

## Кинетика протонного обмена внутрициклических NH групп диметилового эфира дейтеропорфирина IX и молекул воды в среде C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>

А. Л. Столыпко,<sup>a,b</sup> Д. В. Белых<sup>b@</sup>

<sup>a</sup>Сыктывкарский государственный университет, Российская Федерация, 167000 Сыктывкар, Россия

<sup>b</sup>Институт химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук, 167982 Сыктывкар, Россия

@E-mail: belykh-dv@mail.ru

*В работе определены кинетические параметры протонного обмена внутрициклических групп NH диметилового эфира дейтеропорфирина IX и молекул воды в среде C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>. Показано, что процесс образования устойчивых ассоциатов «порфирин-вода» является лимитирующей стадией протонного обмена.*

**Ключевые слова:** Порфирины, спектроскопия EXSY, протонный обмен, дейтеропорфирин IX, DOSY.

## Proton Exchange Kinetics of Intracyclic NH Groups of Deuteroporphyrin IX Dimethyl Ester and Water Molecules in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> Medium

Alexander L. Stolypko,<sup>a,b</sup> and Dmitriy V. Belykh<sup>b@</sup>

<sup>a</sup>Syktывkar State University, 167000 Syktывkar, Russia

<sup>b</sup>Institute of Chemistry of Komi Scientific Centre of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 167000 Syktывkar, Russia

@Corresponding author E-mail: belykh-dv@mail.ru

*In this work, we determined the kinetic parameters of the proton exchange of deuteroporphyrin IX dimethyl ether intracyclic NH groups and water molecules in a C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> medium. It is shown that the formation of a stable associates "porphyrin-water" is the limiting stage of proton exchange.*

**Keywords:** Porphyrins, EXSY spectroscopy, proton exchange process, deuteroporphyrin IX, DOSY.

### Введение

Протонный обмен и образование межмолекулярных водородных связей с участием протонов внутрициклических групп NH порфиринов играют значительную роль в формировании супрамолекулярных систем с участием порфиринов и их аналогов (ассоциатов, различных агрегатов, молекулярных кристаллов, органо-неорганических систем, и др.).<sup>[1-6]</sup> Взаимодействия с участием групп NH играют значительную роль при реализации рецепторной<sup>[4,5]</sup> и органо-каталитической<sup>[5,7]</sup> функций

порфиринов и их аналогов. Кроме того, известно, что количественные характеристики реакционной способности внутрициклических групп NH могут быть использованы для оценки отклонения ароматических макроциклов порфиринов и их аналогов от плоского строения наряду прямыми структурными (рентгеноструктурный анализ (РСА) и электронография), спектральными, (флуоресцентная спектроскопия, спектроскопия резонансного комбинационного рассеяния, спектроскопия ЯМР <sup>1</sup>H и др.) и расчетными методами.<sup>[8]</sup> Для исследования химического обмена в области

ЯМР Эрнстом и Джинером с сотрудниками<sup>[9,10]</sup> разработаны двумерные методы: диффузионно упорядоченная спектроскопия (DOSY) и спектроскопия основанная на ядерном эффекте Оверхаузера (NOESY). В дальнейшем методы DOSY и NOESY успешно применялись во многих работах, например в цикле работ Бергера и Кабриты.<sup>[11,12]</sup>

