# SHMO = Hückel Molekül Orbital Programm

The original version **SHMo2** is written entirely in the Java language by Richard Cannings (2000). It has been optimized and updated to **SHMo3** by Hans-Ulrich Wagner CuP LMU München (2010). **Fehlermeldungen bitte per Email an HUWagner@cup.lmu.de** 

SHMO is an interactive program to perform electronic structure calculations within the "Simple Huckel Molecular Orbital" approximations. The theoretical basis for the method is described in the book "Orbital Interaction Theory of Organic Chemistry, Second Edition" by Arvi Rauk, Wiley Interscience, 2001

# http://wchem.cup.lmu.de/SHMO/

Im Browser muss SUN JAVA version 1.6 aktiviert sein !

Nach dem Start von SHMO erscheint dieses Fenster.

## Menüleiste oben, alle [v]=ein / [ ]=aus

Anzeige aller Parameter

	$\boldsymbol{\omega}$				
L		Anzei	ge Ladunge	n u. Bindun	gsordnungen,
L		bzw.	Molekülor	bital-Koeffiz	zienten
L		I	MOs	farbig oder	grau
L		I	1	Sofortige	Berechnungen
L		I	1		Anzeige
L		Ι			Tabellen



Drawing Tools State is Rotate

Umschalten Moleküle / Orbitale Up/Down = MO nach oben/unten

## Abschnitt 1: Aufbau des pi-Systems von Fulven.

Wenn die Option "On-the-fly-Calc." eingeschaltet ist, kann man beobachten dass mit jedem neuen Atom und jeder neuen Bindung rechts sofort die energetische Lage der MOs und deren Besetzung erscheint.

Schritt 1-1

Schritt 1 - 2

erzeugt Ethylen

beta

beta

Klick auf [Add] und mit der linken Maustaste auf den Canvas erzeugt ein C-pi-Orbital





Drawing Tools State is Add





Für die pi-Systeme der alternierenden KWs Ethylen, Butadien und Hexatrien ist die energetische Lage der HMOs symmetrisch zur Nulllinie.



Drawing Tools State is Add



```
Schritt 1 - 7
```

Klick auf das Energieniveau des untersten HMOs (gelb) zeigt sofort dieses HMO an.

Dieses hat keinen Knoten, d.h. keinen Vorzeichenwechsel der Koeffizienten.

Die Koeffizienten sind rot angegeben. Unten ist die Nummer und die Energie dieses HMOs angegeben.



SHMO3: Normalize



Schritt 1 - 8

Klick auf das zweitunterste HMO (gelb) zeigt dieses.

Dieses hat einen Knoten. Er geht waagrecht durch die Zentren 3 und 6.

Der Vorzeichenwechsel ist durch die Farbumkehr symbolisiert.

Drawing Tools State is Rotate

Das gesamte HMO-Diagramm kann mit Hilfe der **Bildschirmfoto**-Funktion des Bildbearbeitungsprogramms **GIMP** (Holen/Erstellen - Bildschirmfoto) als grafische Darstellung wie hier dargestellt zusammengebaut werden, **siehe nächste Seite**.

# http://wchem.cup.lmu.de/SHMO/ HUWagner

HMO-pi-Orbitale von Fulven. Der Koeffizentenwechsel ist rot/grün dargestellt. Ausgefüllte Kreise stellen besetzte MOs dar, nicht ausgefüllte Ringe unbesetzte MOs.



Es ist deutlich sichtbar, dass bei elektronischer Anregung HOMO -> LUMO eine Ladungsverschiebung vom Ring auf das exocyclische pi-Zentrum stattfindet.





Ein Klick auf [Show Orbitals] und dann auf Color/Grey schaltet von farbig auf eine hellgrau / dunkelgrau Darstellung um.

Die Knoten liegen zwischen hellgrau und dunkelgrau.

Diese Darstellung ist für den Ausdruck mit Schwarz/Weiß-Drucker besser geeignet.



