



УДК 547.672.7:535.372

ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА АМИДОВ 9-АНТРАЦЕНКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2004 г. И. А. Болдырев, Ю. Г. Молотковский[#]*Институт биоорганической химии им. акад. М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН,
117997 ГСП, Москва, В-437, ул. Миклухо-Маклая, 16/10*

Поступила в редакцию 25.12.2003 г. Принята к печати 25.03.2004 г.

С целью создания новых флуоресцентных зондов для изучения биологических систем синтезирован ряд новых амидов 9-антраценкарбонической кислоты и изучены параметры их флуоресценции в органических растворителях различной полярности. Обсуждаются возможные механизмы внутреннего тушения флуоресценции этих соединений. Одно из них, 4-этоксикарбонилфениламид 9-антраценкарбонической кислоты, может послужить основой для создания нового флуоресцентного зонда.

Ключевые слова: 9-антроиламиды, флуоресценция.

ВВЕДЕНИЕ

9-Антраценкарбоническая кислота (АК) и ее эфиры, в основном 9-антроилоксижирные кислоты, получили применение как флуоресцентные зонды для исследования биологических и модельных мембран; свойства этих соединений довольно хорошо изучены [1, 2]. Алифатические амиды АК применения в качестве флуоресцентных зондов не получили, вероятно, вследствие их невысокого в большинстве случаев квантового выхода. Так, по нашим данным [3], квантовый выход 11-(9-антроиламино)ундекановой кислоты составил в различных средах 1–3%. Амиды АК, алифатические и ароматические, изучены мало; они представляют интерес с точки зрения их фотофизических свойств, так как параметры их флуоресценции зависят сложным образом от полярности окружения и от конформации флуорофора [4, 5]. Внимание привлекают механизмы релаксации возбужденного состояния ароматических амидов АК [5] (об этом см. ниже). Кроме того, эти вещества и их аналоги могут найти применение в флуоресцентных сенсорах для определения ряда ионов [5, 6]. По нашим предварительным данным, амиды 9-антраценкарбонической кислоты могут быть перспективными в качестве зондов для исследования биополимеров и мембранных систем, поскольку параметры испускания некоторых из них (положение максимума, квантовый выход и др.) в значительной степени зависят от полярности среды и величины рН. Свойства имеющихся в рас-

ряжении исследователей флуоресцентных зондов далеки от совершенства, к ним же предъявляют все новые требования, поэтому потребность в новых зондах различного типа не уменьшается [7–9].

Данное исследование предпринято для сравнительного изучения некоторых флуоресцентных свойств алифатического амида АК и ряда ее ароматических амидов.

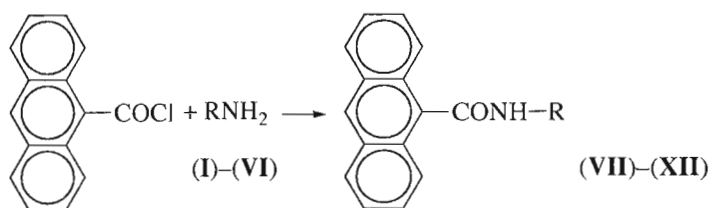
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе описаны параметры флуоресценции (положение максимумов испускания, квантовый выход в ряде органических растворителей) метил-11-(9-антроиламино)ундеканата (VII) [3] и пяти ароматических амидов (VIII)–(XII) (см. схему). Все производные (VIII)–(XII) были получены по одному методу, реакцией 9-антроилхлорида с соответствующим амином (I)–(VI) в присутствии акцептора HCl. Таким путем были синтезированы имеющие электронодонорную группу в ариламидном заместителе производные АК: 4-метилфениламид (VIII), 4-метоксифениламид (IX), 2-додеканоиламинофениламид (X) и изомерный ему 4-додеканоиламинофениламид (XI), а также несущий электроноакцепторную группу в ариламидном остатке 4-этоксикарбонилфениламид (XII). Необходимые для синтеза диамидов (X) и (XI) синтоны, 2- и 4-додеканоиламинофениламин (IV) и (V), были получены моноацилированием 1,2- и 1,4-фенилендиамина соответственно.

