



УДК 577.07:535.372

## НЕОБЫЧНЫЕ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА N-9-АНТРОИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ

© 2003 г. Юл. Г. Молотковский

Институт биоорганической химии им. М.М. Шенякина и Ю.А. Овчинникова РАН,  
117997 ГСП, Москва, В-437, ул. Миклухо-Маклая, 16/10

Поступило в редакцию 12.08.2002 г. Принято к печати 22.08.2002 г.

9-Антроильные производные некоторых ароматических аминов обладают необычными флуоресцентными свойствами: в растворителях низкой или средней полярности (гексан, хлороформ, DMF, *трет*-бутанол) их максимум испускания значительно сдвинут в красную область спектра по сравнению с испусканием в полярных растворителях (этанол, метанол), а квантовый выход увеличен. Обсуждаются возможные причины такого аномального сдвига.

*Ключевые слова:* флуоресценция; ароматические амины, N-9-антроильные производные, флуоресцентные свойства.

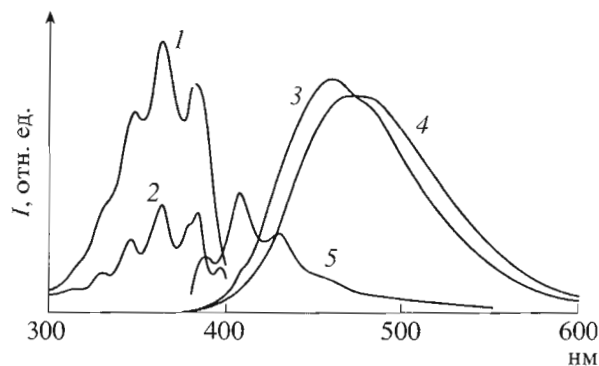
Производные 9-антраценкарбоновой кислоты, антроилоксижирные кислоты, были предложены в качестве флуоресцентных зондов Вагонером и Страером в 1970 г. [1] и нашли значительное применение, главным образом, в мембранных исследованиях. N-Антроильные производные распространения не получили, несомненно, из-за низкого квантового выхода: так, у синтезированной нами ранее 11-(9-антроиламино)ундекановой кислоты (AAU) [2] квантовый выход не превышал 0.03. Однако недавно у N-антроильных производных ароматических аминов мы обнаружили ранее не описанные особенности.

В ходе проводимых нами исследований закономерностей миграции энергии возбуждения между двумя одинаковыми флуорофорами [3, 4] были синтезированы соединения (I) и (II) (описание синтеза этих и других упоминаемых здесь веществ будет предметом отдельного сообщения). У этих веществ спектры возбуждения флуоресценции (рисунок) и поглощения (не показаны) весьма близки соответствующим спектрам AAU [2] и спектрам O-(9-антроильных) производных [5]: это триплеты с максимумами при ~350, ~365 и ~385 нм – см. на рисунке спектры возбуждения производного (II) в гексане (1) и метаноле (2); спектры возбуждения, снятые в других растворителях (DMF, *t*-BuOH, хлороформ), аналогичны. Спектры же испускания соединения (II) можно разделить на два ряда. В полярных растворителях (метанол, этанол) это триплеты с  $\lambda_{em}$  388, 408 и 431 нм (рисунок, спектр 5), что близко спектрам испускания AAU [2] и синтезированного нами

1-(9-антроил)аминогексадекана (III) (данные не приведены). Квантовый выход такой “синей” флуоресценции невысок (~0.05 в метаноле).

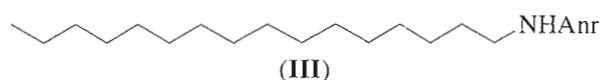
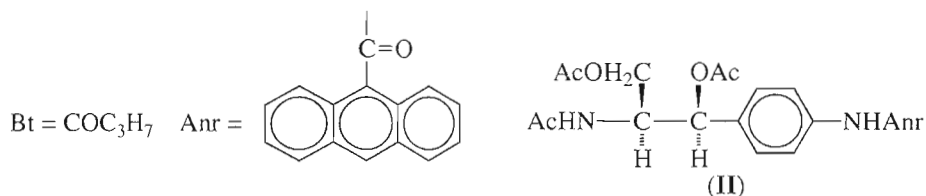
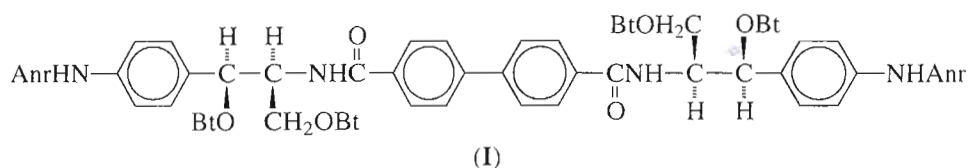
В менее же полярных растворителях (гексан, хлороформ, DMF, ацетонитрил) характер спектра испускания резко изменяется: он теряет структурированность и сильно сдвигается в красную область спектра (рисунок, спектры 3, 4). Положение максимума этой “зеленой” флуоресценции не зависит прямо от полярности среды и составляет: 455 в DMF, 461 в гексане, ацетонитриле и *трет*-бутаноле, 472 нм в хлороформе. При этом значительно возрастает квантовый выход (0.25 в гексане).

