

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ ГЛИКОЗИЛИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНА

© 2023 г. Ю. Б. Иванова^{1,*}, С. Г. Пуховская², А. В. Любимцев², С. А. Сырбу^{1,2}

¹ Институт химии растворов имени Г. А. Крестова Российской академии наук,
ул. Академическая 1, Иваново, 153045 Россия

² Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, 153000 Россия
*e-mail: jjiv@yandex.ru

Поступило в редакцию 1 февраля 2023 г.

После доработки 26 февраля 2023 г.

Принято к печати 27 февраля 2023 г.

В работе представлены результаты синтеза и спектрофотометрического исследования основных свойств гликозилированных замещенных производных 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина: 5-(4'-О-галактозилфенил)-10,15,20-трис(N-метилпиридин-3-ил)порфина, 5,15-бис(4'-О-галактозилфенил)-10,20-бис(N-метилпиридин-3-ил)порфина, 5,10,15,20-тетра(N-метилпиридин-3-ил)порфина, 5,10,15,20-тетра(4'-О-галактозил-фенил)порфина. Спектрофотометрическим методом изучены основные свойства исследуемых лигандов в ацетонитриле при 298 К. Проанализировано влияние гликозилированных фрагментов как составных частей макромолекулы на протолитические равновесия при кислотно-основных взаимодействиях лиганда в основных средах и изменение реакционной способности порфириновых лигандов в зависимости от природы периферийного заместителя.

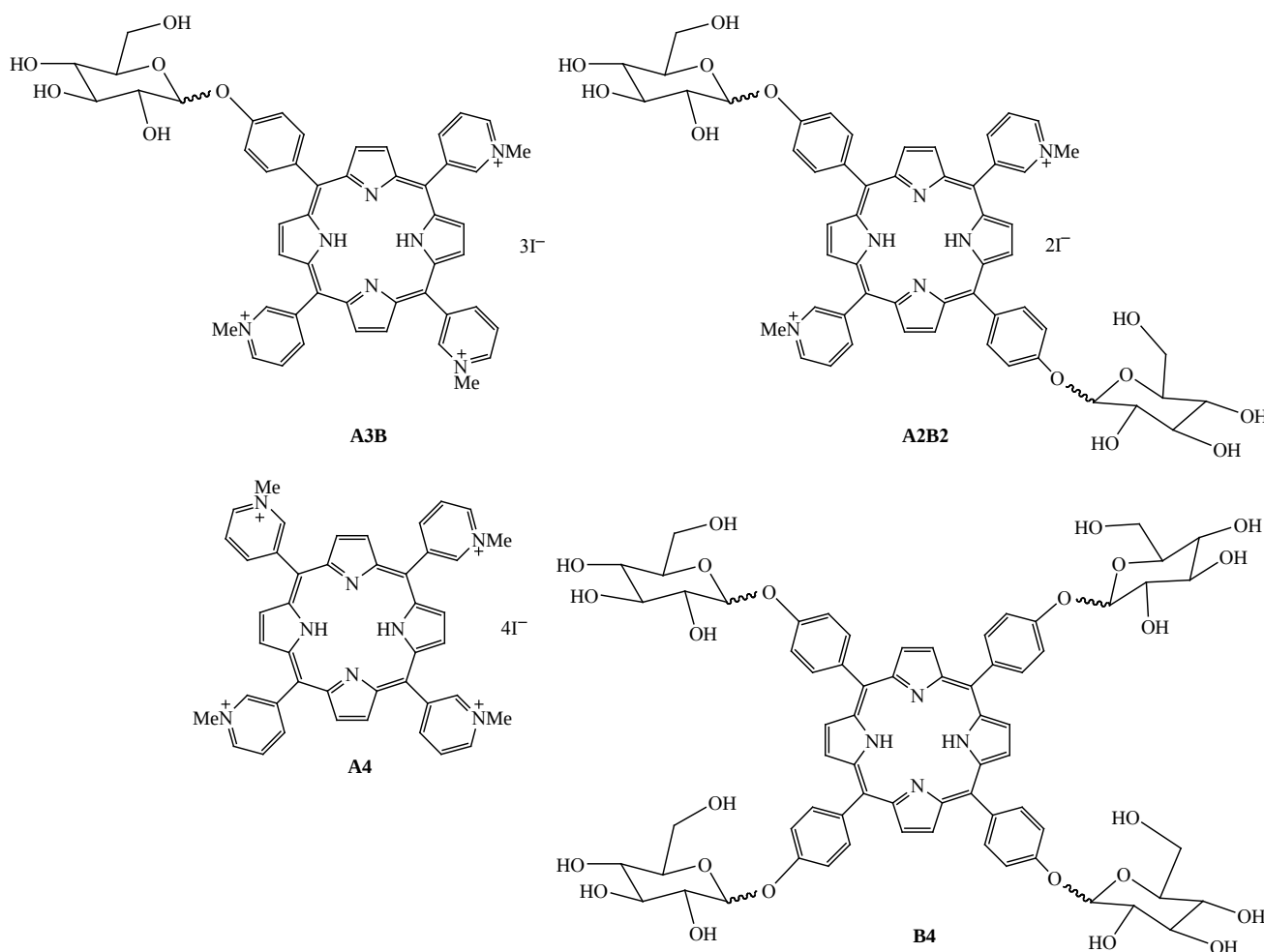
Ключевые слова: порфирины, гликозилированный фрагмент, кислотно-основные равновесия

