

		exp.	theor.
Naphtho- semichinon	$\Delta a_2(\text{H})$	+ 0,123	+ 0,090
	$\Delta a_7(\text{H})$	+ 0,024	+ 0,029 $P = 0,18$
	$\Delta a_8(\text{H})$	+ 0,073	+ 0,075
	$\Delta g \cdot 10^5$	+ 21,7	+ 21,7
Anthra- semichinon	$\Delta a_1(\text{H})$	+ 0,078	+ 0,035
	$\Delta a_2(\text{H})$	+ 0,057	+ 0,077 $P = 0,20$
	$\Delta g \cdot 10^5$	+ 20,6	+ 20,6

Tab. 4. Vergleich von berechneten und gemessenen Verschiebungen der Hfs-Aufspaltungskonstanten (in Oe) und g -Faktoren von Naphtho- und Anthrasemichinon in PAA (P aus Δg bestimmt).

fordert — positive McLACHLANSche Spindichten⁹ verwendet.

Das monotone Anwachsen von P mit wachsender Molekülfäche erscheint sehr plausibel. Verglichen mit den anderen, bisher untersuchten Radikalen sind die Ordnungsparameter jedoch überraschend klein. Eine weitere Messung an der Lösung Perinaphthenyl/Benzosemichinon/Leitsalz/PAA zeigte, daß trotz vorhandener Leitsalzionen die *neutralen* Radikale PNT ihren bekannten Ordnungsgrad^{3, 6} $P = 0,6$ behalten. Die Änderung des Ordnungsgrades des Lösungsmittels PAA durch Leitsalzzugabe kann somit ausgeschlossen werden.

Herrn Professor HONERJÄGER danken wir für sein förderndes Interesse, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Meßgeräten und für die Gewährung eines Forschungsstipendiums.

Chemisch induzierte Kernpolarisation von Phenylhalogeniden bei der Photolyse von Aroylperoxiden

M. LEHNIG und H. FISCHER

Deutsches Kunststoff-Institut, Darmstadt

(Z. Naturforsch. 24 a, 1771—1778 [1969]; eingegangen am 7. August 1969)

By a flow technique chemically induced nuclear polarization is observed in the NMR-spectra of phenylhalides formed during photolysis of aroylperoxides in solution. The main features of the polarization are quantitatively explained by dynamic nuclear polarization (CIDNP) of protons in the intermediate phenyl radicals. Some details however indicate that a second polarization mechanism is also present. This mechanism leads to a multiplet-effect type polarization and operates presumably during bond formation in the radical reactions. Some results on the magnetic field dependence of the nuclear polarizations are given.

In früheren Arbeiten ist darüber berichtet worden, daß in den Kernresonanz-(NMR)-Spektren von Lösungen organischer Peroxide und Azoverbindungen während des thermischen Zerfalls Emissions- und/oder verstärkte Absorptionslinien auftreten, die den Produkten der ablaufenden Radikalreaktionen zugehören^{1—4}. So zeigt Benzol, das bei der thermischen Spaltung von Dibenzoylperoxid in protonen-

haltigen Lösungsmitteln entsteht, eine Emissionslinie¹. Ähnliche chemisch induzierte Kernpolarisationseffekte wurden auch von anderen Autoren in den NMR-Spektren der Produkte P von Radikalreaktionen des Typs (1 c — e) gefunden^{5—14}



⁷ R. G. LAWLER, J. Am. Chem. Soc. **89**, 5519 [1967].

⁸ H. R. WARD, R. G. LAWLER u. H. Y. LOKEN, J. Am. Chem. Soc. **90**, 736 [1968].

⁹ H. R. WARD, R. G. LAWLER u. R. A. COOPER, J. Am. Chem. Soc. **91**, 746 [1969].

¹⁰ A. R. LEPLEY, J. Am. Chem. Soc. **90**, 2710 [1968].

¹¹ A. R. LEPLEY u. R. L. LANDAU, J. Am. Chem. Soc. **91**, 748 [1969].

¹² A. R. LEPLEY, Chem. Commun. **1969**, 64.

¹³ G. L. CLOSS u. L. E. CLOSS, J. Am. Chem. Soc. **91**, 4549 [1969].

¹⁴ R. KAPTEIN, Chem. Phys. Letters **2**, 261 [1968].

Sonderdruckanforderungen erbeten an Dozent Dr. H. FISCHER, Deutsches Kunststoffinstitut, D-6100 Darmstadt, Schloßgartenstr. 6 R.

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 J. BARGON u. H. FISCHER, Z. Naturforsch. **23 a**, 2109 [1968].

⁴ H. FISCHER u. J. BARGON, Accounts Chem. Res. **2**, 110 [1969].

⁵ H. R. WARD, J. Am. Chem. Soc. **89**, 5517 [1967].

⁶ H. R. WARD u. R. G. LAWLER, J. Am. Chem. Soc. **89**, 5518 [1967].

