

Günter Häfelinger

MO- π -Bindungsordnung-Bindungslängen-Beziehungen für Hetero- π -Systeme, IV¹⁾

π -Systeme mit NN-Bindungen

Aus dem Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität Tübingen

(Eingegangen am 22. Mai 1970)

Für NN- π -Bindungen werden mittels Bindungs-Bindungs-Polarisierbarkeiten und linearen HMO- π -Bindungsordnung-Bindungslängen-Beziehungen folgende empirische Resonanzintegralparameter abgeleitet:

$$\begin{aligned} k_{-\underline{\text{N}}=\underline{\text{N}}-} &= 2.7, & k_{=\overline{\text{N}}-\overline{\text{N}}=} &= 1.1 \\ k_{=\underline{\text{N}}-\overline{\text{N}}-} &= 1.4, & k_{-\overline{\text{N}}-\overline{\text{N}}-} &= 0.8 \end{aligned}$$

Die mit diesen Parametern berechneten HMO- π -Bindungsordnungen ergeben mit den entsprechenden experimentell bestimmten Bindungsabständen eine lineare Bindungsordnung-Bindungslängen-Beziehung, deren Gleichung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate zu

$$R_{\text{rs}}^{\text{NN, HMO}} [\text{Å}] = 1.436 - 0.177 p_{\text{rs}}$$

mit einer Standardabweichung von 0.025 Å für 37 Werte und einem Korrelationskoeffizienten von 0.905 bestimmt wurde.

Für PPP-SCF- π -Bindungsordnungen beträgt die entsprechende Ausgleichsgerade

$$R_{\text{rs}}^{\text{NN, PPP}} [\text{Å}] = 1.414 - 0.169 p_{\text{rs}}$$

mit einer Standardabweichung von 0.025 Å für 8 Werte und einem Korrelationskoeffizienten von 0.932.

MO- π -Bond Order-Bond Lengths Relations for Hetero- π -systems, IV¹⁾

π -Systems with NN-Bonds

By means of bond-bond polarizabilities and linear HMO- π -bond order-bond lengths relations the following empirical resonance integral parameters have been derived for NN- π -bonds:

$$\begin{aligned} k_{-\underline{\text{N}}=\underline{\text{N}}-} &= 2.7, & k_{=\overline{\text{N}}-\overline{\text{N}}=} &= 1.1 \\ k_{=\underline{\text{N}}-\overline{\text{N}}-} &= 1.4, & k_{-\overline{\text{N}}-\overline{\text{N}}-} &= 0.8 \end{aligned}$$

HMO- π -bond orders calculated with these parameters give a linear bond order-lengths relation with the corresponding experimentally determined bond lengths. The linear least squares equation was determined as

$$R_{\text{rs}}^{\text{NN, HMO}} [\text{Å}] = 1.436 - 0.177 p_{\text{rs}}$$

¹⁾ III. Mitteil.: G. Häfelinger, Chem. Ber. 103, 2941 (1970).

with a standard deviation of 0.025 Å for 37 points and a correlation coefficient of 0.905. The corresponding equation for PPP-SCF- π -bond orders is

$$R_{rs}^{NN,PPP} [\text{Å}] = 1.414 - 0.169 p_{rs}$$

with a standard deviation of 0.025 Å for 8 points and a correlation coefficient of 0.932.

Für π -Systeme mit NN-Bindungen liegen im Vergleich zu den CC-²⁾, CN-³⁾ oder CO^{1,4)}-Bindungen wenige Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen π -Bindungsordnungen und Bindungsabständen vor.

Tab. 1. NN-Bindungsordnung-Bindungsabstände-Beziehungen

$R_{rs} [\text{Å}] = S - B p_{rs}$ (1)					
S [Å] N _{sp²} -N _{sp²} - Einfachbindungs- abstand für $p = 0$	D [Å] N _{sp²} =N _{sp²} - Doppelbindungs- abstand für $p = 1.0$	Steigung B in Gl. (1) bzw. K in Gl. (2)	Kurvtyp	Methode *)	Lit.
1.48	1.24	—	nichtlinear **)	HMO	5)
1.465	1.20	$K = 0.765$	nichtlinear ***)	HMO	6)
1.47	1.25	$K = 0.816$	nichtlinear ***)	HMO	7)
1.390	1.217	$B = 0.173$	linear	HMO, PPP	8)
1.419	1.240	$B = 0.179$	linear	PPP	9)
1.417	1.240	$B = 0.177$	linear	PPP	10)

*) Berechnungsmethode für π -Bindungsordnungen: HMO = Berechnung nach der einfachen *Hückel*-Methode ohne Berücksichtigung der Überlappung und eines induktiven Hilfsparameters¹¹⁾, PPP = Berechnung nach der empirischen SCF-Methode nach *Pariser, Parr* und *Pople*¹²⁻¹⁴⁾.

$$**) \frac{1}{R_{rs}} = 0.263 + 0.193 p_{rs}$$

$$***) \text{Coulson-Formel}^{15)}: R_{rs} [\text{Å}] = S - \frac{S - D}{1 + K \frac{1 - p_{rs}}{p_{rs}}} \quad (2)$$

In Tab. 1 sind einige für NN-Systeme angegebene π -Bindungsordnung-Bindungsabstände-Beziehungen zusammengestellt, die wie üblich stark voneinander abweichen. Dies rührt daher, daß zum einen die Zahl der experimentell mit genügender Genauigkeit bestimmten NN-Bindungsabstände gering ist und zum anderen über die Größe der für die verschiedenen Typen von NN-Bindungen ($-\text{N}=\text{N}-$, $=\text{N}-\text{N}=\text{N}$, $\text{>N}-\text{N}=\text{N}$ und $\text{>N}-\text{N}<$) bei HMO-Berechnungen benötigten Bindungsintegralparameter k_{NN} nach Gleichung (3) keine Klarheit besteht.

$$\beta_{\text{NN}} = k_{\text{NN}} \beta_{\text{CC}} \quad (3)$$

2) G. Häfelinger, *Tetrahedron* [London] **26**, 2469 (1970).

