

STRUKTUR ANORGANIK

Materi :

1. Simetri dan Point Group (6 sks)
2. Ikatan dan Senyawa Ionik (15 sks)

Yuniar Ponco Prananto

Pustaka

- Huheey, J.E., Keiter, E.A., and Keiter, R.L., 1993, *Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity*, 4th ed., Harper Collins College Publisher, New York
- Miessler, D. L. and Tarr, D. A., 2004, *Inorganic Chemistry*, 3rd ed., Prentice Hall International, USA
- Atkins, P., Overton, T., Rourke, J., Shriver, D. F., Weller, M., and Armstrong, F., 2009, *Shriver and Atkins' Inorganic Chemistry*, 5th ed., Oxford University Press, UK
- Effendy, 2008, *Ikatan Ionik dan Cacat – Cacat pada Kristal Ionik*, edisi ke-2, Bayumedia Publishing, Malang
- Ismunandar, 2006, *Padatan Oksida Logam; Struktur, Sintesis dan Sifatnya*, Penerbit ITB, Bandung
- Sugiyarto, K. H., 2012, *Dasar – Dasar Kimia Anorganik Transisi*, Graha Ilmu, Yogyakarta

SIMETRI

Why do chemists care about symmetry and point groups?

Symmetry helps us understand molecular structure, some chemical properties, and characteristics of physical properties (spectroscopy).



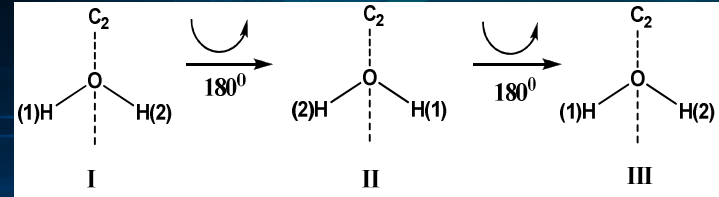
- × **Operasi simetri** adalah suatu operasi thd suatu obyek yang menghasilkan bentuk yang ekivalen atau identik dgn orientasi semula.
- × Setelah dilakukan operasi simetri, bentuk yang diperoleh tidak dapat dibedakan dari bentuk semula. Unsur operasi simetri dapat berupa **sumbu**, **titik**, maupun **bidang datar**.

Terdapat beberapa operasi simetri, antara lain :

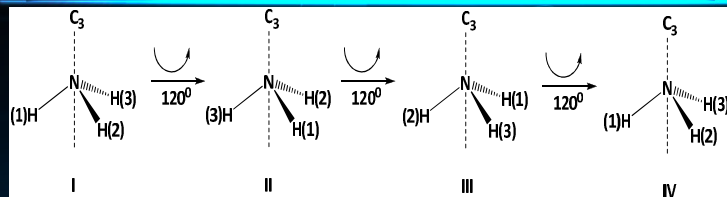
1. Rotasi melalui sumbu rotasi sejati (C_n)
2. Refleksi pada bidang cermin (σ)
3. Inversi melalui pusat simetri (i)
4. Rotasi melalui sumbu rotasi semu (S_n)
5. Unsur identitas (E)

1. Proper rotation axis

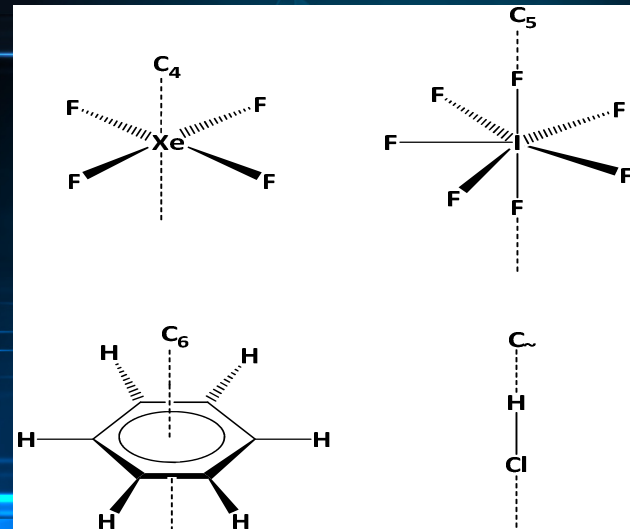
- Merupakan rotasi suatu obyek dgn sudut rotasi $360^\circ/n$, dgn simbol C_n
- Rotasi positif bila berlawanan dgn arah jarum jam, begitu sebaliknya



