

Pendekatan Ionik dalam Menulis Struktur Lewis

Wan-Yaacob Ahmad dan Mat B. Zakaria

Jabatan Kimia
Fakulti Sains Fizik dan Gunaan
Universiti Kebangsaan Malaysia
43600 Bangi, Selangor, Malaysia

Diterima 8 Januari 1996

ABSTRAK

Makalah ini membincangkan satu pendekatan baru menulis struktur Lewis molekul-molekul dan ion-ion poliatom. Pada permulaan proses penulisan, atom-atom pengeliling spesies kovalen dilihat sebagai anion oktet sedangkan atom pusat sebagai kation, kedua-duanya bertitik-tolak daripada pembangkitan aspek-aspek ionik dalam spesies kovalen. Proses penulisan melibatkan tiga langkah, i.e. mengenal atom pusat, penandaan cas setiap atom dan membentuk ikatan bagi geometri spesies berkenaan. Tiga belas contoh struktur dikemukakan, viz. CH_4 , O_3 , N_2O , BeCl_2 , AlF_6^{3-} , SSF_2 , SOF_4 , IO_2F_2^- , ClF_3 , I_3^- , XeOF_4 , XeF_4 dan VOCl_3 , mengikut empat kategori yang berdasarkan tabii atom pusat. Selain itu, aspek pemahaman resonans dan peramalan bentuk molekul sekitar atom pusat berdasarkan pengetahuan konfigurasi elektron Lewis ringkas juga ditafsirkan.

ABSTRACT

This article discusses a new approach for writing Lewis structures for molecules and polyatomic ions. Initially in the writing process, the surrounding atoms of a covalent species are treated as anions in their octet states, while the central atoms are treated as cations; both are attributed to the invocation of ionic aspects of covalent species. The writing process involves three steps, i.e. recognizing the central atom, assigning the charges on respective atoms and forming the bonds for the geometrical shape of the species. Thirteen examples of structures, viz. CH_4 , O_3 , N_2O , BeCl_2 , AlF_6^{3-} , SSF_2 , SOF_4 , IO_2F_2^- , ClF_3 , I_3^- , XeOF_4 , XeF_4 and VOCl_3 , are presented in four categories based on the nature of the central atoms. In addition, aspects of understanding of resonance and predicting the molecular shapes about central atoms based on a knowledge of simple Lewis electronic configurations are outlined.

Kata kunci: pendekatan ionik; struktur Lewis

PENDAHULUAN

Pelbagai kaedah menulis struktur Lewis molekul-molekul neutral atau ion-ion poliatom telah dicadangkan dalam buku-buku teks dan pustaka kimia (Lever 1972; Eberlin and Monroe 1982; Clark 1984; Zandler and Talaty

1984; Carroll 1986; DeKock 1987; Snadden 1987; Malerich 1987; Pardo 1989; McGoran 1991; Packer and Woodgate 1991; Ahmad and Omar 1992). Kesemua kaedah tersebut dibuat berdasarkan dua premis penting, iaitu teori pengikatan sepasang elektron Lewis serta peraturan duplet dan peraturan oktet Abegg¹ (Jensen 1984). Dalam kertas ini, pengarang mencadangkan satu kaedah baru menulis struktur Lewis spesies kovalen tak organik yang berasaskan pemikiran ionik atom-atom kovalen yang terlibat.

Idea ionik dalam menulis struktur Lewis spesies kovalen timbul berpunca daripada kelaziman membincang ikatan kimia dalam kursus kimia am yang didahului dengan penulisan struktur Lewis sebatian ionik. Berbekalkan pengetahuan peraturan oktet Abegg dan duplet hidrogen, serta maklumat elektron valensi serta elektrovalensi unsur-unsur dalam jadual berkala (Brown 1967; Cartmell and Fowles 1977), para pelajar pada umumnya tidak menghadapi masalah dalam menulis struktur Lewis sebatian ionik. Mereka dengan mudah dapat menulis struktur Lewis anion monoatom lazim seperti hidrida, karbida, nitrida, fosfida, oksida, sulfida dan selenida, dan lebih-lebih lagi halida. Cas bagi kation dalam sebatian ionik dapat ditentukan dengan mengingatkan bahawa penjumlahan cas negatif anion dan cas positif kation dalam formula neutral sepadananya mestilah bersamaan sifar.

Pemanjangan idea ringkas ini kepada atom-atom dalam spesies kovalen akan mengurangkan “kejutan budaya” sebaik sahaja mereka berpindah daripada dunia ionik kepada dunia kovalen. Selain itu, pada satu had ia dapat dikaitkan kemudiannya dengan konsep ciri ionik ikatan kovalen, penentuan nombor pengoksidaan atom-atom dalam spesies kovalen serta, yang lebih penting lagi, pelajar tidak perlu mengira cas-cas formal atom-atom dalam rangka kovalen secara langsung. Sebelum membincang penulisan struktur Lewis spesies kovalen menerusi pendekatan ionik, mungkin ada baiknya penulisan struktur Lewis sebatian ionik dibincangkan terlebih dahulu, terutama bagi sistem binari.

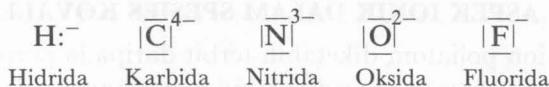
STRUKTUR LEWIS SEBATIAN IONIK

Sebatian ionik terhasil apabila unsur logam yang terletak di sebelah kiri jadual berkala dan mewakili sebahagian besar unsur, berpadu dengan

¹Nama Abegg dibabitkan di sini untuk menekankan bahawa peraturan oktet bukanlah datangnya daripada penemuan G.N. Lewis (1875-1946). Mengikut catatan, peraturan oktet diperkenalkan oleh R. Abegg pada tahun 1904. Istilah oktet yang merujuk keadaan lapan elektron atau empat pasangan dicipta dan dipopularkan oleh I. Langmuir antara tahun 1919-1921. Idea oktet pernah dibayangkan oleh D. Mendeleev seawal tahun 1871. Salah faham tentang peraturan oktet yang sering dianggap datang daripada G.N. Lewis mungkin berpunca daripada penggunaan biasanya bersama-sama teori Lewis yang bermaksud satu ikatan kovalen mengandungi sepasang elektron dan ia diwakilkan secara hampir automatik oleh satu garisan. Keadaan oktet boleh berada dalam pelbagai bentuk dan memainkan peranan utama semasa menulis struktur yang kebetulannya diberikan nama Lewis.

unsur minoriti bukan logam yang berada pada penjuru atas sebelah kanan jadual berkala. Kedua-dua kumpulan ini disempadani oleh dua pepenjuru berjiran unsur wakilan metaloid $B \rightarrow Si \rightarrow As \rightarrow Te \rightarrow At$ dan $Ge \rightarrow Sb \rightarrow Po$. Kebolehan melepaskan elektron yang tinggi unsur-unsur logam yang terserlah daripada keupayaan pengionan positif yang rendah masing-masing, menyebabkan ia wujud sebagai kation dalam sebatian ionik. Oleh sebab kestabilan konfigurasi duet teras elektron gas nadir helium maka logam baris pertama iaitu litium, berilium dan boron hanya melepaskan satu, dua dan tiga elektron petala luar yang dipanggil elektron valensi menghasilkan ion Li^+ , Be^{2+} dan B^{3+} .

Unsur bukan logam di pihak lain pula senang memperoleh elektron seperti yang tergambar daripada tenaga keafinan negatif tinggi masing-masing. Atom hidrogen hanya menerima satu elektron bagi menyerupai konfigurasi elektron duplet helium memberikan ion hidrida. Unsur-unsur bukan logam seperti karbon, nitrogen, oksigen dan fluorin dengan 4, 5, 6 dan 7 elektron valensi menerima 4, 3, 2 dan 1 elektron menghasilkan karbida, nitrida, oksida dan fluorida.²



Masing-masing ion C^{4-} , N^{3-} , O^{2-} dan F^- menyerupai konfigurasi elektron oktet stabil gas nadir neon bagi mematuhi peraturan oktet Abegg. Unsur karbon dikatakan mempunyai elektrovalensi 4; boron, nitrogen 3; berilium, oksigen 2; dan litium, fluorin 1. Unsur-unsur ini seterusnya berasas, berturutan, 4; 3+, 3-, 2+, 2-; dan 1+, 1- sebagai kation, anion dalam sebatian ionik. Unsur-unsur lain yang berada dalam kumpulan di bawah masing-masing unsur baris pertama Li, Be, B, C, N, O dan F mempunyai struktur Lewis ion yang setara tetapi masing-masing menyerupai konfigurasi elektron gas nadir terdekat dalam jadual berkala.

Anion-anion yang wujud dalam sebatian ionik biasanya datang daripada segitiga enam atom paling elektronegatif $N \rightarrow O \rightarrow F \rightarrow Cl \rightarrow Br \rightarrow S \rightarrow N$ kerana keafinan elektron yang meningkat mengarah kepada penjuru atas sebelah kanan jadual berkala (Jadual 1). Empat unsur tapak kepada segitiga enam unsur tadi pada pepenjuru $C \rightarrow P \rightarrow Se \rightarrow I$ juga menyumbang kepada anion-anion sebatian ionik tetapi pada tahap yang agak rendah.

² Satu pasangan elektron bukan pengikatan atau pasangan pencil yang selama ini ditandakan sebagai dua titik atau dua pangkah, boleh diwakilkan oleh satu garisan pendek sendeng kepada sesuatu atom seperti yang pernah dipakai oleh Eberlin and Monroe (1982), Pardo (1989) dan Ahmad Omar (1992). Garisan-garisan itu boleh disambung membentuk sesiku bersudut jika terdapat lebih daripada satu pasangan elektron bukan ikatan atau pasangan pencil bagi mempercepatkan lagi proses penulisan.

Kesemua sepuluh unsur di atas juga merupakan segitiga dengan unsur sulfur terletak di tengahnya. Unsur hidrogen juga menyumbang kepada anion (hidrida) tetapi ia berada di luar segitiga ini. Gabungan antara anion-anion ini dan kation pada nisbah tertentu hingga jumlah cas-cas berlawanan adalah sifar, memberikan formula sebatian ionik. Struktur sebatian ionik apabila semua elektron petala luar anionnya ditunjukkan dipanggil struktur Lewis sebatian tersebut.

