

6 Orbital molekuler dan reaksi kimia

Reaksi kimia adalah sebuah fenomena di mana sistem yang terdiri dari inti atom dan elektron berubah baik dalam konfigurasi geometri maupun komposisinya. Sebagaimana telah kita pelajari, gaya ikatan dan anti ikatan disebabkan oleh elektron. Dalam bab ini, kita akan mempelajari dasar-dasar prinsip kimia kuantum pada reaksi kimia yang didasarkan pada fungsi-fungsi elektron.

6.1 Teori orbital tentang kereaktifan

Dalam bab 5, kita mempelajari komposisi dari orbital molekuler yang baru dan tingkat-tingkat energi berdasarkan interaksi orbital. Akan tetapi, apakah ikatan-ikatan baru terbentuk atau tidak bergantung pada konfigurasi elektron. Pada bagian ini, marilah kita untuk pertama kali mempelajari hubungan antara konfigurasi elektron dan kereaktifan dan juga hubungan antara elektron yang tidak berpasangan dan kereaktifan dan kemudian kita akan mempelajari prinsip HOMO-LUMO dan teori orbital terdepan (*frontier orbital theory*).

6.1.1 Bilangan okupasi elektron dan kereaktifan

Bilangan okupasi elektron dalam tingkat energi satu elektron dibatasi oleh 2, 1, 0 menurut prinsip eksklusi Pauli dan bilangan ini diklasifikasikan dalam tiga kasus sebagaimana tertera dalam Tabel 6.1.

Table 6.1 Klasifikasi tingkat-tingkat energi elektron.

occupation number	0	1	2
electronic configuration	—	—↑—	—↑↓—
group	vacant orbital	unpaired electron	electron pair

Interaksi orbital juga dapat diklasifikasikan dalam enam bentuk yang ditunjukkan dalam Tabel 6.2. Bentuk (1) adalah sebuah interaksi antara orbital kosong tanpa elektron yang memberikan bilangan okupasi nol dan tidak memberikan pembentukan ikatan. Sebagai contoh adalah interaksi antara orbital kosong 2s dari sebuah pasangan atom He. Bentuk (2) adalah sebuah interaksi antara sebuah orbital kosong dengan sebuah elektron yang tidak berpasangan dan dalam kasus ini sebuah elektron dalam

orbital ikatan akan menghasilkan sebuah ikatan elektron tunggal dengan orde ikatan sebesar 1/2. Sebuah contoh nyata dari tipe ini adalah produksi ion H^+ dari H dan H^+ telah dipelajari dalam Bab 5. Bentuk selanjutnya (3) adalah sebuah interaksi antara dua elektron tidak berpasangan yang akan memberikan sebuah ikatan pasangan elektron (kovalen) dengan orde ikatan satu sebagaimana dapat dilihat dari contoh tipikal yaitu $H+H \rightarrow H_2$. Sebuah ikatan pasangan elektron juga dapat dihasilkan melalui bentuk (4), yaitu sebuah interaksi antara orbital kosong dan sebuah pasangan elektron dan contohnya adalah $H^+ + H^- \rightarrow H_2$; dengan catatan bahwa H^- ada, karena afinitas elektron dari atom H adalah positif.

Tabel 6.2 Bentuk fundamental dari interaksi orbital dan orde ikatan

pattern	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
electronic configuration	$\begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \uparrow \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{---} \\ \uparrow \uparrow \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{---} \\ \uparrow \uparrow \end{array}$	$\begin{array}{c} \uparrow \\ \uparrow \uparrow \end{array}$	$\begin{array}{c} \uparrow \uparrow \\ \uparrow \uparrow \end{array}$
bond order	0	1/2	1	1	1/2	0

Bentuk (5) terdiri dari sebuah interaksi antara sebuah elektron yang tidak berpasangan dan sebuah elektron berpasangan akan memberikan sebuah elektron dalam orbital anti ikatan selain orbital ikatan dan dengan demikian orde ikatan akan menjadi $(2-1)/2 = 1/2$ sama dengan ikatan satu elektron. Contoh tipikal jenis ini adalah $He^+ + He \rightarrow He_2^+$. Sebagaimana telah ditunjukkan dalam Tabel 5.3, energi disosiasi dan panjang ikatan dari He_2^+ sangat mirip dengan H_2 disebabkan oleh orde ikatannya yang bernilai 1/2 untuk keduanya. Terakhir adalah bentuk (6) yang mengandung interaksi antara pasangan-pasangan elektron dan dalam kasus ini karakter ikatan dari pasangan elektron berikatan akan dihilangkan oleh karakter anti ikatan dari pasangan elektron dalam orbital anti ikatan dan akan menyebabkan tidak terbentuknya ikatan. Interaksi antara pasangan elektron 1s dalam dua atom He adalah bentuk ini. Alasan mengapa tidak dapat dibuatnya sebuah molekul He_2 dapat diberikan oleh bentuk (1) dan (6) dalam Tabel 6.2.

Dalam argumen yang telah disebutkan di atas, kita mengasumsikan bahwa dua orbital secara efektif berinteraksi satu dengan yang lainnya. Pada masalah yang sebenarnya, kita harus mempertimbangkan apakah interaksi orbital tersebut efektif atau tidak, khususnya pada kondisi-kondisi yang berkaitan dengan prinsip perbedaan energi dan tumpang-tindih antara orbital yang berinteraksi.

Sebuah analisis yang hati-hati terhadap bilangan okupasi dan orde ikatan untuk ke-enam bentuk dalam Tabel 6.2 akan memberikan kesimpulan bahwa kereaktifan ditentukan oleh kombinasi dari bilangan okupasi elektron yang diringkas sebagai berikut.

- (1) Tidak ada reaksi yang terjadi antara orbital kosong atau antara pasangan elektron. [Bentuk(1)(6)]
- (2) Elektron yang tidak berpasangan dapat bereaksi dengan semua jenis yang lain. [Bentuk(2)(3)(5)]
- (3) Sebuah orbital kosong dan sebuah pasangan elektron dapat bereaksi. [Bentuk(4)]

Atom dan molekul dengan elektron yang tidak berpasangan disebut sebagai radikal. Ketika radikal bertemu dengan spesies yang lain, biasanya mereka akan bereaksi secara langsung untuk menghasilkan spesies yang lain. Karenanya, radikal secara kimia tidaklah stabil. Radikal sering diproduksi oleh pemutusan beberapa ikatan kimia dalam senyawa kimia yang stabil. Kestabilan kimia dari senyawa dengan demikian dinyatakan sebagai ketidakmudahan untuk bereaksi dan untuk menjaga dirinya tidak berubah dalam waktu yang sangat lama bahkan jika dia bertemu dengan spesies yang lain. Kestabilan molekul dengan sendirinya merupakan kestabilan fisik, yang berbeda dengan kestabilan kimia. Dalam kasus yang khusus, di mana probabilitas untuk bertemu dengan spesies yang lain dapat ditekan menjadi sangat rendah, seperti pada kondisi vakum tinggi atau pada suhu sangat rendah, radikal akan bertahan sebagaimana adanya. Ketika tingkat dari elektron yang tidak berpasangan memiliki sebuah pemisahan energi yang sangat besar atau memiliki tumpang tindih yang sangat kecil dengan orbital yang lainnya, radikal tidak berinteraksi dengan yang lainnya untuk dapat tetap ada dengan kestabilan kimia yang baik. Reaksi-reaksi yang mengikuti bentuk (3) dan bentuk (4) akan berhenti pada kebanyakan kasus, disebabkan oleh elektron yang tidak berpasangan yang terdapat dalam produknya. Di pihak lain, produk dari reaksi bentuk (2) dan (5) juga memiliki elektron yang tidak berpasangan dan reaksi dapat berlanjut dalam banyak kasus. Melalui suatu mekanisme tertentu, radikal yang dihasilkan oleh dekomposisi termal, fotolisis atau radiolisis molekul sering menghasilkan reaksi berantai atau bahkan ledakan.

