

## SPINDICHTEVERTEILUNG IN UNSYMMETRISCHEN SANDWICH-KOMPLEXEN

### I. ESR- UND $^1\text{H}$ -NMR-SPEKTREN VON $\pi$ -CYCLOPENTADIENYL- $\pi$ -BENZOLCHROM(I) UND $\pi$ -CYCLOPENTADIENYL- $\pi$ -CYCLOHEPTATRIENYLCHROM(I)-KATION

CH. ELSCHENBROICH und F. GERSON

*Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel (Schweiz)*

(Eingegangen den 10. Juli 1972)

#### SUMMARY

ESR spectra of fluid and solid solutions as well as  $^1\text{H}$  NMR spectra of polycrystalline samples are reported for the title compounds. An attempt has been made to relate the magnetic parameters to the ring size of the aromatic ligands and the total charge of the complexes.

#### ZUSAMMENFASSUNG

ESR-Spektren von flüssigen und glasartigerstarrten Lösungen sowie  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von polykristallinen Proben wurden für die Titel-Verbindungen vermessen. Die magnetischen Parameter deuten auf eine Korrelation mit der Ringgrösse der aromatischen Liganden und der Gesamtladung der Komplexe hin.

---

#### EINLEITUNG

Trotz zahlreicher Untersuchungen<sup>1–3</sup> steht die Elektronenstruktur paramagnetischer Diaromaten–Metall-Komplexe noch zur Diskussion. Insbesondere herrscht noch keine völlige Klarheit über die Ladungsverteilung und den Mechanismus der Spin-Übertragung in diesen Verbindungen. Mit den vorliegenden Ergebnissen von systematischen ESR- und  $^1\text{H}$ -NMR-Untersuchungen an Diaromaten–Chrom-Komplexen soll versucht werden, ein wenig Einsicht in den Einfluss von Ringgrösse und Komplex-Gesamtladung auf die Verteilung der Spinpopulation zu gewinnen.

Im folgenden werden die Komplexe  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}^{\text{I}}(\pi\text{-C}_6\text{H}_6)$ ,  $(\pi\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}^0$  und  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}^0(\pi\text{-C}_7\text{H}_7)$  als CpCrBz, Bz<sub>2</sub>Cr und CpCrTr bezeichnet.

#### EXPERIMENTELLES

Die Darstellung von CpCrBz, Bz<sub>2</sub>Cr und CpCrTr erfolgte gemäss bekannter Methoden<sup>4</sup>. Die beiden letztgenannten diamagnetischen Komplexe wurden durch Luftoxidation in die entsprechenden paramagnetischen Kationen überführt und als

schwerlösliche Hexafluorophosphate  $[\text{Bz}_2\text{Cr}] \text{PF}_6$  und  $[\text{CpCrTr}] \text{PF}_6$  isoliert.

Für ESR-Messungen (Varian E-9) dienten ca.  $10^{-3} M$  Lösungen in  $\text{N}_2$ -gesättigtem Petroläther (für  $\text{CpCrBz}$ ) oder in  $N,N$ -Dimethylformamid/Chloroform-1/1-Gemisch (für  $[\text{Bz}_2\text{Cr}] \text{PF}_6$  und  $[\text{CpCrTr}] \text{PF}_6$ ). Die Spektren von glasig erstarrten Proben wurden alle im letztgenannten Gemisch aufgenommen. Die Extremwerte des  $g$ -Tensors ergaben sich aus Messungen in einem Doppel-Hohlraumresonator mit Fremy-Salz als Referenz.

Bei der Aufnahme von  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (Varian HA-100, HR-Mode) an Pulvern wurde die Eichung des Magnetfeldes mittels der Modulations-Seitenbanden vorgenommen, die von dem Signal des Tetramethylsilans (externer Standard) stammten. Neben der üblichen Modulationsfrequenz von 2.5 kHz konnte auch eine solche von 41 kHz verwendet werden, was eine Überprüfung der Eichung im grossen ppm-Bereich ermöglichte\*.