JADUAL 1
Anion monoatom yang biasa ditemui dalam sebatian ionik binari

Kata\Kumpulan	1	14	15	16	17
1	H ⁻				
2		C ⁴⁻	N ³⁻	O ²⁻	F ⁻
3			P ³⁻	S ²⁻	Cl ⁻
4				Se ²⁻	Br ⁻
5					I ⁻

ASPEK IONIK DALAM SPESIES KOVALEN

Molekul atau ion poliatom diketahui terbit daripada perpaduan di antara unsur-unsur bukan logam yang diketahui mempunyai ciri keafinan elektron tinggi dan keupayaan pengionan rendah. Oleh itu atom-atom ini, apabila bergabung membentuk spesies kovalen, tidak menerima serta tidak melepaskan sepenuhnya elektron-elektron valensi mereka. Sebaliknya elektron-elektron ini dikongsikan di kalangan atom-atom dalam bentuk pasangan-pasangan elektron ikatan. Untuk mengatasi masalah tolakan elektrostatik di antara dua elektron yang berasas sama dalam ikatan kovalen, setiap elektron mengambil keadaan spin berlawanan di samping ia tertarik kepada kedua-dua nukleus berjiran seperti yang disarankan oleh teori Lewis. Untuk memenuhi keperluan peraturan oktet Abegg, sebahagian daripada elektron valensi atom-atom kovalen tertentu terpaksa mengambil peranan sebagai pasangan pencil. Selain itu, ketumpatan elektron ikatan yang menyambungkan dua atom tidaklah terbahagi sama rata dalam kesemua ikatan. Bagi ikatan antara dua atom yang berbeza, ketumpatan elektron adalah lebih bertumpu ke arah atom yang lebih kuat menarik pasangan elektron ikatan iaitu atom elektronegatif. Ikatan sebegini dikatakan mempunyai ciri ionik dengan atom elektronegatif memiliki kutub separa negatif sementara atom yang satu lagi berkutub separa positif.

Jika diteliti spesies-spesies kovalen tak organik ringkas, hampir semua atom penyumbang terutamanya atom-atom yang mengelilingi atom pusat, datang daripada unsur hidrogen dan sepuluh unsur penjurut atas sebelah kanan jadual berkala dalam segitiga C→N→O→F→Cl→Br→I→P→C

dengan atom S berada di tengahnya. Sebagai contoh perhatikan molekul atau ion kovalen (atom yang bergaris adalah atom pusat) NH₃, H₂CO, COS, NCS⁻, NOCl, FNO₂, NNO, OOO, AlF₆³⁻, PBr₃, NSF, ClF₃, ClO₄⁻, BrF₄⁻, IF₇, III⁻, IOF₅, XeOF₄, CrO₂Cl₂ dan sebagainya. Selain daripada itu, tolak atom duplet hidrogen, semua atom yang mengelilingi atom pusat adalah menepati peraturan oktet Abegg dalam semua struktur Lewis mereka iaitu mereka menunjukkan persekitaran lapan atau empat pasangan elektron berbentuk pasangan elektron ikatan dan pasangan pencil. Pada pihak lain, atom pusat ada yang mematuhi peraturan oktet Abegg, ada yang berkeadaan pra-oktet dan ada pula yang mampu mencapai keadaan pasca-oktet, bergantung kepada kedudukan atom pusat di dalam jadual berkala.

Mengikut pendekatan tradisi, struktur Lewis molekul neutral atau ion poliatom dilihat sebagai datang daripada pempasangan elektron-elektron valensi di antara atom-atom neutral atau antara atom-atom neutral dan ion-ion monoatom. Berikutnya, struktur Lewis spesies kovalen boleh juga dianggap sebagai datang daripada gabungan di antara ion-ion monoatom, iaitu kation dan anion monoatom. Syaratnya ialah penjumlahan cas ion-ion penyumbang mestilah sama dengan cas bersih spesies kovalen. Oleh sebab atom-atom yang mengelilingi atom pusat spesies kovalen sentiasa mematuhi peraturan oktet Abegg dan umumnya merupakan atom-atom yang paling elektronegatif serta berikutub separa negatif maka semasa menerbitkan struktur Lewis spesies kovalen tersebut mereka wajar dilihat sebagai anion seperti yang lazim ditemui dalam sebatian ionik. Jadi atom sulfur yang berada di bawah atom oksigen dalam kumpulan 16, jika ia wujud sebagai atom luar spesies kovalen, dilihat sebagai ion oktet sulfida sementara atom Cl, Br, I sebagai klorida, bromida, iodida kerana mereka berada di bawah unsur fluorin dalam kumpulan 17.

Atom pusat yang biasanya datang daripada unsur-unsur yang lebih



elektropositif dilihat sebagai kation. Kation atom pusat mengambil nilai cas tersendiri iaitu apabila ia dijumlahkan dengan cas-cas anion akan menghasilkan cas bersih spesies kovalen yang sedang ditumpukan. Jika nilai cas positif kation adalah sama dengan bilangan elektron valensi atom pada keadaan neutral maka atom pusat tersebut tidak mempunyai sebarang elektron valensi yang tinggal. Satu pasangan elektron valensi masih terdapat pada kation atom pusat apabila nilai cas positif kation adalah dua unit kurang daripada bilangan elektron valensi atom sama dalam keadaan neutral. Pasangan-pasangan elektron valensi pada kation ini akan

menjelma sebagai pasangan pencil pada atom pusat dalam struktur Lewis akhir sesuatu molekul atau ion poliatom. Cas-cas positif pada kation atom pusat dan cas-cas negatif pada atom pengeliling yang diperolehi jika atom pusat adalah lebih elektropositif adalah sama dengan nombor atau keadaan pengoksidaan atom-atom kovalen dalam molekul neutral atau ion poliatom.

Pengkoordinatan satu pasangan elektron daripada setiap anion kepada kation atom pusat menyebabkan atom-atom luar dan atom pusat bersambung dengan ikatan sigma (σ). Kemunculan setiap ikatan σ akan meneutralkan seunit cas berlawanan iaitu satu cas positif kation atom pusat dan satu cas negatif anion atom pengeliling. Atom pusat dengan beberapa pasangan elektron, atau sebaliknya, sekarang beras formal³ lebih rendah daripada cas kation asal sebanyak bilangan anion yang terbabit atau sebanyak bilangan ikatan σ yang dibentuk. Atom-atom luar sekarang yang mempunyai tiga pasangan elektron dan satu ikatan σ masih menepati keadaan oktet Abegg serta beras formal satu unit kurang negatif daripada cas anion asal. Struktur spesies kovalen yang menunjukkan ikatan-ikatan σ dan pasangan-pasangan elektron bukan pengikatan hasil daripada proses di atas dinamakan struktur elektron asas bagi spesies kovalen tersebut.

LANGKAH-LANGKAH MENDAPATKAN STRUKTUR ELEKTRON ASAS SPESIES KOVALEN

Berdasarkan perbincangan di dalam bahagian sebelum ini, diperturunkan ringkasan langkah-langkah yang perlu diikuti untuk memperolehi struktur elektron asas sesuatu molekul atau ion poliatom sebatian tak organik ringkas:

(1) Mula-mula kenalkan atom pusat spesies kovalen tersebut. Atom pusat biasanya terdiri daripada unsur tunggal yang elektropositif. Atom-atom yang mengelilingi atom pusat yang merupakan unsur elektronegatif N, O, S, F, Cl, Br, I dilihat masing-masing sebagai ion nitrida (cas 3-); oksida, sulfida (cas 2-); fluorida, klorida, bromida, iodida (cas 1-). Atom hidrogen yang berikatan terus kepada atom pusat dilihat sebagai ion hidrida (cas 1-).

³ Cas ionik ialah cas pada ion monoatom atau cas bersih pada ion poliatom. Setiap unit cas adalah setara dengan cas proton atau elektron yang bernilai $\pm 1.60 \times 10^{-19}$ C. Cas formal adalah cas kiraan bagi atom-atom yang berikatan kovalen antara mereka. Pasangan elektron bukan pengikatan dianggap kepunyaan atom tempat ia melekat. Hanya satu daripada dua elektron ikatan adalah kepunyaan atom tadi. Jadi, atom tersebut mempunyai elektron daripada jumlah ikatan dan semua elektron bukan pengikatan yang terdapat padanya. Atom kovalen beras formal seunit positif atau negatif jika ia mempunyai elektron yang kurang atau lebih seunit daripada atom itu sendiri dalam keadaan bebas dan neutral.

(2) Atom pusat sebagai kation mempunyai cas yang apabila dijumlahkan dengan cas-cas anion dalam (1) mestilah sama dengan cas bersih spesies kovalen. Sama ada kation atom pusat mempunyai pasangan elektron atau sebaliknya bergantung kepada bilangan elektron valensi yang dikeluarkan daripada atom neutralnya.

(3) Kation atom pusat dengan pasangan elektron atau sebaliknya memperolehi semula ikatan σ melalui pengkoordinatan pasangan elektron daripada anion-anion. Cas positif kation atom pusat dan cas negatif anion atom pengeliling akan terneutral seunit bagi setiap ikatan σ yang dibentuk. Atom-atom luar (kecuali H) sekarang mempunyai satu ikatan σ dan tiga pasangan elektron bukan pengikatan. Struktur spesies kovalen yang diperolehi hingga langkah ini dinamakan struktur elektron asas spesies kovalen.

Jumlah ikatan σ dan pasangan elektron pada sesuatu atom pusat struktur elektron asas sesuatu spesies kovalen dengan cepat dapat memberi tahu jenis orbital hibrid yang dipakai oleh atom pusat untuk bertindih dengan orbital atom pengeliling bagi membentuk ikatan σ itu sendiri. Pasangan elektron pula akan berada di dalam orbital hibrid sebagai pasangan pencil. Atom pusat struktur elektron asas mempunyai orbital hibrid sama ada sp , sp^2 , sp^3 , sp^3d atau sp^3d^2 jika ia mempunyai jumlah ikatan σ dan pasangan elektron sebanyak 2,3,4,5 atau 6.