Drawing Tools State is Rotate



### Abschnitt 2. Umbau des pi-Systems zum pi-System des Benzols.

SHMO3: Molecule State. Total Energy = 6 alpha + 8.000 beta

# http://wchem.cup.lmu.de/SHMO/ HUWagner

Schritt 2- 4. Analog zum Fulven-Beispiel in Abschnitt 1 kann auch hier mit Bildschirmfotos dem Bildbearbeitungsprogramm **GIMP** (Holen/Erstellen - Bildschirmfoto) das HMO-Diagramm für Benzol zusammengebaut werden, diesmal in hellgrau/dunkelgrau-Darstellung.





#### Abschnitt 3: Aufbau eines pi-Systems mit Heteroatomen, ein Diamino-pentamethin-cyanin.



## Schritt 3 - 2

linie).

Dann werden mit der Taste [Change] die Heteroatome definiert. Nach Anklicken der Atome 1 oder 7 wird für Amino-N-Atome "N2e" verwendet.





Das Programm SHMO verwendet als Standardparameter die von Van-Catledge mit Hilfe von PPP-Berechnungen justierten und in sich konsistenten Parameter verwendet (F. A. Van-Catledge, J. Org. Chem. 1980, 45, 4801-4802, siehe Tabelle auf der letzten Seite des Manuals).

In diesem Beispiel werden die Parameter auf die Werte von Streitwieser geändert, im Bild oben ist zu sehen, wie nach "hx value" der Wert von 1.37 nach 1.5 geändert wurde.

## Schritt 3 - 4

Die Bindungsparameter werden durch [**Change**] und Anklicken der Bindungen geändert.

Oben 6-7 ist schon auf 0.8 geändert, unten muss noch geändert werden.

Wie im Energie-Diagramm rechts zu sehen stimmt die Elektronenzahl nicht, also Schritt 3 - 5.

Schritt 3 - 5

Mit den Tasten Electrons [+] und [-] wird die Gesamtzahl der pi-Elektronen im gesamten pi-System korrigiert.

Unter "Net Charge" kann abgelesen werden, ob diese Gesamtladung stimmt.





Damit ist der Aufbau des pi-Systems für ein Diamino-pentamethin-cyanin-Kations vollständig.

Mit [Show Molecule] / [Show Orbitals] rechts unten wird die HMO-Rechnung gestartet. Mit dem Schalter [Parameters] oben werden die Parameterwerte und mit [Verbose] die Ladungen Ch= (rot) und Bindungsordnugen B= (schwarz) angezeigt.

## Schritt 3 - 6

Klicken auf eine bestimmte MO-Energie rechts ergibt sofort die Darstellung des MOs links. Im Bild ist das unterste MO (ohne Knoten !) gezeigt, und wenn [Verbose] eingeschaltet ist, könne die Koeffizienten (rot) an den Atomen abgelesen werden. Unten wird die jeweilige MO-Energie angegeben. (Das Molekül wurde mit [Rotate] gedreht und mit [Move] nach unten bewegt).



Mit Bildschirmphotos (GIMP-Holen-Bildschirmfoto) und dem Bildbearbeitungsprogramm(GIMP) können die MOs aus dem Programmfenster herausgeschnitten und in eine Graphik eingefügt werden.



Gezeigt sind anschließend die Grenzorbitale des Diamino-pentamethin-cyanins.

Es ist deutlich zu sehen, dass bei Elektronen-Anregung vom HOMO ins LUMO eine starke Ladungsverschiebung von 3 und 5 *nach* 4 und etwas weniger *nach* 2 und 6 stattfindet, während sich die Koeffizienten **an den endständigen N-Atomen kaum ändern.** 

### Schritt 4 - 1

Die Datentabelle der HMO-Rechnung kann durch Klick auf **[Show Data Table]** rechts oben erhalten werden. Es öffent sich ein neues Fenster mit allen Angaben:

🛓 Applet-Ansicht: SHM	o3.class	
Applet	Simple Hueckel Molecular Orbital Calculation SHM03 2010 02 01 Data Table	ภ
Editing tools 🔲 Param	Simple Hueckel Molecular Orbital Calculation – Data Table	
Add	Title	
Change	Number of Electrons = 8 Net Charge = 1	
Erase	Total energy = 8 alpha + 12.278 beta	
Clear all	Lowest Unoccupied MO = LUMO # 5 Energy: alpha -0.242 beta Highest Occupied MO = HOMO # 4 Energy: alpha + 0.682 beta	
Normalize	Orbital Energies / Coefficents Table	
4	Orbital energies in units of beta relative to alpha	l
MOVE	MO number 1 2 3 4 5 6 7 Occupancy (2) (2) (2) (0) (0) (0)	
Rotate	Energy 2.060 1.947 1.450 0.682 -0.242 -1.129 -1.768 #	
Net Charge	1 N2e 0.488 -0.599 0.443 0.342 -0.245 -0.157 0.077 2 C 0.342 -0.334 -0.028 -0.349 0.533 0.516 -0.313 3 C 0.314 -0.172 -0.394 -0.511 0.067 -0.457 0.492 4 C 0.305 0.0000 -0.544 0.0000 -0.550 0.0000 -0.556 5 C 0.314 0.172 -0.394 0.511 0.067 0.457 0.492 6 C 0.342 0.334 -0.028 0.349 0.533 -0.516 -0.313	
+ -	7 N2e 0.488 0.599 0.443 -0.342 -0.245 157 0.077	
Drawing Tools State is Move	Population Tables	l
Applet gestartet	Atoms # Symbol hX ElectronPop. NetCharge	
	1 N2e 1.50 1.819 0.181 2 C 0.00 0.702 0.298	
	4 C 0.00 1.090 -0.090 5 C 0.00 1.090 -0.090	
Markieren:	5 C 0.00 0.702 0.298 N2e 1.50 1.819 0.181	
mit linkor	Bonds	
Maustaste	i j XY KXY BondOrder Schließen des Fensters	
gedrückt	2 3 C - C 1.00 0.708 3 4 C - C 1.00 0.620	
Hach oben	5 6 C C 1.00 0.708 6 7 C N2e 0.80 0.471	
		1
		2
	Close Data Table	

Durch Markieren des Textes mit der linken Maustaste und anschließendes **Kopieren [Strg][C]** in die Zwischenablage kann der Text direkt in Dokumente kopiert werden.

Wenn der Text in einer Schrift mit festem Buchstabenabstand dargestellt wird, entsteht auch eine saubere Formatierung der Tabellen, da die Zeilenlänge auf maximal 80 Zeichen eingestellt ist (Optimaler Font Courier 10), siehe nächste Seite.

Simple Hueckel Molecular Orbital Calculation - Data Table SHMO Version 20100131 R.Cannings & H-U.Wagner

#### Diamino-pentamethin-cyanin

Number of Electrons = 8 Net Charge = 1 Total energy = 8 alpha + 12.278 beta

Lowest Unoccupied MO = LUMO # 5 Energy: alpha -0.242 beta Highest Occupied MO = HOMO # 4 Energy: alpha + 0.682 beta