- ✗ Pada molekul H_2O terdapat operasi rotasi melalui sumbu C_2



Contoh molekul yang memiliki sumbu rotasi C_3

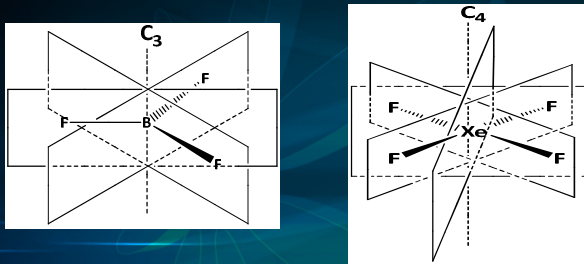


- Suatu molekul dapat memiliki lebih dari satu sumbu rotasi C_n , contoh pada molekul XeF_4 , dimana selain memiliki sumbu C_4 , juga memiliki empat buah sumbu C_2 yang tegak lurus dgn sumbu C_4 .
- Sumbu rotasi C_n dgn harga n tertinggi, apabila jumlah sumbu rotasi hanya satu disebut dgn sumbu utama (*principal axis*).

2. Mirror Plane

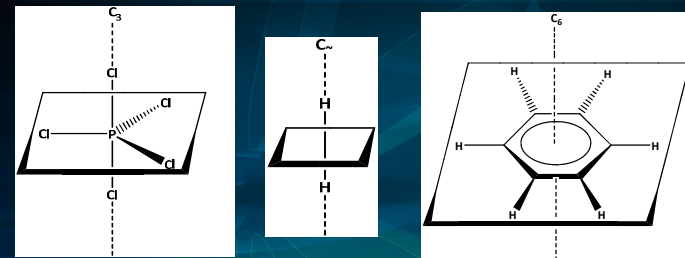
- Merupakan refleksi suatu obyek (dgn simbol σ) pada bidang cermin yg melalui obyek tsb shg diperoleh bentuk yg ekuivalen.
- Bidang cermin tsb meliputi :
 1. bdg cermin vertikal (σ_v)
 2. bdg cermin horisontal (σ_h)
 3. bdg cermin diagonal/dihedral (σ_d)

Bidang cermin vertikal



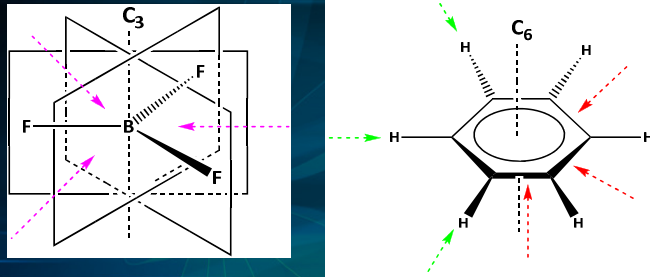
- Bidang cermin vertikal (σ_v) melalui sumbu utama, dimana harga n pada sumbu utama C_n menunjukkan jumlah bidang cermin vertikal dalam suatu obyek tsb.

BIDANG CERMIN HORIZONTAL



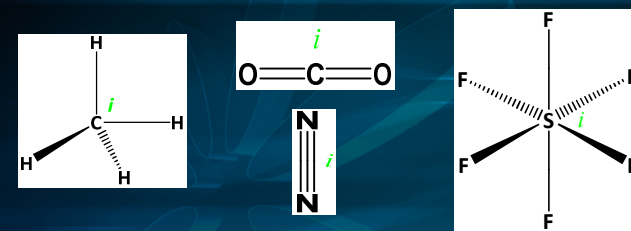
- × Bidang cermin horisontal (σ_h) berada tegak lurus dgn sumbu utama, dimana jumlahnya dlm suatu obyek hny satu, serta refleksi sebagian obyek bag bawah identik dgn obyek bag atas

BIDANG CERMIN DIAGONAL



- × Bidang cermin diagonal / dihedral (σ_d) melalui sumbu utama dan membagi sudut yg terbentuk antara dua sumbu C_2 menjadi dua bagian yg sama besar.
- × Jumlah σ_d dalam suatu obyek = n pada sumbu utama C_n obyek tsb.

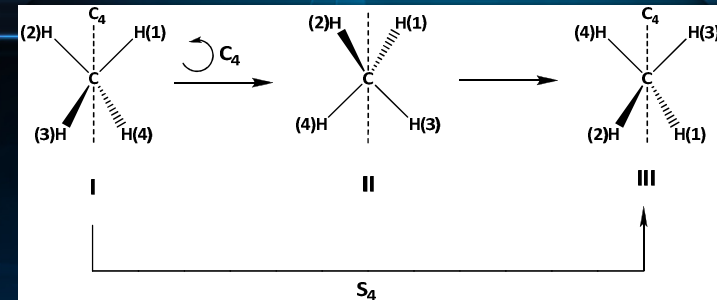
3. Inversion



- Inversi (i) merupakan proyeksi suatu obyek melalui pusat simetri, yg berupa satu titik, pada jarak yg sama dari pusat simetri tetapi pada arah yg berlawanan.
- Pusat simetri yang terdapat dalam suatu obyek jumlahnya hanya satu

