



Doctoral Thesis

Beiträge zur Bestimmung von Chemical Shifts Doppelresonanz

Author(s):

Bommer, Peter

Publication Date:

1963

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000095039> →

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. 3354

Beiträge zur Bestimmung von Chemical Shifts:
A. Additivität des Chemical Shift
B. Doppelresonanz

Von der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

zur Erlangung
der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften
genehmigte
Bibliothek
Chemischen Abteilung

PROMOTIONSARBEIT

Vorgelegt von
PETER BOMMER
dipl. Ing.-Chem. E. T. H.
von Riehen (Kt. Basel-Stadt)

Referent: Herr Prof. H. Primas
Korreferent: Herr Prof. Dr. Hs. H. Günthard

Juris-Verlag Zürich
1963

E. ZUSAMMENFASSUNG

1. Ein an unserem Institut ausgearbeitetes Additivitäts-Schema zu Berechnung von Chemical Shifts wurde unter Verwendung von neuem Tatsachenmaterial nochmals berechnet. Ferner wurden zwei weitere Additivitäts-Schemata entwickelt und untereinander verglichen. Dabei ergab sich, dass die Art des Schemas keine wesentliche Rolle spielt für die Güte dieser Methode, solange stereo-chemische Einflüsse unberücksichtigt bleiben.

2. Durch sehr sorgfältige Messung der Chemical Shifts der Cyclo-alkane wurde der Einfluss der geometrischen Anordnung und der Deformation der Bindungswinkel auf den Chemical Shift der Methylen-Gruppe untersucht. Die Messungen ergaben, dass die Chemical Shifts im Vergleich zu den entsprechenden Verbrennungs-Enthalpien durch die gleiche Ursache bestimmt werden. Eine Erklärung dafür kann in den verschiedenen gegenseitigen Lagen der Protonen in den einzelnen Ringen gesucht werden.

3. Im Hinblick auf die Anwendung der Kerndoppelresonanz zur Bestimmung von Chemical Shifts wurde die allgemeine Theorie der Doppelresonanz in der hochauflösenden Kernresonanz-Spektroskopie für beliebiges $\frac{J}{\Delta}$ -Verhältnis hergeleitet. Die Theorie zeigt, dass bei der Spin-Entkopplung beim Anlegen einer Störfrequenz symmetrisch zu dieser ein zweites Spektrum entsteht, dessen Intensität aber schwach ist. Ferner ergab sich, dass ebenfalls ein Spektrum erhalten werden kann, wenn der phasenempfindliche Detektor mit $2\omega_2 - \omega_1$ betrieben wird. Durch Anwendung der Theorie auf das Ein-Teilchen-Problem wurde Aufschluss über die Intensitätsverhältnisse bei Doppelresonanz-Experimenten erhalten. Durch numerische Berechnung wurde an einem speziellen Beispiel das Verhalten eines Zwei-Spin-Systems unter Doppelresonanz in Funktion der Störfrequenz und der Störfeldstärke abgeklärt. Gleichzeitig wurde für dieses System die Bedingung für exakte Doppelresonanz hergeleitet.

In experimenteller Hinsicht wurde eine Doppelresonanz-Apparatur zur Durchführung von Kernresonanz-stabilisierten "Frequenz-" wie auch "Feld-Sweep-Experimenten" konstruiert. Dabei wurde besonders Wert darauf gelegt, dass es auch möglich ist Experimente durchzuführen, bei denen die beiden Frequenzen sehr nahe beieinander liegen.