Orbital Energies / Coefficents Table

~~~~~~~~~~~~

Orbital energies in units of beta relative to alpha

| mber | 1                                                        | 2                                                                                                                                                                                                                       | 3                                                                                                                | 4                                                                                                                                                                 | 5                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 6                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 7                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
|------|----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| ancy | (2)                                                      | (2)                                                                                                                                                                                                                     | (2)                                                                                                              | (2)                                                                                                                                                               | (0)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | (0)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | (0)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| У    | 2.060                                                    | 1.947                                                                                                                                                                                                                   | 1.450                                                                                                            | 0.682                                                                                                                                                             | -0.242                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | -1.129                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | -1.768                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
|      |                                                          |                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                  |                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| N2e  | 0.488                                                    | -0.599                                                                                                                                                                                                                  | 0.443                                                                                                            | 0.342                                                                                                                                                             | -0.245                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | -0.157                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 0.077                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| С    | 0.342                                                    | -0.334                                                                                                                                                                                                                  | -0.028                                                                                                           | -0.349                                                                                                                                                            | 0.533                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 0.516                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | -0.313                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| С    | 0.314                                                    | -0.172                                                                                                                                                                                                                  | -0.394                                                                                                           | -0.511                                                                                                                                                            | 0.067                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | -0.457                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 0.492                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| С    | 0.305                                                    | 0.0000                                                                                                                                                                                                                  | -0.544                                                                                                           | 0.0000                                                                                                                                                            | -0.550                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 0.0000                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | -0.556                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| С    | 0.314                                                    | 0.172                                                                                                                                                                                                                   | -0.394                                                                                                           | 