4. Improper rotation axis

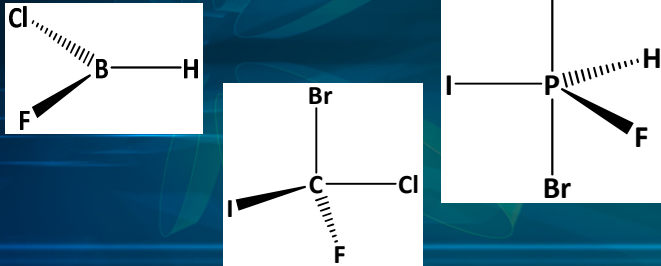
- × Disebut juga sumbu rotasi refleksi atau sumbu bergantian (S_n), melibatkan rotasi obyek melalui sumbu C_n , dilanjutkan dgn refleksi melalui bidang cermin yang posisinya tegak lurus dgn sumbu C_n .
- × Etana (konfigurasi *staggered*) merupakan molekul yang memiliki sumbu S_6 , yang berarti operasi C_6 yang dilanjutkan dgn operasi σ , atau secara matematis dinyatakan dgn $S_6 = \sigma(C_6)$.



Metana merupakan molekul yang memiliki sumbu S_4 , yang berarti operasi C_4 yang dilanjutkan dgn operasi σ , atau secara matematis dinyatakan dgn $S_4 = \sigma(C_4)$.

5. Identity

- Operasi simetri yang tidak merubah orientasi suatu obyek, dan dimiliki oleh semua obyek, disebut dgn unsur identitas (E).



Symmetry Elements

- Operasi simetri tertentu dilakukan melalui unsur simetri (garis, bidang, atau titik), dimana unsur simetri operasi :
 - * rotasi melalui sumbu = garis
 - * refleksi pada bdg cermin = bidang
 - * pusat simetri = titik
- Satu atau lebih unsur simetri ini bisa berada dalam satu molekul, contoh :
 - * $H_2O \rightarrow$ satu C_2 , dua σ_v , dan satu E
 - * $NH_3 \rightarrow$ satu C_3 , tiga σ_v , dan satu E
 - * $XeF_4 \rightarrow$ satu C_4 , empat C_2 , satu σ_h , empat σ_d , satu i , dan satu E

Symmetry vs molecules polarity

- Kepolaran suatu molekul dapat diketahui dari harga momen dipol (μ) yang merupakan penjumlahan vektor momen – momen ikatan dan momen – momen PEB molekul tsb ($\mu = nol \rightarrow nonpolar$; $\mu > nol \rightarrow polar$).
- Ditinjau dari segi simetri molekul, molekul yang **hanya** memiliki simetri identitas (E) termasuk molekul yang polar, sementara molekul yang juga memiliki simetri lain selain E , bisa bersifat polar maupun nonpolar.

Nonpolar molecules

Suatu molekul bersifat **NONPOLAR** apabila:

- Mempunyai pusat simetri (i)
contoh: CO_2 , XeF_4 , SF_6 , dll.. *atau*
- Mempunyai bidang cermin horisontal (σ_h)
contoh: bensen, PCl_5 , dll.. *atau*
- Mempunyai bidang cermin diagonal (σ_d)
contoh: BF_3 , SO_3 , dll.. *Atau*
- Mempunyai sumbu rotasi semu (S_n)
contoh: CH_4 , CCl_4 , SiF_4 , dll..

Polar molecules

Suatu molekul bersifat **POLAR** apabila:

- Hanya memiliki unsur identitas (E)
contoh: CBrFH , BClFH , dll.. *atau*
- Hanya memiliki sumbu rotasi sejati (C_n) selain E
contoh: H_2O_2 , dll.. *atau*
- Hanya memiliki sumbu rotasi sejati (C_n) dan bidang cermin vertikal (σ_v) selain E
contoh: H_2O , NH_3 , dll..

Tentukan jenis simetri yang terdapat pada beberapa molekul di bawah ini dan sifat kepolaran molekulnya:

1. Oksigen, ozon
2. Ion karbonat, ion oksalat
3. Berilium iodida, kloroform
(gunakan salah satu struktur yang paling stabil)

4. Karbon disulfida, karbon tetrabromida
5. Aseton, dietil eter
6. Piridin, pirazin, pirimidin
7. Metanol, formaldehida
8. Fenol, toluena, anilin