3) G. Häfelinger, *Chem. Ber.* **103**, 2902 (1970).

4) G. Häfelinger, *Chem. Ber.* **103**, 2922 (1970).

5) H. O. Jenkins, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 3168 (1955).

6) Y. Tomiie, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **11**, 875 (1958).

7) A. Lofthus, *Molecular Physics* **2**, 367 (1959).

8) A. Julg und P. Carles, *J. Chim. physique* **59**, 852 (1962).

9) M. J. S. Dewar und G. J. Gleicher, *J. chem. Physics* **44**, 759 (1966).

10) M. J. S. Dewar und T. Morita, *J. Amer. chem. Soc.* **91**, 796 (1969).

11) A. Streitwieser Jr., *Molecular Orbital Theory of Organic Chemists*, J. Wiley & Sons, New York 1961; ^{11a)} S. 135.

12) R. Pariser, *J. chem. Physics* **21**, 568 (1953).

13) J. Pople, *Trans. Faraday Soc.* **49**, 1375 (1953).

14) R. G. Parr, *The Quantum Theory of Molecular Electronic Structure*, W. A. Benjamin, New York 1966.

15) C. A. Coulson, *Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A* **169**, 413 (1939).

Die in den vorhergehenden Mitteilungen^{3,4)} beschriebene Methode zur Bestimmung der Resonanzintegralparameter aus Bindungs-Bindungs-Polarisierbarkeiten und empirisch bestimmten HMO- π -Bindungsordnung-Bindungslängen-Beziehungen sei hier zur Ermittlung der benötigten Parameter k_{NN} herangezogen. In Tab. 2 sind HMO-Parameter für Berechnungen von NN-Bindungen enthaltenden π -Systemen zusammengestellt. Die verschiedenen oben angeführten NN-Bindungstypen wurden bisher in der Parameterwahl nicht berücksichtigt.

Tab. 2. HMO-Heteroatomparameter für NN-Bindungen

$h_{=N-N-}$	h_{-N-N-}	$k_{C=N}$	k_{C-N}	$k_{-N=N-}$	k_{-N-N-}	Verbindungsklasse	Lit.
0.5	1.5	1.0	0.8	(0.9)		allgemein	11a)
1.0			0.6	1.2		Azobenzole	16)
0.65	2.70	1.0	1.0		1.0	Pyrazol	17)
0.5	0.9	1.0	1.0		1.0	Pyrazole	18)
0.5	1.5		0.7		0.6	Thiocarbonylbispyrazole	19)
0.63	0.66	0.98	0.98	0.98	0.98	allgemein	20, 21)

In Tab. 3 sind Bindungsabstände von NN-Bindungen enthaltenden Hetero- π -Systemen, die experimentell mit einer Standardabweichung *) von höchstens 0.015 Å bestimmt wurden, sowie die entsprechenden π -Bindungsordnungen zusammengestellt. Die Berechnungen der ersten Spalte der Bindungsordnungen wurden mit dem Parametersatz (4), der die zuvor^{1, 3, 4)} verwendeten Parameter und die noch zu bestimmenden k_{NN} -Parameter enthält, mit einem FORTRAN-Programm von *I. Brauman* und *A. Streitwieser, Jr.* mit dem Computer CDC 3300 am Zentrum für Datenverarbeitung der Universität Tübingen durchgeführt.

h_X		k_{XY}	
$=\overline{N}-$	0.80	$\rangle C=\overline{N}-$	1.10
$-\overline{N}-$	1.50	$\rangle C-\overline{N}-$	1.00
$=\overline{O}$	1.20	$\rangle C=\overline{O}$	1.60
$-\overline{O}-$	2.10	$\rangle C-\overline{O}-$	1.00
$-Cl$	2.00	$\rangle C-Cl$	0.40
$-Br$	1.50	$\rangle C-Br$	0.30
		$-\overline{N}=\overline{N}-$	1.00
		$\rangle \overline{N}-\overline{N}\langle$	1.00

*) Die Standardabweichung bei röntgenographischen Strukturbestimmungen ist so definiert, daß sich der wahre Wert mit 95% Sicherheit in dem Intervall $\pm 2\sigma$ um den Meßwert befindet²²⁾.

16) *H. H. Jaffé, S. Yeh und R. W. Gardner*, *J. molecular Spectroscopy* **2**, 120 (1958).

17) *H. Humano und H. F. Hamaka*, *Tetrahedron* [London] **18**, 985 (1962).

18) *I. L. Finar*, *J. chem. Soc.* [London] **B 1968**, 725.

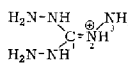
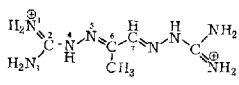







19) *L. Carlsson und J. Sandström*, *Acta chem. scand.* **22**, 1655 (1968).

20) *G. Rasch*, *Z. Chemie* **2**, 347 (1962).

