

Bab 17: Perlakuan Semiempiris dan Mekanika Molekuler terhadap Molekul

Daftar Isi

1	Perlakuan MO Semiempiris pada Molekul Terkonjugasi Planar	3
2	Metode MO Hückel	3
2.1	Butadiena	5
2.2	Poliena Terkonjugasi	8
2.3	Benzena	8
2.4	Poliena Terkonjugasi Monosiklik	10
2.5	Naftalena	10
2.6	Hidrokarbon Alternan	11
2.7	Energi Delokalisasi dan Aromatisitas	11
2.8	Muatan dan Orde Ikatan Elektron- π	11
2.9	Molekul Terkonjugasi Heteroatomik	12
2.10	Ringkasan	12
3	Metode Pariser-Parr-Pople	12
4	Metode MO Semiempiris Umum dan DFT	13
4.1	Metode Hückel Diperluas (Extended Hückel)	13
4.2	Metode CNDO, INDO, dan NDDO	13
4.3	Metode MNDO, AM1, PM3, PM6, PM6-D3H4, PM7, dan RM1	14
4.4	Metode SCC-DFTB	14
4.5	Perhitungan Semiempiris pada Molekul Sangat Besar	15
5	Metode Mekanika Molekuler	15
5.1	Stretching (Peregangan)	15
5.2	Bending (Tekukan)	15
5.3	Torsion (Torsi)	15
5.4	Out-of-Plane Bending	15
5.5	Cross Terms	16
5.6	Interaksi Elektrostatik	16
5.7	Interaksi Van der Waals	16
5.8	Parametrisasi	16
5.9	Metode QM/MM	16
6	Perlakuan Empiris dan Semiempiris dari Efek Pelarut	16

6.1	Metode Pelarut-Eksplisit versus Pelarut-Kontinum	16
6.2	Metode Pelarut-Kontinum Klasik	17
6.3	Model Solvasi Kontinum Kuantum-Mekanis	17
7	Reaksi Kimia	17
8	Masa Depan Kimia Kuantum	18
	Soal-Soal	19
	Daftar Pustaka	22

Karena kesulitan dalam menerapkan metode *ab initio* pada molekul berukuran sedang dan besar, banyak metode semiempiris telah dikembangkan untuk menangani molekul tersebut. Metode semiempiris paling awal hanya memperlakukan elektron π dari molekul terkonjugasi. Bab ini dimulai dengan metode semiempiris elektron- π (Bagian 17.1 hingga 17.3) dan kemudian mempertimbangkan metode semiempiris umum (Bagian 17.4). Metode mekanika molekuler (Bagian 17.5) adalah metode non-kuantum-mekanis yang dapat diterapkan pada molekul yang jauh lebih besar daripada metode semiempiris.

1 Perlakuan MO Semiempiris pada Molekul Terkonjugasi Planar

MO kanonis dari molekul organik tak jenuh planar dapat dibagi menjadi MO σ dan π berdasarkan apakah nilai eigen untuk refleksi di bidang molekuler adalah +1 atau -1 (Bagian 15.9). Metode semiempiris paling awal untuk senyawa organik terkonjugasi planar (Bagian 17.1-17.3) memperlakukan elektron π secara terpisah dari elektron σ . Coulson menyatakan bahwa justifikasi untuk aproksimasi keterpisahan $\sigma - \pi$ terletak pada simetri yang berbeda dari orbital σ dan π dan pada polarisabilitas yang lebih besar dari elektron π , yang membuat mereka lebih rentan terhadap perturbasi seperti yang terjadi dalam reaksi kimia.

Dalam aproksimasi elektron- π , n_π elektron π diperlakukan secara terpisah dengan memasukkan efek elektron σ dan inti ke dalam semacam Hamiltonian elektron- π efektif $\hat{H}_\pi$ (ingat kembali aproksimasi valensi-elektron yang serupa; Bagian 13.17 dan 15.16):

$$\hat{H}_\pi = \sum_{i=1}^{n_\pi} \hat{H}_\pi^{core}(i) + \sum_{i=1}^{n_\pi} \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}}$$

$$\hat{H}_\pi^{core}(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V(i)$$

di mana $V(i)$ adalah energi potensial elektron π ke- i dalam medan yang dihasilkan oleh inti dan elektron σ . *Core* (inti-dalam) adalah segalanya kecuali elektron π . Prinsip variasional kemudian diterapkan untuk menemukan fungsi gelombang elektron- π ψ_π yang meminimalkan integral variasional $\int \psi_\pi^* \hat{H}_\pi \psi_\pi d\tau$ untuk memberikan energi elektron- π E_π . Validitas aproksimasi elektron- π telah dibahas oleh Lykos dan Parr (lihat Parr, halaman 41-45, 211-218).

Karena (17.1) bukan Hamiltonian elektronik molekuler yang sebenarnya, perlakuan yang membuat aproksimasi elektron- π bersifat semiempiris. Teori MO elektron- π utama adalah metode Hückel MO (Bagian 17.2) dan metode Pariser-Parr-Pople (Bagian 17.3).

2 Metode MO Hückel

Teori elektron- π semiempiris yang paling terkenal adalah metode orbital molekuler Hückel (HMO), yang dikembangkan pada 1930-an untuk menangani hidrokarbon terkonjugasi planar. Di sini Hamiltonian elektron- π (17.1) didekati dengan bentuk yang lebih sederhana

$$\hat{H}_\pi = \sum_{i=1}^{n_\pi} \hat{H}_\pi^{eff}(i)$$

di mana $\hat{H}^{eff}(i)$ entah bagaimana memasukkan efek dari tolakan elektron- π secara rata-rata. Ini terdengar agak kabur, dan pada kenyataannya metode Hückel tidak menentukan bentuk eksplisit apapun untuk $\hat{H}^{eff}(i)$.

Karena Hamiltonian elektron- π Hückel adalah jumlah dari Hamiltonian satu-elektron, pemisahan variabel dimungkinkan (Bagian 6.2). Kita memiliki

$$\begin{aligned}\hat{H}_\pi \psi_\pi &= E_\pi \psi_\pi \\ \psi_\pi &= \prod_{i=1}^{n_\pi} \phi_i \\ \hat{H}^{eff}(i) \phi_i &= e_i \phi_i \\ E_\pi &= \sum_{i=1}^{n_\pi} e_i\end{aligned}$$

di mana notasi produk dalam (17.5) didefinisikan oleh Persamaan (17.22). Fungsi gelombang (17.5) tidak memperhitungkan spin atau persyaratan antisimetri. Untuk melakukannya, kita harus menempatkan setiap elektron dalam spin-orbital $u_i = \phi_i \sigma_i$ di mana σ_i adalah fungsi spin (baik α atau β). Fungsi gelombang ψ_π kemudian ditulis sebagai determinan Slater dari spin-orbital. Karena $\hat{H}^{eff}(i)$ tidak melibatkan spin, kita memiliki $\hat{H}^{eff}(i) u_i = e_i u_i$. Setiap suku dalam fungsi produk antisimetri ψ_π memiliki setiap elektron dalam spin-orbital yang berbeda. Ketika $\hat{H}_\pi$, yang didekati sebagai jumlah dari $\hat{H}^{eff}(i)$, bekerja pada setiap suku di ψ_π , ia memberikan jumlah dari e_i . Oleh karena itu $\hat{H}_\pi \psi_\pi$ sama dengan $\sum_i e_i \psi_\pi$, dan (17.7) masih berlaku ketika spin dan antisimetri diperhitungkan.

Karena $\hat{H}^{eff}$ tidak ditentukan, tidak ada gunanya mencoba menyelesaikan (17.6) secara langsung. Sebaliknya, metode variasional digunakan.