Следует отметить, что 9-антроилхлорид обладает довольно низкой ацилирующей способностью при взаимодействии с имеющими низкую основность ароматическими аминами. Для получения при этом удовлетворительных выходов потребовались длительные времена реакции (или нагрев)

Сокращения: АК – 9-антраценкарбоническая кислота; DBU – 1,8-диазабисцикло[5.4.0]ундец-7-ен; PET – фотоиндуцированный электронный перенос; TICT – вращательный внутренний перенос заряда.

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



Соединение	R
(I), (VII)	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOMe}$
(II), (VIII)	
(III), (IX)	
(IV), (X)	
(V), (XI)	
(VI), (XII)	

Схема.

и применение в качестве связывающего HCl агента *N*-этилдиизопропиламина, поскольку триэтиламин и пиридин в этом качестве приводили к низким выходам целевого продукта и давали полярные побочные вещества, вероятно, вследствие ацилирования их 9-антроилхлоридом с образованием четвертичных аммониевых солей и продуктов их последующего распада.

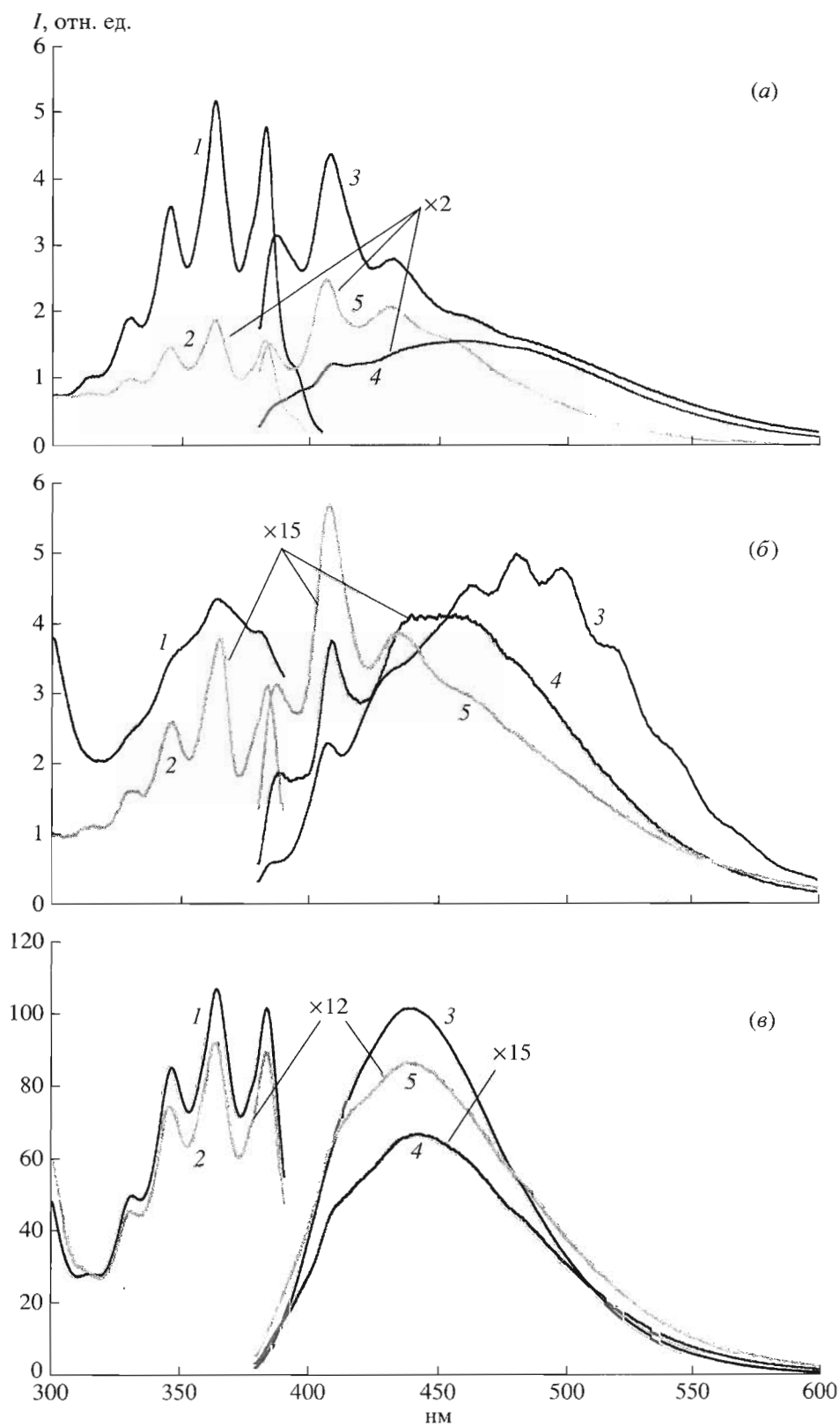
Синтезированные 9-антроиламидные производные были охарактеризованы УФ-, масс- и ^1H -ЯМР-спектрами; в последних характеристическим для 9-антроильного остатка является находящийся в слабом поле синглет при δ 8.4–8.7 м.д. – сигнал протона при C10 антраценового ядра [5]. В УФ-спектрах всех амидов АК, кроме интенсивного коротковолнового пика при 250–270 нм (ϵ 6–7 \times 10⁴ М⁻¹ см⁻¹), имеется характерный для 9-антроильных производных [5, 10] триплет при 340–350, 360–370 и 380–390 нм (ϵ 5–9 \times 10³ М⁻¹ см⁻¹), соответствующие максимумы хорошо видны в спектрах возбуждения амидов (VII), (XI) и (XII) (рисунок).

