

## *Hückel $\pi$ -Systeme:*

### *n-Kohlenstoff- $\pi$ -Systeme*

(eben, konjugiert, monocyclisch, polycyclisch, linear, verzweigt),  
jedes C-Atom ( $sp^2$ -hybridisiert) trägt ein  $2p_z$ -AO zum Gesamtsystem bei

- MO-Ansatz,  $\sigma/\pi$ -Separation, unabhängige  $\pi$ -Elektronen →  $n$  LCAO- $\pi$ -MOs
- Variationsprinzip für  $\phi_j = \sum c_{ji} \chi_i$
- $n$  Sätze von  $n$  Säkulargleichungen
- $n$  Terme in jeder Säkulargleichung
- Ordnung  $n$  der Säkular determinante
- $n$  Eigenwerte =  $\pi$ -MO-Energien
- $n$  Sätze von  $n$  Koeffizienten in  $n$   $\pi$ -Molekülorbitalen

### Grundlegende, vereinfachende Annahmen in der HMO-Theorie:

1. Matrixelemente (Integrale)  $H_{ii} = \langle \chi_i | H_{HMO} | \chi_i \rangle = \int \chi_i H_{HMO} \chi_i d\tau$   
= constant = Coulombintegral  $\alpha$

Wechselwirkungsenergie eines Elektrons in einem  $2p_z$ -AO mit eigenem Kern  
(Referenzenergie, ca. Ionisierungsenergie eines  $2p_z$ -Elektrons am C)

2. Matrixelemente (Integrale)  $H_{ij} = \langle \chi_i | H_{HMO} | \chi_j \rangle = \int \chi_i H_{HMO} \chi_j d\tau$  für  $i$  benachbart  
 $j$   
= constant = Resonanzintegral  $\beta$

Wechselwirkungsenergie eines Elektrons mit zwei *benachbarten* C-Atomen  
gleichzeitig infolge Überlappung von deren  $2p_z$ -AOs

Für  $i, j$  *nicht benachbart*:  $H_{ij} = \langle \chi_i | H_{HMO} | \chi_j \rangle = \int \chi_i H_{HMO} \chi_j d\tau = 0$  ( $\beta_{ij} = \delta_{ij}$ )

3. Überlappungsintegrale  $S_{ij} = \langle \chi_i | \chi_j \rangle = \int \chi_i \chi_j d\tau : = 1$  für  $i = j$   
= 0 für  $i \neq j$  ( $S_{ij} = \delta_{ij}$ )

(Neglect of Differential Overlap "NDO" oder Zero Differential Overlap "ZDO")