

Chemisch induzierte dynamische Kernpolarisation bei einigen Radikalreaktionen

J. BARGON und H. FISCHER

Deutsches Kunststoff-Institut, Darmstadt

(Z. Naturforsch. 23 a, 2109—2120 [1968]; eingegangen am 11. September 1968)

Emission and enhanced absorption in proton NMR spectra during reactions of phenyl, methyl and other alkyl radicals in solutions are described. For the phenyl and methyl radicals the effects are explained in the correct order of magnitude by a theoretical treatment of the chemically induced dynamic nuclear polarization (CIDNP) given previously. This treatment however does not explain the CIDNP during reactions of alkyl radicals, where emission and absorption occur simultaneously in the NMR multiplets. CIDNP is also observed in fluorine NMR spectra during reactions of fluorine containing radicals.

1. Einleitung

In früheren Arbeiten wurde gezeigt, daß in Kernresonanzspektren von Lösungen, in denen rasche Radikalreaktionen ablaufen, Emissions- oder verstärkte Absorptionslinien auftreten, die den Produkten der Reaktionen zugehören^{1,2}. Dieser Effekt wurde als chemisch induzierte dynamische Kernpolarisation (CIDKP) gedeutet: Bei der Radikalsbildung entstehen jeweils gleichzeitig zwei Radikale mit antiparallel orientierten Elektronenspins, das Elektronenspinsystem der Radikale entsteht im Zustand der Sättigung. Dieses System relaxiert während der Lebensdauer der Radikale in das thermische Gleichgewicht, wobei die Atomkernspins der Radikale durch dynamische magnetische Elektron-Kern-Kopplungen polarisiert werden. Die dadurch in den Radikalen aufgebaute Kernpolarisation kann je nach Art der Kopplung positiv oder negativ sein³. Sie wird anschließend bei der Weiterreaktion der Radikale auf die Produkte übertragen und ruft die beobachteten Erscheinungen hervor.

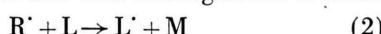
Unseren Beobachtungen lagen im einzelnen Reaktionen des folgenden Typs zugrunde¹:

1. Durch thermische Spaltung von symmetrischen Molekülen (Peroxiden oder Azoverbindungen) entstehen nach:



jeweils zwei identische Radikale R^{\cdot} .

2. Diese reagieren mit dem Lösungsmittel L nach:



zu Lösungsmittelradikalen L^{\cdot} und Molekülen M , die die CIDKP zeigen.

Zur quantitativen Behandlung wurde ein einfaches Modell betrachtet, in welchem in den Radikalen nur ein Protonenspin mit dem Elektronenspin dynamisch gekoppelt ist, und die Moleküle M ebenfalls nur ein und zwar dasselbe Proton enthalten. Es wurde gezeigt, daß dieses Ein-Protonen-Modell die Größe der CIDKP beim thermischen Zerfall von Dibenzoylperoxid (BPO), wobei Benzol mit einer einzelnen Kernresonanzlinie als Reaktionsprodukt entstand, quantitativ zu erklären gestattet².

Von LAWLER und WARD ist berichtet worden, daß CIDKP auch bei Reaktionen von organischen Lithiumverbindungen mit Alkylhalogeniden beobachtet wird^{4,5}. Im Gegensatz zu unseren Experimenten entstehen dort die Alkyrradikale nicht durch Spaltung jeweils einer Molekel. Weiterhin reagieren die Radikale nicht mit dem Lösungsmittel, sondern kombinieren zu Molekülen. Außerdem sind die Erscheinungen in den Kernresonanzspektren während der Reaktion komplizierter: Die Resonanzspektren der Produkte bestehen aus Multipletts, deren Einzelkomponenten während der Reaktion z. Tl. in Emission und z. Tl. in Absorption auftreten. Dieser Befund kann durch das von uns angegebene Ein-Protonen-Modell nicht erklärt werden.

In dieser Arbeit wird an weiteren Beispielen gezeigt, daß das Ein-Proton-Modell stets dann die beobachteten Kernpolarisationen beschreibt, wenn die entsprechenden Produkte nur äquivalente Protonen

¹ J. BARGON, H. FISCHER u. U. JOHNSEN, Z. Naturforsch. 22 a, 1551 [1967].

² J. BARGON u. H. FISCHER, Z. Naturforsch. 22 a, 1556 [1967].

³ A. ABRAGAM, Principles of Nuclear Magnetism, Clarendon Press, Oxford 1961.

⁴ R. G. LAWLER u. H. R. WARD, J. Am. Chem. Soc. 89, 5518 [1967].

⁵ R. G. LAWLER, J. Am. Chem. Soc. 89, 5519 [1967].

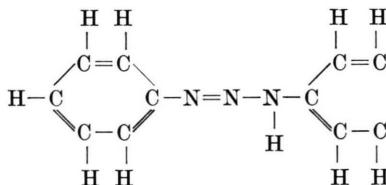


enthalten und daher nur eine Resonanzlinie im Kernresonanzspektrum zeigen.

Im einzelnen wird in Abschnitt 3.1 die CIDKP bei der Bildung von Benzol durch Spaltung einer asymmetrischen Moleköl betrachtet. In Abschnitt 3.2 wird die CIDKP in Chlorbenzolen beschrieben und dabei der Beitrag verschiedener Protonengruppen eines Radikals zu der dynamischen Kernpolarisation des Reaktionsproduktes diskutiert. In Abschnitt 3.3 werden die Erscheinungen in den Spektren während der Reaktion von Methylradikalen analysiert. Dabei werden aus dem Ein-Proton-Modell Formeln abgeleitet, die die CIDKP auch im Fall gasförmiger Reaktionsprodukte beschreiben. In Abschnitt 3.4 wird ein Beispiel gezeigt, bei welchem im Reaktionsablauf das Kernresonanzspektrum eine verstärkte Absorptionslinie aufweist. Die Gültigkeit des Ein-Proton-Modells wird dabei für den Fall der positiven chemisch induzierten dynamischen Kernpolarisation überprüft. In Abschnitt 3.5 werden eine Kettenreaktion und die Erzeugung von Alkyllradikalen aus Peroxiden beschrieben, wobei jeweils Erscheinungen auftreten, wie sie auch von Lawler und Ward beobachtet wurden. In Abschnitt 3.6 wird mitgeteilt, daß auch Fluorkerne im Verlauf einer chemischen Reaktion dynamisch polarisiert werden können.

2. Experimentelles

Die Aufnahme der Spektren erfolgte wie in¹. Die verwendeten Peroxide wurden uns von den Elektrochemischen Werken München kostenlos überlassen. Die Fluor- und Azoverbindungen wurden von der Dr. Th. Schuchardt G. m. b. H., München, bezogen, alle anderen Chemikalien von der E. Merck A G, Darmstadt.

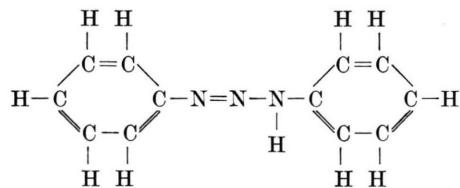


in ein Phenyl-, ein Phenylaminradikal und in Stickstoff. Die Phenylradikale spalten von protonenreichen Lösungsmitteln, z. B. von dem hier verwendeten Äthylenglycolcarbonat, Wasserstoff ab. Nach der Gleichung:

3. Ergebnisse und Deutung

3.1. Induzierte Emission bei der Reaktion von Phenylradikalen. Spaltung einer asymmetrischen Moleköl

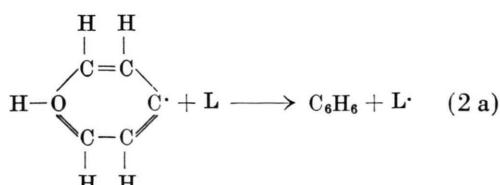
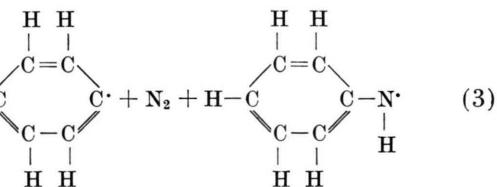
Während in¹ Phenylradikale durch Spaltung einer symmetrischen Moleköl (Dibenzoylperoxid) erzeugt wurden, wird im folgenden der Zerfall einer asymmetrischen Moleköl betrachtet, bei dem zwei verschiedene Radikale und zwei verschiedene Produkte entstehen. Als asymmetrische Moleköl wurde Diazoaminobenzol (Diphenyltriazen)



gewählt, da daraus neben anderen Produkten Phenylradikale und Benzol entstehen⁶, so daß die Erscheinungen in den Spektren den beim Dibenzoylperoxidzerfall¹ beobachteten ähneln sollten. Abb. 1 zeigt 3 Spektren, die während des Zerfalls einer Lösung von Diazoaminobenzol (DAB) in Äthylenglycolcarbonat als Lösungsmittel bei 140 °C mit 100 MHz Sendefrequenz aufgenommen wurden:

Wie beim Zerfall von BPO beobachtet man auch hier, wie erwartet, die Resonanzlinie des entstehenden Benzols zunächst in Emission und später in Absorption.