Asumsi berikutnya dalam metode HMO adalah mendekati MO sebagai LCAO. Dalam perhitungan set-basis-minimal dari hidrokarbon terkonjugasi planar, satu-satunya AO simetri π adalah orbital $2p\pi$ karbon, di mana $2p\pi$ berarti AO $2p$ riil yang tegak lurus terhadap bidang molekuler. Kita kemudian menulis

$$\phi_i = \sum_{r=1}^{n_c} c_{ri} f_r$$

di mana f_r adalah AO $2p\pi$ pada atom karbon ke- r dan n_c adalah jumlah atom karbon. Karena (17.8) adalah fungsi variasi linier, nilai optimum koefisien untuk n_c MO π terendah memenuhi Persamaan (8.53):

$$\sum_{s=1}^{n_c} [(H_{rs}^{eff} - S_{rs} e_i) c_{si}] = 0, \quad r = 1, 2, \dots, n_c$$

di mana e_i adalah akar dari persamaan sekuler (8.57):

$$\det(H_{rs}^{eff} - S_{rs} e_i) = 0$$

Asumsi kunci dalam teori Hückel melibatkan integral dalam (17.10). Integral H_{rr}^{eff} diasumsikan memiliki nilai yang sama untuk setiap atom karbon dalam molekul. (Untuk benzena, keenam karbon ekuivalen, dan ini bukan asumsi. Untuk 1,3-butadiena,

$CH_2CHCHCH_2$, orang akan mengharapkan H_{rr}^{eff} untuk karbon ujung dan karbon tengah sedikit berbeda.) Selain itu, H_{rr}^{eff} diasumsikan sama untuk atom karbon dalam hidrokarbon planar yang berbeda. Integral H_{rs}^{eff} diasumsikan memiliki nilai yang sama untuk setiap dua atom karbon yang terikat satu sama lain dan bernilai nol untuk dua karbon yang tidak terikat. Integral S_{rr} sama dengan 1, karena AO dinormalisasi. Integral tumpang tindih S_{rs} diasumsikan nol untuk $r \neq s$. Kita memiliki

$$H_{rr}^{eff} = \int f_r^*(i) \hat{H}^{eff}(i) f_r(i) dv_i \equiv \alpha$$

$$H_{rs}^{eff} = \int f_r^*(i) \hat{H}^{eff}(i) f_s(i) dv_i \equiv \beta \quad \text{untuk } C_r \text{ dan } C_s \text{ terikat}$$

$$H_{rs}^{eff} = 0 \quad \text{untuk } C_r \text{ dan } C_s \text{ tidak terikat bersama}$$

$$S_{rs} = \int f_r^*(i) f_s(i) dv_i = \delta_{rs}$$

$$f_r \equiv C_r 2p\pi$$

di mana δ_{rs} adalah delta Kronecker. α disebut integral Coulomb dan β adalah integral ikatan (atau integral resonansi). Karena karbon yang tidak terikat satu sama lain terpisah jauh di ruang angkasa, asumsi (17.13) masuk akal. Namun, mengambil integral tumpang tindih sebagai nol untuk karbon yang terikat satu sama lain adalah asumsi yang buruk. Untuk orbital Slater, S_{rs} untuk karbon yang berdekatan berkisar antara 0.2 dan 0.3, tergantung pada jarak ikatan. Inklusi tumpang tindih akan dipertimbangkan nanti.

Kita ingin setiap MO dinormalisasi. Menggunakan Persamaan (17.8) dan (17.14), kita memiliki $1 = \langle \phi_i | \phi_i \rangle = \langle \sum_r c_{ri} f_r | \sum_s c_{si} f_s \rangle = \sum_r \sum_s c_{ri}^* c_{si} \langle f_r | f_s \rangle = \sum_r \sum_s c_{ri}^* c_{si} \delta_{rs} = \sum_r c_{ri}^* c_{ri}$

$$\sum_{r=1}^{n_c} |c_{ri}|^2 = 1$$

Ini adalah kondisi normalisasi untuk HMO ke-i.

Dalam penerapan teori HMO pada hidrokarbon terkonjugasi, planaritas diasumsikan. Kadang-kadang, asumsi ini tidak berlaku. Dalam bifenil fase gas, kedua cincin diputar pada sudut 44° satu sama lain karena interferensi sterik antara hidrogen orto.

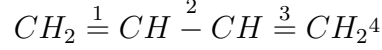
Dari (17.9) jelas bahwa orde determinan sekuler HMO sama dengan jumlah atom terkonjugasi. Siswa terkadang membuat kesalahan dengan berasumsi bahwa orde ini selalu sama dengan jumlah elektron π .

2.1 Butadiena

Untuk mengilustrasikan metode HMO, kita pertimbangkan 1,3-butadiena. Satu-satunya hal penting dalam perlakuan HMO sederhana dari hidrokarbon planar adalah topologi kerangka atom-karbon; yang kami maksud adalah karbon mana yang terikat bersama. Tidak ada perbedaan yang dibuat antara s-cis dan s-trans butadiena. Istilah s-cis dan s-trans mengacu pada konformasi tentang ikatan tunggal. Konformasi s-trans adalah yang dominan diamati untuk 1,3-butadiena. Namun, spektra UV, IR, dan Raman dari 1,3-butadiena menunjukkan adanya sejumlah kecil konformasi kedua. Perhitungan $CCSD(T)$ tingkat tinggi dan analisis spektra butadiena fase gas menunjukkan bahwa konformasi

kedua ini adalah bentuk gauche nonplanar dengan sudut dihedral CCCC sekitar 36° . Bentuk cis adalah titik pelana yang terletak sekitar 0.5 kcal/mol di atas minimum gauche; konformer gauche terletak 3 kcal/mol di atas minimum global trans.

Penomoran atom karbon adalah



Asumsi Hückel (17.11) hingga (17.13) memberikan $H_{11}^{eff} = H_{22}^{eff} = H_{33}^{eff} = H_{44}^{eff} = \alpha$. $H_{12}^{eff} = H_{23}^{eff} = H_{34}^{eff} = \beta$, dan $H_{13}^{eff} = H_{14}^{eff} = H_{24}^{eff} = 0$. Persamaan sekuler (17.10) adalah

$$\begin{vmatrix} \alpha - e_k & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - e_k & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - e_k & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - e_k \end{vmatrix} = 0$$

Kita sekarang membagi setiap baris determinan dengan β . Ini membagi determinan dengan β^4 , dan karena $0/\beta^4 = 0$, kita dapatkan

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

di mana

$$x = \frac{\alpha - e_k}{\beta} \quad \text{atau} \quad e_k = \alpha - \beta x$$

Determinan di mana semua elemen adalah nol kecuali elemen diagonal utama dan elemen tepat di atas dan di bawah diagonal ini disebut kontinuan. Ketika elemen tepat di atas diagonal utama semuanya sama, yang di diagonal utama semuanya sama, dan yang tepat di bawah diagonal utama semuanya sama, kontinuan orde ke- n dapat ditunjukkan memiliki nilai

$$\prod_{j=1}^n \left(a - 2(bc)^{1/2} \cos \left(\frac{j\pi}{n+1} \right) \right)$$

Definisi notasi produk yang digunakan dalam (17.21) adalah

$$\prod_{j=1}^n b_j = b_1 b_2 b_3 \cdots b_n$$

Penggunaan (17.21) dalam (17.19) dengan $a = x$, $b = c = 1$, $n = 4$ memberikan

$$\prod_{j=1}^4 \left(x - 2 \cos \frac{j\pi}{5} \right) = 0$$

$$x = 2 \cos(j\pi/5), \quad j = 1, 2, 3, 4$$

$$x = -1.618, -0.618, 0.618, 1.618$$

Atau, kita dapat mengekspansi determinan sekuler untuk menghasilkan persamaan aljabar $x^4 - 3x^2 + 1 = 0$. Substitusi $z = x^2$ menghasilkan $z^2 - 3z + 1 = 0$, dan rumus kuadratik memberikan $z = (3 \pm \sqrt{5})/2$. Oleh karena itu $x = \pm\sqrt{z} = \pm(3 \pm \sqrt{5})^{1/2}/\sqrt{2}$.

Sesuai dengan (17.19), persamaan untuk koefisien HMO butadiena adalah

$$xc_{1j} + c_{2j} = 0$$

$$c_{1j} + xc_{2j} + c_{3j} = 0$$

$$c_{2j} + xc_{3j} + c_{4j} = 0$$

$$c_{3j} + xc_{4j} = 0$$

Kita sekarang harus mengganti setiap akar (17.24) secara bergantian ke (17.25). Tinjau pertama akar $x = -1.618$. Persamaan pertama (17.25) berbunyi $-1.618c_1 + c_2 = 0$. Kita akan menyelesaikan c_2, c_3, c_4 dalam hal c_1 . Kita memiliki $c_2 = 1.618c_1$. Persamaan kedua dalam (17.25) memberikan $c_3 = -c_1 - xc_2 = -c_1 + 1.618(1.618c_1) = 1.618c_1$. Persamaan keempat dalam (17.25) memberikan $c_4 = -c_3/x = 1.618c_1/1.618 = c_1$. Kondisi normalisasi (17.16) sekarang digunakan untuk menetapkan c_1 . Mengambil c_1 sebagai bilangan riil positif, kita memiliki $1 = c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 = c_1^2 + (1.618c_1)^2 + (1.618c_1)^2 + c_1^2 = 7.236c_1^2$, dan $c_1 = 0.372$. Kemudian $c_2 = 1.618c_1 = 0.602$, $c_3 = 1.618c_1 = 0.602$, dan $c_4 = c_1 = 0.372$. HMO yang sesuai dengan $x = -1.618$ adalah $\phi_1 = 0.372f_1 + 0.602f_2 + 0.602f_3 + 0.372f_4$. Energi HMO ini diberikan oleh (17.20) sebagai $e = \alpha + 1.618\beta$.