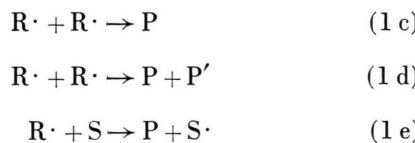


Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

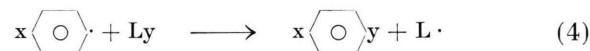
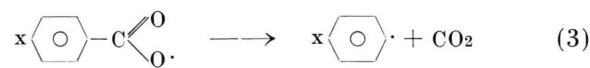
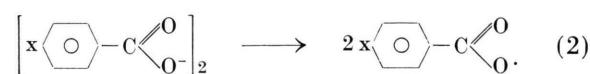


Zur Deutung der Effekte wurde ein Modell entwickelt, das an die Theorie der dynamischen Kernpolarisation in Radikallösungen¹⁵ anschließt und deshalb als chemisch induzierte dynamische Kernpolarisation (CIDKP) bezeichnet wurde^{2, 4}. Es geht davon aus, daß bei der Radikalbildung nach (1 a) oder (1 b) jeweils zwei Radikale entstehen, deren freie Elektronenspins zunächst antiparallel zueinander stehen. Das so gebildete gesättigte Elektronenspinsystem relaxiert während der Lebensdauer der Radikale infolge dynamischer magnetischer Elektron-Kern-Wechselwirkungen in den Radikalalen in das thermische Gleichgewicht. Dabei werden die Kerne in den Radikalalen polarisiert. Es wird angenommen, daß die Kernpolarisation der Radikale bei der Produktbildung erhalten bleibt und damit auf die Produkte übertragen wird. Sie tritt dann in deren NMR-Spektren als Emission und/oder verstärkte Absorption in Erscheinung.

Das Modell erklärte das Auftreten und die Intensität der Emissionslinie von Benzol beim thermischen Zerfall von Dibenzoylperoxid². Hier sollte die Polarisation im wesentlichen durch dynamische dipolare Kopplung des ungepaarten Elektrons mit den ortho-Protonen in den intermediär auftretenden Phenylradikalalen erzeugt werden. Es läßt sich jedoch nicht ohne weiteres zur Deutung der meisten anderen bisher vorliegenden experimentellen Ergebnisse heranziehen³⁻¹⁴. Insbesondere kann es nicht erklären, warum in den NMR-Spektren von Radikalreaktionsprodukten, die mehrere inäquivalente Protonengruppen enthalten, häufig innerhalb der einzelnen Protonengruppen zugehörigen Linienmultipletts gleichzeitig Emissions- und verstärkte Absorptionslinien auftreten. WARD und Mitarbeiter¹⁶ beobachteten außerdem kürzlich, daß chemisch induzierte Kernpolarisationsphänomene auch dann auftreten, wenn Radikalreaktionen außerhalb des NMR-Spektrometers ablaufen und die Proben erst nach Reaktionsende in das Spektrometer gebracht werden. Auch dieser Befund läßt sich durch das CIDKP-Modell nicht zwanglos deuten.

Damit ist eine Allgemeingültigkeit des CIDKP-Konzepts durch die jetzt vorliegenden experimentellen Erfahrungen^{3-14, 16} sicher widerlegt. Es erscheint notwendig, seine Gültigkeit auch für die Reaktion von Phenylradikalalen zu Benzol zu überprüfen, die ursprünglich untersucht worden war^{1, 2}.

Dies wird in dieser Arbeit durchgeführt. Dibenzoylperoxid und Di-p-chlorbenzoylperoxid werden in Protonen-, Chlor-, Brom- und Jod-haltigen Lösungsmitteln photolytisch zersetzt. Dabei bilden sich nach



mit (x = H, Cl; y = H, Cl, Br, J) Benzol und Phenylhalogenide, deren NMR-Spektren chemisch induzierte Kernpolarisationen zeigen. Die beobachteten Kernpolarisationen werden mit den nach dem CIDKP-Modell erwarteten verglichen. Außerdem wird die Magnetfeldabhängigkeit der Kernpolarisationen für ein Reaktionsbeispiel beschrieben.

1. Experimentelles

In Abb. 1 ist der bei den meisten Experimenten angewandte Versuchsaufbau schematisch wiedergegeben. Lösungen der Aroylperoxide fließen aus einem Vorratsgefäß in eine flache Quarzzelle, die sich im Magnetfeld eines NMR-Spektrometers (VARIAN DP 60) befindet. In der Zelle werden sie ungefilterter Strahlung einer Quecksilberhochdrucklampe (Philips, HPK 125 W) ausgesetzt. Sie werden dann durch eine Kapillare in das 5 mm-Proberöhrchen an den Ort der Nachweisspule des Spektrometers geleitet und fließen schließlich nach oben aus dem Proberöhrchen in ein Auffanggefäß. Rotation und Aufhängung des Proberöhrchens wird durch eine am Boden des Meßkopfs angebrachte „Spinner“-Einrichtung erreicht. Um Totvolumina auszuschließen, ist das Proberöhrchen bis zur Nachweisspule mit inertem Material ausgefüllt.

Die Anordnung erlaubt bei ständigem Fluß der Lösungen, die NMR-Spektren der in der Bestrahlungszelle gebildeten Produkte stationär zu beobachten. Bei den gewählten Volumina der Kapillare (10^{-2} cm^3) und der Quarzzelle ($4 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3$) sowie der Durchflußgeschwindigkeit ($10^{-2} \text{ cm}^3/\text{sec}$) betrugten die Verweilzeit der Lösungen in der Bestrahlungszelle 4 sec,

¹⁵ K. H. HAUSER u. D. STEHLIK, *Advan. Magnetic Resonance* **3**, 79 [1968].