Kehadiran ikatan pi (π) di atas ikatan σ struktur elektron asas tadi adalah bergantung kepada beberapa perkara lain yang akan dijelaskan kemudian dalam bahagian contoh penulisan struktur Lewis molekul neutral atau ion poliatom. Bagi memudahkan perbincangan selanjutnya, spesies kovalen akan dikelaskan berdasar kepada kedudukan atom pusat di dalam jadual berkala. Atom pusat molekul neutral atau ion poliatom terbahagi kepada empat kategori iaitu (1) spesies kovalen dengan atom pusat terdiri daripada unsur baris pertama kumpulan 14, 15 dan 16, iaitu C, N dan O; (2) spesies kovalen dengan atom pusat daripada unsur kumpulan 2 dan 13; (3) spesies kovalen dengan atom pusat daripada unsur baris kedua dan ke atas di antara kumpulan 14-18; dan (4) spesies kovalen dengan atom pusat yang terdiri daripada unsur logam peralihan.

CONTOH-CONTOH PENULISAN STRUKTUR LEWIS SPESIES KOVALEN

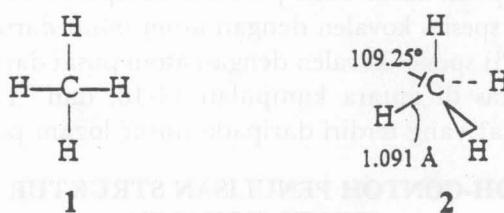
A. Spesies Kovalen Dengan Atom Pusat Unsur C, N dan O

Atom gas nadir neon di hujung kanan baris pertama dalam kumpulan 18 jadual berkala tidak membentuk entiti kovalen dengan mana-mana unsur kerana ia memiliki konfigurasi elektron oktet (4-pasangan) yang cukup stabil di samping mempunyai saiz yang kecil. Unsur fluorin yang berada sebelah kiri neon dalam kumpulan 17, atas ciri monovalensinya seperti

unsur hidrogen, membentuk satu ikatan σ sahaja dengan mengambil kedudukan luar molekul atau ion poliatom. Atom hidrogen dan fluorin tidak pernah bertindak sebagai atom pusat di dalam mana-mana spesies kovalen. Atom-atom polivalensi C, N dan O daripada baris pertama di dalam kumpulan 14, 15 dan 16 membentuk pusat di dalam banyak molekul atau ion poliatom, misalnya CH_4 , CCl_4 , CO , HCN , H_2CO , COCl_2 , CO_2 , CS_2 , COS , NCO^- , NCS^- , CO_3^{2-} , NH_3 , NCl_3 , NH_2^- , NH_4^+ , NO^+ , NOF_3 , NOF , NOCl , NO_2^- , CNO^- , FNO_2 , NO_2Cl , NO_2^+ , NNO , NNN^- , NO_3^- , HNO_3 , H_2O , H_3O^+ , F_2O , OO .

Contoh 1: CH_4

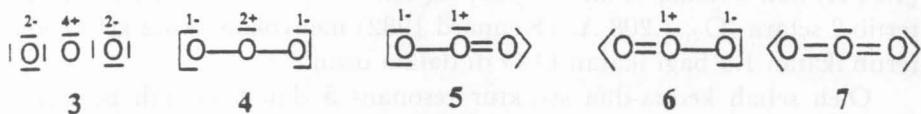
Setiap satu daripada empat atom H molekul gas metana CH_4 dilihat sebagai ion hidrida. Bagi mengimbangi cas bersih sifar molekul metana, atom C dilihat sebagai bercas 4^+ . Pada keseluruhannya, molekul metana berada sebagai ion $\text{C}^{4+} : 4\text{H}^-$. Cas-cas pada atom C dan H bagi ion $\text{C}^{4+} : 4\text{H}^-$ bukan merupakan keadaan/nombor pengoksidaan masing-masing atom dalam CH_4 kerana atom luar H adalah kurang elektronegatif daripada atom pusat C. Atom C metana adalah berkeadaan pengoksidaan songsang 4^- dan atom H adalah 1^+ . Ion C^{4+} di dalam ion $\text{C}^{4+} : 4\text{H}^-$ tidak mempunyai sebarang elektron valensi yang tertinggal kerana semua empat elektron valensi atom C neutral dikeluarkan. Pengkoordinatan setiap pasangan elektron pada ion hidrida kepada ion C^{4+} menghasilkan struktur elektron asas molekul CH_4 (**1**) yang mempunyai empat ikatan σ karbon-hidrogen. Atom C dengan 4 pasangan elektron pengikatan memiliki empat orbital hibrid sp^3 . Struktur **1** yang tidak mempunyai sebarang cas formal merupakan struktur Lewis bagi CH_4 . Atom C dalam struktur **1** mempunyai persekitaran elektron 4 oktet neon sementara atom-atom H pula menyelarai konfigurasi duplet helium.



Kesemua empat ikatan σ karbon-hidrogen mempunyai panjang sama iaitu 1.091 \AA (Kennard 1982). Bagi menurunkan tolakan elektrostatik empat ikatan σ C-H ke tahap minimum, masing-masing ikatan C-H akan mengarah ke penjuru-penjuru tetrahedron sempurna dengan sudut H-C-H 109.25° seperti dalam struktur **2**.

Contoh 2: O₃

Molekul ozon O₃ banyak terdapat di kawasan stratosfera dan berfungsi menyerap cahaya ultralembayung tenaga tinggi yang boleh mengakibatkan kanser kulit daripada sampai ke permukaan bumi. Dua atom O luar molekul O₃ dianggap berupa oksida yang mempunyai jumlah cas 4-. Oleh itu, atom pusat O ozon adalah berasas 4+ bagi menghasilkan molekul yang tidak berasas. Sekarang molekul ozon boleh dilihat sebagai ion O⁴⁺: 2O²⁻. Atom pusat dan atom luar ozon dengan atom sama tidak mempunyai nombor pengoksidaan 4+ dan 2-. Atom-atom ini berkeadaan pengoksidaan sifar. Ion O⁴⁺ adalah kekurangan empat elektron daripada atom O neutral yang mempunyai 6 elektron valensi. Jadi ia masih mempunyai sepasang elektron valensi. Jika semua pasangan elektron ditunjukkan, ion O⁴⁺: 2O²⁻ adalah seperti dalam struktur **3**.

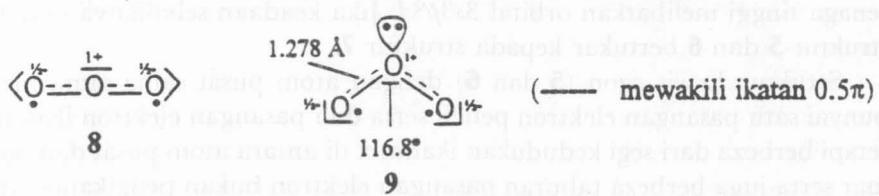


Pengkoordinatan satu pasangan elektron daripada setiap ion oksida struktur **3** kepada ion O⁴⁺ membentuk ikatan σ struktur **4** dengan cas 2- oksida turun kepada cas formal 1-, manakala cas 4+ pusat O⁴⁺ turun kepada cas formal 2+. Pusat struktur elektron asas ozon (**4**) dengan satu pasangan tidak berikatan dan 2 ikatan σ (jumlah 3 pasangan elektron) mempunyai tiga orbital hibrid sp^2 di dalam petala valensi 2. Oleh sebab satu orbital 2s dan dua orbital 2p atom O dihibridkan untuk memberikan orbital sp^2 , atom O pusat struktur **4** yang berasas formal 2+ masih memiliki satu orbital 2p kosong. Pergerakan satu pasangan elektron daripada atom O luar struktur 4 ke arah atom O pusat dari arah kanan atau kiri menghasilkan satu ikatan π dan melibatkan peneutralan seunit cas setentang memberikan struktur **5** dan **6**. Perubahan daripada struktur **4** kepada struktur **5** atau **6** menukar atom O pusat daripada keadaan elektron sekstet kepada keadaan oktet. Struktur semua oktet **5** dan **6** adalah struktur Lewis bagi O₃. Satu pasangan elektron pada atom O berasas formal 1- struktur **5** dan **6** tidak boleh dikoordinatkan seterusnya kepada atom O pusat berasas formal 1+ kerana orbital-orbital kosong atom pusat berada dalam petala 3 tenaga tinggi melibatkan orbital 3s3p3d. Jika keadaan sebaliknya berlaku, struktur **5** dan **6** bertukar kepada struktur **7**.

Struktur Lewis ozon (**5** dan **6**) dengan atom pusat sama-sama mempunyai satu pasangan elektron pencil serta dua pasangan elektron ikatan σ tetapi berbeza dari segi kedudukan ikatan π di antara atom pusat dan atom luar serta juga berbeza taburan pasangan elektron bukan pengikatan pada atom-atom luar dinamakan struktur resonans bagi molekul ozon. Panjang ikatan O-O 1.278 Å di dalam molekul O₃ yang lebih rendah daripada

panjang ikatan tunggal O-O di dalam ion O_2^{2-} (1.49 Å) ataupun dalam H_2O_2 (1.48 Å) membuktikan bahawa molekul ozon tidak boleh diwakili oleh struktur elektron asas berikatan tunggal **4**. Panjang ikatan O-O (1.278 Å) dalam ozon yang melebihi panjang ikatan dubel dalam O_2 (1.208 Å) pula menunjukkan bahawa struktur semua ikatan dubel **7** juga tidak sesuai mewakili molekul ozon. Lagipun kita tahu bahawa atom pusat O di dalam struktur **5** dan **6** mempunyai orbital $3s3p3d$ kosong yang mempunyai tenaga lebih tinggi daripada tenaga orbital valensi $2s2p$ yang dipakai untuk membentuk konfigurasi elektron pada atom O pusat struktur **5** dan **6**. Fakta perbezaan tenaga yang besar ini juga menyebabkan atom pusat daripada unsur C, N atau O hanya berkeadaan oktet sepenuhnya, dengan orbital hibrid sama ada sp , sp^2 ataupun sp^3 . Panjang ikatan O-O 1.278 Å di dalam O_3 yang hampir sama panjang dengan ikatan tertib 1.5 dalam O_2^- (1.26 Å) dan terletak di antara panjang ikatan tertib 1 (O_2^{2-} ; 1.49 Å) dan tertib 2 setara (O_2 ; 1.208 Å) (Kennard 1982) menyokong kuat kewujudan tertib ikatan 1.5 bagi ikatan O-O di dalam ozon.

