

## Magnetische Resonanz paramagnetischer Komplexverbindungen

Von Heimo Jürgen Keller und Karl Eberhard Schwarzzhans<sup>[\*]</sup>

*Die Linienbreite der ESR- und NMR-Signale paramagnetischer Übergangsmetallkomplexe wird entscheidend von der Elektronenspin-Gitter-Relaxationszeit  $\tau_e$  bestimmt:  $\tau_e$ -Werte  $>10^{-9}$  s führen zu gut auflösbaren ESR-Spektren, solche  $<10^{-11}$  s zu NMR-Spektren geringer Linienbreite. Da praktisch bei allen Übergangsmetallkomplexen mit mehreren ungepaarten Elektronen sowie bei sämtlichen Komplexen mit einem bahntarteten Grundzustand rasche Relaxationsvorgänge vorliegen, steht der NMR-Methode ein breiter Anwendungsbereich offen. Aus den NMR-Spektren lassen sich das Vorzeichen und die Größe der Elektron-Kern-Kopplung mit großer Empfindlichkeit, aus den ESR-Spektren jedoch nur die Größe dieser Wechselwirkung bestimmen. Aufgrund der NMR-Verschiebungen kann Spindichte sehr genau nachgewiesen werden, und so ist eine vorteilhafte Anwendung der Methode zu kinetischen Messungen – z.B. an kurzlebigen Berührungskomplexen – möglich.*

### 1. Einleitung

Die Nutzung der Effekte sowohl der Elektronenspinresonanz (ESR) als auch der Kernmagnetischen Resonanz (NMR) vermag im Falle paramagnetischer Übergangsmetallkomplexe eine Reihe chemischer Probleme zu lösen. Über beide Methoden wurde im einzelnen während der letzten Jahre zwar mehrfach zusammenfassend berichtet – und dabei wurden auch Ergebnisse an Übergangsmetallkomplexen diskutiert<sup>[1–8]</sup> –, jedoch blieb ihre kombinierte Anwendung auf paramagnetische Komplexe noch weitgehend un-

berücksichtigt. Vor allem dürfte den Chemiker eine Antwort auf die Frage interessieren, wann in der Praxis NMR- und wann ESR-Messungen sinnvoll sind.

### 2. Theoretische Grundlagen

#### 2.1. Resonanzbedingungen

Die Probleme seien an einem möglichst einfachen System, nämlich Wasserstoffatomen, erläutert. Zunächst unter der Annahme, daß diese Atome unbeeinflusst von ihren jeweiligen Nachbarn sind. So können die Resonanzeigenschaften eines einzelnen Wasserstoffatoms diskutiert werden.

Das H-Atom besteht bekanntlich aus einem Proton und einem Elektron. Beide Elementarteilchen haben einen Eigendrehimpuls (Spin), der nach der Quantentheorie ausschließlich ganz bestimmte Werte annehmen darf. Der Drehimpuls  $J$  – er ist für die genannten Teilchen verschieden groß – kann daher, bildlich gesprochen, nur definierte Richtungen im Raum einnehmen. Für das Proton und für das Elektron ( $J = 1/2$ ) gibt es nur zwei mögliche ( $\pm$ ) Spinzustände.

Mit dem Eigendrehimpuls verbunden ist wegen der elektrischen Ladung der Elementarteilchen ein magnetisches Moment, das sich nach

$$\beta = e_0 \hbar / 2 m c \quad (1)$$

[\*] Dr. H. J. Keller und Dr. K. E. Schwarzzhans  
Anorganisch-chemisches Laboratorium  
der Technischen Hochschule  
8 München 2, Arcisstraße 21

[1] NMR, ESR: A. Carrington u. A. D. McLachlan: Introduction to Magnetic Resonance. Harper & Row, New York 1967.

[2] NMR: D. R. Eaton u. W. D. Phillips, Advances magnetic Resonance 1, 103 (1965).

[3] NMR: M. L. Maddox, S. L. Stafford u. H. D. Kaesz, Advances organometallic Chem. 3, 1 (1966).

[4] NMR: E. DeBoer u. H. van Willigen, Progr. nuclear magnetic Resonance Spectroscopy 2, 111 (1967).

[5] NMR: A. Kowalsky u. M. Cohn, Annu. Rev. Biochem. 33, 481 (1964).

[6] NMR: D. R. Eaton, A. D. Josey u. W. D. Phillips, Discuss. Faraday Soc. 34, 77 (1962).

[7] ESR: B. R. McGarvey, Transition Metal Chem. 3, 89 (1966).

[8] ESR: W. Low: Paramagnetic Resonance in Solids. Academic Press, New York 1960.

berechnen läßt, wobei  $e_0$  die Ladung des Elementarteilchens,  $m$  seine Masse,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit und  $\hbar$  die Planck-Konstante, geteilt durch  $2\pi$ , bedeuten. Die so berechneten Momente, als Kern- bzw. Bohr-Magneton ( $\beta = \mu_N$  bzw.  $\mu_B$ ) bezeichnet, stimmen jedoch bei Resonanzexperimenten mit den beobachteten magnetischen Momenten des Protons und Elektrons nicht überein. Diese werden als ein Produkt aus dem Magneton ( $\beta$ ) und einem empirischen Korrekturfaktor, dem g-Faktor, angegeben.

$$\mu = g \cdot \beta \quad (2)$$

Wie die Drehimpuls-Vektoren sind auch die magnetischen Momente von Proton und Elektron prinzipiell nur nach zwei Richtungen orientiert. Die beiden Einstellungen – durch antiparallele Pfeile symbolisiert – besitzen gleiche Energie, solange kein äußeres magnetisches Feld einwirkt, d.h. die Energieniveaus der verschieden gerichteten magnetischen Vektoren sind entartet (Abb. 1, a). Ein starkes äußeres Magnetfeld  $H_0$  vermag nun diese Entartung aufzuheben, indem es die Energie des Zustandes, bei dem das magnetische Moment parallel zum äußeren Feld ist, um einen bestimmten Betrag erniedrigt und die Energie des Zustandes mit antiparalleler Einstellung des magnetischen Momentes um den gleichen Betrag erhöht (Zeeman-Effekt). Die Aufspaltung ( $\Delta E_1$  bzw.  $\Delta E_2$ ) ist proportional zum magnetischen Moment sowie zur Stärke des äußeren Feldes (Abb. 1, b):

$$\Delta E \sim \mu \cdot H_0 \quad (3)$$

Da nach Gl. (1) das magnetische Moment des Elektrons um den Faktor  $\approx 10^3$  größer ist als das Protonenmoment, ist auch die Aufspaltung der entarteten Ener-

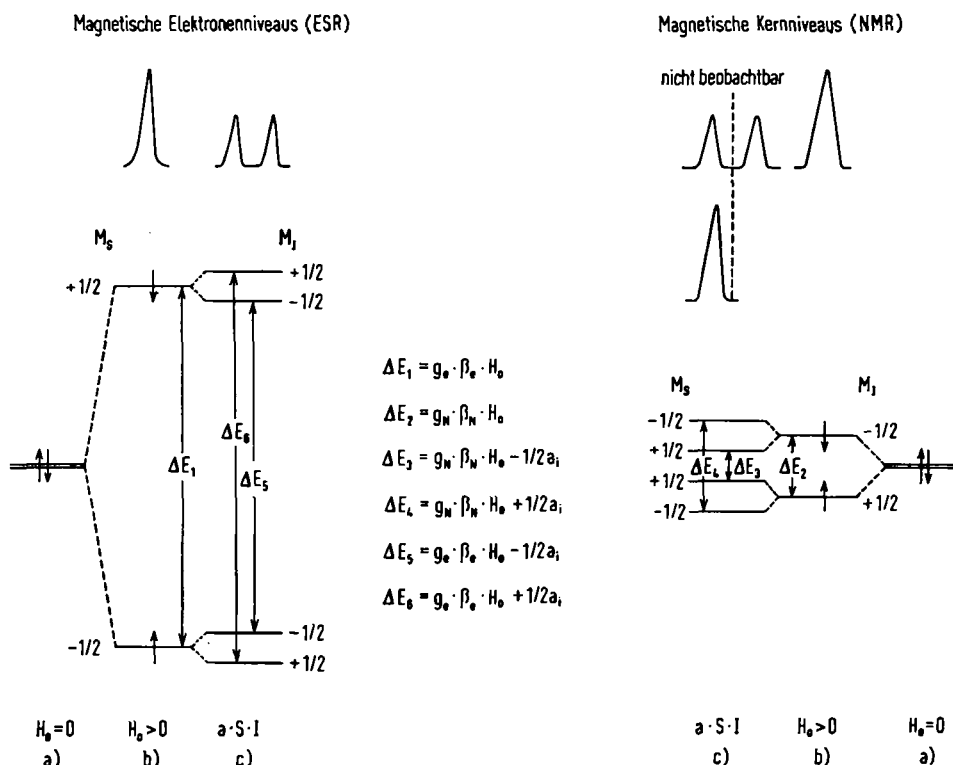
gieniveaus für Elektronen nach Gl. (3) um den Faktor  $\approx 10^3$  größer als die entsprechende Aufspaltung für Kerne. Die tatsächlichen Verhältnisse sind in Abbildung 1 also nur angedeutet.