0.511                                                                                                                                                             | 0.067                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 0.457                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 0.492                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| С    | 0.342                                                    | 0.334                                                                                                                                                                                                                   | -0.028                                                                                                           | 0.349                                                                                                                                                             | 0.533                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | -0.516                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | -0.313                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| N2e  | 0.488                                                    | 0.599                                                                                                                                                                                                                   | 0.443                                                                                                            | -0.342                                                                                                                                                            | -0.245                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 0.157                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 0.077                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
|      | mber<br>ancy<br>y<br>N2e<br>C<br>C<br>C<br>C<br>C<br>N2e | mber       1         ancy       (2)         y       2.060         N2e       0.488         C       0.342         C       0.314         C       0.305         C       0.314         C       0.314         N2e       0.488 | mber12ancy(2)(2)y2.0601.947N2e0.488-0.599C0.342-0.334C0.314-0.172C0.3050.0000C0.3140.172C0.3420.334N2e0.4880.599 | mber123ancy(2)(2)(2)y2.0601.9471.450N2e0.488-0.5990.443C0.342-0.334-0.028C0.314-0.172-0.394C0.3050.0000-0.544C0.3140.172-0.394C0.3420.334-0.028N2e0.4880.5990.443 | mber       1       2       3       4         ancy       (2)       (2)       (2)       (2)       (2)         y       2.060       1.947       1.450       0.682         N2e       0.488       -0.599       0.443       0.342         C       0.342       -0.334       -0.028       -0.349         C       0.314       -0.172       -0.394       -0.511         C       0.314       0.172       -0.394       0.511         C       0.342       0.334       -0.028       0.349         N2e       0.488       0.599       0.443       -0.342 | mber       1       2       3       4       5         ancy       (2)       (2)       (2)       (2)       (0)         y       2.060       1.947       1.450       0.682       -0.242         N2e       0.488       -0.599       0.443       0.342       -0.245         C       0.342       -0.334       -0.028       -0.349       0.533         C       0.314       -0.172       -0.394       -0.511       0.067         C       0.305       0.0000       -0.544       0.0000       -0.550         C       0.314       0.172       -0.394       0.511       0.067         C       0.342       0.334       -0.028       0.349       0.533         N2e       0.488       0.599       0.443       -0.342       -0.245 | mber       1       2       3       4       5       6         ancy       (2)       (2)       (2)       (2)       (0)       (0)         y       2.060       1.947       1.450       0.682       -0.242       -1.129         N2e       0.488       -0.599       0.443       0.342       -0.245       -0.157         C       0.342       -0.334       -0.028       -0.349       0.533       0.516         C       0.314       -0.172       -0.394       -0.511       0.067       -0.457         C       0.305       0.0000       -0.544       0.0000       -0.550       0.0000         C       0.314       0.172       -0.394       0.511       0.067       0.457         C       0.342       0.334       -0.028       0.349       0.533       -0.516         N2e       0.488       0.599       0.443       -0.342       -0.245       0.157 |

Population Tables

#### Atoms

| # | Symbol | hX   | ElectronPop. | NetCharge |
|---|--------|------|--------------|-----------|
| 1 | N2e    | 1.50 | 1.819        | 0.181     |
| 2 | С      | 0.00 | 0.702        | 0.298     |
| 3 | С      | 0.00 | 1.090        | -0.090    |
| 4 | С      | 0.00 | 0.777        | 0.223     |
| 5 | С      | 0.00 | 1.090        | -0.090    |
| 6 | С      | 0.00 | 0.702        | 0.298     |
| 7 | N2e    | 1.50 | 1.819        | 0.181     |

Bonds

| i | j | Х  | Y   | kXY  | BondOrder |
|---|---|----|-----|------|-----------|
| 1 | 2 | N2 | eC  | 0.80 | 0.471     |
| 2 | 3 | С  | C   | 1.00 | 0.708     |
| 3 | 4 | С  | C   | 1.00 | 0.620     |
| 4 | 5 | С  | C   | 1.00 | 0.620     |
| 5 | 6 | С  | C   | 1.00 | 0.708     |
| 6 | 7 | С  | N2e | 0.80 | 0.471     |

### SHMO verwendet als voreingestellte Parameter die von F.A.Van-Catledge :

J. Org. Chem. 1980, 45, 4801-4802

A Pariser-Parr-Pople-Based Set of Huckel Molecular Orbital Parameters<sup>†</sup>

F. A. Van-Catledge

Central Research & Development Department, E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, Delaware 19898

#### Received April 25, 1980

Despite its admitted limitations, Huckel molecular orbital (HMO) theory continues to be a useful methodology. The usually computed quantities, e.g., charge density and bond order, are usually good estimates for a given compound when compared to more sophisticated methods. Moreover *trends within a class of compounds* are generally well-accounted for. Further, comparisons may be made *among* classes. Thus it is worthwhile to maintain the capacity for performing HMO calculations, even in this era of high-speed computers and packaged ab initio programs. The semiquantitative information available in this fashion is thereby rapidly and easily accessible to the synthetic organic chemist.