Nach HARDIE und THOMSON⁶ zerfällt DAB nach dem Schema:



⁶ R. L. HARDIE u. R. H. THOMSON, J. Chem. Soc. 1958, 1286.

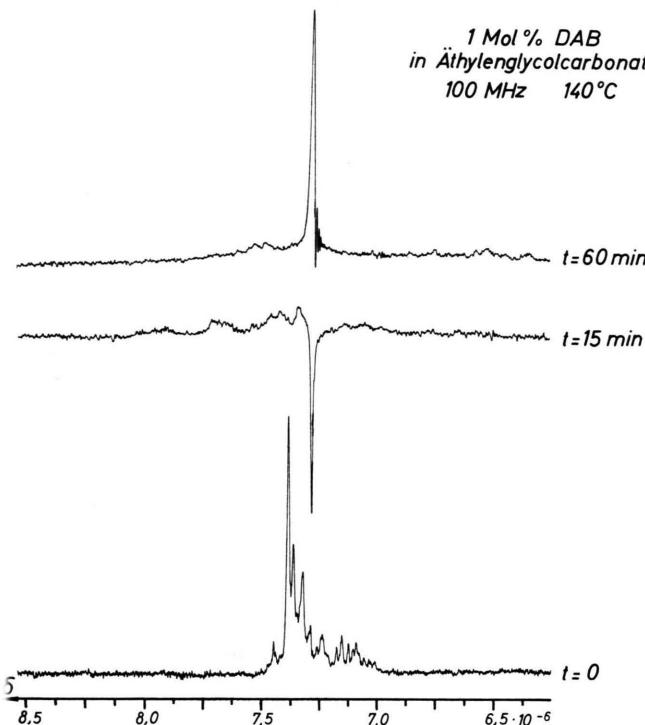


Abb. 1. Kernresonanzspektren während des Zerfalls von Diazoaminobenzol in Äthylenglycolcarbonat.

entstehen wie beim Zerfall von BPO Benzolmolekülen und Lösungsmittelradikale. Das so entstehende Benzol zeigt chemisch induzierte dynamische Kernpolarisation. Die Intensität der zugehörigen Emissionslinie in Abb. 1 kann in guter Näherung mit den in ² angegebenen Formeln des Ein-Proton-Modells und den vom BPO-Zerfall her bekannten Parametern beschrieben werden. Die Produkte der Phenylaminradikale hingegen, vermutlich Anilin und andere, verursachen in den Spektren während der Reaktion keine Emissions- oder verstärkte Absorptionslinien. Dies ist vermutlich auf zu lange Lebensdauer der Phenylaminradikale zurückzuführen, durch die die dynamische Kernpolarisation in den Radikalen bereits wieder abgebaut wird, bevor sie auf die entstehenden Molekülen übertragen werden kann ².

Dieses Experiment zeigt, daß das in ² für die Spaltung einer symmetrischen Moleköl in zwei gleiche Radikale (z. B. für das BPO) entwickelte Konzept der chemisch induzierten dynamischen Kernpolarisation auch dann gilt, wenn eine asymmetrische Moleköl in zwei verschiedene Radikale gespalten wird. Demnach scheint die Verteilung der Elektronenspinorientierungen hier ungeachtet der Radikalstruktur statistisch zu erfolgen.

3.2. Induzierte Emission bei der Reaktion von Chlorphenylradikalen

Die bisher hier und in ¹ beschriebenen Systeme sind an sich wesentlich komplizierter als das bisher vorliegende Deutungsmodell, in dem in den Radikalen jeweils nur ein Protonen- und Elektronenspin dynamisch wechselwirken. Die reagierenden Phenylradikale enthalten drei verschiedene Gruppen von Protonen, die o-, m- und p-Protonen, die im Prinzip alle in verschiedener Weise mit dem Radikalelektronenspin gekoppelt sein sollten.

Daß das Ein-Proton-Modell die beobachteten Erscheinungen dennoch in guter Übereinstimmung beschreibt, hat vermutlich folgenden Grund: In den Phenylradikalen überwiegt die dipolare dynamische Kopplung zwischen den Radikalelektronen- und Protonenspins. Die für diese Kopplungsart geltenden Übergangswahrscheinlichkeiten fallen mit der sechsten Potenz des Abstandes zwischen den koppelnden Spins ³. Daher werden in den Phenylradikalen vermutlich nur die dem Elektronenspin unmittelbar benachbarten o-Protonen dynamisch polarisiert, so daß nur diese Protonensorte zu betrachten ist. Daraus kann gefolgert werden, daß in einem Phenylradikal, das in m- und/oder p-Stellung keine Protonen enthält, z. B. in p-Chlorphenylradikalen, die gleiche Protonenpolarisation aufgebaut wird wie in den unsubstituierten Phenylradikalen.

Zur Überprüfung dieser Vorstellung wurden p-Chlorphenylradikale durch thermische Spaltung von Di-p-chlorbenzoylperoxid (CBPO) erzeugt. Die Radikale reagieren mit dem Lösungsmittel nach Reaktion (2) zu Chlorbenzol. Wie in ¹ bereits qualitativ beschrieben, zeigt das entstehende Chlorbenzol eine Emissionslinie. Um die Intensität dieser Emissionslinie mit der Intensität der beim Zerfall des BPO und des DAB beobachteten Benzol-Emissionslinie vergleichen zu können, wurden die Reaktionen unter gleichen Bedingungen durchgeführt. Tab. 1 zeigt die experimentellen Verstärkungsfaktoren $V_{\text{exp.}}$, die wie

| Reaktions-temperatur °C | CBPO | | | BPO | | |
|----------------------------|-------------------|---------------------|-------------------|-------------------|---------------------|-------------------|
| | $V_{\text{exp.}}$ | $V_{\text{theor.}}$ | $t_0[\text{min}]$ | $V_{\text{exp.}}$ | $V_{\text{theor.}}$ | $t_0[\text{min}]$ |
| 110 | — | 6,3 | — 6,2 | 8 | — 20 | — 20 |
| 120 | — | 16 | | | 6,5 | 7 |

Tab. 1. Experimentelle und berechnete Verstärkungsfaktoren und Dauer der Emissionen beim Zerfall von BPO und CBPO (40 MHz).

in ² aus den bei 40 MHz aufgenommenen Spektren ermittelt wurden.

Ferner ist in Tab. 1 die Dauer der Emission t_0 angegeben, die Zeit, nach der die Signalspannung der anfangs emittierenden Molekeln gerade verschwindet. Die Zeiten t_0 spiegeln die verschiedenen Zerfallskonstanten von BPO und CBPO wider⁷. Ein Vergleich zeigt nun, daß der Verstärkungsfaktor beim CBPO-Zerfall kleiner ist als beim BPO-Zerfall. Dies gilt auch dann, wenn die Zerfallsgeschwindigkeit des CBPO bei 120 °C größer ist als die des BPO bei 110 °C. Daraus könnte man zunächst folgern, daß bei der Berechnung der Verstärkungsfaktoren für die beiden Systeme zwei verschiedene Modelle verwendet werden müßten, worin das in den p-Chlorphenylradikalalen fehlende p-Proton berücksichtigt ist.