DOI: 10.31857/S0044460X23040108, **EDN:** BNBCCQ

Гликозилированные порфирины представляют собой структуры, в которых присутствует ковалентно связанные углеводные фрагменты с порфириновым кольцом через различные спейсерные участки [1–4]. Эти соединения являются перспективными материалами для использования в фотодинамической терапии, так как способны действовать как фотосенсибилизаторы с повышенным эффектом удержания (туморотропностью) вещества в пораженных тканях [4]. Исследования их химических свойств от строения, в частности связи структура–реакционная способность, в зависимости от вводимых в порфириновое кольцо функциональных групп, позволяет осуществлять их структурную модификацию в направлении получения требуемых свойств. Так, введение полярных углеводных фрагментов позволяет повысить

растворимость, что благоприятствует быстрому удалению сенсибилизатора из организма после терапии, а гликозидные остатки могут участвовать в процессах межклеточного узнавания, повышая тем самым селективность накопления в раковых клетках [5, 6]. Являясь неотъемлемой частью биологических процессов, кислотно-основные взаимодействия биологических субстратов, способствуют активации буферных систем организма для предотвращения изменений pH (образуют первую линию защиты против изменений pH жидкости биосистемы). В результате жизнедеятельности в клетках постоянно образуются кислоты, которые диссоциируют с освобождением активных ионов H^+ , часть которых нейтрализуется буферными системами самих клеток, другая – буферными системами межклеточной жидкости и крови [7, 8].

Схема 1.



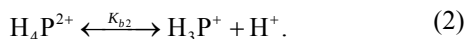
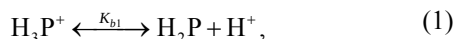
Изменение кислотно-основного баланса во внутренней среде в значительной мере определяет интенсивность окислительно-восстановительных процессов и приводит к кардинальному изменению свойств всей системы. Сдвиги pH приводят к существенным изменениям окислительно-восстановительных процессов, активности соединений, проницаемости биологических мембран. Изменение pH порфириновой системы зависит от природы различных биомолекул в качестве заместителей, в том числе гликоконъюгатов, которые наделяют целевые молекулы рядом уникальных фотофизических и биохимических свойств. В связи с изложенным, спектрофотометрическое исследование

основных свойств гликозилированных замещенных производных 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина, анализ влияния гликозилированных фрагментов, как составных частей макромолекулы на протолитические равновесия при кислотно-основных взаимодействиях лиганда в основных средах и изменение реакционной способности порфириновых лигандов при обменных реакциях, является актуальной и востребованной задачей.

Структурные формулы исследуемых соединений представлены на схеме 1.

Порфирины, обладающие основными свойствами (N-основания), в кислых растворах образуют

одно- и двухзарядные ионы, находящиеся в равновесии друг с другом и с нейтральной формой, которое описывается уравнениями (1), (2) [9, 10].