¹⁶ H. R. WARD, R. G. LAWLER, H. Y. LOKEN u. R. A. COOPER, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 4928 [1969].

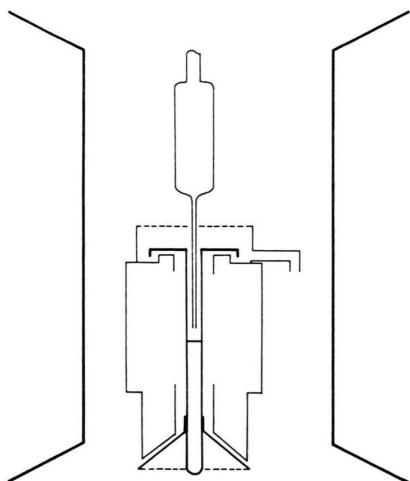


Abb. 1. Durchflußanordnung zur stationären Beobachtung der chemisch induzierten Kernpolarisation bei photochemischen Reaktionen.

die Zeit zwischen Bestrahlung und Aufnahme der Spektren ca. 1 sec. Da die Spin-Gitter-Relaxationszeiten der Protonen in den Produkten ca. 15–20 sec betragen, sind die während der Reaktionen in der Quarzelle aufgebauten Kernpolarisationen zum Zeitpunkt der Messung nur unwesentlich abgeklungen.

Zur Untersuchung der Magnetfeldabhängigkeit der Kernpolarisation wurde eine einfache Technik angewandt: Aroylperoxidlösungen wurden in Quarzröhren 10 sec lang in einem Labormagneten bei verschiedenen Magnetfeldstärken bestrahlt und anschließend innerhalb 2–3 sec in den Meßkopf eines VARIAN-HA 100-NMR-Spektrometers gebracht. Die bei der Bestrahlung aufgebaute Polarisation wurde dann ca. 10 sec nach Bestrahlungsende gemessen. Da die Dauer der Überführung der Probe von dem Labormagneten zum Spektrometer kurz gegen die Relaxationszeiten ist, wird auch bei dieser Technik annähernd die während der Reaktion aufgebaute Polarisation beobachtet.

Bei allen Experimenten betrug die Temperatur der Lösungen 23 °C, die Peroxidkonzentrationen lagen zwischen 0,01 und 0,1 mol/l. Es wurden handelsübliche Chemikalien verwandt. In den käuflichen Aroylperoxyden enthaltenes Wasser wurde durch Umfällen entfernt.

2. Theoretische Überlegungen nach dem CIDKP-Modell

Mit Hilfe des CIDKP-Modells lassen sich Kernpolarisationen der nach (2) bis (4) gebildeten Phenylhalogenide voraussagen. Da nach der starren Struktur der Phenylradikale nur dynamische dipolare Kopplungen zum Aufbau der Kernpolarisationen beitragen sollten, werden nur Emissionslinien

erwartet². So sollten Benzol und p-Dichlorbenzol eine einzelne Emissionslinie zeigen. Ebenso sollte Chlorbenzol, dessen Einzellinien bei der Meßfrequenz 56,4 MHz nicht aufgelöst werden, eine breite Emissionslinie besitzen. Die anderen Phenylhalogenide sollten linienechte Emissionsspektren zeigen. Setzen wir an, daß die Polarisation in den Phenylhalogeniden nahezu ausschließlich durch die Kopplung des Elektrons mit den ortho-Protonen des Phenylradikals zustande kommt², so sollten in diesen Spektren die Linien stark emittieren, die im wesentlichen auf Übergänge dieser Protonen zurückzuführen sind. Andere Linien sollten nur schwachen Emissionscharakter aufweisen.

Im einzelnen läßt sich die Struktur der linienechten Spektren wie folgt vorausberechnen: Enthält ein freies Radikal nur ein Proton, so sind die Besetzungszahlen der durch die magnetische Quantenzahl m_l gekennzeichneten Kernzustände $|k\rangle$ in den freien Radikalen durch

$$N_k(m_l) = (N/2)(1 - 2P \cdot m_l) \quad (5)$$

gegeben. Dabei ist N die Zahl der Radikale, P ist die Polarisation der Protonen. Für Radikale mit mehreren inäquivalenten Protonen, in denen die Kern-Kern-Wechselwirkungen schwach gegen die Elektronen-Kern-Wechselwirkungen sind, z. B. auch für die hier vorliegenden Phenylradikale, gilt dann für die Besetzungszahlen der durch die Quantenzahlen m_{li} der einzelnen Protonen charakterisierten Kernzustände allgemeiner

$$N_k(m_{l1} \dots m_{li} \dots) = (N/2^j)(1 - 2 \sum_i P_i m_{lik}), \quad (6)$$

wobei j die Gesamtzahl der Protonen ist. In den Phenylradikalen bei dipolarer dynamischer Kopplung sollten die Faktoren P_i sämtlich positiv sein. Sind sie umgekehrt proportional zur sechsten Potenz der Elektronen-Kern-Abstände², so sollten die Polarisationen der ortho-, meta- und para-Protonen weiter die aus der Geometrie des Phenylradikals folgenden Verhältnisse

$$P_o : P_m \approx 15 \dots 27 \quad P_o : P_p \approx 29 \dots 62 \quad (7)$$

erfüllen.

