

импульсным градиентом магнитного поля. Исследовалась диффузия додецилсульфат натрия (ДСН) в этиленгликоле. Определены коэффициенты самодиффузии компонент мицеллярных растворов в широком диапазоне концентраций и температур.

Диффузионные измерения проводились на модифицированном импульсном ЯМР спектрометре высокого разрешения TESLA BS587A с частотой резонанса на протонах 80 МГц. Спектрометр оснащен блоком импульсного градиента магнитного поля, позволяющий создавать градиент магнитного поля до 50 Гс/см.

Диффузионные измерения растворов ДСН в этиленгликоле, выполненные в диапазоне концентраций ПАВ 0.01 - 1 моль/литр, позволили зафиксировать процесс мицеллообразования. Установлено, что мицеллообразование ДСН в этиленгликоле сильно растянуто по концентрационной шкале, в отличие аналогичного процесса в воде. Мицеллярные агрегаты характеризуются малыми числами агрегации. Изучено влияние ионов (нитрата лантана) на мицеллообразование.

При исследовании раствора ДСН в этиленгликоле в интервале 10 + 70 °С наблюдалось гелеобразование при понижении температуры. При этом резко изменяется диффузионное поведение компонентов раствора, причем коэффициент самодиффузии определенной доли молекул этиленгликоля близок к коэффициенту самодиффузии молекул ДСН. Очевидно это является следствием сильного связывания части этиленгликоля с образующейся при гелеобразовании надмолекулярной структурой из молекул ДСН.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 99-03-32037).

## **P2.7a. STUDY OF FRACTIONAL COMPOSITION OF HUMIC ACIDS BY METHODS OF 1D AND 2D NMR SPECTROSCOPY**

**D. V. Kovalevskij, M. V. Youdov, I. V. Perminova, N. Hertkorn<sup>a)</sup>, A. B. Permin,  
V. S. Petrosyan, A. Kettrup<sup>a)</sup>**

Department of Chemistry, M.V.Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

<sup>a)</sup>Institute of Ecological Chemistry, National Research Center for Environment and Health (GSF),  
Neuherberg, Germany

The composition and the structure of fulvic and humic acids (FA and HA, respectively) fractions were studied by means quantitative one-dimensional (<sup>13</sup>C и <sup>1</sup>H) and two-dimensional homo- and heteronuclear correlation NMR spectroscopy.

Fractions of FA were obtained by the sequential desorbition from amberlite XAD-2 resin with several eluents of different polarities (water solutions of ethanol, acetone, NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and NaOH) with different sequences of the elution. It was determined that FA contain weakly adsorbed by XAD-2 fraction (about 35% of FA total amount) which is enriched with carbohydrates and sugar acids. This fraction can be non-specifically desorbed with any first eluent. Therefore, there are intensive cross-peaks of carbohydrates and deoxysugars in 2D spectra of FA fraction of any first eluate. This fraction can be partially eluted even with water. The spectra of all the fractions which are desorbed with alkali eluents are very similar and do not depend on the sequence of elution. It show The highest content of aromatic structures and relatively high content of COOH groups was observed in theses fractions. The composition of them are relatively close to HA.

The FA fraction specifically desorbed with 90% acetone solution (about 40% of FA total amount) is characterized by intensive amino acids signals in the specific

regions of 2D COSY and HSQC spectra. Proton spectrum of this fraction does not show signals of COOH groups but contains significant amount of phenolic groups signals. This fraction seems to be mainly presented by polyphenols and peptide inclusions.

The content of the fraction specifically desorbed with 50% ethanol is less than 10% of total FA. It contains the highest quantities of non-substituted aliphatic fragments. The content of heteroatom-substituted aliphatic structures is not significant in this fraction.

The ethanol-soluble gimatomelanic acids and gray and brown HA fractions precipitated from alkali solution of HA under changing of ionic strength were also studied.

In the  $^{13}\text{C}$  and HSQC spectra of gray and brown HA the signals of amino acids residues and phenolic fragments are almost not presented. However, there are relatively intensive signals of carbohydrates in these spectra. On the contrary, the content of carbohydrates is much lower in the gimatomelanic acids, but this fraction contains significant amount of amino acids and phenolic groups.

## **Р2.7б. ИЗУЧЕНИЕ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА ГУМУСОВЫХ ВЕЩЕСТВ ПРИ ПОМОЩИ КОМПЛЕКСА МЕТОДОВ 1D И 2D СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР**

**Д. В. Ковалевский, М. В. Юдов, И. В. Перминова, Н. Херткорн<sup>а)</sup>, А. Б. Пермин, В. С. Петросян, А. Кеттруп**

Химический факультет, Московский Государственный Университет им.М.В.Ломоносова, Москва, РФ

<sup>а)</sup>Национальный Исследовательский Центр Экологии и Здоровья, Нойхерберг, Германия

Состав и строение различных фракций фульво- и гуминовых кислот (ФК и ГК) сапропеля были исследованы с помощью количественной одномерной ( $^{13}\text{C}$  и  $^1\text{H}$ ) и двумерной гомо- и гетероядерной корреляционной спектроскопии ЯМР.