Substitusi masing-masing dari tiga akar yang tersisa ke (17.25) menghasilkan tiga HMO lagi. Kita menemukan empat HMO ternormalisasi berikut:

$$\phi_1 = 0.372f_1 + 0.602f_2 + 0.602f_3 + 0.372f_4$$

$$\phi_2 = 0.602f_1 + 0.372f_2 - 0.372f_3 - 0.602f_4$$

$$\phi_3 = 0.602f_1 - 0.372f_2 - 0.372f_3 + 0.602f_4$$

$$\phi_4 = 0.372f_1 - 0.602f_2 + 0.602f_3 - 0.372f_4$$

[Placeholder: Gambar 17.1 HMO untuk butadiena]

Gambar 1: HMO untuk butadiena. Bidang nodal untuk MO π ditunjukkan oleh garis putus-putus. Konfigurasi MO elektron- π keadaan dasar ditunjukkan.

Energi HMO adalah

$$e_1 = \alpha + 1.618\beta, \quad e_2 = \alpha + 0.618\beta$$

$$e_3 = \alpha - 0.618\beta, \quad e_4 = \alpha - 1.618\beta$$

MO ϕ_1 dalam (17.26) tidak memiliki simpul (selain bidang molekuler) dan mengarah ke penumpukan muatan maksimum antara atom. Jelas ini harus menjadi MO π energi terendah. Energinya adalah $\alpha + 1.618\beta$ dan, oleh karena itu, integral ikatan β harus negatif. HMO dan tingkat energi diskretkan dalam Gbr. 17.1. Jumlah bidang simpul vertikal adalah nol untuk MO dasar dan meningkat satu untuk setiap MO yang lebih tinggi. Dari gambar, jelas bahwa MO ini ortogonal. Kita dapat memperkirakan energi elektron dalam AO 2p karbon dalam molekul dengan $\int f_i^* \hat{H}^{eff} f_i dv = \alpha$. Sebuah HMO diklasifikasikan sebagai ikatan atau anti-ikatan tergantung pada apakah energinya kurang dari atau lebih besar dari α .

2.2 Poliena Terkonjugasi

Tinjau poliena terkonjugasi

$$CH_2 = [CH - CH =]_s CH_2$$

di mana s bisa 0, 1, 2, ... Misalkan n_C adalah jumlah atom karbon dalam poliena. Persamaan sekuler HMO melibatkan kontinuan yang mirip dengan (17.19) tetapi orde n_C . Persamaan (17.21) dengan $b = c = 1$, $a = x$, dan $n = n_C$ memberikan $x = 2 \cos[j\pi/(n_C + 1)]$, di mana $j = 1, \dots, n_C$. Karena nilai x untuk $j = k$ dan untuk $j = n_C + 1 - k$ hanyalah negatif satu sama lain, kita dapat menulis

$$x = -2 \cos \frac{j\pi}{n_C + 1}$$

$$e_j = \alpha + 2\beta \cos \frac{j\pi}{n_C + 1} \quad j = 1, 2, \dots, n_C$$

Karena β negatif, e_1 adalah tingkat energi terendah. Semua tingkat elektron π non-degenerasi. Koefisien HMO adalah

$$c_{rj} = \left(\frac{2}{n_C + 1} \right)^{1/2} \sin \frac{jr\pi}{n_C + 1}$$

Dalam keadaan elektronik dasar (17.28), MO π terisi tertinggi dan MO π kosong terendah memiliki $j = \frac{1}{2}n_C$ dan $\frac{1}{2}n_C + 1$. Teori HMO memprediksi pita terpanjang gelombang serapan elektronik dari poliena terkonjugasi terjadi pada

$$\frac{1}{\lambda} = -\frac{4\beta}{hc} \sin \frac{\pi}{2n_C + 2}$$

... Integral ikatan β adalah parameter semiempiris dan disesuaikan untuk memberikan kesesuaian terbaik dengan data eksperimental. ... Cacat yang jelas dari aproksimasi Hückel untuk poliena terkonjugasi adalah penggunaan nilai β tunggal untuk setiap pasangan atom karbon yang berdekatan. ...

2.3 Benzena

Untuk benzena (Gbr. 17.2), persamaan sekuler HMO adalah

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

di mana x diberikan oleh (17.20).

[Placeholder: Gambar 17.2 Penomoran karbon di benzena]

Gambar 2: Penomoran karbon di benzena.

Determinan dalam (17.32) adalah jenis khusus yang disebut sirkulan. ... Nilai sirkulan orde ke-n dapat ditunjukkan sebagai

$$C(a_1, a_2, \dots, a_n) = \prod_{k=1}^n (a_1 + \omega_k a_2 + \omega_k^2 a_3 + \dots + \omega_k^{n-1} a_n)$$

di mana $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n$ adalah n akar pangkat n yang berbeda dari satu:

$$\omega_k = e^{2\pi i k/n}, \quad k = 1, 2, \dots, n \quad i = \sqrt{-1}$$

Substitusi (17.33) ke (17.32), ... memberikan

$$\prod_{k=1}^6 (x + e^{2\pi i k/6} + e^{-2\pi i k/6}) = 0, \quad i = \sqrt{-1}$$

$$x = -2 \cos\left(\frac{2\pi k}{6}\right) \quad k = 1, \dots, 6$$

$$x = -1, +1, +2, +1, -1, -2$$

$$e_i = \alpha + 2\beta, \alpha + \beta, \alpha + \beta, \alpha - \beta, \alpha - \beta, \alpha - 2\beta$$

Ada dua tingkat Hückel non-degenerasi dan dua degenerasi ganda. Gambar 17.3 menunjukkan konfigurasi elektron- π keadaan dasar HMO.

[Placeholder: Gambar 17.3 Energi MO Hückel untuk benzena]

Gambar 3: Energi MO Hückel untuk benzena.

Koefisien HMO dapat ditemukan dengan menyelesaikan set persamaan simultan biasa, tetapi lebih sederhana menggunakan simetri molekuler. ...

$$e_j = \int \phi_j^* \hat{H}^{eff} \phi_j dv = \alpha + 2\beta \cos(2\pi k/6) \quad k = 0, \dots, 5$$

... Energi dan MO Hückel untuk benzena adalah

$$\phi_1 = 6^{-1/2}(f_1 + f_2 + f_3 + f_4 + f_5 + f_6)$$

$$\phi_2 = 6^{-1/2}(f_1 + e^{\pi i/3} f_2 + e^{2\pi i/3} f_3 - f_4 + e^{4\pi i/3} f_5 + e^{5\pi i/3} f_6)$$

...

$$\phi_6 = 6^{-1/2}(f_1 - f_2 + f_3 - f_4 + f_5 + f_6)$$

$$e_1 = \alpha + 2\beta, \quad e_2 = \alpha + \beta, \quad e_3 = \alpha + \beta$$

$$e_4 = \alpha - \beta, \quad e_5 = \alpha - \beta, \quad e_6 = \alpha - 2\beta$$

... Bentuk riil yang umum digunakan:

$$\phi_{2,real} = 12^{-1/2}(2f_1 + f_2 - f_3 - 2f_4 - f_5 + f_6)$$

$$\phi_{3,real} = \frac{1}{2}(f_2 + f_3 - f_5 - f_6)$$

...

[Placeholder: Gambar 17.4 MO π Benzena (bentuk riil)]

Gambar 4: MO π Benzena (bentuk riil). Tampilan atas ditunjukkan. MO π berubah tanda saat refleksi di bidang molekuler, yang merupakan bidang simpul bagi mereka. Garis putus-putus menunjukkan bidang simpul yang tegak lurus terhadap bidang molekuler.