Die im folgenden mit Formel (15) aus ²:

$$V_{\text{theor.}} = \frac{N}{n} \frac{T_{1M}}{\tau} \left(1 - \frac{(1+\varrho'')\tau + \sigma\tau(\Delta E_s/\Delta E_k)}{(1+\varrho)\tau - \sigma^2\tau^2} \right) \quad (4)$$

durchgeführte Rechnung des beim CBPO zu erwartenden Verstärkungsfaktors zeigt jedoch, daß auch die in den p-Chlorphenylradikalalen induzierte dynamische Kernpolarisation durch das Ein-Proton-Modell gut beschrieben wird, wenn die für die Chlorbenzolmolekülen und die p-Chlorphenylradikale geltenden Parameter in die Gl. (4) eingesetzt werden. Diese Parameter sind im einzelnen wie folgt zugänglich:

a) Die Konzentration n der zum Zeitpunkt maximaler Emissionsintensität gebildeten Chlorbenzolmolekülen wurde aus der Kurve der Chlorbenzolbildung entnommen.

b) Die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_{1M} von Chlorbenzol ist von MITCHELL und EISNER⁸ gemessen und mit der von Benzol verglichen worden. Die Autoren fanden bei Zimmertemperatur für reines Benzol $T_{1M}=20$ sec und für reines Chlorbenzol $T_{1M}=18,5$ sec. Für die bei unserem Experiment herrschende Reaktionstemperatur von 110 °C sind für die reinen Flüssigkeiten höhere Werte zu erwarten. Da aber in den reagierenden Systemen paramagnetische Radikale in Konzentrationen von etwa 10^{-6} Mol/l auftreten, werden hier die Spin-Gitter-Relaxationszeiten nicht sehr verschieden von den bei Zimmertemperatur gemessenen sein. Daher legen wir im folgenden der Auswertung die von Mitchell und Eisner gemessenen Werte zugrunde. Aus⁸ geht weiter hervor, daß die rotatorische Korrelationszeit von Chlorbenzol um etwa 25% bis 50% länger ist als die von Benzol. Dies scheint vernünftig, da die Rotation der Moleküle,

die die dipolare Kopplung moduliert, im Fall des Benzols und des Chlorbenzols vorwiegend um die Achse senkrecht zur Ringebene erfolgen soll⁸. Gilt dies auch für p-Chlorphenylradikale, so wird die Rotation der mit Chlor substituierten Radikale wegen des größeren Trägheitsmomentes langsamer als die der Phenylradikale erfolgen. Die Korrelationszeit der p-Chlorphenylradikale schätzen wir damit nach⁸ zu $\tau_C=2,5 \cdot 10^{-11}$ bis $5 \cdot 10^{-11}$ sec ab.

c) Die Lebensdauer τ der p-Chlorphenylradikale nehmen wir wie die der Phenylradikale zu $5 \cdot 10^{-5}$ sec an. Die Konzentration N der Radikale im stationären Zustand der Reaktion kann über die reaktionskinetischen Konstanten des CBPO-Zerfalls⁷ zu $N=4 \cdot 10^{-7}$ Mol/l abgeschätzt werden.

d) Die Berechnung der Parameter ϱ , ϱ'' und σ erfolgt wie in² mit der oben angegebenen Korrelationszeit.

Mit dem Parametersatz:

$$B = \frac{N}{\tau} = 8 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}, \quad w_s = 5 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}, \\ n = 0,15 \text{ Mol/l},$$

$$T_{1M} = 18,5 \text{ sec}, \quad \tau = 5 \cdot 10^{-5} \text{ sec}, \\ b = 2 \text{ Å}, \quad \tau_C = 3 \cdot 10^{-11} \text{ sec}$$

erhält man für 40 MHz Sendefrequenz den ebenfalls in Tab. 1 angegebenen Wert des berechneten Verstärkungsfaktors für Chlorbenzol. Er stimmt mit dem gemessenen gut überein. In Tab. 1 ist weiterhin der mit Hilfe der von MITCHELL und EISNER⁸ gemessenen Spin-Gitter-Relaxationszeit für Benzol ermittelte Verstärkungsfaktor für die beim BPO-Zerfall zu erwartende Intensität des Benzol-Emissionssignals aufgeführt. Er weicht von dem in² angegebenen Wert um den Faktor 2 ab. Diese Änderung scheint sinnvoll, weil in der Arbeit von Mitchell und Eisner die Spin-Gitter-Relaxationszeiten für Benzol und Chlorbenzol unter den gleichen Bedingungen gemessen wurden, und der in² für T_{1M} angenommene Wert von 10 Sekunden für die beim BPO-Zerfall entstehenden Benzolmolekülen etwas zu niedrig erscheint.

Um auch den Beitrag der o-Protonen zur Phenylprotonenpolarisation zu ermitteln, wurden in o- und p-Stellung durch Chlor substituierte Phenylradikale durch thermische Spaltung von Di-o,p-dichlorbenzoylperoxid in Cyclohexanon als Lösungsmittel erzeugt. Die o-, p-Dichlorphenylradikale enthalten nur ein o- und zwei m-Protonen, und dementsprechend sollte an ihren Reaktionsprodukten, den m-Dichlorbenzol-

⁷ J. BRANDRUP U. E. H. IMMERMUT, Polymer Handbook, Intersc. Publ., New York 1966.

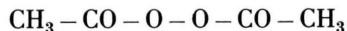
⁸ R. W. MITCHELL U. M. EISNER, J. Chem. Phys. 33, 86 [1960].

molekülen, eine geringere Protonenpolarisation gefunden werden als an den Produkten der vorher behandelten Radikale. Tatsächlich beobachtet man während dieser Reaktion nur eine sehr schwache Emission. Da aber die Resonanzen der entstehenden *m*-Dichlorbenzolmolekülen aus komplizierten Multipletts bestehen, können die hier beobachteten Erscheinungen nicht unmittelbar mit den in den anderen Systemen gefundenen verglichen werden. Dennoch kann gefolgert werden, daß infolge des fehlenden *o*-Protons in den *o*-, *p*-Dichlorphenylradikalen eine geringere Protonenpolarisation dynamisch induziert wird als in den Phenylradikalen, so daß insgesamt der Schluß berechtigt erscheint, daß in Phenylradikalen im wesentlichen nur die *o*-Protonen polarisiert werden.

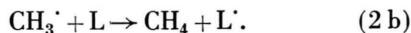
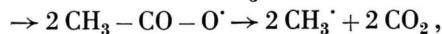
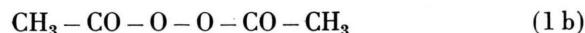
3.3. Induzierte Emission bei der Reaktion von Methylradikalen

In diesem Abschnitt werden Erscheinungen in Kernresonanzspektren während der Reaktion von Methylradikalen diskutiert. Im Unterschied zu den vorher behandelten Phenylradikalen sind in den aliphatischen Methylradikalen alle 3 Protonen äquivalent und gleich mit dem Radikalelektron gekoppelt. Es ist daher zu erwarten, daß hier das Ein-Proton-Modell zur Beschreibung der Ergebnisse gut geeignet ist.

Methylradikale wurden im Kernresonanzspektrometer durch thermische Spaltung von Diacetylperoxid (APO) :



in Dimethylphthalat erzeugt. Der Zerfall von APO erfolgt nach dem vom BPO her bekannten Reaktionsschema^{9, 10}:



Es entstehen zunächst zwei Acyloxyradikale $\text{CH}_3 - \text{C} - \text{O}^\cdot$, die mit einer Halbwertszeit von etwa $5 \cdot 10^{-10}$ sec¹¹ in Methylradikale und CO_2 -Molekülen zerfallen. Die Methylradikale spalten vom Lösungsmittel L Wasserstoff ab, es entstehen Methan (CH_4) und Lösungsmittelradikale (L^\cdot). Abb. 2 zeigt einen

Ausschnitt aus einem Kernresonanzspektrum, das während des Zerfalls einer Lösung von APO aufgenommen wurde.