Ранее нами исследовался протонный обмен в растворе диметилового эфира дейтеропорфирина IX в дейтерированном бензоле методами DOSY<sup>[6,13]</sup> и NOESY.<sup>[14]</sup> Методом DOSY показано, что существует быстрый протонный обмен между содержащейся в дейтеробензоле остаточной водой и внутрициклическими группами NH дейтеропорфирина. Теоретическое описание двухстороннего протонного обмена для двумерных методов ЯМР<sup>[9,10]</sup> предполагает единственную константу скорости обмена  $k$ . В то же время в работе<sup>[6]</sup> определенные экспериментально методом DOSY скорости переноса протона для молекул воды  $k_W$  и дейтеропорфирина  $k_{NH}$  имели существенно различные величины:  $k_W = 5.8 \text{ с}^{-1}$  и  $k_{NH} = 0.67 \text{ с}^{-1}$ . При этом константа скорости, измеренная нами методом EXSY в работе<sup>[13]</sup> имела величину  $k = 3.56 \text{ с}^{-1}$ . Для объяснения полученных результатов в работах<sup>[13,14]</sup> сделано предположение, что механизм протонного обмена включает стадию образования устойчивых ассоциатов молекул воды с молекулами порфирина. В работе<sup>[15]</sup> определены константы устойчивости для ассоциатов вода-порфирин. Ввиду того, что коэффициенты самодиффузии свободной воды в растворе  $D_W$  и дейтеропорфирина  $D_P$  различаются по величине почти на порядок ( $D_W \approx 5.7 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ ,  $D_P \approx 0.65 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ ), а коэффициент самодиффузии ассоциата "вода-порфирин" имеет величину близкую к  $D_P$ , вклады в скорость изменения коэффициента самодиффузии  $D(t_m)$  молекул воды и порфирина не будут равнозначны, как это предполагается в модели двухстороннего обмена без учета ассоциации.<sup>[9,10]</sup> По-видимому, данная особенность механизма обмена может объяснить возникновение столь существенной «кажущейся» разницы между  $k_W$  и  $k_{NH}$ , тогда как константа скорости обмена должна быть единственной. Существенным дополнением к кинетическому описанию обменных процессов является определение лимитирующей стадии. Судя по полученным нами ранее данным для энергии активации протонного обмена  $E_a$ ,<sup>[16]</sup> лимитирующая стадия при переносе протона с молекулы воды на порфирин в процессе обмена связана с десольватацией молекулы воды. Поэтому можно предположить, что лимитирующей стадией в процессе переноса протона с воды на порфирин является именно образование ассоциата. Для проверки этого предположения в настоящей работе определены кинетические параметры обменных процессов в растворах с различной концентрацией диметилового эфира дейтеропорфирина IX в  $C_6D_6$ .

## Эксперимент

Диметиловый эфир дейтеропорфирина IX (**1**) получен согласно работе,<sup>[17]</sup> спектральные характеристики совпадают с описанными нами ранее.<sup>[13]</sup> Исследуемый раствор запаян в стандартные ампулы ЯМР фирмы Bruker диаметром 5 мм. Все ранее проведенные эксперименты для данного образца

показывают, что образцы стабильны в течение, по крайней мере, 24 месяцев. Измерения выполнены на спектрометре Bruker Avance II (рабочая частота на ядрах  $^1H$  300 МГц). Спектры ЯМР, DOSY и EXSY обрабатывались с использованием программы MestReNova 14.2.1-27684. Концентрация исследуемых соединений в  $C_6D_6$  0.005-0.010 ммоль/мл. Концентрация воды в  $C_6D_6$  0.01 ммоль/мл. Параметры эксперимента EXSY: импульсная последовательность **noesyph** фирмы Bruker, количество накоплений  $NS = 32$ , число градиентных спектров  $TD (F1) = 256$ , каждый спектр имеет частоту дискретизации 16384, время смешивания D8 варьировалось в интервале от 0 до 0.1 с; релаксационная задержка  $D1 = 5$  с (времена релаксации для протонов воды и NH-протонов не превышают 1 и 1.2 с). Параметры эксперимента DOSY: импульсная последовательность «двойное стимулированное эхо с биполярными градиентными импульсами» реализована на спектрометре Bruker Avance II с помощью стандартной программы с компенсацией конвекции **dstebppg3s**, время диффузии D20 варьировалось от 0.04 с до 1с, длительность градиентных импульсов P30 – в пределах от 150 до 1200 мкс, количество накоплений  $NS = 64$ , число градиентных спектров  $td (F1) = 16$ , каждый спектр имеет частоту дискретизации 16384. Эксперименты проводились при стабилизации температуры и с использованием воздушной подушки для уменьшения влияния внешних вибраций. Скорость потока воздуха в термостате 670 л/ч.

