisiche sono state aggiornate sulla base dei valori più recenti riportati nel sito web del NIST.
- Anche a scopo di divertimento, abbiamo incluso le rappresentazioni di alcune strutture particolarmente interessanti, per esempio, un carbon peapod (Capitoli 1 e 8), un "guantone da baseball molecolare" (Capitolo 6), l'unzipping dei nanotubi, l'allotropo ad alta pressione O<sub>8</sub> (Capitolo 8), la ruota panoramica molecolare e ancora un complesso di diplatino tenuto assieme da un guinzaglio di 16 atomi di carbonio (Capitolo 13).
- Questa edizione sfrutta un secondo colore per rendere le figure più chiare ed evidenziare meglio i concetti.

Le sezioni del testo sono state riviste per migliorare l'organizzazione e la chiarezza, per esempio delle regole di Slater (Capitolo 2), delle applicazioni della simmetria agli orbitali molecolari (Capitolo 5) e del legame nei complessi di coordinazione (Capitolo 10). Inoltre, sono state apportate numerose piccole revisioni in risposta ai suggerimenti dei lettori. Non è facile mantenere un testo entro i limiti del suo obiettivo dichiarato ed entro una lunghezza ragionevole e perciò scelte difficili riguardo al contenuto sono inevitabili. Spero che questo testo possa comunque soddisfare i lettori, anche se gli argomenti preferiti di alcuni di loro potrebbero essere stati omessi o non trattati con sufficiente dettaglio. Questa edizione è la più ampia fra quelle finora pubblicate.

Paul Fischer del Macalester College che ha elargito utili consigli nella stesura di questa edizione sarà coautore della prossima alla quale contribuirà certamente con autorevolezza e creatività. I commenti su questa edizione ed i suggerimenti sugli argomenti da trattare nella successiva sono infine benvenuti.

# RINGRAZIAMENTI

Per prima cosa, grazie a mia moglie Becky ed alle mie figlie Naomi e Rachel per la loro comprensione, supporto ed amore per questi lunghi ultimi mesi. Un ringraziamento speciale a Rachel e Naomi per aver contribuito con la loro competenza fotografica al Capitolo 4. Apprezzo molto tutto ciò che Carol DuPont e Jessica Neumann, i miei editor alla Pearson Prentice Hall e Kelly Morrison della GEX Publishing Services hanno fatto per me, specialmente per la pazienza con cui hanno aspettato il mio manoscritto.

Infine, apprezzo molto i suggerimenti dei revisori e degli altri colleghi elencati qui sotto e di molti studenti del St. Olaf che hanno indicato i miglioramenti necessari; per molti aspetti, gli studenti sono stati i migliori revisori. I limiti determinati dalla lunghezza e dagli obiettivi del testo mi hanno tuttavia impedito di accogliere tutti i suggerimenti; comunque sono davvero grato a tutti coloro che hanno voluto aiutarmi e le cui idee saranno prese in considerazione nella successiva edizione.

