

Dynamische Kernpolarisation in Lösungen von freien Radikalen in substituierten Pentafluorbenzolen*

Aytaç Yalçiner

Laboratorium Magnetische Resonanz, Fen Fakültesi, Ankara/Türkei

(Z. Naturforsch. **29 a**, 1071–1076 [1974]; eingegangen am 28. Dezember 1973)

Dynamic nuclear polarisation in solutions of free radicals in substituted pentafluorobenzenes

Intermolecular scalar hyperfine coupling between unpaired electron orbitals and ^{19}F nuclei has been studied in solutions of free radicals in substituted pentafluorobenzenes. Dynamic nuclear polarisation experiments in a weak magnetic field and at various temperatures have shown that both the strength of the intermolecular interaction and the range, depend sensitively upon the π -electron distribution of the aromatic system. The amount of scalar coupling increases with substitution in the sequence H , CH_3 , J , Br , Cl , F , CN and with the kind of radicals in the order TTBP, DPPH and BDPA.

1. Einführung

Die dynamische Kernpolarisation, die zuerst 1953 von Overhauser für Metalle¹ vorgeschlagen wurde und deshalb auch als Overhauser-Effekt bezeichnet wird, eignet sich besonders, um zwischenmolekulare Wechselwirkungen in Lösungen freier Radikale und Bewegungsvorgänge in Flüssigkeiten zu untersuchen. Man kann diesen Effekt an Systemen ausnützen, die gleichzeitig Kern- und Elektronenspins enthalten. Bisher wurden solche Untersuchungen an Protonen^{2–7}, an Protonen und Fluor^{8–11}, an Fluor^{12–23} und an einigen anderen Kernen durchgeführt.

Während die zwischenmolekularen Wechselwirkungen freier Radikale mit Protonen fast nur dipolarer Natur sind, wurden für ^{19}F in fluororganischen Lösungen Mischungen aus skalarer und dipolarer Kopplung beobachtet. Die dipolaren Wechselwirkungen sind relativ unabhängig von der Geometrie des Systems und von den chemischen Eigenschaften der Lösung. Dagegen reagieren die Kontaktkopplungen äußerst empfindlich auf die örtliche Umgebung und die detaillierte augenblickliche Elektronenverteilung der beiden beteiligten Moleküle während des Zusammentreffens. Deshalb sollten Systeme, die große Unterschiede in der Kontaktkopplung zeigen, ganz verschiedene Spinübertragungseigenschaften besitzen.

Wenn man den „Kern-Elektronen-Kopplungsparameter“ ρ in einem schwachen Magnetfeld bestimmt,

hat man ein relatives Maß für die Stärke der skalaren und dipolaren Wechselwirkung. Nachdem bei einer vorhergehenden Untersuchung²³ der Substituenteneinfluß auf die DNP von ^{19}F in substituierten Fluorbenzolen untersucht wurde, stehen in dieser Arbeit substituierte Pentafluorbenzole zur Diskussion. Wegen der großen Elektronegativität und räumlichen Ausdehnung der Fluorbahnen erwartet man in Pentafluorbenzolen eine größere Überlappung mit der Radikalbahn als in Fluorbenzolen. Außerdem erschien es interessant besonders die halo-substituierte Pentafluorbenzole ausführlicher zu untersuchen, nachdem einige frühere Ergebnisse^{16, 18} keinen eindeutigen Zusammenhang erbrachten.

2. Theoretische Voraussetzungen

Die Flüssigkeitsprobe, die Elektronenspins (Spinquantenzahl S , gyromagnetisches Verhältnis γ_s) und Kernspins (I , γ_I) enthält, befindet sich in einem Magnetfeld $H_z = H_0$. Das Kernresonanzspektrum verändert sich durch dynamische Kernpolarisation, wenn man gleichzeitig die Elektronenresonanz anregt. Zwischen den Kernspins und Elektronenspins besteht nämlich vielfach eine Wechselwirkung, bei der ein Kernspinumklappen durch Relaxation an das gleichzeitige Elektronenspinumklappen gekoppelt ist.