## Результаты и обсуждение

Необходимым условием протекания обмена является предварительное образование ассоциата молекул, участвующих в обмене за счет формирования межмолекулярных водородных связей.<sup>[18]</sup> Реализация протонного обмена через образование устойчивых ассоциатов как лимитирующей стадии предполагает второй порядок реакции для процесса переноса протона с молекулы воды на дейтеропорфирин. В то же время, описываемый в работах<sup>[9,10]</sup> двухсторонний обмен  $A \leftrightarrow B$ , исследуемый методами ЯМР, всегда имеет первый или «квази-первый» порядок химической реакции (единственная константа скорости обмена  $k$  определяет скорость прямой  $k_{AB} = X_B \cdot k$  и обратной реакции  $k_{BA} = X_A \cdot k$ ,<sup>[6,13]</sup> здесь  $X_A$  и  $X_B$  – мольные доли компонент A и B). Определить реальный порядок химической реакции можно только экспериментально.

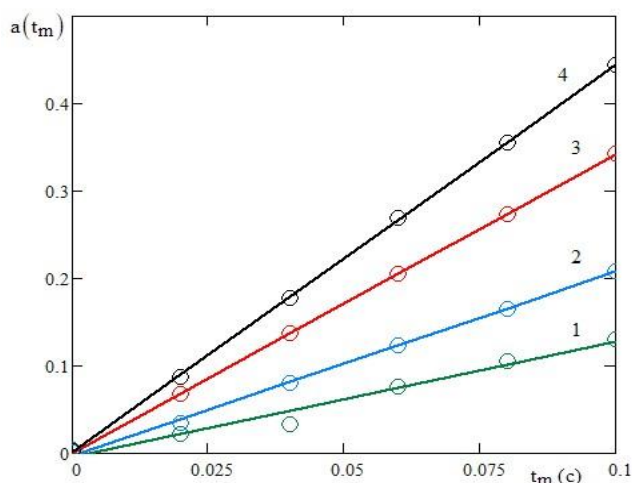
Для выяснения порядка реакции протонного обмена в нашем случае проведена серия экспериментов EXSY для четырех различных концентраций раствора дейтеропорфирина в бензоле. Мольные доли для NH-протонов, участвующих в протонном обмене «порфирин-вода», соответственно номерам образцов: № 1:  $X_P = 0.125$ ; № 2:  $X_P = 0.19$ ; № 3:  $X_P = 0.318$ ; № 4:  $X_P = 0.395$ . Здесь:

$$X_P = \frac{I_P}{I_W + I_P} = S_P;$$

$$X_W = \frac{I_W}{I_W + I_P} = S_W;$$

$$X_P + X_W = S_P + S_W = 1,$$

$I_P$  и  $I_W$  – интегралы линий NH дейтеропорфирина и воды в протонном спектре ЯМР,  $S_P$  и  $S_W$  – населенности соответствующих уровней энергии в системе обменивающихся спинов.



**Рисунок 1.** Зависимости  $a(t_m)$  для образцов раствора дейтеропорфирина в бензоле. № 1:  $X_P = 0.125$ ,  $k = 1.32 \text{ c}^{-1}$ ; № 2:  $X_P = 0.19$ ,  $k = 2.18 \text{ c}^{-1}$ ; № 3:  $X_P = 0.318$ ,  $k = 3.53 \text{ c}^{-1}$ ; № 4:  $X_P = 0.395$ ,  $k = 4.43 \text{ c}^{-1}$ .

Константы скорости определялись в приближении начальных скоростей. Спектры EXSY измерялись в интервале (0 – 0.1) (с) по времени смешивания  $t_m$  с шагом 0.02 (с) (спектры приведены в *Приложении*). По методу, предложенному Мацурой (Matsura S.),<sup>[19]</sup> для каждого  $t_m$  вычислялась комбинация значений интегралов диагональных ( $I_{AA}$ ,  $I_{BB}$ ) пиков и недиагональных ( $I_{AB}$ ,  $I_{BA}$ ) кросс-пиков для линий воды (A) и NH-протонов порфирина (B) в спектре EXSY:

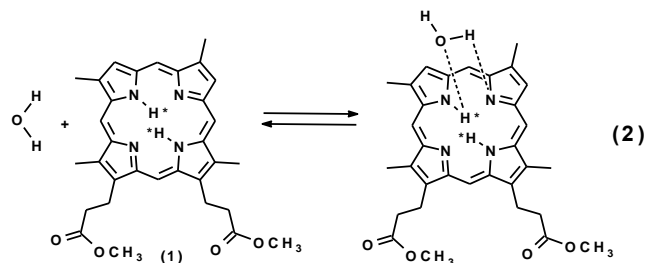
$$a(t_m) = \frac{I_{AB}}{\frac{1}{2} S_P I_{AA} + \frac{1}{2} S_W I_{BB}} \quad (1)$$

В приближении начальных скоростей, когда  $k \cdot t_m \ll 1$ , можно пренебречь влиянием спин-решеточной релаксации. Как экспериментально показано в работе,<sup>[14]</sup> вклад кросс-релаксации для нашего случая также пренебрежимо мал. Тогда, подставляя в (1) выражения для интегралов  $I_{AA}$ ,  $I_{BB}$  и  $I_{AB}$  из работы [9], при условии  $k \cdot t_m \ll 1$ , получим для  $a(t_m) \approx k \cdot t_m$ , то есть теоретическое выражение для параметра (1), представляющее собой линейную зависимость  $a(t_m)$ . Тангенс угла наклона  $a(t_m)$  численно равен константе «квази-первого» порядка для скорости протонного обмена  $k$ .

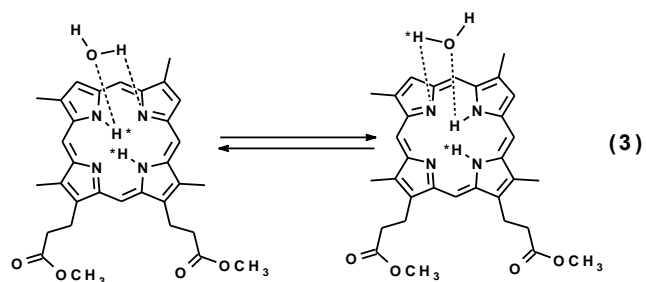
Из спектров EXSY (Рисунок 1) можно получить для образца № 1  $k / X_P = (10.6 \pm 0.9) \text{ c}^{-1}$ , для № 2, № 3 и № 4 соответственно  $(11.0 \pm 0.7) \text{ c}^{-1}$ ,  $(10.8 \pm 0.7) \text{ c}^{-1}$  и  $(11.2 \pm 0.6) \text{ c}^{-1}$ . Поскольку отношения  $k / X_P$  в пределах погрешности совпадают по величине для всех четырех образцов, т.е.  $k$  линейно зависит от концентрации дейтеропорфирина, то константу скорости обмена  $k$  можно представить как  $k = k_1 \cdot [P_0]$ , где  $[P_0]$  – равновесная концентрация дейтеропорфирина, не связанного с водой,  $k_1$  – постоянная скорости протонного обмена второго порядка. Зная концентрацию  $[P_0]$ , можно определить константу скорости второго порядка  $k_1$ . Для образца № 4:  $[P_0] = 7.12 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ;  $k_1 = (246 \pm 14) \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ .

Таким образом, экспериментально доказано, что протонный обмен вода-порфирин в растворе дейтеро-

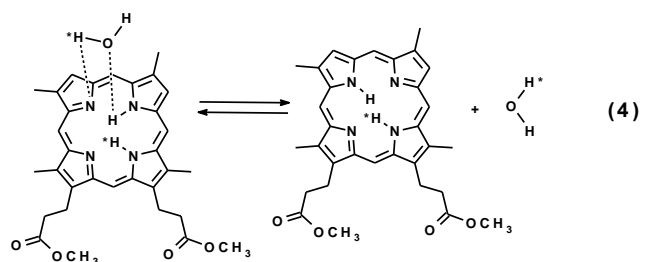
порфирина в бензоле осуществляется путем химической реакции второго порядка. Что косвенно подтверждает предположение, сделанное ранее,<sup>[13,14]</sup> о механизме протонного обмена, включающем образование ассоциатов «вода-порфирин». Процесс образования ассоциата описывается следующей обратимой химической реакцией второго порядка:



Протонный обмен внутри ассоциата P–NH···H–OH можно представить как вырожденную обратимую реакцию:



Перенос намагниченности с внутрициклических групп NH порфирина на молекулу воды связан с распадом ассоциата:



Кинетические уравнения протонного обмена, описывающие реакции (2–4) с учетом образования и распада ассоциатов «вода - порфирин» можно записать, следуя методике, описанной в монографии,<sup>[10]</sup> а также статье Ершова с соавторами.<sup>[20]</sup> В работе<sup>[20]</sup> рассмотрен метод составления уравнений «квази-первого порядка» для амплитуд намагниченностей в случае химических реакций второго порядка:

$$\frac{\partial S_W}{\partial t} = -k_1 \cdot [P_0] \cdot S_W + k_2 \cdot S_{WP} \quad (5)$$

$$\frac{\partial S_{WP}}{\partial t} = -k_0 \cdot [S_{WP} - S_{PW}] + k_1 \cdot [P_0] \cdot S_W - k_2 \cdot S_{WP} \quad (6)$$

$$\frac{\partial S_{PW}}{\partial t} = k_0 \cdot [S_{WP} - S_{PW}] + k_1 \cdot [W_0] \cdot S_P - k_2 \cdot S_{WP} \quad (7)$$

$$\frac{\partial S_P}{\partial t} = -k_1 \cdot [W_0] \cdot S_P + k_2 \cdot S_{WP} \quad (8)$$

Здесь  $S_P$  и  $S_W$  – населенности спиновых уровней энергии в системе обменивающихся протонов для воды и группы NH дейтеропорфирина.  $S_{WP}$  и  $S_{PW}$  – населенности для протонов ассоциатов "вода-порфирин", причем для  $S_{WP}$  и  $S_{PW}$  наблюдаемый протон соответствует первой букве индекса.  $S_{WP}$  – населенность для случая наблюдения ЯМР на воде,  $S_{PW}$  – на NH-протонах дейтеропорфирина.  $[W_0]$  и  $[P_0]$  – равновесные концентрации воды и дейтеропорфирина, не входящих в состав ассоциатов. Согласно работе,<sup>[20]</sup> коэффициенты скорости прямой и обратной реакции можно заменить:  $k_{AB} = k_1 \cdot [P_0]$  и  $k_{BA} = k_1 \cdot [W_0]$ , что и использовалось для составления уравнений квази-первого порядка (5–8).

В растворе для обратимой реакции ассоциации-диссоциации, описываемой уравнением (2), устанавливается динамическое равновесие. При этом количество образовавшихся ассоциатов "вода-порфирин" (WP), т.е. "доля связанной воды", будет постоянным во времени. Величину равновесной концентрации ассоциатов "вода-порфирин"  $[WP]_{\infty}$  можно определить из условия динамического химического равновесия:

$$\frac{\partial [WP]}{\partial t} = k_1 \cdot ([W_0] - [WP]) \cdot ([P_0] - [WP]) - k_2 \cdot [WP] = 0, \quad (9)$$

где  $[WP]$  – концентрация ассоциатов воды и дейтеропорфирина.

Тогда для константы равновесия реакции имеем:

$$K_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[WP]_{\infty}}{([W_0] - [WP]_{\infty}) \cdot ([P_0] - [WP]_{\infty})} \quad (10)$$

Метод DOSY позволяет измерить коэффициент самодиффузии воды  $D_w$  при условии, что  $t_m$  стремится к 0, т.е. протонный обмен не начался. Поскольку молекулы воды, ассоциированные с порфирином, имеют коэффициент самодиффузии совпадающий с коэффициентом самодиффузии  $D_P$  для порфирина, то наблюдаемый, усредненный по свободным и ассоциированным молекулам воды, коэффициент самодиффузии воды  $D_w(0)$  для  $t_m \rightarrow 0$  можно выразить соотношением:

$$D_w(0) = D_{WF} \cdot (1 - bw) + D_P \cdot bw, \quad (11)$$

$D_{WF}$ - коэффициент самодиффузии воды в бензоле, измеренный в отсутствие порфирина ("свободная вода"),  $bw$  – доля связанной воды. Зная  $bw$ , можно найти  $[WP]_{\infty} = [W_0]_{\infty} \cdot bw$ , откуда константа равновесия для образца № 4:  $K_c = 0.383$  л·моль<sup>-1</sup>.