Бифлуорофорное производное (I) дает только “зеленый” спектр испускания с  $\lambda_{em}$  466 в гексане, 480 в хлороформе, 485 в DMF, 497 нм в метаноле; следует учитывать, что на положение максиму-



Спектры возбуждения (1, 2) и испускания (3–5) производного (II), снятые в гексане (1, 3), метаноле (2, 5) и хлороформе (4). Концентрация вещества ~20 мкМ, температура 20°C.

Автор для переписки (тел./факс: (095) 330-6601; эл. почта: jgmol@ibch.ru).



мов в данном случае может оказывать влияние миграция энергии возбуждения между флуорофорами [6].

В настоящее время мы не в состоянии ответить, чем опосредовано столь значительное влияние растворителя на характер флуоресценции. Подробно рассмотрены зависимости влияния среды на флуоресценцию *O*-(9-антроильных) производных [5] и 9-бензоилантрацена [7]; авторы особое значение придают образованию водородных связей между растворителем и флуорофором. Однако в нашем случае нет прямой зависимости между полярностью растворителя и  $\lambda_{em}$  (что характерно для *O*-антроильных производных [5] и 9-бензоилантрацена [7]); кроме того, спектр испускания производного (II) в *трет*-бутаноле такой же, как в гексане и ацетонитриле. Можно предположить, что ассоциация растворителя с флуорофором влияет на степень сопряжения его с остальной ароматической частью молекулы, однако это должно повлечь изменения также и в спектрах возбуждения (поглощения), чего мы не наблюдали.

Еще возможное объяснение – обусловленность “зеленой” флуоресценции эксимеризацией *N*-антроильного флуорофора, т.е. образованием комплекса возбужденной молекулы с невозбужденной. Это явление хорошо изучено для производных пирена, его закономерности известны [8]; в частности, степень эксимеризации флуорофора зависит от его концентрации. Нам не удалось отметить такой зависимости: спектр испускания вещества (II) в *трет*-бутаноле или ацетонитриле не изменялся при разбавлении раствора в 20 раз. Также до сих пор не описано случая, когда эксимер имел бы квантовый выход выше, чем мономер.

Можно также предположить, что “зеленую” флуоресценцию имеют молекулы, димеризованные в основном состоянии; такое явление найдено

у производных 4,4-дифтор-4-бора-3а,4а-диаза-*s*-индаценила (BODIPY) [9]. Но подобная димеризация опять-таки концентрационно зависима, кроме того, димеры имеют отличный от мономера спектр возбуждения, что не наблюдается в нашем случае. Но, с другой стороны, совпадение спектров производного (II), снятых в гексане, *трет*-бутаноле и ацетонитриле, растворителях, очень различных по физическим свойствам (дипольный момент, поляризуемость и др.), может указывать на то, что взаимодействие среды с флуорофором сводится к приведению последнего в какое-то физическое состояние, отличное от реализуемого в полярной среде.

Очевидно, что аномальная зависимость флуоресценции *N*-антроильных производных от среды, представляющая несомненный интерес, требует дальнейших исследований, которые нами уже проводятся.

Работа поддержана грантом № 00-04-48416 Российского фонда фундаментальных исследований.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Waggoner A.S., Stryer L. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1970. V. 67. P. 579–589.
2. Молотковский Ю.Г., Дмитриев П.И., Никулина Л.Ф., Бергельсон Л.Д. // Биоорган. химия. 1979. Т. 5. С. 588–594.
3. Johansson L.B.-Å., Bergström F., Edman P., Grechishnikova I.P., Molotkovsky J.G. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1996. V. 92. P. 1563–1567.
4. Юхансон Л.Б.-А., Калинин С.В., Филатова К.А., Молотковский Ю.Г. // Биоорган. химия. 2003. Т. 29. С. 91–96.
5. Garrison M.D., Doh L.M., Abraham W. // Chem. Phys. Lipids. 1994. V. 70. P. 155–167.

6. Karolin J., Johansson L.B.-Å. // Trends Phys. Chemistry. 1997. V. 6. P. 171–185.
7. Tamaki T. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1978. V. 51. P. 2817–2821.
8. Lakowicz J.R. Principles of Fluorescence Spectroscopy, 2 ed. New York: Kluwer Acad. / Plenum Publ., 1999. P. 276–278.
9. Pagano R.E., Chen C.-S. // Ann. N.Y. Acad. Sci. 1998. V. 845. P. 152–160.

## Unusual Fluorescent Properties of N-(9-Anthroyl) Derivatives of Aromatic Amines

**Jul. G. Molotkovsky**

Fax: +7 (095) 330-6601, e-mail: jgmol@ibch.ru

*Shemyakin–Ovchinnikov Institute of Bioorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences,  
ul. Miklukho-Maklaya 16/10, GSP Moscow, 117997 Russia*

9-Anthroyl derivatives of some aromatic amines exhibit unusual fluorescence characteristics. In solvents of low and medium polarity (hexane, chloroform, DMF, and *tert*-butanol), their emission maxima are shifted to longer wavelengths as compared to the spectra recorded in polar solvents (ethanol and methanol); the red shift is accompanied by an increase in the fluorescence quantum yield. Possible reasons of such an anomalous spectral shift are discussed. The English version of the paper: *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*, 2003, vol. 29, no. 1; see also <http://www.maik.ru>.

*Key words: aromatic amines, N-(9-anthroyl) derivatives; fluorescent properties; fluorescence*