Als Vergrößerungsfaktor der Kernresonanz schreibt man^{5, 24}

$$P/P_0 = 1 - \rho f s (|\gamma_s|/\gamma_I). \quad (1)$$

* Auszüge vorgetragen auf der IV. Hauptversammlung der Türkischen Wissenschaftlichen und Technischen Forschungsgesellschaft.

Sonderdruckanforderungen an Dr. Aytaç Yalçiner, A. Ü. Fen Fakültesi, Fizik Kürsüsü, Ankara (Türkei).



Dabei sind s ein Sättigungsfaktor und f ein Streufaktor. Der Kern-Elektronen-Kopplungsparameter ϱ ist gegeben durch

$$\varrho = \frac{f_D(\omega_s) - K f_{sk}(\omega_s)}{1,4 f_D(\omega_s) + 0,6 f_D(\omega_1) + K f_{sk}(\omega_s)}, \quad (2)$$

wobei

$$K = \frac{2}{15} \frac{J^{sk}(0)}{J_1^D(0)} \quad (3)$$

ein relatives Maß für die Stärke der skalaren und dipolaren Wechselwirkung darstellt. Da die Funktionen $f_D(\omega_s)$, $f_D(\omega_1)$ und $f_{sk}(\omega_s)$ bei niedrigen Frequenzen und hohen Temperaturen gegen 1 gehen („extreme narrowing“), erhält man nach Gl. (2) die Größe K weitgehend unabhängig von bestimmten Bewegungsmodellen aus Messungen von ϱ im schwachen Magnetfeld. Ausführlichere Darstellungen der Theorie findet man in den Referenzen ⁵, ²² und ²⁵.

3. Experimenteller Teil

Das Schwachfeld-Spektrometer arbeitet für die Fluoreszenz bei 16,2 Oe mit einer Kernresonanzfrequenz von 65 KHz und einer ESR-Frequenz von 45,4 MHz. Es ist ähnlich aufgebaut wie das früher beschriebene ²³. Abbildung 1 zeigt ein Blockschaltbild des Spektrometers. Das Probengefäß enthält ca. 10 cm³ Lösung. Es wurde bei einer Modulationsfrequenz $\omega_m = 2\pi \cdot 80$ Hz gearbeitet.

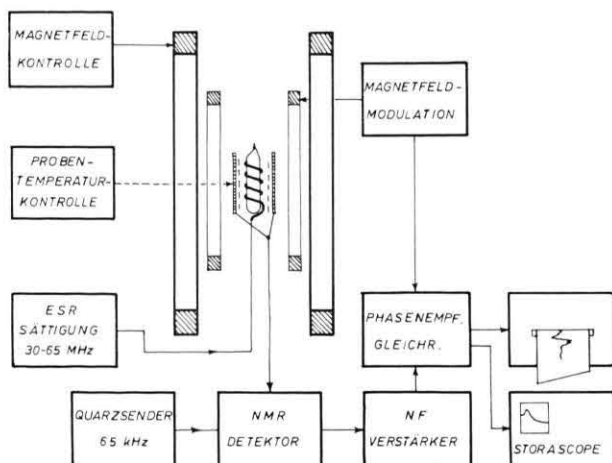


Abb. 1. Blockschaltbild des Spektrometers.

Die freien Radikale, die in dieser Arbeit angewandt worden sind, sind in Abb. 2 gegeben. Alle freien Radikale besitzen bei Konzentrationen um 10⁻² Molar wegen der Austauschwechselwirkung eine Singulett ESR-Linie, die einfach zu sättigen ist.

Für die Herstellung und Reinigung der Proben wurde ein Vakuumsystem benutzt mit Drucken bis 10⁻⁵ Torr.

