

Kinetik einer Diradikal-Ionenpaarbildung organischer Nitroaromaten mit n-Elektronendonatoren durch photochemische Elektronenübertragung und deren Temperaturabhängigkeit

(Diradikal-Stabilisierung durch Ionenpaar-Konfigurations-Isomerisation)

G. BRIEGLEB und G. LIND

Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg

(Z. Naturforsch. **23 a**, 1752–1757 [1968]; eingegangen am 27. Juli 1968)

The electron spin resonance spectra (ESR) which were obtained when solutions of nitroaromatics in tetrahydrofuran (THF) were irradiated within the scope of the charge transfer band ($\lambda=436 \text{ m}\mu$), demonstrate the presence of nitroaromatic⁻ radical anions connected with the radical cation THF⁺ in an ion pair. Only the nitroaromatic⁻ ESR spectrum is observed, but not that of THF⁺, because of an electron exchange with THF molecules in large excess.

During irradiation at temperatures within $263^\circ < T < 293^\circ \text{K}$ there is an increase of I_{ESR} to a steady state value which increases in intensity when the temperature decreases. The rate of decay of the steady state intensity, when the light is shut off, is first order. The decay time τ is dependent upon temperature and grows from minutes to hours and days when the temperature decreases. The nitroaromatic radical ions may be “frozen” at temperatures below ca. 230°K . When irradiation is shut off at low temperatures, where τ is large, the signal intensity reversibly decreases and the ESR lines become broader and lastly undetectable when the temperature decreases, and vice versa. During irradiation at temperatures within $160^\circ < T < 248^\circ \text{K}$, $I(t)$ ESR reaches a maximum and decreases during prolonged irradiation.

On the basis of all experimental observations it may be assumed that primarily the EDA complex ${}^0\text{C}$ in the normal state will be excited in a singlet state ${}^1\text{C}$ [e.g. $\text{TNB}^- \uparrow \dots \text{THF}^+ \downarrow \dots \text{THF}$] with an appreciable interaction between unpaired electrons (spins antiparallel). ${}^1\text{C}$ turns over to an isomeric ion pair biradical ${}^2\text{C}$ [e.g. $\text{TNB}^- \nwarrow \dots \text{THF}^+ \nearrow \dots \text{THF}$] of maximum Coulomb and solvation energy with no or only small spin interaction and with a remarkable longevity, as the configuration of the biradical ${}^2\text{C}$ does not satisfy the symmetry requirements permitting favorable overlapping between the odd electrons in aromatic radical ions (e.g. TNB^- and THF^+). At low temperature an association of nitroaromatic with nitroaromatic⁻ to X [e.g. $\text{TNB} \dots \text{TNB}^- \dots \text{THF}^+ \dots \text{THF}$] may be assumed, hence the ESR lines are broadened and the ESR signal is undetectable. By $h\nu$ -absorption after prolonged irradiation X will be slowly transferred into diamagnetic Y not detectable by ESR.

On the basis of the scheme ${}^0\text{C} \xrightarrow{h\nu} {}^1\text{C} \rightarrow {}^2\text{C} \rightarrow \text{X} \xrightarrow{h\nu} \text{Y}$ quantitative expressions of the increase of the concentration of ${}^2\text{C}$ which is proportional to the signal intensity I_{ESR} are obtained. The curves of the growth of the signal intensity as a function of time are calculated in good quantitative accordance with the experimental observation.

Bei Bestrahlung ($\lambda=436$ oder $336 \text{ m}\mu$) * von Nitrobenzol^{1, 2}, 1,3,5-Trinitrobenzol^{3, 1, 2}, (TNB), o-, m- und p-Dinitrobenzol² in Gegenwart von n-Donatoren: Tetrahydrofuran^{1–3} (THF), Dioxan, Diphenyläther² oder Di-tert.-Butyläther² im Bereich einer Elektronenüberführungs-Absorptionsbande (charge transfer-Bande) bilden sich Radikal-Ionenpaare (z. B. $\text{TNB}^- \dots \text{THF}^+$). Die Radikal-Anionen der Nitrobenzole sind im ESR-Spektrum nachweisbar. Die ESR-Spektren sind durch die interionare Wechselwirkung charakteristisch verschieden von den ESR-Spektren der durch elektrolytische Reduk-