Das hier verwendete technische Peroxid der Elektrochemischen Werke München enthält als Beimengungen geringe Mengen von Essigsäure und Peressigsäure. Sie verursachen die schwachen Absorptionslinien bei $\delta = 1,93 \cdot 10^{-6}$ und $1,95 \cdot 10^{-6}$. Beide Verbindungen verhalten sich bei dieser Zerfallsreaktion indifferent und sind für das Weitere ohne Bedeutung. Bei $\delta = 2,05 \cdot 10^{-6}$ werden die Absorptionslinie des APO und bei $\delta = 0,79 \cdot 10^{-6}$ eine Emissionslinie beobachtet.

Aus dem bekannten Schema der Reaktion (1 b), (2 b) und auf Grund des in² entwickelten Konzeptes der chemisch induzierten dynamischen Kernpolarisation ist anzunehmen, daß die Emissionslinie den beim Zerfall des APO entstehenden Methanmolekülen zugeordnet werden muß.

Das Methan entweicht im Verlauf der Reaktion fortwährend als Gas und kann wegen seiner offenbar geringen Löslichkeit nach Reaktionsende nicht in Absorption nachgewiesen werden. Deshalb gelingt es nicht, die Konzentration des bei einem bestimmten Zeitpunkt gebildeten Methans etwa durch Unterbrechen der Reaktion oder durch Zugabe paramagnetischer Ionen wie in² zu bestimmen und daraus experimentell den Verstärkungsfaktor zu ermitteln.

Die quantitative Auswertung der Spektren erfolgt hier auf folgende Weise:

Zunächst wird der zeitliche Verlauf der APO-Absorptionsintensität $A(t)$ und der Methan-Emissionsintensität $E(t)$ während der Reaktion registriert (Abb. 3). Das Verhältnis der beiden Intensitäten wird ausgewertet. Ein Vergleich der Zeitgesetze, mit denen beide Resonanzlinien verschwinden, zeigt nun zunächst, daß beide nach einer Anlaufzeit von etwa zwei Minuten dem gleichen exponentiellen Zeitgesetz folgen.

Der Verlauf der Funktionen

$$A(t) = A_0 \cdot e^{-k_D t} \quad \text{für die Absorption des APO} \quad (5)$$

und

$$E(t) = E_0 \cdot e^{-k_D t} \quad \text{für die Emission des } \text{CH}_4 \quad (6)$$

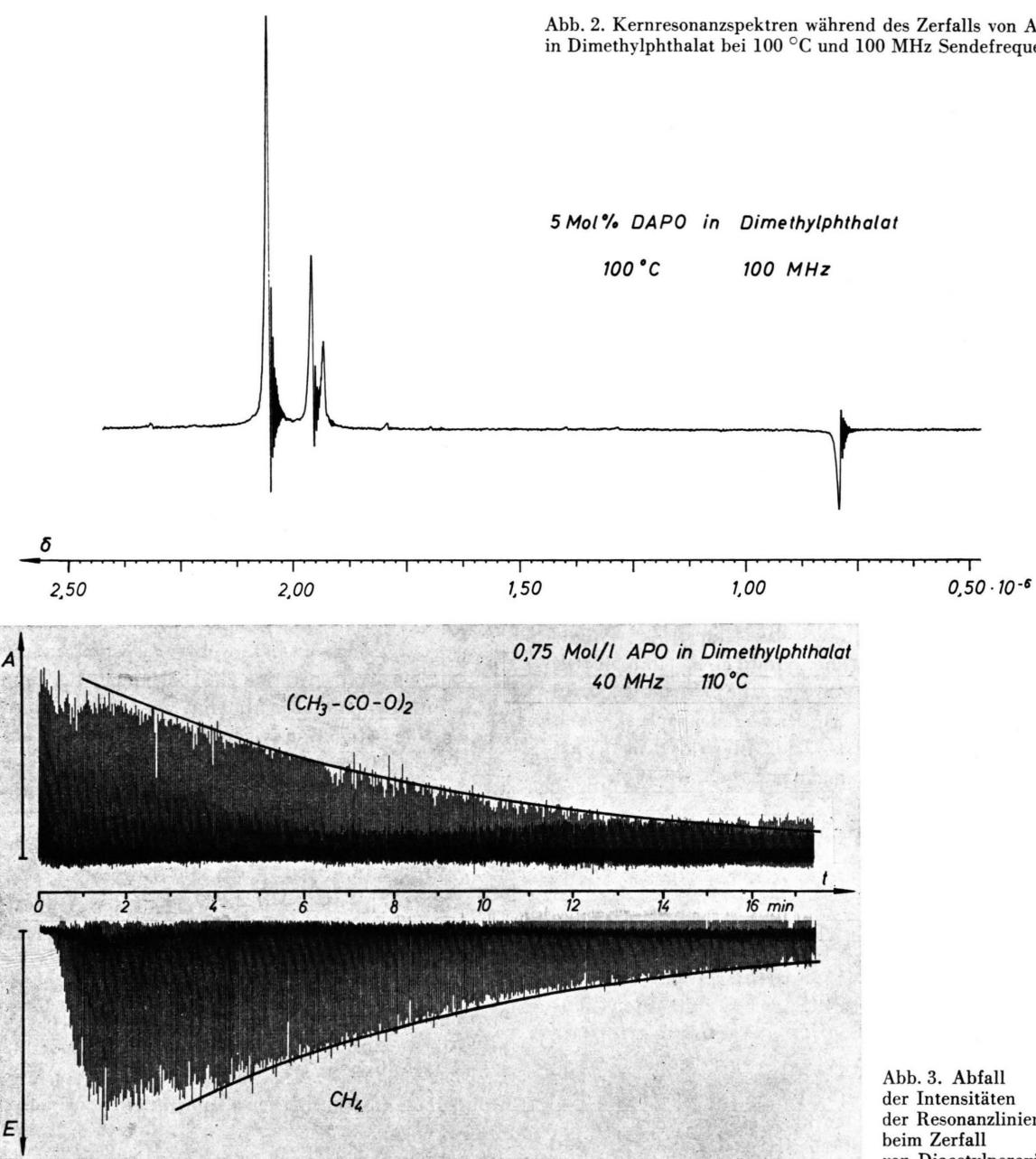
sind in Abb. 3 als Einhüllende an die Meßkurven eingezeichnet. Die Zerfallskonstante des APO bei

⁹ C. WALLING, Free Radicals in Solution, J. Wiley, New York 1957.

¹⁰ W. A. PRYOR, Free Radicals, McGraw-Hill, New York 1966.

¹¹ J. C. MARTIN, J. W. TAYLOR u. E. H. DREW, J. Am. Chem. Soc. **88**, 129 [1967].

Abb. 2. Kernresonanzspektren während des Zerfalls von APO in Dimethylphthalat bei 100 °C und 100 MHz Sendefrequenz.



thermischer Spaltung k_D folgt daraus zu

$$k_D \equiv 2.1 \cdot 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$$

Das Verhältnis der Intensitäten der beiden Resonanzlinien $A(t)/E(t)$ ist konstant. Aus Abb. 3 entnehmen wir seinen Wert zu

$$E(t)/A(t) = -1.3 \quad (7)$$

Zur Berechnung eines theoretischen Wertes für $E(t)/A(t)$ wird nun von Gl. (4) ausgegangen.

Hierin ist

$$\Delta n = k E(t) \quad (8)$$

der Emissionsintensität proportional. Δn_0 ist weiterhin mit

$$\Delta n_0 = n \frac{\Delta E_k}{2 k_B T} \quad (9)$$

der Methankonzentration n proportional, so daß aus (4), (8), (9) und der Definition des Verstärkungs-

faktors² V

$$kE(t) = \frac{\Delta E_k}{2kT} \frac{NT_{1M}}{\tau} \left[1 - \frac{(1+\varrho''\tau)+\sigma\tau(\Delta E_s/\Delta E_k)}{(1+\varrho''\tau)(1+\varrho\tau)\sigma^2\tau^2} \right] \quad (10)$$

folgt, wenn wegen der geringen Löslichkeit von Methan Δn_0 gegen Δn vernachlässigt werden kann.