Здесь H_2P , H_3P^+ , H_4P^{2+} – свободное основание, моно- и дважды протонированные формы порфиринов **A3B**, **A2B2**, **A4**, **B4** соответственно.

Основные свойства синтезированных порфиринов **A3B**, **A2B2**, **A4**, **B4** изучали в системе $\text{CH}_3\text{CN}-\text{HClO}_4$ (раствор 0.01 моль/л в ацетонитриле) при 298 К. Раствор 0.01 моль/л хлорной кислоты (6.42 моль/л, ЧДА) в ацетонитриле готовили на основе осушенного ацетонитрила (Aldrich, содержание воды 0.03%). В этих условиях HClO_4 , имеющая высокую константу диссоциации в ацетонитриле [11], находится в полностью диссоциированной форме, а процесс протонирования осуществляется за счет сольватированного протона.

Константы основной ионизации для исследованных соединений в системе $\text{CH}_3\text{CN}-\text{HClO}_4$ при 298 К вычисляли по уравнению (3) [3].

$$\text{p}K_b = \text{pH} + \lg \text{Ind}. \quad (3)$$

Здесь K_b – это K_{b1} , K_{b2} , $K_{b1,2}$ – константы протонирования по первой, второй или первой и второй ступеням, Ind – индикаторное отношение $[\text{H}_2\text{P}]/[\text{H}_3\text{P}^+]$ или $[\text{H}_3\text{P}^+]/[\text{H}_4\text{P}^{2+}]$, $[\text{H}_2\text{P}]/[\text{H}_4\text{P}^{2+}]$, pH – аналитические значения кислотности раствора, создаваемого титрантом, определенное с использованием полученных ранее данных спектропотенциометрического исследования pH -функции стеклянного электрода [10]. Погрешность определения констант составляла 3–5%. В качестве объекта сравнения использовали ранее исследованный 5,10,15,20-тетрафенилпорфирин.

Природа заместителя и его положение в макроцикле оказывают значительное влияние на электронооптические свойства и реакционную способность порфиринов [9]. Протонирование порфиринов **A3B**, **A2B2**, **A4**, **B4** в ацетонитриле

показало, что модификация порфиринового макроцикла изменяет кислотно-основные свойства этих соединений, а ассиметричная архитектура замещения исследуемых лигандов способствует спектральному выделению их заряженных форм (рис. S1–4, см. Дополнительные материалы). Было установлено, что в процессе спектрофотометрического титрования в системе $\text{CH}_3\text{CN}-\text{HClO}_4$ спектры поглощения порфиринов **A3B**, **A2B2**, **A4** (рис. S16, S26, S36, см. Дополнительные материалы) при изменении концентрации HClO_4 ($0-1.45 \times 10^{-6}$, $0-1.73 \times 10^{-6}$, $0-7.07 \times 10^{-6}$ моль/л соответственно) претерпевали незначительные изменения, которые, вероятно, можно отнести к связыванию иодид-ионов титрантом. Дальнейшее повышение концентрации титранта в системе $\text{HClO}_4-\text{CH}_3\text{CN}$ приводило к образованию в электронном спектре поглощения лигандов нескольких семейств спектральных кривых, каждому из которых соответствовали свои семейства изосбестических точек (рис. S1в, г, S2в, г, S3в, г, S4в, г, см. Дополнительные материалы), а кривые титрования имели две ярко выраженные ступени (рис. 1–4). Параметры электронных спектров поглощения для молекулярных и ионизированных форм порфиринов **A3B**, **A2B2**, **A4**, **B4** и значения констант протонирования в системе $\text{HClO}_4-\text{CH}_3\text{CN}$ (298 К) представлены в табл. 1. Литературные данные по квантово-химическим расчетам 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина [13] показали, что введение *мезо*-фенильных групп, проявляющих слабые электроноакцепторные свойства, способствует смещению электронной плотности из макрокольца по сравнению с незамещенным лигандом, а фенильное замещение в порфине уменьшает эффективный отрицательный заряд на *мезо*-атомах углерода на $\approx 0.03 e$, эффективный заряд на атомах азота реакционного центра практически не изменяется. Вероятно, увеличение и уменьшение основности исследуемых лигандов (табл. 1) по сравнению с 5,10,15,20-тетрафенилпорфином ($\text{p}K$ 19.8 [9]), в основном, связано с суммарным донорно-акцепторным влиянием вводимых на периферию галактозильных и N-метилпиридин-3-ильных групп, с помощью которых происходит смещение электронной плотности по σ -связям макрокольца от заместителя на внутрициклические атомы азота порфириновой полости. Замещение на перифе-