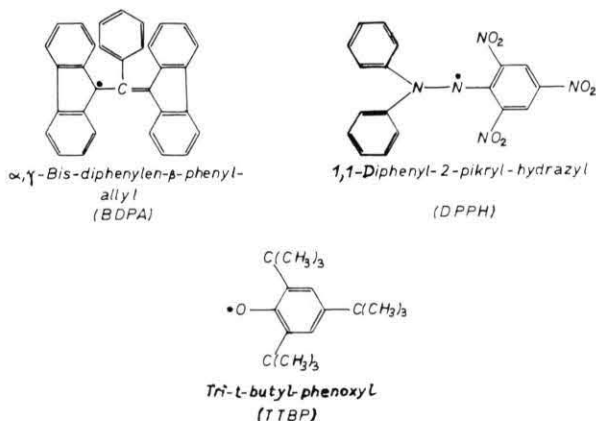


Abb. 2. Die freien Radikale.

In der Gl. (1) ist der Streufaktor $f = 1 - T_1/T_{10}$ gegeben. Um f zu bestimmen, muß man die Relaxationszeiten des reinen Lösungsmittels T_{10} und der Lösung T_1 (oder für $\omega_s \tau_t \ll 1$ $T_2 \cong T_1$) messen. Da T_{10} unabhängig von der Feldstärke ist, sind diese Werte aus Empfindlichkeitsgründen nur im Impulsspektrometer bei hoher Frequenz gemessen worden. Der relative Fehler von f ist – solange f weniger als 10% von 1 verschieden ist – kleiner als 1%. Das auf dem „Blauschreiber“ beobachtete Signal fällt exponential mit der Zeit ab (siehe Abbildung 3).

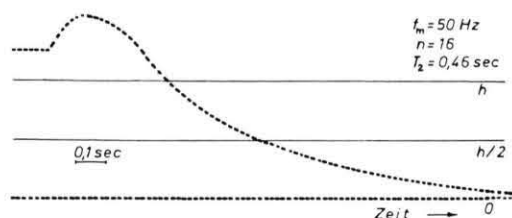


Abb. 3. Bestimmung der T_2 -Relaxationszeiten.

Man moduliert die Schwellenintensität des Oszillographen mit der Frequenz f_m , um die Zeit zwischen zwei willkürlichen Höhen von h und $h/2$ leichter zu bestimmen. T_2 ist gegeben zu

$$T_2 = \Delta t / \ln 2 = 1,44 n / f_m \text{ (in sec)}, \quad (4)$$

wobei n die Anzahl der Punkte im Bereich Δt ist.

Die Sättigungskurve gibt die Kernpolarisation in Abhängigkeit von dem eingestrahlteten Hochfrequenzfeld der Elektronenresonanzfrequenz an. Infolge der

Gl. (1) kann man für

$$P/P_0 = 1 + \varrho f s (\gamma_s/\gamma_I) = 1 + A s \rightarrow ((P - P_0)/P_0)_{s \rightarrow 1} \rightarrow A_\infty \quad (5)$$

und für

$$\varrho = A_\infty / f \gamma_s / \gamma_I$$

schreiben. Es gilt

$$A^{-1} = ((P - P_0)/P_0)^{-1} \sim H_{le}^{-2} \sim W^{-1}, \quad (6)$$

wobei W die an ESR-Spule liegende Leistung ist. Im Schwachfeld ist $W \sim V_{eff}^2$. In Abb. 4 ist die Bestimmung der A_∞ -Werte, bei der relative Fehler ca. 10% beträgt, dargestellt.