## *Revisori della quarta edizione di Inorganic Chemistry*

Nancy Deluca  
*University of Massachusetts–Lowell*

James J. Dechter  
*University of Central Oklahoma*

Stephanie K. Hurst  
*Northern Arizona University*

Derek P. Gates  
*University of British Columbia*

## *Revisori delle precedenti edizioni di Inorganic Chemistry*

John Arnold  
*University of California–Berkeley*

Ronald Bailey  
*Rensselaer Polytechnic University*

Robert Balahura  
*University of Guelph*

Craig Barnes  
*University of Tennessee–Knoxville*

Daniel Bedgood  
*Arizona State University*

Simon Bott  
*University of Houston*

Joe Bruno  
*Wesleyan University*

Charles Dismukes  
*Princeton University*

Kate Doan  
*Kenyon College*

Charles Drain  
*Hunter College*

Jim Finholt  
*Carleton College*

Daniel Haworth  
*Marquette University*

Laura Pence  
*University of Hartford*

Greg Peters  
*University of Memphis*

Cortland Pierpont  
*University of Colorado*

Robert Pike  
*College of William and Mary*

Jeffrey Rack  
*Ohio University*

Gregory Robinson  
*University of Georgia*

Lothar Stahl  
*University of North Dakota*

Karen Stephens  
*Whitworth College*

Robert Stockland  
*Bucknell University*

Dennis Strommen  
*Idaho State University*

Patrick Sullivan  
*Iowa State University*

Duane Swank  
*Pacific Lutheran University*

viii Ringraziamenti

Michael Johnson  
*University of Georgia*

Jerome Kiestler  
*University of Buffalo*

Katrina Miranda  
*University of Arizona*

Michael Moran  
*West Chester University*

Wyatt Murphy  
*Seton Hall University*

Mary-Ann Pearsall  
*Drew University*

William Tolman  
*University of Minnesota*

Robert Troy  
*Central Connecticut State University*

Edward Vitz  
*Kutztown University*

Richard Watt  
*University of New Mexico*

Tim Zauche  
*University of Wisconsin–Platteville*

Chris Ziegler  
*University of Akron*

**Gary L. Miessler**  
*St. Olaf College*  
*Northfield, Minnesota*

*La scomparsa del mio prezioso collega Don Tarr ha lasciato un vuoto, sia nel lavoro di squadra che abbiamo svolto assieme per più di due decenni sia nella comunità scientifica alla quale ha donato così tanti contributi. Don era un amico fidato ed un servitore della comunità appassionato che era apprezzato molto più di quanto abbia mai immaginato. Questa edizione è dedicata alla sua memoria.*

# SOMMARIO

|                      |   |     |
|----------------------|---|-----|
| <b>Capitolo 1</b>    | Introduzione alla chimica inorganica  | 1   |
| <b>Capitolo 2</b>    | Struttura atomica   | 16  |
| <b>Capitolo 3</b>    | Semplici teorie del legame  | 51  |
| <b>Capitolo 4</b>    | Simmetria e teoria dei gruppi   | 81  |
| <b>Capitolo 5</b>    | Orbitali molecolari   | 126 |
| <b>Capitolo 6</b>    | Chimica acido–base e donatore–accettore                                     | 175 |
| <b>Capitolo 7</b>    | Lo stato solido cristallino   | 220 |
| <b>Capitolo 8</b>    | Chimica degli elementi dei gruppi principali                                | 254 |
| <b>Capitolo 9</b>    | Chimica di coordinazione I: strutture e isomeri                             | 321 |
| <b>Capitolo 10</b>   | Chimica di coordinazione II: legame   | 362 |
| <b>Capitolo 11</b>   | Chimica di coordinazione III: spettri elettronici                           | 409 |
| <b>Capitolo 12</b>   | Chimica di coordinazione IV: reazioni e meccanismi                          | 442 |
| <b>Capitolo 13</b>   | Chimica organometallica   | 483 |
| <b>Capitolo 14</b>   | Reazioni e catalisi organometalliche  | 551 |
| <b>Capitolo 15</b>   | Confronto tra la chimica dei gruppi principali e la chimica organometallica | 590 |
| <b>Capitolo 16</b>   | Chimica bioinorganica ed ambientale   | 631 |
| <b>Appendice A</b>   | Risposte agli esercizi  | 676 |
| <b>Appendice B.1</b> | Raggi ionici  | 713 |
| <b>Appendice B.2</b> | Energie di ionizzazione   | 716 |
| <b>Appendice B.3</b> | Affinità elettroniche   | 717 |
| <b>Appendice B.4</b> | Elettronegatività   | 718 |
| <b>Appendice B.5</b> | Parametri di durezza assoluta   | 718 |
| <b>Appendice B.6</b> | Valori di $C_A$ , $E_A$ , $C_B$ e $E_B$                                     | 720 |
| <b>Appendice B.7</b> | Diagrammi di Latimer di elementi selezionati                                | 721 |
| <b>Appendice B.8</b> | Funzioni angolari degli orbitali $f$ dell'atomo di idrogeno                 | 727 |
| <b>Appendice B.9</b> | Energie potenziali orbitaliche  | 728 |
| <b>Appendice C</b>   | Tavole dei caratteri  | 730 |