tion – mit Tetra-n-Propylammonium⁺ ClO_4^- als Elektrolyten – erzeugten Radikal-anionen. Das Donator-Kation D^+ ist in spezifischer Weise an eine NO_2 -Gruppe des Nitroaromat-Anions gekoppelt, so daß die ESR-Spektren der Nitrobenzol-Radikal-anionen A⁻ in Ionenpaaren mit D^+ einheitlich durch eine hohe Ladungsdichte an einer NO_2 -Gruppe deutet werden können unter weitgehender Eliminierung der anderen NO_2 -Gruppen. Das ESR-Spektrum des D^+ ist nicht beobachtbar wegen eines intermolekularen Elektronenaustausches zwischen D^+ und den in Überschuß vorhandenen D-Molekülen.

* Bei Bestrahlung mit $\lambda=336 \text{ m}\mu$ sind photochemische Zersetzungreaktionen nicht auszuschließen. Es wurde daher nur mit $\lambda=436 \text{ m}\mu$ bestrahlt.

¹ R. L. WARD, J. Chem. Phys. **38**, 2588 [1963].

² G. BRIEGLEB u. G. LIND, Z. Naturforsch. **23 a**, 1747 [1968].

³ C. LAGERCRANTZ u. M. YHLAND, Acta Chem. Scand. **16**, 1043, 1799 [1962].



Die Ergebnisse kinetischer Untersuchungen der Entstehung und des Verschwindens des ESR-Signals bei Bestrahlung und nach Abschalten der Bestrahlung und die Temperaturabhängigkeit der Kinetik gibt einen detaillierteren Aufschluß über den Mechanismus der Photochemie der Radikalionenpaarbildung durch Elektronenübertragung, worüber im folgenden näher berichtet werden soll.

I. Experimentelle Befunde

1. Zeitabhängigkeit der ESR-Intensität bei Bestrahlung

a) Bestrahlung bei Temperaturen im Bereich $283 - 248^{\circ}\text{K}$

(Lösungsmittel: THF, $c_A \approx 5 \cdot 10^{-3}$ Mol/L; $\lambda = 436 \text{ m}\mu$)

$I(t)$ nähert sich im Verlauf der Bestrahlung asymptotisch einem stationären Grenzwert I_{st} (Abb. 1, $t = 10^{\circ}, -10^{\circ}$ und -25°C). Über den funktionalen Verlauf $I(t)$ siehe S. 1756). Wir definieren eine Zeit τ_1 , nach der $I_{\text{st}} - I = I_{\text{st}}/e$ ist. τ_1 ist T -abhängig (Abb. 2).

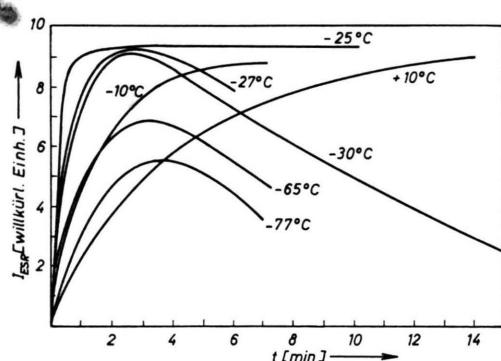


Abb. 1. $I_{\text{ESR}}(t)$ während der Bestrahlung mit $436 \text{ m}\mu$ bei verschiedenen Temperaturen (TNB in THF).

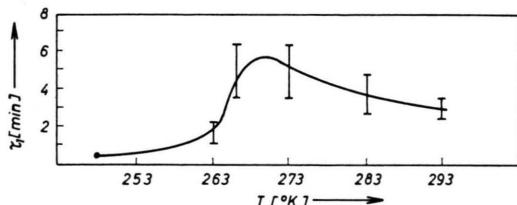


Abb. 2. τ_1 in Abhängigkeit von T (TNB ... THF). $436 \text{ m}\mu$.

b) Bestrahlung bei Temperaturen im Bereich $T < 248^{\circ}\text{K}$

Bei Bestrahlung in T -Bereichen $T < 248^{\circ}\text{K}$ hat $I(t)_{\text{ESR}}$ ein Maximum (Abb. 1). Die Zeit t_m nimmt schwach zu mit abnehmender Temperatur.