Ikatan satu elektron dalam bentuk (2) atau bentuk (5) memiliki kestabilan fisik yang lebih rendah disebabkan oleh orde ikatan yang lebih rendah dibandingkan dengan ikatan pasangan elektron dalam bentuk (3) dan bentuk (4). Ikatan-ikatan satu elektron secara kimia tidak stabil disebabkan oleh keberadaan elektron tidak berpasangan. Dalam buku teks untuk pengantar kimia, ikatan yang secara kimia stabil dinyatakan terbentuk oleh sebuah ikatan dari sebuah pasangan elektron. Berkaitan dengan hal ini, kestabilan yang penting adalah kestabilan kimia. Bahkan jika sistem secara fisik sangat stabil, dia

tidak selalu stabil secara kimia. Tidak ada elektron yang tidak berpasangan yang dapat ditinjau sebagai syarat perlu untuk kestabilan kimia kecuali untuk beberapa kasus yang khusus. Akan tetapi, tidak adanya elektron yang tidak berpasangan langsung berarti kestabilan kimia kecuali untuk kasus yang khusus, karena bentuk (4) memberikan kemungkinan untuk proses reaksi tanpa elektron yang tidak berpasangan. Pertimbangan sistematis terhadap kondisi-kondisi yang mengatur kestabilan kimia akan dibuat setelah ini.

Di sini kita harus mencatat kestabilan fisik dengan lebih detil. Kestabilan fisik akan membesar ketika energi disosiasi ((energi ikatan)-(energi titik nol)) membesar. Secara kualitatif, orde ikatan yang lebih besar, akan memberikan kestabilan fisik yang semakin besar. Jika energi ikatan sangat kecil, sistem akan keluar dari sumur potensial oleh energi vibrasi titik nolnya. Ini berarti bahwa suatu energi ikatannya positif, ikatan dapat secara fisik menjadi tidak stabil kecuali jika energi ikatannya lebih besar dari energi titik nolnya. Lebih lanjut, ikatan dapat menjadi tidak stabil ketika energi termal lebih besar dari energi ikatannya. Energi termal bergantung pada temperatur absolut T dan berada pada daerah sekitar nilai kT , di mana k adalah konstanta Boltzmann. Dekomposisi termal dapat terjadi ketika energi termal yang masuk ke dalam sistem cukup besar untuk memisahkan sebuah ikatan. Ini akan menyebabkan bahwa sebuah ikatan dengan energi ikatan yang besar akan stabil secara termal. Sebagai tambahan, energi ikatan yang menjadi besar, akan menyebabkan turunnya probabilitas pertukaran ikatan kimia yang terjadi dalam sebuah keseimbangan termal, energi yang lebih rendah memiliki probabilitas yang tinggi; probabilitas untuk sebuah keadaan dengan energi E sebanding dengan $e^{-E/kT}$. Dengan demikian energi ikatan yang semakin besar berarti bahwa keadaannya lebih stabil dan probabilitas dari perubahan menuju keadaan energi yang lebih tinggi menjadi berkurang.

Dalam bentuk (4) untuk interaksi antara orbital kosong dan sebuah pasangan elektron, sebuah orbital kosong akan berkoordinasi dengan sebuah pasangan elektron dan pasangan elektron akan diberikan pada orbital kosong tersebut. Mekanisme ini berkaitan dengan interaksi orbital kosong H^+ , Zn_2^+ , BF_3 dengan pasangan elektron yang tidak berbagi dari NH_3 , H_2O , CN^- dan akan menghasilkan pembentukan kompleks oleh ikatan koordinat atau ikatan terkoordinasi. Pembentukan ikatan ini diasosiasikan dengan sebuah transfer distribusi elektron dari sebuah pasangan elektron ke orbital kosong. Sebuah fenomena dimana terdapat sebuah transfer distribusi elektron yang disebabkan oleh interaksi orbital disebut sebagai transfer muatan dan senyawa atau kompleks yang terbentuk oleh transfer muatan tersebut disebut sebagai senyawa transfer muatan atau kompleks transfer muatan. Dalam transfer muatan, sebuah benda yang memberikan sebuah elektron disebut sebagai donor elektron dan sebuah benda yang menerima sebuah elektron disebut sebagai aseptor elektron. Pembentukan ikatan berkaitan dengan

interaksi antara orbital kosong dan sebuah pasangan elektron, penerimaan sebuah elektron oleh orbital kosong dan juga sebuah pemberian elektron dari sebuah pasangan elektron. Faktor kunci yang mengatur pembentukan ikatan kimia yang baru melalui bentuk (4) adalah faktor yang sangat penting dan akan dipelajari lebih detail di akhir bagian ini.

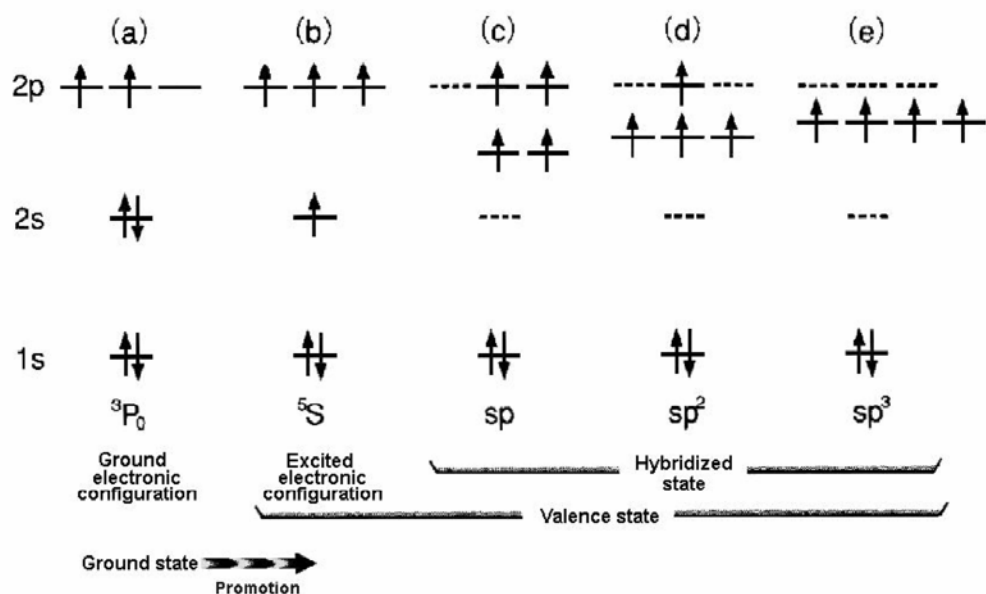
6.1.2 Jumlah elektron tidak berpasangan dan valensi

Jumlah elektron yang tidak berpasangan dan jumlah ikatan yang stabil yang akan dibentuk saling berhubungan dikarenakan elektron yang tidak berpasangan dapat dipasangkan untuk membentuk sebuah pasangan elektron melalui bentuk (3) dalam Tabel 6.2. Ini juga berkaitan dengan jumlah dari elektron valensi dan valensinya. Tabel 6.3 memberikan daftar jumlah kulit elektron terluar, jumlah elektron valensi, jumlah elektron yang tidak berpasangan dan valensi biasa dari atom dengan bilangan atom yang lebih kecil dari 11. Jumlah dari elektron yang tidak berpasangan dapat berubah bergantung pada konfigurasi elektron dari atom-atom. Ketika kita hanya memperhatikan konfigurasi elektron dasar, beberapa perbedaan dari yang digunakan secara konvensional akan ditemui pada atom C dan Be. Masalah ini akan dipecahkan dengan memperhatikan keadaan valensi yang diperkenalkan di bawah ini.

Dalam kasus atom C, konfigurasi elektronnya adalah $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$ dan atom C hanya memiliki dua elektron yang tidak berpasangan sebagaimana ditunjukkan dalam Gambar 6.1(a). Jika sebuah elektron tereksitasi menjadi konfigurasi elektron (b) dalam Gambar 6.1 dan kita akan mendapatkan empat elektron yang tidak berpasangan dan ini berkesesuaian dengan valensi yang biasa kita temui yaitu empat. Dengan hal yang sama, konfigurasi elektron dengan hibridisasi sebagaimana ditunjukkan dalam Gambar 6.1(c)-(e) memberikan empat elektron tidak berpasangan dan ini berkesesuaian juga dengan valensi biasa. Konfigurasi elektron ini memberikan valensi normal yang disebut sebagai keadaan valensi. Karenanya untuk mendapatkan nilai valensi biasa keadaan valensi dengan energi lebih tinggi perlu dibuat. Proses yang demikian itu disebut sebagai promosi dan energi yang diperlukan disebut sebagai energi promosi. Energi promosi untuk kasus (b)-(e) di atas adalah sama karena mereka hanya mempromosikan sebuah elektron 2s hingga ke tingkat 2p. Jika energi stabilisasi diperoleh melalui pembentukan ikatan lebih besar dari energi promosi, reaksi melalui keadaan valensi dengan promosi dapat dimungkinkan secara energetika. Atom-atom Be, B dan C benar-benar menunjukkan valensi biasa melalui keadaan valensinya disebabkan oleh cukup besarnya energi ikatan yang lebih besar dari energi promosi.