# INDICE GENERALE

Prefazione vi

Ringraziamenti vii

- Capitolo 1 Introduzione alla chimica inorganica 1**
- 1.1 Cos'è la chimica inorganica? 1
  - 1.2 Differenze rispetto alla chimica organica 1
  - 1.3 Genesi degli elementi: il Big Bang e la formazione della Terra 6
  - 1.4 Reazioni nucleari e radioattività 9
  - 1.5 Distribuzione degli elementi sulla Terra 10
  - 1.6 La storia della chimica inorganica 12
- Bibliografia 15*
- Capitolo 2 Struttura atomica 16**
- 2.1 Sviluppo storico della teoria atomica 16
    - 2.1.1 La tavola periodica 17
    - 2.1.2 Scoperta delle particelle subatomiche ed atomo di Bohr 18
  - 2.2 L'equazione di Schrödinger 22
    - 2.2.1 La particella in una scatola 23
    - 2.2.2 Numeri quantici e funzioni d'onda atomiche 25
    - 2.2.3 Il principio aufbau 34
    - 2.2.4 Effetto schermo 37
  - 2.3 Proprietà periodiche degli atomi 43
    - 2.3.1 Energia di ionizzazione 43
    - 2.3.2 Affinità elettronica 45
    - 2.3.3 Raggi covalenti e ionici 45
- Bibliografia 48 • Problemi 48*
- Capitolo 3 Semplici teorie del legame 51**
- 3.1 Diagrammi a punti di Lewis 51
    - 3.1.1 Risonanza 52
    - 3.1.2 Gusci espansi 52
    - 3.1.3 Carica formale 53
    - 3.1.4 Legami multipli in composti di Be e B 55
  - 3.2 Teoria Valence Shell Electron-Pair Repulsion 57
    - 3.2.1 Repulsione tra coppie non condivise 59
    - 3.2.2 Legami multipli 63
    - 3.2.3 Elettronegatività ed effetti delle dimensioni atomiche 65
    - 3.2.4 Ligand Close Packing 70
  - 3.3 Polarità molecolare 73
  - 3.4 Legame a idrogeno 75
- Bibliografia 78 • Problemi 78*
- Capitolo 4 Simmetria e teoria dei gruppi 81**
- 4.1 Elementi e operazioni di simmetria 81
  - 4.2 Gruppi puntuali 87
    - 4.2.1 Gruppi a bassa o alta simmetria 89
    - 4.2.2 Altri gruppi 91
  - 4.3 Proprietà e rappresentazioni dei gruppi 97
    - 4.3.1 Matrici 97
    - 4.3.2 Rappresentazioni dei gruppi puntuali 99
    - 4.3.3 Tavole dei caratteri 102
  - 4.4 Esempi ed applicazioni della simmetria 108
    - 4.4.1 Chiralità 108
    - 4.4.2 Vibrazioni molecolari 109
- Bibliografia 120 • Problemi 120*
- Capitolo 5 Orbitali molecolari 126**
- 5.1 Formazione degli orbitali molecolari dagli orbitali atomici 126
    - 5.1.1 Orbitali molecolari da orbitali s 127
    - 5.1.2 Orbitali molecolari da orbitali p 128

- 5.1.3 Orbitali molecolari da orbitali  $d$  130
- 5.1.4 Orbitali di non legame 131
- 5.2 Molecole diatomiche omonucleari 132
  - 5.2.1 Orbitali molecolari 132
  - 5.2.2 Mescolamento di orbitali 133
  - 5.2.3 Molecole diatomiche del primo e secondo periodo 135
  - 5.2.4 Spettroscopia fotoelettronica 139
  - 5.2.5 Diagrammi di correlazione 142
- 5.3 Molecole diatomiche eteronucleari 143
  - 5.3.1 Legami polari 143
  - 5.3.2 Composti ionici e orbitali molecolari 148
- 5.4 Orbitali molecolari di molecole più grandi 149
  - 5.4.1  $\text{FHF}^-$  149
  - 5.4.2  $\text{CO}_2$  152
  - 5.4.3  $\text{H}_2\text{O}$  158
  - 5.4.4  $\text{NH}_3$  162
  - 5.4.5  $\text{BF}_3$  165
  - 5.4.6 Orbitali ibridi 168