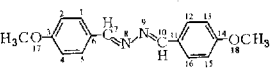

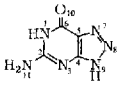
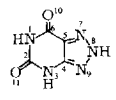
21) *G. Rasch*, *Z. Chemie* **2**, 382 (1962).

22) *D. W. J. Cruickshank und A. P. Robertson*, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **6**, 608 (1953).

Tab. 3 (Forts.)

Nr. Verbindung	Bindung r_s	Abstand R_{rs} [Å]	Standard- abweichung $\sigma \cdot 10^3$ [Å]	Methode *)	π -Bindungsordnungen p_{rs}						$\Delta R_{rs} \cdot 10^3$ [Å]		
					Lit. HMO **)	HMO ***)	PPP	Lit. PPP	Lit.	$\overline{R_{rs}}$ [Å] ***)			
10 Triaminoguanidiniumchlorid 	1-2	1.318	9	X	j)	.5357	.5399				1.347	29	
	2-3	1.450	14			.0849	.0672				1.424	-26	
11 Methylglyoxal-bis-guanylhydrazon-dihydrochlorid ¹⁴⁾ 	1-2	1.305	12	X	k)	.5475	.5447				1.346	41	
	2-3	1.333	12			.5475	.5447				1.346	13	
	2-4	1.347	12			.5161	.4976				1.356	9	
	4-5	1.371	9			.3725	.4873				1.350	-21	
	5-6	1.291	11			.8021	.7473				1.304	13	
	6-7	1.452	12			.4671	.5046				1.436	-16	
12 Pyrazol 	1-2	1.361	10	X	l)	.4194	.5045	.257	ff)		1.347	-14	
	2-3	1.314	13			.7234	.6712	.875			1.311	-3	
	3-4	1.414	15			.6167	.6709	.369			1.387	-27	
	4-5	1.335	15			.7290	.6625	.893			1.390	55	
	5-1	1.346	13			.5646	.6434	.354			1.326	-20	
13 1,2,4-Triazol 	1-2	1.359	3	X	m)	.4072	.4910	.117	ff)		1.349	-10	
	2-3	1.323				.7504	.7111	.886			1.311	-12	
	3-4	1.352				.5807	.6202	.343			1.330	-22	
	4-5	1.324				.6776	.6185	.890			1.329	5	
	5-1	1.331				.6110	.6776	.857			1.318	-13	
14 5-Amino-tetrazol-monohydrat 	1-2	1.381	15	X	n)	.4673	.4027				1.365	-16	
	2-3	1.255				.7491	.8689				1.283	28	
	3-4	1.373				.5360	.3731				1.370	-3	
	4-5	1.321				.6395	.6816				1.317	-4	
	5-6	1.377				.4267	.4250				1.371	-6	
	1-5	1.329				.5334	.5092				1.353	24	
15 5-Amino-tetrazolat 	1-2	1.346	6	X	o)	.4673	.4027				1.365	19	
	2-3	1.295	7			.7491	.8689				1.283	-12	
	3-4	1.356	8			.5360	.3731				1.370	14	
	1-5	1.302	8			.5334	.6816				1.317	15	
	4-5	1.318	6			.6395	.4250				1.371	53	
	5-6	1.403	7			.5334	.5092				1.353	-50	
16 Natriumtetrazolat-monohydrat 	1-2	1.348	2	X	p)	.5046	.5184				1.345	-3	
	2-3	1.310	2			.7349	.7252				1.308	-2	
	1-5	1.329	3			.5644	.5746				1.340	11	
17 1,2,4,5-Tetrazin 	1-2	1.321	10	X	q)	.6412	.6543	.660	ff)	.662	gg)	1.321	0
	2-3	1.334				.6589	.6537	.651		.667		1.324	-10
18 Pyridazino[4,5-d]pyridazin 	1-2	1.312	4	X	r)	.7465	.7328				1.307	-5	
	2-3	1.382				.5189	.5456				1.322	-60	
	4-5	1.423				.5204	.5285				1.429	6	
	5-6	1.388				.5610	.5518				1.422	34	

Tab. 3 (Forts.)

Nr. Verbindung	Bindung r_s	Abstand R_{rs} [Å]	Standard- abweichung $\sigma \cdot 10^3$ [Å]	Methode ^{a)}	π -Bindungsordnungen p_{rs}			R_{rs}^{ber} [Å] ^{****)}	$\Delta R_{rs} \cdot 10^3$ [Å]
					Lit.	HMO**)	HMO***)		
27 Anisaldazin 	1-2	1.386		X	aa)	.6968	.6967	1.379	-7
	2-3	1.390				.6156	.6156	1.403	13
	3-4	1.392				.6156	.6156	1.403	11
	4-5	1.389				.6968	.6967	1.379	-10
	5-6	1.393				.5897	.5888	1.411	18
	1-6	1.372				.5897	.5888	1.411	39
	6-7	1.510				.4472	.4500	1.452	-58
	7-8	1.265				.7762	.7644	1.300	35
	8-9	1.410				.3956	.3261	1.379	-31
	3-17	1.395				.3232	.3223	1.349	-46
	28 1.3.4-Oxadiazol 	1-2	1.348		MW	bb)	.4696	.4739	1.310
2-3		1.297				.7834	.7737	1.298	1
3-4		1.400				.4354	.4636	1.352	-48
29 8-Aza-guanin- monohydrat 	1-2	1.379		2 X	cc)	.4678	.4705	1.362	-16
	2-3	1.334				.6216	.6296	1.328	-7
	3-4	1.351				.4879	.4721	1.361	10
	4-5	1.383				.5718	.6412	1.396	13
	5-6	1.430				.3818	.4457	1.454	24
	6-1	1.385				.4091	.4044	1.375	-10
	5-7	1.361				.5998	.3948	1.377	16
	7-8	1.303				.6790	.8472	1.286	-17
	8-9	1.359				.4630	.4357	1.359	0
	4-9	1.350				.5271	.5035	1.355	5
	6-10	1.220				.7525	.7245	1.245	21
2-11	1.321				.4799	.4735	1.361	40	
30 Xanthazol-mono- hydrat 	1-2	1.381		12 X	dd)	.3972	.3988	1.377	-4
	2-3	1.362				.4112	.4171	1.373	11
	3-4	1.364				.3643	.3460	1.388	24
	4-5	1.383				.5279	.5952	1.409	26
	5-6	1.455				.3378	.3646	1.477	22
	1-6	1.373				.4072	.4050	1.375	2
	5-7	1.341				.6924	.6059	1.333	-8
	7-8	1.303				.5315	.6155	1.327	24
	8-9	1.346				.4540	.5497	1.339	-7
	4-9	1.325				.6910	.6364	1.327	2
	6-10	1.221				.7784	.7663	1.235	14
2-11	1.218				.7543	.7502	1.239	21	