## ERGEBNISSE

Die ESR- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von  $\text{CpCrBz}$  und  $[\text{CpCrTr}]^{\oplus}$  sind in Fig. 1, 2 und 3 wiedergegeben; die charakteristischen magnetischen Daten für die beiden Komplexe sowie für  $[\text{Bz}_2\text{Cr}]^{\oplus}$  wurden in Tabelle 1 zusammengestellt.

Fig. 1a und 1c zeigen die ESR-Aufnahmen an verdünnten Lösungen von  $\text{CpCrBz}$  und  $[\text{CpCrTr}]^{\oplus}$ , deren Hyperfein-Komponenten sich deutlich in ihrer Linienbreite unterscheiden. So sind die durch Ringprotonen bedingten Aufspaltungen im Spektrum von  $\text{CpCrBz}$  erst unterhalb  $-130^\circ$  zu beobachten, während sie für  $[\text{CpCrTr}]^{\oplus}$  bereits bei Raumtemperatur auftreten. Dementsprechend wurden für die Computer-Simulation der Spektren (Fig. 1b und 1d)—neben den in Tabelle 1 an-

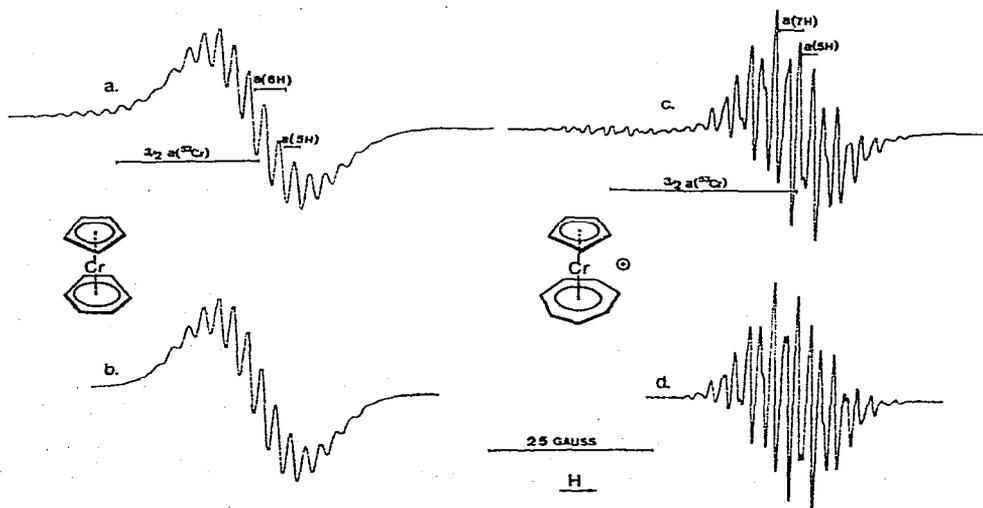


Fig. 1. a, c: ESR-Spektren von  $\text{CpCrBz}$  und  $[\text{CpCrTr}]^{\oplus}$ , aufgenommen bei  $-150^\circ$  anhand einer Lösung in tiefsiedendem Petroläther bzw. bei  $-55^\circ$  in  $N,N$ -Dimethylformamid/Chloroform-1/1-Gemisch. b, d: Simulierte Spektren (vgl. Text und Tabelle 1) ohne Berücksichtigung der  $^{53}\text{Cr}$ -Satelliten.

\* Wir danken Herrn Dr. G. Rist von der Firma Ciba-Geigy für die Aufnahme dieses Spektrums.