## 2.2. Resonanzspektrum eines Wasserstoffatoms

An dem als Beispiel gewählten System kann nun Absorptions- oder Emissionsspektroskopie betrieben werden. Strahlt ein geeigneter Sender gerade diejenige elektromagnetische Energie aus, die der Differenz zwischen den magnetischen Elektronen- bzw. Kernniveaus –  $\Delta E_1$  bzw.  $\Delta E_2$  – entspricht, so können die Elementarteilchen mit paralleler Spineinstellung unter Umkehrung ihres magnetischen Moments in die antiparallele Einstellung die höheren Niveaus erreichen. Aus einem breiten Frequenzspektrum absorbiert die Probe nach

$$\Delta E = h\nu = g\beta H_0 \quad (4)$$

zwei diskrete Frequenzen. Da die Übergänge zwischen den magnetischen Elektronenniveaus wesentlich energiereicher als zwischen den magnetischen Kernniveaus sind, liegen die Absorptionen für ESR im Mikrowellenbereich ( $\nu \approx 10^9$ – $10^{10}$  Hz;  $H_0 \approx 10^3$  Gauß), diejenigen für NMR hingegen – selbst bei größeren Feldstärken – im Radiowellenbereich ( $\nu \approx 10^6$  Hz;  $H_0 \approx 10^4$  Gauß). Einzig die magnetischen Momente der Teilchen bedingen nach Gl. (3) das Ausmaß der Niveaufaufsplittings, woraus sich wiederum methodische Unterschiede bei ESR- bzw. NMR-Experimenten ergeben. Trotzdem scheint aufgrund der experimentellen Besonderheiten die übliche Trennung zwischen ESR- und NMR-Spektroskopie nicht



gerechtfertigt zu sein. Qualitativ gelten für beide Methoden die gleichen Regeln. Den Chemiker interessieren nur diejenigen Parameter der Spektren, die wesentlich chemische Informationen enthalten; es sind dies bei NMR vor allem die Verschiebungen der Resonanzsignale, denen bei ESR praktisch der g-Faktor entspricht.

Bisher wurde vorausgesetzt, daß die magnetischen Momente des Elektrons und des Protons sich entgegen der Realität gegenseitig nicht beeinflussen. Tatsächlich besteht jedoch eine starke „Kontaktwechselwirkung“ zwischen diesen magnetischen Dipolen, die erstmals *Fermi* zur Deutung optischer Spektren formulierte<sup>[9]</sup>. Diese Wechselwirkung besitzt nur dann einen endlichen Wert, wenn sich das ungepaarte Elektron in einer Bahnfunktion bewegt, die am Kernort eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit vorsieht – wie z.B. für ungepaarte Elektronen in s-Orbitalen. Insgesamt hängt sie nach

$$\mathcal{H} = a \cdot \vec{I} \cdot \vec{S}; \quad a = \frac{8\pi}{3} g_0 \beta_e \beta_N \beta_N |\psi(0)|^2 \quad (5)$$

von den Spinoperatoren für das Elektron  $\vec{S}$  sowie des in Wechselwirkung stehenden Kerns  $\vec{I}$  und der absoluten Größe der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons am Kernort ( $|\psi(0)|^2$ ) ab. So spalten die Elektronen- und Kernniveaus weiter auf. Die Elektronenmomente sind nunmehr zwei verschiedenen Magnetfeldern ausgesetzt, nämlich dem äußeren Feld  $H_0$  plus bzw. minus dem Zusatzfeld, das vom Kern bei paralleler bzw. bei antiparalleler Ausrichtung des Kernmoments zum Feld  $H_0$  herrührt. Daraus resultiert nach dem „Einschalten“ der Elektron-Kern-Wechselwirkung das in Abbildung 1, c angegebene Aufspaltungsschema; es werden also zusätzliche Übergänge möglich. Die Einstellung des Kernmoments parallel zu  $H_0$  entspricht  $M_I = +1/2$ , die parallele Einstellung des Elektronenmoments aufgrund der entgegengesetzten Ladung dagegen  $M_S = -1/2$ . Eine Vielzahl voneinander unabhängiger Wasserstoffatome ergäbe demnach insgesamt ein Resonanzspektrum von vier „erlaubten“ Linien. (Auswahlregeln:  $\Delta M_I = \pm 1$ ,  $\Delta M_S = 0$  für Kernübergänge;  $\Delta M_S = \pm 1$ ,  $\Delta M_I = 0$  für Elektronenübergänge.)

Die Absorptionslinie des Kernübergangs und die Absorptionslinie des Elektronenübergangs werden um den gleichen Energiebetrag aufgespalten. Es sollten zwei ESR-Linien im Mikrowellenbereich ( $\Delta E_5$  und  $\Delta E_6$ ) und zwei NMR-Linien im Radiowellenbereich ( $\Delta E_3$  und  $\Delta E_4$ ) zu beobachten sein (Abb. 1, c).

### 2.3. Relaxation

Leider ist auch die zuletztgenannte Auffassung noch nicht genügend wirklichkeitsnahe, denn die Wasserstoffatome werden noch durch zeitabhängige Felder ihrer Umgebung erheblich beeinflusst. Jedes Atom führt – je nach Temperatur – mehr oder weniger schnelle thermische Bewegungen aus. Da es Träger

magnetischer Dipole ist, erzeugt solche Bewegung ein elektromagnetisches Wechselfeld. Erfüllt das Wechselfeld die Resonanzbedingung (4), so wird durch Strahlung ein Resonanzübergang in Nachbaratomen induziert. Im betrachteten Spektralbereich sind induzierte Emission und Absorption gleich wahrscheinlich, so daß ein elektromagnetisches „Störfeld“ sowohl Emission als auch Absorption anregt. Thermische Gitterenergie kann demnach in Spinenergie umgewandelt werden und umgekehrt. Dieser Prozeß führt zu raschen Übergängen zwischen den Niveaus, da Teilchen, die durch Absorption von Energie in ein höheres Niveau gelangten, strahlungslos unter Energieabgabe an das „Gitter“ in den Grundzustand zurückkehren können. Die einzelnen Zustände haben demzufolge nach der Heisenbergschen Unschärferelation

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar \quad (6)$$

eine so kurze Lebensdauer, daß ihre Energien und damit auch die Übergänge unscharf werden. Die Linienbreite von Resonanzsignalen nimmt beträchtlich zu. Das kann bei sehr kurzer Lebensdauer dazu führen, daß sich die Übergänge nicht mehr beobachten lassen. Da die magnetischen Momente von Elektronen besonders groß sind, herrscht in paramagnetischen Systemen wie in unserem Beispiel der Wasserstoffatome – oder etwa in verdünnten Lösungen organischer Radikale – ein besonders starkes elektromagnetisches Störfeld, das eine extreme Verbreiterung der NMR-Linien bewirkt: die beiden zu erwartenden Absorptionen im Radiowellenbereich sind nicht nachweisbar. Dies führte zu der Annahme, daß sich an paramagnetischen Verbindungen überhaupt keine Kernresonanzspektren messen ließen. Sie trifft jedoch vor allem für anorganische Komplexverbindungen nicht zu<sup>[1–8]</sup>. NMR-Linien genügender Schärfe sind hier geradezu die Regel!

Die experimentelle Nachweisbarkeit der Resonanzsignale solcher Verbindungen ist die Folge schneller Übergänge zwischen den *Elektronenniveaus*. Finden z.B. während einer definierten thermischen Bewegung eines Wasserstoffatoms viele Übergänge statt, d.h. kehrt der Elektronenspin dieses Wasserstoffatoms seine Orientierung während der Bewegung mehrmals um, so verringert sich der Einfluß des Störfeldes auf die Kernrelaxation. Tatsächlich wird nur noch ein zeitlich ausgemittelter Wert aller möglichen Spineinstellungen während einer Translation oder Rotation wirksam.