*Bibliografia 171 • Problemi 172*

## **Capitolo 6 Chimica acido-base e donatore-accettore 175**

- 6.1 Concetti di acido e base come concetti organizzativi 175
  - 6.1.1 Storia 175
- 6.2 Concetti fondamentali di acido e base 176
  - 6.2.1 Concetto di Arrhenius 176
  - 6.2.2 Concetto di Brønsted-Lowry 177
  - 6.2.3 Concetto di sistema solvente 178
  - 6.2.4 Concetto di Lewis 180
  - 6.2.5 Orbitali di frontiera e reazioni acido-base 181
  - 6.2.6 Legame a idrogeno 184
  - 6.2.7 Spettri elettronici 187
  - 6.2.8 interazioni recettore-ospite (host-guest) 190
- 6.3 Acidi e basi duri e molli 191
  - 6.3.1 Teoria degli acidi e delle basi duri e molli 194
  - 6.3.2 Misure quantitative 198
- 6.4 Forza di acidi e basi 204
  - 6.4.1 Misura delle interazioni acido-base 204
  - 6.4.2 Misure termodinamiche 205
  - 6.4.3 Affinità protonica 206
  - 6.4.4 Acidità e basicità di composti binari dell'idrogeno 207
  - 6.4.5 Effetti induttivi 208
  - 6.4.6 Forza degli ossiacidi 209
  - 6.4.7 Acidità dei cationi in soluzione acquosa 210
  - 6.4.8 Effetti sterici 211
  - 6.4.9 Solvatazione e forza acido-base 213
  - 6.4.10 Solventi non acquosi e forza acido-base 213
  - 6.4.11 Superacidi 215

*Bibliografia 216 • Problemi 217*

## **Capitolo 7 Lo stato solido cristallino 220**

- 7.1 Formule e strutture 220
  - 7.1.1 Strutture semplici 220
  - 7.1.2 Strutture di composti binari 227
  - 7.1.3 Composti più complessi 231
  - 7.1.4 Rapporto radiale 232
- 7.2 Termodinamica della formazione di cristalli ionici 233
  - 7.2.1 Energia reticolare e costante di Madelung 233
  - 7.2.2 Solubilità, dimensione degli ioni e HSAB 235
- 7.3 Orbitali molecolari e struttura a bande 236
  - 7.3.1 Diodi, effetto fotovoltaico e LED 239
  - 7.3.2 Quantum Dot 241

- 7.4 Superconduttività 243
  - 7.4.1 Leghe superconduttive a bassa temperatura 243
  - 7.4.2 La teoria della superconduttività (coppie di Cooper) 244
  - 7.4.3 Superconduttori ad alta temperatura:  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  e composti correlati 244
- 7.5 Legami nei cristalli ionici 246
- 7.6 Imperfezioni nei solidi 246
- 7.7 Silicati 247