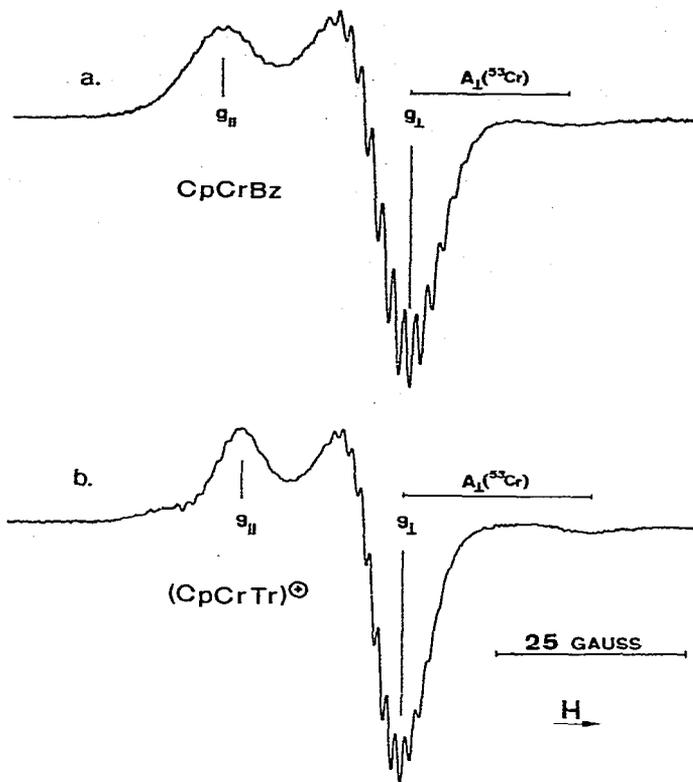


Fig. 2. ESR-Spektren von CpCrBz (a) und [CpCrTr]<sup>+</sup> (b), aufgenommen bei  $-130^{\circ}$  anhand glasartig erstarrter Proben in *N,N*-Dimethylformamid/Chloroform-1/1-Gemisch.

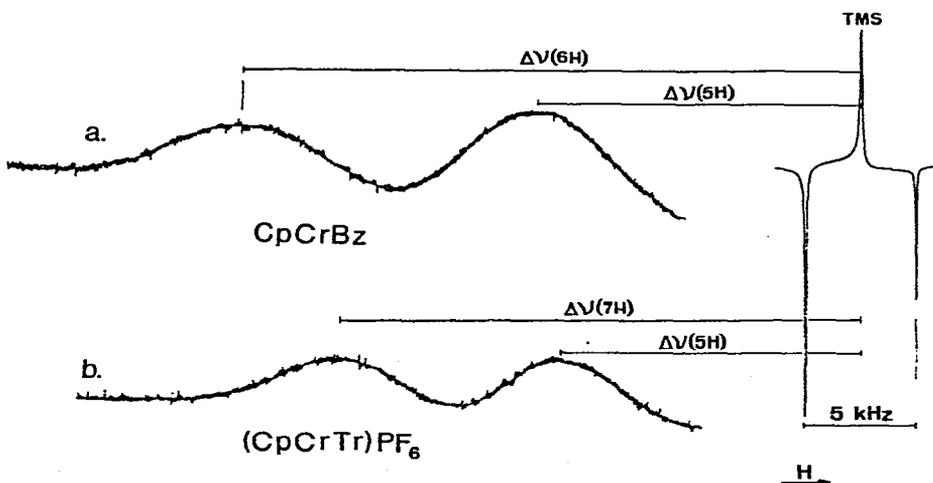


Fig. 3. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (100 MHz) polykristalliner Proben von CpCrBz (a) und [CpCrTr]PF<sub>6</sub> (b), aufgenommen bei  $+27^{\circ}$ .

TABELLE 1

ESR UND <sup>1</sup>H-NMR PARAMETER FÜR DIE KOMPLEXE CpCrBz, [Bz<sub>2</sub>Cr]<sup>⊖</sup> UND [CpCrTr]<sup>⊖</sup>