Oleh sebab kedua-dua struktur resonans **5** dan **6** adalah bersimetri cermin maka masing-masing struktur memberikan sumbangan yang sama kepada struktur resonans hibrid ozon. Berikutan itu, setiap satu daripada dua segmen kanan dan kiri struktur **5** dan **6** adalah diwakili oleh satu ikatan tunggal dan satu ikatan dubel. Oleh itu setiap satu daripada dua ikatan O-O di dalam ozon mengambil tertib ikatan purata $(1+2)/2 = 1.5$ sebagai struktur hibrid resonannya. Dengan mengambil purata, atom O pusat struktur hibrid daripada dua struktur resonans **5** dan **6** adalah beras formal $(1+1)/2 = 1+$ sementara setiap atom O luar mempunyai cas formal purata $(-1+0)/2 = 1/2-$. Sama juga hujung-hujung O struktur **5** dan **6** mempunyai purata elektron bukan pengikatan $(4+6)/2 = 5$ elektron, manakala pusat O pula adalah $(2+2)/2 = 2$ elektron. Molekul ozon boleh dibayangkan sebagai mempunyai struktur hibrid resonans **8** dengan setiap ikatan O-O mempunyai satu ikatan σ dan satu ikatan 0.5π , sementara atom O tengah dengan satu pasangan pencil, dua ikatan σ , dan dua ikatan 0.5π adalah beras formal $1+$ manakala masing-masing atom O luar dengan lima elektron bukan pengikatan, satu ikatan σ , dan satu ikatan 0.5π adalah beras formal $1/2-$. Kesemua atom O struktur hibrid **8** bagi ozon masih berkeadaan oktet seperti struktur penyumbang **5** dan **6**.



Kewujudan satu pasangan pencil dan dua ikatan tertib 1.5 pada atom O pusat struktur hibrid resonans **8** menyebabkan molekul ozon ber-

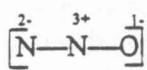
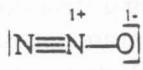
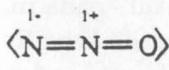
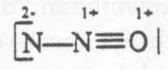
bentuk bengkok (struktur **9**) dengan sudut ikatan O-O-O 116.8° (Kennard 1982) untuk mencapai tolakan elektrostatik yang minimum. Kedua-dua ikatan O-O tertib 1.5 adalah sama panjang iaitu 1.278 Å. Nampaknya pasangan pencil pada atom O pusat ozon berada dalam ruang orbital hibrid sp^2 yang lebih besar daripada ruang gabungan satu ikatan σ dan satu ikatan 0.5π (tiga elektron) bagi setiap satu daripada dua ikatan O-O yang menghala ke penjuru-penjuru satah trigon sehingga pasangan pencil mengenakan tolakan elektrostatik yang lebih kuat. Akibatnya sudut ikatan O-O-O molekul bengkok ozon O_3 mengecut 3.2° daripada sudut satah trigon sempurna 120°.

Struktur hibrid **9** bagi ozon mempunyai kelemahan tersendiri dari segi kewujudan “dwiradikal” pada masing-masing struktur kanonik yang sepatutnya membawa kepada kehadiran sifat paramagnetisme. Ozon diketahui tidak mempunyai sifat paramagnetisme. Walau bagaimanapun, struktur tersebut dapat menerangkan ciri sudut ikatan dan panjang ikatan ozon seperti yang dijelaskan sebelum ini. Ia juga dapat menjelaskan pembentukan bahan perantara molozonida daripada penambahan ozon ke atas ikatan dubel C=C secara bukan ionik tidak seperti jika kita memakai mana-mana struktur resonans “ionik” **5** atau **6** ozon. Pertindihan antara orbital-orbital ρ pada kedua-dua atom C ikatan dubel C=C dengan orbital ρ pada kedua-dua atom O hujung ozon dengan setiap orbital dianggap mengandungi satu elektron (bagi ozon ia datang daripada elektron dwiradikal **9**) akan memberikan dua ikatan σ C–O di dalam aduk molozonida. Dua elektron yang membentuk dua ikatan 0.5π struktur **9** akan bergerak ke atom O tengah membentuk pasangan pencil kedua pada atom tersebut di dalam bahan perantara molozonida. Dua pasangan pencil pada masing-masing atom hujung struktur **9** terus kekal hingga ke dalam molozonida. Selain daripada itu fakta bahawa ozon mempunyai momen dwikutub sungguhpun molekul ini terbentuk daripada unsur yang sama dapat diterangkan oleh struktur hibrid **9**. Hasil paduan dua momen ikatan O-O ozon yang sama tetapi tidak saling memadamkan memberikan momen dwikutub bersih 0.53 D yang agak signifikan (Nelson *et al.* 1982).

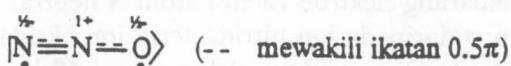
Contoh 3: N_2O

Gas nitrus oksida N_2O , dipakai antaranya sebagai pengaruh anestesia serta merta (80% N_2O , 20% O_2 ; U.S.P.) dan pada peratusan rendah untuk mengekalkan anesthesia. Molekul neutral N_2O , dengan atom luar sebagai ion nitrida dan oksida mempunyai jumlah cas 5- sehingga atom N pusat mengambil cas 5+, memberikan ion $N^{5+}:N^{3-};O^{2-}$. Kation atom pusat N^{5+} tidak mempunyai sebarang elektron valensi atom N neutral (lima elektron). Pembentukan ikatan σ daripada ion nitrida serta ion oksida kepada kation atom pusat N^{5+} memberikan struktur elektron asas **10** bagi nitrus oksida. Atom pusat N struktur **10** dengan dua ikatan σ dan berkeadaan empat

elektron mempunyai dua orbital hibrid sp ($n = 2$) di samping dua orbital $2p$ kosong. Mengingatkan bahawa atom N pusat struktur **10**, yang kurang empat elektron daripada keadaan oktet serta beras formal, datangnya daripada unsur baris pertama dalam kumpulan 15, maka ia boleh dikoordinatkan dua kali bagi mencapai struktur keadaan semua oktet **11**, **12** dan **13**. Struktur Lewis **11** dan **13** terbit daripada pergerakan 2 pasangan elektron struktur elektron asas **10** kepada atom N pusat, masing-masing daripada atom N kiri dan atom O kanan. Struktur Lewis **12** juga terbit daripada pergerakan 2 pasangan elektron struktur **10** tetapi kali ini setiap pasangan datangnya daripada masing-masing atom N kiri dan atom O kanan.

**10****11****12****13**

Cas formal 2- yang tinggi pada atom N luar struktur **13** akan menurunkan kestabilan struktur itu kerana kenaikan cas formal pada satu-satu atom sama ada cas negatif ataupun cas positif akan menaikkan keupayaan elektrik di sekitar atom tersebut. Selain itu, kemunculan cas formal bertanda sama iaitu 1+ pada masing-masing atom N pusat serta atom O di sebelahnya di dalam struktur **13** akan merendahkan lagi kestabilan strukturnya. Kewujudan cas-cas formal yang bertanda sama pada atom-atom berjiran sama ada sama positif atau sama negatif akan menaikkan tenaga coulomb atom-atom mereka. Cas formal positif pada atom eletronegatif seperti cas formal 1+ pada atom O luar struktur **13** turut menyumbang kepada ketidakstabilan atom seterusnya ketakstabilan keseluruhan struktur **13**. Kestabilan kedua-dua struktur **11** dan **12** adalah tinggi dan hampir sama kerana struktur **11** mempunyai atom N dan O luar bercas formal sifar dan 1- sementara taburan mereka dalam struktur **12** adalah berkeadaan menyongsang. Di kalangan tiga struktur resonans **11**, **12** dan **13** bagi nitrus oksida, struktur **13** tidak menyumbang langsung kepada struktur hibrid resonansnya. Akibatnya, ikatan N-N nitrus oksida mempunyai tertib ikatan purata di antara tertib ikatan tripel dan tertib ikatan dubel struktur **11** dan **12** iaitu 2.5 sementara ikatan N-O nitrus oksida memiliki tertib ikatan purata di antara tertib ikatan tunggal dan tertib ikatan dubel iaitu 1.5. Purata cas-cas formal dan elektron bukan pengikatan pada atom-atom setara di dalam struktur resonans **11** dan **12** menghasilkan struktur hibrid resonans nitrus oksida seperti di dalam struktur **14**.

**14**

JADUAL 2

Perbandingan panjang ikatan beberapa bahan yang mengandungi ikatan nitrogen-nitrogen dan nitrogen-oksigen

Molekul	Ikatan	Tertib ikatan	Panjang ikatan/Å
N ₂	N≡N	3	1.0975
N ₂ O	N-N	2.5	1.126
N ₂ ⁺	N-N	2.5	1.116
N ₂ F ₂	N=N	2	1.25
NOF	N=O	2	1.13
N ₂ O	N-O	1.5	1.186
NO ₂	N-O	1.5	1.188
HONO	N-O	1	1.46

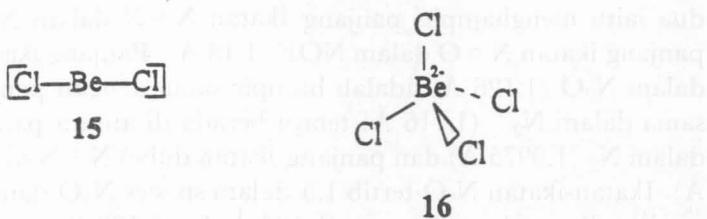
Data panjang ikatan beberapa sebatian yang mempunyai ikatan setara di antara atom-atom seperti ikatan dalam molekul nitrus oksida (Jadual 2) (Kennard 1982) didapati menyokong hujah kestabilan struktur resonans yang berasaskan idea cas formal. Sebagaimana yang telah disebutkan, ketiga-tiga struktur resonans **11**, **12** dan **13** tidak menyumbang secara sama kepada struktur hibrid resonansnya. Jika ini terjadi, tertib ikatan masing-masing sambungan N-N (1.126 Å) dan N-O (1.186 Å) nitrus oksida adalah dua iaitu menghampiri panjang ikatan N=N dalam N₂F₂ (1.25 Å) dan panjang ikatan N=O dalam NOF (1.13 Å). Panjang ikatan tertib 2.5 N-N dalam N₂O (1.126 Å) adalah hampir sama dengan panjang ikatan tertib sama dalam N₂⁺ (1.116 Å) tetapi berada di antara panjang ikatan tripel dalam N₂ (1.0975 Å) dan panjang ikatan dubel N=N di dalam N₂F₂ (1.25 Å). Ikatan-ikatan N-O tertib 1.5 dalam spesies N₂O dan NO₂ mempunyai panjang ikatan hampir sama (1.186 Å dan 1.188 E) tetapi mereka berada antara panjang ikatan dubel N=O dalam NOF (1.13 E) dan panjang ikatan tunggal N-O dalam HONO (1.46 Å).