Решение уравнений (5–8) производилось численным методом по алгоритму Булирша-Шпера с начальными условиями (для образца №4):

1) в случае наблюдения линии ЯМР воды:  $S_W + S_{WP} = 1$ ,  $S_{PW} = S_P = 0$ . С учетом рассчитанной из (11) доли связанной воды  $S_W = 0.89$ ,  $S_{WP} = bw = 0.11$ ;

2) в случае наблюдения линии ЯМР группы NH:  $S_W + S_{WP} = 0$ ,  $S_{PW} = S_P = 1$ ;  $S_{PW} = [W_0] \cdot bw / [P_0] = 0.17$ ,  $S_P = 0.83$ .

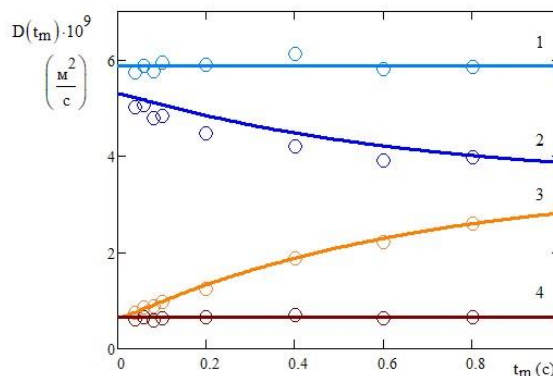
Константы скорости химических реакций  $k_0$ ,  $k_1$  и  $k_2$  определялись путем аппроксимации по методу наименьших квадратов экспериментальных зависимостей коэффициентов самодиффузии  $D(t_m)$  расчетными кривыми (Рисунок 2). Поскольку  $k_1$  и  $k_2$  связаны через константу равновесия ( $k_2 = k_1 / K_c$ ), то варьировались только два параметра:  $k_1$  и  $k_0$ .

Процедура аппроксимации заключалась в пошаговом изменении параметров  $k_1$  и  $k_0$  (с шагом 0.02), численном решении для каждой пары параметров системы дифференциальных уравнений (5 - 8) и вычислении стандартного отклонения  $V(k_0, k_1)$  кривых 2 и 3 (Рисунок 2) от экспериментальных значений при соответствующих отсчетах времен диффузии  $t_m$ . Зависимости  $D(t_m)$  для воды и группы NH рассчитывались аналогично работам:<sup>[6,13]</sup>

$$D_w = D_P \cdot (S_P)_1 + D_P \cdot (S_{PW})_1 + D_P \cdot (S_{WP})_1 + D_{WF} \cdot (S_W)_1 \quad (12)$$

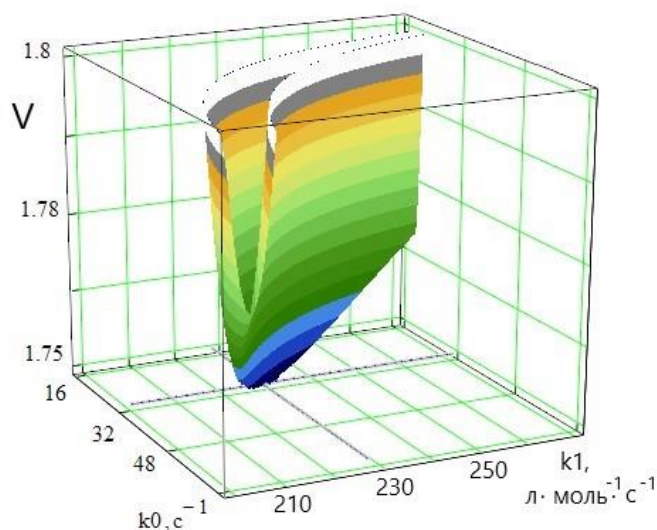
$$D_{NH} = D_P \cdot (S_P)_2 + D_P \cdot (S_{PW})_2 + D_P \cdot (S_{WP})_2 + D_{WF} \cdot (S_W)_2, \quad (13)$$