2. Abfall der Intensität I_{ESR} nach Abschalten der Bestrahlung

Der Abfall von I_{ESR} nach Abschalten der Bestrahlung erfolgt streng nach 1. Ordnung mit einer Abklingzeit τ .

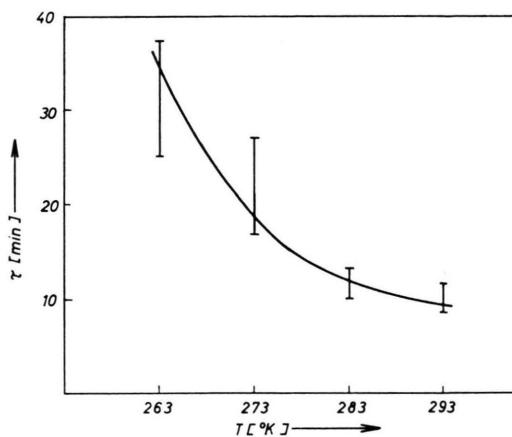


Abb. 3. τ in Abhängigkeit von T (TNB ... THF), $\lambda = 436 \text{ m}\mu$.

τ ist empfindlich von T abhängig und nimmt stark mit abnehmender Temperatur zu (Abb. 3). Die Radikal-Ionenpaare können bei tiefen Temperaturen konserviert werden. Die hohe Lebensdauer der Radikale ermöglicht eine Untersuchung der T -Abhängigkeit von I_{ESR} nach Abschalten der Bestrahlung.

3. T-Abhängigkeit von I_{ESR} nach Abschalten der Bestrahlung

Es wurde bei $T = 263^{\circ}\text{K}$ mit $436 \text{ m}\mu$ bis zur Erreichung einer stationären ESR-Intensität bestrahlt. Nach Abschalten der Bestrahlung wurde die T -Abhängigkeit der ESR-Intensität gemessen. Bei tieferen Temperaturen ($T < 263^{\circ}\text{K}$) kann infolge der relativ langen Lebensdauer des paramagnetischen Radikalzustandes I_{ESR} als Fläche unter dem integrierten ESR-Spektrum gemessen werden. Der zeitliche Abfall von I_{ESR} während der Dauer des Abkühlens im Dunkeln wurde mit Hilfe der bei verschiedenen Temperaturen bekannten τ -Werte berück-

sichtigt. Die Korrektur ist bei tiefen Temperaturen wegen der relativ hohen τ -Werte nur gering.

Abb. 4 gibt den Verlauf von I_{ESR} als Funktion der Temperatur T im Dunkeln (für $T < 263^{\circ}\text{K}$). I_{ESR} nimmt relativ stark ab mit fallender Temperatur. Der Verlauf von I_{ESR} mit T ist reversibel, d. h. bei Erwärmung werden die jeweiligen, den höheren T entsprechenden I_{ESR} -Werte wieder erreicht.

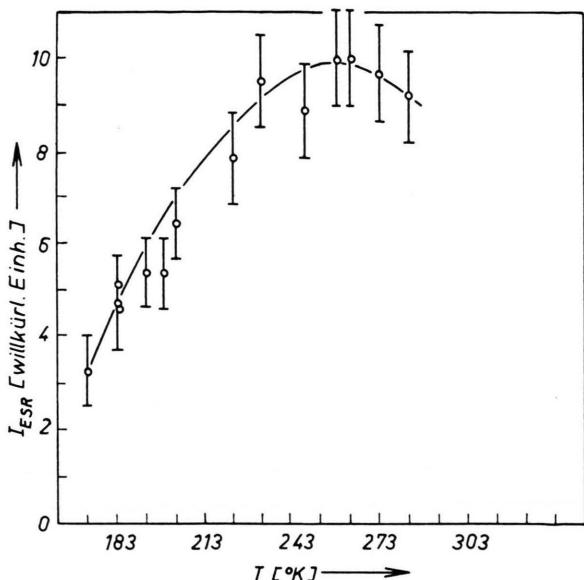


Abb. 4. I_{ESR} als Funktion der Temperatur nach Abschalten der Bestrahlung. (TNB ... THF).