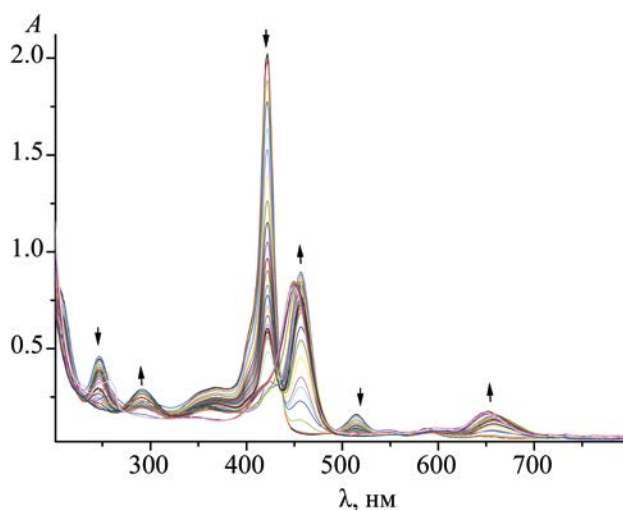


Рис. 1. Изменение ЭСП порфирина **A3B** в системе $\text{HClO}_4\text{--CH}_3\text{CN}$ (298 К). $[\text{A3B}] = 6.1 \times 10^{-6}$ моль/л, $[\text{HClO}_4] = 0\text{--}1.41 \times 10^{-3}$ моль/л.

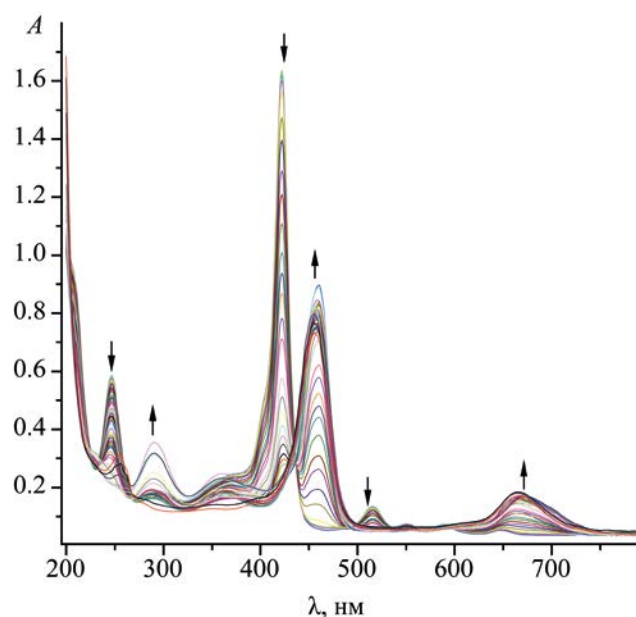


Рис. 2. Изменение ЭСП порфирина **A2B2** в системе $\text{HClO}_4\text{--CH}_3\text{CN}$ (298 К). $[\text{A2B2}] = 4.30 \times 10^{-6}$ моль/л, $[\text{HClO}_4] = 0\text{--}1.23 \times 10^{-3}$ моль/л.