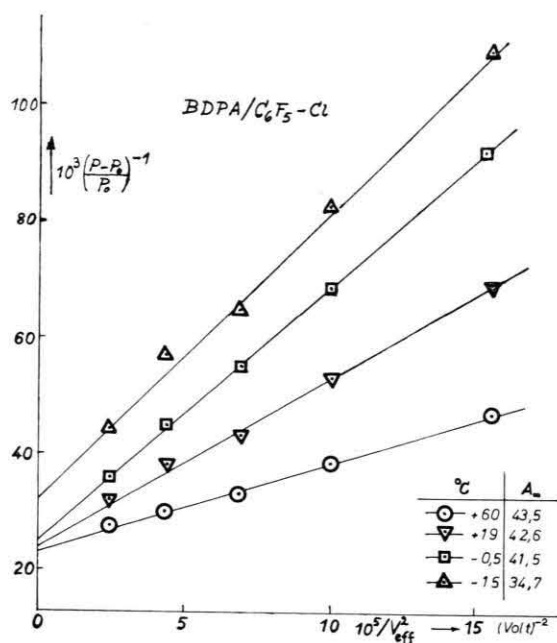


Abb. 4. Bestimmung der A_∞ -Werte.

In Tab. 1 findet man alle Meßergebnisse zusammengestellt. Aus den ϱ -Daten wurde nach Gl. (2) jeweils der Parameter K bestimmt.

4. Diskussion

In Tab. 2 sieht man einen Zusammenhang zwischen der Elektronegativität des Substituenten und K . Es zeigt nur C_6F_5H /TTBP eine Ausnahme in der Reihenfolge. Im Gegensatz zur früheren Messung von Potenza und Poindexter bei 74 Oe¹⁸ nimmt bei allen freien Radikalen K in der Reihenfolge $C_6F_5J < C_6F_5Br < C_6F_5Cl < C_6F_5$ ab. Möglicherweise

Tab. 1 Meßergebnisse.

Radikal Lösungs- mittel	TTBP t (°C)	ϱ	DPPH t (°C)	ϱ	BDPA t (°C)	ϱ
C_6F_5H	59	0,217	55	$\sim 0,047$	60	$\sim -0,009$
	24	0,162	23	$\sim 0,045$	22	$\sim -0,007$
	-3,7	0,156	-3,5	$\sim 0,027$	-6	$\sim -0,001$
	-32	0,117	-32	$\sim 0,017$	-55	$\sim +0,022$
	-55	$\sim 0,082$	-55	$\sim 0,015$		
$C_6F_5CH_3$	63	0,259	61	0,038	25	-0,010
	26	0,258	23	0,034	-3	-0,010
	2	0,195	-4	0,027		
	-25,5	0,187	-28,5	$\sim 0,019$		
C_6F_5J	62	0,249	56	$\sim 0,015$	58	$\sim -0,023$
	25	0,273	22	$\sim 0,012$	22	-0,013
	-6,5	0,232	0	$\sim 0,011$	0	$\sim +0,001$
	-29	0,164	-30	$\sim 0,008$	-29,5	$\sim +0,026$
C_6F_5Br	64	0,258	59	$\sim 0,006$	59	-0,053
	27,5	0,211	24	$\sim 0,008$	25	-0,035
	2	0,200	-5	$\sim 0,003$	-1	-0,040
	-26,3	0,174	-29,5	$\sim 0,002$	-30	-0,016
			-30,5	$\sim 0,002$		
C_6F_5Cl	60	0,196	60	$\sim +0,014$	60	-0,064
	24	0,200	20	$\sim +0,014$	19	-0,063
	-1	0,172	0	$\sim 0,000$	-0,5	-0,061
	-13	0,152	-13	$\sim -0,002$	-15	-0,047
C_6F_5	58	0,184	64	$\sim 0,007$	63	-0,071
	23	0,180	21	$\sim 0,000$	22	-0,065
	3	0,159	2	$\sim 0,000$	3	-0,041
C_6F_5CN	61	0,304	58	$\sim -0,010$	63	$\sim -0,123$
	25	0,147	23	$\sim -0,010$	60	-0,114
	-3	0,087	-3,7	$\sim -0,010$	24	$\sim -0,062$
					22	-0,056
					-6	$\sim -0,012$

Tab. 2. Parameter- K und Elektronegativität der Substituenten.