Die Abnahme von I_{ESR} im Dunkeln mit abnehmender Temperatur ist mit einer Verbreiterung der Linien verbunden (siehe die Deutung S. 1755).

Die beschriebenen Effekte sind in gleicher Weise nachweisbar in einem Gemisch von THF/Di-n-Propyläther (1 : 1). Dieses Lösungsmittel-Gemisch hat den Vorteil, bei $T \approx 163^{\circ}\text{K}$ glasartig zu erstarren.

Wird nach Bestrahlung bei $\approx 263^{\circ}\text{K}$ im Dunkeln auf 123°K (Glas) abgekühlt, so ist die Intensität des ESR-Spektrums entweder Null, oder so klein, daß sie mit dem ESR-Spektrometer nicht mehr nachgewiesen werden kann. Bei Wiedererwärmung auf 263°K wird die ursprüngliche Intensität wieder reversibel erreicht, auch wenn das Glas über Stunden auf 123°K belassen war. Die photochemisch erzeugten Radikalionen können also durch Abkühlen auf tiefe Temperaturen eingefroren werden.

Wird eine vorher nicht bestrahlte Lösung auf $T = 123^{\circ}\text{K}$ (Glas) abgekühlt und mit $436 \text{ m}\mu$ bestrahlt und danach wieder auf 263°K erwärmt, so ist ein ESR-Spektrum nicht nachweisbar.

II. Zur theoretischen Deutung der Kinetik und der T-Abhängigkeit einer Diradikalbildung von Nitrobenzolen mit n-Elektronendonatoren durch photochemische Elektronenübertragung

1. Einführende allgemeine Betrachtungen zur Deutung der Kinetik der Radikalionenpaarbildung und deren T-Abhängigkeit

Symbole und Definitionen

- ${}^0\text{C}$: Donator-Akzeptor-Komplex (z. B. THF-TNB). Es wird nichts darüber ausgesagt, ob der Komplex langlebig oder nur ein kurzlebiger Stoßkomplex ist.
- ${}^1\text{C}$: Solvatisiertes Radikal-Ionenpaar mit gekoppelten antiparallelen Elektronenspins $D^{\uparrow\downarrow} \dots A^{\downarrow\uparrow}$ unmittelbar nach einer Elektronenüberführung durch Einstrahlung im Bereich einer CT-Bande (entspricht einem EDA-Komplex im angeregten Singulett-Zustand). – Die mittlere Lebensdauer eines solchen CT-Singulett-Anregungszustandes beträgt nach bisherigen Befunden ca. 10^{-8} bis 10^{-9} sec ⁴.
- ${}^2\text{C}$: Paramagnetischer Diradikalzustand $DD^{\uparrow\downarrow} \dots A^{\uparrow\downarrow}$ eines mit D solvatisierten Diradikal-Ionenpaares mit nicht gekoppelten Spins.
- X: Assoziat eines Nitroaromat-Akzeptor-Moleküls mit einem Akzeptor-Radikalion $A^{\cdot-}$ in einem mit D solvatisierten Ionenpaar.
 $X : [DD^{\uparrow\downarrow} \dots A^{\cdot-}A] \equiv {}^2\text{C} \cdot A$.

Unter Berücksichtigung der in Kap. I beschriebenen experimentellen Befunde ergibt sich folgende Möglichkeit einer Deutung:

a) Bestrahlung



β) Da in glasigen Lösungen oder im Kristall bei tiefen Temperaturen ($T = 93^{\circ}\text{K}$) für einen im Singulettzustand angeregten EDA-Komplex $D^{\cdot+} \dots A^{\cdot-}$ eine mittlere Lebensdauer von etwa $10^{-8} - 10^{-9} \text{ sec}$ gemessen wurden⁴ und wir dagegen in fluiden Lösungen – je nach Temperatur – eine hohe Lebensdauer von Minuten bis Stunden gemessen haben, kann vermutet werden, daß in der Zeit des primär angeregten Singulett-Zustandes eine interionare Konfigurationsumwandlung eintritt, derzu folge ein para-

