

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

Teori orbital molekul Hückel (HMO) diperkenalkan pada tahun 1931, yang bersama dengan teori ikatan valensi merupakan alat yang berguna dalam studi kimia organik. Metode orbital molekul dihasilkan dari perluasan pengerjaan mekanika kuantum atom ke molekul. Solusi eksak dari persamaan mekanika kuantum sangat sulit dan tidak mungkin diselesaikan, kecuali untuk atom yang terkecil. Sehingga, solusi lengkap dari persamaan-persamaan dan penggambaran lengkap dari molekul-molekul organik yang mengandung banyak atom, tampaknya akan lebih sulit. Hückel menghindarkan masalah ini dengan memperlakukan bagian-bagian yang tak terpecahkan dalam persamaan mekanika kuantum sebagai parameter-parameter, lalu menyatakan energi dari orbital-orbital molekul dengan parameter tersebut.

Teori orbital molekul yang digunakan para peneliti sekarang, telah jauh lebih kompleks dan hasilnya lebih akurat bila dibandingkan dengan metode HMO. Namun demikian, metode HMO mampu memberikan prediksi kualitatif yang baik dari sifat molekuler sehingga masih terus dipakai⁵.

2.1 Metode Variasi^{1,5,9}

Molekul-molekul tak jenuh diasumsikan dapat difaktorkan menjadi set-set dari ikatan- σ dan ikatan- π . Ikatan- σ diasumsikan lagi merupakan ikatan yang terlokalisasi, yang tak saling berinteraksi, seperti pada senyawa jenuh, di mana hal ini tak bisa diterapkan pada ikatan- π . Di sini kita dapatkan bahwa $\Psi = \Phi_{\sigma} \Phi_{\pi}$. Pada metoda MO, Φ_{σ} diasumsikan dapat diprediksi dari ikatan-ikatan komponennya, sehingga dapat mengurangi hasil kali dua pusat orbital molekul. Sedangkan Φ_{π} diaproksimasi sebagai hasil dari orbital-orbital molekul, dimana masing-masing orbital-orbital molekul pada metoda LCAO merupakan kombinasi linier dari orbital-orbital- $2p_z$. Untuk hidrokarbon tak jenuh, orbital- $2p_z$ karbon yang digunakan dan diasumsikan bahwa mereka menyumbang bidang nodal yang sama. Tiap-tiap LCAO-MO ditulis sebagai

$$\psi_j = c_{j1}\varphi_1 + c_{j2}\varphi_2 + \dots + c_{jn}\varphi_n \quad (1)$$

atau

$$\psi_j = \sum_{r=1}^n c_{jr}\varphi_r \quad (2)$$

ψ_j adalah orbital molekul ke- j , φ_r adalah orbital atom dari atom ke- r dan c_{jr} adalah koefisien dari orbital atom ke- r pada orbital molekul ke- j . Index r, s, \dots , digunakan untuk mewakili atom atau orbital atom, sedangkan i, j, \dots , digunakan untuk mewakili orbital molekul.

Problem kita sekarang adalah untuk menemukan set dari koefisien yang memberikan harga terbaik untuk orbital

molekul. Solusi dari problem ini dengan menggunakan prinsip variasi adalah

$$\epsilon = \frac{\int \psi \mathcal{H} \psi \, d\tau}{\int \psi^2 \, d\tau} \geq E_{\text{true}} \quad (3)$$

Tiap fungsi gelombang akan menghasilkan harga untuk energi terendah yang sama atau lebih besar dari harga aslinya.

Untuk mendapatkan koefisien yang menghasilkan energi terendah, dilakukan dengan meminimumkan fungsi dalam (3) terhadap tiap-tiap koefisiennya:

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial c_r} = 0 \quad (4)$$

Substitusi persamaan (2) ke (3) menghasilkan

$$\epsilon = \frac{\int \left[\sum_r c_r \varphi_r \right] \mathcal{H} \left[\sum_r c_r \varphi_r \right] \, d\tau}{\int \left[\sum_r c_r \varphi_r \right]^2 \, d\tau} \quad (5)$$

$$= \frac{\sum_r c_r^2 H_{rr} + 2 \sum_{r>s} c_r c_s H_{rs}}{\sum_r c_r^2 S_{rr} + 2 \sum_{r>s} c_r c_s S_{rs}} \quad (6)$$

Di mana

$$H_{rr} \equiv \int \varphi_r \mathcal{H} \varphi_r \, d\tau \quad (7)$$

$$H_{rs} \equiv \int \varphi_r \mathcal{H} \varphi_s \, d\tau \quad (8)$$

$$S_{rr} \equiv \int \varphi_r \varphi_r \, d\tau \quad (9)$$

$$S_{rs} \equiv \int \varphi_r \varphi_s \, d\tau \quad (10)$$

Persamaan (6) dapat juga ditulis

2.2 Orbital Molekul Hückel (HMO)

Hückel menggunakan aproksimasi-aproksimasi sebagai berikut:

Istilah H_{rr} disebut *integral Coulomb*, yang menggambarkan energi aproksimasi sebuah elektron pada orbital- $2p$ karbon ($H_{rr} = \int \varphi_r H \varphi_r d\tau$). Dalam senyawa hidrokarbon, sistem- π semuanya terdiri dari atom karbon, maka semua H_{rr} harganya sama dan diberi simbol α .