Aus der Reaktionsgleichung für Radikalbildung und Radikalzerfall:

$$dN/dt = k_D C - N/\tau \quad (11)$$

ergibt sich bei Stationarität weiter mit (10) :

$$kE(t) = \frac{\Delta E_k}{2kT} C k_D T_{1M} \left[1 - \frac{(1+\varrho''\tau)+\sigma\tau(\Delta E_s/\Delta E_k)}{(1+\varrho''\tau)(1+\varrho\tau)-\sigma^2\tau^2} \right], \quad (12)$$

wobei die Initiatorkonzentration C nach

$$C \frac{\Delta E_k}{2kT} = k A(t) \quad (13)$$

dem gemessenen Absorptionssignal proportional ist. Damit folgt schließlich:

$$\frac{E(t)}{A(t)} = k_D T_{1M} \left[1 - \frac{(1+\varrho''\tau)+\sigma\tau(\Delta E_s/\Delta E_k)}{(1+\varrho''\tau)(1+\varrho\tau)-\sigma^2\tau^2} \right]. \quad (14)$$

Für die Abschätzung des nach der Beziehung (14) zu erwartenden Wertes wurden im einzelnen folgende Parameter gewählt:

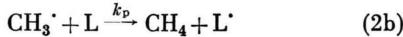
a) k_D wurde aus dem Abklingen des Initiator-Absorptionssignals bereits zu $k_D = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ ermittelt.

b) T_{1M} , die Spin-Gitter-Relaxationszeit von Methan unter den hier herrschenden Reaktionsbedingungen, wurde aus Messungen von RUGHEIMER und HUBBARD¹² an flüssigem Methan und von MULLER und NOBLE an flüssigem Äthan¹³ zu $T_{1M} \approx 30$ bis 45 sec extrapoliert. Aus ihren Messungen leiten die Autoren Korrelationszeiten τ_C für die Rotationsbewegung der Moleküle in der Größenordnung von 10^{-12} sec ab.

c) Die Lebensdauer τ der Radikale folgt wie in² aus der Beziehung

$$\tau = 1/k_p [L]. \quad (15)$$

Die Geschwindigkeitskonstante k_p der Reaktion:



ermittelte TROTMAN-DICKENSON¹⁴ in der Gasphase zu etwa $2,5 \cdot 10^{-3}$ bis $3,5 \cdot 10^{-3} \text{ l/Mol} \cdot \text{sec}$. Dieser Wert kann auch auf das hier vorliegende System angewandt werden, wenn der Wasserstoffeintrag der Methylradikale in Lösung ebenso schnell erfolgt wie in der Gas-

phase¹⁰. Die Konzentration des Lösungsmittels $[L]$ betrug während der Reaktion etwa 6 Mol/l. Damit folgt aus der Beziehung (15) für die Lebensdauer der Methylradikale unter den hier herrschenden Reaktionsbedingungen: $\tau = 4,5 \cdot 10^{-5}$ bis $5,5 \cdot 10^{-5} \text{ sec}$.

d) Die Parameter ϱ , ϱ'' und σ wurden ebenso wie in² berechnet. Für die Relaxationswahrscheinlichkeit w_s der Elektronen nehmen wir wie beim BPO-Zerfall² Werte in der Größenordnung von 10^5 sec an. Der mittlere Abstand b zwischen den Methylprotonen und dem Radikalelektron, das hier im Methylradikal eine $2p_z$ -Eigenfunktion besetzt¹⁵, wurde durch den C-H-Abstand in Kohlenwasserstoffen mit $b = 1,1 \text{ \AA}$ ¹⁶ angehähert.

Mit dem aus a) und b) ausgewählten Parametersatz:

$$k_D = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ sec}^{-1}, T_{1M} = 45 \text{ sec}, \tau_C = 5 \cdot 10^{-12} \text{ sec}, \tau = 5 \cdot 10^{-5} \text{ sec}, w_s = 1 \cdot 10^5 \text{ sec}^{-1}, b = 1,1 \text{ \AA}$$

erhält man aus der Beziehung (14) für 40 MHz Protonenresonanzfrequenz den theoretischen Wert:

$$\left(\frac{E(t)}{A(t)} \right)_{\text{theor.}} = -0,86, \quad \text{während } \left(\frac{E(t)}{A(t)} \right)_{\text{exp.}} = -1,3$$

gemessen wurde. Die gute Übereinstimmung der Werte bestätigt, daß das Ein-Proton-Modell auch die chemisch induzierte dynamische Kernpolarisation in Methylradikalen gut beschreibt.

3.4. Verstärkte Absorption bei der Addition von Phenylradikalen an Doppelbindungen

Die Erscheinungen in den Kernresonanzspektren während des thermischen Zerfalls von aromatischen Peroxiden oder Azoverbindungen hängen nur wenig vom Lösungsmittel ab, wenn wasserstoffreiche Moleküle verwendet werden. Völlig andere Effekte dagegen treten auf, wenn die Verbindungen im ungesättigten Lösungsmittel gespalten werden. Zerfällt zum Beispiel BPO in einem Lösungsmittel mit einer reaktiven Doppelbindung, so beobachtet man in den Kernresonanzspektren während der Reaktion nicht die in¹ beschriebene Benzol-Emissionslinie, sondern statt dessen bei $\delta = 7,32 \cdot 10^{-6}$ eine intensive Absorptionslinie. Ihr Intensitätsverlauf wächst mit der Zeit schnell an, durchläuft ein Maximum und klingt anschließend auf einen wesentlich kleineren Wert ab, der dann nur noch schwach ansteigt. Abb. 4 zeigt diesen Intensitätsverlauf während des Zerfalls von BPO in Methylmethacrylat (MMA) :

¹² J. H. RUGHEIMER u. P. S. HUBBARD, J. Chem. Phys. **39**, 552 [1963].

¹³ B. H. MULLER u. J. D. NOBLE, J. Chem. Phys. **38**, 777 [1963].

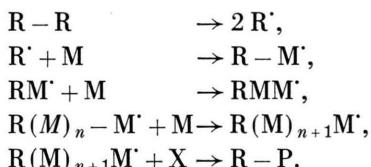
¹⁴ A. F. TROTMAN-DICKENSON, Gas Kinetics, Butterworth, London 1955.

¹⁵ A. CARRINGTON u. A. D. McLACHLAN, Introduction to Magnetic Resonance, Harper & Row, London 1967.

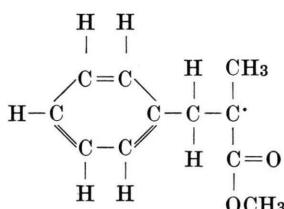
¹⁶ L. PAULING, Die Natur der Chemischen Bindung, Verlag Chemie, Weinheim 1962.

Bei diesem Experiment laufen folgende Reaktionen ab:

Methylmethacrylat, $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO} - \text{O} - \text{CH}_3$, ist ein Monomeres, das durch freie Radikale zu Polymethylmethacrylat polymerisiert wird. Der Polymerisationsmechanismus verläuft nach dem Schema¹⁷:



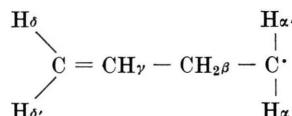
Der Initiator $R - R$ zerfällt in zwei Phenylradikale R' , die sich an die Doppelbindung des Monomeren M addieren und Radikale RM' vom Typ:



bilden. Diese Sekundärradikale RM' addieren weitere Monomereinheiten M, es entstehen Polymerradikale R-(M)_n-M', die dann durch eine Abbruchreaktion in diamagnetische Moleküle R-P übergehen. Diese diamagnetischen Produkte tragen eine Phenylendgruppe R-, deren Protonen die in den Spektren beobachtete Absorptionslinie zugeordnet wird.

Da nun die Linie überhöht in Absorption erscheint, muß angenommen werden, daß die Phenylprotonen während der Reaktion positiv polarisiert werden. Eine positive dynamische Kernpolarisation ist möglich, wenn die dynamischen Kopplungen zwischen Radikalprotonen und -elektronen überwiegend skalar ist³. Die hier beobachtete positive Protonenpolarisation kann nun aber nicht in den Phenylradikalen R' aufgebaut werden, denn dort ist, wie in ¹ und ² gezeigt wurde, die dynamische Kopplung überwiegend dipolar. Die hier gefundene Phenylprotonenpolarisation muß deshalb in den aus den Phenylradikalen entstehenden Sekundärradikalen RM' erfolgen. Dies deutet darauf hin, daß die nach der Spaltung der BPO-Moleküle erzeugten Phenylradikale so kurze Lebensdauer haben, daß auch die anschließend entstehenden Sekundärradikale RM' mit gesättigtem Elektronenspinsystem gebildet werden.