*Bibliografia 252 • Problemi 252*

## **Capitolo 8 Chimica degli elementi dei gruppi principali 254**

- 8.1 Andamenti generali nella chimica dei gruppi principali 255
  - 8.1.1 Proprietà fisiche 255
  - 8.1.2 Elettronegatività 257
  - 8.1.3 Energia di ionizzazione 257
  - 8.1.4 Proprietà chimiche 258
- 8.2 Idrogeno 261
  - 8.2.1 Proprietà chimiche 261
- 8.3 Gruppo 1 (IA): i metalli alcalini 263
  - 8.3.1 Gli elementi 263
  - 8.3.2 Proprietà chimiche 263
- 8.4 Gruppo 2 (IIA): i metalli alcalino terrosi 268
  - 8.4.1 Gli elementi 268
  - 8.4.2 Proprietà chimiche 269
- 8.5 Gruppo 13 (IIIA) 270
  - 8.5.1 Gli elementi 270
  - 8.5.2 Ulteriore chimica degli elementi del Gruppo 13 (IIIA) 274
- 8.6 Gruppo 14 (IVA) 276
  - 8.6.1 Gli elementi 276
  - 8.6.2 Composti 285
- 8.7 Gruppo 15 (VA) 290
  - 8.7.1 Gli elementi 290
  - 8.7.2 Composti 293
- 8.8 Gruppo 16 (VIA) 299
  - 8.8.1 Gli elementi 299
- 8.9 Gruppo 17 (VIIA): gli alogeni 306
  - 8.9.1 Gli elementi 306
- 8.10 Gruppo 18 (VIIIA): i gas nobili 311
  - 8.10.1 Gli elementi 311
  - 8.10.2 Chimica 313

*Bibliografia 317 • Problemi 317*

## **Capitolo 9 Chimica di coordinazione I: strutture e isomeri 321**

- 9.1 Storia 321
- 9.2 Nomenclatura 326
- 9.3 Isomeria 332
  - 9.3.1 Stereoisomeri 332
  - 9.3.2 Complessi tetraordinati 333
  - 9.3.3 Chiralità 333
  - 9.3.4 Complessi esacoordinati 334
  - 9.3.5 Combinazioni di anelli chelati 338
  - 9.3.6 Conformazione degli anelli formati dai leganti 340
  - 9.3.7 Isomeri costituzionali 342
  - 9.3.8 Metodi sperimentali di separazione ed identificazione di isomeri 344
- 9.4 Numeri di coordinazione e strutture 346
  - 9.4.1 Numeri di coordinazione 1, 2 e 3 347
  - 9.4.2 Numero di coordinazione 4 349
  - 9.4.3 Numero di coordinazione 5 350
  - 9.4.4 Numero di coordinazione 6 351
  - 9.4.5 Numero di coordinazione 7 353
  - 9.4.6 Numero di coordinazione 8 354
  - 9.4.7 Numeri di coordinazione maggiori 354