Спектры флуоресценции соединений (VII)–(XII) были сняты для их растворов в средах различной

полярности: неполярных (гексан, хлороформ), полярной апротонной (ацетонитрил) и полярной протонной (метанол). На рисунке показаны спектры возбуждения и испускания трех представляющих наибольший интерес амидов (VII), (XI) и (XII). Важнейшие данные по спектрам испускания всех изученных соединений представлены в таблице.

Близкое сходство спектров поглощения и возбуждения всех изученных соединений вполне объясняется тем, что в основном состоянии карбонильная группа в антроильном остатке ориентирована перпендикулярно по отношению к антраценовому кольцу и ее электроны не сопряжены с ароматической системой (см. [5] и работы там цитированные).

Спектры испускания амидов АК (таблица, рисунок) не показывают столь однозначной зависимости положения максимумов флуоресценции и квантовых выходов (Φ) от полярности среды, как это характерно для 9-антроильных эфиров [2]. Видно, что у всех амидов квантовые выходы в полярных растворителях ниже, чем в неполярных, причем для ароматических амидов (VIII)–(XII)



Спектры возбуждения (1, 2) и испускания (3, 4, 5) амидов АК (VII) (а), (XI) (б), (XII) (в). Концентрация веществ около 20 мкМ, температура 20°C. Спектры сняты в гексане (1 и 3), ацетонитриле (4) и метаноле (2, 5), спектры возбуждения – при λ_{em} 410 (а, б) и 440 нм (в), все спектры испускания – при λ_{ex} 365 нм.