| 4802 |  |
|------|--|
|------|--|

J. Org. Chem. 1980, 45, 4802-4804

Cĩ

2

Table II.  $k_{XY}$  for the HMO Parameter  $\beta_{XY} = k_{XY}\beta_0$ 

|            |      |      |      |      |      |      | X    |      |      |      |            | 2.00 |      |  |
|------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------------|------|------|--|
| Y          | C    | В    | N1   | N2   | 01   | 02   | F    | Si   | P1   | P2   | <b>S</b> 1 | S2   | C1   |  |
| <br>С      | 1.00 |      |      |      |      |      |      |      |      |      |            |      |      |  |
| В          | 0.73 | 0.87 |      |      |      |      |      |      |      |      |            |      |      |  |
| N1         | 1.02 | 0.66 | 1.09 |      |      |      |      |      |      |      |            |      |      |  |
| N2         | 0.89 | 0.53 | 0.99 | 0.98 |      |      |      |      |      |      |            |      |      |  |
| 01         | 1.06 | 0.60 | 1.14 | 1.13 | 1.26 |      |      |      |      |      |            |      |      |  |
| 02         | 0.66 | 0.35 | 0.80 | 0.89 | 1.02 | 0.95 |      |      |      |      |            |      |      |  |
| F          | 0.52 | 0.26 | 0.65 | 0.77 | 0.92 | 0.94 | 1.04 |      |      |      |            |      |      |  |
| Si         | 0.75 | 0.57 | 0.72 | 0.43 | 0.65 | 0.24 | 0.17 | 0.64 |      |      |            |      |      |  |
| P1         | 0.77 | 0.53 | 0.78 | 0.55 | 0.75 | 0.31 | 0.21 | 0.62 | 0.63 |      |            |      |      |  |
| P2         | 0.76 | 0.54 | 0.81 | 0.64 | 0.82 | 0.39 | 0.22 | 0.52 | 0.58 | 0.63 |            |      |      |  |
| <b>S</b> 1 | 0.81 | 0.51 | 0.83 | 0.68 | 0.84 | 0.43 | 0.28 | 0.61 | 0.65 | 0.65 | 0.68       |      |      |  |
| S2         | 0.69 | 0.44 | 0.78 | 0.73 | 0.85 | 0.54 | 0.32 | 0.40 | 0.48 | 0.60 | 0.58       | 0.63 |      |  |
| C1         | 0.62 | 0.41 | 0.77 | 0.80 | 0.88 | 0.70 | 0.51 | 0.34 | 0.35 | 0.55 | 0.52       | 0.59 | 0.68 |  |

| on PPP Calculations |              |                        |                                                                                                           |                             |  |  |  |  |
|---------------------|--------------|------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|--|--|--|--|
|                     | atom<br>type | no. of $\pi$ electrons | $ \begin{array}{l} h_{\rm X} \text{ for } \alpha_{\rm X} = \\ \alpha_0 + h_{\rm X} \delta_0 \end{array} $ | free valence<br>ref $F_X^0$ |  |  |  |  |
|                     | С            | 1                      | 0.00                                                                                                      | 1.732                       |  |  |  |  |
|                     | В            | 0                      | -0.45                                                                                                     | 1.705                       |  |  |  |  |
|                     | N1           | 1                      | 0.51                                                                                                      | 1.393                       |  |  |  |  |
|                     | N2           | 2                      | 1.37                                                                                                      | 1.583                       |  |  |  |  |
|                     | 01           | 1                      | 0.97                                                                                                      | 0.909                       |  |  |  |  |
|                     | 02           | 2                      | 2.09                                                                                                      | 0.942                       |  |  |  |  |
|                     | F            | 2                      | 2.71                                                                                                      | 0.179                       |  |  |  |  |
|                     | Si           | 1                      | 0.00                                                                                                      | 1.732                       |  |  |  |  |
|                     | <b>P</b> 1   | 1                      | 0.19                                                                                                      | 1.409                       |  |  |  |  |
|                     | P2           | 2                      | 0.75                                                                                                      | 1.666                       |  |  |  |  |
|                     | <b>S</b> 1   | 1                      | 0.46                                                                                                      | 0.962                       |  |  |  |  |
|                     | 82           | 2                      | 1 11                                                                                                      | 1 990                       |  |  |  |  |

1.48

0.321

#### The usual HMO definitions are employed.

$$\alpha_{\rm C} = \alpha_0 \qquad \alpha_{\rm X} = \alpha_0 + h_{\rm X} \beta_0 \tag{1}$$

$$\beta_{\rm C-C} = \beta_0 \qquad \beta_{\rm X-Y} = k_{\rm X-Y}\beta_0 \tag{2}$$

 
 Table I.
 One-Center HMO Parameter Based on PPP Calculations

Standard-Parameter nach A.Streitwieser, Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, John Wiley & Sons, page 135

Es werden die üblichen HMO-Definitionen verwendet:

 $\alpha_{\rm C} = \alpha_0 \qquad \alpha_{\rm X} = \alpha_0 + h_{\rm X}\beta_0$  $\beta_{\rm C-C} = \beta_0 \qquad \beta_{\rm X-Y} = k_{\rm X-Y}\beta_0$ Element pi-Symbol Coulomb-I. Bindungs-I. Elek. hX X---Y kΧΥ 0.0 C---C С 1 С 1.0 (\*1) С 1 С 0.0 C---C 0.9 (\*2) 1.1 (\*3) C---C -1.0 0.7 В 0 В С---В N1e 0.5 N1e-C 1.0 Ν 1 2 N2e 1.5 N2e-C 0.8 1.0 0 1 01e 01e-C 1.0 2 2.0 02e-C 0.8 02e S 1 S1e 0.5 Sle-C 0.9 1.0 2 0.5 S2e S2e-C 2 3.0 0.7 F F F---C Cl 2 **C1** 2.0 C1--C 0.4 Br 2 Br 1.5 Br--C 0.3

(\*1) <u>Standard</u> sp2 - sp2 pi-Bindung (1.397 Å)
(\*2) lange sp2 - sp2 pi-Bindung mit etwa 1.47 Å Länge
(\*3) kurze sp2 - sp2 pi-Bindung mit etwa 1.34 Å Länge