Anmerkungen zu Tab. 3

- *^{a)} Strukturbestimmungsmethode: X = dreidimensionale Röntgenstrukturbestimmung, ED = Elektronenbeugung, MW = Mikrowellenspektroskopie.
 **^{b)} HMO-Berechnung mit dem Parametersatz (4).
 ***^{c)} HMO-Berechnung mit den neuen Parametern (4) und (10).
 ****^{d)} Nach Gleichung (7), (8) und (9) mit den Parametern (4) und (10) berechnete Bindungsabstände.
 *^{e)} Alkylsubstituenten vernachlässigt.
 *^{f)} Als planar angenommen.

Literatur zu Tab. 3

- a) G. S. D. King, *J. chem. Soc. [London] B* 1956, 1224.
 b) C. H. Chang, R. F. Porter und S. H. Bauer, *Acta crystallogr. [Copenhagen] A* 25, S 152 (1969).
 c) L. Pierce und S. V. Dobyms, *J. Amer. chem. Soc.* 84, 2651 (1962).
 d) J. E. Wollvab und L. H. Scharpen, *J. chem. Physics* 51, 1584 (1969).
 e) C. J. Brown, *Acta crystallogr. [Copenhagen]* 21, 146 (1966).
 f) H. Hope und D. Victor, *Acta crystallogr. [Copenhagen] B* 25, 1849 (1969).
 g) B. Duffen, *Acta crystallogr. [Copenhagen] B* 24, 1256 (1968).
 h) H. H. Erichsen und C. Rønning, *Acta chem. scand.* 22, 1430 (1968).
 i) S. Furberg und J. Solbakk, *Acta chem. scand.* 23, 3248 (1969).
 j) J. Okaya und R. Pepinsky, *Acta crystallogr. [Copenhagen]* 10, 681 (1957).
 k) W. C. Hamilton und S. J. La Placa, *Acta crystallogr. [Copenhagen] B* 24, 1147 (1968).
 l) H. W. W. Ehrlich, *Acta crystallogr. [Copenhagen]* 13, 946 (1960).
 m) P. Goldstein, J. Laddell und G. Abowitz, *Acta crystallogr. [Copenhagen] B* 25, 135 (1969).
 n) K. Britts und I. L. Karle, *Acta crystallogr. [Copenhagen]* 22, 308 (1967).
 o) J. H. Bryden, *Acta crystallogr. [Copenhagen]* 9, 874 (1956).
 p) G. J. Palenik, *Acta crystallogr. [Copenhagen]* 16, 596 (1963).
 q) F. Bertinotti, G. Giacomello und A. M. Liquori, *Acta crystallogr. [Copenhagen]* 9, 510 (1956).
 r) C. Sabelli, P. Tangocci und P. F. Zanazzi, *Acta crystallogr. [Copenhagen] B* 25, 2231 (1969).
 s) D. B. Chesnut und R. E. Marsh, *Acta crystallogr. [Copenhagen]* 11, 413 (1958).
 t) L. H. Jensen und E. C. Lingafelter, *Acta crystallogr. [Copenhagen]* 14, 507 (1961).