Tabel 6.3 Jumlah elektron tidak berpasangan dan valensi

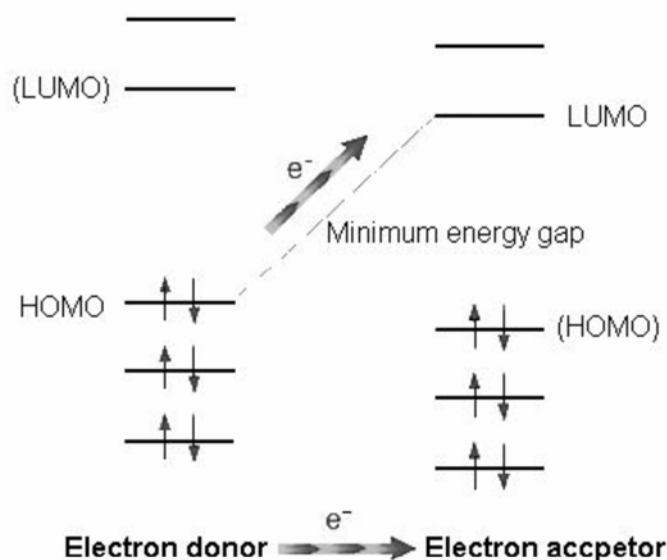
Atom	Number of electrons		Number of unpaired electrons		Usual Valency
	Outermost electron shell	Valence electron	Ground electron configuration	Valence state	
H	1	1	1	1	1
He	2	0	0	0	0
Li	1	1	1	1	1
Be	2	2	0	2	2
B	3	3	1	3	3
C	4	4	2	4	4
N	5	5	3	3	3
O	6	6	2	2	2
F	7	7	1	1	1
Ne	8	0	0	0	0



Gambar 6.1 Keadaan valensi dari atom C dan promosi

6.1.3 Prinsip HOMO-LUMO dan teori orbital terdepan

Marilah kita mempelajari reaksi tanpa elektron yang tidak berpasangan dalam bentuk (4) dalam Tabel 6.2. Jenis interaksi ini ini antara sebuah orbital kosong dan sebuah pasangan elektron memerlukan kondisi yaitu pemisahan energi yang cukup kecil dan juga cukup tumpang tindih antar orbital. Dalam konfigurasi keadaan dasar tanpa pasangan-pasangan elektron, pasangan elektron akan menempati tingkat yang lebih rendah hingga mencapai HOMO dan tingkat yang lebih tinggi dari LUMO kosong sebagaimana dapat dilihat pada Gambar 6.1. Dengan demikian kondisi yang dipersyaratkan berupa pemisahan energi yang cukup kecil akan memberikan kesimpulan penting berikut.



Gambar 6.2 Interaksi HOMO-LUMO dan transfer muatan

[Prinsip HOMO-LUMO]

Interaksi antara sebuah orbital kosong dan sebuah pasangan elektron terjadi secara efektif antara sebuah HOMO dari suatu spesies dan sebuah LUMO dari spesies yang lain.

Hal ini dinyatakan sebagai prinsip HOMO-LUMO dan interaksi antara sebuah HOMO dan sebuah LUMO disebut sebagai interaksi HOMO-LUMO.

Perbandingan yang dilakukan terhadap interaksi HOMO-LUMO pada berbagai senyawa mengindikasikan bahwa HOMO yang lebih tinggi dan LUMO yang lebih rendah memberikan pemisahan energi yang lebih kecil untuk menjadi sebuah kombinasi penerima elektron dan pemberi elektron untuk transfer muatan atau transfer elektron. Kecenderungannya dapat diringkas sebagai berikut:

[prinsip interaksi transfer muatan]

- (1) Pemberian elektron pada spesies yang lain paling mudah terjadi pada HOMO.
- (2) Penerimaan elektron dari spesies yang lain paling mudah terjadi pada LUMO.
- (3) HOMO yang lebih tinggi (energi ionisasi yang lebih kecil) memberikan kemampuan yang lebih kuat untuk memberikan elektron pada spesies yang lain.
- (4) LUMO yang lebih rendah (afinitas elektron yang lebih besar) memberikan kemampuan yang lebih kuat untuk menerima elektron dari spesies yang lain.
- (5) LUMO yang lebih tinggi dan HOMO yang lebih rendah akan memberikan kemampuan yang lebih rendah pada kemampuan untuk menerima atau memberikan elektron.

Bilangan okupasi elektron dalam sebuah orbital elektron yang tidak berpasangan adalah tertentu yaitu setengah dari bilangan okupasi maksimum elektron dan dengan demikian jenis orbital ini disebut sebagai orbital molekul yang ditempati secara tunggal (*Singly-occupied molecular orbital-SOMO*). Kereaktifan yang khusus dari orbital elektron yang tidak berpasangan (SOMO) dengan jenis konfigurasi elektron biasa disamping prinsip HOMO-LUMO dan prinsip interaksi transfer muatan memberikan indikasi bahwa peranan kunci dalam reaksi kimia dimainkan oleh HOMO, LUMO dan SOMO. Ketiga jenis orbital ini disebut sebagai orbital terdepan (*frontier orbital*) dan teori yang mencatat peranan dari orbital-orbital ini disebut sebagai teori orbital terdepan yang diusulkan oleh Kenichi Fukui pada tahun 1951, yang mengembangkan teori-teori kuantum untuk reaksi kimia bersama-sama dengan R Hofman.

6.2 Kestabilan kimia dan kereaktifan gas mulia

Pada bagian ini, kondisi yang diperlukan untuk reaksi kimia diringkas dan kereaktifan untuk gas mulia akan didiskusikan.

6.2.1 Kondisi untuk kestabilan kimia

Kestabilan kimia dinyatakan sebagai hal untuk tidak berubah menjadi senyawa yang lain secara mudah. Ini memerlukan kestabilan fisik, karena sistem harus tetap ketika muncul sendiri. Sebagai

tambahan, empat kondisi berikut untuk kestabilan kimia adalah sangat penting dalam usaha untuk menjaga dirinya sendiri jika berhadapan dengan spesies yang lain.

[Kondisi-kondisi untuk kestabilan kimia]

- (1) Tidak ada elektron yang tidak berpasangan.
- (2) HOMO sangat rendah. (Hampir tidak memiliki kemampuan untuk pemberian elektron yang disebabkan energi ionisasi yang terlalu besar).
- (3) LUMO sangat tinggi. (Tidak memiliki kemampuan untuk menerima elektron, disebabkan oleh afinitas elektron negatif).
- (4) Daerah spasial di mana HOMO dan LUMO berada tidak dapat dicapai oleh orbital dari spesies yang lain.

Jika ketiga kondisi di atas (1)-(3) dipenuhi, tidak akan ada reaksi yang terjadi dengan spesies yang lain yang tidak memiliki elektron yang tidak berpasangan. Kondisi (4) dapat dipenuhi ketika sistem ditempatkan dalam vakum atau matriks padatan pada suhu yang rendah (teknik ini disebut sebagai isolasi matriks). Kondisi (4) ini dapat dipenuhi jika daerah di mana HOMO dan LUMO berada dilindungi secara fisik terhadap spesies lain oleh grup fungsional yang besar (teknik demikian disebut sebagai perlindungan sterik). Dalam pengaruh kondisi (4), reaksi ditekan bahkan jika spesies yang lain memiliki radikal dengan elektron yang tidak berpasangan. Ketika kondisi (4) tidak dipenuhi, berhadapan dengan sebuah radikal yang memiliki SOMO yang terdistribusi secara luas akan menyebabkan reaksi bahkan jika kondisi (1)-(3) dipenuhi.