Um dieses anschauliche Modell quantitativ zu fassen, muß man eine Relaxationszeit definieren, die angibt, nach welcher Zeit ein angeregtes Spinsystem strahlungslos in den Grundzustand zurückkehrt. Sind die Spins sehr stark an das „Gitter“ gekoppelt, d.h. findet eine rasche Umwandlung der Energie des Spinsystems in kinetische Energie statt, so sind kurze Spin-Gitter-Relaxationszeiten gegeben. Nach Beziehung (6) sind dann keine oder nur außerordentlich breite Resonanzabsorptionen zu erwarten, wie für den Fall der NMR-Absorption der Wasserstoffatome schon angedeutet worden ist. Haben aber ungepaarte Elektronen wie in

[9] E. *Fermi*, Z. Physik 60, 320 (1930).

vielen Übergangsmetallkomplexen extrem kurze Elektronenspin-Gitter-Relaxationszeiten, d.h. kehren ihre Spins rasch gegenüber der Korrelationszeit der Teilchen in der Lösung ihre Einstellung um, so wird die Kopplung der Kernspins an das Gitter weitgehend aufgehoben; die Kernspin-Gitter-Relaxationszeiten werden wieder länger, und damit verringert sich die Linienbreite der NMR-Signale. In derartigen Fällen bleiben entsprechend Gl. (6) dann die ESR-Spektren aus. In Lösungen paramagnetischer Verbindungen bestimmt so allein die Elektronenspin-Gitter-Relaxationszeit, wann NMR- und wann ESR-Untersuchungen möglich sind [10–14]: Bei relativ langen Elektronenspin-Relaxationszeiten – bis zu etwa  $10^{-9}$  s – lassen sich brauchbare ESR-, jedoch keine NMR-Spektren messen, während unterhalb von  $10^{-11}$  s, also bei extrem kurzen Elektronenspin-Relaxationszeiten, nur mehr NMR-Spektren (meistens mit geringer Linienbreite) registriert werden können. Beide Methoden ergänzen sich demnach ausgezeichnet [15].

Einen ähnlichen ausmittelnden Effekt auf die zeitabhängigen inneren Felder haben neben den intramolekularen Übergängen rasch ablaufende intermolekulare Prozesse. Bewegen sich die ungepaarten Elektronen eines Moleküls in weitausladenden Orbitalen, so kommt es in konzentrierter Lösung zu geringfügiger Überlappung; es wird eine Austauschwechselwirkung möglich, bei der die Spins ebenfalls rasch umklappen können. Die Voraussetzungen dafür sind häufig bei organischen Radikalen gegeben [16–18], weniger jedoch bei Komplexverbindungen.

### 3. Elektronenspin-Gitter-Relaxationszeiten

Es stellt sich also die Frage, von welchen Parametern die Elektronenspin-Gitter-Relaxationszeit von Metallkomplexen abhängt, um zu klären, wann NMR- und/oder ESR-Untersuchungen angebracht sind. Dieses Problem wurde vor kurzem ausführlich diskutiert [19], so daß hier nur die wesentlichen Ursachen erwähnt werden sollen. Da die Zusammenhänge bei Komplexen mit mehreren ungepaarten Elektronen sehr kompliziert sind (Nullfeldaufspaltungen), erscheint es zweckmäßig, die Diskussion auf Verbindungen mit  $S = 1/2$ , also mit nur einem ungepaarten Elektronenspin, zu beschränken. Von Komplexen mit mehreren ungepaarten Elektronen sind in der Regel NMR-Absorptionen mit geringer Linienbreite zu erwarten (Ausnahmen sind auf Ionen mit einem S-Grundzustand wie  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  u.a. beschränkt). Diese Komplexe eignen sich demnach besonders für NMR-Untersuchungen [20–26].

Dagegen hängt in Komplexen mit nur einem ungepaarten Elektron die Elektronenspin-Gitter-Relaxationszeit vor allem von der Symmetrie und Stärke des Ligandenfeldes ab. Nach einer empirischen Beziehung [27]

$$\tau_e = \frac{\Delta^6 \cdot 10^4}{\lambda^2 \cdot H^2 \cdot T^7} \quad (7)$$

wird die Elektronenspin-Gitter-Relaxationszeit,  $\tau_e$ , nämlich überwiegend durch den Abstand zwischen dem energetisch höchsten besetzten und dem tiefsten unbesetzten Elektronenniveau ( $\Delta$ ) sowie durch die Temperatur bestimmt. Auf die Abhängigkeit der Linienbreite von der Spin-Bahn-Kopplungskonstante  $\lambda$  in Komplexen mit variierenden  $\lambda$ -Werten wurde bereits früher hingewiesen [28]; ihr Einfluß auf die Relaxation braucht hier nicht näher erörtert zu werden. Bei gleicher Temperatur und bei einem Vergleich zulassenden Magnetfeldstärken variiert  $\tau_e$  für verschiedene Metallkomplexe praktisch nur noch mit  $\Delta$ . In paramagnetischen Komplexen mit einem bahnentarteten Grundzustand haben das höchste besetzte sowie das tiefste unbesetzte Niveau gleiche Energie, so daß  $\Delta = 0$  sein müßte. Thermische Bewegung und Felder benachbarter Moleküle bewirken zwar dennoch eine geringfügige Aufspaltung, doch besitzen alle Metallkomplexe mit einem *bahnentarteten* Grundzustand nach Gl. (7) extrem kurze Elektronenspin-Gitter-Relaxationszeiten. ESR-Spektren sollten daher nur bei außerordentlich tiefer Temperatur (wenige °K), NMR-Spektren hingegen besonders leicht zu messen sein. Nach einem einfachen (elektrostatischen) Ligandenfeldschema [29] spalten die fünf d-Zustände (Abb. 2) in einem ungestörten oder tetragonal gestörten oktaedrischen Ligandenfeld so auf, wie dies Abbildung 3 zeigt.

Enthalten die energieärmeren  $t_{2g}$ -Zustände 1, 2, 4 oder 5 Elektronen, die energiereicheren  $e_g$ -Zustände 1 oder

[10] N. Bloembergen, E. M. Purcell u. R. V. Pound, *Physic. Rev.* 73, 679 (1948).

[11] I. Solomon, *Physic. Rev.* 99, 559 (1955).

[12] N. Bloembergen u. L. O. Morgan, *J. chem. Physics* 34, 842 (1961).

[13] R. A. Bernheim, T. H. Brown, H. S. Gutowsky u. D. E. Woessner, *J. chem. Physics* 30, 980 (1959).

[14] H. M. McConnell u. R. E. Robertson, *J. chem. Physics* 29, 1361 (1958).

[15] D. R. Eaton, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 3097 (1965).

[16] M. E. Anderson, G. E. Pake u. T. R. Tuttle, *J. chem. Physics* 33, 1582 (1960).

[17] G. J. Hoijtink u. J. Townsend, *J. chem. Physics* 34, 507 (1961).

[18] K. H. Hausser, H. Brunner u. J. C. Jochims, *Molecular Physics* 10, 253 (1966).

[19] W. B. Lewis u. L. O. Morgan, *Transition Metal Chem.* 4, 33 (1968).

[20] G. N. La Mar u. L. Sacconi, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 2282 (1967).

[21] G. W. Everett jr. u. R. H. Holm, *Inorg. Chem.* 7, 776 (1968).

[22] P. K. Burkert, H. P. Fritz, W. C. Gretner, H. J. Keller u. K. E. Schwarzhaus, *Inorg. nuclear Chem. Letters* 4, 31 (1968).

[23] F. A. Hart, J. E. Newberry u. D. Shaw, *Chem. Commun.* 1967, 45.

[24] R. W. Kluiber u. W. De W. Horrocks jr., *J. Amer. chem. Soc.* 88, 1399 (1966).

[25] J. Happe u. R. C. Ward, *J. chem. Physics* 39, 1211 (1963).

[26] G. N. La Mar, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 3567 (1965).

[27] G. Schoffa: *ESR in der Biologie*. Verlag G. Braun, Karlsruhe 1964, S. 29.

[28] K. H. Hausser, *Naturwissenschaften* 48, 426 (1961); *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 65, 636 (1961).

[29] C. J. Ballhausen: *Introduction to Ligand Field Theory*. McGraw-Hill, New York 1962.