Максимумы флуоресценции и квантовые выходы *N*-антрильных производных в средах различной полярности

Вещество	Растворитель			
	гексан	хлороформ	ацетонитрил	метанол
(VII)	$\frac{384.5, \mathbf{407}, 431}{9}$	$\frac{391, 413.5, \mathbf{454.5}}{15}$	$\frac{409.5, \mathbf{458}}{5}$	$\frac{386.5, \mathbf{407.5}, 432.5}{5}$
(VIII)	$\frac{408, \mathbf{435}}{0.2}$	$\frac{416.5, \mathbf{436.5}}{0.1}$	$\frac{409, \mathbf{433}}{0.07}$	$\frac{\mathbf{408}, 432}{0.07}$
(IX)	$\frac{409, \mathbf{444}}{0.02}$	$\frac{414.5, \mathbf{437}}{0.01}$	$\frac{\mathbf{410}, 436}{0.005}$	$\frac{\mathbf{408}, 431}{0.005}$
(X)	$\frac{\mathbf{408}, 430}{0.5}$	$\frac{416.5, \mathbf{439}}{0.4}$	$\frac{\mathbf{409.5}, 434}{0.3}$	$\frac{\mathbf{451}}{<0.001}$
(XI)	$\frac{408, 463, \mathbf{480}, 497.5}{5}$	$\frac{392, 413, \mathbf{461.5}}{0.4}$	$\frac{388, \mathbf{409}, 455}{0.3}$	$\frac{387.5, 408, \mathbf{434}}{0.3}$
(XII)	$\frac{\mathbf{438.5}}{18}$	$\frac{\mathbf{456}}{9}$	$\frac{\mathbf{442.5}}{1}$	$\frac{\mathbf{438}}{1}$

В числителе указаны длины волн максимумов испускания (наиболее интенсивный выделен), в знаменателе – квантовый выход, %. Длина волны возбуждения 365 нм.

этот эффект сильнее, чем для алифатического производного (VII). При этом ароматические заместители при амидном азоте весьма активно участвуют в процессах возбуждения флуорофора и релаксации возбужденного состояния, что хорошо отражают данные, приведенные в таблице. Ароматические амиды с электронодонорными заместителями (VIII)–(XI) имеют намного меньшие величины Φ по сравнению с алифатическим амидом (VII) или ароматическим с электроноакцепторным заместителем (XII). Если для эфиров АК имеется четкая зависимость положения максимума испускания от полярности среды (с увеличением полярности максимум сдвигается в длинноволновую область, а квантовый выход уменьшается [2]), то для амидов АК такой прямой зависимости нет. Это, несомненно, является следствием сложного характера взаимодействия амидной группировки и заместителя при ней с основным (антрильным) флуорофором.

Считается [5], что при фотовозбуждении амида АК в его возбужденном состоянии-I карбонил остается перпендикулярным к флуорофору; испускание из этого состояния коротковолновое, подобное испусканию антрацена (см. спектр 3, рисунок а, или спектр 5, рисунок б). Последующая релаксация в возбужденное состояние-II приводит карбонил в сопряжение с антрильным флуорофором; из этого возбужденного состояния испускание более длинноволновое (подобное спектру 4, рисунок а), если при группе NH есть ароматический заместитель, сопряжение его через амидную связь еще более сдвигает максимум испускания в красную сторону спектра (см. спектр 3, рисунок в).

Поскольку степень сопряжения амидной группировки и ароматического заместителя с антрильным флуорофором может быть различной, спектр испускания амидов АК по сравнению с антраценовым может быть структурирован меньше или не структурирован вовсе. В случае ароматических амидов, из возбужденного состояния-II по механизму так называемого вращательного внутреннего переноса заряда (twisted internal charge transfer, ТИСТ), вследствие вращения связи C(O)–NH образуется еще одно возбужденное состояние с разделением зарядов флуорофора и ароматического заместителя. Возврат из этого состояния в основное – безызлучательный, т.е. происходит тушение флуоресценции, ТИСТ-структуры стабилизируются полярными маловязкими растворителями [5, 11]. Весьма вероятно, что тушение флуоресценции по механизму ТИСТ является причиной низких квантовых выходов производных (VIII)–(XI), особенно в ацетонитриле и метаноле (см. таблицу).