Elektro- negativität	CN > F > Cl > Br > J > CH ₃ > H
K	TTBP 0,56 > 0,53 > 0,49 > 0,45 > 0,38 > 0,36 0,54
	DPPH 1,03 > 0,98 > 0,95 > 0,97 > 0,95 > 0,89 > 0,86
	BDPA 1,45 > 1,25 > 1,21 > 1,16 > 1,08 > 1,03 > 1,03

zeigen die größeren Halogene einen sterischen Abschirmeffekt und deshalb kleinere Kontaktkopplungen.

Wenn man die SCF-MO-CI Rechnungen von Khatripal und Rai²⁶ berücksichtigt, dann findet

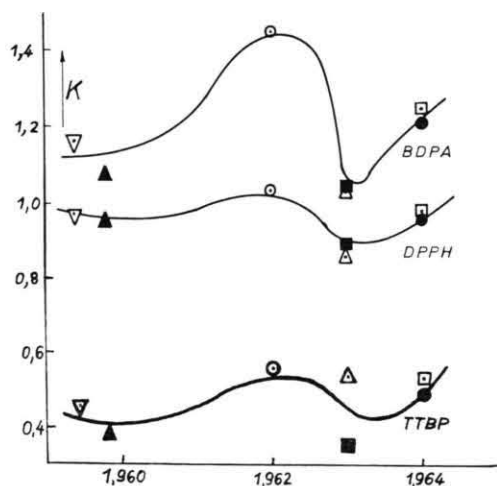


Abb. 5. Zusammenhänge zwischen dem Parameter K und der Elektronendichte am Ort der Fluor-19-Kerne (\odot CN, \square F, \bullet Cl, ∇ Br, \blacktriangle J, \blacksquare CH_3 , \triangle H, weitere Erklärung im Text).

man, daß der Parameter K nicht eine lineare Funktion der π -Elektronendichte am Ort der ^{19}F -Kerne, sondern der am Ring ist. Diese Autoren haben theoretisch die π -Elektronendichten des Grundzustandes an verschiedenen Stellen in mehreren substituierten Pentafluorbenzolen berechnet. In Abb. 5 zeigt die Abszisse für die verschiedenen Moleküle die mittlere Elektronendichte je ^{19}F -Kern $-(10 + 11 + 12 + 13 + 14)/5$, vgl. Abb. 7 und Abb. 6 – die Summe der Elektronendichten des gesamten Rings: $d + e + f + g + h + i$. Wenn ungepaarte π -Elektronen vom Radikalmolekül höhere Energieniveaus haben als die tiefste freie π -Bahn im Lösungsmittelmolekül, so werden diese offensichtlich kurzzeitig in diese Lösungsmittelmolekülbahn delokalisiert. Wenn es sich dabei um eine σ -Bahn handelt, so wird die Elektronendichte direkt an den untersuchten Kern übertragen. Aus einer π -Bahn erfolgt die Übertragung indirekt über π - σ -Austauschpolarisation.

In einer früheren Arbeit wurde für substituierte Fluorbenzole eine Beziehung zwischen K und dem Energieunterschied $\tilde{\nu}$ der höchsten besetzten π - und der tiefsten unbesetzten π^* -Bahn gefunden²³. Bei den Pentafluorbenzolen nehmen die K -Werte mit steigenden $\tilde{\nu}$ zu (Tab. 3), bei den Fluorbenzolen ab. Man kann K nach Abb. 8 und Ref.²³ in beiden Fällen als lineare Funktion des π - π^* -Überganges darstellen, wobei dieser durch die langwellige-UV-Absorption gemessen wird:

$$K = a - b \tilde{\nu} \quad \text{für } \text{C}_6\text{H}_4\text{F}-\text{X}, \text{ und}$$

$$K = a' + b' \tilde{\nu} \quad \text{für } \text{C}_6\text{F}_5-\text{Y}$$

Tab. 3. UV-Daten der Lösungsmittel.