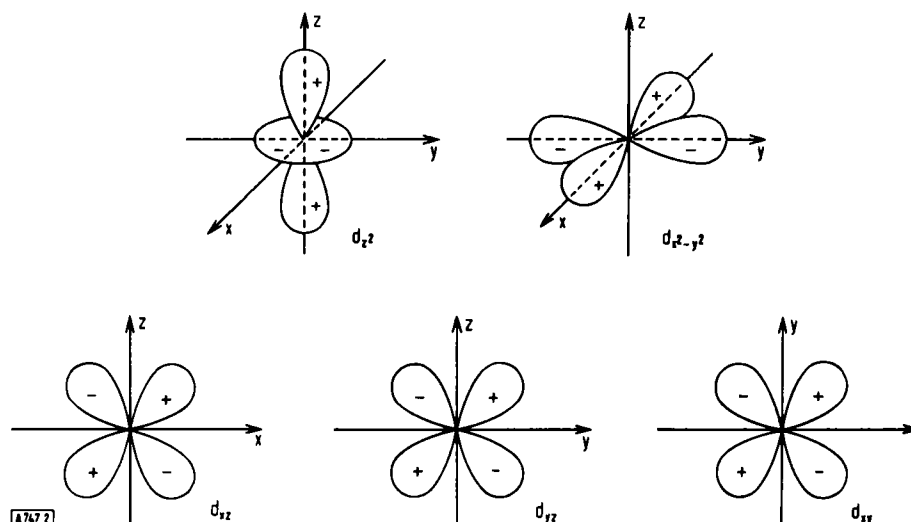


Abb. 2. d-Orbitale (schematisch).

3 Elektronen, so resultiert ein bahnentarteter Grundzustand mit  $\Delta \approx 0$ .

Dies trifft u.a. bei regulär oktaedrischen Komplexen von  $\text{Ti}^{\text{III}}$ ,  $\text{V}^{\text{IV}}$  oder  $\text{Cr}^{\text{II}}$  sowie regulär tetraedrischen Komplexen von  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ti}^{\text{III}}$  und  $\text{V}^{\text{II}}$ , um nur einige wenige Beispiele herauszugreifen, zu.

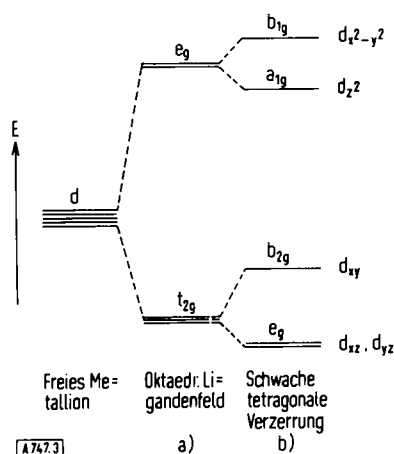


Abb. 3. Aufspaltung der fünf d-Bahnfunktionen in einem oktaedrischen Feld (a) und mit tetragonaler Verzerrung (b).

Sobald die reguläre Anordnung der Liganden – z. B. durch einen Jahn-Teller-Effekt – gestört wird, fächern die entarteten Bahnfunktionen weiter auf, wobei der Abstand  $\Delta$  zwischen den vormals entarteten Bahnfunktionen mit der Stärke der Verzerrung wächst. Die Elektronenspin-Gitter-Relaxationszeit ist demnach eine Funktion der Stärke einer solchen Verzerrung. Daher kann aus den Linienbreiten in den Spektren indirekt auf die Ligandenanordnung geschlossen werden, so etwa beim Übergang von einer oktaedrischen zu einer planaren Anordnung in  $d^1$ - oder  $d^2$ -Komplexen, wobei die ESR-Linien schmäler, die NMR-Linien jedoch breiter werden sollten.

Dieser Zusammenhang läßt sich an verschiedenen stark verzerrten  $\text{Cu}^{\text{II}}(d^9)$ -Komplexen bestätigen. Regulär tetraedrisch koordiniert liegt das  $\text{Cu}^{2+}$ - wie das oktaedrisch koordinierte  $\text{Ti}^{3+}$ -Ion in einem dreifach bahnentarteten  $2T_2$ -Zustand vor<sup>[29]</sup> (Abb. 4, a); von derartigen Komplexen sind ESR-Spektren nur schwer

zu erhalten<sup>[30–33]</sup>. Bei Verzerrung der Liganden in Richtung einer planaren Anordnung spalten die Niveaus in einen E- und einen  $B_2$ -Zustand auf (Abb. 4, b); mit zunehmender Verzerrung muß die Breite der ESR-Linien ab-, die der NMR-Linien dagegen zunehmen, da mit wachsendem  $\Delta$  auch  $\tau_c$  größer wird [Gl. (7)]. In den Bis(2-alkyliminomethylphenolato)kupfer(II)-Verbindungen (1) (Abb. 5) kann eine Verdrillung der Liganden durch verschiedene N-Substitution variiert werden<sup>[34]</sup>.

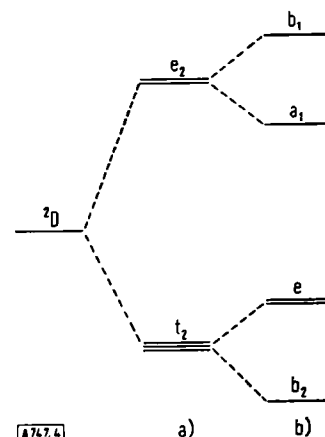


Abb. 4. Energie der Einelektronenbahnfunktionen eines vierfach koordinierten  $d^9$ -Ions im regulär tetraedrischen (a) und tetragonal verzerrten (b) Ligandenfeld.

Beim Vergleich des *N*-tert.-Butyl-(1a) und des Isopropyl-Derivates (1b) (Abb. 5) war aufgrund sterischer Überlegungen für den erstgenannten Komplex ein größerer Verdrillungswinkel zwischen den Ebenen der praktisch planaren Liganden<sup>[35]</sup> und damit auch eine größere ESR-Linienbreite zu erwarten.

[30] C. A. Bates, W. S. Moore, K. J. Standly u. K. W. H. Stevens, Proc. phys. Soc. 79, 73 (1962).

[31] C. A. Bates, Proc. phys. Soc. 83, 465 (1964).

[32] M. Sharnoff, J. chem. Physics 42, 3383 (1965).

[33] R. E. Dietz, H. Kamimura, M. D. Sturge u. A. Yariv, Phys. Rev. 132, 1559 (1963).

[34] H. P. Fritz, B. M. Golla u. H. J. Keller, Z. Naturforsch. 21b, 1015 (1966).

[35] T. P. Cheeseman, D. Hall u. T. N. Waters, Nature (London) 205, 494 (1965).

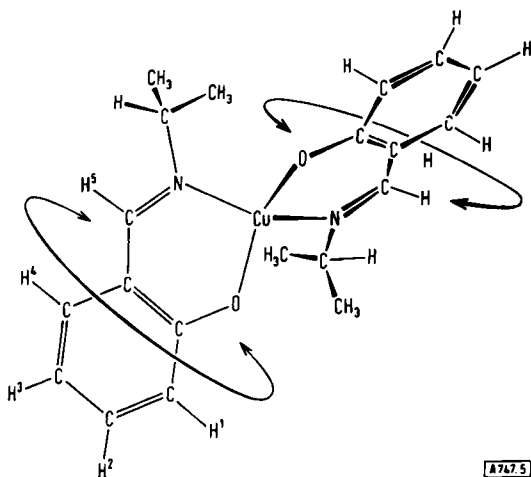


Abb. 5. Struktur von Bis(2-isopropyliminomethylphenolato)kupfer(II) (1b).

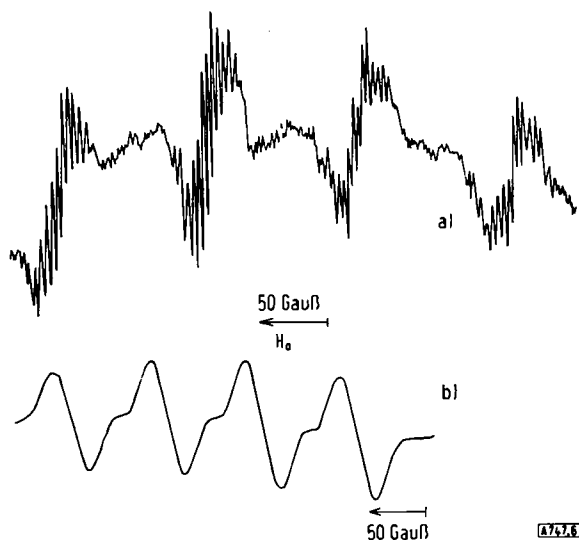


Abb. 6. ESR-Spektren von a) Bis(2-tert.-butyliminomethylphenolato)kupfer(II) (1a) und b) Bis(2-isopropyliminomethylphenolato)kupfer(II) (1b), in Richtung  $H_0||c$  eingebaut in die entsprechenden  $Zn^{II}$ -Komplexe, bei 77 °K.