Наблюдаемые зависимости положения λ_{em} и величин Φ от строения амидов АК, возможно, определяются, по крайней мере отчасти, также другим механизмом, фотоиндуцированным электронным переносом (photoinduced electron transfer, PET), согласно которому тушение возбужденного состояния флуорофора происходит за счет фотовозбужденной неподеленной пары электронов атома азота в боковой цепи при флуорофоре. Однако до сих пор механизм PET приписывался лишь тушению ароматических флуорофоров с аминогруппой в боковой цепи [12]. Можно предположить, что этот же механизм свойствен и фотофизическим процессам в случае описанных

здесь амидов АК. На такую мысль наводит следующее наблюдение: при добавлении к 20 мкМ раствору амида (VII) в ацетонитриле (спектр 4, рисунок а) сильного основания 1,8-дизабицикло[5.4.0]ундец-7-ена (DBU) до концентрации 1 мМ спектр флуоресценции раствора претерпевает значительные изменения – у него появляется структурированность, а максимум сдвигается в коротковолновую область, при этом спектр становится практически идентичным спектру в метаноле (5). Подобное воздействие DBU наблюдалось и на некоторые другие амиды АК, но в слабой форме (данные не приведены). Этот эффект можно приписать изменению под действием DBU заряда на амидном азоте; амидная группа, как известно, может иметь свойства как слабой кислоты, так и слабого основания [13]. Однако объяснить этот эффект можно и в рамках механизма ПИСТ, выбор, очевидно, можно будет сделать после дальнейших углубленных исследований.

Среди описанных здесь амидов АК внимание к себе привлекает амид (XII). Он обладает наибольшим по сравнению с другими квантовым выходом, а также тем, что положение его максимума флуоресценции и форма спектра мало зависят от полярности среды, тогда как величина Φ сильно зависит от этого параметра (см. таблицу и рисунок в). Очевидно, что такой эффект обусловлен электроноакцепторным действием этоксикарбонильной группы, которое уменьшает участие электронов фениленового кольца в тушении флуоресценции антроила. В полярных же средах, вследствие взаимодействия диполей растворителя со сложноэфирной группой, электроноакцепторный эффект уменьшается и тушение (предположительно по ПИСТ-механизму) усиливается (см. таблицу). Амид (XII) имеет удовлетворительную химическую и фотоустойчивость: его спиртовой раствор не претерпевает заметного разложения в темноте при комнатной температуре в течение более 15 сут (данные ТСХ), а облучение гексанового раствора возбуждающим светом во флуориметре (см. “Эксперимент. часть”) в течение 1 ч не изменяет спектра испускания.

Мы полагаем, что по своим данным (параметры флуоресценции, зависимость величины Φ от полярности среды, устойчивость, удобный синтез) амид (XII) может быть основой при конструировании флуоресцентных зондов для изучения биологических систем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали додеканоилхлорид, DBU, *N*-этилдиизопропиламин, этиловый эфир *n*-аминобензойной кислоты (Fluka, Швейцария); 9-антраценкарбоновую кислоту, 1,4-фенилендиамин дигидрохлорид (Aldrich, США); *n*-анизидин, *n*-толуидин, 1,2-фенилендиамин (Merck, Германия);

остальные реактивы и растворители фирмы “Реахим” (Россия). Сухой хлороформ получали перегонкой над пятиокисью фосфора, остальные растворители (отечественного производства) использовали после обычной очистки. Для колоночной хроматографии применяли силикагель Kieselgel 60; для ТСХ – пластинки с флуоресцентным индикатором Kieselgel 60 F₂₅₄ и без индикатора Kieselgel 60 (Merck). Обнаружение при ТСХ: фосфорномолибденовой кислотой (А), нингидрином (Б) и УФ-облучением (В). Хлорангидрид 9-антраценкарбоновой кислоты был получен ее кипячением с избытком хлористого тионила в CHCl_3 с 0.05% DMF; т. пл. 95–98°C (с разл.; из CHCl_3 -толуола). Метилловый эфир 11-(9-антроиламино)ундекановой кислоты (VII) синтезировали как описано ранее [3].