Lösungsmittel	λ (nm)	Literatur
$\text{C}_6\text{F}_5\text{-H}$	258	28
$\text{C}_6\text{F}_5\text{-CH}_3$	259	27
$\text{C}_6\text{F}_5\text{-J}$	260	27
$\text{C}_6\text{F}_5\text{-Br}$	243	27
$\text{C}_6\text{F}_5\text{-Cl}$	232	28
C_6F_6	230	27
$\text{C}_6\text{F}_5\text{-CN}$	226	28

mit $a, b, a', b' > 0$. In der vorliegenden Arbeit sind die Fluorkerne als Meßsonden allerdings ziemlich gleichmäßig auf das Molekül verteilt. Hier findet man eine eindeutige Beziehung zu den Elektronendonatoreigenschaften der Substituenten in der Reihenfolge $-\text{H}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{J}$, $-\text{Br}$, $-\text{Cl}$, $-\text{F}$, $-\text{CN}$. Dadurch nimmt die Elektronendichte im Ringsystem

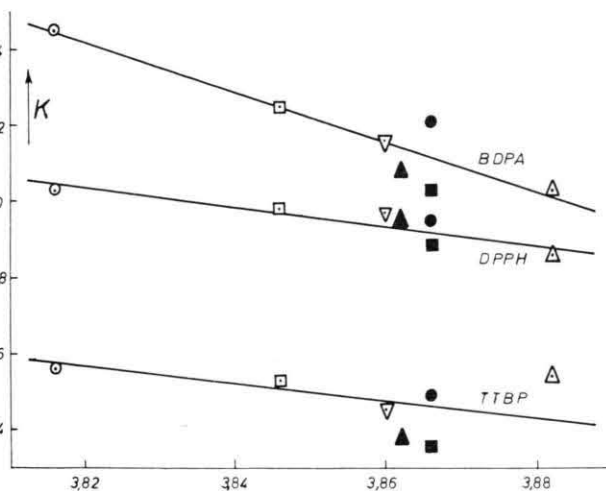


Abb. 6. Zusammenhänge zwischen dem Parameter K und der Elektronendichte am Ring (\odot CN, \square F, \bullet Cl, ∇ Br, \blacktriangle J, \blacksquare CH_3 , \triangle H, weitere Erklärung im Text).

ab, die π -Bahnen werden stärker delokalisiert und kontaktempfindlicher bezüglich der Wechselwirkung mit der ungepaarten Elektronenbahn des Radikalmoleküls. Gleichzeitig nimmt $\tilde{\nu}$ mit abnehmender Elektronendichte zu^{27, 28}.

Anders liegen die Verhältnisse bei den Fluorbenzolen. Hier beschränkt sich der Fluorkern als Meßort auf einen Molekülplatz. K hängt nur von $\tilde{\nu}$ ab und wächst bei Substituenten mit Akzeptoreigenschaften – wie bei den Pentafluorbenzolen – als auch bei solchen mit starken Donatoreigenschaften. Man könnte sich vorstellen, daß die in den beiden Fällen beobachteten Mechanismen der Elektronenübertragung durch Kontaktkopplung hintereinandergeschal-

tet sind, und einmal der eine, das andere Mal der andere zum Tragen kommt.

Alternativ könnte bei den Pentafluorbenzolen die Bildung kurzlebiger Komplexe zwischen Radikal und diamagnetischen Lösungsmittelmolekülen die zwischenmolekulare Hyperfeinkopplung beeinflussen. K ist dem Produkt $A^2(0) \cdot \tau_w^2$ proportional²¹,

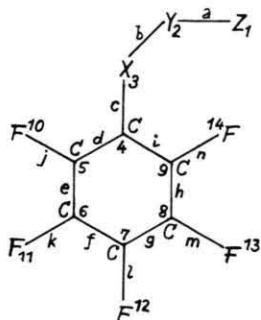


Abb. 7. Numerierung der Atome und Bindungen in Pentafluorbenzolen.