Istilah H_{rs} untuk $r \neq s$ disebut *integral ikatan* atau *resonansi*, yang menggambarkan energi interaksi dari dua orbital atom ($H_{rs} = \int \varphi_r H \varphi_s d\tau$). Energi interaksi tergantung pada jarak pemisahan dari dua orbital, sehingga bila atom r dan s tak berikatan, energi interaksinya kecil dan $H_{rs} = 0$. Untuk atom r dan s yang berikatan, H_{rs} tertentu, dan diasumsikan semua harga H_{rs} sama serta diberi simbol β . Relatif dengan energi sebuah elektron pada jarak tak terhingga, harga α dan β adalah negatif.

Integral S_{rs} adalah *integral overlap*, dimana untuk orbital atom ternormalisasi, $S_{rr} = 1$. Untuk atom r dan s yang terpisah jauh, integral overlap cukup kecil, sehingga diasumsikan $S_{rs} = 0$ untuk $r \neq s$. Asumsi ini memang dapat menyederhanakan perhitungan, meskipun sebenarnya S_{rs} untuk ikatan- π pada atom karbon r dan s mempunyai harga mendekati 0,25; yang jauh dari nol. Asumsi ini memperlakukan orbital atom penyusunnya sebagai ortogonal, sehingga S_{rs}

kadang-kadang disebut juga sebagai *integral nonortogonalitas*.

Dengan aproksimasi-aproksimasi ini, (15) dapat ditulis sebagai

$$\begin{aligned} c_1(\alpha - \varepsilon) + c_2\beta_{12} + \dots + c_n\beta_{1n} &= 0 \\ \dots & \\ c_1\beta_{n1} + c_2\beta_{n2} + \dots + c_n(\alpha - \varepsilon) &= 0 \end{aligned} \quad (17)$$

dimana $\beta_{rs} = \beta_{sr} = \beta$ atau 0, tergantung pada atom r dan s berikatan atau tidak. Persamaan ini membentuk set dari persamaan linier homogen simultan dengan n yang tak diketahui. Persamaan seperti ini mempunyai solusi nontrivial (semua koefisien tidak semuanya nol) hanya jika *determinan sekularnya* sama dengan nol:

$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta_{12} & \beta_{13} & \dots & \beta_{1n} \\ \beta_{21} & \alpha - \varepsilon & \beta_{23} & \dots & \beta_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \beta_{n1} & \beta_{n2} & \beta_{n3} & \dots & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (18)$$

Ekspansi dari determinan ini menghasilkan persamaan polinomial dengan type:

$$\begin{aligned} (\alpha - \varepsilon)^n + a_1\beta(\alpha - \varepsilon)^{n-1} + a_2\beta^2(\alpha - \varepsilon)^{n-2} + \\ \dots + a_{n-1}\beta^{n-1}(\alpha - \varepsilon) + a_n\beta^n = 0 \end{aligned} \quad (19)$$

Persamaan karakteristik ini mempunyai n akar real dengan bentuk:

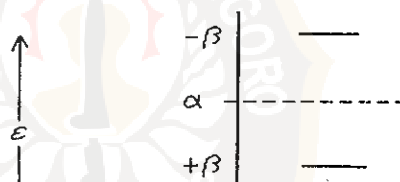
$$(\alpha - \varepsilon) = -m_j\beta \quad ; \quad j = 1, \dots, n \quad (20)$$

atau
$$\epsilon_j = \alpha + m_j \beta \quad (21)$$

dan

$$\sum_j m_j = 0 \quad (22)$$

Karena β negatif, harga negatif dari akar (positif m_j), menunjukkan tingkat energi yang lebih negatif (lebih stabil) daripada energi sebuah elektron pada orbital- $2p$ karbon, dan dikatakan *tingkat energi bonding*. Untuk $m_j=0$, energi dari MO sama dengan energi orbital- $2p$ karbon dan disebut *nonbonding* (NBMO). Harga negatif dari m_j menunjukkan energi yang lebih tinggi (lebih tidak stabil) daripada orbital- $2p$ karbon terisolasi, dikatakan *antibonding*. Diagram tingkat energi adalah sebagai berikut:



Gambar 2.1. Diagram tingkat energi HMO

Dengan n harga energi, kita masukkan masing-masing harga pada (17) yang menghasilkan n set dari n persamaan simultan. Tiap-tiap set mewakili problem terpisah yang harus dipecahkan untuk menghasilkan semua harga dari koefisien-koefisien.