B. Spesies Kovalen dengan Atom Pusat dari Unsur Kumpulan 2 dan 13

Entiti BeH₂, BeCl₂, BeCl₄²⁻, B₂H₆, BBr₃, BCl₃, BF₃, BH₄⁻, BF₄⁻, B(OH)₃ AlF₃, Al₂Cl₆, Al₂Br₆, AlH₄⁻, AlF₆³⁻ adalah mewakili spesies kovalen dengan atom pusat (bergaris) berasal daripada unsur kumpulan 2 dan 13 jadual berkala. Unsur-unsur dalam kumpulan ini sungguhpun secara umumnya jatuh dalam kategori unsur logam kecuali unsur metaloid B tetapi keafinan elektron dan keelektronegatifan atom-atom adalah meningkat bergerak ke atas bagi kumpulan. Oleh itu, unsur-unsur ini mempunyai ciri bukan logam yang bertambah. Gabungan unsur-unsur ini dengan unsur-unsur bukan logam seperti H, N, O, F, Cl, Br, S menghasilkan spesies kovalen.

Contoh 4: BeCl₂

Spesies BeCl₂ menjadi neutral apabila dua ion klorida yang beras 2-dilihat bersatu dengan atom pusat Be dalam bentuk kation Be²⁺ memberikan ion Be²⁺:2Cl⁻. Kation Be²⁺ tidak mempunyai sebarang elektron valensi kerana kedua-dua elektron valensi atom neutral Be telah dikeluar-kn. Pengkoordinatan pasangan elektron pada setiap satu daripada dua ion klorida kepada kation atom pusat Be²⁺ membentuk ikatan σ diiringi oleh peneutralan cas-cas berlawanan memberikan struktur elektron asas **15** yang merupakan struktur Lewis bagi BeCl₂. Atom pusat Be struktur **15** adalah berkeadaan pra-oktet, empat elektron, sementara masing-masing atom klorin dengan satu pasangan elektron ikatan dan tiga pasangan pencil masih mengekalkan keadaan oktet. Atom Be struktur **15** dengan dua ikatan σ memakai dua orbital hibrid *sp* (petala 2) untuk membentuk molekul lurus dan mempunyai dua orbital *2p* yang masih kosong. Atom Be pusat tidak cuba mencapai keadaan oktet menerusi pembentukan ikatan π dari pergerakan pasangan elektron pada mana-mana atom klorin kerana struktur yang tidak mempunyai sebarang cas formal seperti **15** adalah struktur paling stabil. Walau bagaimanapun molekul BeCl₂ boleh menerima sehingga dua ion klorida kerana atom pusatnya mempunyai dua orbital *2p* kosong untuk membentuk dua ikatan σ tambahan memberikan BeCl₄²⁻ dalam geometri tetrahedron (**16**).

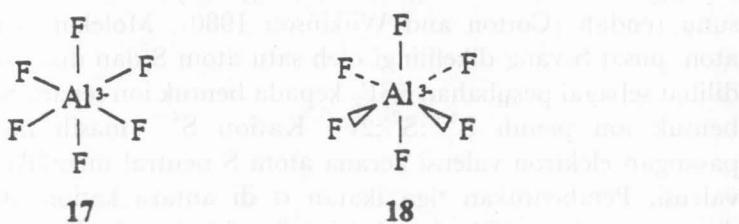


Semua atom dalam struktur **16** mematuhi keadaan oktet. Cas formal 2-pada atom pusat Be dapat diterima kerana dorongan kuat atom itu sendiri mencapai keadaan empat pasangan dan atom klorin masih tidak beras formal. Oleh sebab orbital kosong terdekat dengan orbital petala valensi *2s2p* unsur-unsur baris pertama Jadual Berkala berada dalam petala 3 tenaga tinggi (*3s3p3d*), atom-atom pusat daripada unsur baris pertama kumpulan 2 dan 13, iaitu Be dan B tidak boleh mencapai keadaan pasca-oktet. Pusat pra-oktet Be dalam struktur **15** yang boleh menerima pasangan elektron daripada atom atau ion lain bagi membentuk ikatan σ kerap dikaitkan dengan pusat asid Lewis.

Contoh 5: AlF₆³⁻

Mengingat bahawa 6 atom F dalam ion AlF₆³⁻ berada dalam bentuk ion fluorida dengan cas jumlah 6- dan cas bersih spesies adalah 3- maka atom

pusat Al mestilah berasa $3+$. Cas $3+$ ini juga merupakan nombor pengoksidaan bagi atom Al dalam AlF_6^{3-} . Berikutnya dari itu spesies AlF_6^{3-} boleh ditulis sebagai bentuk ion $\text{Al}^{3+}:\text{F}^-$. Ion Al^{3+} tidak mempunyai sebarang elektron valensi kerana kesemua tiga elektron valensi atom neutral Al telah dikeluarkan. Cas $3+$ pada ion atom pusat Al terneutral selepas dikoordinat oleh tiga ion fluorida menghasilkan AlF_3 . Sekarang ion AlF_6^{3-} boleh ditulis sebagai $\text{AlF}_3:\text{F}^-$. Entiti neutral AlF_3 , yang seanalog dengan molekul bersatuh trigon BF_3 , memang diketahui wujud secara bebas dan merupakan monomer. Pusat atom Al dalam molekul AlF_3 dengan tiga ikatan σ mempunyai tiga orbital hibrid sp^2 (petala 3) dengan satu orbital $3p$ kosong. Penambahan satu ion fluorida kepada AlF_3 bagi $\text{AlF}_3:\text{F}^-$ memberikan $\text{AlF}_4^-:\text{F}^-$. Entiti AlF_4^- ini adalah seanalog dengan ion BF_4^- yang terbit daripada penambahan satu ion F^- kepada satu orbital $2p$ kosong pada atom B bagi BF_3 . Kehadiran orbital d kosong pada atom pusat Al bagi $\text{AlF}_4^-:\text{F}^-$ dalam petala sama 3 (orbital $3d$) menyebabkan dua ion F^- terus berkoordinat memberikan AlF_6^{3-} dengan struktur Lewis **17**.



Atom Al pusat dalam struktur **17** memakai enam orbital hibrid sp^3d^2 . Tolakan elektrostatik keenam-enam ikatan σ setara dalam struktur **17** menjadi minimum jika masing-masing ikatan Al-F mengarah ke penjuru oktahedron seperti dalam struktur **18**. Kemungkinan tolakan elektrostatik yang terlalu kuat di antara pasangan-pasangan elektron pada atom pusat menyebabkan kebanyakan atom pusat memakai maksimum enam orbital hibrid sp^3d^2 dengan masing-masing orbital mengarah ke penjuru-penjuru oktahedron seperti dalam AlF_6^{3-} sungguhpun atom pusat mempunyai 3 orbital $3d$ yang masih kosong untuk membentuk keseluruhan tujuh orbital hibrid sp^3d^3 dan seterusnya.

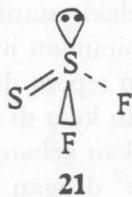
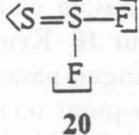
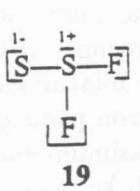
C. Spesies Kovalen dengan Atom Pusat dari Unsur Kumpulan 14-18 dalam Baris Kedua dan ke Atas

Spesies kovalen yang atom pusatnya jatuh dalam kategori ini termasuklah SiF_6^{2-} ; PCl_3 , PCl_5 , PCl_6^- , POCl_3 , POF_3 ; SOCl_2 , SOF_2 , NSF , SO_3 , SF_6 , H_2SO_4 , SO_2 , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , SOF_4 , SF_4 , SSO_3^{2-} ; ClO_2^- , ClO_3^- , ClO_4^- , ClF_3 . Masing-masing atom pusat Si, P, S, Cl datang daripada unsur baris kedua di dalam kumpulan 14-17 jadual berkala. Atom pusat daripada unsur baris ketiga pula diwakili oleh spesies kovalen ringkas BrCl_3 , BrF_4^- dengan atom

pusat Br berada di dalam kumpulan 17. Unsur-unsur baris keempat seperti Sn (kumpulan 14), I (kumpulan 17), Xe (kumpulan 18) merupakan atom pusat kepada ion poliatom atau molekul SnCl_2 , IO_3^- , IF_5 , IF_7 , I_3^- , IOF_5 , IO_2F_2^- , XeF_2 , XeF_4 , XeO_2F_2 , XeOF_4 . Oleh kerana atom-atom pusat dalam spesies kovalen seperti ini mempunyai petala valensi $nsnpnd$ ($n \geq 3$) dengan orbital s terisi penuh dua elektron, orbital p terisi separa (minimum dua elektron) dan orbital d kosong, pusat-pusat tersebut boleh berkeadaan oktet dengan orbital hibrid sp^2 , sp^3 , atau boleh juga berkeadaan pasca-oktet dengan orbital hibrid sp^3d , sp^3d^2 . Dalam bahagian ini, molekul atau ion poliatom SSF_2 , SOF_4 , IO_2F_2^- , ClF_3 , I_3^- , XeOF_4 dan XeF_2 diambil sebagai contoh dalam menulis struktur Lewis. Penekanan akan diberikan kepada geometri spesies terutama yang mempunyai atom pusat memakai orbital hibrid sp^3d dan sp^3d^2 (Gillespie 1970, 1992; Laing 1995).