2.4 Poliena Terkonjugasi Monosiklik

Untuk poliena terkonjugasi planar monosiklik C_nH_n , kita dapat menggunakan perlakuan yang sama seperti benzena, C_6H_6 . Mengganti 6 dengan n_C ... kita temukan energi dan koefisien HMO sebagai

$$e_k = \alpha + 2\beta \cos \frac{2\pi k}{n_C}, \quad k = 0, \dots, n_C - 1$$

$$c_{rk} = \frac{1}{\sqrt{n_C}} \exp \left[\frac{2\pi i(r-1)k}{n_C} \right], \quad i = \sqrt{-1}$$

$$\phi_k = \frac{1}{\sqrt{n_C}} \sum_{r=1}^{n_C} \exp \left[\frac{2\pi i(r-1)k}{n_C} \right] f_r$$

... Perangkat mnemonik yang lucu tersedia untuk energi HMO (17.43) [A.A. Frost dan B. Musulin, J. Chem. Phys., 21, 572 (1953)]. Seseorang menggambar poligon reguler n_C sisi dalam lingkaran berjari-jari $2|\beta|$, menempatkan puncak di bagian bawah lingkaran. Jika skala energi vertikal diatur dengan energi α bertepatan dengan pusat lingkaran, maka setiap simpul poligon terletak pada energi HMO (Gbr. 17.5).

[Placeholder: Gambar 17.5 Perangkat mnemonik untuk energi HMO]

Gambar 5: Perangkat mnemonik untuk energi HMO dari hidrokarbon planar monosiklik. Tingkat yang ditunjukkan adalah untuk siklobutadiena, radikal siklopentadienil, dan benzena.

... Untuk memiliki konfigurasi elektron π kulit tertutup yang stabil, kita lihat bahwa jumlah elektron π harus memenuhi

$$n_\pi = 4m + 2, \quad m = 0, 1, 2, \dots$$

Ini adalah aturan $4m + 2$ Hückel yang terkenal, ... Benzena memenuhi aturan $4m + 2$

2.5 Naftalena

... Titik grup naftalena (Gbr. 17.6) adalah D_{2h} Orbital simetri dan spesies simetrinya yang mudah diverifikasi adalah

$$b_{3u} : \quad g_1 = \frac{1}{2}(f_1 + f_4 + f_5 + f_8), \quad g_2 = \frac{1}{2}(f_2 + f_3 + f_6 + f_7), \quad g_3 = 2^{-1/2}(f_9 + f_{10})$$

$$a_u : \quad g_4 = \frac{1}{2}(f_1 - f_4 + f_5 - f_8), \quad g_5 = \frac{1}{2}(f_2 - f_3 + f_6 - f_7)$$

$$b_{2g} : \quad g_6 = \frac{1}{2}(f_1 - f_4 - f_5 + f_8), \quad g_7 = \frac{1}{2}(f_2 - f_3 - f_6 + f_7), \quad g_8 = 2^{-1/2}(f_9 - f_{10})$$

$$b_{1g} : \quad g_9 = \frac{1}{2}(f_1 + f_4 - f_5 - f_8), \quad g_{10} = \frac{1}{2}(f_2 + f_3 - f_6 - f_7)$$

... persamaan sekuler untuk MO b_{3u} ...

$$\begin{vmatrix} \alpha - e_k & \beta & \sqrt{2}\beta \\ \beta & \alpha + \beta - e_k & 0 \\ \sqrt{2}\beta & 0 & \alpha + \beta - e_k \end{vmatrix} = 0, \quad \begin{vmatrix} x & 1 & \sqrt{2} \\ 1 & x+1 & 0 \\ \sqrt{2} & 0 & x+1 \end{vmatrix} = 0$$

... Tingkat energi HMO naftalena dalam urutan energi meningkat ditemukan sebagai $\alpha + 2.303\beta, \alpha + 1.618\beta, \alpha + 1.303\beta, \alpha + \beta, \alpha + 0.618\beta, \alpha - 0.618\beta, \alpha - \beta, \alpha - 1.303\beta, \alpha - 1.618\beta, \alpha - 2.303\beta$.

2.6 Hidrokarbon Alternan

... MO HMO naftalena, seperti butadiena dan benzena, berpasangan, artinya untuk setiap HMO dengan energi $\alpha - x\beta$ ada HMO dengan energi $\alpha + x\beta$ Hidrokarbon alternan adalah hidrokarbon terkonjugasi planar di mana atom karbon dapat dibagi menjadi set berbintang dan set tidak berbintang, dengan karbon berbintang hanya terikat pada karbon tidak berbintang, dan sebaliknya.

2.7 Energi Delokalisasi dan Aromatisitas

... Energi elektron π Hückel total untuk etilena adalah $2\alpha + 2\beta$. Untuk butadiena, energi elektron π Hückel total adalah

$$2(\alpha + 1.618\beta) + 2(\alpha + 0.618\beta) = 4\alpha + 4.472\beta$$

Jika butadiena memiliki dua ikatan rangkap terisolasi, energi elektron π -nya akan dua kali lipat dari etilena, yaitu $4\alpha + 4\beta$. Efek delokalisasi adalah mengubah energi elektron π butadiena sebesar

$$4\alpha + 4.472\beta - (4\alpha + 4\beta) = 0.472\beta$$

Karena β negatif, butadiena distabilkan oleh delokalisasi elektron π , dan $0.472|\beta|$ adalah energi delokalisasi HMO-nya. Untuk benzena, energi elektron π adalah

$$2(\alpha + 2\beta) + 4(\alpha + \beta) = 6\alpha + 8\beta$$

dibandingkan dengan $6\alpha + 6\beta$ untuk energi elektron π dari tiga ikatan rangkap terisolasi. Energi delokalisasi benzena adalah $2|\beta|$

2.8 Muatan dan Orde Ikatan Elektron- π

... muatan elektron- π total q_r di wilayah atom karbon r didefinisikan sebagai

$$q_r \equiv \sum_i n_i |c_{ri}|^2$$

... Coulson mendefinisikan orde ikatan π -elektron (atau *mobile*) p_{rs} untuk ikatan antara atom r dan s yang terikat sebagai

$$p_{rs} \equiv \frac{1}{2} \sum_i n_i (c_{ri}^* c_{si} + c_{si}^* c_{ri})$$

Ketika koefisien semuanya riil, (17.54) berkurang menjadi $p_{rs} = \sum_i n_i c_{ri} c_{si}$ Penambahan ikatan tunggal σ elektron memberikan orde ikatan total p_{rs}^{tot} sebagai

$$p_{rs}^{tot} = 1 + p_{rs}$$

... Untuk benzena, setiap orde ikatan karbon-karbon ditemukan $5/3 = 1.667$ hubungan antara orde ikatan dan panjang ikatan R_{rs} ...

$$R_{rs} = (1.707 - 0.186p_{rs}^{tot}) = (1.521 - 0.186p_{rs})$$

... Energi elektron π Hückel E_π terkait dengan orde ikatan p_{rs} dan muatan elektron π q_r ; faktanya

$$E_\pi = \alpha \sum_r q_r + 2\beta \sum_{s-r} p_{rs}$$

di mana jumlah pertama adalah atas atom karbon dan jumlah kedua adalah atas ikatan karbon-karbon.

2.9 Molekul Terkonjugasi Heteroatomik

... Untuk atom hetero X dan Y, seseorang menulis

$$\alpha_X = \alpha_C + h_X \beta_{CC} \quad \text{dan} \quad \beta_{XY} = k_{XY} \beta_{CC}$$

di mana h_X dan k_{XY} adalah konstanta tertentu. ...

2.10 Ringkasan

... keberhasilan penggunaan teori Hückel oleh Hess-Schaad untuk memprediksi aromatisitas menunjukkan bahwa teori HMO mungkin masih berguna, "terutama pada tingkat kualitatif sebagai panduan... dalam merencanakan dan menginterpretasi eksperimen" (N. Trinajstić dalam Segal, Bagian A, Bab 1).

3 Metode Pariser-Parr-Pople

Meskipun teori Hückel dapat digunakan untuk memprediksi pita gelombang terpanjang... akan sia-sia mencoba menggunakan teori HMO untuk memprediksi spektrum elektronik lengkap Sebuah teori elektron- π semiempiris yang memperhitungkan tolakan elektron ... adalah metode Pariser-Parr-Pople (PPP), yang dikembangkan pada tahun 1953. Di sini, Hamiltonian elektron- π (17.1) termasuk tolakan elektron digunakan, ... Persamaan Roothaan digunakan untuk menemukan MO SCF dalam aproksimasi elektron- π Selain mengasumsikan keterpisahan $\sigma - \pi$, metode PPP membuat aproksimasi lebih lanjut. Seperti dalam teori Hückel, tumpang tindih diabaikan:

$$S_{rs} \equiv \langle f_r(1) | f_s(1) \rangle = \delta_{rs}$$

Konsisten dengan pengabaian integral tumpang tindih, ... metode PPP membuat aproksimasi *zero differential overlap* (ZDO):

$$[f_r(1)] * f_s(1) dv_1 = 0, \quad \text{untuk } r \neq s$$

... integral tolakan-elektron diberikan oleh

$$(rs|tu) = \delta_{rs}\delta_{tu}(rr|tt) = \delta_{rs}\delta_{tu}\gamma_{rt}$$

di mana $\gamma_{rt} \equiv (rr|tt)$ Dengan aproksimasi (17.63) untuk $(rs|tu)$, elemen matriks $F_{\pi,rs}$ (17.60) menjadi

$$F_{\pi,rr} = H_{\pi,rr}^{core} + \sum_t P_{tt}\gamma_{rt} - \frac{1}{2}P_{rr}\gamma_{rr}$$

$$F_{\pi,rs} = H_{\pi,rs}^{core} - \frac{1}{2}P_{sr}\gamma_{rs} \quad r \neq s$$

... Metode PPP memberikan catatan yang baik tentang spektrum elektronik dari banyak, tetapi tidak semua, hidrokarbon aromatik. ...