2.3 Hidrokarbon Alternant (AH) dan Nonalternant (non-AH)

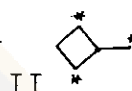
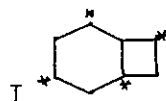
Hidrokarbon Alternant adalah hidrokarbon terkonyugasi planar, dengan anggota cincin genap, dimana tiap-tiap atom karbon dapat dibagi menjadi dua set, s (star=bintang) dan u

(unstar=tak berbintang), serta tiap-tiap karbon-s hanya mempunyai tetangga u dan sebaliknya. Pada AH-genap, jumlah posisi bintang dan tak bintang adalah sama ($n_s = n_u$), akar-akar persamaan berbentuk ρ ,

$$x_j = \pm\mu, \pm\mu', \pm\mu'', \text{ dst} \quad (23)$$

yaitu akar-akar terdapat berpasangan dengan berlawanan tanda. Sebagai contoh adalah sistem I.

Pada AH-ganjil, set bintang melebihi set tak bintang, akar-akar juga berpasangan dan sisanya mempunyai harga nol, sebagai contoh adalah II.



Untuk sistem Alternant, tingkat energi adalah simetri terhadap tingkat energi nol.

2.4 Kerapatan Elektron^{1,9}

Kebolehjadian untuk menemukan elektron pada daerah kecil, $\delta\tau$, ditulis sebagai $\psi_r \psi_r^* \delta\tau$, dimana ψ_r adalah fungsi gelombang ternormalisasi pada daerah kecil τ . Untuk kombinasi linier dari MO

$$\begin{aligned} \psi &= \sum_r c_r \varphi_r \\ \int \psi^2 d\tau &= \int \left(\sum_r c_r \varphi_r \right)^2 d\tau \\ &= \int \sum_r c_r^2 \varphi_r^2 d\tau + \int \sum_r \sum_{s \neq r} c_r c_s \varphi_r \varphi_s d\tau \end{aligned} \quad (24)$$

Dengan asumsi ortogonalitas

$$\int \varphi_r \varphi_s d\tau = 0 \text{ untuk } r \neq s \quad (25)$$

$$\text{Maka} \quad \int \psi^2 d\tau = \int \sum_r c_r^2 \phi_r^2 d\tau = \sum_r c_r^2 \int \phi_r^2 d\tau \quad (26)$$

yang dikenal sebagai kondisi normalisasi; $\int \phi_r^2 d\tau$ menunjukkan kebolehjadian menemukan elektron di daerah tertentu pada orbital atom ϕ_r . Karena integrasi dilakukan pada seluruh ruang, harga tiap integral adalah satu, tetapi masih harus dikalikan dengan faktor c_r^2 . Pada aproksimasi LCAO (HMO) sederhana, c_r^2 mempunyai arti fisik sebagai kebolehjadian menemukan elektron dalam orbital molekul, yang berhubungan dengan orbital atom ϕ_r , atau lebih mudahnya bahwa c_r^2 adalah kerapatan elektron pada atom r dalam orbital molekul.

Kerapatan elektron total pada atom, q_r , adalah jumlah dari kerapatan elektron yang dikontribusikan oleh tiap-tiap elektron pada tiap-tiap orbital molekul:

$$q_r = \sum_j n_j c_{jr}^2 \quad (27)$$

c_{jr} adalah koefisien atom r pada orbital molekul ke- j , yang ditempati oleh n_j elektron. Penjumlahan dilakukan untuk seluruh orbital molekul.

2.5 Order Ikatan dan Valensi Bebas

Pada tahun 1939, Coulson memperkenalkan *order ikatan aktif (mobil) parsial*, ρ_{rs}^j , untuk ikatan r - s pada orbital molekul (MO) ke- j , sebagai

$$\rho_{rs}^j = c_{jr} c_{js} \quad (28)$$

Sedangkan *order ikatan mobil total*, atau lebih sederhananya,

order ikatan adalah

$$\rho_{rs} = \sum_{\substack{\text{semua} \\ \text{elektron}}} \rho_{rs}^j = \sum_j n_j c_{jr} c_{js} \quad (29)$$

dimana n_j adalah jumlah elektron pada MO ke- j .