Contoh 6: SSF_2

Sebatian S_2F_2 wujud dalam dua bentuk isomer, sebagai SSF_2 yang stabil sehingga 250°C dan sebagai FSSF yang hanya wujud dalam fasa gas pada suhu rendah (Cotton and Wilkinson 1980). Molekul SSF_2 mempunyai atom pusat S yang dikelilingi oleh satu atom S dan dua atom F. Ia boleh dilihat sebagai perubahan SSF_2 kepada bentuk ion separa $\text{S}:\text{S}^{2-};2\text{F}^-$ kepada bentuk ion penuh $\text{S}^{4+}:\text{S}^{2-};2\text{F}^-$. Kation S^{4+} masih mempunyai satu pasangan elektron valensi kerana atom S neutral memiliki enam elektron valensi. Pembentukan tiga ikatan σ di antara kation atom pusat S^{4+} dengan satu ion sulfida dan dua ion fluorida memberikan struktur elektron asas **19**.



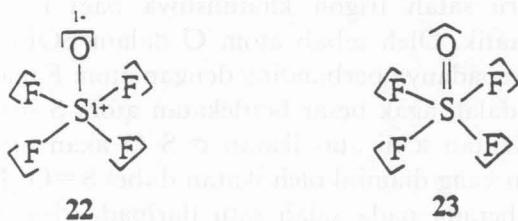
Atom pusat S dalam struktur **19** yang beras formal $1+$ dengan empat pasangan elektron (tiga ikatan σ dan satu pasangan bukan pengikatan) mempunyai tiga orbital hibrid sp^3 (petala valensi 3). Oleh kerana atom S pusat dalam **19** mempunyai orbital d kosong yang juga dalam petala valensi 3 di samping wujudnya cas formal bertentangan dengan cas formal pada atom S luar, maka pergerakan satu pasangan elektron pada atom S luar kepada atom S pusat menghasilkan struktur neutral **20** dengan satu ikatan π di atas ikatan σ S-S.

Disebabkan pusat S struktur Lewis **20** mempunyai satu pasangan pencil dan tiga ikatan (dua tunggal dan satu dubel) yang mengarah kepada penjuru-penjuru tetrahedron bagi meminimumkan tolakan elektrostatik,

molekul SSF_2 akhirnya berada dalam geometri piramid trigon, **21**.

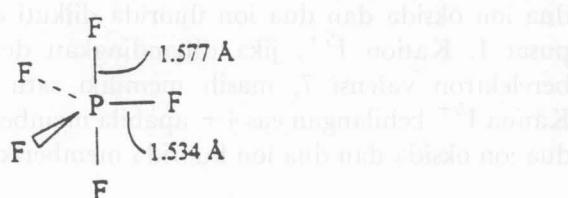
Contoh 7: SOF_4

Molekul SOF_4 → ion separa $\text{S}:\text{O}^{2-}; 4\text{F}^- \rightarrow$ ion $\text{S}^{6+}:\text{O}^{2-}; 4\text{F}^-$. Kation S^{6+} tidak mempunyai apa-apa elektron valensi kerana kesemua enam elektronnya telah dikeluarkan. Pembentukan lima ikatan σ daripada satu ion oksida dan empat ion fluorida kepada kation S^{6+} akan menurunkan cas 6+ pada S^{6+} kepada cas formal 1+ memberikan struktur elektron asas **22**.



Atom pusat S struktur **22** memiliki orbital hibrid sp^3d . Pembentukan ikatan π di atas ikatan σ S–O struktur **22** memberikan struktur Lewis neutral **23** bagi SOF_4 . Untuk meminimumkan tolakan elektrostatik antara lima ikatan pada pusat S struktur **23**, lima atom, iaitu satu atom O dan empat atom F terpaksa menghala ke penjuru-penjuru bipiramid trigon.

Geometri bipiramid trigon yang sempurna terdiri daripada dua set penjuru iaitu tiga penjuru pada satah trigon yang berada pada kedudukan khatulistiwa dan terpisah 120° sesama mereka manakala dua penjuru lagi berkeadaan lurus melalui pusat satah pertama memberikan kedudukan paksi yang terpisah 180° sesama mereka. Setiap penjuru paksian membentuk sudut tepat 90° dengan setiap satu daripada tiga penjuru khatulistiwa. Pasangan elektron pada penjuru-penjuru paksian merasakan tolakan elektrostatik yang besar kerana ia dekat (iaitu 90°) dengan tiga penjuru khatulistiwa. Pasangan elektron pada penjuru-penjuru khatulisti-

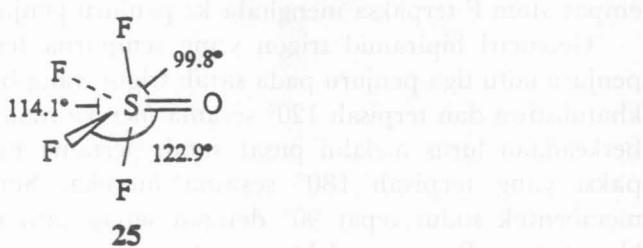


24

wa di pihak lain merasakan tekanan elektrostatik yang kurang sedikit kerana ia dekat iaitu 90° dengan dua penjuru paksian. Bagi lima atom yang sama terikat kepada pusat bipiramid trigon seperti dalam kes molekul PF_5 , tiga daripada lima atom F terpaksa menduduki penjuru-penjuru satah

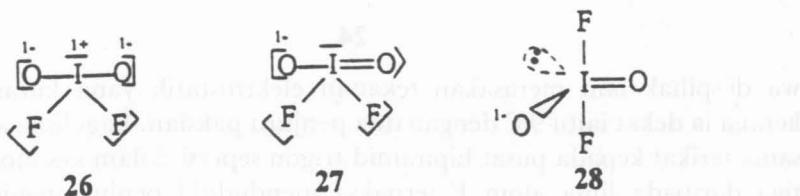
trigon khatulistiwa manakala dua atom F lagi terpaksa mengambil penjuru-penjuru lurus tegak kepada satah tadi. Tekanan tolakan elektrostatik tiga ikatan σ bersatuh trigon khatulistiwa ke atas dua ikatan σ lurus paksian dapat diredukan melalui pemanjangan ikatan P-F paksian seperti yang tertera dalam struktur 24.

Jika atom-atom yang berikan dengan atom pusat sistem bipiramid trigon tidak sama seperti dalam kes SOF_4 maka pasangan elektron ikatan yang mempunyai ruang orbital besar terpaksa menduduki salah satu daripada penjuru satah trigon khatulistiwa bagi meredakan masalah tolakan elektrostatik. Oleh sebab atom O dalam SOF_4 kurang menarik elektron ikatan kepadanya berbanding dengan atom F maka isipadu ruang ikatan σ S-O adalah agak besar berdekatan atom S berbanding dengan ikatan σ S-F. Ikatan π di atas ikatan σ S-O akan menambahkan lagi ruangan elektron yang diambil oleh ikatan dubel S=O. Jadi ikatan dubel S=O terpaksa berada pada salah satu daripada tiga penjuru bersatuh trigon khatulistiwa. Tolakan elektrostatik selanjutnya daripada ikatan S=O ke atas empat ikatan σ S-F menyebabkan berlaku pengherotan seterusnya sudut-sudut ikatan daripada keadaan bipiramid trigon sempurna seperti yang tertera dalam struktur 25 bagi SOF_4 .



Contoh 8: IO_2F_2^-

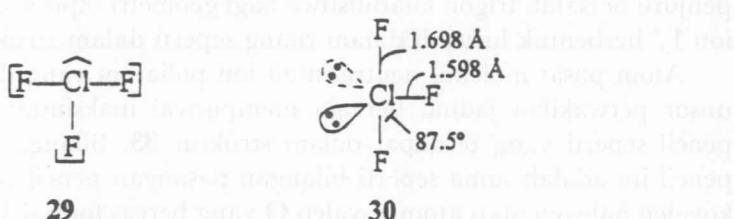
Cas bersih 1- spesies IO_2F_2^- terbit daripada penjumlahan cas 6- daripada dua ion oksida dan dua ion fluorida diikuti oleh cas 5+ pada ion atom pusat I. Kation I^{5+} , jika dibandingkan dengan atom neutral I yang berelektron valensi 7, masih memiliki satu pasangan elektron valensi. Kation I^{5+} kehilangan cas 4+ apabila membentuk empat ikatan σ dengan dua ion oksida dan dua ion fluorida memberikan struktur elektron asas 26.



Atom pusat I dalam **26** dengan satu pasangan elektron bukan peng-ikatan dan empat ikatan σ mempunyai lima orbital hibrid sp^3d . Pembentukan ikatan π di atas satu ikatan σ I–O struktur **26** menghasilkan struktur **27** sebagai struktur Lewis $IO_2F_2^-$ dengan salah satu atom O berasas formal 1-. Oleh sebab pasangan pencil pada atom I struktur **27** mempunyai ruang orbital sp^3d yang besar seperti juga ikatan dubel I=O serta juga ikatan tunggal I–O⁻ jika dibandingkan dengan ikatan σ iodin dengan atom elektronegatif fluorin maka ketiga-tiga mereka mengambil penjuru bersatah trigon khatulistiwa sementara dua ikatan tunggal I–F berada pada penjuru paksian seperti dalam struktur **28**. Spesies $IO_2F_2^-$ (**28**) mempunyai geometri ruang tetrahedron tak simetri (herot).

Contoh 9: ClF_3

Atom pusat Cl dalam molekul neutral ClF_3 mempunyai cas 3+ bagi mengimbangi cas 3- daripada tiga ion fluorida. Oleh sebab atom neutral Cl mempunyai tujuh elektron valensi maka kation Cl^{3+} masih mempunyai dua pasangan elektron valensi yang tertinggal. Pembentukan tiga ikatan σ daripada pengkoordinatan satu pasangan elektron ion fluorida kepada ion atom pusat Cl^{3+} dalam ion $Cl^{3+}:3F^-$ memberikan struktur elektron asas **29**.