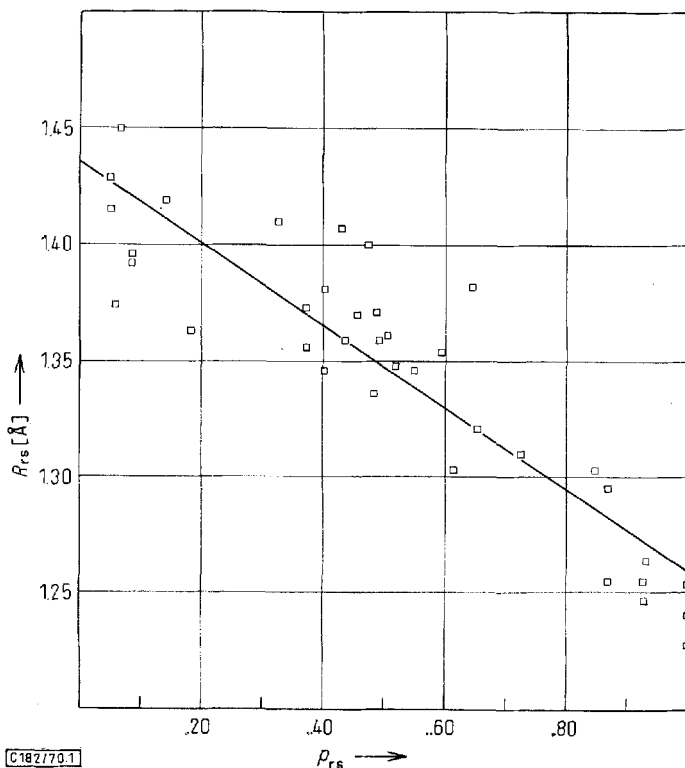
- u) Y. Tomile, C. H. Koo und J. Nitta, Acta crystallogr. [Copenhagen] **11**, 774 (1958).
 v) R. Shitani, Acta crystallogr. [Copenhagen] **13**, 609 (1960).
 w) P. Cucka, Acta crystallogr. [Copenhagen] **16**, 318 (1963).
 x) D. L. Smith und E. K. Bowett, Acta crystallogr. [Copenhagen] **B 25**, 2355 (1969).
 y) M. Vijayan und M. A. Viswamitra, Acta crystallogr. [Copenhagen] **21**, 522 (1966).
 z) G. Arcovito, M. Bonamico, A. Domenicano und A. Vagiaco, J. chem. Soc. [London] **B 1969**, 733.
 aa) J. L. Galigné und J. Falgouérettes, Acta crystallogr. [Copenhagen] **B 24**, 1523 (1968).
 bb) B. Bak, J. T. Nielson, L. Nygaard, J. Rastrup-Anderson und P. H. Steiner, J. molecular Spectroscopy **19**, 458 (1966).
 cc) J. Sletten, E. Sletten und L. H. Jensen, Acta crystallogr. [Copenhagen] **B 24**, 1692 (1968).
 dd) H. C. Mez und J. Donohue, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. **130**, 376 (1969).
 ee) R. Basu, Theoret. chim. Acta [Berlin] **2**, 215 (1964).
 ff) M. J. S. Dewar und G. J. Gleicher, J. chem. Physics **44**, 759 (1966).
 gg) L. Pujol, Tetrahedron [London] **24**, 3635 (1968).
 hh) M. Bossa, A. Sgamellotti und F. A. Gianturo, J. chem. Soc. [London] **B 1969**, 742.

Die mit den Parametern (4) erhaltenen NN- π -Bindungsordnungen und die Bindungsabstände der Tab. 3 sind in Abbild. 1 aufgetragen. Die Gleichung (5) der nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelten Ausgleichsgerade lautet

$$R_{rs} [\text{\AA}] = 1.440 - 0.197 p_{rs} \quad (5)$$

mit einer Standardabweichung von 0.027 \AA für 37 Werte und einem Korrelationskoeffizienten von 0.890.

Der Korrelationskoeffizient der Beziehung ist nicht schlecht und den zuvor erhaltenen vergleichbar, die Standardabweichung ist dagegen recht groß.



Abbild. 1. HMO- π -Bindungsordnung-Bindungsabstände-Beziehung (5) für die NN-Bindungen der Tab. 3, berechnet mit den Parametern (4)

Bestimmung der Resonanzintegralparameter k_{NN} für NN-Bindungen

Nach dem bereits beschriebenen Verfahren^{3,4)} werden aus Bindungs-Bindungs-Polarisierbarkeiten²³⁾ $\pi_{tu,rs}$ nach (6) und den HMO- π -Bindungsordnung-Bindungs-

$$\Delta p_{rs} = \pi_{tu,rs} \Delta \beta_{tu} = \pi_{NN,rs} (k_{NN}^{\text{neu}} - k_{NN}^{\text{alt}}) \quad (6)$$

$$R_{rs}^{\text{CC}} [\text{Å}] = 1.585 - 0.295 p_{rs} \quad (7)$$

$$R_{rs}^{\text{CN}} [\text{Å}] = 1.460 - 0.209 p_{rs} \quad (8)$$

$$R_{rs}^{\text{CO}} [\text{Å}] = 1.431 - 0.256 p_{rs} \quad (9)$$

längen-Beziehungen (7)²⁾, (8)^{1,3)} und (9)^{1,4)} neue Resonanzintegralparameter k_{NN}^{neu} für folgende Typen von NN-Bindungen bestimmt:

$$\begin{array}{lll} \text{a)} & \text{--}\underline{\text{N}}\text{--}\underline{\text{N}}\text{--}, & \text{s. Tab. 4;} & k_{\text{--}\underline{\text{N}}\text{--}\underline{\text{N}}\text{--}}^{\text{neu}} = 2.7 \pm 0.1 \\ \text{b)} & \text{=}\underline{\text{N}}\text{--}\underline{\text{N}}\text{=}, & \text{s. Tab. 5;} & k_{\text{=}\underline{\text{N}}\text{--}\underline{\text{N}}\text{=}} = 1.1 \pm 0.1 \\ \text{c)} & \text{=}\underline{\text{N}}\text{--}\underline{\text{N}}\text{<}, & \text{s. Tab. 6;} & k_{\text{=}\underline{\text{N}}\text{--}\underline{\text{N}}\text{<}} = 1.4 \pm 0.2 \\ \text{d)} & \text{>}\underline{\text{N}}\text{--}\underline{\text{N}}\text{<}, & \text{s. Tab. 7;} & k_{\text{>}\underline{\text{N}}\text{--}\underline{\text{N}}\text{<}} = 0.8 \pm 0.1 \end{array} \quad (10)$$