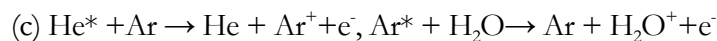
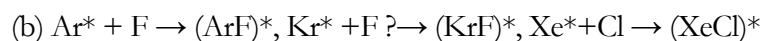
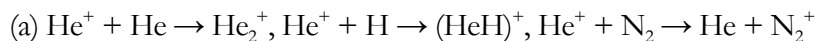
Agar suatu sistem dapat stabil secara kimia, sistem tersebut perlu stabil secara fisik. Dengan demikian sistem tersebut harus berada dalam keadaan energi elektronik yang paling rendah (keadaan elektronik dasar). Lebih lanjut, kecuali untuk sistem monoatomik, energi ikatan harus lebih besar dari energi termal. Kondisi fisik seperti ini lebih mudah untuk dipertahankan; kita hanya harus berhati-hati untuk tidak memberikan aksi energetik dengan cahaya dan panas. Ketika cahaya diserap untuk menghasilkan eksitasi elektron dan menjadikannya keadaan tereksitasi, kondisi fisik ini tidak dipenuhi dan secara simultan kondisi kimia (1)-(3) juga tidak dipenuhi.

Dalam usaha untuk mempertahankan senyawa tidak berubah dalam waktu yang cukup lama, senyawa yang tidak stabil secara kimia dan fotokimia harus disimpan dalam tempat yang gelap dan dingin. Bagi yang bereaksi dengan air atau oksigen, mereka harus diletakkan dalam atmosfer nitrogen atau diletakkan dalam keadaan vakum. Perlakuan yang khusus untuk setiap senyawa harus dilakukan dengan memperhatikan kondisi di atas.

6.2.2 Kereaktifan gas mulia

Gas mulia dalam keadaan dasarnya memenuhi kondisi (1)-(3) untuk kestabilan kimia (1) tidak memiliki elektron yang tidak berpasangan, (2) energi ionisasi sangat besar dan (3) afinitas elektronnya negatif dan dengan demikian kereaktifannya sangat rendah. Akan tetapi, beberapa reaksi dapat terjadi jika kondisinya sebagian tidak dipenuhi. Meskipun energi ionisasi untuk atom gas mulia besar, nilainya menurun dalam urutan sebagai berikut, He (24.6 eV), Ne (21.6 eV), Ar (15.8 eV), Kr (14.0 eV) dan ionisasi energi untuk Xe adalah 12.1 eV, yang lebih kecil dari energi ionisasi untuk atom hidrogen (13.6 eV). Hal ini memberikan indikasi bahwa kondisi (2) tidak berlaku untuk Xe. Dengan mencatat kecenderungan ini, N. Bartlet melakukan sintesis XePtF₆ dari Xe dan PtF₆ pada tahun 1962 dan juga N. H. Clasen memperoleh XeF₄ melalui reaksi termal antara Xe dan F₂ pada tahun 1962. Selanjutnya, XeF₂, XeF₆, XeO₃, XeO₄ dan beberapa senyawa gas mulia lainnya telah berhasil disintesis dan mengakibatkan hipotesis bahwa gas mulia adalah gas yang tidak reaktif ditolak.

Ion-ion dan atom-atom gas mulia yang tereksitasi (He*, Ne*, Ar*, Kr*, Xe) tidak memenuhi kondisi (1)-(3) untuk kestabilan kimia dan mengakibatkan reaksi berikut dapat terjadi.



Dalam reaksi (a), He⁺ berlaku sebagai sebuah penerima elektron yang sangat kuat. Produk reaksi (b) disebut sebagai eksimer (*excimer, excited dimers*) yang digunakan sebagai osilasi laser. Reaksi dalam (c) adalah reaksi ionisasi yang berkaitan dengan tumbukan antara sebuah atom tereksitasi dan sebuah molekul yang disebut sebagai ionisasi Penning.

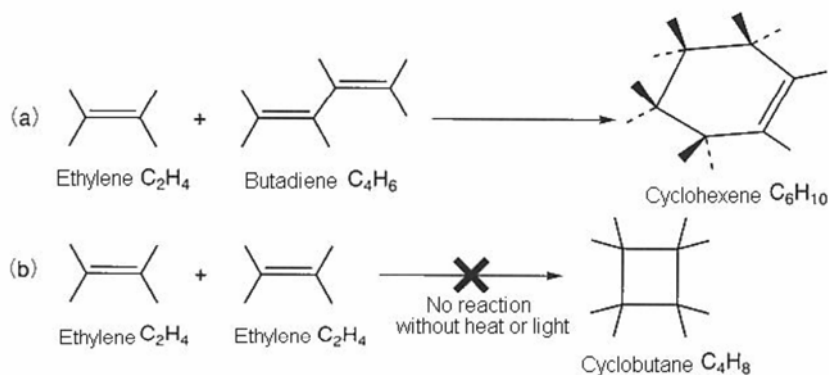
6.3 Reaksi adisi siklik dan pertukaran ikatan kimia

Dalam bagian ini, reaksi adisi siklik akan dipelajari sebagai sebuah contoh dari mekanisme pertukaran ikatan untuk reaksi antara spesies yang tidak memiliki elektron yang tidak berpasangan.

6.3.1 Reaksi Diels-Alder

Adisi sebuah senyawa yang memiliki sebuah ikatan CC tidak jenuh seperti pada etilen dan akrolen pada sebuah diena seperti pada butadiena akan menghasilkan sebuah kerangka siklik yang terdiri dari enam atom karbon. Reaksi tipe ini disebut sebagai reaksi Diels-Alder. Contoh tipikal adalah reaksi antara butadien dan etilen yang menghasilkan sikloheksen sebagaimana ditunjukkan dalam diagram (a) berikut ini di mana reaksi tersebut mudah terjadi.

Di sisi lainnya, reaksi penambahan (b) yang melibatkan dua molekul etilen tidak dapat berlangsung tanpa panas atau radiasi cahaya. Untuk memahami mekanisme reaksi adisi (a), marilah kita mempelajari orbital molekuler dan tingkat energi untuk etilen dan butadien.

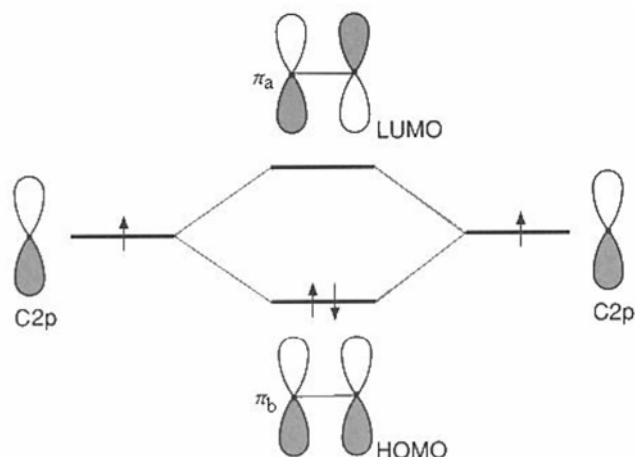


Orbita molekuler dan tingkat-tingkat energi untuk etilen C_2H_4

Sebagaimana telah dipelajari pada bagian 5.6 dan dalam contoh 5.3, kerangka molekuler untuk etilen terletak pada sebuah bidang dan sudut ikatannya adalah sebesar 120° . HOMO dan LUMO dari etilen adalah sebuah ikatan π orbital π_b dan anti ikatan orbital π_a yang terdiri dari tipe π yang merupakan tumpang tindih dari orbital p pada posisi vertikal terhadap bidang molekuler sebagaimana dapat dilihat pada Gambar 6.3 dan Contoh 6.1. Dalam usaha untuk menjelaskan reaksi Diels-Alder, sifat-sifat dari HOMO dan LUMO adalah sangat penting.

Contoh 6.1 Bangun orbital molekul dan tingkat-tingkat energinya dari dua buah CH_2 (sebuah penerapan dari molekul AH_2 dalam Bagian 5.4).