Масс-спектры (EI) снимали на приборе SSQ-710 (Finnigan MAT, США) при энергии ионизирующих электронов 70 эВ; УФ-спектры веществ регистрировали на спектрофотометре Ultrospec II (LKB, Швеция); спектры флуоресценции – на спектрофлуориметре Hitachi F-4000 (Япония). Спектры ¹H-ЯМР (δ , м.д. относительно Me₄Si; КССВ – J, Гц) регистрировали на спектрометре Bruker WM 500 (Германия).

2-Додеканоиламинофениламин (IV). К раствору 0.52 г (4.2 ммоль) 1,2-фенилендиамина и 0.2 мл *N*-этилдиизопропиламина в 10 мл сухого хлороформа прибавляли пятью порциями с интервалами 5 мин раствор 0.22 г (1 ммоль) додеканоилхлорида в 1 мл хлороформа, оставляли на 12 ч. Затем смесь разбавляли 100 мл эфира, промывали водой (3 × 15 мл), высушивали Na₂SO₄; после упаривания из остатка хроматографией на силикагеле в системе хлороформ–этилацетат (5 → 10%) выделяли 152 мг (52%) амида (I) в виде белого порошка, индивидуального хроматографически, *R*_f 0.7 (хлороформ–этилацетат–метанол, 80 : 17 : 1; А, Б), т. пл. 93–94°C (из хлороформа–гексана). MS, *m/z*: 290 [M]⁺. ¹H-ЯМР (CDCl₃): 0.89 (3 H, т, *J* 7.1, CH₃), 1.28 (16 H, шм, (CH₂)₈CH₃), 1.76 (2H, м, COCH₂CH₂), 2.41 (2 H, т, *J* 7.6, COCH₂), 3.86 (шс, (NH₂), 6.81 (2 H, д, *J* 7.1, аром.), 7.07 (1 H, т, *J* 7.8, аром.), 7.10 (1 H, шс, NH), 7.19 (1 H, д, *J* 8.3, аром.).

4-Додекавоиламинофениламин (V). Получали аналогично амиду (IV) реакцией раствора дигидрохлорида 1,4-фенилендиамина (0.7 г, 3.9 ммоль) и 1 мл *N*-этилдиизопропиламина в 25 мл хлороформа с 0.22 г додеканоилхлорида; выход 20%, слегка кремовый порошок, индивидуальный хроматографически, *R*_f 0.5 (хлороформ–этилацетат–метанол, 80 : 17 : 1; А, Б), т. пл. 150–153°C (спектается около 140°C; из хлороформа–гексана). MS, *m/z*: 290 [M]⁺.

9-Антроиламиды (общая методика). К раствору 0.2–1 мкмоль ароматического амина или производного (IV), (V) и 3–5 экв. *N*-этилдиизопропиламина в

5–15 мл сухого хлороформа при перемешивании прибавляли 1.5 экв. хлорангидрида 9-антраценкарбоновой кислоты, перемешивали до полного его растворения и оставляли смесь на 2 сут. Затем смесь разбавляли 50 мл этилацетата, добавляли 5 мл воды, интенсивно перемешивали 6 ч, дважды промывали водой и насыщенным NaCl (по 10 мл), высушивали Na₂SO₄. Из экстракта продукт выделяли колоночной хроматографией на силикагеле в ступенчатой градиентной системе бензол–этилацетат или хлороформ–этилацетат (99 : 1 → 9 : 1), контролируя разделение ТСХ (обнаружители А–В). Таким образом получены:

4-Метилфениламид 9-антраценкарбоновой кислоты (VIII). Выход 40%, *R_f* 0.5 (бензол–этилацетат, 19 : 1; А, В), т. пл. 202–205°C (с возгонкой; из хлороформа–метанола), MS, *m/z*: 311 [*M*]⁺, 205 [C₁₄H₉CO]⁺. ¹H-ЯМР (CDCl₃): 2.40 (3 H, с, CH₃), 7.26 (2 H, д, *J* 8.6, аром.), 7.53 (4 H, м, аром.), 7.64 (1 H, шс, NH), 7.67 (2 H, д, *J* 8.6, аром.), 8.05 (2 H, д, *J* 8.1, аром.), 8.19 (2 H, д, *J* 8.1, аром.), 8.54 (1 H, с, аром.).