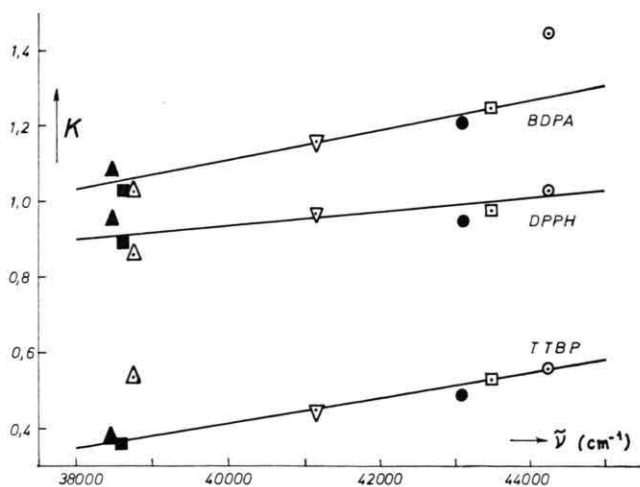


Abb. 8. Zusammenhänge zwischen UV-Daten und dem Parameter K . (○) CN, □ F, ● Cl, ▽ Br, ▲ J, ■ CH₃, △ H, weitere Erklärung im Text).

wobei $A(0)$ die maximale Kopplungskonstante und τ_w die „Kontaktzeit“ bedeuten. Messungen der Frequenzabhängigkeit von ρ haben gezeigt, daß bei den substituierten Fluorbenzolen τ_w sich mit

Substitution nur unwesentlich ändert, und der vorher diskutierte Substituenteneffekt auf Änderungen von $A(0)$ zurückzuführen ist. Von den hier untersuchten Systemen liegen Daten zur Frequenzabhängigkeit nur über C₆F₆/TTBP vor²¹, die jetzt vervollständigt werden konnten, Abb. 9. Die neuen Messungen bestätigen die früher von Müller-Warmuth, Van Steenwinkel und Noack gegebene Interpretation. Tatsächlich findet man für C₆F₆ ein gegenüber C₆H₅F größeres τ_w . Um weitergehende Aussagen machen zu können, wären für alle hier untersuchten Lösungen Messungen der Frequenzabhängigkeit von ρ erforderlich.

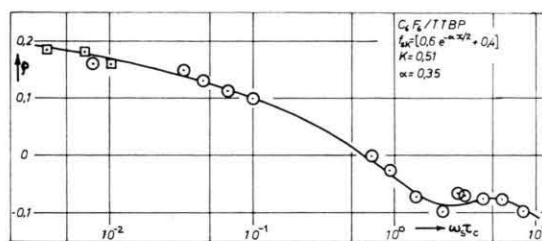


Abb. 9. Meßpunkte der Frequenz- und Temperaturabhängigkeit von ρ (über $\tau_c \sim \exp E_A/RT$) und angepaßte theoretische Kurve (○ Daten von Ref.²¹, □ diese Arbeit).

Die Verschiebung der Parameter K bei Änderung der freien Radikale – Abb. 5, 6 und 8 – kann als ein im wesentlichen stereospezifischer Effekt verstanden werden. Beim BDPA ist die Molekülbahn des ungepaarten Elektrons fast über das ganze Molekül delokalisiert. Beim TTBP ist die ungepaarte Elektronendichte über den Ring, aber nicht über die Tertiärbutylgruppen delokalisiert. Beim DPPH findet man einen mittleren sterischen Effekt.

Diese Arbeit wurde als Forschungsprojekt der Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, durchgeführt. Der Türkischen Wissenschaftlichen und Technischen Forschungsgesellschaft möchte ich für die Unterstützung des Projekts danken. Herrn Prof. Dr. W. Müller-Warmuth bin ich für wertvolle Diskussionen und Herrn Dr. G. J. Krüger [Euratom, Ispra (Italien)] für die Relaxationszeitmessungen der reinen Lösungsmittel zu besonderem Dank verpflichtet.