Order ikatan berhubungan dengan kekuatan ikatan, karena hasil kali koefisien dari atom yang bersebelahan dapat ditafsirkan sebagai kerapatan elektron ikatan. Bila kedua koefisien besar dan sama tandanya, hasil kali adalah besar dan ikatannya kuat, yang menunjukkan keadaan bonding. Bila salah satu koefisiennya adalah nol, menunjukkan adanya simpul (*node*) pada atom, order ikatan parsial sama dengan nol, dan merupakan keadaan nonbonding. Terakhir, bila koefisiennya berbeda tanda, menunjukkan adanya simpul diantara atom-atomnya dan order ikatannya negatif, merupakan keadaan antibonding.

Coulson dan Longuet-Higgins menunjukkan bahwa energi elektron- π total merupakan fungsi dari kerapatan elektron dan order ikatan:

$$E_{\pi} = \sum_r q_r \alpha + 2 \sum_{r < s} \rho_{rs} \beta \quad (30)$$

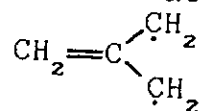
Teorema ini untuk mengecek perhitungan setelah mendapatkan koefisien-koefisien, bisa juga digunakan untuk menghitung order ikatan, yang jumlah order ikatan pada semua ikatan sama dengan energi ikatan total.

Valensi bebas, F_r , didefinisikan oleh Coulson sebagai

$$F_r = N_{\max} - N_r \quad (31)$$

dimana N_r adalah jumlah dari semua order ikatan pada atom r

dan N_{\max} adalah harga maksimumnya yang besarnya sama dengan $\sqrt{3}$. Harga N_{\max} didapatkan dari atom pusat pada trimetilen metana:



Order ikatan untuk ikatan pada trimetilen metana adalah $\sqrt{3}/3$, sehingga F untuk posisi ujung adalah $\sqrt{3} - (\sqrt{3}/3) = \frac{2}{3}\sqrt{3} = 1,16$; sedangkan F untuk atom pusat adalah $\sqrt{3} - 3(\sqrt{3}/3) = 0$. Untuk karbon aromatik, harga F sekitar 0,4 dan untuk radikal bebas, beberapa posisi mempunyai harga F sebesar satu.

Jika suatu atom mempunyai valensi bebas yang lebih besar dari nol, maka atom tersebut masih mempunyai kemampuan berikatan yang belum dipakai, sehingga kereaktifan dapat ditunjukkan oleh valensi bebas.

2.6 Superdelokalisabilitas^o

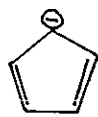
Pada teori elektron batas (*frontier electron theory*), Fukui dkk. mengemukakan pentingnya kerapatan elektron pada elektron batas tertinggi untuk substitusi elektrofilik; posisi paling reaktif pada tiap-tiap nomor AH berhubungan dengan posisi dari c_{mr}^2 tertinggi. Kerapatan elektron batas tidak membolehkan perbandingan antara hidrokarbon yang berbeda, lalu Fukui dkk. selanjutnya mendefinisikan indeks yang dikenal sebagai *superdelokalisabilitas*, S_r , sebagai :

$$S_r = 2 \sum_{j=1}^m \frac{c_{jr}^2}{m_j} \quad (32)$$

2.6 Aturan Hückel : $4n + 2$

Penjelasan klasik dari kestabilan senyawa aromatik bertumpu pada teori terikan (*strain theory*). Suatu cincin anggota enam yang mempunyai sudut dalam 120° , seperti pada sudut ikatan karbon sp^2 , sangat stabil karena tak ada gaya terikan. Tetapi dengan argumen ini, kita tak dapat mengerti alasan mengapa beberapa cincin anggota lima, tujuh, dst., terdapat dalam bentuk stabil. Hal ini menunjukkan bahwa untuk menerangkan kestabilan aromatik dalam senyawa cincin, ada faktor lain selain gaya terikan yang penting.

Anion siklopentadienil, III, dengan enam elektron relatif stabil, sedangkan kationnya, IV, dengan empat elektron, tidak. Anion sikloheptatrienil, V, dengan delapan elektron relatif tidak stabil, sedangkan kationnya, VI, dengan enam elektron, cukup stabil.



III



IV



V



VI

Contoh-contoh ini diteliti oleh Hückel, yang menemukan penjelasan memuaskan dalam teori Orbital Molekul sederhana. Teori ini yang dikenal sebagai aturan $4n + 2$, berisi:

Sistem koplanar monosiklik dengan atom terhibridisasi

trigonal, yang berisi $(4n + 2)$ elektron- π , akan mempunyai kestabilan elektronik yang tinggi.