4-Метоксифениламид 9-антраценкарбоновой кислоты (IX). Выход 35%, *R_f* 0.4 (бензол–этилацетат, 19 : 1; А, В), т. пл. 219–222°C (из хлороформа–метанола), MS, *m/z*: 327 [*M*]⁺, 205 [C₁₄H₉CO]⁺. ¹H-ЯМР (CDCl₃): 3.77 (3 H, с, CH₃), 6.89 (2 H, д, *J* 10.9, аром.), 7.43 (4 H, м, аром.), 7.51 (1 H, шс, NH), 7.60 (2 H, д, *J* 10.9, аром.), 7.95 (2 H, д, *J* 10.6, аром.), 8.09 (2 H, д, *J* 10.6, аром.), 8.44 (1 H, с, аром.).

2-Додекааноиламинофениламид 9-антраценкарбоновой кислоты (X). Выход 70%, *R_f* 0.55 (бензол–этилацетат–CH₃COOH, 83 : 15 : 2; А, В), т. пл. 151–153°C (из хлороформа–метанола); MS, *m/z*: 494 [*M*]⁺, 476 [*M* – H₂O]⁺, 311 [*M* – C₁₁H₂₃CO]⁺, 293 [*M* – C₁₁H₂₃CO – H₂O]⁺, 205 [C₁₄H₉CO]⁺. ¹H-ЯМР (CDCl₃): 0.89 (3 H, т, *J* 6.8, CH₃), 1.22 (16 H, шм, (CH₂)₈CH₃), 1.55 (2 H, м, COCH₂CH₂), 2.32 (2 H, т, *J* 7.5, COCH₂), 7.31 (2 H, м, аром.), 7.51 (4 H, м, аром.), 7.56 (1 H, м, NH), 7.63 (1 H, м, NH), 8.03 (2 H, д, *J* 7.8, аром.), 8.13 (2 H, д, *J* 7.8, аром.), 8.34 (1 H, с, аром.), 8.45 (1 H, с, аром.), 8.52 (1 H, с, аром.).

4-Додекааноиламинофениламид 9-антраценкарбоновой кислоты (XI). Выход 45%, *R_f* 0.5 (бензол–этилацетат–CH₃COOH, 83 : 15 : 2; А, В), т. пл. 195–200°C (смокает около 160°C; из хлороформа–метанола); MS, *m/z*: 494 [*M*]⁺, 205 [C₁₄H₉CO]⁺. ¹H-ЯМР (CDCl₃/CD₃OD): 1.06 (3H, т, *J* 6.4, CH₃), 1.45 (16 H, шм, (CH₂)₈CH₃), 1.90 (2 H, м, OCH₂CH₂), 2.55 (2 H, т, *J* 7.5, OCH₂), 7.66–7.72 (5 H, шм, аром., NH), 7.78 (2 H, д, *J* 8.1, аром.), 7.94 (2 H, д, *J* 8.1, аром.), 8.22 (2 H, д, *J* 8.2, аром.), 8.29 (2 H, д, *J* 8.2, аром.), 8.71 (1 H, с, аром.).

4-Этоксикарбонилфениламид 9-антраценкарбоновой кислоты (XII). Ввиду медленного протекания реакции ацилирования, реакционную смесь выдерживали 2 сут при 50°C. Выход 46%, *R_f* 0.6 (хлоро-

форм–этилацетат, 19 : 1; А, В) т. пл. 218–220°C (из хлороформа–метанола), MS, *m/z*: 369 [*M*]⁺, 324 [*M* – OC₂H₅]⁺, 296 [*M* – COOC₂H₅]⁺, 205 [C₁₄H₉CO]⁺. ¹H-ЯМР (CDCl₃/CD₃OD): 1.51 (3 H, т, *J* 14.7, CH₃), 4.48 (2 H, к, CH₂), 7.61 (5 H, м, NH, аром.), 8.00 (2 H, д, *J* 8.2, аром.), 8.14 (2 H, д, *J* 8.2, аром.), 8.17 (2 H, д, *J* 9.3, аром.), 8.19 (2 H, д, *J* 9.3, аром.), 8.63 (1 H, с, аром.).