In den Sekundärradikalen RM' muß nun die skalare Kopplung über vier Bindungen erfolgen. Eine solche weitreichende skalare Kopplung wurde durch Elektronenspinresonanz zum Beispiel am 3-Butenylradikal:



nachgewiesen¹⁸. Die Struktur des 3-Butenylradikals ähnelt der unserer Radikale RM', denn in beiden Fällen befindet sich das α -Kohlenstoffatom im trigonalen Valenzzustand. Wir vermuten, daß in den

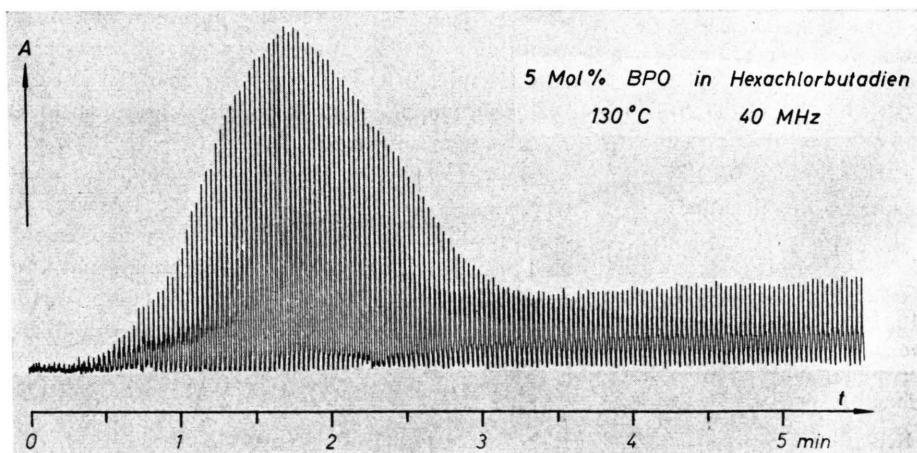


Abb. 4.
Intensitätsverlauf der Phenylprotonenresonanzlinie während des Zerfalls von Dibenzoylperoxid in Methylmethacrylat.

¹⁷ D. MAGERISON u. G. C. EAST, Introduction to Polymer Chemistry, Pergamon Press, Oxford 1967.

¹⁸ R. W. FESSENDEN u. R. H. SCHULER, J. Chem. Phys. **39**, 2147 [1963].

Radikalen RM^{\cdot} , ebenso wie im 3-Butenylradikal, die weitreichende skalare Kopplung zwischen dem Radikalelektron und γ - oder δ -Protonen durch Hyperkonjugation^{15, 19} erklärt werden muß. Eine durch Hyperkonjugation bewirkte skalare Kopplung hängt von der Geometrie des Radikals ab, insbesondere vom Winkel, den die Ebene, in der die γ - und δ -Protonen liegen, mit der z -Achse des trigonalen Radikal-kohlenstoffatoms bildet. Wegen dieser Winkelabhängigkeit wird die skalare Kopplung zeitlich moduliert, wenn einzelne Segmente der Radikale RM^{\cdot} um die C–C-Bindung der aliphatischen Kohlenstoffatome rotieren.

Zur quantitativen Auswertung der beobachteten Absorption wird die Gleichung

$$V = \frac{T_{1M}}{n} \frac{N}{\tau} \frac{w_0 \tau (1 + w_s \tau + \Delta E_s / \Delta E_k)}{1 + w_s \tau + 2 w_0 \tau + w_0 w_2 \tau^2} \quad (16)$$

benutzt, die aus (4) für den Fall ausschließlich skalarer dynamischer Kopplung hervorgeht.

Für die Berechnung des Verstärkungsfaktors nach (16) wählen wir folgende Parameter aus:

a) Die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_{1M} der Phenylprotonen der aus den Radikalen RM^{\cdot} entstehenden Reaktionsprodukte wird annähernd gleich der Spin-Gitter-Relaxationszeit der Phenylprotonen des Äthylbenzols oder des Toluols gesetzt. Diese wurden von POWLES²⁰ bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Daraus schätzen wir T_{1M} für den hier vorliegenden Fall zu etwa 40 sec ab.

b) n , die Phenylendgruppenkonzentration der Reaktionsprodukte zum Zeitpunkt maximaler Absorptionsintensität wurde wie in² aus der Phenylendgruppenzunahme zu $n \approx 0,1 \text{ Mol/l}$ entnommen. Dabei folgt gleichzeitig $N/\tau = dn/dt \approx 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l} \cdot \text{sec}$.

c) Für die Lebensdauer τ der Radikale RM^{\cdot} gilt die Beziehung (15), die hier entsprechend $\tau = 1/k_P [M]$ lautet. $[M]$, die Konzentration des MMA, war im Experiment etwa 5 Mol/l und k_P , die Polymerisationsgeschwindigkeitskonstante für MMA, ist nach MAGERISON und EAST¹⁷ bei 130 °C etwa $3 \cdot 10^8 \text{ l/Mol} \cdot \text{sec}$. Damit ist $\tau \approx 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ sec}$.

d) w_0 kann aus der Kopplungskonstanten A und der Korrelationszeit τ_C der Rotationsbewegung in den Radikalen RM^{\cdot} nach der Beziehung

$$w_0 = \frac{A^2}{2} \frac{\tau_C}{1 + \omega^2 \tau_C^2} \quad (17)$$

berechnet werden³. Die Korrelationszeiten der behinderten Rotation des Äthylbenzols und des Toluols wurden von POWLES²⁰ aus den Protonenrelaxationszeiten bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. GARG und

SMYTH²¹ ermittelten die entsprechenden Korrelationszeiten für Anisol als Funktion der Temperatur aus den dielektrischen Verlusten. Daraus entnehmen wir τ_C für die Radikale RM^{\cdot} und die Temperatur von 130 °C zu $6 \cdot 10^{-12} \text{ sec}$. Die Größe der skalaren Kopplung zwischen dem Radikalelektron und den Phenylprotonen in den Radikalen RM^{\cdot} schätzen wir aus dem Aufspaltungsparameter der Vinylprotonen im 3-Butenylradikal¹⁸ zu etwa $A \approx 2,5 \cdot 10^6 \text{ sec}^{-1}$ ab. Mit diesen Werten folgt aus der Beziehung (17) bei 40 MHz Protonenresonanzfrequenz $w_0 \approx 9,5 \text{ sec}^{-1}$.

Damit ist $w_0 \tau \ll 1$. Setzen wir weiter voraus, daß im Experiment auch $w_s \tau \ll 1$ erfüllt ist, so gilt statt (16) vereinfacht:

$$V \approx \frac{T_{1M}}{n} N (\Delta E_s / \Delta E_k + 1) w_0. \quad (18)$$

Mit dem Parametersatz:

$$T_{1M} = 40 \text{ sec}, \quad w_0 = 9,5 \text{ sec}^{-1}, \quad w_s \tau \ll 1,$$

$$n = 0,1 \text{ Mol/l}, \quad N = 10^{-6} \text{ Mol/l}$$

erhält man aus dieser Beziehung als theoretischen Verstärkungsfaktor:

$$V_{\text{theor.}} = 2,5,$$

während im Experiment

$$V_{\text{exp.}} = 4$$

gemessen wurde. Damit stimmt auch im Fall einer positiven dynamischen Kernpolarisation der experimentelle Wert des Verstärkungsfaktors mit dem über das Ein-Proton-Modell abgeschätzten Wert gut überein.

Außer der verstärkten Phenylprotonen-Absorptionslinie der Reaktionsprodukte R–P zeigt das Kernresonanzspektrum während der Reaktion von Phenylradikalen mit MMA noch weitere Erscheinungen: Auch die Kettenprotonen der polymeren Reaktionsprodukte R–P verursachen verstärkte Absorptions- und Emissionslinien, wobei die einzelnen Komponenten eines Multipletts z. Tl. in Emission und z. Tl. in Absorption erscheinen.

