



## Doctoral Thesis

# Zur Entwicklung eines computergesteuerten uv/vis/nir-Spektrometers; Erfassen und Auswerten spektraler und kinetischer Daten

**Author(s):**

Känzig, Herbert

**Publication Date:**

1973

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000086412> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

**Diss. Nr. 5150**

**A. Zur Entwicklung eines computergesteuerten  
UV/VIS/NIR – Spektrometers: Erfassen und  
Auswerten spektraler und kinetischer Daten  
B. Zur Fotochromie der Indigofarbstoffe**

ABHANDLUNG

zur Erlangung  
des Titels eines Doktors der Naturwissenschaften  
der  
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE  
ZÜRICH

vorgelegt von

HERBERT KÄNZIG  
dipl. sc. nat. ETH Zürich  
geboren am 4. Januar 1944  
von Wiedlisbach (Kt. Bern)

Angenommen auf Antrag von  
Prof. Dr. R. R. Ernst, Referent  
Prof. Dr. U. P. Wild, Korreferent

Juris Druck + Verlag Zürich  
1973

## Zusammenfassung

A. Ein vielseitig verwendbares Zweistrahl-Absorptionsspektrometer für den UV/VIS/NIR - Bereich wurde in unserem Laboratorium entwickelt. Die ganze Apparatur und der Ablauf der Versuche werden über einen kleinen Digitalcomputer gesteuert. Das Computerprogramm ermöglicht es, normale Transmissionspektren, Spektren fotostationärer Zustände und die Kinetik der Entstehung und des Zerfalls dieser Zustände aufzunehmen. Die Originaldaten und die Transmission können grafisch dargestellt, herausgeschrieben und auf Papierstreifen gelocht werden. Die anschließende umfassendere Datenverarbeitung auf einer Grosscomputeranlage beruht auf statistischen Verfahren, z. B. wird zu jedem Ergebnis die Standardabweichung angegeben. Die Programme dienen zum Berechnen und Glätten der Absorbance-Spektren und absoluten Extinktionskoeffizienten von Grundzustands- und angeregten Molekeln sowie der kinetischen Konstanten. Spektren aus verschiedenen Bereichen und von verschiedenen konzentrierten Lösungen können zu einem einzigen Spektrum zusammengesetzt werden. Die Ergebnisse werden in Zahlenform und grafisch dargestellt, und digital gespeichert.

B. Die geometrische Umlagerung von N,N'-Dimethyl-, Oxo-, Thio- und Selen- Indigo (abgekürzt NI, OI, SI und SeI) wird untersucht. Sie kann in trans-cis - und in cis-trans - Richtung durch Licht geeigneter Wellenlänge herbeigeführt werden und läuft in cis-trans - Richtung auch thermisch ab. Die absoluten Extinktionskoeffizienten der reinen trans- und cis-Formen von NI, SI und SeI (in Toluol, bei 298 K), die nur ungenau bekannt waren, werden nach den im Teil A beschriebenen Methoden gemessen und dargestellt. Die Fluoreszenzspektren von trans-NI, -SI

und -SeI (in Toluol, bei 298 und 77 K) zeigen im Gegensatz zu bereits veröffentlichten Spektren alle nur eine einzige breite Bande. Eine cis-Fluoreszenz wurde nicht gefunden. Die Kinetik der Umlagerung (in m-Xylol, von 288 bis 358 K gemessen) ergibt für die thermische cis-trans - Reaktion Aktivierungsenergien von 75 kJ/Mol für NI und mehr als 100 kJ/Mol für SI. Triplett-Triplett-Absorption und Phosphoreszenz konnten nicht nachgewiesen werden. Die Ergebnisse von PPP-SCF-CI - Rechnungen machen den Einfluss der Heteroatome N, O, S und Se auf die spektroskopischen und weiteren elektronischen Eigenschaften deutlich, und stimmen gut mit den gemessenen Werten überein. Mechanistische Modelle für die Umlagerung werden aufgestellt.

Abstract

A. A versatile double-beam uv/vis/nir absorption spectrometer has been designed and constructed. A small digital computer is used to measure normal absorption spectra as well as spectra and kinetics of photoexcited molecules. Data may be displayed digitally, graphically, or punched on paper tape. Subsequent analysis on a large computer involves curve-smoothing, combination of results from several experiments, calculation of absolute molar extinction coefficients and kinetic constants, and graphic presentation. All data are given a full statistical treatment: for example, standard deviations are calculated.

B. The light-induced cis-trans-isomerisation of N,N'-dimethyl-, Oxo-, Thio- and Seleno- Indigo (NI, OI, SI and SeI) has been investigated. The absolute extinction coefficients of trans- and cis- NI, SI and SeI are calculated from measurements in Toluene solutions according to the methods described in A above. The fluorescence spectra of trans-NI, -SI and -SeI consist of single broad peaks when measured in Toluene at 298 K and 77 K. The thermal cis-trans reactions of NI and SI in m-Xylene show activation energies of 75 kJ/mole and 100 kJ/mole. Triplet-triplet-absorption and phosphorescence could not be detected. The results of PPP-SCF-CI-calculations agree well with experimental values. Mechanistic models for the isomerisation are deduced.