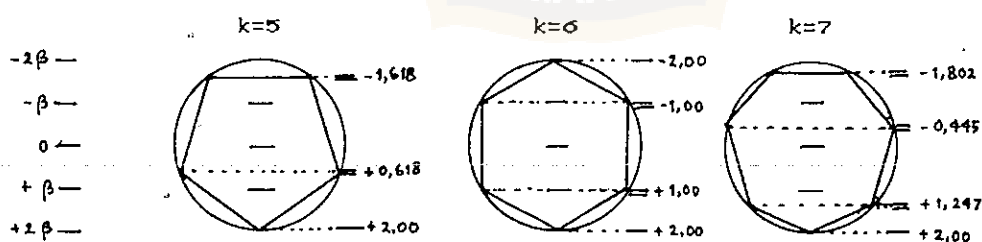
Aturan ini dapat ditulis dalam bentuk analitik sebagai berikut:

Untuk cincin dengan n atom

$$x_k = -2 \cos \frac{2k\pi}{n}; \quad k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \quad \begin{matrix} \pm \frac{n-1}{2} \text{ untuk } n \text{ ganjil} \\ \pm \frac{n}{2} \text{ untuk } n \text{ genap} \end{matrix} \quad (33)$$

$$c_{jr} = \frac{1}{\sqrt{n}} e^{\frac{2\pi i r(j-1)}{n}}; \quad j = 1, 2, 3, \dots, n. \quad (34)$$

Hasil dari persamaan ini, dapat dibuat grafik sebagai berikut: untuk mendapatkan tingkat energi MO untuk sistem siklik, dengan k -atom, buat poligon beraturan dengan lipatan sejumlah- k dalam lingkaran dengan jari-jari 2β dan satu puncaknya terletak pada titik terendah. Jarak tiap puncak terhadap garis-tengah horizontal menunjukkan tingkat energi dalam β . Sebagai contoh untuk $k = 5, 6, 7$, dapat dilihat pada gambar 2.2^B:

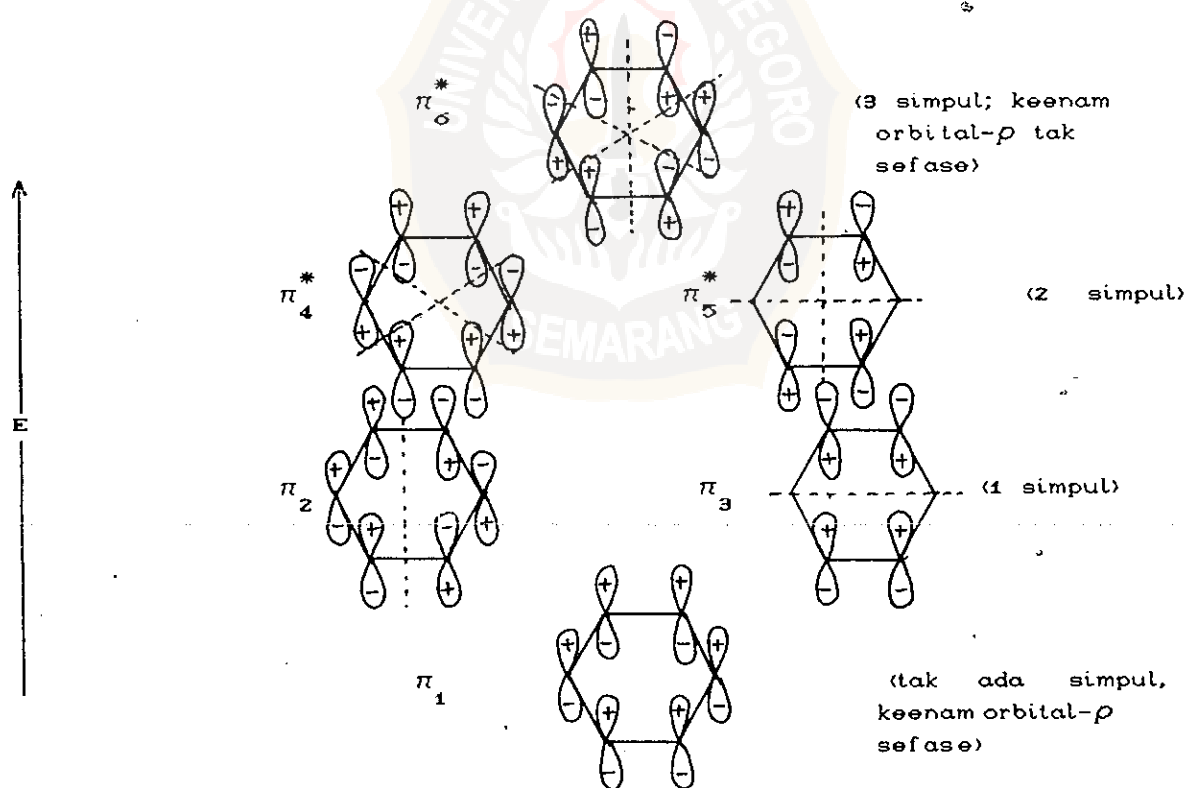


Gambar 2.2. Penggambaran grafik dari energi HMO untuk beberapa sistem monosiklik

Tiap set dari tingkat energi dapat diperlakukan sebagai suatu kulit. MO terendah selalu tunggal dan dapat menampung dua elektron. Orbital terendah lainnya berada dalam bentuk