(Jawaban) Tempatkan dua unit dari CH_2 yang bengkok dengan sebuah sumbu pusat umum yang memotong kedua unit dan kemudian didekatkan satu dengan lainnya (Gambar 6.4). Orbital energi terendah dari setiap unit C_2H_2 adalah orbital 1σ yang hampir murni terdiri dari sebuah orbital $1s$ dan sebuah interaksi antara sebuah pasangan orbital 1σ menghasilkan sebuah orbital σ (1) disebabkan oleh kesamaan campuran fasa dan orbital σ lainnya (2) yang disebabkan oleh campuran fasa yang berlawanan. Tingkat-tingkat energi menjadi $(1) < (2)$. Perbedaan ini kecil disebabkan oleh tumpang tindih antara orbital $2s$ yang sangat kecil dikarenakan distribusi elektron yang terbatas di sekitar ini dalam orbital kulit terdalam meski perbedaannya nol.



Gambar 6.3 HOMO dan LUMO dari etilen C_2H_4

Berikutnya, marilah kita memperhatikan interaksi antara orbital $2s$ yang terdiri dari $2s$. Interaksi ini akan menghasilkan sebuah ikatan orbital σ $2s\text{CC}$ (3) disebabkan oleh campuran fasa sama dan sebuah $2s\text{CC}$ orbital σ anti ikatan (4) disebabkan oleh campuran fasa yang berlawanan dan tingkat energi menjadi $(3) < (4)$. Dalam kasus ini, perbedaan energi antara (3) dan (4) cukup besar disebabkan oleh tumpang tindih yang besar.

Kopling paralel dari orbital 3σ dengan karakter ikatan CH yang kuat akan menghasilkan sebuah orbital (5) dengan sebuah karakter ikatan π bersama dengan sebuah orbital (7) dengan sebuah tipe anti ikatan dan susunan tingkat energinya menjadi $(5) < (7)$.

Di sini, harus dicatat bahwa interaksi fasa yang sama pada daerah ikatan CC antara orbital 4σ dengan karakter ikatan HH menghasilkan sebuah tingkat (6) yang terletak di antara tingkat (5) dan (7). Interaksi antara 4σ sangatlah kuat disebabkan oleh hibridisasi dari orbital $2s$ dan $2p$ pada atom C. Ini akan menyebabkan bahwa sebuah orbital anti ikatan yang dibuat oleh interaksi ini menjadi tingkat energi yang lebih tinggi dari dua orbital π berikutnya, (8) dan (9).

Karena orbital 1π terdiri dari sebuah orbital dengan posisi vertikal terhadap bidang C_2H_2 , sebuah orbital ikatan π (8) dan anti ikatan π (9) dihasilkan secara sederhana oleh interaksi-interaksi tipe π antara orbital p. Sebuah molekul C_2H_4 memiliki 16 elektron dan dua elektron diakomodasi pada setiap orbital dari (1)-(8). Dengan demikian orbital π ikatan (8) adalah HOMO dan orbital π anti ikatan adalah LUMO.

Orbital molekular dan tingkat-tingkat energi untuk butadien C_4H_6

Sebuah molekul butadien dapat dibangun dengan sebuah ikatan pasangan elektron antara dua radikal yang memiliki sebuah elektron yang tidak berpasangan pada setiap unit yang dihasilkan dari etilen dengan mengambil sebuah atom H dari sebuah ikatan CH. Ikatan CC yang baru dengan demikian memiliki sebuah karakter ikatan ganda dengan sedikit alasan yang diberikan di bawah ini dan mengakibatkan bahwa sebuah molekul butadien memiliki sebuah struktur planar di mana 10 atom diletakkan pada bidang molekular. Karenanya butadien memiliki dua isomer, bentuk cis dan trans (Gambar 6.5). Di antara keduanya, bentuk trans adalah bentuk yang lebih stabil. Reaksi Diels-Alder dari butadiena menghasilkan bentuk cis, karena bentuk ini lebih cocok dengan mekanisme reaksi yang akan didiskusikan di bawah ini.

Contoh 6.2 Bangun orbital π dan tingkat-tingkat energinya dari butadien dari orbital p dari empat atom C, dimulai dari dua himpunan orbital π dari jenis etilen (Gambar 6.6).

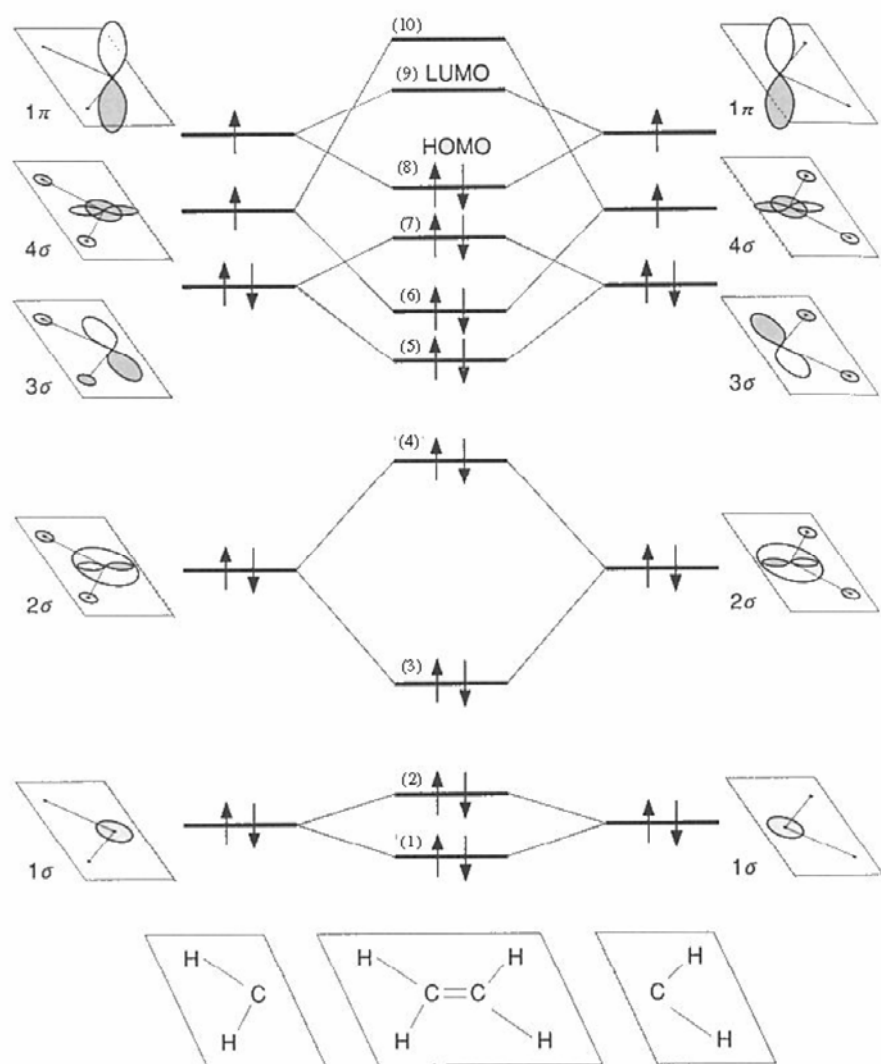
(Jawaban) Marilah kita mengandaikan bahwa orbital π dari butadien dihasilkan dari interaksi tipe π dari sebuah pasangan orbital p pada setiap ujung dari setiap unit etilen.

Berdasarkan pada diskusi tentang pembentukan molekul tipe A2 dalam bagian 5.5, marilah kita meninjau interaksi antara orbital π_b ikatan dan antara orbital π_a anti ikatan dalam interaksi fasa antara orbital π_b akan menghasilkan orbital (1) yang seluruhnya membentuk ikatan untuk tiga ikatan CC dan diekspresikan sebagai bbb dan orbital yang lainnya (2) memiliki karakter anti ikatan di tengah yang diekspresikan dengan bab. Urutan energi dari orbital-orbital ini menjadi (1)<(2) sebagaimana dapat dilihat pada Gambar 6.6(a). Hal yang sama, interaksi yang sama antara orbital π_a akan menghasilkan orbital dengan tipe aba (3) dan sebuah orbital tipe aaa (4). Dengan demikian urutan tingkat energi menjadi (1)<(2)<(3)<(4).

