

нов. Для их разделения было предложено использовать сдвиг протонов функциональных групп в слабое поле путем добавления дейтеротрифторуксусной кислоты к раствору ГФК в ДМСО. При этом в целях количественного сопоставления спектров до и после добавления кислоты была введена процедура нормирования интегральных интенсивностей всех спектральных областей на интенсивность сигналов в области алифатических протонов, не изменяющуюся в условиях обоих экспериментов.

При помощи разработанного метода был определен функциональный состав 13 препаратов ГФК различного происхождения. Содержание COOH-протонов в исследованных препаратах составляло 6-15%, фенольных — 3-11%, спиртовых — 4-15% от общего количества водорода. Сопоставление количеств спиртовых и карбогидратных протонов позволило сделать вывод о принадлежности большей части спиртовых групп к циклическим полисахаридным структурам.

P6.5a

### DETERMINATION OF CONDITIONS OF QUANTITATIVE <sup>13</sup>C NMR SPECTRA OF HUMIC SUBSTANCES

*Kovalevskii D.V., Perminova I.V., Permin A.B., Petrosyan V.S.*

Department of Chemistry, Lomonosov State University, Moscow, Russia

The main problem of quantitative <sup>13</sup>C NMR of humic substances (HS) is a difference in relaxation time of a wide variety of carbon types with different chemical surroundings which compose the structure of HS. As a result, a choice of optimum repetition delay ( $T_d$ ) is of crucial importance for acquiring quantitative <sup>13</sup>C-NMR spectra of HS with satisfactory signal-to-noise ratio accumulated during reasonable experimental time. The research objective of the current study was directed toward elucidation of experimental conditions providing registration of quantitative <sup>13</sup>C-NMR spectra of HS.

To solve this problem we studied of influence of pulse delay time on the values of integral intensities of various spectral regions in <sup>13</sup>C NMR spectrum of HS in 0.1 M NaOD/D<sub>2</sub>O. In our experiments this parameter was varied in a range from 1 to 4 s. The spectra were subdivided into 7 regions corresponding to carbonyl ( $C_{C=O}$ ), carboxyl ( $C_{COOH}$ ), O-substituted aromatic ( $C_{ArO}$ ), C- and H-substituted aromatic ( $C_{Ar}$ ), acetal ( $C_{O-C-O}$ ), O-substituted aliphatic ( $C_{Alk-O}$ ) and unsubstituted aliphatic ( $C_{Alk}$ ) carbon atoms.

The obtained results demonstrate that average relaxation times for observed carbon types could be put into the following order:

$$C_{Alk-O} < C_{Alk} < C_{Ar} \cong C_{C=O} \cong C_{O-Alk-O} < C_{ArOH} < C_{COOH}$$

The analysis of the plots of relative intensity vs  $T_d$  shows that the relative intensities reach almost the constants values at  $T_d = 4s$  thus indicating that the spectra of HS acquired at this  $T_d$  are close to quantitative. For pulse delay times less than 4 s the result was the overestimation of  $C_{Alk}$  and  $C_{Alk-O}$  and underestimation of quarternary carbon of  $C_{ArOH}$  and  $C_{COOH}$ .

## ВЫБОР УСЛОВИЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОЛИЧЕСТВЕННЫХ $^{13}\text{C}$ ЯМР СПЕКТРОВ ГУМУСОВЫХ КИСЛОТ

*Ковалевский Д.В., Перминова И.В., Пермин А.Б., Петросян В.С.*  
Химический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

Основная проблема получения количественной информации из  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектров гумусовых кислот (ГФК) связана с присутствием в их структуре большого количества типов ядер  $^{13}\text{C}$ , имеющих различное химическое окружение, времена релаксации для которых значительно различаются.

Для получения адекватной информации о распределении углерода при высоком отношении сигнал/шум и разумных затратах времени на регистрацию спектра требуется определение оптимального времени задержки между импульсами. В настоящий момент не существует единого мнения относительно этой величины для регистрации спектров ГФК. Используемые различными исследователями времена задержки составляют от 0,1 до 20 с, что делает невозможным сопоставление результатов.

В связи с этим нами было проведено исследование зависимости интегральных интенсивностей различных областей спектра  $^{13}\text{C}$  ГФК в 0,1 М NaOD/D<sub>2</sub>O от времени задержки в интервале 1-4 с. При рассмотрении спектров выделяли следующие группы сигналов: карбонильные ( $\text{C}_{\text{C=O}}$ ), карбоксильные ( $\text{C}_{\text{COOH}}$ ), ароматические О-замещенные ( $\text{C}_{\text{ArO}}$ ), ароматические С- и N-замещенные ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), ацетальные ( $\text{C}_{\text{O-C-O}}$ ), алифатические О-замещенные ( $\text{C}_{\text{Alk-O}}$ ) и алифатические незамещенные ( $\text{C}_{\text{Alk}}$ ).

Установлено, что средние времена релаксации для указанных типов ядер С в структуре ГФК можно расположить в следующий ряд:

$$\text{C}_{\text{Alk-O}} < \text{C}_{\text{Alk}} < \text{C}_{\text{Ar}} \cong \text{C}_{\text{C=O}} \cong \text{C}_{\text{O-Alk-O}} < \text{C}_{\text{ArOH}} < \text{C}_{\text{COOH}}$$

Кривые зависимостей интенсивности различных областей спектра от времени задержки при  $t = 4$  с практически выходят на стационар. Данный факт свидетельствует о том, что получаемые в этих условиях спектры близки к количественным. Использование меньших времен задержки вызывает переопределение долей  $\text{C}_{\text{Alk-O}}$  и  $\text{C}_{\text{Alk}}$  и недоопределение четвертичного углерода  $\text{C}_{\text{ArOH}}$  и  $\text{C}_{\text{COOH}}$ .

## Р6.6 КОНФОРМАЦИОННОЕ РАВНОВЕСИЕ 17 $\alpha$ -АЦЕТОКСИ-7 $\alpha$ -МЕТИЛ-3-МЕТОКСИ-6-ОКСА-Д-ГОМО-8,14-ИЗО-1,3,5(10)-ЭСТРАТРИЕНА В РАСТВОРАХ, ИЗУЧЕННОЕ МЕТОДАМИ $^1\text{H}$ И $^{13}\text{C}$ ЯМР МЕТОДАМИ

*Селиванов С., Цогоева С.Б., Шавва А.Г.*

Санкт-Петербургский Университет, химический факультет, Россия

Аналоги стероидных эстрогенов, способные претерпевать конформационную перестройку, затрагивающую сразу три кольца, могут оказаться полезными как для исследования взаимосвязи между строением и биологическими свойствами этой группы гормонов, так и для получения веществ с более избирательным биологическим действием. До настоящего времени такие аналоги известны не были.

Недавно получен 17 $\alpha$ -ацетокси-7 $\alpha$ -метил-3-метокси-6-окса-Д-гомо-8,14-изо-1,3,5(10)-эстратриен. В спектрах  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР этого соединения, снятых при комнатной температуре в дейтерохлороформе, ряд сигналов был значительно уширен, что могло свидетельствовать о существовании в растворе конформеров. Выяснению этого вопроса и посвящена данная работа.