Point Group

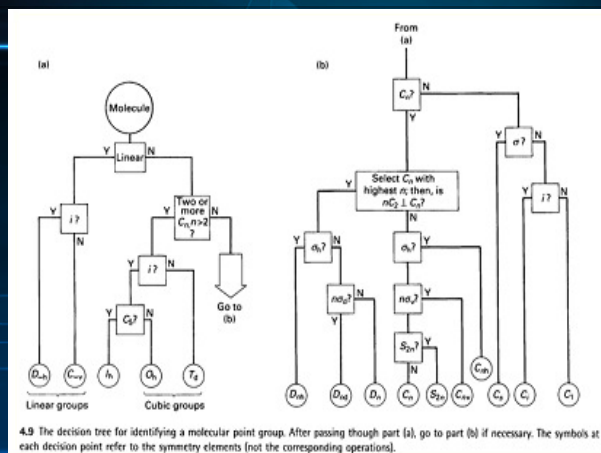
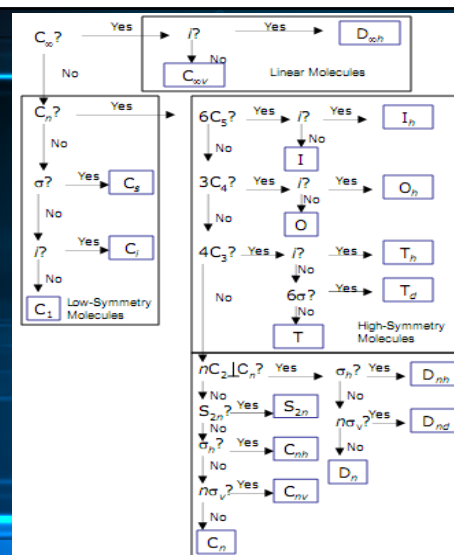
- The full set of point symmetry operations that a particular molecule has is called a point group (group of symmetry operations)
- There are symbols for each of the possible point groups
- These symbols are often used to describe the symmetry of a molecule
- Rather than saying water is bent, you can say that water has C_{2v} point symmetry

Assignment of point groups

Look for symmetry elements of molecule
– highest order rotation axis is usually most important for assigning point group

Point group may be obvious if the molecule has very low symmetry or very high symmetry

Otherwise use systematic method



Optical Activity

Optically active organic molecules (chiral molecules) contain at least one asymmetric carbon atom known as a chiral center.

Many inorganic molecules have no chiral centers and yet are optically active. These molecules are called *dissymmetric*, because they do have some symmetry.

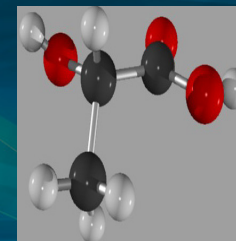
Which molecules are expected to be optically active? Molecules with no improper axis of rotation are optically active. Note that $S_1 = \sigma$ and $S_2 = i$.

Which point groups have no mirror planes, centers of inversion or other improper rotations?

C_1 , C_n , and D_n all fit this requirement.

C_1 is, of course, asymmetric.

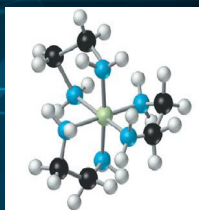
It has no symmetry and is the familiar situation from organic chemistry.



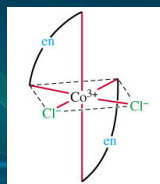
L-(+)-Lactic acid ($C_3H_6O_3$) is a chiral molecule. It is organic and small.

Octahedral metal ion complexes can be optically active, particularly when they are chelated.

For example, $[Co(en)_3]^{3+}$ has two enantiomeric forms with D_3 symmetry. *en = ethylenediamine*



If one of the ethylenediamine chelates is replaced with two chloride ions, the cis-dichlorobis(en)cobalt(III) ion has C_2 symmetry and is optically active.



Dipole Moments

A molecule will have a dipole moment (that is, it will be polar) if the bond dipole moments do not cancel each other out. So a linear molecule like CO_2 has two polar bonds facing in opposite directions with the result that the molecule itself is not polar.

In fact, any molecule with a center of inversion, i , cannot be polar because the bond dipole moments will cancel each other.

Likewise, a molecule with more than one C_n axis ($n > 1$) cannot have a dipole moment. You can realize this logically because the dipole moment of the molecule cannot lie in more than one direction. PF_5 is a good example where the bond dipole moments all cancel. Although it has one C_3 axis, it also has 3 C_2 axes.

All molecules in D point groups all have multiple C axes and therefore cannot be polar.
Also, molecules with a horizontal mirror plane cannot have a dipole moment.

So, what's left?

Polar molecules can be in one of these four point groups: C_1 , C_s , C_n , and C_{nv}

IR and Raman Spectroscopy

One of the most practical uses of point groups and group theory for the inorganic chemist is in predicting the number of infrared and Raman bands that may be expected from a molecule. Alternatively, given the IR or Raman spectrum, the symmetry of a molecule may be inferred.

In both IR and Raman spectroscopy the molecule is viewed as containing moving vectors. How these vectors are affected by symmetry will provide a means to determine how many bands would be expected in these spectra.