Bei gleicher Temperatur (77 °K) zeigen beide Komplexe sehr verschiedene Linienbreiten: 1,5 bzw. 40 Gauß (Abb. 6)! Entgegen der Erwartung besitzt (1a) danach trotz der wahrscheinlich stärkeren sterischen Hinderung eine mehr coplanare Ligandenanordnung. Dieses überraschende Ergebnis wurde röntgenographisch bestätigt: der Verdrehungswinkel beträgt 45° in (1a) [36] gegenüber 60° in (1b) [37]. Die Linienbreite der ESR-Absorptionen offenbart also wesentliche Informationen über die Symmetrie des Ligandenfeldes.

Große ESR-Linienbreiten bei Raumtemperatur lassen auch brauchbare NMR-Spektren von den Verbindungen (1) mit annähernd tetraedrischem Ligandenfeld erwarten. Tatsächlich sind  $^1H$ -NMR-Absorptionen dieser Komplexe mit einer Linienbreite von 100 Hz (20 °C) zu beobachten (Abb. 7, b).

Solche Befunde lassen den Schluß zu, daß die NMR- und ESR-Linienbreiten der Spektren paramagnetischer

[36] T. P. Cheeseman, D. Hall u. T. N. Waters, J. chem. Soc. (London) A 1966, 685.

[37] P. L. Orioli u. L. Sacconi, J. Amer. chem. Soc. 88, 277 (1966).

Komplexe in Lösungen gleicher Konzentration sich in etwa umgekehrt proportional zueinander verhalten [15]. Dies gilt nicht nur in den extremen, jeweils nur einer Methode zugänglichen Bereichen, sondern auch dann, wenn beide Methoden anwendbar sind [38–41].

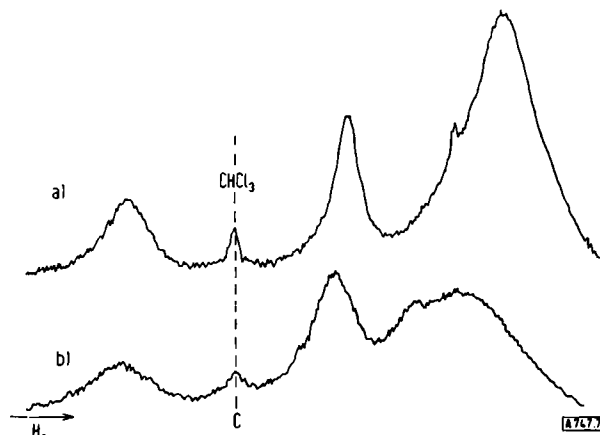


Abb. 7.  $^1H$ -NMR-Spektren von Bis(2-isopropyliminomethylphenolato)kupfer(II) (1b) in  $CDCl_3$  bei 70 (a) und 20 °C (b).

Die Abhängigkeit der Linienbreite von der Temperatur ist schon im bisher Gesagten zu erkennen. Nach Gl. (7) verkürzt eine Erhöhung der Temperatur die Elektronenspin-Gitter-Relaxationszeit erheblich. Komplexe (1) mit nahezu tetraedrischem Ligandenfeld zeigen bei Raumtemperatur im ESR-Spektrum ein sehr breites ( $\approx 1000$  Gauß) unstrukturiertes Signal, hingegen NMR-Absorptionen mit Linienbreiten um 100 Hz, die bei Temperaturerhöhung zunehmend schmaler werden (Abb. 7, a). Bei höherer Temperatur sind gut aufgelöste NMR-Spektren, bei tieferer Temperatur gut aufgelöste ESR-Spektren zu erhalten, denn die bei Raumtemperatur unstrukturierte ESR-Linie hat bei 77 °K deutliche Hyperfeinstruktur. An derartigen Komplexen sind demnach durch Variation der Temperatur sowohl NMR- als auch ESR-Untersuchungen möglich. Es sei darauf hingewiesen, daß  $\tau_c$  für weniger symmetrische Komplexe mit „starken“ Liganden groß ist; in diesen Verbindungen wird durch weitgehend kovalente Metall-Ligand-Bindungen das Bahnmoment und damit die Ursache einer wirksamen Relaxation aufgehoben. So haben die paramagnetischen Organometall-Komplexe meistens lange Elektronenspin-Relaxationszeiten und verhalten sich bei Resonanzexperimenten wie freie organische Radikale [42, 43].

Versucht man, ähnliche Zusammenhänge für die Linienbreite von Absorptionen verschiedener Kerne in einem bestimmten paramagnetischen Komplex zu finden, so stellt sich heraus, daß vor allem die Größe der

[38] H. P. Fritz, B. M. Golla, H. J. Keller u. K. E. Schwarzhans, Z. Naturforsch. 21b, 725 (1966).

[39] R. Prins, P. Biloen u. J. D. W. van Voorst, J. chem. Physics 46, 1216 (1967).

[40] Y. S. Karimow, V. M. Tschibrikina u. I. F. Schtschegolew, J. Physics Chem. Solids 24, 1683 (1963).

[41] H. P. Fritz, F. H. Köhler u. K. E. Schwarzhans, J. organometallic Chem. 16, 1 (1969).

[42] H. J. Keller, Z. Naturforsch. 23b, 133 (1968).

[43] H. J. Keller u. H. Wawersik, Z. Naturforsch. 20b, 939 (1965).

Kern-Elektron-Kopplung, also die durch die Konstante  $a_i$  bezeichnete Wechselwirkung, die Linienbreite beeinflusst. Wie Messungen an organischen Radikalen bewiesen, nimmt die Linienbreite mit dem Wert von  $a_i^2$  zu [11, 13, 18, 44]. Dies gilt ganz offensichtlich auch für die paramagnetischen Übergangsmetallkomplexe. Wegen der direkten Wechselwirkung (vgl. Abschnitt 5) besitzen häufig diejenigen Protonen, die dem Metallion am nächsten sind, die größte Spindichte und damit auch den größten Wert für  $a_i$ . In Abbildung 8 ist das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Bis(salicylaldehydato)bis(pyridin)nickel(II) (Abb. 9) wiedergegeben.

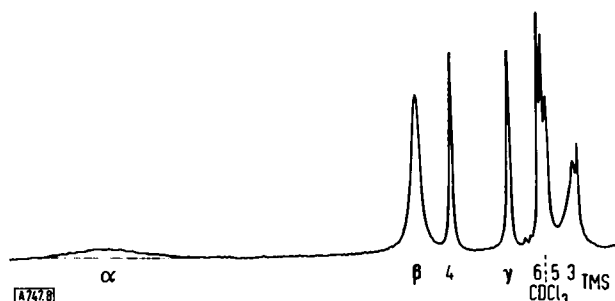


Abb. 8.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Bis(salicylaldehydato)bis(pyridin)nickel(II).

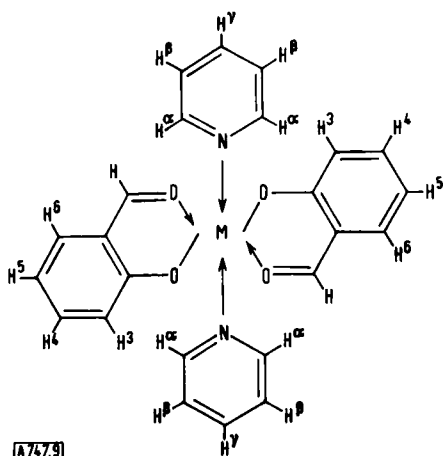


Abb. 9. Struktur von Bis(salicylaldehydato)bis(pyridin)nickel(II).

Die Signale der metallnahen Protonen mit der größeren Spindichte sind stärker verbreitert, insbesondere die der Pyridinprotonen in  $\alpha$ -Stellung. Diese Kerne tauchen praktisch in die Elektronenwolke des  $\text{Ni}^{II}$  ein. Die Linienbreite kann zur Identifizierung der Protonen herangezogen werden, falls die Struktur des Komplexes ungefähr bekannt ist [45–47].