4 Metode MO Semiempiris Umum dan DFT

Metode HMO dan PPP hanya berlaku untuk molekul terkonjugasi planar dan hanya memperlakukan elektron π . Metode MO semiempiris yang dibahas di bagian ini berlaku untuk semua molekul dan memperlakukan semua elektron valensi.

4.1 Metode Hückel Diperluas (Extended Hückel)

Metode MO semiempiris satu-elektron yang paling penting untuk molekul non-planar adalah teori Hückel diperluas (EH). ... dikembangkan lebih lanjut dan diterapkan secara luas oleh Hoffmann. ... Hamiltonian valensi-elektron diambil sebagai jumlah dari Hamiltonian satu-elektron:

$$\hat{H}_{val} = \sum_i \hat{H}_{eff}(i)$$

MO didekati sebagai kombinasi linier dari AO valensi f_r dari atom:

$$\phi_i = \sum_{r=1}^b c_{ri} f_r$$

...

$$\hat{H}_{eff}(i)\phi_i = e_i\phi_i \quad \text{dan} \quad E_{val} = \sum_i e_i$$

... persamaan sekuler dan persamaan untuk koefisien MO

$$\det(H_{rs}^{eff} - e_i S_{rs}) = 0$$

$$\sum_s [(H_{rs}^{eff} - e_i S_{rs}) c_{si}] = 0 \quad r = 1, 2, \dots, b$$

Semua ini mirip dengan teori Hückel sederhana. Namun, teori Hückel diperluas tidak mengabaikan tumpang tindih. ... Untuk $r = s$, ... metode EH mengambil H_{rr}^{eff} sama dengan energi orbital AO f_r untuk atom R dalam keadaan valensinya; ... diambil sama dengan minus potensi ionisasi keadaan valensi (VSIP) dari f_r

$$\langle C2s | \hat{H}_{eff} | C2s \rangle = -20.8 \text{ eV}, \quad \langle C2p | \hat{H}_{eff} | C2p \rangle = -11.3 \text{ eV}$$

$$\langle H1s | \hat{H}_{eff} | H1s \rangle = -13.6 \text{ eV}$$

Untuk elemen matriks off-diagonal H_{rs}^{eff} , $r \neq s$, Wolfsberg, Helmholz, dan Hoffmann mengambil

$$H_{rs}^{eff} = \frac{1}{2} K (H_{rr}^{eff} + H_{ss}^{eff}) S_{rs}$$

di mana K adalah konstanta numerik (biasanya 1.75). ... Metode EH memberikan sudut ikatan yang cukup akurat untuk molekul yang ikatannya tidak sangat polar, tetapi gagal untuk molekul dengan ikatan sangat polar (misalnya, H_2O , yang diprediksi linear). ...

4.2 Metode CNDO, INDO, dan NDDO

Beberapa generalisasi MO semiempiris dua-elektron dari metode PPP ... Metode *complete neglect of differential overlap* (CNDO) diusulkan oleh Pople, Santry, dan Segal pada tahun 1965. Metode *intermediate neglect of differential overlap* (INDO) diusulkan oleh Pople,

Beveridge, dan Dobosh pada tahun 1967. Kedua metode hanya memperlakukan elektron valensi secara eksplisit. Hamiltonian valensi-elektron memiliki bentuk yang mirip dengan (17.1):

$$\hat{H}_{val} = \sum_{i=1}^{n_{val}} \hat{H}_{val}^{core}(i) + \sum_{i=1}^{n_{val}} \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}}$$

... Metode CNDO menggunakan aproksimasi ZDO (17.62) ... $S_{rs} = \delta_{rs}$ dan $(rs|tu) = \delta_{rs}\delta_{tu}(rr|tt) \equiv \delta_{rs}\delta_{tu}\gamma_{rt}$ Metode INDO adalah perbaikan dari CNDO. Di INDO, tumpang tindih diferensial antara AO pada atom yang sama tidak diabaikan dalam integral tolakan elektron satu-pusat ... CNDO dan INDO memberikan panjang dan sudut ikatan yang cukup baik, momen dipol yang agak tidak menentu, dan energi disosiasi yang buruk. ... Metode *neglect of diatomic differential overlap* (NDDO) ... adalah perbaikan dari INDO di mana tumpang tindih diferensial diabaikan hanya antara AO yang berpusat pada atom yang berbeda: $f_r^*(1)f_s(1)dv_1 = 0$ hanya ketika AO r dan s berada pada atom yang berbeda. ...

4.3 Metode MNDO, AM1, PM3, PM6, PM6-D3H4, PM7, dan RM1

Tujuan Pople dalam metode CNDO dan INDO adalah untuk mereproduksi ... hasil perhitungan MO SCF *ab initio* set-basis-minimal ... Dewar dan rekan kerja merancang beberapa teori MO SCF semiempiris ... Tujuan Dewar bukanlah untuk mereproduksi fungsi gelombang ... tetapi untuk memiliki teori yang akan memberikan energi ikatan molekuler dengan akurasi kimiawi (dalam 1 kcal/mol) ... Teori semiempiris di subbagian ini ... akan disebut teori tipe-Dewar. ... Metode pertama yang berguna dari Dewar adalah MINDO/3 ... Dewar dan Thiel mengembangkan metode MNDO (*modified neglect of diatomic overlap*)...

$$H_{\mu_A\nu_B}^{core} = \frac{1}{2}(\beta_{\mu_A} + \beta_{\nu_B})S_{\mu_A\nu_B} \quad A \neq B$$

... Pada tahun 1985 Dewar dan rekan kerja menerbitkan versi perbaikan dari MNDO yang disebut AM1 (Austin model 1)... Pada tahun 1989, Stewart mem-parametrisasi ulang AM1 untuk memberikan metode PM3 (parametric method 3)... Metode RM1 (Recife Model 1)... Pada tahun 2007, Stewart menerbitkan metode PM6... Pada tahun 2012, Stewart menerbitkan metode PM7... Penambahan istilah empiris yang mengandung parameter ke energi PM6 yang mengoreksi dispersi (D) dan ikatan hidrogen (H) memberikan metode PM6-DH2. ... Perbaikan lebih lanjut ... memberikan metode PM6-DH+ dan PM6-D3H4.

$$E_{PM6-D3H4} = E_{PM6} + E_{HB} + E_{disp} + E_{HHrep}$$

...

4.4 Metode SCC-DFTB

Metode SCC-DFTB (*self-consistent-charge density-functional tight-binding method*) adalah metode DFT semiempiris, ... memperlakukan hanya elektron valensi secara eksplisit, menggunakan set-basis-minimal AO non-ortogonal ...

4.5 Perhitungan Semiempiris pada Molekul Sangat Besar

Metode yang memungkinkan perhitungan semiempiris pada molekul yang mengandung ribuan atom dibandingkan... Stewart mengembangkan metode *linear-scaling* MOZYME ... untuk sistem yang mengandung hingga 15000 atom...

5 Metode Mekanika Molekuler

Metode mekanika molekuler (MM) cukup berbeda dari metode semiempiris. Mekanika molekuler bukanlah metode kuantum-mekanis, ... Sebaliknya, metode ini menggunakan model molekul sebagai terdiri dari atom-atom yang disatukan oleh ikatan. ... membangun ekspresi energi-potensial yang merupakan fungsi dari posisi atom. ... Jumlah dari kontribusi ini memberikan energi potensial mekanika-molekuler V , yang disebut energi sterik, ...

$$V = V_{str} + V_{bend} + V_{oop} + V_{tors} + V_{cross} + V_{vdW} + V_{es}$$

Ekspresi eksplisit yang digunakan untuk setiap istilah dalam (17.83) mendefinisikan apa yang disebut *force field* (medan gaya) mekanika-molekuler ... Beberapa *force field* yang umum digunakan adalah: MM2, MM3, MM4 (Allinger), AMBER, CHARMM (Karplus), OPLS (Jorgensen), GROMOS, MMFF94 (Halgren), DREIDING, UFF.