где  $S_P$ ,  $S_W$ ,  $S_{WP}$ ,  $S_{PW}$  с индексами 1 – решения уравнений (5–8) с начальными условиями:  $S_W + S_{WP} = 1$ ,  $S_{PW} = S_P = 0$  (наблюдается сигнал ЯМР воды);  $S_P$ ,  $S_W$ ,  $S_{WP}$ ,  $S_{PW}$  с индексами 2 – решения уравнений (5–8) с начальными условиями  $S_{PW} + S_P = 1$ ,  $S_W = S_{WP} = 0$  (наблюдается линия ЯМР группы NH дейтеропорфирина).



**Рисунок 2.** Экспериментальные (точки) и расчетные (линии) зависимости коэффициентов самодиффузии  $D$  от времени диффузии  $t_m$  для образца № 4: 1:  $D_{WF}$  – для свободной воды; 2:  $D_W$  – для линии ЯМР воды; 3:  $D_{NH}$  – для группы NH дейтеропорфирина; 4:  $D_P$  – коэффициент самодиффузии протонов при атомах углерода дейтеропорфирина.

Трехмерный график стандартного отклонения  $V(k_0, k_1)$  расчетных зависимостей  $D_w(t_m)$  и  $D_{NH}(t_m)$  от экспериментальных кривых показан на Рисунке 3. Поверхность  $V(k_0, k_1)$  имеет седлообразную форму, минимум функции  $V(k_0, k_1)$  соответствует значениям  $k_0 = (30 \pm 9) \text{ с}^{-1}$ ,  $k_1 = (233 \pm 18) \text{ л·моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $k_2 = (10.9 \pm 0.8) \text{ с}^{-1}$ .



**Рисунок 3.** Зависимость стандартного отклонения  $V(k_0, k_1)$  от коэффициентов скорости протонного обмена  $k_0$  и  $k_1$ .

Как видно из Рисунок 3, поверхность  $V(k_0, k_1)$  имеет слабовыраженный минимум по переменной  $k_0$ , чем обусловлены довольно значительные погрешности определения константы скорости  $k_0$ . Однако точности, полученной для  $k_1$ , достаточно, чтобы утверждать, что в данном случае лимитирующим процессом для протонного обмена является стадия образования ассоциатов "вода-порфирин", скорость которой определяется константой второго порядка  $k_1 = (233 \pm 18)$  л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>. Константа  $k_1 = 233$  л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>, согласно,<sup>[20]</sup> для образца № 4 эквивалентна константе «квази-первого» порядка  $k = k_1 \cdot [P_0] = 4.2$  с<sup>-1</sup> и является наименьшей, т.е. лимитирующей, по сравнению с константами скорости химической реакции «квази-первого» порядка  $k_0 = 30$  с<sup>-1</sup> и  $k_2 = 10.9$  с<sup>-1</sup>. Дополнительно в пользу такого вывода говорит совпадение в пределах погрешности данного результата с константой скорости обмена  $k_1 = (246 \pm 14)$  л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>, измеренной независимым методом EXSY для того же образца № 4 (см. Рисунок 1).

## Заключение

Таким образом, в настоящей работе определены кинетические параметры протонного обмена внутрициклических групп NH диметилового эфира дейтеро-порфирина IX и молекул воды в среде C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>. Показано, что процесс образования устойчивых ассоциатов «порфирин-вода» является лимитирующей стадией протонного обмена.

**Благодарности.** Спектральные данные получены при помощи оборудования ЦКП «Химия» Института химии Коми НЦ УрО РАН (г. Сыктывкар).