berpasangan, karena tiap-tiap MO dapat menampung dua elektron, maka kulit terendah kedua membutuhkan empat elektron supaya kulit terisi penuh; dengan kata lain $4n + 2$ elektron akan menghasilkan konfigurasi kulit terisi. Pada teori HMO, degenerasi muncul dari kesamaan deskripsi ortogonal dari bidang nodal, contohnya untuk molekul benzena yang dapat dilihat pada gambar 2.3⁴.

Tingkat pengisian kulit mempunyai arti yang lebih mendasar daripada energi delokalisasi (DE). Sebagai contoh, siklooktatraena mempunyai DE $1,657\beta$; harga yang cukup besar, tetapi dia tidak stabil karena kulit yang terisi setengah penuh pada dua MO nonbonding.



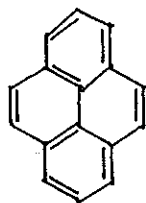
Gambar 2.3. Orbital-orbital π benzena, simpul digambarkan oleh garis putus

2.8 Aromatisitas dan Pseudoaromatisitas

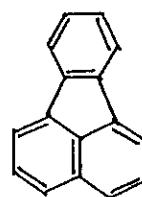
Adalah sulit untuk memberikan definisi ke-aromatisitas-an, tetapi biasanya digunakan untuk sistem terkonyugasi, baik mono- maupun polisiklik, dengan kriteria:

1. Molekul mempunyai struktur siklik planar.
2. Molekul menunjukkan kestabilan elektronik yang tinggi, bahkan dengan adanya terikan yang besar, yang tidak memungkinkan untuk stabil dalam teori klasik.
3. Molekul mempunyai reaktifitas kimia yang khas, seperti reaksi substitusi.
4. Molekul menunjukkan keunikan dalam sifat-sifat fisik, seperti kerentanan diamagnetik yang besar, geseran kimia yang besar dalam spektra resonansi magnetik proton.
5. Memenuhi aturan Hückel: $4n + 2$.

Berhasilnya aturan $4n + 2$ telah mendorong aplikasinya pada sistem polisiklik, tetapi bahkan dalam tinjauan sederhana untuk senyawa aromatik polisiklik, menunjukkan sejumlah pengecualian. Sebagai contoh, baik pirena, VII, maupun fluorantena, VIII, merupakan hidrokarbon aromatik stabil, yang mempunyai 16 elektron- π .

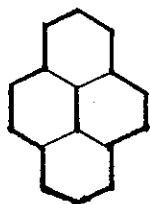


VII

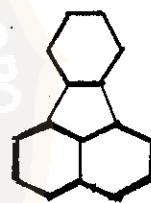


VIII

Pendekatan yang lebih berhasil adalah dengan memeriksa periferi (keliling) molekul. Banyak molekul aromatik terbentuk dari poliena siklik yang dihubungkan dengan garis penghubung. Bila garis penghubung tersebut dianggap memberikan gangguan (*perturbation*) yang kecil, maka senyawa aromatik turunannya langsung berhubungan dengan poliena siklik mula-mula dan bisa digunakan aturan $4n + 2$. Dalam hal ini, pirena dapat dianggap sebagai 14 konsentris dan dua sistem dihubungkan dengan garis penghubung, IX, sedangkan fluorantena dapat dipandang sebagai sistem 6 dan 10 yang saling dihubungkan, X. Pendekatan ini sangat membantu, khususnya dalam meramalkan sistem aromatik yang baru.



IX

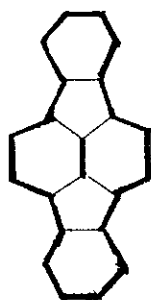


X

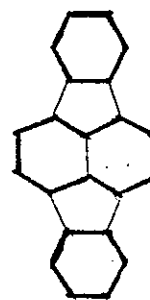
Sayangnya, garis penghubung tersebut tidak kecil gangguannya dan terdapat pengecualian-kecualian. Sebagai contoh; 3,4-(*peri*-fenilena)fluorantena, XI, yang mempunyai periferi 20 atom, XIa. Senyawa ini merupakan hidrokarbon aromatik normal. Tetapi, hidrokarbon ini bisa dianggap juga sebagai sistem $2X6$ dan 10 yang dihubungkan seperti pada XIb.