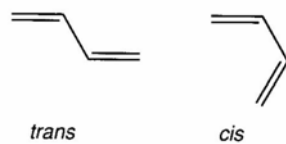
Dalam langkah berikut, marilah kita meninjau interaksi dari sepasang orbital (1)(3) yang memiliki sebuah noda dan (2)(4) yang tidak memiliki noda pada pusat ikatan CC. Kemudian kita mendapatkan orbital-orbital baru yang dimodifikasi oleh efek pencampuran yang ditunjukkan dalam (b) pada gambar. Dari atas ke bawah, karakter ikatan secara relatif semakin kuat dan dari bawah ke atas karakter ikatan secara relatif melemah.

Tingkat energi diberi nomer dari yang terendah sebagai π_1 , π_2 , π_3 , π_4 di mana jumlah dari nodanya satu lebih kecil dari nomer tingkat energinya. Kecenderungan ini adalah sama dengan jumlah noda dalam fungsi gelombang untuk sebuah partikel dalam kotak. Kesamaan ini disebabkan oleh struktur rangka C-C-C-C yang merupakan sebuah ruang satu dimensi tempat elektron diakomodasi. Dengan mencatat kesamaan ini maka karakteristik orbital π dalam butadien juga dapat diturunkan.

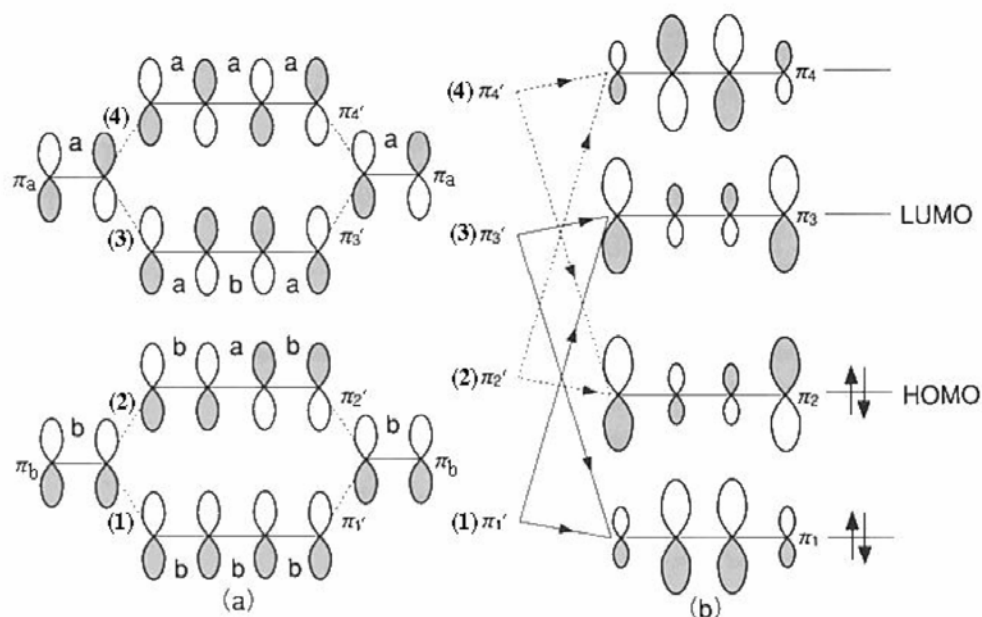
Karena satu elektron diberikan dari sebuah orbital p dari setiap atom C, terdapat empat elektron π dalam butadien yang menempati orbital π_1 dan π_2 sebagai pasangan-pasangan elektron. Dengan demikian π_2 adalah HOMO dan π_3 adalah LUMO. Pada ikatan pusat CC, kontribusi ikatan dari π_1 lebih besar dibandingkan dengan kontribusi anti ikatan dari π_2 dan karenanya ikatan ini memiliki sedikit karakter ikatan ganda (panjang ikatan dari ikatan CC pusat dalam butadiena adalah 1.483 Å, yang lebih pendek dari sebuah ikatan CC tunggal murni pada etana (1.536 Å) dan lebih panjang dari ikatan ganda murni pada etilena (1.338 Å))



Gambar 6.4 Orbital molekul dari etilen



Gambar 6.5 Bentuk *cis* dan *trans* dari butadien

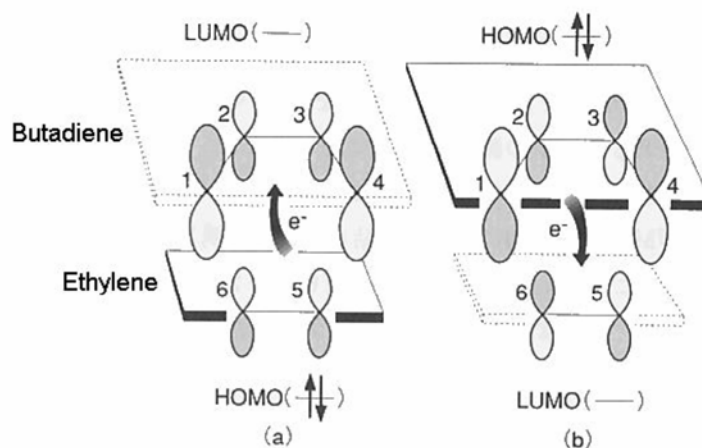


Gambar 6.6 Orbital molekul dari butadien

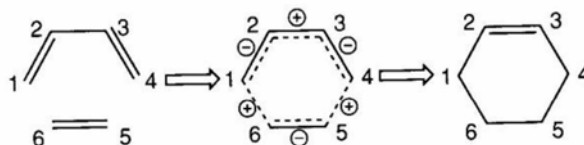
6.3.2 Interaksi HOMO-LUMO dan simetri orbital

Berdasarkan orbital-orbital etilen dan butadien di atas, marilah kita memperhatikan interaksi HOMO-LUMO dari orbital-orbital tersebut. Jika molekul etilen dan butadien ditempatkan dalam bidang yang sama, atom H akan menghindari overlap bersama dari orbital π dan mengakibatkan interaksi yang tidak cukup. Dengan demikian dua molekul harus ditempatkan pada pasangan bidang yang paralel, di atas dan di bawahnya, dan kita meninjau interaksi antara dua orbital, satu berasal dari bidang yang di atas kebawah dan yang lainnya dari bidang yang di bawah ke atas. Dalam Gambar 6.7, etilen ditempatkan pada bidang yang lebih rendah dan butadien ditempatkan pada bidang yang lebih tinggi. Dalam situasi seperti ini, masing-masing atom C 1 dan 4 dapat berinteraksi dengan atom C 6 dan 5. Ketika kita menempatkan HOMO dari etilen dan LUMO dari butadien agar berada pada kopling yang sefasa pada posisi 1 dan 6 sebagaimana tergambar dalam Gambar 6.7(a), sisi seberangnya pada 4 dan 5 juga dapat saling tumpang tindih dalam fasa yang sama. Hal ini akan menghasilkan bahwa sebuah ikatan secara simultan dibentuk pada 1-6 dan 5-4.

Sekarang, marilah kita mempelajari efek interaksi di atas dalam bentuk perubahan pada karakter ikatan yang berkaitan dengan transfer elektron. Elektron dalam pasangan elektron dari etilen mengalir menuju butadien dan kemudian elektron-elektron ikatan di sekitar 5 dan 6 akan pergi hingga dapat mengakibatkan penurunan ikatan antara 5 dan 6. Efek yang mereduksi ikatan ini dapat dinyatakan sebagai (-) sebagaimana ditunjukkan dalam Gambar 6.8. Sebagaimana telah disebutkan, elektron mengalir menuju daerah ikatan 1-6 dan 4-5, di mana tidak terdapat ikatan sebelum reaksi terjadi. Dengan demikian, peningkatan ikatan dalam daerah ini dinyatakan sebagai (+). Demikian juga, elektron mengalir menuju daerah anti ikatan 1-2 dan 3-4 dalam LUMO dan daerah ini memiliki efek (-) pada ikatan. Aliran elektron menuju daerah ikatan 2-3 dalam LUMO memberikan efek (+). Sebagaimana diringkaskan di tengah Gambar 6.8, efek di atas berubah bergantian pada perimeter heksagon sebagai +-+-- dan menuju pada perubahan orde ikatan ± 1 membentuk sebuah kerangka dari sikloheksen sebagaimana ditunjukkan pada bagian kanan pada Gambar 6.8.