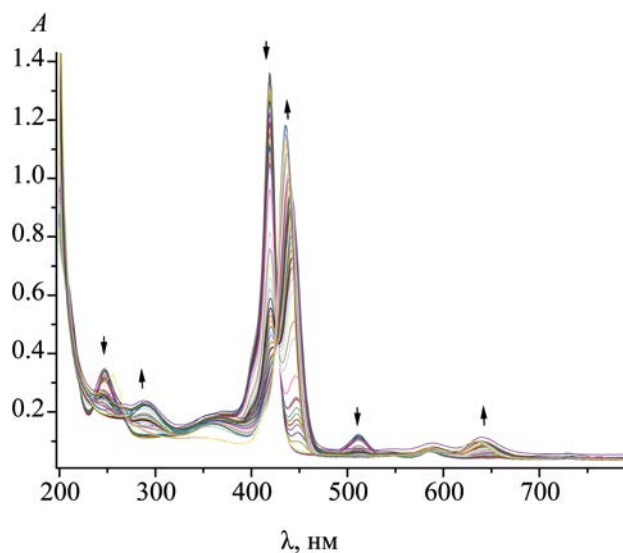


Рис. 3. Изменение ЭСП порфирина **A4** в системе $\text{HClO}_4\text{--CH}_3\text{CN}$ (298 К). $[\text{A4}] = 4.47 \times 10^{-6}$ моль/л, $[\text{HClO}_4] = 0\text{--}3.16 \times 10^{-2}$ моль/л.

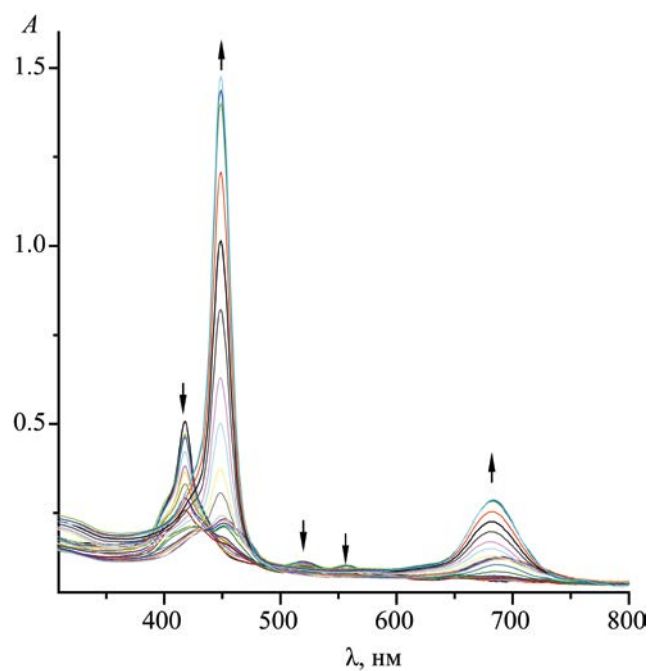


Рис. 4. Изменение ЭСП порфирина **B4** в системе $\text{HClO}_4\text{--CH}_3\text{CN}$ (298 К). $[\text{B4}] = 5.30 \times 10^{-6}$ моль/л, $[\text{HClO}_4] = 0\text{--}1.12 \times 10^{-2}$ моль/л.

рии молекулы изменяет свойства лиганда гораздо слабее, чем замещение в β -положение тетрафенилпорфина [14], однако анализ значений суммар-

ных констант основности для порфиринов **A3B**, **A2B2**, **A4**, **B4** в ацетонитриле показал существенное уменьшение основности соединений в ряду:

Таблица 1. Параметры электронных спектров поглощения для молекулярных и ионизированных форм порфиринов **A3B**, **A2B2**, **A4**, **B4** и значения констант протонирования в системе $\text{HClO}_4\text{--CH}_3\text{CN}$ (298 K)