Für die Intensität eines NMR-Übergangs vom Zustand l zum Zustand l' gilt nun für die aus den Phenylradikalen gebildeten Moleküle

$$S \sim |\langle l' | I_x | l \rangle|^2 (n_l - n_{l'}), \quad (8)$$

wobei n_l die Besetzungszahl des Zustands l angibt. Das Matrixelement des Übergangs läßt sich bei be-

kannten Werten der chemischen Verschiebungen und *J*-Kopplungen der Protonen in den Molekülen berechnen. Die Besetzungszahlen folgen aus den N_k in unserem Experiment bei stationärem Fluß auf folgende Weise: Werden sie während der Bestrahlungszeit t_B in der Quarzzelle mit Bildungsraten r_l auf- und mit einer Relaxationszeit T_1 abgebaut, so betragen sie beim Austritt der Lösung aus der Quarzzelle

$$n_l^0 = r_l \cdot T_1 (1 - e^{-t_B/T_1}), \quad (9)$$

und zum Zeitpunkt der Messung

$$n_l = r_l \cdot T_1 (1 - e^{-t_B/T_1}) e^{-t_K/T_1}, \quad (10)$$

wenn t_K die Verweilzeit der Lösung in der Kapillare ist. Die Bildungsraten r_l wiederum sind nach der Annahme des CIDKP-Modells, daß der Zustand der Kerne bei der Reaktion (4) erhalten bleibt², durch

$$r_l = (1/\tau) \sum_k a_{kl} N_k \quad (11)$$

gegeben. Hier bedeutet τ die mittlere Lebensdauer der Radikale; die a_{kl} sind die Koeffizienten der Entwicklung der Eigenfunktion $|l\rangle$ nach den Eigenfunktionen $|k\rangle$ der Kernspins in den Radikalen. Sie sind bei bekannten $|l\rangle$ und $|k\rangle$ leicht zu ermitteln.

Mit (6), (10) und (11) folgt für die Meßgröße schließlich

$$S \sim |\langle l | I_x | l' \rangle|^2 \sum_k (a_{kl}^2 - a_{kl'}^2) N_k \\ \sim - |\langle l | I_x | l' \rangle|^2 \sum_k \sum_i (a_{kl}^2 - a_{kl'}^2) \cdot P_i \cdot m_{lik} \quad (12)$$

eine Formel, die die Kernpolarisation in den Molekülen auf die Polarisationen P_i in den Radikalen und auf die NMR-Parameter der Moleküle zurückführt. Gleichung (12) wird in Abschnitt 3 zur Berechnung von NMR-Emissionsspektren angewandt.

Zur Magnetfeldabhängigkeit der Kernpolarisation erlaubt das CIDKP-Modell nach den in² abgeleiteten Formeln folgende qualitative Aussage: Die Intensität der bei 100 MHz beobachteten Linien sollte mit wachsendem Magnetfeld des Labormagneten zunächst ansteigen, bei einigen kGauß ein Maximum durchlaufen und anschließend wieder abfallen.

3. Meßergebnisse

3.1. Chemisch induzierte Kernpolarisation von Benzol, Chlor- und *p*-Dichlorbenzol

Die Abb. 2 und 3 zeigen Ausschnitte von NMR-Spektren zur Photolyse von Dibenzoylperoxid in

Aceton und CCl_4 , die mit dem in Abschnitt 1 angegebenen Durchflußverfahren aufgenommen wurden. Die in den oberen Teilbildern dargestellten Spektren wurden ohne Bestrahlung erhalten und zeigen das NMR-Spektrum von Dibenzoylperoxid. In den mittleren Teilbildern, die während der Bestrahlung aufgenommene Spektren wiedergeben, sind Emissionslinien bei $\delta = 7,3$ und $\delta = 7,2$ erkennbar. Nach Abschalten des Durchflusses (untere Teilbilder)

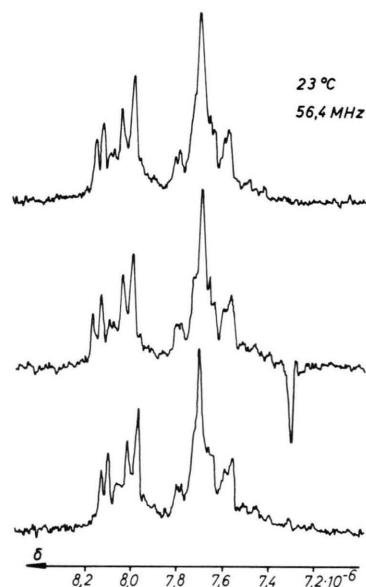


Abb. 2. Chemisch induzierte Kernpolarisation von Benzol bei der Photolyse von Dibenzoylperoxid in Aceton.