#### 4. Anzahl und Lage der ESR- und NMR-Absorptionen

Aus der Diskussion geht nun bereits hervor, daß die Lage und die Lebensdauer der einzelnen Kernniveaus stark von den magnetischen Elektronendipolen ab-

hängen. Umgekehrt beeinflussen auch die Kerndipole die Elektronenniveaus; jedoch ist ihre Wirkung auf die Linienbreite und die Lage der ESR-Absorptionen nur von zweiter Ordnung. Wesentlich ist dabei, daß die ursprünglich einfache Linie aufspaltet: die Linienzahl des daraus hervorgehenden Multiplikts hängt von der Zahl und Art derjenigen Kerne ab, die mit dem ungepaarten Elektron in Wechselwirkung sind. Es treten „Hyperfeinaufspaltungen“ (gemessen als  $a_i$  in den Einheiten Gauß oder Hz) auf (vgl. Abb. 6), die umso größer ausfallen, je größer die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons am Ort der mit ihm in Wechselwirkung stehenden Kerne ist [1, 7, 8].

Wie erwähnt, sind schmale NMR-Linien nur bei extrem kurzen Elektronenspin-Relaxationszeiten, d. h. extrem raschen Übergängen zwischen den Elektronenniveaus zu registrieren. Ein Kern, der sich in der Nähe eines solchen rasch relaxierenden Elektronenspins befindet, „verspürt“ ein ausgemittelt magnetisches Feld des ungepaarten Elektrons, wenn der Betrag der Elektronenspin-Relaxationszeit sehr klein gegenüber dem der reziproken Kern-Elektron-Wechselwirkung ( $a_i$ ) ist.

$$\tau_e \ll 1/a_i \quad (8)$$

Ein Proton beispielsweise kann zwischen den verschiedenen Einstellungen des Elektronenspins dann nicht mehr „unterscheiden“. Die NMR-Aufspaltung (Abb. 1, c) verschwindet. Es wird nur noch ein Absorptionssignal beobachtet, das am Intensitätsschwerpunkt der beiden ursprünglichen, ungleich intensiven Linien auftritt [48].

Nach

$$N_-/N_+ = \exp(-g \beta H_0 M/kT_s) \quad (9)$$

ist bei Raumtemperatur und darunter die Besetzung der unteren Niveaus größer als die der oberen. Dem energiereicheren Übergang ( $\Delta E_4$  in Abb. 1, c) kommt so bei der Absorption eine größere Intensität zu als dem energieärmeren ( $\Delta E_3$ ), der Niveaus mit geringerer Besetzungsdifferenz verbindet. Der Intensitätsschwerpunkt der beiden Linien ergibt sich demnach nicht aus dem arithmetischen Mittel, sondern ist gegenüber diesem Wert etwas nach niedrigerer Feldstärke verschoben. Bildlich befinden sich in der Nachbarschaft der Kerne mehr Elektronen mit paralleler Orientierung zum äußeren Feld als umgekehrt. Das äußere Feld wird verstärkt, der Vorgang entspricht einer Entschirmung, was eine Verschiebung nach tieferem Feld zur Folge hat. Die Verschiebungen werden mit abnehmender Temperatur nach Gl. (9) größer und nehmen mit der Zahl der ungepaarten Elektronen pro Molekül zu. Sie haben die gleiche Tendenz wie die Suszeptibilität paramagnetischer Verbindungen [49].

[46] H. P. Fritz, B. M. Golla, H. J. Keller u. K. E. Schwarz-hans, Z. Naturforsch. 22b, 216 (1967).

[47] H. P. Fritz, H. J. Keller u. K. E. Schwarz-hans, J. organometallic Chem. 6, 652 (1966).

[48] H. M. McConnell u. D. B. Chesnut, J. chem. Physics 28, 107 (1958).

[49] H. M. McConnell u. C. H. Holm, J. chem. Physics 28, 749 (1958); 27, 314 (1957).

$$\frac{\Delta H_i}{H} = -a_i \frac{\gamma_E g \beta S(S+1)}{\gamma_H 3 k T} \quad (10)$$

Man kann – um einen Vergleich mit der Größenordnung der ESR-Aufspaltungen zu erhalten – eine paramagnetische Verschiebung  $\delta_p$  definieren<sup>[18]</sup>, die sich bei Raumtemperatur zu

$$\frac{\delta_p}{a_i} \text{ (R. T.)} = \frac{75 \text{ ppm}}{\text{Gauß}} \quad (11)$$

ergibt. Freie Spindichten sind also mit NMR wesentlich genauer zu messen, da Verschiebungen bis zu 0.01 ppm gut, ESR-Aufspaltungen < 0.05 Gauß jedoch nicht mehr nachweisbar sind. Da zudem die Richtung der Verschiebung das Vorzeichen der Konstante  $a_i$  und somit der Kopplung angibt, das prinzipiell aus ESR-Spektren nicht hervorgeht, bietet die Anwendung der NMR-Methode bei paramagnetischen Komplexen somit zwei wesentliche Vorteile gegenüber ESR-Untersuchungen.

## 5. NMR-Ergebnisse

Die ersten erfolgreichen Experimente wurden an paramagnetischen Bis( $\pi$ -cyclopentadienyl)metall-Komplexen durchgeführt<sup>[49]</sup>.

Aus der Fülle der bisher bekanntgewordenen Beispiele<sup>[2,4,50–56]</sup> seien nur einige typische Messungen an Bis(amino-2,4,6-cycloheptatrieniminato)nickel(II)-Komplexen<sup>[6]</sup> herausgegriffen. Ni<sup>II</sup> besitzt im tetraedrischen Ligandenfeld einen <sup>3</sup>T<sub>2</sub>-Grundzustand (Abb. 4, a), bei quadratisch-planarer Ligandenanordnung dagegen einen diamagnetischen <sup>1</sup>A<sub>1g</sub>-Grundzustand. Die NMR-Linienbreiten umfassen wenige Hertz<sup>[26]</sup>. Aus der Temperaturabhängigkeit der Verschiebungen kann die Aktivierungsenergie der Umwandlung von der paramagnetischen in die diamagnetische Konformation und umgekehrt bestimmt werden<sup>[2]</sup>.

Aus den paramagnetischen Verschiebungen der Protonen läßt sich die Spindichte an verschiedenen Stellen des Moleküls berechnen, so daß daraus die Art der Übertragung freier Spindichte<sup>[\*]</sup> auf die Liganden herzuleiten sein sollte. Es kommen dafür sowohl  $\sigma$ - als auch  $\pi$ -Bindungen zwischen Zentralmetall und Ligand in Frage.

Während bei den genannten tetraedrischen Nickel(II)-Komplexen die mit alternierendem Vorzeichen an den aromatischen Liganden auftretenden Spindichten ein-

deutig für eine Übertragung durch  $\pi$ -Bahnfunktionen sprechen<sup>[2]</sup>, wurde hingegen vor allem für sechsfach koordinierte Nickel(II)- und Kobalt(II)-Komplexe überwiegend  $\sigma$ -Delokalisierung postuliert<sup>[25]</sup>.

Allerdings erscheint das Argument, mit dem zwischen  $\sigma$ - und  $\pi$ -Delokalisierung unterschieden wird, zunächst zweifelhaft: Neben einer Spinübertragung über Metall-Ligand-Bindungen sind starke direkte Metall-Wasserstoff-Wechselwirkungen möglich! Durch Überlappung geeigneter Metallorbitale mit Wasserstofforbitalen benachbarter Ligandenprotonen kann „direkt“ Spindichte auf diese Protonen übertragen werden. Besonders übersichtlich sind die Verhältnisse bei den Bis( $\pi$ -cyclopentadienyl)metall-Komplexen<sup>[57–59]</sup>.

Nach den üblichen Regeln, denen entweder MO- oder VB-Modelle zugrunde liegen, sollte ein Teil der ungepaarten Elektronen der Zentralmetall-Ionen durch die Metall-Ligand-Bindung auf die aus Kohlenstoff-p<sub>z</sub>-Funktionen der Ringe gebildeten Molekülorbitale verteilt werden, für die dann eine erhebliche „positive“ Spindichte resultiert, die zu starker Abschirmung der Kohlenstoffkerne und so bei einer eventuell zu beobachtenden <sup>13</sup>C-Absorption zu Verschiebungen nach tieferem Feld führen sollte. Von dieser Wechselwirkung blieben benachbarte Protonen unberührt.

Die Unterscheidung zwischen „positiver“ und „negativer“ Spindichte stellt sich als notwendig heraus, wenn auch die Wechselwirkung zwischen Proton und freiem Elektron einbezogen wird. Wie besonders die ESR-Spektren organischer Radikale beweisen<sup>[1]</sup>, spalten die Protonenmomente die magnetischen Elektronenniveaus auf – wie in Abbildung 1, c für das Wasserstoffatom angedeutet ist. Nach Gl. (5) ist das nur möglich, wenn die Bahnfunktion, die das ungepaarte Elektron beschreibt, am Ort des Protons einen von Null verschiedenen Wert hat.