In den Tab. 4–7 sind die zur Ableitung der verschiedenen k_{NN} -Werte benötigten Größen zusammengestellt. Die Mittelung der Werte für die einzelnen Bindungen und der resultierenden Werte für die einzelnen Verbindungen geschah mit Hilfe der statistischen Formeln²⁴⁾ (11) unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Fehler σ_i .

$$\bar{\Delta \beta} = \frac{\sum_i \frac{\Delta \beta_i}{\sigma_i^2}}{\sum_i \frac{1}{\sigma_i^2}} ; \quad \bar{\sigma} = \sqrt{\frac{1}{\sum_i \frac{1}{\sigma_i^2}}} \quad (11)$$

Die neuen Resonanzintegralparameter sind in (10) zusammengestellt. Die einzelnen Werte liegen in vernünftigen Größenordnungen. Nur der Wert für die Azobindung $k_{\text{--}\underline{\text{N}}\text{--}\underline{\text{N}}\text{--}}$ erscheint erstaunlich hoch. Er folgt aber eindeutig aus den Werten für die beiden Verbindungen in Tab. 4.

Die HMO- π -Bindungsordnungen, die mit diesen neuen k_{NN} -Parametern (10) und den anderen Heteroparametern (4) berechnet wurden, sind in Tab. 3 ebenfalls angegeben und in Abbild. 2 graphisch dargestellt. Die Gleichung der Ausgleichsgerade (12) lautet nun

$$R_{rs}^{\text{NN}} [\text{Å}] = 1.436 - 0.177 p_{rs} \quad (12)$$

²³⁾ C. A. Coulson und H. C. Longuet-Higgins, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A **191**, 39 (1947); Ser. A **193**, 447 (1948).

²⁴⁾ L. E. Sutton, Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, Special Publication No. 11 of the Chemical Society, London, Burlington House, 1958.

mit einer Standardabweichung von 0.025 Å für 37 Werte und einem Korrelationskoeffizienten von 0.905. Standardabweichung und Korrelationskoeffizient sind gegenüber (5) geringfügig verbessert.

Tab. 4. Werte zur Bestimmung der Resonanzintegralparameter $k_{\underline{N}-\underline{N}}$

Verbindung	Bindung*) rs	p_{rs}^{HMO}	p_{rs}^{exp}	$\Delta p_{rs} =$ $p_{rs}^{\text{exp}} - p_{rs}^{\text{HMO}}$	π^{HMO}	$\Delta\beta_{rs} =$ $\frac{\Delta p_{rs}}{\pi^{\text{HMO}}}$	Fehler = $\frac{\sigma_{R_{rs}}}{B \cdot \pi^{\text{HMO}}}$
Azobenzol	1--2	.4590	.124	-.335	-.1664	2.01	0.086
	2--3	.5863	.668	.082	.0623	1.32	0.163
	3--4	.6861	.658	-.028	-.0188	1.49	0.54
	4--5	.6519	.722	.070	.0172	4.07	0.59
	5--6	.6519	.650	-.002	.0172	0.12	0.59
	6--7	.6861	.695	.009	-.0188	-0.48	0.54
	2--7	.5863	.661	.075	.0623	1.20	0.16
					Mittelw. 1.70		± 0.07
<i>p,p'</i> -Dichlor- azobenzol	1--2	.5847	.630	.045	.0629	.716	0.27
	2--3	.6888	.671	-.018	-.0205	.878	0.83
	3--4	.6451	.691	.045	.0191	2.41	0.89
	4--5	.6451	.688	.043	.0191	2.25	0.89
	5--6	.6888	.650	-.039	-.0205	1.90	0.83
	1--6	.5847	.667	.082	.0629	1.30	0.27
	1--7	.4613	.081	-.380	-.1667	2.28	0.14
				Mittelw. 1.83		± 0.14	
Mittelwert: $\Delta\beta_{\underline{N}-\underline{N}} = (k_{\underline{N}-\underline{N}}^{\text{neu}} - 1.00) = 1.73$							± 0.06

*) Siehe Tab. 3.

Tab. 5. Werte zur Bestimmung der Resonanzintegralparameter $k_{\underline{N}-\underline{N}}$

Verbindung	Bindung*) rs	p_{rs}^{HMO}	p_{rs}^{exp}	$\Delta p_{rs} =$ $p_{rs}^{\text{exp}} - p_{rs}^{\text{HMO}}$	π^{HMO}	$\Delta\beta_{rs} =$ $\frac{\Delta p_{rs}}{\pi^{\text{HMO}}}$	Fehler = $\frac{\sigma_{R_{rs}}}{B \cdot \pi^{\text{HMO}}}$
Na-Tetrazolat	(1--2), 1--5	.5046	.674	.169	.0377	4.48	0.38
	(2--3), 1--5	.5046	.674	.169	-.0248	-6.82	0.58
					Mittelw. 1.09		± 0.32
1,2,4,5-Tetrazin	2--3	.6589	.603	-.056	.0499	-1.12	± 0.96
Pyridazino- [4,5- <i>d</i>]- pyridazin	1--2	.7465	.708	-.039	-.1344	0.29	0.14
	4--5	.5204	.548	.028	.0829	0.338	0.146
	5--6	.5610	.667	.006	-.0949	-0.063	0.143
					Mittelw. 0.19		± 0.08
Salicylaldehyd	1--2	.3295	.242	-.098	-.0054	18.2	2.89
	2--3	.6361	.651	.015	.0061	2.46	2.22
	3--4	.6726	.756	-.017	-.0056	3.04	3.02
	4--5	.6442	.590	-.054	-.0003	180.	56.5
	5--6	.6866	.705	.018	.0003	60.	45.2
	6--7	.5966	.638	.041	-.0082	-5.0	1.66
	2--7	.5641	.528	-.036	-.0101	3.57	1.34
	7--8	.4521	.465	.013	.0266	.49	0.38
	8--9	.7750	.890	.115	-.1064	1.08	0.18
				Mittelw. -0.66		± 0.16	
Mittelwert: $\Delta\beta_{\underline{N}-\underline{N}} = (k_{\underline{N}-\underline{N}}^{\text{neu}} - 1.00) = 0.06$							± 0.07