⁴ J. CZEKALLA, A. SCHMIDLEN u. K. J. MAGER, Z. Elektrochem. 61, 1053 [1957]; 63, 623 [1959].

magnetischer Diradikalzustand ${}^2\text{C}$ mit *nicht* gekoppelten Spins stabilisiert wird:



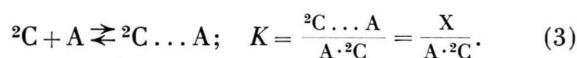
${}^2\text{C}$ entspricht einer Konfiguration maximaler Solvations- und interionarer Coulomb-Wechselwirkungsenergie. Während ${}^0\text{C}$ im Grundzustand eine Konfiguration maximaler Elektronen-Übergangswahrscheinlichkeit darstellt, braucht dies bei ${}^2\text{C}$ nicht der Fall sein. Offenbar ist vielmehr in ${}^2\text{C}$ der rückläufige Elektronenübergang zum Grundzustand ${}^0\text{C}$ aus Orbital-Symmetriegründen behindert.

Es besteht eine mit fallender Temperatur abnehmende Wahrscheinlichkeit, daß die ${}^2\text{C}$ -Konfiguration hoher Lebensdauer durch thermische Stöße in die ${}^1\text{C}$ -Konfiguration kleiner Lebensdauer übergeht. Das erklärt die so starke Zunahme von τ mit abnehmender Temperatur.

Der Übergang von ${}^1\text{C}$ in ein ${}^2\text{C}$ hoher Lebensdauer ist aber offenbar in glasartig erstarnten Lösungen bei $123\text{ }^\circ\text{K}$ nicht möglich, da nach Bestrahlung von Lösungen von TNB in THF/Propyläther mit $436\text{ m}\mu$ bei $123\text{ }^\circ\text{K}$ und Erwärmung auf $263\text{ }^\circ\text{K}$ im Dunkeln *kein* ESR-Spektrum nachweisbar ist. Dies ist aber der Fall, wenn man den gleichen Versuch in fluidem Zustand, z. B. $223\text{ }^\circ\text{K}$, macht.

γ) Es wird nur das im Ionenpaar durch das Gelegenaktion D^{++} veränderte ESR-Spektrum des A^- -Radikals gemessen. Das ESR-Spektrum des D^{++} ist nicht beobachtbar, wegen eines möglichen Elektronenaustausches von D^{++} mit den in großem Überschuß vorhandenen Donator-Lösungsmittelmolekülen.

δ) Bei tieferen Temperaturen im Dunkeln nimmt reversibel die ESR-Intensität der A^- -Radikale ab, zugleich tritt eine Linienvverbreiterung ein. Eine mögliche Deutung dieses Phänomens wäre eine Assoziation von ${}^2\text{C}$ mit in Überschuß vorhandenen Molekülen A.



Es stehen in K die Symbole für die Konzentrationen. Eine eventuelle Ionenpaarassoziation zu Quadrupolen ist wegen der sehr geringen Ionenpaarkonzentration weniger wahrscheinlich und führt auch zu keiner befriedigenden quantitativ-theoretischen Deutung von I_{ESR} als Funktion der Zeit während der Bestrahlung bei verschiedenen T.

Infolge eines Elektronenaustausches zwischen A und A^- in einem Assoziat $\text{A} \dots \text{A}^- \dots \text{D}^{++} \dots \text{D}$ zeigt X kein Elektronenspinsignal. Bei tiefen Temperaturen liegen die Assoziationsgleichgewichte (3) zu Gunsten von X, was den experimentellen Befunden entspricht. Das gleiche gilt auch für die nach (3) zu erwartende Reversibilität der Ab- und Zunahme der ESR-Intensität im Dunkeln nach Abschalten der Bestrahlung bei ab- und zunehmender Temperatur.

ε) Es nimmt die ESR-Intensität ab, wenn eine Lösung, z. B. vom TNB in THF, die bei $263\text{ }^\circ\text{K}$ bestrahlt wurde, nach Abschalten der Bestrahlung und Abkühlen z. B. auf $233\text{ }^\circ\text{K}$ erneut bestrahlt wird. Bei Wiedererwärmung wird die ursprüngliche ESR-Intensität nicht mehr erreicht. Bei der Bestrahlung wird X irreversibel in ein nicht mehr paramagnetisches Produkt Y überführt.