Порфирин	λ , нм (lg ϵ)						$\text{p}K_{b1}$	$\text{p}K_{b2}$	$\Sigma \text{p}K_{b1,2}$
H_2P (A3B)	247 (4.86)	295 (4.52)	422 (5.52)	514 (3.42)	587 (4.10)	552 (4.05)	12.33	9.22	21.55
H_3P^+ (A3B)	245 (4.62)	290 (4.55)	364 (4.50)	424 пл (4.70)	456 (5.17)	661 (4.40)			
H_4P^{2+} (A3B)	256 (4.70)		449 (5.14)	649 (4.46)			12.79	10.99	23.78
H_2P (A2B2)	247 (5.13)	295 (4.64)	422 (5.58)	516 (4.50)	551 (4.25)	589 (4.22), 646 (4.14)			
H_3P^+ (A2B2)	246 (5.03)	287 (4.59)	365 (4.64)	423 (4.91)	460 (5.29)	664 (4.57)	7.47	5.82	13.29
H_4P^{2+} (A2B2)	256 (4.76)	291 (4.87)	361 (4.73)	456 (5.27)	—	665 (4.62)			
H_2P (A4)	246 (4.89)	—	419 (5.48)	510 (4.46)	585 (4.19)	—			
H_3P^+ (A4)	247 (4.86)	289 (4.39)	419 (5.46)	447 (4.35)	511 (4.43)	584 (4.15), 654 (3.99)			
H_4P^{2+} (A4)	256 (4.86)	290 (4.46)	435 (5.42)	—	585 (4.24)	640 (4.35)	13.60	11.30	24.91
H_2P (B4)	417 (4.98)	519 (4.33)	560 (4.25)	593 (4.18)	—	650 (4.14)			
H_3P^+ (B4)	450 (4.66)	—	564 (4.12)	626 пл (4.13)	—	691 (4.36)			
H_4P^{2+} (B4)	449 (5.45)	423 пл (4.78)	571 пл (4.27)	—	—	684 (4.76)			

A4 < **H2TPP** < **A3B** < **A2B2** < **B4**. Вероятно, галактозильные заместители способствуют увеличению электронной плотности по сигма-связям на внутрициклические атомы азота (+I-эффект), а положительно заряженные N-метилпиридин-3-ильные заместители оттягивают электронную плотность с внутрициклических атомов азота на себя (–I эффект). Введение четырех галактозильных заместителей повышает основность соединения более чем на 5 порядков, а введение N-метилпиридин-3-ильных заместителей уменьшает основность соединения более чем на 6.5 порядка по сравнению с незамещенным 5,10,15,20-тетрафенилпорфином. В итоге, сила оснований, в качестве которых рассматриваются исследуемые лиганды, зависит от преобладающего действия вида заместителей и их количества. Анализ значений констант протонирования для порфиринов **A3B**, **A2B2**, **A4**, **B4** в ацетонитриле (табл. 1) показал, что введение одной галактозильной группы увеличивает основность соединения по сравнению с H_2TPP на 1.28 порядка, а одной N-метилпиридин-3-ильной группы – на 1.63 порядка. Таким образом, изменение «молекулярной архитектуры» молекулы лиганда за счет

варьирования вида и количества заместителей позволяет получать порфирины с ярко выраженными кислотными и основными свойствами, что позволяет устанавливать взаимосвязи между составом, строением и свойствами синтезируемых веществ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

5-(4'-О-Галактозилфенил)-10,15,20-трис(N-метилпиридин-3-ил)порфин (**A3B**), 5,15-бис(4'-О-галактозилфенил)-10,20-бис(N-метилпиридин-3-ил)порфин (**A2B2**), 5,10,15,20-тетра(N-метилпиридин-3-ил)порфин (**A4**) и 5,10,15,20-тетра(4'-О-галактозил-фенил)порфин (**B4**) получали по методикам [15, 16].

Спектры ЯМР ^1H регистрировали на спектрометре Bruker. Масс-спектры (MALDI-TOF) снимали на времяпролетном масс-спектрометре Shimadzu Axima Confidence. Индивидуальность соединений контролировали методом ТСХ на пластинах Alufol и Silufol с толщиной слоя 0.5 мм (Merck). Электронные спектры поглощения записывали на спектрофотометре Cary-100 (Varian). Кислотно-основные свойства изучали по методике, представленной в работах [17, 18].

5-(4'-О-Галактозилфенил)-10,15,20-трис(Н-метилпиридин-3-ил)порфин (A3B). Выход 5.8%. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: -2.95 с (2H), 3.51–3.84 м (12H), 4.69 с (12H), 7.53 д (2H, $^3J_{\text{HH}}$ 8.5 Гц), 8.08–8.24 м (2H), 8.57–8.72 м (6H), 8.95–9.45 м (11H), 9.61–9.65 м (3H), 9.93–10.11 м (3H).

