



Doctoral Thesis

EPR-Spektren von Komplexen des zweiwertigen Kupfers mit Pyridin und Pyridinderivaten

Author(s):

Zelewsky, Alexander <<von>>

Publication Date:

1964

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000087599> →

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](#).

Prom. Nr. 3579

**EPR-Spektren von
Komplexen des zweiwertigen Kupfers
mit Pyridin und Pyridinderivaten**

Von der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

zur Erlangung
der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften
genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von
ALEX VON ZELEWSKY
dipl. Ing.-Chem. ETH
von Schaffhausen

Referent: Herr Prof. Dr. W. Schneider
Korreferent: Herr Prof. Dr. G. Schwarzenbach

Juris-Verlag Zürich
1964

IV. ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden die EPR-Spektren von Kupfer(II)-Komplexen mit Pyridin und drei Pyridinderivaten an magnetisch verdünnten Einkristallen gemessen. Die fünf Kristalle, die dem Kupferion als Gastgitter dienen, hatten folgende Zusammensetzung (s. S. 13):



Bei allen Spektren konnte sowohl die Hyperfeinstruktur des Kupfers, als auch diejenige von vier äquivalenten Stickstoffkernen beobachtet werden. Die Hauptwerte des g- und der beiden Hyperfein-Tensoren wurden bestimmt. Diese drei Tensoren besitzen axiale Symmetrie, und ihre Hauptachsen fallen zusammen.

Durch die Messung der diffusen Reflexion an Kristallpulvern wurden die optischen Absorptionsspektren der Kupferkomplexe bestimmt.

Aus den Daten der EPR- und der optischen Spektren wurden die Bindungsparameter in einem LCAO-MO Modell für die Kupferkomplexe berechnet. Aus den Werten dieser Parameter können folgende Schlüsse gezogen werden.

- a) Eine Substitution des Pyridins in 4-Stellung mit CN-, CH₃- oder (CH₃)₂N- hat im wesentlichen keinen Einfluss auf die Parameter im LCAO-MO-Schema.
- b) Eine Änderung des Kupfer-Pyridin-Abstandes durch den Einbau des Komplexes in ein anderes Kristallgitter (Pt anstelle von Cd) hat wohl einen ziemlich grossen Einfluss auf das EPR-Spektrum, nicht aber auf die Bindungsparameter.
- c) Der σ -antibindende Zustand B_{1g} ist wesentlich kovalenter ($N_{\alpha}^2 \approx 0,8$) als der π -antibindende Zustand B_{2g} ($N_{\beta}^2 \approx 0,92$).
- d) Auf Grund der vorliegenden Resultate konnte für die Abweichung des Parameters N_{δ}^2 (zweiter π -antibindender Zustand E_g) von 1 keine eindeutige Erklärung gegeben werden. Möglicherweise ist diese Abweichung ein Indiz für die Unzulässigkeit der Annahme einer isotropen Spin-Bahn-Kopplungskonstanten in quadratisch planaren Komplexen des Kupfers.