In glasartig erstarnten Lösungen bei $T = 123\text{ }^\circ\text{K}$ ist die photochemische Reaktion $\text{X} \rightarrow \text{Y}$ nicht mehr beobachtbar.

2. Quantitative Beziehungen zur Deutung der Kinetik einer photochemischen Diradikal-Ionenpaarbildung und deren T-Abhängigkeit

a) Allgemeine Bemerkungen über ein unterschiedliches kinetisches Verhalten von I_{ESR} in verschiedenen T-Bereichen während der Bestrahlung

Im T-Bereich A: $263\text{ }^\circ\text{K} < T <$ Raumtemperatur steigt bei Bestrahlung I_{ESR} exponentiell auf einen stationären Wert. Es wird angenommen, daß sich im T-Bereich A unmittelbar nach Beginn der Bestrahlung eine stationäre Konzentration ${}^1\text{C}$ einstellt. Die Konzentration ${}^0\text{C}$ bleibt in der Zeit der Einstellung des stationären Zustandes praktisch konstant. Es sei $k_{12} > k_{21}$.

Der Übergang ${}^1\text{C} \rightarrow {}^2\text{C}$ hat aber eine um die Reaktionsenthalpie kleinere Aktivierungsenergie als der rückläufige Prozeß ${}^1\text{C} \leftarrow {}^2\text{C}$, so daß bei abnehmender Temperatur im Temperaturbereich B: $163\text{ }^\circ\text{K} < T < 246\text{ }^\circ\text{K}$ die Geschwindigkeitskonstante k_{12} relativ zu k_{21} zunehmend größer wird. Daraus kann sich bei tiefen Temperaturen ($k_{12} \gg k_{21}$) keine stationäre Konzentration von ${}^1\text{C}$ einstellen, sondern ${}^1\text{C}$ wird laufend unter Verbrauch von ${}^0\text{C}$, dessen Konzentration während der Bestrahlung abnimmt, in das Diradikal-Ionenpaar-Isomere ${}^2\text{C}$ um-

gewandelt. Bei tiefen Temperaturen dominiert also der „von-links-nach-rechts-Trend“ des photochemischen Reaktionsablaufs: ${}^0C \rightarrow {}^1C \rightarrow {}^2C \rightarrow X$.

b) Kinetik der photochemischen Ionenradikalbildung während der Belichtung im T-Bereich A

Unter Zugrundelegung von (1) bis (4) ergibt sich folgendes Energiediagramm (Abb. 5).

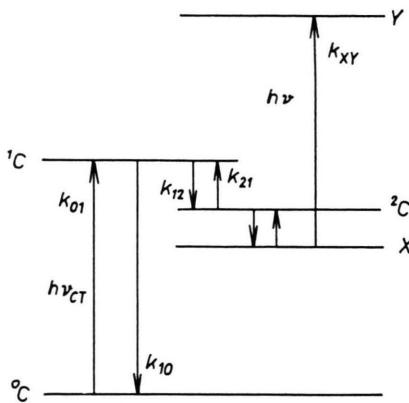


Abb. 5. Energiediagramm der photochemischen Reaktionsfolge ${}^0C \xrightarrow{h\nu} {}^1C \rightarrow {}^2C \rightarrow X \xrightarrow{h\nu} Y$.

Im folgenden bedeuten die Symbole 0C , 1C , 2C und X die Konzentrationen von 0C , 1C , 2C und X . Für die stationäre Konzentration von 1C gilt:

$$\frac{d^1C}{dt} = 0 = k_{01} {}^0C_0 - (k_{10} + k_{12}) {}^1C + k_{21} {}^2C \cong k_{01} {}^0C_0 - (k_{10} + k_{12}) {}^1C \quad (5)$$