9.5 Strutture di coordinazione 356

*Bibliografia 359 • Problemi 359*

**Capitolo 10 Chimica di coordinazione II: legame 362**

10.1 Evidenze sperimentali delle strutture elettroniche 362

10.1.1 Dati termodinamici 362

10.1.2 Suscettività magnetica 364

10.1.3 Spettri elettronici 366

10.1.4 Numeri di coordinazione e forme molecolari 366

10.2 Teorie della struttura elettronica 367

10.2.1 Terminologia 367

10.2.2 Contesto storico 368

10.3 Teoria del campo dei leganti 370

10.3.1 Orbitali molecolari nel caso di complessi ottaedrici 370

10.3.2 Separazione degli orbitali e spin elettronico 377

10.3.3 Energia di stabilizzazione del campo dei leganti 380

10.3.5 Complessi planari quadrati 383

10.3.6 Complessi tetraedrici 388

10.4 Overlap angolare 389

10.4.1 Interazioni con donatori sigma 390

10.4.2 Interazioni con accettori pi greco 392

10.4.3 Interazioni con donatori pi greco 394

10.4.4 Tipi di leganti e serie spettrochimica 395

10.4.5  $e_{\sigma}$ ,  $e_{\pi}$  e  $\Delta$  396

10.5 L'effetto Jahn-Teller 399

10.6 Preferenze nella coordinazione 4 e 6 401

10.7 Altre forme 404

*Bibliografia 405 • Problemi 405*

**Capitolo 11 Chimica di coordinazione III: spettri elettronici 409**

11.1 Assorbimento della luce 409

11.1.1 Legge di assorbimento di Beer-Lambert 410

11.2 Numeri quantici di atomi multielettronici 412

11.2.1 Accoppiamento spin-orbita 417

11.3 Spettri elettronici di composti di coordinazione 419

11.3.1 Regole di selezione 420

11.3.2 Diagrammi di correlazione 421

11.3.3 Diagrammi di Tanabe-Sugano 423

11.3.4 Distorsioni Jahn-Teller e spettri 428

11.3.5 Esempi di applicazione dei diagrammi di Tanabe-Sugano: determinazione di  $\Delta_0$  dagli spettri 432

11.3.6 Complessi tetraedrici 436

11.3.7 Spettri di trasferimento di carica 437

*Bibliografia 438 • Problemi 439*

**Capitolo 12 Chimica di coordinazione IV: reazioni e meccanismi 442**

12.1 Premesse fondamentali 442

12.2 Reazioni di sostituzione 444

12.2.1 Composti inerti e labili 444

12.2.2 Meccanismi di sostituzione 445

12.3 Conseguenze cinetiche dei cammini di reazione 447

12.3.1 Dissociazione (*D*) 447

12.3.2 Interscambio (*I*) 448

12.3.3 Associazione (*A*) 449

12.4 Evidenze sperimentali nella sostituzione ottaedrica 449

12.4.1 Dissociazione 449

12.4.2 Relazioni lineari di energia libera 452

12.4.3 Meccanismi associativi 454

12.4.4 Il meccanismo della base coniugata 456

12.4.5 L'effetto chelato cinetico 457

12.5 Stereochimica delle reazioni 458

12.5.1 Sostituzione in complessi *trans* 460

- 12.5.2 Sostituzione in complessi *cis* 462
- 12.5.3 Isomerizzazione di anelli chelati 463
- 12.6 Reazioni di sostituzione in complessi planari quadrati 464
  - 12.6.1 Cinetica e stereochimica delle sostituzioni in complessi planari quadrati 464
  - 12.6.2 Evidenze sperimentali di reazioni associative 465
- 12.7 L'effetto *trans* 467
  - 12.7.1 Spiegazioni dell'effetto *trans* 468
- 12.8 Reazioni di ossidazione-riduzione 469
  - 12.8.1 Reazioni a sfera interna e a sfera esterna 470
  - 12.8.2 Condizioni per numeri di ossidazione alti e bassi 474
- 12.9 Reazioni di leganti coordinati 475
  - 12.9.1 Idrolisi di esteri, ammidi e peptidi 476
  - 12.9.2 Reazioni template 476
  - 12.9.3 Sostituzione elettrofila 479

*Bibliografia* 479 • *Problemi* 479

### Capitolo 13 Chimica organometallica 483

- 13.1 Contesto storico 485
- 13.2 Leganti organici e nomenclatura 488
- 13.3 La regola dei 18 elettroni 489
  - 13.3.1 Conteggio degli elettroni 489
  - 13.3.2 Perché 18 elettroni? 493
  - 13.3.3 Complessi planari quadrati 495
- 13.4 Leganti in chimica organometallica 496
  - 13.4.1 Complessi carbonilici (CO) 496
  - 13.4.2 Leganti simili al CO 504
  - 13.4.3 Complessi contenenti idruro e diidrogeno 506
  - 13.4.4 Leganti con sistemi pi greco estesi 508
- 13.5 Legami tra atomi di metalli e sistemi pi greco organici 511
  - 13.5.1 Sistemi pi greco lineari 511
  - 13.5.2 Sistemi pi greco ciclici 514
  - 13.5.3 Complessi contenenti fullerene 522
- 13.6 Complessi contenenti legami M—C, M=C e M≡C 526
  - 13.6.1 Complessi alchilici e simili 526
  - 13.6.2 Complessi carbenici 528
  - 13.6.3 Complessi carbinici (alchilidini) 531
  - 13.6.4 Complessi contenenti carburo e cumulene 533
- 13.7 Analisi spettrale e caratterizzazione di complessi organometallici 534
  - 13.7.1 Spettri infrarossi 534
  - 13.7.2 Spettri NMR 538
  - 13.7.3 Esempi di caratterizzazioni 541