Das Problem wird mathematisch durch die Beimischung elektronisch angeregter Zustände zum Grundzustand gelöst (Konfigurationswechselwirkung) mit dem Ergebnis, daß praktisch freie Spindichte über die C–H- $\sigma$ -Bindung in geeignete Wasserstofforbitale kommt. Allerdings wird dabei die positive Spindichte im Kohlenstoff-p<sub>z</sub>-orbital durch die an der C–H-Bindung beteiligten gepaarten Elektronen so stark polarisiert, daß sich das Vorzeichen der Spindichte am Proton umkehrt. Die *negative* Spindichte schirmt das Proton vom Feld *ab*, was Signalverschiebungen nach *höherem* Feld zur Folge hat. Daß dieses Modell nicht befriedigt, ist nach den in Tabelle 1 aufgeführten <sup>1</sup>H-NMR-Verschiebungen von Bis( $\pi$ -cyclopentadienyl)metall-Komplexen offensichtlich. Eine „Pseudo-Kontakt-Wechselwirkung“<sup>[58]</sup> oder eine Polarisierung der Bindungselektronen können diese Ergebnisse ebenso erklären<sup>[60]</sup>.

[57] H. P. Fritz, H. J. Keller u. K. E. Schwarzhans, Z. Naturforsch. 22b, 891 (1967).

[58] H. P. Fritz, H. J. Keller u. K. E. Schwarzhans, J. organometallic Chem. 7, 105 (1967).

[59] H. P. Fritz, H. J. Keller u. K. E. Schwarzhans, Z. Naturforsch. 23b, 298 (1968).

[60] D. A. Levy u. L. E. Orgel, J. molecular Physics 3, 583 (1961).

[50] R. J. Fitzgerald u. R. S. Drago, J. Amer. chem. Soc. 90, 2523 (1968).

[51] G. N. La Mar, Inorg. Chem. 6, 1921 (1967).

[52] B. B. Wayland u. R. S. Drago, Inorg. Chem. 7, 628 (1968).

[53] F. Röhrscheid, R. E. Ernst u. R. H. Holm, Inorg. Chem. 6, 1607 (1967).

[54] B. B. Wayland u. W. L. Rice, Inorg. Chem. 5, 54 (1966).

[55] P. B. Burkert, H. P. Fritz, W. Gretner, H. J. Keller u. K. E. Schwarzhans, Inorg. nuclear Chem. Letters 4, 237 (1968).

[56] D. Shaw u. E. W. Randall, Molecular Physics 10, 41 (1965).

[\*] Die absolute Größe der Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines ungepaarten Elektrons an einem bestimmten Punkt wird allgemein als „freie Spindichte“ bezeichnet.



Tabelle 1.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten paramagnetischer Bis( $\pi$ -cyclopentadienyl)-metall-Komplexe.

	Ring	$\delta$ (ppm) [a]		
		$\alpha\text{-CH}_2$	$\beta\text{-CH}_2$	$-\text{CH}_3$
$\text{V}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	-307.5			
$\text{V}(\text{C}_5\text{H}_4-\text{CH}_3)_2$ [b]	-337			-120
$\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	-314.1			
$\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_4-\text{CH}_3)_2$	-364			36
	-310			
$\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	53.8			
$\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_4-\text{CH}_3)_2$	72.3			-10.4
	49			
$\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	254.8			
$\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_4-\text{CH}_3)_2$	253.8			-200.5
$[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^{\oplus}$	-24.8			
$[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4-\text{CH}_3)_2]^{\oplus}$	-30.0			11.3
$[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4-\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_5)]^{\oplus}$	-29.7	14.9		13.7
$[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4-\text{C}_2\text{H}_5)_2]^{\oplus}$	-29.6	15.1		11.1
$[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4-\text{C}_3\text{H}_7)_2]^{\oplus}$	-28.2	18.5	7.1	0.0
$[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4-\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)]$	-16.0			9.0
$(\text{C}_5\text{H}_5)]^{\oplus}$				
$[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4-\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)_2]^{\oplus}$		Zers.		
$[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4-\text{C}(\text{O})\text{C}_3\text{H}_7)_2]^{\oplus}$	-18.1		8.0	0.5
$[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4-\text{C}_4\text{H}_9)_2]^{\oplus}$	-28.3	16.3	5.4	0.6

[a] Bei Raumtemperatur; die Verschiebungen sind relativ zu den entsprechenden Protonen im 1,1'-Dimethylferrocen mit positiven Vorzeichen nach höherem Feld angegeben.

[b] M. F. Rettig u. R. S. Drago, Chem. Commun. 1966, 891.

Nach einem vereinfachten Energieniveauschema (Abb. 10) sind vor allem die Elektronen in den entarteten, nichtbindenden Metallorbitalen  $\sigma_g'$  und  $\delta_g$  sowie in den lockernden Ligand-Metall-Kombinationen  $\pi_g^*$  für die Resonanzeigenschaften entscheidend.

Im  $\text{V}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2$  sind drei Elektronen auf die drei Bahnfunktionen  $\sigma_g'$  und  $\delta_g$  verteilt; diese weitausladenden, zwischen den cyclischen Liganden angeordneten Vanadiumorbitale vermögen mit den sterisch günstigen Wasserstofforbitalen der Ligandenprotonen zu überlappen. Die Wasserstoff-Metall-Kombination ist mit einem ungepaarten Elektron besetzt. Im Gegensatz

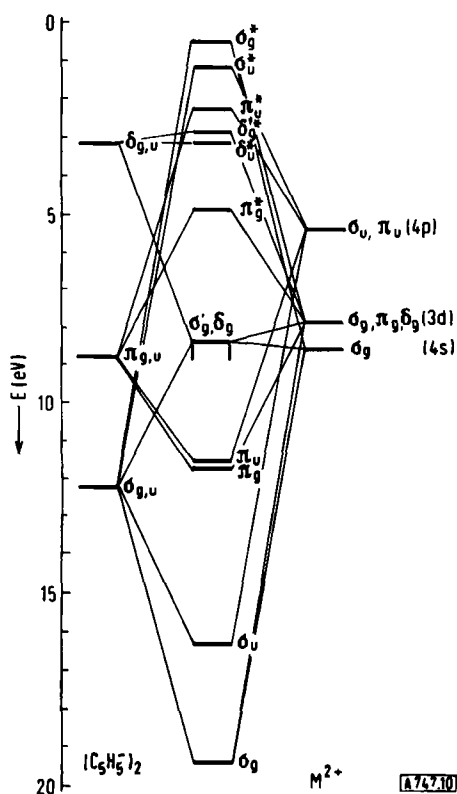


Abb. 10. Energieniveauschema für  $[\text{M}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$  ( $\text{M} = 3\text{d}$ -Metall).

zum vorher erwähnten Übergang über die Kohlenstoffatome kann auf diese Weise „direkt“ positive Spindichte auf das Wasserstoffatom übertragen werden. Die Ligandenprotonen erfahren demnach eine starke Entschirmung, die Resonanzsignale treten bei niedrigerem Feld auf. Das trifft bei allen Komplexen mit nichtaufgefüllten Metallorbitalen tatsächlich zu. „Direkte“ Spinübertragung ist nicht mehr möglich, wenn die zur Wechselwirkung befähigten Metallorbitale vollständig mit Elektronenpaaren besetzt sind (Ferrocen). Nach dem angegebenen Energieniveauschema werden weitere Elektronen bei den Komplexen  $\text{Co}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2$  und  $\text{Ni}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2$  sodann in lockernde Ligand-Metall-Kombinationen der Rasse  $\pi_g^*$  eingefüllt. Spindichte ungepaarter Elektronen in diesen Orbitalen wird ohne Spinumkehr auf die Liganden-Molekülorbitale verteilt, so daß – wie im früher beschriebenen Modell – positive Spindichte an den Ring-C-Atomen resultiert, die dann unter Vorzeichenumkehr auf die H-Atome übertragen wird. Die Protonen werden so stark abgeschirmt, und es ergeben sich Signalverschiebungen nach höherem Feld. Die in Tabelle 1 angegebenen Daten entsprechen der Erwartung. Auch die Verschiebungen von Protonen substituierter Cyclopentadienyl-Liganden sowie paramagnetischer Bis( $\pi$ -benzol)metall-Komplexe stimmen mit diesem Modell überein<sup>[59]</sup>.