$g$ -Werte ( $\pm 0.0005$ )		Kopplungskonstanten in Gauss				Chemische Verschiebung $\Delta\nu(H)$ in ppm (in Gauss)						
$\langle g \rangle$	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$a(H)$	$a(^{53}\text{Cr})$	$A_{\parallel}(^{53}\text{Cr})$	$A_{\perp}(^{53}\text{Cr})$	$C_p$	$B_z$	$Tr$	$C_p$	$B_z$	$Tr$
			$C_p$	$B_z$	$Tr$							
CpCrBz	1.9885	2.0030	1.9787	2.35 $\pm 0.03$	4.65 $\pm 0.1$	14.68 $\pm 0.1$	-0.5	22.3 $\pm 0.1$	-172 $\pm$ 5 (+2.37 $\pm$ 0.05)	-340 $\pm$ 5 (+4.68 $\pm$ 0.05)		
[Bz <sub>2</sub> Cr] <sup>⊖</sup>	1.9867	2.0021	1.9789		3.38 $\pm 0.05$	18.1 <sup>a</sup> $\pm 0.1$	0.5 <sup>a</sup> $\pm 0.2$	26.9 <sup>a</sup> $\pm 0.1$		-240 $\pm$ 5 (+3.33 $\pm$ 0.05)		
[CpCrTr] <sup>⊖</sup>	1.9882	2.0001	1.9797	2.16 $\pm 0.02$	3.62 $\pm 0.03$	19.0 $\pm 0.1$	6.92 $\pm 0.2$	25.0 $\pm 0.1$	-161 $\pm$ 5 (+2.21 $\pm$ 0.05)	-265 $\pm$ 5 (+3.64 $\pm$ 0.05)		

<sup>a</sup> Cit. Ref. 5.

gegebenen isotropen Kopplungskonstanten  $a(\text{H})$  der Ringprotonen—unterschiedliche Linienbreiten von 2.1 bzw. 0.75 Gauss verwendet.

Den ESR-Spektren an glasartig erstarrten Proben (Fig. 2) lassen sich für einen axial-symmetrischen  $g$ -Tensor (siehe Diskussion) die Extremwerte  $g_{\parallel}$  und  $g_{\perp}$  entnehmen, welche ebenfalls in Tabelle 1 angeführt sind. Unter der Annahme, dass die Hyperfein- und  $g$ -Tensoren koaxial sind, können ferner die Kopplungskonstanten  $A_{\perp} (^{53}\text{Cr})$  aus den Abständen zwischen den  $g_{\perp}$ -Signalen und ihren Hochfeld-Satelliten bestimmt werden. (Die zugehörigen Tieffeld-Satelliten sind unter dem  $g_{\parallel}$ -Signal verborgen). Dagegen ist es nicht möglich, die Kopplungskonstanten  $A_{\parallel} (^{53}\text{Cr})$  direkt aus den Spektren zu ermitteln. Der geringe Betrag von  $A_{\parallel} (^{53}\text{Cr})$  und die niedrige Intensität der zugehörigen Satelliten haben nämlich zur Folge, dass diese Satelliten entweder vom  $g_{\parallel}$ -Signal nicht zu trennen sind (Fig. 2a) oder unter das  $g_{\perp}$ -Signal und seinen Tieffeld-Satelliten zu liegen kommen (Fig. 2b). Die in der Tabelle 1 angegebenen  $A_{\parallel} (^{53}\text{Cr})$ -Werte ergeben sich aus der Beziehung  $a = \frac{1}{3}(A_{\parallel} + 2A_{\perp})$ , wobei die isotropen Kopplungskonstanten  $a(^{53}\text{Cr})$  durch die Spektren von Lösungen (Fig. 1 und Tabelle 1) geliefert werden. Hinsichtlich der  $^1\text{H}$ -Hyperfeinstruktur, welche für die  $g_{\perp}$ - und  $g_{\parallel}$ -Signale zum Teil aufgelöst bzw. nur angedeutet ist, lässt sich mit Sicherheit lediglich auf die Relation  $A_{\perp}(\text{H}) > A_{\parallel}(\text{H})$  (Unterschied ca. 10%) schliessen. Eine analoge Relation wird im Falle von  $[\text{Bz}_2\text{Cr}]^{\oplus}$  gefunden<sup>5</sup>.

