



Doctoral Thesis

Beitrag zur Stickstoff-14-Kernresonanzspektroskopie

Author(s):

Giger, Walter

Publication Date:

1971

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000087791> →

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. 4691

Beitrag zur Stickstoff-14- Kernresonanzspektroskopie

ABHANDLUNG

zur Erlangung
der Würde eines Doktors der Technischen Wissenschaften
der
**EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH**

vorgelegt von

WALTER GIGER

dipl. Chem. ETH

geboren am 6. September 1943

von Zürich

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. W. Simon, Referent
Prof. Dr. R. R. Ernst, Korreferent

Juris Druck + Verlag Zürich
1971

7. ZUSAMMENFASSUNG

1. Anhand von durchgeführten $^1\text{H}\{-^{14}\text{N}\}$ -Doppelresonanzexperimenten wurden die Effekte der Entkopplung, des Tickling, des INDOR-Sweepmode und der "Transient Nutations" ausführlich diskutiert.

Die für $^1\text{H}\{-^{14}\text{N}\}$ -Doppelresonanzexperimente notwendige Bedingung des langsamen Austausches wurde an einer Reihe von protonierten Stickstoffverbindungen in Trifluoressigsäure untersucht. Es konnte ein Zusammenhang zwischen den in Wasser gemessenen Aciditätskonstanten und der Austauschgeschwindigkeit des an den Stickstoff gebundenen Protons ermittelt werden.

2. Die chemischen Verschiebungen des ^{14}N -Kernes in einigen quartären Ammoniumjodiden wurde mittels der heteronuklearen Entkopplungstechnik gemessen. Die Resultate zeigen, dass die chemische Verschiebung sehr empfindlich auf Strukturänderungen in der Nähe des Stickstoffatoms ist. Vor allem räumliche Effekte erwiesen sich als sehr wesentlich.
3. In substituierten N-Alkylpyridiniumkationen wurde der Einfluss von Substituenten auf die chemische Verschiebung $\delta^{14}\text{N}$ des Pyridiniumstickstoffes untersucht. Für die m- und p-substituierten N-Methylpyridiniumjodide wurden lineare Korrelationen zwischen den relativen chemischen Verschiebungen und entsprechenden Hammett'schen Substituentenkonstanten bzw. semiempirisch berechneten Elektronendichten gefunden. Im Falle der ortho-Substitution überwiegen jedoch Nachbareffekte, so dass keine solche Korrelationen beobachtet werden konnten. Vergleiche mit den chemischen Verschiebungen der ^{13}C -Kerne in analogen Verbindungen zeigen einen linearen Zusammenhang zwischen den chemischen Verschiebungen der beiden Kerne.