5.1 Stretching (Peregangan)

Energi potensial V_{str} dari peregangan ikatan diambil sebagai jumlah ... $V_{str} = \sum_{1,2} V_{str,ij}$. Pilihan paling sederhana ...

$$V_{str,ij} = \frac{1}{2} k_{IJ} (l_{ij} - l_{IJ}^0)^2$$

di mana k_{IJ} adalah konstanta gaya dan l_{IJ}^0 adalah panjang referensi.

5.2 Bending (Tekukan)

Energi potensial V_{bend} dari tekukan sudut ikatan ... $V_{bend} = \sum V_{bend,ijk}$. Pilihan paling sederhana ...

$$V_{bend,ijk} = \frac{1}{2} k_{IJK} (\theta_{ijk} - \theta_{IJK}^0)^2$$

5.3 Torsion (Torsi)

Istilah V_{tors} diambil sebagai jumlah istilah $V_{tors,ijkl}$ atas semua pasangan atom 1,4: $V_{tors} = \sum_{1,4} V_{tors,ijkl}$ Bentuk yang umum digunakan (MMFF94, MM2, MM3) ... adalah

$$V_{tors,ijkl} = \frac{1}{2} [V_1(1 + \cos \phi) + V_2(1 - \cos 2\phi) + V_3(1 + \cos 3\phi)]$$

di mana ϕ adalah sudut dihedral $D(ijkl)$ dan V_1, V_2, V_3 adalah parameter...

5.4 Out-of-Plane Bending

... Untuk memastikan planaritas ... seseorang menyertakan ... istilah tekukan *out-of-plane* (oop) ... $\frac{1}{2} k_{oop} \chi_{oop}^2$, di mana χ_{oop} adalah sudut antara ikatan CO dan bidang ...

5.5 Cross Terms

Istilah silang V_{cross} dalam (17.83) memungkinkan interaksi antara gerakan peregangan, tekukan, dan torsi. ... istilah silang regang-tekuk dengan bentuk $\frac{1}{2}k_{12}(\Delta l_1 + \Delta l_2)\Delta\theta$.

5.6 Interaksi Elektrostatik

Istilah elektrostatik V_{es} ... dihitung dengan menetapkan muatan atom parsial Q_i ke setiap atom dan menggunakan ekspresi energi potensial Coulomb:

$$V_{es,ij} = \frac{Q_i Q_j}{\epsilon_r 4\pi \epsilon_0 R_{ij}}$$

5.7 Interaksi Van der Waals

Istilah van der Waals ... $V_{vdW} = \sum_{1 \leq i < j \leq N} V_{vdW,ij}$ *Force field* AMBER, CHARMM, DREIDING, UFF, dan TRIPOS mengambil $V_{vdW,ij}$ sebagai potensial Lennard-Jones 12-6:

$$V_{vdW,ij} = \epsilon_{IJ} \left[\left(\frac{R_{IJ}^*}{R_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{R_{IJ}^*}{R_{ij}} \right)^6 \right] = 4\epsilon_{IJ} \left[\left(\frac{\sigma_{IJ}}{R_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{IJ}}{R_{ij}} \right)^6 \right]$$

[Placeholder: Gambar 17.10 Potensial Lennard-Jones]

Gambar 6: Potensial Lennard-Jones sebagai fungsi jarak antar atom.

5.8 Parametrisasi

Prosedur umum untuk menemukan nilai parameter dalam *force field* adalah menggunakan informasi eksperimental atau teoretis *ab initio* untuk memilih set awal ...

5.9 Metode QM/MM

... Untuk menangani reaksi kimia dalam sistem yang sangat besar, seseorang dapat menggunakan pendekatan gabungan mekanika kuantum/mekanika molekuler (QM/MM), menggunakan mekanika kuantum untuk mengobati bagian sistem yang paling terpengaruh oleh reaksi dan mekanika molekuler untuk mengobati sisanya. ... Hamiltonian efektif untuk sistem QM/MM ditulis sebagai

$$\hat{H}_{eff} = \hat{H}_{QM} + \hat{H}_{QM/MM} + \hat{H}_{MM}$$

... energi E dari sistem diambil sebagai

$$E = \langle \psi_{QM} | \hat{H}_{QM} + \hat{H}_{QM/MM} | \psi_{QM} \rangle + V_{MM}$$

6 Perlakuan Empiris dan Semiempiris dari Efek Pelarut

6.1 Metode Pelarut-Eksplisit versus Pelarut-Kontinum

Perlakuan teoretis solvasi dapat dikategorikan sebagai pendekatan pelarut-eksplisit, ... atau metode pelarut-kontinum, di mana molekul pelarut digantikan oleh dielektrik kontinu

(Bagian 15.17).

6.2 Metode Pelarut-Kontinum Klasik

... model *solvent-accessible-surface area* (SASA), ... mengasumsikan bahwa energi-bebas standar solvasi ΔG_{solv}° dapat diekspresikan sebagai

$$\Delta G_{solv}^{\circ} = \sum_i \sigma_i A_i$$

... Metode lain ... adalah metode *generalized Born/surface area* (GB/SA) dari Still dan rekan kerja. ...

$$\Delta G_{solv,el}^{\circ} = -\frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_r} \right) \sum_i \sum_j \frac{Q_i Q_j}{4\pi\epsilon_0 [R_{ij}^2 + a_i a_j e^{-R_{ij}^2/4a_i a_j}]^{1/2}}$$

...

$$\Delta G_{cav}^{\circ} + \Delta G_{vdw}^{\circ} = \sum_k \sigma_k A_k$$

6.3 Model Solvasi Kontinum Kuantum-Mekanis

Beberapa model solvasi kontinum *ab initio* dibahas di Bagian 15.17. ... Cramer, Truhlar, dan rekan kerja mengembangkan serangkaian model solvasi kontinum semiempiris SMx, ...

$$\Delta G_{solv}^{\circ} = \Delta E_{EN} + G_P + \Delta G_{CD}^{\circ}$$

... Model SMD (D singkatan dari *density*), ... didasarkan pada interaksi densitas muatan elektron $-\rho$ dari molekul zat terlarut, dengan pelarut yang direpresentasikan sebagai kontinum...

7 Reaksi Kimia

... Metode MNDO, AM1, dan PM3 telah banyak diterapkan untuk menghitung bagian yang relevan dari PES untuk reaksi kimia... ... Aturan Woodward-Hoffmann, yang memprediksi jalur yang lebih disukai dan stereokimia untuk banyak kelas penting reaksi organik. ... (Gbr. 17.11) siklisasi butadiena tersubstitusi s-cis menjadi siklobutena tersubstitusi. Reaksi dapat mengambil dua jalur sterik yang mungkin digambarkan sebagai *conrotatory* (searah putaran) atau *disrotatory* (berlawanan arah putaran)...

[Placeholder: Gambar 17.11 Siklisasi Conrotatory dan Disrotatory]

Gambar 7: Siklisasi conrotatory dan disrotatory. Semua atom terletak di bidang yang sama kecuali yang ditunjukkan dengan ikatan putus-putus atau tebal.

... Pearson telah menerapkan konsep simetri orbital pada reaksi anorganik. Saat dua molekul reaktan mendekat, elektron mulai mengalir dari HOMO (MO terisi tertinggi) satu molekul ke LUMO (MO kosong terendah) molekul lainnya. Kedua MO ini disebut *frontier orbitals* (orbital perbatasan). ... Contohnya adalah reaksi $H_2 + F_2 \rightarrow 2HF$

[Placeholder: Gambar 17.13 HOMO dan LUMO untuk H₂ dan F₂]

Gambar 8: HOMO dan LUMO untuk H_2 dan F_2 . MO yang terisi diarsir.

8 Masa Depan Kimia Kuantum

Pada 1950-an ada keyakinan umum bahwa perhitungan *ab initio* yang bermakna ... adalah mustahil. ... Saat ini, perhitungan *ab initio* HF dan optimasi geometri pada molekul berukuran sedang telah menjadi rutin, ... Pada tahun 1998 Hadiah Nobel Kimia dibagikan oleh Walter Kohn, salah satu pengembang teori fungsional-densitas, dan John A. Pople, salah satu pengembang seri program Gaussian Penerapan komputer digital berkecepatan tinggi untuk kimia kuantum telah mengatasi ... kesulitan yang dirujuk oleh Dirac. ... Perhitungan *ab initio*, fungsional-densitas, dan semiempiris sekarang secara rutin digunakan oleh banyak ahli kimia sebagai panduan berharga untuk pekerjaan eksperimental dan merevolusi cara kimia dilakukan. Masa depan kimia kuantum dan masa depan kimia saling terkait erat.