Erwähnenswert erscheint hierzu das Ergebnis einer Elektronenbeugungsuntersuchung an Bis( $\pi$ -cyclopentadienyl)metall-Komplexen<sup>[61]</sup>, nach dem die H-Atome aus der Ringebene in Richtung auf das Zentralmetall hin verzerrt sind. Dies könnte mit einer schwachen Wasserstoffbrücke zwischen M und C erklärt werden. Aufgrund solcher Überlegungen ist es zumindest fragwürdig, ob zwischen einer  $\sigma$ -Delokalisierung über Metall-Ligand-Bindungen und der einer Elektron-Kern-„through-space“-Kopplung<sup>[45]</sup> entsprechenden direkten Metall-Wasserstoff-Wechselwirkung zu unterscheiden ist. Als typisches Merkmal einer  $\sigma$ -Delokalisierung wurde bisher das Abklingen positiver Spindichten mit zunehmender Distanz vom Zentralmetall-Ion angesehen. Gleiches ist aber auch von der direkten M-H-Wechselwirkung zu erwarten, die häufig die wesentliche Ursache für Verschiebungen der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale sein dürfte. Lediglich bei sich rasch umlagernden „tetraedrischen“ Nickel(II)-Komplexen kann die direkte Wechselwirkung ausgemittelt werden, und tatsächlich wurde für diese Verbindungen reine  $\pi$ -Delokalisierung gefunden<sup>[2]</sup>. Es sind somit zwar sehr kleine Spindichten experimentell nachweisbar, jedoch läßt sich nur in wenigen Fällen eindeutig bestimmen, wie die ungepaarten Elektronen auf Ligandenatome übertragen werden. Aus der Sicht des Chemikers genügt es allerdings meistens zu wissen, wieviele ungepaarte Elektronen in welcher Verteilung vorliegen.

Geringfügige, nur wenige ppm betragende Kontaktverschiebungen sind zwar von strukturanalytischer Bedeutung, jedoch für eine Aussage über die Reaktivität eines Molekülteils nicht geeignet.

[61] I. A. Ronova u. N. V. Alekseev, Ž. strukturnoj Chim. 7, 886 (1966).

## 5.1. Pseudo-Kontaktverschiebungen

Die NMR-Spektren paramagnetischer Komplexe werden weiterhin durch mögliche Pseudokontaktwechselwirkungen beeinflusst<sup>[14]</sup>, deren Größe nach

$$\frac{\Delta H}{H} = \frac{\beta^2 S(S+1) (3 \cos^2 \alpha - 1)}{27 r_i^3 kT} (g_{\parallel} + 2 g_{\perp}) (g_{\parallel} - g_{\perp}) \quad (12)$$

hauptsächlich von der sterischen Beziehung der Kerne zum zentralen Metallion sowie von der Anisotropie des g-Faktors abhängt. Merkliche Signalverschiebungen resultieren allerdings nur für Verbindungen, in denen die ungepaarten Elektronen weitgehend am Zentralion lokalisiert sind. Dazu gehören Komplexe der Lanthanoide<sup>[22, 23]</sup> und der Actinoide<sup>[62, 63]</sup>, bei denen sich die ungepaarten Elektronen in „inneren“, von den Liganden nur wenig gestörten Orbitalen aufhalten, sowie Komplexe der 3d-Metalle mit „schwachen“ Liganden. Ob die an einigen Ionen-Assoziaten beobachteten <sup>1</sup>H-NMR-Verschiebungen wirklich auf Pseudokontaktwechselwirkungen zurückzuführen sind<sup>[64–66]</sup>, scheint nach neueren <sup>14</sup>N-NMR-Untersuchungen an diesen Substanzen<sup>[55]</sup> wenig wahrscheinlich<sup>[67]</sup>.

## 5.2. Zeitabhängige Systeme

Da schon kleine Spindichteänderungen relativ große NMR-Verschiebungen hervorrufen, können auch sehr kurzlebige Komplexe zwischen einem paramagnetischen und einem diamagnetischen Molekül nachgewiesen werden<sup>[2, 4, 54, 55]</sup>. Dabei ist besonders nützlich, daß unter den Bedingungen eines raschen Austauschs, d. h. wenn der diamagnetische Partner in großem Überschuß vorliegt, relativ geringe Linienbreiten beobachtet werden. Gibt man beispielsweise zu dem in Abbildung 9 gezeigten Kobalt(II)-Komplex überschüssiges Pyridin, so werden die Absorptionssignale der Pyridin-Protonen schärfer (Abb. 11).

In Gegenwart eines geringen Anteils an paramagnetischen Metallionen gelingt es auf diese Weise anhand der Linienbreiten und Verschiebungen diejenigen Stellen diamagnetischer Moleküle festzustellen, an denen das Metallion besonders leicht angelagert wird<sup>[2, 4]</sup>.

[62] R. von Ammon, B. Kanellakopulos u. R. D. Fischer, Chem. Physics Letters 2, 513 (1968).

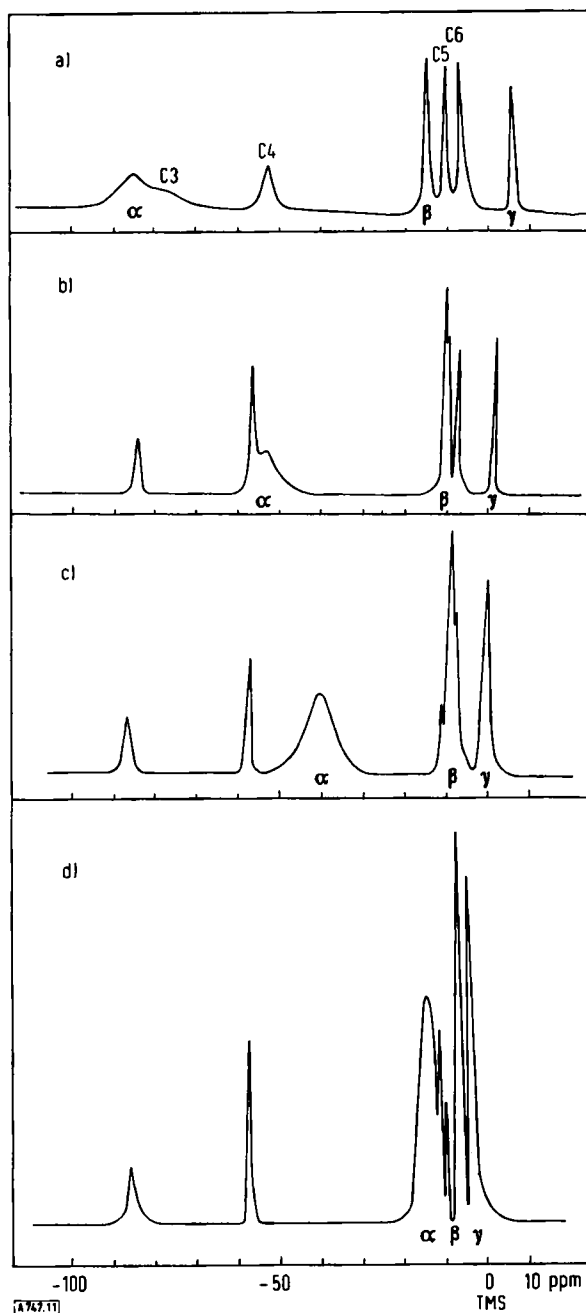
[63] J. C. Sheppard u. J. L. Burdett, Inorg. Chem. 5, 921 (1966).

[64] W. D. Horrocks jr., R. H. Fischer, J. R. Hutchison u. G. N. La Mar, J. Amer. chem. Soc. 88, 2436 (1966).

[65] G. N. La Mar, J. chem. Physics 41, 2992 (1964).

[66] J. W. Larsen u. A. C. Wahl, Inorg. Chem. 4, 1281 (1965).

[67] H. J. Keller: NMR-Basic Principles and Progress. Springer, Berlin 1970.



[A 747, 11]

Abb. 11. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von Bis(salicylaldehydato)bis(pyridin)-kobalt(II) (2) mit überschüssigem Pyridin (py). a: (2) 0.07 M in CDCl<sub>3</sub>; das Verhältnis (2):py beträgt 1 : 1.8 (b), 1 : 3.4 (c) bzw. 1 : 17.8 (d).

Herrn Professor H. P. Fritz, dessen viele Anregungen und stetige Förderung die in diesem Aufsatz zitierten eigenen Arbeiten erst ermöglichten, sei dafür herzlichst gedankt. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die großzügige finanzielle Unterstützung. Die Herren B. M. Golla, P. B. Burkert und W. Gretnier haben mit anregenden Diskussionen und Experimenten zum Erfolg der Untersuchungen beigetragen.

Eingegangen am 2. Januar 1969 [A 747]