Die in Fig. 3 abgebildeten  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren polykristalliner Proben von  $\text{CpCrBz}$  und  $[\text{CpCrTr}]\text{PF}_6$  weisen jeweils zwei gut voneinander abgetrennte und—relativ zum Tetramethylsilan—nach tieferem Feld verschobene breite Signale auf. Eine einzige, ebenfalls nach tieferem Feld verlagerte Absorption zeigt, wie erwartet, eine polykristalline Probe von  $[\text{Bz}_2\text{Cr}]\text{PF}_6$ , deren Spektrum zu Vergleichszwecken aufgenommen wurde. Die relativen Intensitäten (5.3/7) der beiden Signale von  $[\text{CpCrTr}]\text{PF}_6$  (Fig. 3b) erlauben eine eindeutige Zuordnung zu den fünf bzw. sieben äquivalenten Ringprotonen. Für  $\text{CpCrBz}$  (Fig. 3a) hingegen war ein solches Verfahren mit allzugrosser Unsicherheit behaftet (nahezu gleiche Sätze von fünf und sechs äquivalenten Protonen; starke Verbreiterung des bei tieferem Feld liegenden Signals), so dass hier die Zuordnung mit Hilfe der ESR-Messwerte vorgenommen wurde. Die chemischen Verschiebungen  $\Delta\nu(\text{H})/\nu$  sind neben den ESR-Daten in Tabelle 1 angegeben.

## DISKUSSION

Die ESR-Spektren von  $\text{CpCrBz}$  und  $[\text{CpCrTr}]^{\oplus}$  zeigen in Bezug auf die charakteristischen Parameter ( $g$ -Werte, Hyperfein-Kopplungskonstanten und Linienbreiten) weitgehende Ähnlichkeit mit dem Spektrum von  $[\text{Bz}_2\text{Cr}]^{\oplus}$ . Den unsymmetrischen isoelektronischen Komplexen muss daher ein Grundzustand zugeschrieben werden, der sich zwar—der niedrigen Symmetrie wegen—nicht exakt als  $A_{1g}$  klassifizieren, aber eindeutig mit dem  $A_{1g}$ -Zustand von  $[\text{Bz}_2\text{Cr}]^{\oplus}$  korrelieren lässt. Insbesondere ist zu erwarten, dass die nodalen Eigenschaften der Orbitale, im allgemeinen, und des einfach besetzten MO's im speziellen, durch die Symmetrierniedrigung nicht wesentlich geändert werden. Man kann deshalb für  $\text{CpCrBz}$  und  $[\text{CpCrTr}]^{\oplus}$  eine quasi axiale Symmetrie annehmen, was durch die spektroskopischen Eigenschaften bestätigt wird.

Ein auffälliger Unterschied in den ESR-Spektren der drei Komplexe besteht in

der Variation der Linienbreiten; diese betragen bei  $-50^\circ$  für  $[\text{CpCrTr}]^\oplus$ ,  $[\text{Bz}_2\text{Cr}]^\oplus$  und  $\text{CpCrBz}$  0.7 bzw. 1.5 bzw. ca. 3 Gauss. Erwartungsgemäss nimmt in der gleichen Reihenfolge der  $g$ -Anisotropie  $|g_{\parallel} - g_{\perp}|$  zu (Tabelle 1). Über eine vergleichbare Abhängigkeit der Auflösung von der  $g$ -Anisotropie wurde bereits in  $[\text{Bz}_2\text{M}]^\oplus$ -Reihe ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) berichtet<sup>6</sup>.

Die Hyperfein-Anisotropie ist für die Ringprotonen gering, für die  $^{53}\text{Cr}$ -Kerne jedoch sehr ausgeprägt, wie dies aus den  $A_{\parallel}$  ( $^{53}\text{Cr}$ )- und  $A_{\perp}$  ( $^{53}\text{Cr}$ )-Werten hervorgeht. Dem negativen Vorzeichen des magnetischen Moments von  $^{53}\text{Cr}$  sowie den positiven Vorzeichen der  $\text{Cr}-3d_{z^2}$ -Spinpopulation und  $(g_{\parallel} - g_{\perp})$  entsprechend sind die Satelliten an der Hochfeld- breiter als an der Tieffeld-Seite. Dies bedeutet, dass die Kopplungskonstante  $a(^{53}\text{Cr})$  positiv ist.