Soal-Soal

17.1 Untuk radikal alil $CH_2 - CH = CH_2$ temukan (a) HMO dan energinya; (b) orde ikatan *mobile*; (c) muatan elektron- π ; (d) valensi bebas; (e) energi delokalisasi.

17.2 Hitung kuantitas (a) sampai (e) dari Soal 17.1 untuk kation alil dan anion alil, $[CH_2CHCH_2]^+$ dan $[CH_2CHCH_2]^-$. Ion mana yang diprediksi lebih stabil?

17.3 Untuk poliena (17.28), pita serapan elektronik gelombang terpanjang yang teramati adalah pada 162.5, 217, 268, 304, 334, 364, 390, 410, dan 447 nm untuk $s = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$, dan 9. Bandingkan nilai-nilai ini dengan yang diberikan oleh persamaan Hückel (17.31) dan hitung kesalahan persen absolut rata-rata.

17.4 Verifikasi koefisien HMO butadiena untuk ϕ_2 , ϕ_3 dan ϕ_4 dalam (17.26).

17.5 (a) Verifikasi bahwa koefisien HMO (17.30) memenuhi set persamaan simultan HMO. (b) Verifikasi bahwa koefisien (17.30) memberikan HMO yang dinormalisasi.

17.6 Hitung orde ikatan total HMO dan muatan elektron- π untuk keadaan tereksitasi terendah dari butadiena.

17.7 ... (a) Tuliskan dua spesies simetri yang mungkin untuk grup C_2 . (b) Konstruksi orbital simetri elektron- π untuk butadiena... (c) Siapkan dan selesaikan dua persamaan sekuler Hückel untuk butadiena...

17.8 Verifikasi bahwa konstruksi geometris Gbr. 17.5 memberikan energi HMO yang benar dari poliena siklik C_nH_n .

17.9 (a) Hitung energi yang dibutuhkan untuk menekan tiga ikatan tunggal karbon-karbon dan meregangkan tiga ikatan rangkap karbon-karbon ke panjang ikatan benzena 1.397 Å. ... (b) Gunakan hasil (a) untuk menghitung nilai β yang lebih baik untuk benzena...

17.10 Energi ikatan tipikal dalam kcal/mol adalah 99 untuk C-H, 83 untuk C-C, dan 146 untuk C=C. Kalor pembentukan benzena fase gas ... adalah -1323 kcal/mol. Hitung energi delokalisasi "eksperimental" benzena...

17.11 (a) Hitung kuantitas (a) sampai (e) dari Soal 17.1 untuk diradikal trimetilenametana $C(CH_2)_3$ (b) Lakukan hal yang sama seperti di (a) untuk diradikal propargil $HC \equiv C - CH$.

17.12 Energi ionisasi dari beberapa poliasena pertama adalah 9.4 eV untuk benzena, 8.3 eV untuk naftalena, 7.6 eV untuk antrasena, dan 7.0 eV untuk tetrasena. Gunakan data ini untuk menghitung nilai α dan β dalam metode HMO.

17.13 ... (a) Verifikasi bahwa untuk 1,3-butadiena, $\sum_b n_b E_{\pi,b} = 4.466\beta$, ... (b) Verifikasi bahwa untuk benzena, $\sum_b n_b E_{\pi,b} = 7.6077\beta$ dan REPE Hess-Schaad untuk benzena adalah 0.065β . (c) Temukan energi resonansi dan REPE Hess-Schaad untuk ... siklobutadiena; [8]annulene planar; [18]annulene planar; azulena...

17.14 Perkiraan panjang ikatan karbon-karbon di (a) $C_5H_5^-$; (b) $C_7H_7^+$; (c) $C_8H_8^{2-}$.

17.15 (a) Verifikasi persamaan sekuler yang diberikan dalam teks untuk MO b_{3u} naftalena. (b) Siapkan dan selesaikan persamaan sekuler HMO a_u , b_{2g} , dan b_{1g} untuk naftalena. (c) Temukan koefisien HMO terendah naftalena.

17.16 Turunkan Persamaan (17.58) untuk E_π .

17.17 (a) Untuk p_{rs}^{tot} sama dengan 1 dan 3, bandingkan prediksi panjang ikatan (17.57) dengan panjang ikatan tunggal dan rangkap tiga karbon-karbon eksperimental. (b) Cari ... orde ikatan Hückel azulena dan bandingkan panjang ikatan yang diprediksi dengan nilai eksperimental.

17.18 Verifikasi bahwa ekspresi E_π (17.58) berlaku untuk 1,3-butadiena.

17.19 Indeks valensi-bebas F_r untuk atom karbon r ... didefinisikan sebagai $F_r \equiv \sqrt{3} - \Sigma'_s p_{rs}$... Hitung F_r untuk setiap karbon di 1,3-butadiena...

17.20 Untuk setiap molekul berikut, beri bintang pada beberapa atom karbon sedemikian rupa sehingga karbon berbintang hanya terikat pada karbon tidak berbintang dan sebaliknya. (a) benzena; (b) naftalena; (c) azulena.

17.21 (a) Tunjukkan bahwa persamaan yang dipenuhi oleh koefisien HMO ... adalah $x_i c_{ri} + \Sigma_{s \rightarrow r} c_{si} = 0$ (b) Verifikasi bahwa untuk hidrokarbon alternan, ... untuk setiap HMO ... dengan $(\alpha - e_i)/\beta = x_i$ ada HMO dengan $(\alpha - e_i)/\beta = -x_i$...

17.22 (a) Berapa energi delokalisasi HMO dari siklobutadiena? (b) Hitung orde ikatan total HMO dalam siklobutadiena.

17.23 Tunjukkan bahwa $\Sigma_r q_r = n_\pi$ dalam metode HMO.

17.24 (a) Tunjukkan bahwa, dengan inklusi tumpang tindih ..., persamaan HMO untuk benzena adalah seperti (17.32) kecuali bahwa setiap x digantikan oleh w , di mana $w \equiv (\alpha - e_i)/(\beta - S e_i)$ (b) Verifikasi bahwa, $e_i = \alpha - w\gamma/(1 - Sw)$, di mana $\gamma \equiv \beta - S\alpha$

17.25 Verifikasi (17.64) untuk elemen matriks F_π PPP.

17.26 Terapkan metode Hückel diperluas ke H_2 . Gunakan $K = 1.75$; ... plot energi elektron valensi sebagai fungsi R ; bandingkan nilai R_e yang diprediksi dengan nilai eksperimental. ...

17.27 (a) Siapkan ... determinan sekuler Hückel diperluas 8×8 untuk metana... (b) Lakukan hal yang sama seperti di (a), tetapi sekarang gunakan orbital simetri.

17.28 Misalkan AO valensi r_A, s_A, t_B, u_B, v_C berpusat pada atom A, B, dan C yang berbeda... Integral mana ... yang diabaikan dalam metode CNDO? ... INDO? ... MNDO? ... AM1? (a) $(r_A r_A | s_A s_A)$; (b) $(r_A s_A | r_A s_A)$; (c) $(r_A r_A | t_B t_B)$; (d) $(r_A t_B | r_A t_B)$; (e) $(r_A r_A | r_A t_B)$; (f) $(r_A s_A | t_B u_B)$; (g) $(r_A r_A | t_B v_C)$.

17.29 Energi elektronik valensi AM1 dari atom H dan O masing-masing adalah -11.396 eV dan -316.100 eV. Untuk H_2O ..., energi elektronik valensi AM1 (tolakan inti-inti dihilangkan) adalah -493.358 eV dan energi tolakan inti-inti AM1 adalah 144.796 eV. ... Temukan prediksi AM1 $\Delta H_{f,298}^\circ$ dari $H_2O(g)$

17.30 Untuk setiap molekul berikut, lakukan perhitungan AM1 dan PM3 untuk menemukan ... geometri, momen dipol, dan $\Delta H_{f,298}^\circ$ fase gas. ... (a) $CH_3CH_2CH_3$; (b) H_2S ; (c) benzena.