¹ A. W. Overhauser, Phys. Rev. **89**, 689 [1953] und **92**, 411 [1953].

² W. Müller-Warmuth u. P. Parikh, IX. Colloq. Ampère 1960, S. 680.

³ W. Müller-Warmuth, Z. Naturforsch. **15a**, 927 [1960].

⁴ W. Müller-Warmuth u. J. Haupt, XI. Colloq. Ampère 1962, S. 714.

⁵ K. D. Kramer u. W. Müller-Warmuth, Z. Naturforsch. **19a**, 375 [1964].

⁶ W. Müller-Warmuth u. Erol Öztekin, Mol. Phys. **17**, 105 [1969].

⁷ W. Müller-Warmuth, Erol Öztekin, Reynir Vilhjalmsón u. Aytay Yalçiner, Z. Naturforsch. **25a**, 1688 [1970].

- ⁸ R. E. Richards, F. R. S. u. J. W. White, Proc. Roy. Soc. London **269 A**, 301 [1963].
- ⁹ R. E. Richards u. J. W. White, Proc. Chem. Soc. London **1962**, 119.
- ¹⁰ R. A. Dwek, H. D. W. Hill, J. G. Kenworthy, D. F. S. Natusch u. R. E. Richards, Mol. Phys. **13**, 27 [1967].
- ¹¹ R. H. Webb, N. v. Nghia, M. R. Pearlman, E. H. Poindexter, P. J. Caplan u. J. A. Potenza, J. Chem. Phys. **50**, 4408 [1969].
- ¹² R. A. Dwek, J. G. Kenworthy, D. F. S. Natusch, R. E. Richards u. D. J. Shields, Proc. Roy. Soc. London **A 291**, 487 (1966).
- ¹³ R. A. Dwek, J. G. Kenworthy, J. A. Ladd u. R. E. Richards, Mol. Phys. **11**, 287 [1966].
- ¹⁴ E. H. Poindexter, J. R. Stewart u. D. D. Thompson, Bull. Amer. Phys. Soc. **11**, 201 [1966].
- ¹⁵ E. H. Poindexter, J. R. Stewart, R. J. Runge u. D. D. Thompson, J. Chem. Phys. **44**, 4059 [1966].
- ¹⁶ J. R. Stewart, E. H. Poindexter u. J. A. Potenza, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 6017 [1967].
- ¹⁷ E. H. Poindexter, J. R. Stewart u. P. J. Caplan, J. Chem. Phys. **47**, 2862 [1967].
- ¹⁸ J. A. Potenza u. E. H. Poindexter, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 6309 [1968].
- ¹⁹ E. H. Poindexter, J. A. Potenza, D. D. Thompson, N. v. Nghia u. R. H. Webb, Mol. Phys. **14**, 385 [1968].
- ²⁰ W. Müller-Warmuth, Z. Naturforsch. **21 a**, 153 [1966].
- ²¹ W. Müller-Warmuth, R. v. Steenwinkel u. F. Noack, Z. Naturforsch. **23 a**, 506 [1968].
- ²² W. Müller-Warmuth, R. v. Steenwinkel u. Aytaç Yalçiner, Mol. Phys. **21**, 449 [1971].
- ²³ W. Müller-Warmuth u. Aytaç Yalçiner, Ber. Bunsen-Gesellschaft Phys. Chem. **75**, 763 [1971].
- ²⁴ K. D. Kramer, W. Müller-Warmuth u. N. Roth, Z. Naturforsch. **20 a**, 1391 [1965].
- ²⁵ F. Noack, G. J. Krüger, W. Müller-Warmuth u. R. v. Steenwinkel, Z. Naturforsch. **22 a**, 2102 [1967].
- ²⁶ C. L. Khetrpal u. D. K. Rai, Theoret. Chim. Acta **13**, 308 [1969].
- ²⁷ Organic Electronic Spectral Data, Interscience, New-York 1960–1969.
- ²⁸ Metin Obali (Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi, unveröffentlicht).