5,15-Бис(4'-О-галактозилфенил)-10,20-бис(Н-метилпиридин-3-ил)порфин (A2B2). Выход 12.5%. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: -2.99 с (2H), 3.17–4.01 м (22H), 4.69 с (12H), 7.51 д (4H, $^3J_{\text{HH}}$ 8.4 Гц), 8.14 д (4H, $^3J_{\text{HH}}$ 8.4 Гц), 8.60 т (2H, $^3J_{\text{HH}}$ 7.0 Гц), 8.91–9.20 м (8H), 9.38 т (2H, $^3J_{\text{HH}}$ 7.5 Гц), 9.52 д (2H, $^3J_{\text{HH}}$ 5.8 Гц), 10.02 д (2H, $^3J_{\text{HH}}$ 10.4 Гц).

5,10,15,20-Тетра(Н-метилпиридин-3-ил)-порфин (A4). Выход 26.0%. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: -3.14 с (2H), 4.71 с (12H), 8.65 т (4H, $^3J_{\text{HH}}$ 6.8 Гц), 9.20–9.42 м (12H), 9.59 (4H, $^3J_{\text{HH}}$ 6.2 Гц), 10.04 с (4H).

5,10,15,20-Тетра(4'-О-галактозилфенил)-порфин (B4). Выход 63.6%. Спектр ЯМР ^1H (пиридин- d_5), δ , м. д.: -2.40 с (2H), 4.58–4.61 м (8H), 4.62–4.65 м (8H), 4.72–4.77 м (4H), 4.96–5.01 м (4H), 5.92 д (4H, $^3J_{\text{HH}}$ 8.0 Гц), 6.74 д (4H, $^3J_{\text{HH}}$ 4.0 Гц), 6.92 т (4H, $^3J_{\text{HH}}$ 6.0 Гц), 7.12 д (4H, $^3J_{\text{HH}}$ 6.0 Гц), 7.80 с (4H), 7.79 д (8H, $^3J_{\text{HH}}$ 8.0 Гц), 8.23 д (8H, $^3J_{\text{HH}}$ 8.0 Гц), 9.00 с (8H).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Иванова Юлия Борисовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2580-1328>

Пуховская Светлана Геннадьевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8349-2239>

Любимцев Алексей Васильевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9983-216X>

Сырбу Сергей Александрович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1482-2809>

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с привлечением оборудования Верхневолжского регионального центра физико-химических исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S0044460X23040108 для авторизованных пользователей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Maillard P., Guerin J.-L., Momenteau M. // J. Am. Chem. Soc. 1989. Vol. 111. P. 9125. doi 10.1021/ja00207a033
2. Maillard P., Guerin J.-L., Huel C., Momenteau M. // J. Org. Chem. 1993. Vol. 58. P. 2774. doi 10.1021/jo00062a020
3. Maillard P., Guerin J.-L., Momenteau M. // Tetrahedron Lett. 1991. Vol. 37. P. 4901. doi 10.1016/S0040-4039(00)93491-9
4. Driaf K., Granet R., Krausz P., Kaouadji M., Tomasson F., Chilia A., Spiro M., Biais J.-C. // Can. J. Chem. 1996. Vol. 74. P. 1550. doi 10.1139/v96-172
5. Миронов А.Ф., Исаева Г.М., Швец В.И., Евстигнеева Р.П., Степанов А.Н., Перов А.А., Куприянов С.Е. // Биоорг. хим. 1978. Т. 4. № 10. С. 1410.
6. Аксенова А.А., Себякин Ю.Л., Миронов А.Ф. // Биоорг. хим. 2000. Т. 26. № 2. С. 126.
7. Малышев В.Д. Интенсивная терапия острых водно-электролитных нарушений. М.: Медицина, 1985. С. 192.
8. Halestrap A.P., Doran E., Gillespie J.P., O'Toole A. // Biochem. Soc. Trans. 2000. Vol. 28. P. 170. doi 10.1042/bst0280170
9. Андрианов В.Г., Малкова О.В. // Макрогетероциклы. 2009. Т. 2. С. 130; Andrianov V.G., Malkova O.V. // Macroheterocycles. 2009. Vol. 2. P. 130. doi 10.6060/mhc2009.2.130
10. Шейнин В.Б., Иванова Ю.Б. // ЖФХ. 2007. Т. 81. № 8. С. 1419; Sheinin V.B., Ivanova Yu.B. // Russ. J. Phys. Chem. (A). 2007. Vol. 81. N 8. P. 1250. doi 10.1134/S0036024407080134
11. Kolthoff I.M., Chantooni M.K., Sadhana Ir. // Anal. Chem. 1967. Vol. 39. N 13. P. 1627. doi 10.1021/ac50156a039
12. Пуховская С.Г., Иванова Ю.Б., Нам Д.Т., Вахурин А.С. // ЖФХ. 2014. Т. 88. С. 1487; Pukhovskaya S.G., Ivanova Yu.B., Nam D.T., Vashurin A.S. // Russ. J. Phys. Chem. 2014. Vol. 88. P. 1670. doi 10.7868/S004445371410032X
13. Slota R., Broda M. A., Dyrda G., Ejsmont K., Mele G. // Molecules. 2011. Vol. 16. N 12. P. 9957. doi 10.3390/molecules16129957
14. Пуховская С.Г., Иванова Ю.Б., Чижова Н.В., Сырбу С.А. // ЖОХ. 2021. Т. 91. № 6. С. 935; Pukhovskaya S.G., Ivanova Yu.B., Chizhova N.V.,