$${}^1C = k_{01} {}^0C_0 / (k_{10} + k_{12}), \quad (5')$$

$${}^2C_t' = {}^2C_t + X_t. \quad (6)$$

$$X_t = K {}^0C_0 {}^2C_t \quad [\text{Gl. (3)}]$$

Mit $K {}^0C_0 \ll 1$

$$\frac{d^2C_t}{dt} = (1 + K {}^0C_0) \frac{d^2C_t}{dt} \cong \frac{d^2C_t}{dt} = k_{12} {}^1C - \lambda {}^2C_t, \quad (7)$$

$$\lambda = k_{21} + k_{xy} K {}^0C_0, \quad (7')$$

somit

$${}^2C_t = \frac{k_{01} k_{12} {}^0C_0}{(k_{10} + k_{12}) \lambda} [1 - \exp(-\lambda t)]. \quad (8)$$

${}^0C_t \cong {}^0C_0 \cong 10^{-2}$ Mol/Lit; $\varepsilon' = \varepsilon \cdot 2,3$; ε = molarer Absorptionskoeffizient = 0,5–1 im Bereich 436 mμ.

$k_{01} {}^0C_0 = k_{01}' I_0 [1 - \exp(-\varepsilon' {}^0C_0)] \cong k_{01}' I_0 \varepsilon' {}^0C_0$.
 $k_{01} = k_{01}' I_0 \varepsilon' \cong 10^{-2} - 10^{-3}$; $I_0 \cong 2,3 \cdot 10^{-3}$ Mol $h\nu/\text{sec} \text{cm}^2$. Wir setzen für die späteren Berechnungen (Tab. 1, Abb. 6) je nach T-Bereich A oder B $k_{01} = 4 \cdot 10^{-3}$ bzw. $1,5 \cdot 10^{-3}$, womit die experimentell gemessenen Werte $I(t)_{\text{ESR}}$ im T-Bereich A und B gut wiedergegeben werden können.

Für den stationären Endzustand der ESR-Intensität gilt im T-Bereich A:

$${}^2C_{\text{st}} = \frac{k_{01} k_{12} {}^0C_0}{(k_{10} + k_{12}) \lambda}.$$

Für $t = \tau_1$ (S. 1753) ist:

$${}^2C_{\text{st}} - {}^2C_t = {}^2C_{\text{st}}/e, \quad \text{d. h. } \tau_1 = 1/\lambda.$$

Mit den experimentell bekannten τ_1 (Abb. 2) können also die λ und daraus aus (8) die im T-Bereich A gemessenen $I(t)_{\text{ESR}} \sim {}^2C_t$ als Funktion der Zeit berechnet werden (siehe Abb. 6).

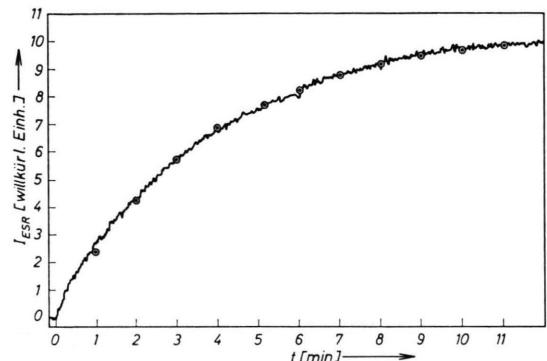


Abb. 6. $I(t)_{\text{ESR}} \sim {}^2C_t$ als Funktion der Zeit während der Bestrahlung, (TNB in THF), $T = 283^\circ\text{K}$. ● nach Gl. (8) berechnete Werte $I(t)_{\text{ESR}}$.

c) Kinetik im T-Bereich B

Bei tieferen Temperaturen dominiert aus den oben bereits genannten Gründen der Trend ${}^0C \rightarrow {}^1C \rightarrow {}^2C$. Daher stellt sich keine stationäre Konzentration 1C ein und es ist ${}^0C_t \neq {}^0C_0$. Unter dieser Voraussetzung kommt man zu kinetischen Ansätzen, die die experimentellen Befunde im T-Bereich B quantitativ gut wiedergeben.