Gambar 6.7 Interaksi HOMO-LUMO antara etilena dan butadiena

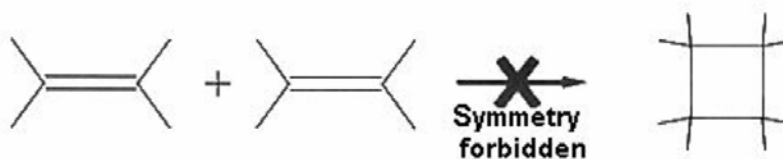
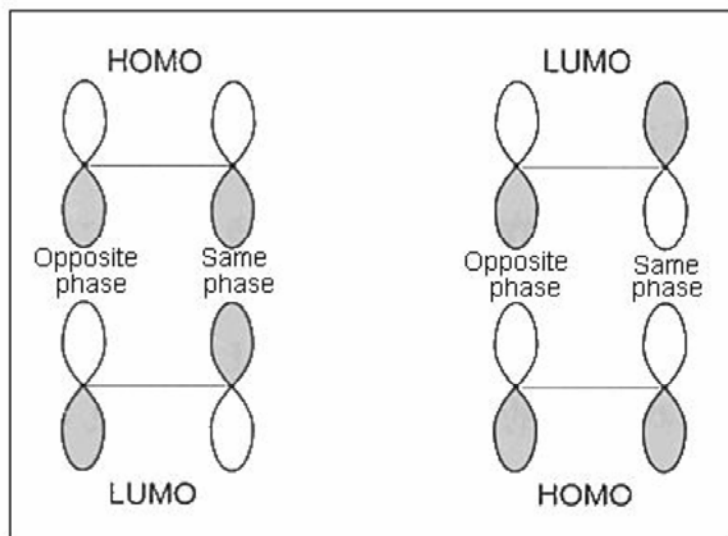


Gambar 6.8 Perubahan orde ikatan dalam reaksi Diels-Alder

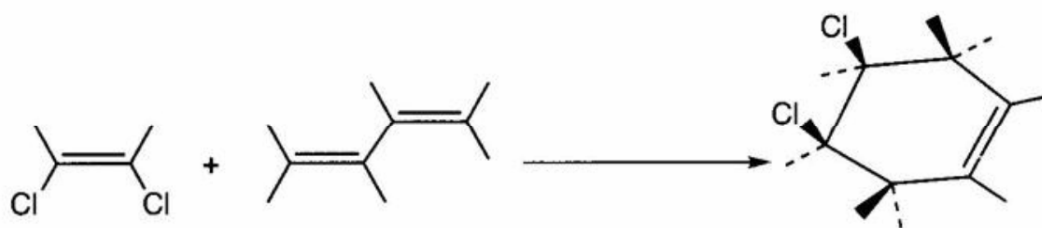
Sementara itu, kita harus memperhatikan interaksi antara LUMO dari etilen dan HOMO dari butadien sebagaimana ditunjukkan dalam Gambar 6.7(b). Meskipun kombinasi interaksi orbital ini memiliki arah yang berlawanan dengan arah aliran elektron, perubahan pada karakter ikatan yang berkaitan adalah sama sebagaimana pada Gambar 6.8. Ini akan mengakibatkan bahwa efek interaksi HOMO-LUMO antara etilen dan butadien terjadi dalam cara yang terorganisasi pada perubahan orde ikatan untuk melengkapi proses pembentukan dan penghancuran ikatan. Harus dicatat dalam dua jenis interaksi HOMO-LUMO yang salah satunya mengandung interaksi antara orbital simetrik dan yang lainnya mengandung interaksi antara orbital yang anti simetrik. Reaksi demikian dengan kombinasi simetrik yang baik disebut sebagai reaksi yang diizinkan secara simetrik. Dalam kasus dua molekul etilen, reaksi penambahan siklik tidak dapat berlangsung dalam sebuah cara yang terorganisasi disebabkan oleh kecocokan simetri pada satu sisi tidak kompatibel dengan kecocokan simetri pada sisi yang lain sebagaimana dapat dilihat pada Gambar 6.9. Reaksi yang demikian tanpa kombinasi yang baik disebut sebagai reaksi yang dilarang secara simetri.

Contoh 6.3 Prediksikan struktur stereo kimia dari diklorosikloheksan yang dibuat oleh penambahan siklik dari cis-dikloroetilen dan butadien.

(Jawaban) Karena atom Cl pada cis-dikloroetilen pada sisi yang sama berada pada bidang dari dua atom C dalam etilen selama proses reaksi berlangsung, dua atom Cl juga pada sisi yang sama dalam produk cincin sikloheksan terhadap atom C 5 dan 6 dalam Gambar 6.7, sebagaimana dapat dilihat pada Gambar 6.10.



Gambar 6.9 Interaksi HOMO-LUMO antara dua molekul etilena



Gambar 6.10 Struktur diklorosikloheksena

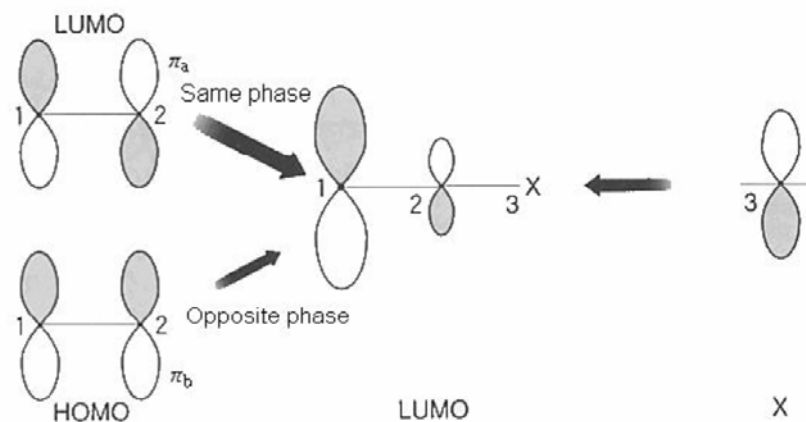
6.4 Selektivitas dan efek substitusi dalam reaksi kimia

Dalam usaha untuk mendapatkan produk kimia dengan memanfaatkan reaksi kimia, lebih disukai untuk meminimalkan kehilangan material yang tidak bereaksi. Untuk keperluan ini, produk samping

tidak perlu dihasilkan. Produksi dari produk samping tidak saja meningkatkan kehilangan material awal yang tidak terpakai akan tetapi diperlukan usaha tambahan untuk memisahkan dan memurnikan produk yang diinginkan dari kebutuhan akan aplikasi aktual, pengembangan reaksi yang selektif dan juga untuk memahami mekanisme reaksi telah membangkitkan ketertarikan pada beberapa ahli kimia. Dalam bagian ini, kita akan mempelajari reaksi selektif melalui pengenalan pada grup fungsional.

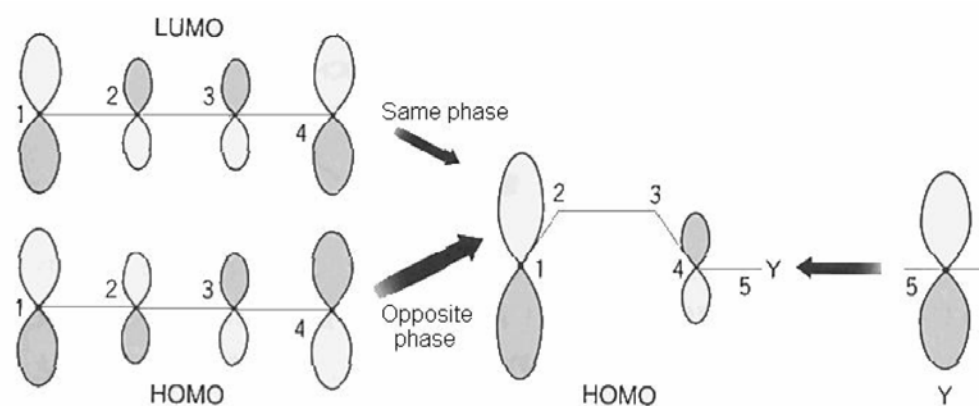
6.4.1 Efek deformasi dari HOMO dan LUMO disebabkan oleh grup fungsional

Ketika sebuah elektron menerima sebuah grup fungsional X seperti grup formil CHO diberikan pada etilen, orbital kosong dari X akan berinteraksi dengan orbital π_b dan π_a dan bentuk dari LUMO akan meningkatkan distribusinya secara nyata pada sisi ujung yang jauh dari X. Mekanisme ini dapat dijelaskan dengan interaksi antara π_b dan π_a dengan X pada basis dari dua hingga satu dari interaksi orbital sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 6.11. Dalam LUMO yang baru, π_a yang lebih tinggi bercampur dengan X dalam fasa yang sama dari atas dan sebagai tambahan π_b yang lebih rendah sedikit bercampur dengan X dalam fasa yang berbeda dari bawah. Ini akan menyebabkan bahwa gelombang elektron pada bagian terdekat dari X dilemahkan dalam fasa yang berlawanan dan gelombang elektron itu pada jarak yang jauh diperkuat dalam fasa yang sama. Karena tingkat LUMO menjadi lebih rendah, etilen yang tersubstitusi akan menjadi penerima elektron yang kuat.