*) Siehe Tab. 3.

Tab. 6. Werte zur Bestimmung der Resonanzintegralparameter $k_{-\bar{N}-\bar{N}}=$

Verbindung	Bindung *) rs	ρ_{rs}^{HMO}	ρ_s^{exp}	$\Delta p_{rs} =$ $\rho_{rs}^{exp} - \rho_{rs}^{HMO}$	π^{HMO}	$\frac{\Delta \beta_{rs} =}{\pi^{HMO}} =$ $\frac{\Delta p_{rs}}{\pi^{HMO}}$	Fehler = $\frac{\sigma_{R_{rs}}}{B \cdot \pi^{HMO}}$
1.2.4-Triazol	2-3	.7504	.656	-.094	-.0586	1.60	0.25
	3-4	.5807	.516	-.065	.0393	-1.65	0.37
	4-5	.6776	.650	-.028	.0126	-2.22	1.14
	1-5	.6110	.617	.006	-.0097	-0.62	1.48
*) Siehe Tab. 3.		Mittelwert: $\Delta \beta_{-\bar{N}-\bar{N}} = (k_{-\bar{N}-\bar{N}}^{neu} - 1.00) = 0.47$					± 0.21

Tab. 7. Werte zur Bestimmung der Resonanzintegralparameter $k_{-\bar{N}-\bar{N}}=$

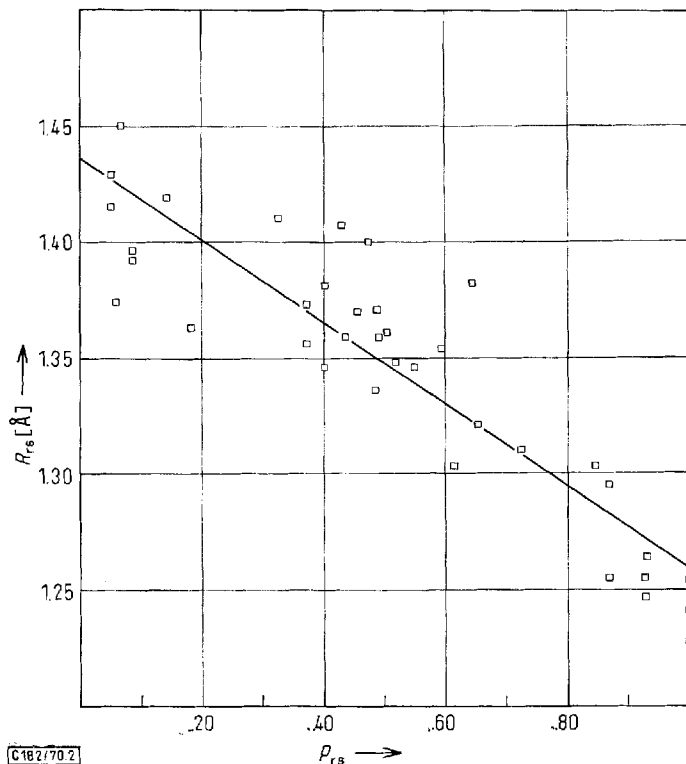
Verbindung	Bindung *) rs	ρ_{rs}^{HMO}	ρ_{rs}^{exp}	$\Delta p_{rs} =$ $\rho_{rs}^{exp} - \rho_{rs}^{HMO}$	π^{HMO}	$\frac{\Delta \beta_{rs} =}{\pi^{HMO}} =$ $\frac{\Delta p_{rs}}{\pi^{HMO}}$	Fehler = $\frac{\sigma_{R_{rs}}}{B \cdot \pi^{HMO}}$
Hydrazid	2-3	.5061	.626	.120	.0902	1.33	0.27
	3-4	.7951	.710	-.085	-.0725	1.17	0.27
		Mittelw. 1.25					± 0.19
N,N'-Diformyl- hydrazin	1-2	.8040	.848	.044	-.0480	-0.90	0.40
	2-3	.4921	.646	.154	.0573	2.68	0.24
		Mittelw. 1.73					± 0.20
N,N'-Diacetyl- hydrazin	1-2	.8040	.820	.016	-.0490	-0.33	0.48
	2-3	.4921	.568	.076	.0573	1.33	0.67
		Mittelw. 0.23					± 0.39
2-Acetyl- indazolion-(3)	1-2	.6966	.705	.008	.0205	0.39	0.50
	2-3	.6344	.620	-.014	-.0185	0.76	0.55
	3-4	.6901	.698	.008	.0136	0.59	0.75
	4-5	.6105	.661	.051	-.0167	-3.06	0.61
	5-6	.5674	.668	.101	-.0241	-4.20	0.42
	1-6	.5929	.654	.061	-.0324	-1.88	0.31
	6-7	.4380	.330	-.108	.0682	-1.58	0.21
	8-9	.4290	.273	-.156	.0486	-3.20	0.30
	9-10	.7323	.816	.084	-.0663	-1.27	0.18
	5-9	.3911	.441	.050	.0449	1.12	0.23
	8-11	.4284	.335	-.093	.0104	-8.95	1.38
11-12	.8321	.872	.040	-.0196	-2.04	0.58	
		Mittelw. -1.46					± 0.09
*) Siehe Tab. 3.		Mittelwert: $\Delta \beta_{-\bar{N}-\bar{N}} = (k_{-\bar{N}-\bar{N}}^{neu} - 1.00) = -0.22$					± 0.08