3.5. Emission und Absorption in Kernresonanzmultipletts. Kettenreaktionen und Reaktionen von Alkyrradikalen

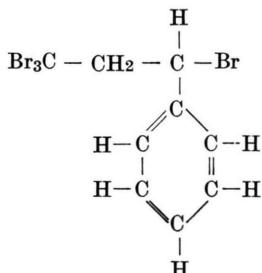
Die in 3.4 behandelten Reaktionen von Phenylradikalen mit MMA eignen sich nicht zur Diskussion der Emissions- und Absorptions-Erscheinungen im

²⁰ J. G. POWLES, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **67**, 328 [1963].

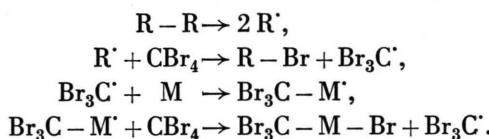
²¹ S. K. GARG u. C. P. SMYTH, J. Chem. Phys. **46**, 373 [1967].

¹⁹ M. J. S. DEWAR, Hyperconjugation, Ronald Press, New York 1962.

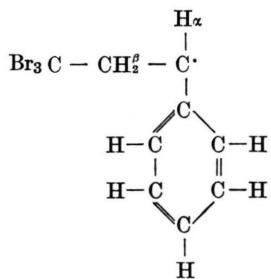
Bereich der Kettenprotonenresonanzlinien. Die Reaktionsprodukte R-P sind nämlich uneinheitlich und verursachen entsprechend komplizierte Kernresonanzspektren. Wesentlich einheitlichere Reaktionsprodukte werden erhalten, wenn man BPO in einem Gemisch aus einem Monomeren M und einem Lösungsmittel mit einer hohen Übertragungskonstanten⁷, z. B. CBr₄ oder CBr₃Cl, in Radikale spaltet. Ist das Monomere Styrol [H₂C=CH(C₆H₅)₂] und das Lösungsmittel Tetrabromkohlenstoff (CBr₄), so entstehen, wie KHARASCH und Mitarbeiter gezeigt haben²², durch den BPO-Zerfall aus den Styrol-Molekülen zu 96% Molekülen der Additionsverbindung:



Diese Moleküle entstehen als Reaktionsprodukt einer Kettenreaktion, die durch die primär erzeugten Initiatorradikale R' gestartet wird und nach folgendem Schema abläuft:



Dabei reagieren die Initiatorradikale R' mit dem Lösungsmittel CBr₄ und bilden Sekundärradikale Br₃C', die sich an Styrolmolekülen M addieren und Radikale Br₃C-M' mit der Struktur:



bilden. Diese reagieren mit dem Lösungsmittel CBr₄, wodurch als Reaktionsprodukte Br₃C-M-Br-Moleküle und Br₃C-Radikale entstehen. Die Br₃C-Radikale reagieren mit neuen Styrolmolekülen und lösen so die Kettenreaktion aus.

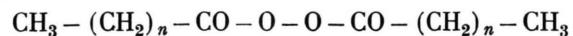
Abb. 5 zeigt Kernresonanzspektren, die während dieser Kettenreaktion aufgenommen wurden. Dazu wurde das beschriebene System mit einem weiteren indifferenten Lösungsmittel⁹, hier Hexachlorbutadien (Cl₂C=C(Cl-Cl)=C(Cl₂)), verdünnt, weil sonst die Reaktionsgeschwindigkeit zu hoch war.

Die Abbildung zeigt die Resonanzlinien der CH₂^β-Protonen (oben) und des CH_α-Protons (unten) bei periodischer Registrierung mit einer Abtastfrequenz von 2 sec⁻¹ während der Kettenreaktion. Die bei $\delta = 5,2 \cdot 10^{-6}$ liegende Resonanz der CH₂^β-Protonen zeigt während der Reaktion dicht benachbart je eine Emissions- und eine intensive Absorptionslinie, wobei die Emissionslinie bei niederen Feldstärken auftritt. Mit fortschreitender Reaktion werden die Intensitäten der beiden Linien schwächer und schließlich werden an der gleichen Stelle zwei weniger intensive Absorptionslinien, wahrscheinlich ein Dublett, beobachtet. Auch die bei $\delta = 4,0 \cdot 10^{-6}$ liegende Resonanz des CH-Protons besteht während der Reaktion aus einer Emissions- und einer intensiven Absorptionslinie. Auch sie verschwinden mit fortschreitender Reaktion, und an ihrer Stelle erscheint ein intensitätsschwaches Triplet in Absorption.

Daß bei diesem und ähnlichen Experimenten die Komponenten eines Multipletts verschiedene Polarisationen zeigen, kann, wie eine einfache Rechnung ergibt, nicht mit dem Ein-Proton-Modell beschrieben werden. Eine Erklärung für den Befund steht bisher noch aus, doch weist die Beobachtung von Emissions- und verstärkten Absorptionslinien darauf hin, daß auch bei der beschriebenen Kettenreaktion die mittlere Lebensdauer der Radikale etwa 10⁻⁶ bis 10⁻⁴ sec beträgt, und daß die Spinorientierung der Radikale vermutlich erhalten bleibt.

Während der Reaktion von Alkyllradikalen vom Typ CH₃-(CH₂)_n-CH₂' beobachteten WARD und LAWLER^{4,5} ähnliche, gleichzeitig auftretende Emissions- und Absorptionslinien im Vinylprotonenbereich. Ihre Ergebnisse ähneln den im folgenden beschriebenen Befunden:

Wie in¹ bereits erwähnt, erzeugten wir Alkyllradikale durch thermische Spaltung von Diacylperoxiden



mit n = 1, 6, 7, 8 und 10. Diese Peroxide zerfallen bei Temperaturen oberhalb von 100 °C zunächst in

²² M. S. KHARASCH, E. V. JENSEN U. W. H. URRY, J. Am. Chem. Soc. **69**, 1100 [1947].

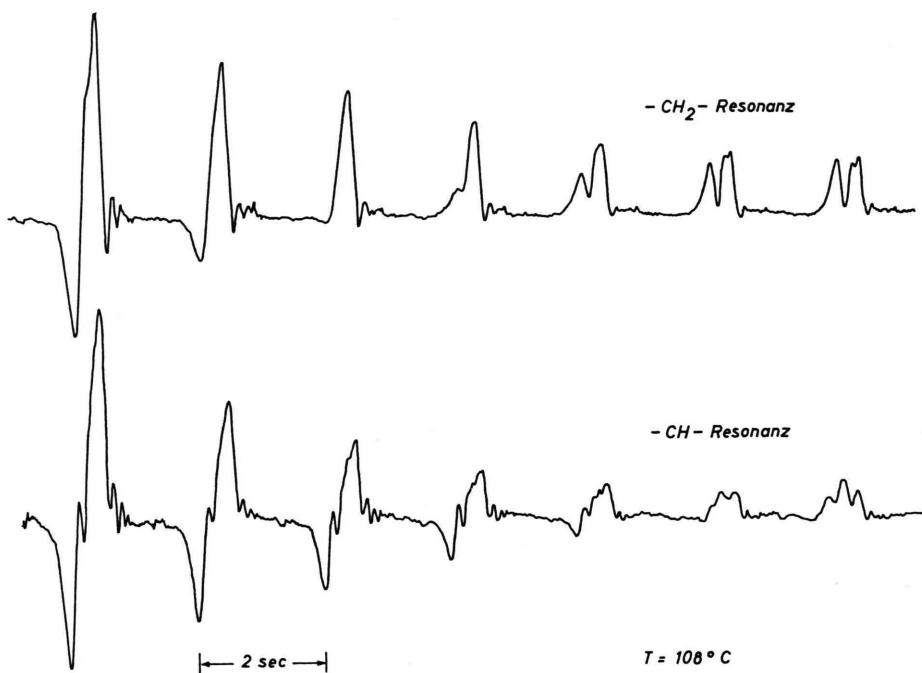
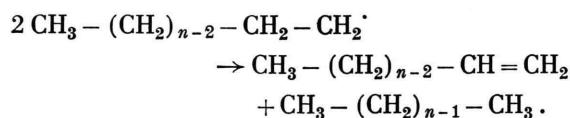