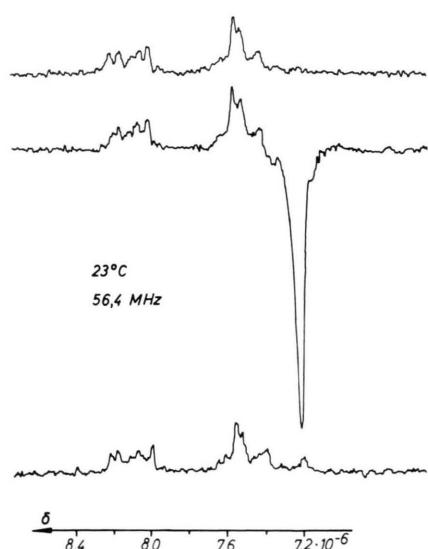


Abb. 3. Chemisch induzierte Kernpolarisation von Chlorbenzol bei der Photolyse von Dibenzoylperoxid in CCl_4 .

treten an ihren Stellen schwache Absorptionslinien auf, die den nach (4) gebildeten Benzol ($x = H$, $y = H$) und Chlorbenzol ($x = H$, $y = Cl$) zugehören.

Bei der Photolyse von Di-p-chlorbenzoylperoxid in Aceton und CCl_4 treten an den Stellen der Resonanzlinien der Produkte Chlorbenzol ($x = Cl$, $y = H$) und p-Dichlorbenzol ($x = Cl$, $y = Cl$) intermediär ebenfalls Emissionslinien auf.

Diese Beobachtungen stimmen mit der Erwartung und mit früheren Befunden zur Kernpolarisation von Produkten der thermischen Spaltung der Aroylperoxide^{1,3} überein. Die Art der Polarisation ist bei Reaktionen von Phenylradikalen unabhängig von der Art der Radikalerzeugung.

3.2. Chemisch induzierte Kernpolarisation von Brom-, Jod-, 1-Brom-4-Chlor- und 1-Jod-4-Chlorbenzol

In den Abb. 4—7 sind in den Teilbildern a NMR-Spektren zur Photolyse von Dibenzoylperoxid und Di-p-chlorbenzoylperoxid in CCl_4/CBr_4 - und CCl_4/CH_3J -Gemischen dargestellt, die mit dem Durchflußverfahren erhalten wurden. Außer schwachen Absorptionssignalen bei $\delta = 7,6$ (Abb. 4 a, Abb. 5 a), $\delta = 7,5$ und $\delta = 7,35$ (Abb. 6 a, Abb. 7 a), die den Ausgangsverbindungen zugehören, sind zahlreiche Emissionslinien zu erkennen. Sie verschwinden bei Abschalten des Durchflusses mit einer Relaxationszeit von ca. 10—20 sec.

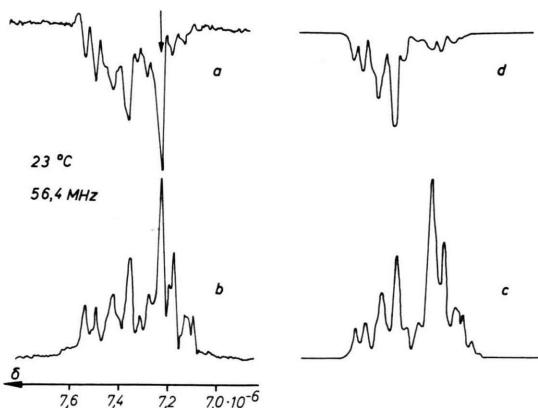


Abb. 4. Chemisch induzierte Kernpolarisation bei der Photolyse von Dibenzoylperoxid in CCl_4/CBr_4 .

Die Teilbilder b in Abb. 4 bis 7 zeigen NMR-Spektren der bei den photochemischen Reaktionen zu erwartenden Produkte Brom-, Jod-, 1-Brom-4-chlor- und 1-Jod-4-chlorbenzol. Ein Vergleich der Teilbilder a und b liefert unmittelbar, daß alle Emissions-

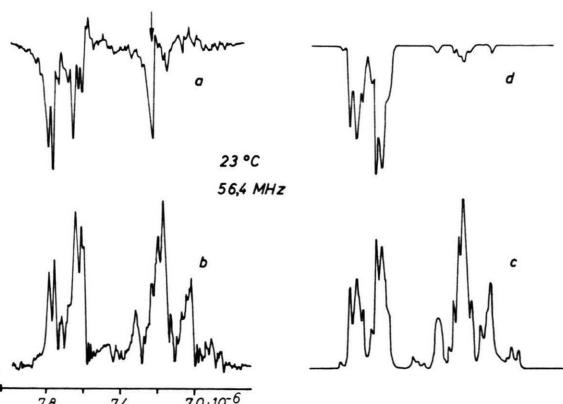


Abb. 5. Chemisch induzierte Kernpolarisation bei der Photolyse von Dibenzoylperoxid in CCl_4/CH_3J .