Die Gleichung der Ausgleichsgeraden (13) für die PPP-SCF- π -Bindungsordnungen der Tab. 3, die in Abbild. 3 dargestellt ist, beträgt

$$R_{rs}^{NN,PPP} [\text{\AA}] = 1.414 - 0.169 \rho_{rs} \quad (13)$$

mit einer Standardabweichung von 0.025 Å für 8 Werte und einem Korrelationskoeffizienten von 0.932.

Die HMO- π -Bindungsordnung-Bindungslängen-Beziehungen für die übrigen π -Bindungen der Verbindungen der Tab. 3 sind in Tab. 8 zusammengestellt.

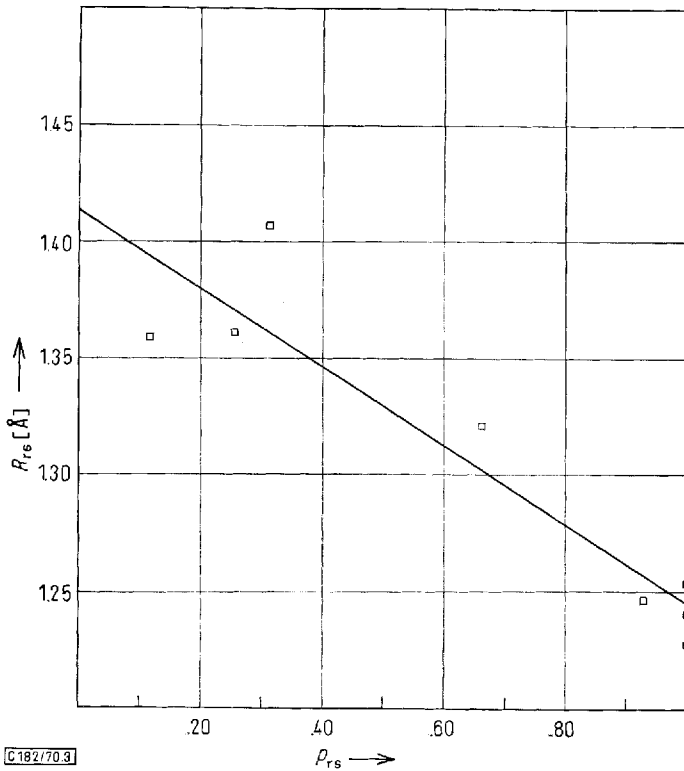


Abbild. 2. HMO- π -Bindungsordnung-Bindungslängen-Beziehung (12) für die NN-Bindungen der Tab. 3, berechnet mit den Parametern (4) und den neuen Resonanzintegralparametern (10)

Tab. 8. Parameter der linearen HMO- π -Bindungsordnung-Bindungslängen-Beziehungen $R_{rs} [\text{Å}] = S - B \rho_{rs}$ für die π -Bindungen der Tab. 3

Nr.	Art der π -Bindungen	Parametersatz	$S [\text{Å}]$	$-B$	Standardabweichung $[\text{Å}]$	Korrelationskoeffizient	Zahl d. Werte
(14)	CO	(4)	1.493	0.332	0.026	0.910	15
(15)	CO	(4) + (10)	1.495	0.336	0.024	0.924	15
(9) ⁴⁾	CO	(4)	1.431	0.256	0.022	0.923	226
(16)	CN	(4)	1.479	0.235	0.031	0.720	57
(17)	CN	(4) + (10)	1.481	0.251	0.024	0.844	57
(8) ¹⁾	CN	(4)	1.460	0.209	0.021	0.790	308
(18)	CC	(4)	1.527	0.219	0.019	0.757	73
(19)	CC	(4) + (10)	1.544	0.242	0.019	0.759	73
(7) ²⁾	CC	(4)	1.585	0.295	0.017	0.895	136

Die Werte der Tab. 8 zeigen deutlich, daß die neuen k_{NN} -Parameter (10) jeweils eine Verbesserung der statistischen Größen der Ausgleichsgeraden ergeben. Die erhaltenen Parameterwerte der Ausgleichsgeraden weichen aber von den zuvor ermittelten Beziehungen (7)–(9) ab, wobei die Abweichungen jedoch jeweils im Fehlerbereich von $\pm 2\sigma$ liegen.



Abbild. 3. PPP-SCF- π -Bindungsordnung-Bindungslängen-Beziehung (13) für die NN-Bindungswerte der Tab. 3

Herrn Professor Dr. *Ernst Bayer* wird für die wohlwollende Unterstützung und Förderung dieser Arbeit herzlich gedankt.

[182/70]