Abb. 5.
Kernresonanzspektren
während der Spaltung von
Dibenzoylperoxid in
Tetrabromkohlenstoff,
Styrol und Hexachlor-
butadien bei 56,4 MHz
und 108 °C.

zwei Acyloxyradikale $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n - \text{CO} - \text{O}^\cdot$, die dann zum überwiegenden Teil CO_2 abspalten und in Alkyrradikale übergehen²³. Während des Zerfalls in Hexachlorbutadien treten in den Kernresonanzspektren im Bereich $\delta = 4 \cdot 10^{-6}$ bis $5,5 \cdot 10^{-6}$ gleichzeitig überhöhte Emissions- und Absorptionslinien auf, die mit fortschreitender Reaktionszeit wieder verschwinden. Da diese Resonanzlinien dort beobachtet werden, wo die Resonanzlinien von Protonen an Doppelbindungen liegen, nehmen wir in Übereinstimmung mit anderen Autoren²⁴ an, daß intermediär ungesättigte Verbindungen durch Disproportionierung zweier Alkyrradikale nach folgender Reaktion entstehen:



Im einzelnen entstehen 1-Alkene und n-Alkane. Die Alkene sind jedoch in Gegenwart von freien Radikalen nicht beständig, sondern addieren Radikale an ihre Doppelbindung oder polymerisieren, wodurch sie vermutlich in verzweigte Alkane übergehen. Die Protonen an den Doppelbindungen der intermediär

auftretenden 1-Alkene verursachen nach unserer Meinung die beobachteten Resonanzlinien im Bereich $\delta = 4 \cdot 10^{-6}$ bis $5,5 \cdot 10^{-6}$. Die Protonen der gleichzeitig entstehenden Alkane verursachen ebenfalls Emissions- und Absorptionslinien im Spektralbereich $\delta = 7,5 \cdot 10^{-6}$ bis $9,5 \cdot 10^{-6}$.

Ähnlich wie bei WARD und LAWLER^{4, 5} gezeigt, können auch die hier beobachteten Erscheinungen mit den bisherigen Vorstellungen nicht erklärt werden.

3.6. Chemisch induzierte dynamische Kernpolarisation von Fluorkernspins

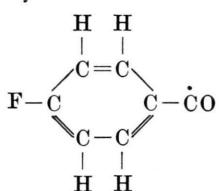
Die chemisch induzierte dynamische Kernpolarisation ist nicht nur auf Protonen beschränkt. Im folgenden werden Reaktionen beschrieben, in deren Verlauf Fluorkernspins dynamisch polarisiert wurden. Da keine Initiatoren zur Verfügung standen, die eine unmittelbare Erzeugung von fluorhaltigen Radikalen gestattet hätten, wurden die gewünschten Radikale als Sekundärradikale aus fluorierten Molekülen erzeugt. Im einzelnen wurden folgende Experimente durchgeführt:

1. Durch thermische Spaltung von BPO in p-Fluorbenzaldehyd wurden fluorhaltige Radikale, vermut-

²³ J. E. GUILLET u. J. C. GILMER, Sixth Symposium on Free Radicals, Paper Y, Cambridge 1963.

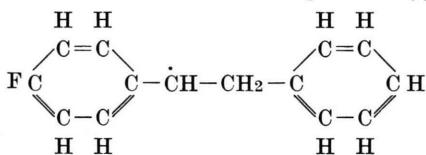
²⁴ D. F. DETAR u. D. V. WELLS, J. Am. Chem. Soc. **82**, 5839 [1960].

lich p-Fluorbenzoylradikale



erzeugt. Während dieser Reaktion wurden mit 40 MHz Resonanzfrequenz Kernresonanzspektren aufgenommen. Die Fluor-Resonanz der Ausgangsverbindung p-Fluorbenzaldehyd wurde ohne aufgelöste Feinstruktur beobachtet. Sobald die Reaktion einsetzte, erschien bei höherer Magnetfeldstärke eine weitere, ebenfalls scharfe Absorptionslinie, deren Intensität rasch anwuchs, ein Maximum durchlief und dann auf einen schwächeren Endwert abfiel. Da diese Resonanzlinie stark überhöht in Absorption beobachtet wurde, ist anzunehmen, daß die Fluorkernspins der Radikale durch eine vorwiegend skalare dynamische Kopplung mit dem Radikal-Elektronenspin positiv polarisiert wurden.

2. Durch Spaltung von BPO in p-Fluorstyrol wurden Radikale, vermutlich vom folgenden Typ:



erzeugt. Diese Radikale ähneln den durch Addition von Phenyl-Radikalen an die Doppelbindungen von Monomeren erzeugten Radikalen in 3.4. Dort war eine positive Polarisation der Phenylprotonen während der Polymerisation beobachtet worden. Auch hier im Fall der entsprechenden fluorhaltigen Radikale wird während der Reaktion eine verstärkte Absorption und damit eine positive Kernpolarisation der Fluorkerne beobachtet, woraus wir auf eine skalare dynamische Kopplung zwischen den Fluorkernspins und den Elektronenspins der Radikale schließen.

3. In einem weiteren Experiment wurde BPO in p-Fluornitrobenzol thermisch gespalten. Während der Reaktion wurde im Bereich der Fluorresonanz mit 40 MHz Sendefrequenz bei höherem Feld als der Resonanzfeldstärke der Ausgangsverbindung dicht beieinander verstärkte Absorptionslinien und Emissionslinien beobachtet. Obwohl der Mechanismus der Reaktion von Phenylradikalen mit dem

Elektronenakzeptor p-Fluornitrobenzol nach unserem Wissen im einzelnen nicht bekannt ist, wird doch durch dieses Beispiel belegt, daß während chemischer Reaktionen fluorhaltiger Radikale auch im Bereich der Fluorresonanzen Emissionslinien auftreten und daß damit auch eine negative dynamische Fluorkernspinpolarisation chemisch induziert werden kann.

4. Schlußbemerkung

Aus den in dieser und den vorhergehenden Arbeiten^{1, 4} beschriebenen Beispielen geht hervor, daß die an Reaktionsprodukten kurzlebiger Radikale unmittelbar nach ihrem Entstehen gefundenen Protonenpolarisationen durch die in² entwickelten theoretischen Modellvorstellungen dann in guter Übereinstimmung mit dem Experiment beschrieben werden, wenn als Produkte Moleküle mit Kernresonanz-Singulets entstehen. Dies gilt insbesondere dann, wenn die Kernspins der Produkte, wie z. B. in Benzol oder Methan, alle äquivalent sind.

Bestehen die Kernresonanzspektren der Produkte dagegen aus Multipletts, so erscheinen oft die einzelnen Komponenten eines Multipletts gleichzeitig in Emission und Absorption. Diese Erscheinungen werden besonders dann beobachtet, wenn, wie z. B. in Alkyrradikalen, die entsprechenden Protonen, die später in den Produkten die Multipletts verursachen, in den Radikalen dem ungepaarten Elektron dicht benachbart waren und auch eine Kopplung der Protonen untereinander in den Radikalen wirksam zu sein scheint. Diese an Kernresonanzmultipletts, z. B. an den Vinylprotonen von 1-Alkenen, beobachteten Spinpolarisationserscheinungen während chemischer Reaktionen können mit dem einfachen Formalismus des Ein-Proton-Modells bisher nicht gedeutet werden. Zur Erklärung dieser Erscheinungen ist vermutlich ein komplizierteres theoretisches Modell notwendig, das auch Kopplungen verschiedener Kernspins untereinander in den Radikalen und Produkten berücksichtigt.

Inzwischen beobachtete auch COCIVERA²⁵ eine optisch induzierte dynamische Kernpolarisation, wobei ebenfalls die Komponenten eines Multipletts gleichzeitig in Emission und Absorption auftreten.

Wir danken Herrn Professor Dr. K.-H. HELLWEGE und Herrn Priv.-Doz. Dr. U. JOHNSEN für Diskussionen und Unterstützung während dieser Arbeit. Herrn Dipl.-Phys. H. METZLER (Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz) danken wir für die Aufnahme eines Spektrums.

²⁵ M. COCIVERA, Bell Telephone Lab., Murray Hill, N. J., persönliche Mitteilung 1968.