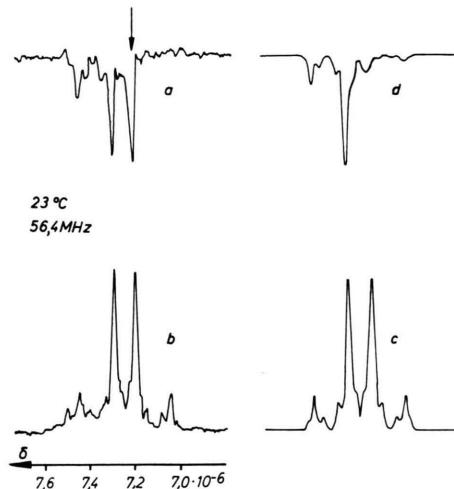


Abb. 6. Chemisch induzierte Kernpolarisation bei der Photolyse von Di-p-chlorbenzoylperoxid in CCl_4/CBr_4 .

linien diesen Produkten zuzuschreiben sind, außer den mit einem Pfeil gekennzeichneten Einzellinien, die den ebenfalls erwarteten Produkten Chlorbenzol (Abb. 4, 5) und p-Dichlorbenzol (Abb. 6, 7) zugehören. Wie die Abbildungen weiter zeigen, werden in Übereinstimmung mit dem CIDKP-Modell (Abschnitt 2) im wesentlichen Emissionslinien beobachtet. Schließlich emittieren die nach tieferen Feldern zu gelegenen Linien ($\delta = 7,3—7,7$) stark. Sie stellen im wesentlichen Übergänge der ortho-Protonen dar. Dagegen zeigen die nach höheren Feldern zu gelegenen Linien ($\delta = 7,0—7,3$) die auf Übergängen der meta- und/oder para-Protonen beruhen, keine ausgeprägten Polarisationserscheinungen.

Zum genaueren Vergleich von CIDKP-Modell und experimentellen Befunden wurde eine Berechnung von Emissionsspektren für die Reaktionsprodukte

mit linienreichen Emissionsspektren nach Abschnitt 2 durchgeführt. Dazu wurden zunächst die Absorptionsspektren mit Hilfe der von CASTELLANO und Mitarb.¹⁷, GUTOWSKY und Mitarb.¹⁸ und MARTIN und DAYLEY¹⁹ bestimmten chemischen Verschiebungen und *J*-Kopplungskonstanten als Überlagerungen von Lorentz-Linien mit Linienbreiten von 0,8 Hz konstruiert. Sie sind in den Teilbildern c der Abbildungen 4 bis 7 dargestellt und stimmen mit den experimentell bestimmten Spektren (Teilbilder b) überein. Aus den sich bei der Berechnung ergebenen Funktionen der Kernspinzustände der Phenylhalogenide wurden nun die in (12) eingehenden Matrixelemente und Koeffizienten a_{kl} ermittelt. Für die in (12) weiterhin eingehenden Polarisationen P_i wurde das Verhältnis

$$P_o : P_m : P_p = 16 : 1 : 1 \quad (13)$$

angenommen. Dieses Verhältnis stimmt mit den oben angegebenen (7) annähernd überein und lieferte die beste Übereinstimmung von beobachteten und berechneten Spektren. Mit (13) und den ermittelten Matrixelementen und Koeffizienten wurden schließlich die nach dem CIDKP-Modell erwarteten Emissionsspektren nach (12) berechnet. Sie sind in den Teilbildern d in Abb. 4–7 wiedergegeben. Wie der Vergleich mit den Teilbildern a zeigt, haben die berechneten und beobachteten Spektren in sehr guter Näherung die gleichen Eigenschaften. Damit wird das allgemeine Erscheinungsbild der Emissionen von Phenylhalogeniden durch das CIDKP-Modell richtig beschrieben.

Bei genauerem Vergleich der Teilbilder a mit den Teilbildern d sind jedoch geringe, aber charakteristische Unterschiede zu erkennen. Sie treten in allen Abbildungen auf und sind auch durch Wahl anderer Rechenparameter als (13) nicht zu eliminieren. Zum Beispiel zeigen die Liniengruppen bei $\delta = 7,6$ und $\delta = 7,1$ in Abb. 7 a mehr Emissions-, die Liniengruppen bei $\delta = 7,45$ und $\delta = 6,95$ mehr Absorptionscharakter als die berechneten Gruppen. Die Liniengruppe bei $\delta = 6,95$ tritt sogar im Gegensatz zur Erwartung in überhöhter Absorption auf. Obwohl diese Unterschiede zwischen berechneten und gemessenen Linienintensitäten gering sind, halten wir sie für reell und nehmen an, daß den durch CIDKP hervorgerufenen Polarisationen eine Polari-

sation mit Multiplettcharakter vom Typ E/A überlagert ist. Diese zweite Polarisation ist den Polarisationen ähnlich, die bei anderen Reaktionen häufig beobachtet wurden^{3–14}.

3.3. Magnetfeldabhängigkeit

Abbildung 8 zeigt in den oberen Teilbildern Ausschnitte von NMR-Spektren, die nach der Bestrahlung von Di-p-chlorbenzoylperoxid in $\text{CCl}_4/\text{CBr}_4$ -Mischungen in einem äußeren Magnetfeld bei verschiedenen Feldstärken mit dem 100 MHz-Spektrometer aufgenommen wurden. Das untere Teilbild ist das NMR-Spektrum der nach (4) erwarteten Produkte Di-p-chlorbenzol ($\delta = 7,20$) und 1-Brom-4-chlor-benzol.

Das für $H = 4500$ G beobachtete Spektrum entspricht dem in Abb. 6 a wiedergegebenen Emissionsspektrum der Produkte, das mit dem Durchflußverfahren erhalten worden war. Wieder emittieren die Niederfeldkomponenten stärker, die Hochfeldkomponenten schwach. Für $H > 4500$ G wird das gleiche Spektrum beobachtet. Die Intensität der Emission nimmt in diesem Feldbereich jedoch mit steigender Feldstärke ab. Auch dieser Befund stimmt mit dem CIDKP-Modell überein².