Atom pusat Cl pada struktur Lewis **29** dengan dua pasangan pencil dan tiga pasangan elektron σ mempunyai lima orbital hibrid sp^3d . Oleh sebab pasangan pencil mengambil ruang orbital sp^3d lebih besar daripada ruang orbital ikatan σ Cl–F maka kedua-dua pasang pencil mestilah menduduki dua penjuru bersatah trigon khatulistiwa dengan satu penjuru lagi diambil oleh satu ikatan Cl–F. Dua ikatan σ Cl–F lain mengambil penjuru-penjuru paksian bagi geometri bipiramid trigon. Perimbangan tolakan elektrostatik kesemua lima pasangan elektron iaitu dua daripada pasangan pencil dan tiga daripada pasangan ikatan σ Cl–F membawa kepada geometri bentuk T herot seperti dalam struktur **30**.

Contoh 10: I_3^-

Dua ion iodida dengan jumlah cas 2- mesti bergabung dengan atom pusat I berasas 1+ untuk menerbitkan cas bersih 1- bagi I_3^- sebagai ion $I^+:2I^-$. Atom neutral I dengan tujuh elektron valensi akan bertukar kepada kation

I^+ selepas satu elektron keluar, meninggalkan tiga pasangan elektron pada I^+ . Pembentukan berlangkah satu ikatan σ daripada pengkoordinatan satu pasangan elektron ion iodida bagi $I^+ : 2I^-$ ke arah I^+ akan meneutralkan sepasang cas setentang memberikan **31**.



32



33

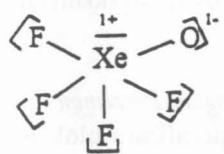
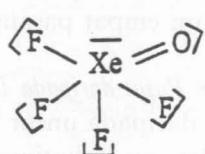
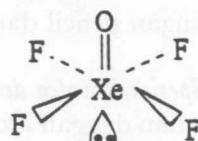
Kewujudan orbital $5d$ dekat dari segi tenaga dengan orbital $5s5p$ atom I (dalam kes I_2 orbital $5s5p$ dipakai untuk hibrid sp^3) membolehkan ikatan σ terbentuk daripada pengkoordinatan kedua ion iodida kepada atom I bagi I_2 struktur **31** memberikan struktur Lewis **32**. Atom pusat I dalam struktur **32** dengan dua pasangan elektron σ dan tiga pasangan elektron bukan ikatan mempunyai lima orbital hibrid sp^3d . Atas alasan yang diberikan sebelum ini, ketiga-tiga pasangan pencil struktur **32** menduduki semua penjuru bersatah trigon khatulistiwa bagi geometri bipiramid trigon hingga ion I_3^- berbentuk lurus di dalam ruang seperti dalam struktur **33**.

Atom pusat molekul neutral atau ion poliatom yang datang daripada unsur perwakilan jadual berkala mempunyai maksimum tiga pasangan pencil seperti yang terdapat dalam struktur **33**. Bilangan tiga pasangan pencil ini adalah sama seperti bilangan pasangan pencil pada atom-atom kovalen halogen atau atom kovalen O yang berasal formal 1^- . Bilangan tiga ini juga nampaknya kurang satu unit daripada bilangan empat pasangan elektron pencil gas-gas nadir yang bukan He, ataupun juga anion monoatom yang wujud dalam sebatian ionik. Semasa menulis struktur Lewis spesies kovalen dari pendekatan ionik, ketiga-tiga pasangan pencil sememangnya kepunyaan ion atom pusat I_3^- itu sendiri dan mereka dikekalkan dari ion $I^+ : 2I^-$ sampailah kepada struktur Lewis akhir **32** atau **33**. Oleh sebab atom pusat ialah atom-atom yang disambung minimum oleh dua ikatan σ maka atom pusat I dalam struktur **32** atau **33** memiliki dua elektron daripada ikatan-ikatan tersebut. Dua elektron ini dicampur dengan enam elektron daripada tiga pasangan pencil membawa kepada jumlah lapan elektron pada atom pusat I dalam struktur **32** atau **33**. Atom pusat dalam apa juga spesies kovalen yang berasal daripada unsur perwakilan mempunyai maksimum lapan elektron seperti yang dimiliki oleh atom-atom gas nadir yang bukan He, serta anion-anion monoatom sebatian ionik. Dua faktor bahawa pusat atom kovalen daripada unsur-unsur perwakilan yang mempunyai maksimum lapan elektron dan sebagai

pusat ia mesti disambung oleh minimum dua ikatan σ menyebabkan atom pusat dengan orbital hibrid sp^3d mempunyai maksimum tiga pasangan pencil. Atom pusat dengan empat pasangan pencil tidak pernah wujud. Seperti yang disebutkan sebelum ini, ia hanya wujud sebagai atom gas nadir bukan helium atau anion monoatom.

Contoh 11: XeOF₄

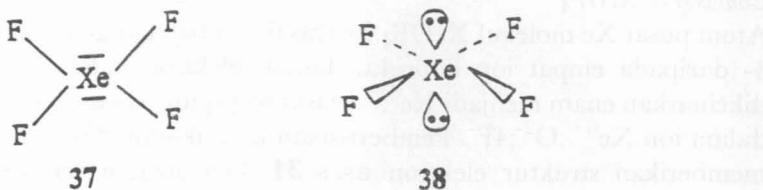
Atom pusat Xe molekul XeOF₄ bercas 6+ sebab cas 2- satu ion oksida dan 4- daripada empat ion fluorida. Lapan elektron valensi atom Xe yang dikeluarkan enam menjadi Xe⁶⁺ masih mempunyai satu pasangan elektron dalam ion Xe⁶⁺:O²⁻;4F⁻. Pembentukan lima ikatan σ oleh lima atom luar memberikan struktur elektron asas **34**. Peneutralan serta pembentukan ikatan π di atas ikatan σ Xe–O struktur **34** memberikan struktur **35** sebagai struktur Lewis bagi XeOF₄. Atom pusat Xe struktur **35** dengan satu pasangan elektron bukan pengikatan dan lima pasangan pengikatan mempunyai enam orbital hibrid sp^3d^2 yang menghala ke penjuru-penjuru oktahedron.

**34****35****36**

Enam penjuru pada pusat oktahedron sp^3d^2 sempurna dapat dilihat sebagai terbit daripada gabungan tiga bagi dua penjuru lurus membentuk persilangan 90° yang sepusat. Ia juga boleh dipandang sebagai binaan empat penjuru pada satah tetragon dengan dua penjuru lurus melalui pusat dan tegak kepada satah tadi. Walau apapun cara melihat penjuru-penjuru sp^3d^2 , keenam-enam penjuru oktahedron adalah setara. Enam atom luar yang sama seperti dalam AlF₆³⁻ akan menduduki mana-mana penjuru tanpa sebarang masalah tolakan elektrostatik memberikan geometri oktahedron sempurna (struktur **18**). Bagi struktur Lewis **35**, dengan empat ikatan σ Xe–F yang setara akan mengambil ruang yang kecil berbanding dengan ruang pasangan pencil dan ikatan dubel Xe=O. Supaya tolakan elektrostatik menjadi minimum maka ikatan dubel Xe=O dan pasangan pencil terpaksa mengambil dua penjuru lurus paksian sedangkan empat ikatan Xe–F mengarah pada empat penjuru satah tetragon khatulistiwa seperti dalam struktur **36**. Molekul XeOF₄ membentuk geometri dalam ruang sebagai piramid tetragon.

Contoh 12: XeF₄

Cas 4- daripada empat ion fluorida menyebabkan atom Xe dalam XeF₄ mempunyai cas 4+. Kation Xe⁴⁺ masih mempunyai dua pasangan elektron daripada lapan elektron valensi atom neutral Xe. Pembentukan empat ikatan σ di antara empat ion fluorida dengan kation Xe⁴⁺ memberikan struktur Lewis **37** bagi XeF₄.



Kedua-dua pasangan pencil pada struktur **37** mengambil penjuru-penjuru paksian daripada enam penjuru oktahedron sp^3d^2 memberikan struktur **38**. Molekul XeF₄ seperti dalam struktur **38** mempunyai geometri bersatah tetragon. Atom pusat spesies kovalen yang berasal daripada unsur perwakilan dengan orbital hibrid sp^3d^2 mempunyai maksimum dua pasangan pencil dan minimum empat pasangan σ .

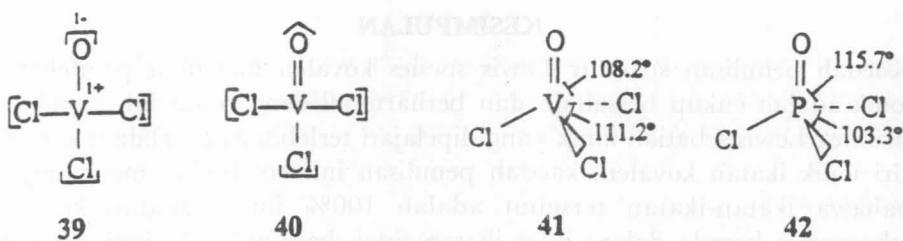
D. Spesies Kovalen dengan Atom Pusat daripada Unsur Logam Peralihan

Sebatian dengan atom pusat daripada unsur logam peralihan blok *d* jadual berkala kerap dikaitkan dengan sebatian koordinatan atau sebatian organologam. Seperti juga dengan unsur daripada blok *s* dan blok *p* yang membentuk sebatian ionik dan spesies kovalen, unsur-unsur daripada blok *d* juga menghasilkan sebatian ionik dan spesies kovalen apabila bergabung dengan unsur blok *p*. Sebatian yang berpusatkan atom daripada unsur logam peralihan yang bersifat kovalen adalah seperti VOCl₃, CrO₃, CrO₂Cl₂, H₂CrO₄, MnO₄⁻, MnO₂ dan sebagainya. Bagi menjelaskan cara menulis struktur Lewis spesies kovalen dalam kategori ini kita akan mengambil vanadium oksitrikorida (VOCl₃) sebagai contoh.