Perhitungan HMO hampir selalu meramalkan energi delokalisasi yang besar untuk hidrokarbon polisiklik karena adanya penambahan stabilisasi β yang tak diimbangi dengan

destabilisasi dari tolakan elektron. Faktor simetri jarang mengubah hasil bahwa teori sederhana umumnya meramalkan kestabilan termodinamika untuk sistem polisiklik. Pembatasan ini mendorong timbulnya usulan guna kriteria tambahan untuk stabilisasi.



XIa



XIb

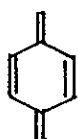
Besaran DE per elektron- π kadang-kadang digunakan sebagai kriteria, yaitu bahwa kuantitas ini seharusnya mendekati benzena atau naftalena ($\sim 0,3$) untuk karakter aromatik yang layak. Kriteria ini mungkin membantu, tetapi tidak cukup-sejumlah senyawa yang tak diketahui memenuhi kriteria ini.

Terikan cincin mempunyai arti yang cukup penting untuk beberapa senyawa, tetapi perhitungan detilnya menunjukkan bahwa terikan ini hanya berarti pada banyak hidrokarbon yang merupakan cincin anggota lima, enam dan tujuh.

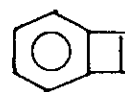
Istilah stabilitas yang biasa digunakan bisa berarti dua. Pengertian pertama adalah stabilitas termodinamika yang menyatakan panas pembentukan relatif dari unsur atau panas disosiasi menjadi atom yang terpisah. Pengertian lainnya

adalah reaktifitas relatif, sebagai contoh, senyawa stabil adalah senyawa yang tidak : berpolimerisasi, bereaksi dengan udara, terdekomposisi atau mengalami penataan ulang. Harga DE saja tidak membantu dalam mempertimbangkan stabilitas ini dan dibutuhkan kuantitas MO lainnya.

Index Valensi bebas, F (§ 2.5), digunakan dalam hubungan ini. Harga F yang tinggi menunjukkan reaktifitas yang cukup besar dan merupakan ukuran kasar untuk kemudahan bereaksi dengan radikal atau berpolimerisasi. Sebagai contoh, p -xililena, XII, mempunyai DE yang cukup besar; $1,924\beta$ atau $0,25\beta$ per elektron, tetapi F pada posisi metilena mempunyai harga yang cukup tinggi sebesar 0,97 (sebagai referensi, posisi- α pada radikal benzil 1,04; etilena 0,73; benzena 0,23). Hidrokarbon terdapat dalam bentuk gas, tetapi cepat berpolimerisasi, dia *tidak stabil*. Harga F yang tinggi pada posisi tertentu menunjukkan kecenderungan tentang kemudahan terjadinya reaksi pada posisi tersebut dan perlu diperhatikan dalam sintesa. Di lain pihak, harga F yang rendah tidak menjamin bebas dari reaksi. Contoh yang menyolok adalah benzosiklobutadiena, XIII, yang mempunyai $F = 0,62$ pada posisi siklobutadiena, harga yang lebih rendah daripada etilena, tetapi senyawa ini berdimerisasi dengan sangat mudah.



XII

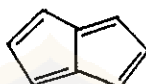


XIII

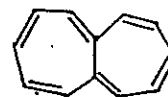
Craig mengajukan aturan yang bertumpu pada VB (Ikatan Valensi) dan perhitungan lainnya untuk senyawa siklobutadiena, XIV, pentalena, XV, dan heptalena, XVI, yang dikenal sebagai aturan Craig. Aturan ini meramalkan apakah fungsi gelombang VB simetrik total atau tidak dan meskipun bukan bagian dari perlakuan MO sederhana, mereka mudah diterapkan pada struktur secara tepat, jadi merupakan tambahan yang berguna pada perhitungan HMO.



XIV



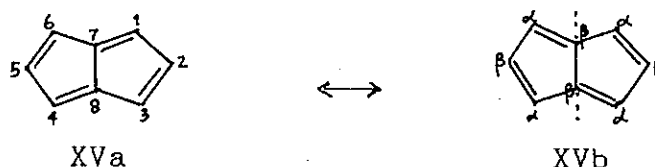
XV



XVI

Aturan ini digunakan hanya untuk hidrokarbon yang sedikitnya mempunyai dua pusat- π yang terletak pada sumbu simetri, yang mengubah satu struktur Kekulé ke struktur lainnya. Pusat- π ditandai dengan fungsi spin, α dan β , sehingga ujung dari tiap-tiap ikatan rangkap mempunyai spin yang berbeda pada kedua struktur Kekulé dan sedapat mungkin spin yang beda berdampingan. Penjumlahan dilakukan terhadap jumlah (f) dari simetri yang berhubungan dengan pusat- π , tidak pada sumbu simetri; dan jumlah (g) dari interkonversi α dan β karena rotasi pada sumbu. Kalau jumlah, $f + g$, genap, tingkat terendah VB adalah simetrik dan senyawa secara normal aromatik. Bila penjumlahan ganjil, tingkat terendah VB tak seluruhnya simetrik (*nontotally symmetric*) dan senyawa tidak memiliki kestabilan aromatik, yaitu merupakan senyawa

pseudoaromatik. Contoh dari aplikasi aturan ini adalah pada senyawa pentalena, XV.