Bei niederen Feldern ändert sich die Struktur des Spektrums. Im Bereich $H < 1000$ G fällt die Emissionsintensität mit sinkender Feldstärke ab. In diesem Feldstärkebereich tritt der Multiplettcharakter der Polarisation, der auch bei hohen Feldern ange deutet ist, stärker in Erscheinung. Wie das bei $H = 300$ G beobachtete Spektrum zeigt, bestimmt er bei dieser Feldstärke alleine die Struktur des Spektrums. Bei $H = 20$ G ist der Multiplettcharakter in den Übergängen der ortho-Protonen des Bromchlorbenzols ($\delta = 7,3$ bis $\delta = 7,5$) ebenfalls deutlich erkennbar. Überraschend ist jedoch bei dieser Feldstärke das Auftreten einer überhöhten Absorption im Übergang des Di-p-chlorbenzols und in den Übergängen der m-Protonen des Bromchlorbenzols. Sie erreicht für $H = 20$ G ein Maximum und fällt für $H \rightarrow 0$ zu kleineren Werten ab. Ähnliche Magnetfeldabhängigkeiten der Polarisationen sind auch für die anderen Phenylhalogenide und Benzol beobachtet worden. Stets überwiegt für $H > 1000$ G die Emission. Ihre Magnetfeldabhängigkeit läßt sich mit dem CIDKP-

¹⁷ S. CASTELLANO, C. SUN u. R. KOSTELNIK, *Tetrahedron Letters* **46**, 4635 [1967].

¹⁸ D. M. GRANT, R. C. HIRST u. H. S. GUTOWSKY, *J. Chem. Phys.* **38**, 470 [1963].

¹⁹ J. MARTIN u. B. P. DAYLEY, *J. Chem. Phys.* **37**, 2594 [1962].

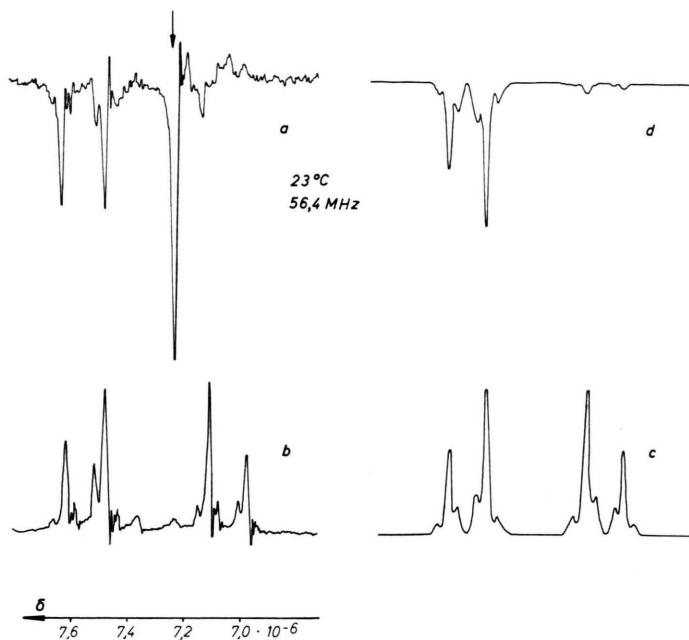


Abb. 7. Chemisch induzierte Kernpolarisation bei der Photolyse von Di-p-chlorbenzoylperoxid in $\text{CCl}_4/\text{CH}_3\text{J}$.

Modell beschreiben. Für $H \approx 300$ G verschwindet sie, an linienreichen Spektren wird Multipletteffekt vom Typ E/A beobachtet, und für $H \approx 10-50$ G wird eine überhöhte Absorption gefunden.

4. Diskussion

Nach dem Vorhergehenden ist sichergestellt, daß die bei hohen Magnetfeldern auftretenden Polarisationen der Reaktionsprodukte von Phenyl- und p-Chlorphenylradikalen durch das CIDKP-Modell befriedigend erklärt werden können. Dies wird auch durch Ergebnisse anderer Autoren gestützt: WARD und Mitarbeiter²⁰ fanden Emissionslinien im Bereich der o-Protonenübergänge von Jodbenzol bei der Reaktion von Phenylradikalen mit Propyljodid. KAPTEIN²¹ beobachtete Emissionslinien im Bereich der o-Protonenübergänge von 1-Chlor-4-nitrobenzol, das bei der Reaktion von p-Nitrophenylradikalen mit chlorhaltigen Lösungsmitteln entsteht. Schließlich fand TROZZOLO²² bei der Reaktion von Perdeutero- und Perfluorophenylradikalen mit Cyclohexa-

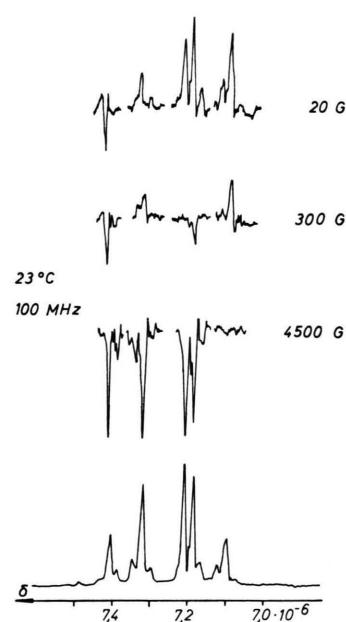


Abb. 8. Magnetfeldabhängigkeit der Kernpolarisation bei der Photolyse von Di-p-chlorbenzoylperoxid in $\text{CCl}_4/\text{CBr}_4$.

non keine Polarisation in den Protonen-NMR-Spektren der Produkte Pentadeutero- und Pentafluorbenzol. Alle diese Befunde lassen sich durch das CIDKP-Modell zwanglos deuten.