Eine eindeutige Zuordnung von Hyperfein-Kopplungskonstanten  $a(\text{H})$  sowie ihre vollständige Bestimmung nach Grösse und Vorzeichen gelingt durch eine Kombination von ESR und NMR. Üblicherweise schliessen sich die NMR- und die hochauflösende ESR-Spektroskopie in ihrer Durchführbarkeit gegenseitig aus<sup>7</sup>. Der Grund hierfür liegt bekanntlich in den unterschiedlichen Anforderungen an die Elektronen-Relaxationszeit: NMR:  $T_{1e} < 10^{-11}$  und ESR:  $T_{1e} > 10^{-9}$  sec<sup>8</sup>. Dass sich im Falle der hier betrachteten Komplexe sowohl NMR- als auch genügend aufgelöste ESR-Spektren erhalten lassen, deutet auf die Erfüllung beider obiger Bedingungen hin. In der Tat kann aus der an Lösungen beobachteten ESR-Linienbreite der Grössenordnung 1 Gauss (=2.8 MHz) geschlossen werden, dass  $T_{1e} > 10^{-7}$  sein muss. Andererseits liefert die Formel<sup>7</sup>(1) für die an Pulvern gemessene NMR-Linienbreite  $\Delta T_2^{-1} \approx 5$  kHz und eine Kopplungskonstante  $a(\text{H}) \approx 10$  MHz eine Schätzung von  $T_{1e} \approx 10^{-10}$  sec.

$$\Delta T_2^{-1} = T_{1e} \cdot \frac{a^2(\text{H})}{8} \quad (1)$$

Diese Schätzung liegt nahe dem geforderten Wert von  $10^{-11}$  sec.

Das Vorliegen der NMR- und ESR-Daten von gleichen Komplexen gestattet einen Vergleich der nach beiden Methoden gewonnenen Hyperfein-Parameter. Für die Verknüpfung der  $^1\text{H}$ -NMR-Verschiebungen  $\Delta\nu(\text{H})/\nu$  mit den ESR-Kopplungskonstanten  $a(\text{H})$  kann die Formel<sup>9</sup> (2) verwendet werden.

$$\frac{\Delta\nu(\text{H})}{\nu} = -a(\text{H}) \frac{\gamma_e}{\gamma_H} \langle g \rangle \frac{\beta S(S+1)}{3 kT} - \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3} (g_{\parallel}^2 - g_{\perp}^2) \frac{\beta S(S+1)}{9 kT}. \quad (2)$$

Darin haben die Symbole  $\gamma_e$ ,  $\gamma_H$ ,  $\beta$ ,  $S$ ,  $k$ ,  $T$  die übliche Bedeutung. Der Winkel  $\theta$  wird durch die Symmetrie-Achse des Komplexes und den Abstandsvektor (Betrag  $r$ ) zwischen einem am Zentralmetall lokalisierten Elektron und einem Ringproton gebildet. Die beiden Terme stellen die isotrope Fermi-Kontakt-Verschiebung bzw. die sog. Pseudo-Kontakt-Verschiebung dar. Dass die Anwendung von (2) im vorliegenden Falle gerechtfertigt ist, zeigt die Temperaturabhängigkeit von  $\Delta\nu(\text{H})/\nu$  welche das Curie-Weiss'sche Gesetz im Bereich  $-70 < T < +30^\circ$  gut erfüllt.