Gambar 6.11 Deformasi LUMO dengan memasukkan grup fungsional X yang menerima sebuah elektron

Ketika sebuah elektron memberikan sebuah grup fungsi Y seperti grup metoksi $-OCH_3$, diperkenalkan dalam butadien, pasangan elektron pada Y berinteraksi dengan HOMO (π_2) dan LUMO (π_3) dari butadien dan bentuk dari HOMO akan secara signifikan meningkatkan distribusinya pada sisi yang jauh dari Y. Mekanisme ini dapat dijelaskan oleh interaksi dari π_2 dan π_3 dengan Y pada basis dari dua hingga satu dari interaksi orbital sebagaimana ditunjukkan dalam Gambar 6.12. Dalam HOMO yang baru, π_2 yang lebih rendah bercampur dengan Y dalam fasa yang berlawanan dan sebagai tambahan π_3 yang lebih tinggi akan sedikit bercampur dengan Y dalam fasa yang sama dari atas. Ini akan menyebabkan bahwa gelombang elektron pada bagian terdekat dari Y dilemahkan dalam fasa yang berlawanan dari arah bawah dan gelombang elektron yang berada pada bagian terjauh diperkuat dalam fasa yang sama. Karena tingkat HOMO semakin tinggi maka butadien yang tersubstitusi akan menjadi donor elektron yang kuat.



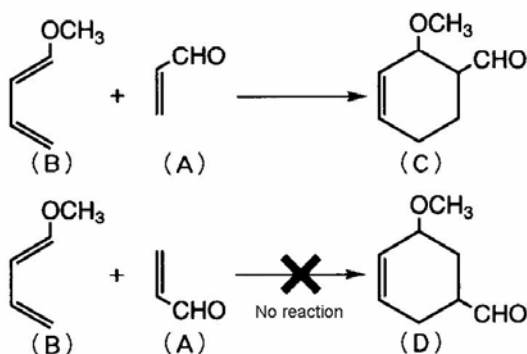
Gambar 6.12 Deformasi HOMO dengan memperkenalkan sebuah grup fungsional Y yang memberikan elektron

Sebagaimana dapat dilihat pada contoh di atas, ekstensi spasial dari HOMO dan LUMO dapat dimodifikasi dengan memperkenalkan grup fungsional yang merubah daerah tumpang tindih dalam interaksi orbital yang menghasilkan variasi pada kereaktifan. Apakah kekuatan untuk memberikan atau menerima lebih ditekankan, hal itu dapat dilakukan dengan memilih grup fungsionalnya. Teknik ini dapat diterapkan pada kontrol selektif dari rute reaksi sebagaimana dapat dilihat pada contoh berikut.

6.4.2 Reaksi regioselektivitas

Akrolein (A) adalah sebuah senyawa yang dibuat dengan substitusi H dalam etilen oleh grup CHO dan 1-metoksibutadien (B) adalah sebuah senyawa yang dihasilkan oleh substitusi H dalam satu sisi dari butadien oleh grup OCH₃. Ketika (A) dan (B) mengalami reaksi tambahan deduksi sederhana dengan mengabaikan efek dari grup fungsional akan menghasilkan dua produk yang mungkin, sebuah *ortho-adduct* (C) dan sebuah *meta-adduct* (D) dengan probabilitas yang sama. Efek substitusi, akan tetapi, menekankan kemampuan untuk menerima elektron dari (A) sebagaimana juga kekuatan untuk memberikan elektron dari (B). Ini berarti bahwa LUMO dalam (A) dan LUMO dalam (B) memiliki peran yang dominan. Ini akan mengakibatkan bahwa hanya (C) yang disintesis secara selektif tanpa pembentukan (D).

Marilah kita mempelajari mekanisme produksi selektif (C). Sebagaimana dapat dilihat dalam Gambar 6.11 dan 6.12, LUMO dalam (A) dan HOMO dalam (B) memiliki pembesaran pada cuping (*lobes*) orbital yang cukup besar pada sisi berlawanan dari grup fungsional. Di lain pihak, bagian terdekat dari grup fungsional cuping orbital menjadi semakin kecil.



Ketika cuping orbital untuk bagian yang paling penting dari interaksi orbital tidak ekuivalen untuk memiliki ekstensi spasial yang berbeda, marilah kita menuliskan ketidaksamaan $a > b$ untuk satu dan $a' > b'$ untuk yang lain. Dikarenakan perpanjangan dari sebuah tumpang tindih bergantung dengan integral tumpang tindih, kita dapat mengestimasi besarnya interaksi dari penjumlahan masing-masing produk dari bagian yang saling tumpang tindih. Sekarang kita membandingkan pasangan pertama yang lebih besar dan yang lain lebih kecil dari $(aa' + bb')$ dengan kombinasi dari beberapa tipe, yang lebih besar dengan yang lebih kecil dan yang lebih kecil dengan yang lebih besar $(ab' + a'b)$. Besarnya tumpang tindih dalam

kasus pertama selalu lebih besar dari yang kedua. Ini dapat dilihat dari perbedaan melalui persamaan berikut:

$$(aa' + bb') - (ab' + a'b) = (a - b)(a' - b') > 0$$

Karena semakin besar tumpang tindih akan membuat interaksi orbital yang lebih kuat, kombinasi dari yang besar dan bersama-sama dengan yang kecil dipilih dalam reaksi kimia yang nyata. Dengan memperhatikan mekanisme ini, ikatan kimia yang baru dibentuk pada kedua bagian yaitu bagian terdekat dari grup fungsional dan juga bagian terjauh. Ini akan menyebabkan bahwa orto-*adduct* (C) di mana grup fungsional diletakkan dalam posisi yang saling berdekatan secara selektif dihasilkan.

Latihan

6.1 Sebuah keadaan dasar dari atom oksigen dalam keadaan triplet memiliki dua elektron tidak berpasangan di mana sebuah atom oksigen dalam keadaan singlet memiliki sebuah orbital p yang kosong di antara orbital p valensi. Orbital kosong yang demikian itu pada sebuah atom O dapat menerima koordinasi dari sebuah pasangan elektron dalam sebuah ion klorida Cl^- untuk menghasilkan sebuah ion hipoklorit ClO^- . Dengan mencatat bahwa reaksi ini sebagaimana juga dengan kesamaan dalam konfigurasi elektron S^{2-} , P^{3-} , Si^{4-} dengan ion Cl^- , yang memiliki jumlah elektron yang sama (konfigurasi isoelektronik), jelaskan struktur dari senyawa berikut.



6.2 Jelaskan alasan mengapa gas mulia tidak aktif secara kimia.

6.3 Dalam 2-metoksibutadien kemampuan untuk memberikan elektron dari HOMO meningkat dengan efek pemberian elektron dari grup metoksi ($-\text{OCH}_3$) dan dalam penambahan LUMO dari kerangka butadien sedikit bercampur dengan HOMO pada posisi 2. Dengan memperhatikan sifat ini, prediksikan struktur dari produk utama dari reaksi penambahan dari 2-metoksibutadien dengan akrolein.