Для получения фракций ФК была использована последовательная десорбция с амберлита XAD-2 различающимися по полярности растворителями (водные растворы этанола, ацетона,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NaOH}$ ) в различной последовательности. Установлено, что в ФК присутствует обогащенная карбогидратами и сахарными кислотами слабосорбированная фракция, неспецифически десорбирующаяся первым элюентом (около 35% ФК). В связи с этим в 2D спектрах любого первого элюата присутствуют интенсивные кросс-пики карбогидратов и дезоксисахаров. Данная фракция частично элюируется даже водой. Спектры фракций, извлекаемых щелочными элюентами довольно сходны вне зависимости от последовательности элюирования. В них наблюдается наибольшее содержание ароматических структур и довольно высокое содержание COOH-групп. Строение этой фракции наиболее близко к строению соответствующих ГК.

Фракция ФК, специфически десорбируемая 90% раствором ацетона (около 40%) характеризуется высокой интенсивностью характерных сигналов аминокислотных структур в двумерных COSY и HSQC спектрах и не содержит сигналов протонов карбоксильных групп. В отличие от щелочных элюатов эта фракция содержит большое количество фенольных групп. По-видимому, она состоит в значительной мере из полифенолов и пептидных включений.

Специфически десорбируемая 50% этанолом фракция составляет не более 10% ФК. При этом она содержит наиболее высокое количество незамещенных алифатических структур. Для этой фракции характерно весьма небольшое количество сигналов алифатических фрагментов, связанных с гетероатомом.

В случае ГК были исследованы фракции спирторастворимых гиматомелановых кислот, а также серых и бурых ГК осаждающихся из щелочного раствора ГК при изменении ионной силы.

В спектрах  $^{13}\text{C}$  и HSQC серых и бурых ГК практически отсутствуют сигналы аминокислотных остатков и фенольных фрагментов. При этом сигналы углеводов в этих спектрах довольно интенсивны. В то же время во гиматомелановых кислотах содержание углеводных фрагментов значительно ниже, однако эта фракция содержит существенное количество аминокислот и фенольных групп.

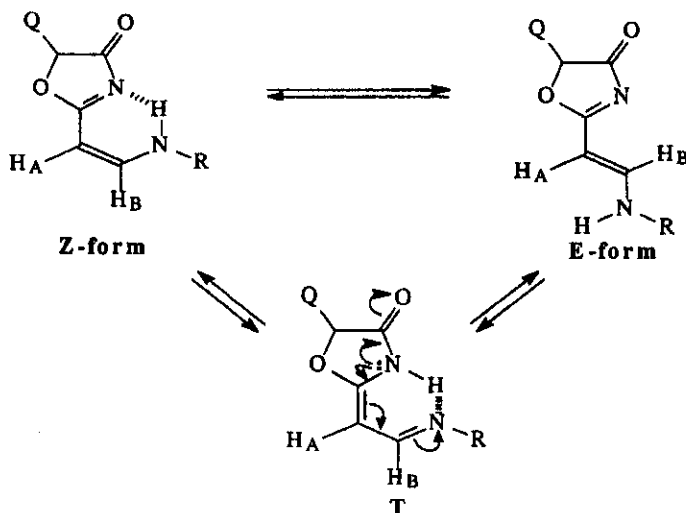
## P2.8a. STUDY OF Z,E-ISOMERIZATION OF 2-[( $\beta$ -ARYLAMINO)VYNIL]-4(5H)-OXAZOLONES BY NMR METHOD

Pushkareva K.S.\*, Kosulina T.P.\*\*, Bolotin S.N.\*

\*Kuban State University, Krasnodar, Russia

\*\*Kuban State Technological University, Krasnodar, Russia

Oxazolones I-IV ( $\text{Q}=\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{COOMe}$ ,  $\text{R}=\text{Ph}$ ,  $o\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $m\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ ), containing enamine fragment  $\text{CH}=\text{CH}\text{-NH}$ , prepared beforehand, have been studied by PMR method. Oxazolones I-IV in non-polar solvent ( $\text{CDCl}_3$ ) are found to have ( $^3J_{\text{AB}}=8,0\text{-}8,4\text{ Hz}$ ) Z-form stabilized by intramolecular hydrogen bond:



In dimethylsulfoxide breaking the abovementioned intramolecular bond, the molecules isomerize to yield E-form ( $^3J_{\text{AB}}=12,5\text{-}12,7\text{ Hz}$ ). PMR-spectrum of oxazolone I in  $\text{CDCl}_3\text{-DMSO-}D_6$  with ratio of the solvents being 3:1, 1:1, 1:2 by volume was shown to contain a mixture of Z- and E-isomers in 53:47, 46:54 and 10:90 ratio. The said isomers ratio in  $\text{C}_2\text{D}_5\text{OD}$  is 30:70 respectively.

Easy transition from E- to Z-form is proved by low thermodynamic values [ $\Delta H=13,8\text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta S=38,2\text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$ ]. Thus, Z,E-isomerization which can be classified as cis-trans-tautomerism type  $\text{Z} \rightleftharpoons \text{T} \rightleftharpoons \text{E}$  [1] easily proceeds in oxazolones I-IV at room temperature and depends on the solvent type.

1. Potapov V.M.. Stereochimiya. Moscow: Chimia, 1988. 464 p.