## Список литературы

### References

1. Thomas K.E., McCormick L.J., Vazquez-Lima H., Ghosh A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 10088–10092. DOI: 10.1002/anie.201701965.
2. Udalt'sov A.V., Kazarin L.A., Sinani V.A., Sweshnikov A.A. *J. Photochem. Photobiol. A* **2002**, *151*, 105–119. DOI: 10.1016/S1010-6030(02)00145-4.
3. Udalt'sov A.V., Bolshakova A.V., Vos J.G. *J. Mol. Struct.* **2014**, *1065-1066*, 170–178. DOI:10.1016/j.molstruc.2014.02.055.
4. Yang J., Wang Z., Hu K., Li Y., Feng J., Shi J., Gu J. *ACS Appl. Mater. Inter.* **2015**, *7*, 11956–11964. DOI: 10.1021/acsami.5b01946.
5. Kielmann M., Senge M.O. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 418–441. DOI: 10.1002/anie.201806281.
6. Stolypko A.L., Belykh D.V. *Macroheterocycles* **2018**, *11*, 383–389. DOI: 10.6060/mhc180689b.
7. Hikal W.M., Harmon H.J. *J. Hazard. Mater.* **2008**, *154*, 826–831. DOI:10.1016/j.jhazmat.2007.10.098.
8. Berezin D.B. *Macrocyclic Effect and Structural Chemistry of Porphyrins* [Березин Д.Б. Макроциклический эффект и структурная химия порфиринов], Moscow: Krasand, **2010**. 424 с.
9. Jeener J., Meier V.H., Bachmann P., Ernst R.R. *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 4546–4553. DOI: 10.1063/1.438208.
10. Ernst R.R., Bodenhausen G., Wokaun A., Redfield A. *Principles of nuclear magnetic resonance in one and two dimensions*, **1987**. DOI:10.1063/1.2811094 [Эрнст Р., Боденхаузен Дж., Вокаун А. *ЯМР в одном и двух измерениях*. Пер. с англ. – М: Мир, **1990**, 711 с.].
11. Cabrita E.J., Berger S. *Magn. Reson. Chem.* **2002**, *40*, S122-S127. DOI: 10.1002/mrc.1082.
12. Brand T., Cabrita E.J., Morris G.A., Günther R., Hofmann H.-J., Berger S. *J. Mag. Reson.* **2007**, *187*, 97–104. DOI: 10.1016/j.jmr.2007.03.021.
13. Belykh D.V., Stolypko A.L. *Macroheterocycles* **2019**, *12*, 392–397. DOI: 10.6060/mhc190444b.
14. Stolypko A.L., Belykh D.V. *Macroheterocycles* **2021**, *14*, 147–152. DOI: 10.6060/mhc210129b.
15. Belykh D.V., Stolypko A.L. *Macroheterocycles* **2021**, *14*, 213–217. DOI: 10.6060/mhc213945b.
16. Stolypko A.L., Belykh D.V. *Macroheterocycles* **2019**, *12*, 398–402. DOI: 10.6060/mhc191280b.
17. *Porphyrins: Structure, Properties, Synthesis* (Ениколопян Н.С., Ed.), Moscow: Nauka, **1985**. 334 p. [Порфирины: структура, свойства, синтез (Ениколопян Н.С., ред.), М.: Наука, **1985**. 334 с.].
18. Gragerov I.P., Pogorely V.K., Franchuk I.F. *Hydrogen Bond and Fast Proton Exchange*. Kyiv: Nauk. Dumka, **1978**. 215 p. [Грагеров И.П., Погорелый В.К., Франчук И.Ф. *Водородная связь и быстрый протонный обмен*. Киев: Наук. думка, **1978**. 215 с.].
19. Macura S., Farmer II B.T., Brown L.R. *J. Magn. Reson.* **1986**, *70*, 493–499. DOI: 10.1016/0022-2364(86)90143-5.
20. Lee J.-S., Jerschow A., Regatte R.R. *Concepts Magn. Reson. A* **2017**, 1–13. DOI: 10.26434/chemrxiv.7011707.

Received 10.05.2022

Accepted 12.09.2022