Rotasi pada sumbu vertikal simetri (garis putus-putus, sumbu horizontal bisa juga digunakan) mengubah struktur XVb ke XVa. Pasangan dari pusat, 1-6, 2-5, 3-4, berhubungan dengan sumbu simetri, $f = 3$. Setelah rotasi, tidak terjadi interkonversi α dan β , $g = 0$. Jadi $f + g = 3$, ganjil, sehingga pentalena merupakan *pseudoaromatik*.

2.9 Heteroatom^{B,P}

Heteroatom, X, atau atom-atom selain atom karbon, dapat menggunakan metoda LCAO sederhana dengan memakai parameter α_x dan β_{cx} sebagai berikut,

$$\alpha_x = \alpha + h_x \beta_o \quad (35)$$

$$\beta_{cx} = k_{cx} \beta_o \quad (36)$$

dengan α = integral coulomb untuk atom karbon

α_x = integral coulomb untuk atom bukan karbon

β_o = integral resonansi antara atom C-C dalam benzena

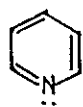
β_{cx} = integral resonansi antara atom C-X

h_x dan k_{cx} adalah parameter tak berdimensi untuk atom bukan karbon

Parameter ini didapat dengan cara mengkorelasikan

hasil eksperimen dengan hasil perhitungan untuk sistem hidrokarbon, kemudian menggunakan korelasi ini untuk sejumlah senyawa yang mengandung satu atau lebih heteroatom, dengan memvariasikan harga h_x dan k_{CX} .

Harus dibedakan, sebagai contoh, nitrogen dalam piridin, XVI, dengan dalam pirol, XVII. Untuk yang pertama, heteroatom menyumbang satu elektron terhadap sistem- π , sedangkan yang kedua menyumbang dua elektron. Yang pertama, heteroatom menyumbang muatan inti +1 pada potensial inti, sedangkan lainnya menyumbang muatan inti sebesar +2. Sehingga α untuk heteroatom yang menyumbang dua elektron akan berharga lebih negatif daripada α untuk heteroatom yang sama yang menyumbang satu elektron, atau $h_x^{\cdot\cdot} > h_x^{\cdot}$.



XVI



XVII

Harga k_{CX} sangat dipengaruhi oleh jarak ikatan antara atom C dan X, sehingga harga k dari ikatan tunggal (k_{C-X} , misal pada pirol), ganda ($k_{C=X}$, misal pada metilenimina) dan aromatis (k_{CX} , misal pada piridin) akan berbeda. Pada umumnya, untuk atom X yang sama, bila jarak ikatan C-X makin pendek, harga k_{C-X} makin besar, sehingga $k_{C-X} < k_{CX} < k_{C=X}$.

Harga h dan k dari heteroatom belum seluruhnya diketahui, namun untuk keperluan pendekatan dapat digunakan tabel 2.1 berikut ini,

Tabel 2.1 : Parameter h dan k untuk Heteroatom dalam penggunaan dengan Teori LCAO Sederhana^{*)}

Unsur	Integral Coulomb	Integral resonansi
Karbon		$k_{C-C} = 0,9$ $k_{CC} = 1$ $k_{C=C} = 1,1$
Nitrogen	$h_N^- = 0,5$ $h_N^{\cdot\cdot} = 1,5$ $h_N^+ = 2$	$k_{C-N} = 0,8$ $k_{CN} = 1$ $k_{N-O} = 0,7$
Oksigen	$h_O^- = 1$ $h_O^{\cdot\cdot} = 2$	$k_{C-O} = 0,8$ $k_{C=O} = 1$
Fluor	$h_F = 3$	$k_{C-F} = 0,7$
Klor	$h_{Cl} = 2$	$k_{C-Cl} = 0,4$
Brom	$h_{Br} = 1,5$	$k_{C-Br} = 0,3$

^{*)} Sumber: Streitwieser, A., Jr, (1961), "Molecular Orbital Theory for Organic Chemists", John Wiley & Sons, Inc., New York, halaman 135.