

**Diss. Nr. 4242**

**Über den Einfluss von Substituenten auf die  
chemische Verschiebung vicinaler Wasser-  
stoffe in der Protonenresonanzspektroskopie**

**ABHANDLUNG**

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

vorgelegt von

**ERNÖ PRETSCH**

dipl. Chem. ETH

geboren am 3. September 1942  
ungarischer Staatsangehöriger

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. W. Simon, Referent

Prof. Dr. E. Heilbronner, Korreferent

Juris Druck + Verlag Zürich

1968

## 9. ZUSAMMENFASSUNG

1. Empirische lineare Korrelationen zwischen dem Effekt von Substituenten auf die chemische Verschiebung von vicinalen Wasserstoffatomen und dem Abstand dieser Wasserstoffatome von dem Substituenten wurden gefunden.
2. Zur Rationalisierung der Effekte einer Methylgruppe auf die chemische Verschiebung des vicinalen Wasserstoffatoms lassen sich eine Reihe von physikalischen Modellen heranziehen: Das elektrische Dipolmodell, welches auf der Tatsache beruht, dass das Feld der elektrischen Dipole die Elektronendichte und somit die chemische Verschiebung des betreffenden Wasserstoffatoms beeinflusst, scheidet dabei aus. Der Grund dazu liegt darin, dass die C-C Bindung keinen genügend grossen elektrischen Dipol darstellt, um merkbare Änderungen der chemischen Verschiebungen hervorzurufen. Die intermolekularen elektrischen Feldeffekte können die beobachteten Einflüsse ebenfalls nicht erklären. Diese Effekte entstehen dadurch, dass die Umgebung des Probemoleküls polarisiert wird, und das dadurch entstandene elektrische Feld die Elektronendichte und somit die chemische Verschiebung eines Protons beeinflusst. Sie scheiden aus, weil die beobachteten Effekte von dem verwendeten Lösungsmittel unabhängig sind. Die intermolekularen Anisotropieeffekte können aus dem gleichen Grunde keine Erklärung für die beobachteten Änderungen in der chemischen Verschiebung bieten. Diese Effekte entstehen dadurch, dass das äussere Magnetfeld in denjenigen Lösungsmittelmolekeln magnetische Dipole induziert, deren magnetische Suszeptibilitätskomponente in den verschiedenen Richtungen verschieden gross sind. Das Feld dieser induzierten magnetischen Dipole wirkt als zusätzliches Magnetfeld auf die Protonen der Probemoleküle. Die van-der-Waals-Effekte scheiden schliesslich auch aus, da sie erfahrungsgemäss durchwegs zu einer Entschirmung der Protonen führen, während jedoch in dem zur Diskussion stehenden Fall sowohl Abschirmungen als auch Entschirmungen beobachtet wurden. Somit bleiben zwei mögliche Erklärungen für die linearen Korrelationen übrig. Das Anisotropiemodell besagt, dass in denjenigen Bindungen vom äusseren Magnetfeld ein magnetischer Dipol induziert wird, deren Suszeptibilitätskomponente in den verschiedenen Richtungen ver-

schieden gross sind. Das induzierte Magnetfeld beeinflusst die chemische Verschiebung der benachbarten Protonen. Das Lösungsmittelmodell dagegen besagt, dass durch die sterische Hinderung eines eingeführten benachbarten Substituenten die intermolekularen van-der-Waals-Wechselwirkungen aufgehoben werden, wodurch das vicinale Proton abgeschirmt wird.

3. Die Untersuchungen der Lösungsmittelabhängigkeit von Kernresonanzspektren und die Aufnahme von Gasphasenspektren zeigten, dass das Lösungsmittelmodell die beobachteten Korrelationen nicht erklären kann. Das Anisotropiemodell verbleibt somit zur Erklärung der Einflüsse von Alkylsubstituenten auf die chemische Verschiebung benachbarter Wasserstoffatome.
4. Die Wirkung von polaren Substituenten wie  $-Cl$ ,  $-OH$  und  $-CN$  lässt sich nicht auf einen einzigen Mechanismus zurückführen. Falls die beobachteten Effekte um die Grösse der elektrischen Dipolfeldefekte des Substituenten korrigiert werden, erhält man Werte, die ausschliesslich von der Bindungsanisotropie verursacht werden dürften. Auf Grund dieser Annahme wurden die magnetischen Suszeptibilitätskomponenten der C-Cl Bindung abgeschätzt.