Contoh 13: VOCl₃

Atom pusat V (daripada kumpulan 5) bagi VOCl₃ adalah bercas 5+ bagi mengimbangi cas 2- ion oksida dan cas 3- daripada tiga ion klorida. Kation V⁵⁺ tidak mempunyai elektron valensi tertinggal kerana semua lima elektron valensi atom neutral V telah dikeluarkan. Pembentukan ikatan σ ion V⁵⁺:O²⁻;3Cl⁻ memberikan struktur elektron asas **39**.

Pembentukan ikatan π di atas ikatan σ V-O menghasilkan struktur Lewis **40** yang neutral. Walau bagaimanapun sudut ikatan O-V-Cl 108.2° yang lebih kecil daripada sudut tetrahedron sempurna (109.25°) sementara sudut ikatan Cl-V-Cl 111.2° (Kennard 1982) yang lebih besar daripada 109.25° seperti yang tertera dalam struktur **41** nampaknya menyongsang



daripada trend yang kita lihat setakat ini dalam spesies kovalen yang melibatkan unsur-unsur perwakilan.

Ikatan berganda di dalam spesies kovalen daripada perpaduan di antara unsur-unsur perwakilan mengambil ruang elektron yang lebih besar daripada ikatan tunggal tanpa mengira keelektronegatifan atom-atom luar yang terlibat. Sebagai contoh, analog kepada vanadium oksitriklorida, dengan atom pusat daripada unsur kumpulan 15, iaitu POCl_3 mempunyai sudut ikatan O-P-Cl 115.7° dan Cl-P-Cl 103.3° (Kennard 1982) seperti yang tertera dalam struktur 42. Sudut-sudut ikatan seperti yang tertera dalam struktur 41 adalah sesuai jika struktur terakhir VOCl_3 diberikan sebagai struktur 39 dengan semua ikatan adalah daripada jenis tunggal. Dalam hal ini, faktor keelektronegatifan atom-atom luar memainkan peranan yang penting. Oleh sebab ruang untuk ikatan σ V-O adalah lebih kecil, dekat dengan atom pusat V sementara ruang untuk ikatan σ V-Cl adalah besar, dekat dengan atom pusat V kerana atom O lebih kuat menarik elektron pengikatan daripada atom Cl, maka ketiga-tiga ikatan σ V-Cl cuba menjauhi satu sama lain dengan mendekati ikatan σ V-O. Akhirnya sudut ikatan Cl-V-Cl menjadi lebih besar daripada sudut tetrahedron sempurna manakala sudut ikatan O-V-Cl adalah sebaliknya. Oleh itu bagi VOCl_3 struktur Lewisnya adalah 39 bukan struktur 40.

Daripada pengetahuan penulisan struktur Lewis molekul atau ion kovalen, kita sepatutnya tidak mempunyai masalah untuk menulis struktur Lewis sebatian ionik yang mengandungi ion-ion kovalen seperti NaNCO , NaN_3 , NaNH_2 , Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, KClO_4 , KMnO_4 ataupun NH_4^+ NO_3^- dan $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ asalkan bahagian kation/logam atau spesies kation kovalen seperti ammonium dan bahagian anion setiap sebatian diketahui. Struktur Lewis asid-asid seperti NaHCO_3 , H_2CO_3 , HNO_2 , HN_3 , HNO_3 , H_2SO_4 , NaHSO_4 , HClO_4 , HBrO_3 , HIO_2 , H_2CrO_4 , H_5IO_6 dan H_2SO_3 dapat dilukis dengan mudah dengan membayangkan bentuk asid selepas berlaku penceraian. Sebagai contoh, NaHCO_3 mempunyai bentuk ion $\text{Na}^+ ; \text{H}^+ ; \text{CO}_3^{2-}$. Ion karbonat dapat ditulis struktur Lewisnya dengan mudah mengikut cara yang telah diterangkan. Perlekatan ion Na^+ kepada satu hujung O berasas formal negatif sebagai garam dan pembentukan ikatan kovalen σ O-H di antara H^+ dengan satu hujung O yang juga berasas formal negatif memberikan struktur Lewis NaHCO_3 .

KESIMPULAN

Kaedah penulisan struktur Lewis spesies kovalen mengikut pendekatan ionik adalah cukup bersahaja dan berharmoni dengan kaedah penulisan struktur Lewis sebatian ionik yang dipelajari terlebih awal. Dalam konteks ciri ionik ikatan kovalen, kaedah penulisan ini seolah-olah menganggap bahawa ikatan-ikatan tersebut adalah 100% ionik. Ikatan kovalen sebenarnya berada dalam julat ikatan tidak berkutub 0% ionik kepada peratusan yang bertambah bergantung kepada nilai keelektronegatifan di antara dua atom yang sedang dipertimbangkan. Untuk atom-atom yang mengelilingi atom pusat kovalen, para pelajar dengan cepat dapat memastikan cas-cas anion mereka secara kebiasaan tanpa perlu merujuk kepada kumpulan mana di dalam jadual berkala ia mendiami. Bagi kation atom pusat, para pelajar terpaksa mengetahui elektron valensi unsur bagi mengetahui bilangan pasangan elektron valensi yang masih tinggal yang akhirnya menjelma sebagai pasangan pencil pada atom-atom pusat sesuatu molekul atau ion poliatom. Pembentukan setiap ikatan σ daripada pengkoordinatan pasangan elektron pada anion ke arah kation atom pusat akan meneutralkan seunit cas berlawanan. Cas-cas pada atom-atom yang berikatan kovalen dikenali sebagai cas formal. Atom pusat spesies kovalen daripada unsur-unsur baris pertama jadual berkala tidak pernah mencapai keadaan pasca-oktet kerana petala valensinya melibatkan orbital-orbital $2s2p$ yang maksimum dapat mengisi lapan elektron. Orbital kosong selebihnya berada di dalam petala valensi tenaga tinggi 3. Atom-atom pusat yang datang daripada unsur-unsur baris kedua dan seterusnya mempunyai orbital-orbital petala valensi $nsnpnd$ ($n \geq 3$) di pihak lain boleh berkeadaan pasca-oktet kerana mereka boleh mengisi 18 elektron.

Keupayaan menulis struktur Lewis spesies kovalen membuka jalan kepada pemahaman konsep resonans dan struktur resonans hibrid yang merujuk kepada prinsip keelektroneutralan Pauling (1960) di samping pemahaman trend panjang ikatan dan sudut ikatan. Penggunaan teori tolakan pasangan elektron petala valensi terutama kepada pusat yang berorbital hibrid sp^3d dan sp^3d^2 membawa kepada peramalan geometri sesuatu molekul atau ion kovalen. Pemahaman awal tentang penulisan struktur ringkas Lewis akhirnya dapat membantu kita memahami sifat fizikal dan sifat kimia sebatian kovalen bermula daripada sifat yang mudah hinggalah kepada sifat yang sangat rumit.

RUJUKAN

- AHMAD, W.Y. and S. OMAR. 1992. Drawing Lewis structures: A step-by-step approach. *J. Chem. Educ.* **69**: 791-792.
- BROWN, G.I. 1967. *A New Guide to Modern Valency Theory*, new edn. London: Longmans.
- CARROLL, J.A. 1986. Drawing Lewis structures without anticipating octets. *J. Chem.*

- Educ.* **63:** 28-30.
- CARTMELL, E. and G.W.A. FOWLES. 1977. *Valency and Molecular Structure*, 4th edn. London: Butterworth.
- CLARCK, T.J. 1984. Another procedure for writing Lewis structures. *J. Chem. Educ.* **61:** 100.
- COTTON, F.A. and G. WILKINSON. 1980. *Advanced Inorganic Chemistry*, 4th edn., p. 520. New York: Wiley Interscience.
- DEKOCK, R.L. 1987. The chemical bond. *J. Chem. Educ.* **64:** 934-941.
- EBERLIN, D. and M. MONROE. 1982. A different approach to hybridization and geometric structure of simple molecules and ions. *J. Chem. Educ.* **59:** 285-287.
- GILLESPIE, R.J. 1970. The electron-pair repulsion model for molecular geometry. *J. Chem. Educ.* **47:** 18-23.
- GILLESPIE, R.J. 1992. Multiple bonds and the VSEPR model. *J. Chem. Educ.* **69:** 116-121.
- JENSEN, W.B. 1984. Abegg, Lewis, Langmuir, and the octet rule. *J. Chem. Educ.* **61:** 191-200.
- KENNARD, O. 1982. Bond lengths between carbon and other elements. In *Handbook of Chemistry and Physics*, 63rd edn., p. F180-184. Boca Raton (Florida): CRC Press.
- LAING, M. 1995. Shaping up with EAN and VSEPR. *Educ. Chem.* **32:** 102-105.
- LEVER, A.B.P. 1972. Lewis structures and the octet rule: An automatic procedures for writing canonical forms. *J. Chem. Educ.* **49:** 819-821.
- MALERICH, C.J. 1987. Lewis structures for compounds with expanded octets. *J. Chem. Educ.* **64:** 403.
- MCGORAN, E.C. 1991. Lone electron motion delocalization and relocalization to write Lewis structures. *J. Chem. Educ.* **68:** 19-23.
- NELSON, R.D., D.R. LIDE and A.A. MARYOTT. 1982. Selected values of electric dipole moments for molecules in the gas phase. In *Handbook of Chemistry and Physics*. 63rd edn., p. F59-61. Boca Raton (Florida): CRC Press.
- PACKER, J.E. and S.D. WOODGATE. 1991. Lewis structures, formal charge, and oxidation numbers: A more user-friendly approach. *J. Chem. Educ.* **68:** 456-458.
- PARDO, J.Q. 1989. Teaching a model for writing Lewis structures. *J. Chem. Educ.* **66:** 456-458.
- PAULING, L. 1960. *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd edn. Ithaca: Cornell University Press.
- SNADDEN, R.B. 1987. Lewis structures. *Educ. Chem.* **24:** 81-83.
- ZANDLER, M.E. and E.R. TALATY. 1984. The “ $6N + 2$ rule” for writing Lewis octet structures. *J. Chem. Educ.* **61:** 124-127.