Vorausgesetzt, dass die Geometrie des Komplexes und die  $g$ -Anisotropie bekannt sind, lässt sich der Beitrag des Pseudo-Kontakt-Terms berechnen. Übernimmt man, beispielsweise, für  $[\text{CpCrTr}]^\oplus$  die Röntgen-Strukturdaten<sup>10</sup> des entsprechenden isoelektronischen Vanadin-Komplexes  $\text{CpVTr}$ , sowie die gemessenen  $g_{\parallel}$  und  $g_{\perp}$ -Werte der Tabelle 1, so ergibt sich dieser Beitrag als ca. 0.4 ppm. Ein solcher Wert macht nur etwa 0.2% der Gesamtverschiebung aus. Es darf deshalb in guter

Näherung angenommen werden, dass ausschliesslich der Fermi-Kontakt-Term die beobachtete Verschiebung  $\Delta\nu(H)/\nu$  verursacht und somit aus den NMR- und ESR-Spektren die gleichen Werte  $a(H)$  für die Hyperfein-Wechselwirkung bestimmt werden sollten. In der Tat stimmen die mittels der beiden Methoden gemessenen Kopplungskonstanten  $a(H)$  innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen überein (Tabelle 1). Dieses Ergebnis steht im Einklang mit einem entsprechenden Befund von Prins und Reinders<sup>5</sup>, während die NMR-Werte anderer Autoren<sup>11,12</sup> durchwegs unter den ESR-Kopplungskonstanten lagen.

Die Tieffeld-Verschiebung der <sup>1</sup>H-NMR-Signale zeigt, dass allen Kopplungskonstanten  $a(H)$  der Ringprotonen ein positives Vorzeichen zukommt. Diese Tatsache sowie die relativ grossen Beträge von  $a(H)$ , deren Summen sich für die betrachteten Komplexe zwischen 36 und 41 Gauss bewegen, weisen auf einen direkten Mechanismus der Spinübertragung hin. Eine solche Spindelokalisierung kann über einen kleinen Beitrag erfolgen, den eine geeignete Linearkombination von C-H  $\sigma$ -Bindungen\* zum einfach besetzten Orbital des Komplexes (überwiegend ein Cr-3d<sub>z<sup>2</sup></sub>-AO) liefert. Angesichts der Grösse des Systems und der Notwendigkeit, alle Valenzelektronen zu berücksichtigen, ist man in der theoretischen Behandlung auf semi-empirische MO-Modelle angewiesen, deren Aussagen stark von der Wahl der Parameter abhängen. Insbesondere ist es schwierig, die feineren Unterschiede in den Kopplungskonstanten, wie sie für die einzelnen Komplexe gemessen wurden, mittels solcher Modelle quantitativ zu erfassen. Nichtsdestoweniger scheinen sogar die einfachsten Verfahren wie die Extended-Hückel-Methode brauchbare Ergebnisse zu liefern<sup>2,5</sup>. Berechnungen dieser Art werden zur Zeit auch in unserem Laboratorium durchgeführt, worüber wir zum gegebenen Zeitpunkt berichten wollen. Die Anordnung der Messwerte in Tabelle 2 lässt jedoch bereits einige qualitative Folgerungen zu:

(1) Bei unveränderter Ringgrösse eines Liganden sind dessen  $a(H)$ -Werte in Komplexkationen kleiner als in Neutralkomplexen. Ein entgegengesetztes Verhalten

TABELLE 2

## VERGLEICH DER ESR-KOPPLUNGSKONSTANTEN BEZÜGLICH RINGGRÖSSE DER LIGANDEN UND GESAMTLADUNG DER KOMPLEXE

Alle Werte in Gauss. Der relevante Ligand oder das Zentralatom sind *kursiv* gedruckt.

	<i>Kopplungskonstanten a(H) der Ringprotonen</i>			<i>Kopplungskonstante a(<sup>53</sup>Cr)</i>
	<i>Fünfring (Cp)</i>	<i>Sechsring (Bz)</i>	<i>Siebenring (Tr)</i>	
Kationen	[ <i>CpCrTr</i> ] <sup>⊕</sup> : +2.16	[ <i>Bz<sub>2</sub>Cr</i> ] <sup>⊕</sup> : +3.38	[ <i>CpCrTr</i> ] <sup>⊕</sup> : +3.62	[ <i>Bz<sub>2</sub>Cr</i> ] <sup>⊕</sup> : +18.1 [ <i>CpCrTr</i> ] <sup>⊕</sup> : +19.0
neutrale Komplexe	<i>CpCrBz</i> : +2.35	<i>CpCrBz</i> : +4.65 <i>Bz<sub>2</sub>V</i> : (+)3.9 <sup>a</sup>	<i>CpVTr</i> : +4.8 <sup>b</sup>	<i>CpCrBz</i> : +14.7

<sup>a</sup> Cit. Ref. 13. <sup>b</sup> Cit. Ref. 12.