17.31 Hitung penghalang rotasi internal dalam etana menggunakan AM1 dan PM3.

17.32 Temukan geometri AM1, momen dipol, dan frekuensi vibrasi formaldehida.

- 17.33** Temukan geometri AM1 dan momen dipol dari konformer gauche dan anti butana ...
- 17.34** Temukan geometri AM1 dan momen dipol dari dua konformer asam format ...
- 17.35** Gunakan program ... untuk: (a) Menemukan nomor gelombang vibrasi harmonik mode-normal PM6 dari CH_3OH . (b) Hitung energi titik-nol PM6 metanol ... (c) Lihat animasi ... dan nyatakan nomor gelombang ...: peregangan CO, peregangan OH, torsi ...
- 17.36** Temukan geometri AM1 dari reaktan, produk, dan keadaan transisi dalam reaksi $HCN \rightarrow HNC$...
- 17.37** Berikan jumlah istilah peregangan-ikatan, tekukan-ikatan, torsi-ikatan, van der Waals, dan elektrostatik ... (a) CF_3OH ; (b) CCl_3CCl_2OH .
- 17.38** Persamaan (17.89) ... memiliki bentuk $V = a/R^{12} - b/R^6$. (a) Jika σ adalah nilai R ... di mana V adalah nol, tunjukkan bahwa $V = b\sigma^6/R^{12} - b/R^6$. (b) Jika R^* adalah nilai R pada minimum V , tunjukkan bahwa $R^* = 2^{1/6}\sigma$. (c) Jika $\epsilon = V(\infty) - V(R^*)$... tunjukkan bahwa $b = 4\sigma^6\epsilon$
- 17.39** Gunakan program mekanika molekuler ... untuk menghitung geometri dua konformer $HCOOH$ dan temukan perbedaan energi di antara mereka.
- 17.40** Gunakan program mekanika molekuler untuk menghitung penghalang rotasi internal dalam etana.
- 17.41** Gunakan program mekanika molekuler untuk menemukan geometri konformasi gauche dan anti butana dan perbedaan energi di antara mereka.
- 17.42** Ulangi perhitungan nomor gelombang vibrasi Soal 17.35 (a), (b), dan (c) menggunakan *force field* MM3 ...
- 17.43** Gunakan program mekanika molekuler untuk menemukan geometri dua konformer vinil alkohol (CH_2CHOH) dan perbedaan energi di antara mereka.
- 17.44** Gunakan program mekanika molekuler untuk menemukan geometri dan perbedaan energi antara (a) cis dan trans 1,2-difluoroetena; ...
- 17.45** Parameter MM3 dalam kcal/mol ... $a_{CH} = -4.590$ dan $a_{CC} = 2.447$; ... Diberikan energi sterik MM3 berikut, hitung $\Delta H_{f,298}^\circ$ fase gas ... (a) 2.05 kcal/mol untuk propana; (b) 3.18 kcal/mol untuk isobutana; (c) 32.63 kcal/mol untuk siklobutana.
- 17.46** Pertimbangkan reaksi termal 1,3,5-heksatriena $\rightarrow$ 1,3-sikloheksadiena. (a) Gunakan simetri HOMO poliena untuk memprediksi apakah jalur reaksi adalah conrotatory atau disrotatory. ... (b) Lakukan hal yang sama ... ketika reaksi terjadi secara fotokimia. (c) Nyatakan aturan umum ...
- 17.47** Periksa orbital perbatasan dan putuskan apakah setiap reaksi elementer berikut harus memiliki energi aktivasi tinggi atau rendah ... (a) $H_2 + D_2 \rightarrow 2HD$; (b) $N_2 + O_2 \rightarrow 2NO$; (c) $F_2 + Br_2 \rightarrow 2FBr$; (d) $H_2 + C_2H_4 \rightarrow C_2H_6$.

Pustaka

- [1] Parr, R. G. (1963). *Quantum Theory of Molecular Electronic Structure*. W. A. Benjamin.
- [2] Feller, D., & Craig, N. C. (2009). CCSD(T) Calculations on the s-trans and s-gauche Conformers of 1,3-Butadiene. *J. Phys. Chem. A*, 113, 1601.
- [3] Boopalachandran, P., et al. (2011). The s-gauche conformer of 1,3-butadiene. *J. Phys. Chem. A*, 115, 8920.
- [4] Muir, T. (1960). *The Theory of Determinants in the Historical Order of Development*. Dover.
- [5] Lennard-Jones, J. E. (1937). The electronic structure of some polyenes and aromatic molecules. I. The nature of the links by a method of molecular orbitals. *Proc. Roy. Soc.*, A158, 280.
- [6] Frost, A. A., & Musulin, B. (1953). A Mnemonic Device for Molecular Orbital Energies. *J. Chem. Phys.*, 21, 572.
- [7] Whitman, D. W., & Carpenter, B. K. (1980). Experimental and theoretical studies of the cyclobutadiene system. *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 4272.
- [8] Hess, B. A., & Schaad, L. J. (1971). Hückel molecular orbital π resonance energies. A new approach. *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 305.
- [9] Minkin, V. I., Glukhovtsev, M. N., & Simkin, B. Y. (1994). *Aromaticity and Antiaromaticity: Electronic and Structural Aspects*. Wiley.
- [10] Shaik, S., Shurki, A., Danovich, D., & Hiberty, P. C. (2001). A Different Story of Benzene. *Chem. Rev.*, 101, 1501.
- [11] Chirgwin, B. H., & Coulson, C. A. (1950). The electronic structure of conjugated systems. VI. The properties of the N-electron in the Wheland-Pauling approximation. *Proc. Roy. Soc.*, A201, 196.
- [12] Hoffmann, R. (1963). An Extended Hückel Theory. I. Hydrocarbons. *J. Chem. Phys.*, 39, 1397.
- [13] Pople, J. A., Santry, D. P., & Segal, G. A. (1965). Approximate Self-Consistent Molecular Orbital Theory. I. Invariant Procedures. *J. Chem. Phys.*, 43, S129.
- [14] Dewar, M. J. S., & Thiel, W. (1977). Ground states of molecules. 38. The MNDO method. Approximations and parameters. *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 4907.
- [15] Dewar, M. J. S., Zoebisch, E. G., Healy, E. F., & Stewart, J. J. P. (1985). AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model. *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 3902.
- [16] Stewart, J. J. P. (1989). Optimization of parameters for semiempirical methods I. Method. *J. Comput. Chem.*, 10, 209.
- [17] Stewart, J. J. P. (2007). Optimization of parameters for semiempirical methods V: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements. *J. Mol. Model.*, 13, 1173.

- [18] Korth, M., Korth, M., & Grimme, S. (2010). A general purpose material properties-oriented semiempirical method. *J. Chem. Theory Comput.*, *6*, 344.
- [19] Elstner, M., et al. (1998). Self-consistent-charge density-functional tight-binding method for simulations of complex materials properties. *Phys. Rev. B*, *58*, 7260.
- [20] Burkert, U., & Allinger, N. L. (1982). *Molecular Mechanics*. ACS Monograph 177.
- [21] Cornell, W. D., et al. (1995). A Second Generation Force Field for the Simulation of Proteins, Nucleic Acids, and Organic Molecules. *J. Am. Chem. Soc.*, *117*, 5179. (AMBER)
- [22] Brooks, B. R., et al. (1983). CHARMM: A program for macromolecular energy, minimization, and dynamics calculations. *J. Comput. Chem.*, *4*, 187. (CHARMM)
- [23] Jorgensen, W. L., Maxwell, D. S., & Tirado-Rives, J. (1996). Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids. *J. Am. Chem. Soc.*, *118*, 11225. (OPLS-AA)
- [24] Halgren, T. A. (1996). Merck Molecular Force Field. I. Basis, form, scope, parameterization, and performance of MMFF94. *J. Comput. Chem.*, *17*, 490. (MMFF94)
- [25] Rappé, A. K., Casewit, C. J., Colwell, K. S., Goddard, W. A., III, & Skiff, W. M. (1992). UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics. *J. Am. Chem. Soc.*, *114*, 10024. (UFF)
- [26] Gao, J. (1996). Methods and applications of combined quantum mechanical and molecular mechanical potentials. *Reviews in Computational Chemistry*, *7*, 119.
- [27] Still, W. C., Tempczyk, A., Hawley, R. C., & Hendrickson, T. (1990). Semianalytical treatment of solvation for molecular mechanics and dynamics. *J. Am. Chem. Soc.*, *112*, 6127. (GB/SA)
- [28] Marenich, A. V., Cramer, C. J., & Truhlar, D. G. (2009). Universal Solvation Model Based on Solute Electron Density and on a Continuum Model of the Solvent Defined by the Bulk Dielectric Constant and Atomic Surface Tensions. *J. Phys. Chem. B*, *113*, 6378. (SMD)
- [29] Woodward, R. B., & Hoffmann, R. (1970). *The Conservation of Orbital Symmetry*. Academic Press.