Die in den Spektren (Abb. 4-8) schwach ange deutete Polarisation mit Multipletteffekt vom Typ E/A läßt sich durch das CIDKP-Modell nicht beschreiben. In Übereinstimmung mit früheren Vorschlägen^{4, 13, 21, 23} nehmen wir an, daß sie auf einen zweiten Mechanismus zurückzuführen ist, der die Polarisation von Protonen nicht in freien Radikalen, sondern während der Produktbildung hervorruft. Auf einen solchen zweiten Mechanismus, der während der Bildung chemischer Bindungen bei Radikalreaktionen wirkt, weist auch die Magnetfeldabhängigkeit der Polarisationen mit Multipletteffekt hin, die sich nach den vorliegenden vorläufigen Messungen (Abschnitt 3.3.^{16, 24}) von der der dynamischen Kernpolarisation stark unterscheidet.

Die Annahme zweier Mechanismen, die beide zu chemisch induzierter Kernpolarisation führen können, gestattet nun, einige in der Einleitung angege

²⁰ H. R. WARD, R. G. LAWLER u. R. A. COOPER, J. Am. Chem. Soc., im Druck.

²¹ R. KAPTEIN, persönliche Mitteilung.

²² A. TROZZOLO, persönliche Mitteilung.

²³ H. FISCHER, J. Phys. Chem., im Druck.

²⁴ B. BLANK u. H. FISCHER, unveröffentlichte Ergebnisse.

benen Probleme bei der Deutung von Kernpolarisationsphänomenen zu lösen. Bei der Reaktion von Phenylradikalen überwiegt der Mechanismus der dynamischen Kernpolarisation. Die Polarisation der Produkte kann hier mit dem CIDKP-Modell im wesentlichen richtig beschrieben werden. Bei den meisten anderen untersuchten Reaktionen überwiegt dagegen der zweite Mechanismus³⁻¹⁴. Er liefert die Polarisationen mit Multipletteffekt, die durch CIDKP nicht gedeutet werden können.

Im einzelnen wird wahrscheinlich durch die Lebensdauer der Radikale bestimmt, welcher der beiden Mechanismen jeweils überwiegt. Wir vermuten, daß CIDKP nur auftreten kann, wenn die Lebensdauer im Bereich $10^{-6} < \tau < 10^{-4}$ sec liegt^{2, 4}. Diese Bedingung scheint für Phenylradikale erfüllt²⁻⁴. Für stabilere Radikale ist die Lebensdauer jedoch meist größer als 10^{-4} sec, so daß in ihren Reaktionsprodukten nur Polarisationen auftreten, die durch den zweiten Mechanismus bestimmt werden^{4, 23}.

Zur quantitativen Beschreibung des zweiten Mechanismus sind theoretische Ansätze vorgeschlagen worden, die auf der gleichzeitigen Wirkung von Elektron-Kern-Hyperfein- und Elektron-Elektron-Austauschwechselwirkungen bei der Bildung chemi-

scher Bindungen während Radikalreaktionen vom Typ (1 c-e) beruhen^{4, 13, 21, 23, 25}. Für Radikal-Radikal-Kombinationsreaktionen (1 c) hat CLOSS eine Theorie entwickelt¹³, die auf diesen Ansätzen aufbaut und die den Multipletteffekt für bestimmte Kombinationsprodukte beschreibt. Zur Deutung der schwachen Polarisation mit Multipletteffekt bei den hier behandelten Produkten von Übertragungsreaktionen (1 e), (4) ist diese Theorie jedoch ungeeignet, so daß nach unserer Meinung bisher noch keine allgemein befriedigende Erklärung der Polarisationen mit Multipletteffekt vorliegt. Ebenso können wir die bei niedrigen Feldstärken beobachteten verstärkten Absorptionen in den NMR-Spektren unserer Produkte (vgl. Abschnitt 3.3.) nicht deuten.

Damit steht eine geschlossene Erklärung aller Erscheinungsformen der chemisch induzierten Kernpolarisation bisher noch aus. Mit dieser Arbeit ist jedoch gezeigt, daß der in² postulierte CIDKP-Mechanismus zur Deutung bestimmter Kernpolarisationsphänomene geeignet ist.

Wir danken den Herren Dr. G. CLOSS (University of Chicago, USA), Dr. R. KAPTEIN (Universität Leiden, Holland), Dr. A. TROZZOLO (Bell Telephon Lab., Murray Hill, USA), Dr. H. R. WARD und Dr. R. G. LAWLER (Brown University, Providence, USA) für Diskussionen und die Mitteilung eigener Ergebnisse vor der Publikation. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

²⁵ R. G. LAWLER, persönliche Mitteilung.