*Bibliografia* 544 • *Problemi* 544

### Capitolo 14 Reazioni e catalisi organometalliche 551

- 14.1 Reazioni che coinvolgono l'acquisto o la perdita di leganti 551
  - 14.1.1 Dissociazione e sostituzione di leganti 552
  - 14.1.2 Addizione ossidativa 554
  - 14.1.3 Eliminazione riduttiva 556
  - 14.1.4 Sostituzione nucleofila 557
- 14.2 Reazioni che modificano i leganti 558
  - 14.2.1 Inserzione 559
  - 14.2.2 Inserzione del carbonile (migrazione dell'alchile) 559
  - 14.2.3 Esempi di inserzioni 1,2 563
  - 14.2.4 Eliminazione di idruro 564
  - 14.2.5 Astrazione (rimozione) 564
- 14.3 Catalizzatori organometallici 565
  - 14.3.1 Esempio di catalisi: deutrazione catalitica 565
  - 14.3.2 Idroformilazione 566
  - 14.3.3 Processo Monsanto per l'acido acetico 571
  - 14.3.4 Processo Wacker (Smidt) 571

- 14.3.5 Idrogenazione con il catalizzatore di Wilkinson 572
- 14.3.6 Metatesi di olefine 575
- 14.4 Catalizzatori eterogenei 582
- 14.4.1 Polimerizzazioni di Ziegler–Natta 582
- 14.4.2 Reazioni del gas d'acqua 583

*Bibliografia 585 • Problemi 585*

## **Capitolo 15 Confronto tra la chimica dei gruppi principali e la chimica organometallica 590**

- 15.1 Confronti tra specie dei gruppi principali e complessi carbonilici binari 590
- 15.2 L'analogia isolobale 592
  - 15.2.1 Estensioni dell'analogia 596
  - 15.2.2 Esempi di applicazioni dell'analogia 599
- 15.3 Legami metallo–metallo 601
  - 15.3.1 Legami metallo–metallo multipli 603
- 15.4 Composti a cluster 608
  - 15.4.1 Borani 608
  - 15.4.2 Eteroborani 613
  - 15.4.3 Metallaborani e metallacarborani 615
  - 15.4.4 Cluster carbonilici 618
  - 15.4.5 Cluster carburici 623
  - 15.4.6 Ulteriori commenti sui cluster 625

*Bibliografia 626 • Problemi 626*

## **Capitolo 16 Chimica bioinorganica ed ambientale 631**

- 16.1 Porfirine e composti correlati 632
  - 16.1.1 Porfirine di ferro 633
  - 16.1.2 Composti ad anello simili alle porfirine 638
- 16.2 Altri composti a base di ferro 640
- 16.3 Enzimi a base di zinco e rame 641
- 16.4 Fissazione dell'azoto 647
- 16.5 Ossido nitrico 652
- 16.6 Composti medicinali inorganici 654
  - 16.6.1 Cisplatino e complessi simili 654
  - 16.6.2 Auranofin e trattamento dell'artrite 659
  - 16.6.3 Complessi di vanadio in medicina 659
- 16.7 Studio del DNA usando agenti inorganici 660
- 16.8 Chimica ambientale 662
  - 16.8.1 Metalli 662
  - 16.8.2 Nonmetalli 667

*Bibliografia 673 • Problemi 673*

## **Appendice A Risposte agli esercizi 676**

## **Appendice B Dati utili 713**

### **Appendice B.1 Raggi ionici 713**

### **Appendice B.2 Energie di ionizzazione 716**

### **Appendice B.3 Affinità elettroniche 717**

### **Appendice B.4 Elettronegatività 718**

### **Appendice B.5 Parametri di durezza assoluta 718**

### **Appendice B.6 Valori di $C_A$ , $E_A$ , $C_B$ e $E_B$ 720**

### **Appendice B.7 Diagrammi di Latimer di elementi selezionati 721**

### **Appendice B.8 Funzioni angolari degli orbitali $f$ dell'atomo di idrogeno 727**

### **Appendice B.9 Energie potenziali orbitaliche 728**

## **Appendice C Tavole dei caratteri 730**

*Indice analitico 740*