\* In *CpCrBz* und [*CpCrTr*]<sup>⊕</sup> sollte eine solche Linearkombination bezüglich ihrer nodalen Eigenschaften (keine Knotenebenen senkrecht und parallel zu den Ebenen der Liganden) einer a<sub>1g</sub>-Kombination in [*Bz<sub>2</sub>Cr*]<sup>⊕</sup> entsprechen.

bezüglich des Einflusses der *Gesamtladung* zeigen die Kopplungskonstanten  $a(^{53}\text{Cr})$ . Eine solche Zunahme von  $a(^{53}\text{Cr})$  auf Kosten von  $a(\text{H})$  deutet auf verminderte Delokalisierung des ungepaarten Elektrons vom  $\text{Cr-}3d_{z^2}\text{-AO}$  in die C-H  $\sigma$ -Bindungen hin. Die stärkere Lokalisierung der Spinpopulation am Zentralatom wäre auf eine Kontraktion des  $3d_{z^2}\text{-AO}$ 's zurückzuführen, die ihrerseits durch eine Erhöhung der positiven Ladung bedingt ist.

(2) Bei gleicher Gesamtladung des Komplexes nehmen die Kopplungskonstanten  $a(\text{H})$  mit steigender Ringgrösse zu:  $a(\text{H}; \text{Cp}) < a(\text{H}; \text{Bz}) < a(\text{H}; \text{Tr})$ . Eine solche Beziehung gilt auch unter Einschluss der beiden  $d^5\text{-V}$ -Komplexe die ebenfalls in Tabelle 2 angeführt sind. Die Zunahme von  $a(\text{H})$  mit steigender Ringgrösse lässt sich nicht mit einer entsprechenden Abnahme von  $a(^{53}\text{Cr})$  korrelieren. Bereits ihre qualitative Deutung ist problematisch, da neben der direkten (Delokalisierung) auch die indirekte Spinübertragung (Polarisation) zu berücksichtigen wäre. Eine Abwägung der beiden Mechanismen kann nur durch theoretische Arbeiten vorgenommen werden.

#### DANK

Diese Arbeit wurde vom Schweiz. Nationalfonds (Projekt Nr. SR 2.447.71) unterstützt.

#### LITERATUR

- 1 H. P. Fritz, H. J. Keller und K. E. Schwarzhans, *Z. Naturforsch., B.* 23 (1968) 298.
- 2 M. F. Rettig und R. S. Drago, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 1361. 3432.
- 3 R. Prins, *J. Chem. Phys.*, 50 (1969) 4804.
- 4 E. O. Fischer und S. Breitschaft, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 2213; 99 (1966) 2905; E. O. Fischer, *Inorg. Synth.*, 6 (1960) 132.
- 5 R. Prins und F. J. Reinders, *Chem. Phys. Lett.*, 3 (1969) 45.
- 6 K. H. Hausser, *Naturwiss.*, 48 (1961) 426.
- 7 E. de Boer und H. van Willigen, *Progr. NMR*, 2 (1967) 158.
- 8 H. J. Keller und K. E. Schwarzhans, *Angew. Chem.*, 82 (1970) 227.
- 9 D. R. Eaton und W. D. Phillips, *Advan. Magn. Res.*, 1 (1965) 103.
- 10 G. Engebretson und R. E. Rundle, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 481.
- 11 Yu. S. Karimov, V. M. Chibrikov und I. F. Shchegolev, *J. Phys. Chem. Solids*, 24 (1963) 1683.
- 12 M. F. Rettig, C. D. Stout, A. Klug und P. Farnham, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 5100.
- 13 G. Henrici-Olivé und S. Olivé, *Z. Phys. Chem. NF*, 56 (1967) 223.