Флуоресцентные измерения проводили на флуориметре Hitachi F-4000 в кварцевых кюветках 10 × 10 мм. Корректированные спектры испускания флуоресценции регистрировали при длине волны возбуждения 365 нм, спектры возбуждения – при длине волны главного максимума испускания. Ширина щелей 3 нм на возбуждении и 5 нм на испускании; температура 20 ± ± 1°C. Оптическое поглощение образца на длинах волн возбуждения и испускания не превышало 0.1.

Квантовые выходы Φ определяли по известной формуле, используя в качестве стандарта 1,8-анилинонафталинсульфонат:

$$\Phi = \Phi_{\text{ст}} \frac{I A_{\text{ст}}}{I_{\text{ст}} A},$$

где *A* и *A_{ст}* – оптическое поглощение, *I* и *I_{ст}* – интегральная интенсивность флуоресценции образца и стандарта соответственно; квантовый выход стандарта Φ_{ст} = 0.2 в метаноле [14].

Работа поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований (№ 03-04-48420 и 02-04-48287).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Blatt E., Sawyer W.H. // Biochim. Biophys. Acta. 1985. V. 822. P. 43–62.
2. Garrison M.D., Doh L.M., Abraham W. // Chem. Phys. Lipids. 1994. V. 70. P. 155–167.
3. Молотковский Ю.Г., Дмитриев П.И., Никулина Л.Ф., Бергельсон Л.Д. // Биоорганическая химия. 1979. Т. 5. С. 588–594.
4. Werner T.C., Rogers J. // J. Photochem. 1986. V. 32. P. 59–64.
5. Morozumi T., Anada T., Nakamura H. // J. Phys. Chem. 2001. V. 105. P. 2923–2931.
6. Herrmann U., Tummler B., Maass G., Koo Tze Mew P., Vogtle F. // Biochemistry. 1984. V. 23. P. 4059–4067.
7. Kerppola T.K. // Methods. 2001. V. 25. P. 1–3.
8. Hess S.T., Huang S.H., Heikal A.A., Webb W.W. // Biochemistry. 2002. V. 41. P. 697–705.
9. Maier O., Oberle V., Hoekstra D. // Chem. Phys. Lipids. 2002. V. 116. P. 3–18.
10. Werner T.C., Hercules D.M. // J. Phys. Chem. 1969. V. 73. P. 2005–2011.

11. Rettig W. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1986. V. 25. P. 971–988.
12. De Silva A.P., Guarante H.Q.N., Habib-Hiwan J.-L., McCoy C.P., Rice T.E., Soumillon J.-P. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995. V. 34. P. 1728–1731.
13. Homer R.B., Johnson C.D. // *The Chemistry of Amides* / Ed. Zabisky J. London: Interscience, 1970. P. 187–243.
14. Slavik J. // *Biochim. Biophys. Acta.* 1982. V. 694. P. 1–25.

Fluorescent Properties of 9-Anthracenecarboxamides

I. A. Boldyrev and Jul. G. Molotkovsky[#]

[#]Phone/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, Moscow, 117997 Russia*

A number of new 9-anthracenecarboxamides are synthesized in order to create new fluorescent probes for studying biological systems. The parameters of their fluorescence in organic solvents of various polarities are investigated, and possible mechanisms of internal quenching of fluorescence of these compounds are discussed. One of the compounds, 4-ethoxycarbonylphenylamide of 9-anthracenecarboxylic acid, is shown to be a promising basis for the development of a new fluorescent probe. The English version of the paper: *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*, 2004, vol. 30, no. 6; see also <http://www.maik.ru>.

Key words: 9-anthracenecarboxamides, fluorescence