- Syrbu S.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2021. Vol. 91. N 6. P. 1050. doi 10.1134/S1070363221060104
15. Dalila Oulmi D., Maillard P., Guerquin-Kern J.-L., Huel C., Momenteau M. // J. Org. Chem. 1995. Vol. 60. N 6. P. 1554. doi 10.1021/jo00111a013
16. Любимцев А.В., Семейкин А.С., Жеглова Н., Шейнин В.Б., Куликова О.М., Сырбу С.А. // Макрогетероциклы. 2018. Т. 11. С. 103; Lyubimtsev A.V., Semeikin A.S., Zheglava N., Sheinin V.B., Kulikova O.M., Syrbu S.A. // Macroheterocycles. 2018. Vol. 11. P. 103. doi 10.6060/mhc1711511
17. Иванова Ю.Б., Чуракина Ю.И., Мамардашвили Н.Ж. // ЖОХ. 2008. Т. 78. № 4. С. 691; Ivanova Yu.B., Churakhina Yu.I., Mamardashvili N.Zh. // Russ. J. Gen. Chem. 2008. Vol. 78. N 4. P. 673. doi 10.1134/S1070363208040269
18. Иванова Ю.Б., Шейнин В.Б., Мамардашвили Н.Ж. // ЖОХ. 2007. Т. 77. № 8. С. 1380; Ivanova Yu.B., Sheinin V.B., Mamardashvili N.Zh. // Russ. J. Gen. Chem. 2007. Vol. 77. N 8. P. 1458. doi 10.1134/S1070363207080270

Spectrophotometric Study of Basic Properties of Glycosylated Tetraphenylporphin Derivatives

Yu. B. Ivanova^{a,*}, S. G. Pukhovskaya^b, A. V. Lyubimtsev^b, and S. A. Syrbu^{a,b}

^a G.A. Krestov Institute of Chemistry of Solutions, Russian Academy of Sciences, Ivanovo, 153045 Russia

^b Ivanovo State University of Chemical Technology, Ivanovo, 153000 Russia

*e-mail: jjiv@yandex.ru

Received February 1, 2023; revised February 26, 2023; accepted February 27, 2023

The paper presents the results of spectrophotometric study of the basic properties of glycosylated substituted derivatives of 5,10,15,20-tetraphenylporphyrin, namely 5-(4'-O-galactosylphenyl)-10,15,20-tris(*N*-methylpyridin-3-yl)porphine, 5,15-bis(4'-O-galactosylphenyl)-10,20-bis(*N*-methylpyridin-3-yl)porphine, 5,10,15,20-tetra(*N*-methylpyridin-3-yl)porphin, 5,10,15,20-tetra(4-O-galactosylphenyl)porphin. The basic properties of the studied ligands in acetonitrile at 298 K were studied by spectrophotometric method. The effect of glycosylated fragments, as constituents of a macromolecule, on protolytic equilibria during acid-base interactions of the ligand in basic media and the change in the reactivity of porphyrin ligands depending on the nature of the peripheral substituent was analyzed.

Keywords: porphyrins, glycosylated fragment, acid-base equilibria