$$\frac{d^0C_0}{dt} = -k_{01} {}^0C_t; \quad {}^0C_t = {}^0C_0 e^{-k_{01} t}; \quad (9)$$

$$\frac{d^1C_t}{dt} = k_{01} {}^0C_t - (k_{10} + k_{12}) {}^1C_t, \quad (10)$$

$${}^1C_t = \frac{k_{01} {}^0C_0}{k_{10} + k_{12} - k_{01}} [e^{-k_{01} t} - e^{-(k_{10} + k_{12}) t}]. \quad (10')$$

Wegen $(k_{10} + k_{12}) \cong 10^7 - 10^9 \text{ sec}^{-1}$ kann man schreiben:

$${}^1C_t = \frac{k_{01} {}^0C_0}{k_{10} + k_{12} - k_{01}} e^{-k_{01} t}. \quad (11)$$

Somit wird aus (7) und (11), indem man mit guter Näherung für λ den Ausdruck (7') verwendet:

$$\frac{d^2C_t}{dt} = k_{12} {}^1C_t - \lambda {}^2C_t = \frac{k_{12} k_{01} {}^0C_0}{k_{10} + k_{12} - k_{01}} e^{-k_{01} t} - \lambda {}^2C_t,$$

$${}^2C_t = \frac{k_{12} k_{01} {}^0C_0}{(k_{10} + k_{12} - k_{01})(\lambda - k_{01})} [e^{-k_{01} t} - e^{-\lambda t}]. \quad (12)$$

$I(t)_{\text{ESR}} \sim {}^2C_t$ hat demnach ein Maximum, wie es experimentell gefunden wurde, (Abb. 1)

$$t_m = [1/(\lambda - k_{01})] \ln(\lambda/k_{01}). \quad (13)$$

$k_{21} = 1/\tau$ ist experimentell bekannt aus der Signalabklingzeit nach Abschalten der Belichtung (vgl. II, 2, d). Mit $k_{01} = 4 \cdot 10^{-3}$ (Anm. 5) ist mit dem experimentell bekannten t_m die Geschwindigkeitskon-

stante λ (7') und daraus $k_{XY} \cdot K \cdot {}^0C_0$ [Gl. (7')] berechenbar (Tab. 1). Aus Gl. (12) ergibt sich dann $I(t)_{\text{ESR}} \sim {}^2C_t$ als Funktion der Zeit in guter Übereinstimmung mit den experimentell gemessenen $I(t)_{\text{ESR}}$ -Kurven (Abb. 7).

$T [\text{°K}]$	$k_{21} [\text{sec}^{-1}]$	$\lambda [\text{sec}^{-1}]$	$k_{XY} K \cdot {}^0C [\text{sec}^{-1}]$	$k_{01} [\text{sec}^{-1}]$
283 (A)	$1,45 \cdot 10^{-3}$	$4,16 \cdot 10^{-3}$	$2,71 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$
263 (A)	$5,2 \cdot 10^{-4}$	$1,11 \cdot 10^{-2}$	$1,06 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$
243 (B)	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$1,78 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$

Tab. 1.

d) Kinetik des Abklingens von I_{ESR} nach Abschalten der Bestrahlung

Es ergab sich experimentell

$$I(t)_{\text{ESR}} \sim {}^2C_t = {}^2C_{t_0} e^{-k_{21} t}, \quad (14)$$

t_0 = Zeit des Abschaltens der Lichtquelle.

$1/k_{21} = \tau$ ist — wie schon erwähnt — stark T -abhängig (Abb. 2).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

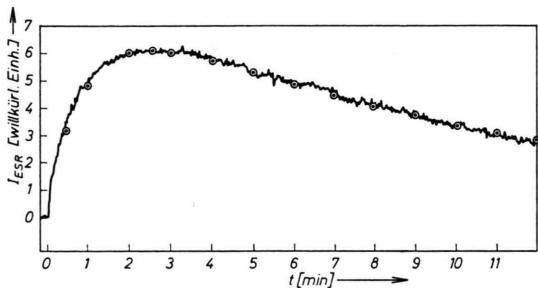


Abb. 7. $I(t)_{\text{ESR}} \sim {}^2C_t$ als Funktion der Zeit während der Bestrahlung, (TNB in THF), $T = 243 \text{ °K}$. \odot nach Gl. (12) berechnete Werte $I(t)_{\text{ESR}}$.