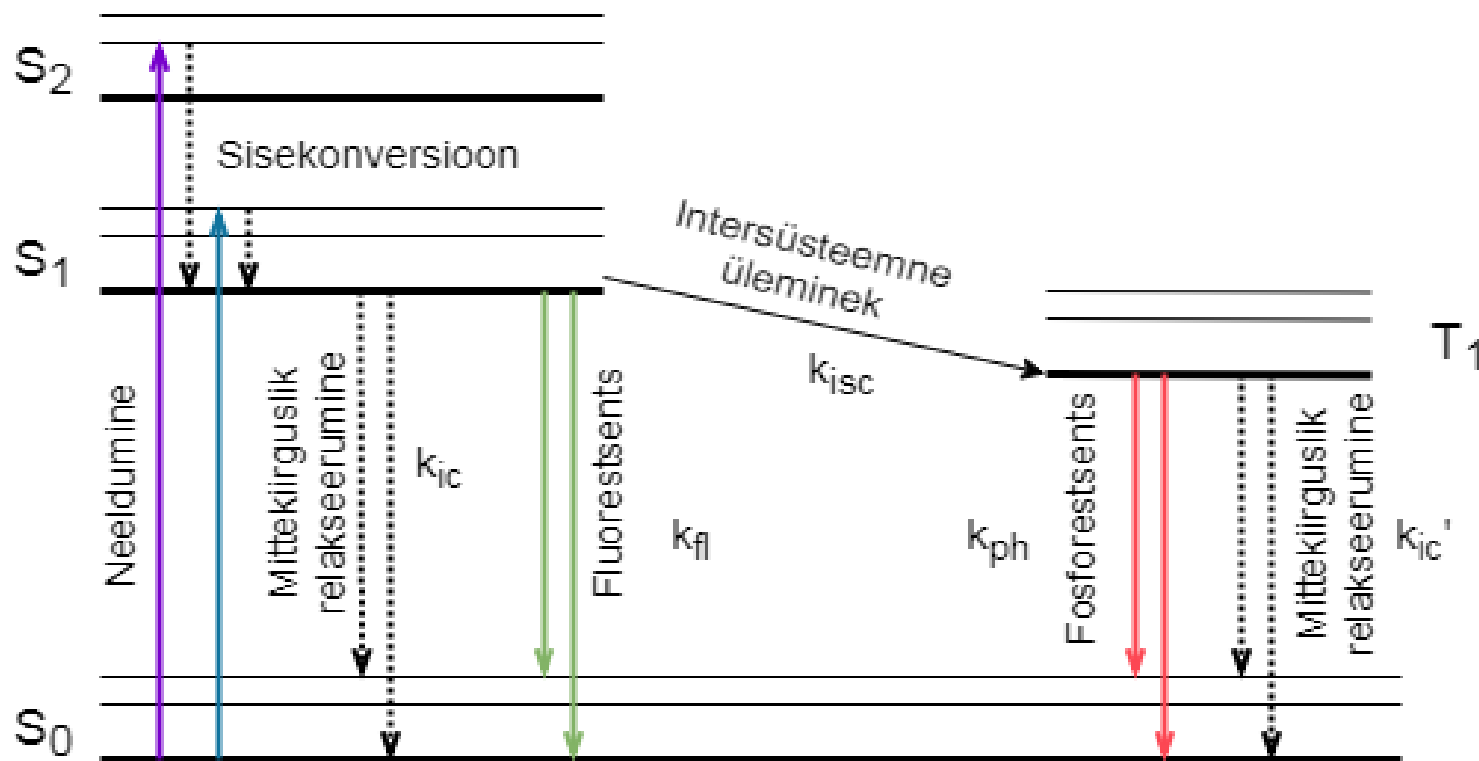


***Toatemperatuuril fosforestseeruvate  
orgaaniliste ainete valmistamine ja  
nende rakenduste uurimine***

**H. Sepman, J. Jõgela, A. Uri, E. Enkvist**

**Keemia instituut, Tartu Ülikool**

# Fluorestsents ja fosforestsents



$$\Phi_{fl} = \frac{k_{fl}}{k_{ic} + k_{fl} + k_{isc}}$$

$$\Phi_{ph} = \eta_{isc} \times \eta_{ph} = \frac{k_{ph}}{(k'_{ic} + k_{ph})} \times \eta_{isc}$$

Tüüpiline  $k_{fl}$  on  $10^8 - 10^9 \text{ s}^{-1}$

$k_{ph}$  enamasti  $\sim 1 \text{ s}^{-1}$  harva kuni 100 metallikompleksidel ka  $10^4 - 10^5 \text{ s}^{-1}$

# *Orgaaniliste ainete fosforescents toatemperatuuril*

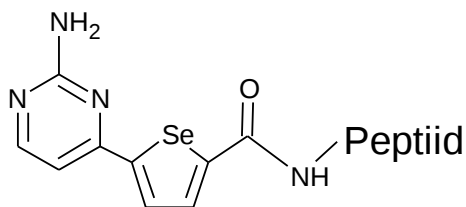


Orgaaniliste ainete fosforescents on toatemperatuuril raskesti saavutatav ning tugeva signaali saamiseks tuleb „vaenlaste“ mõju minimeerida

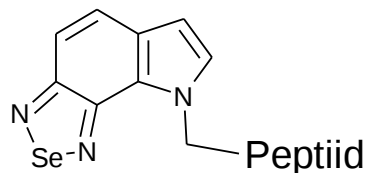
Eluead enamasti  $\mu$ s ja ms vahemikes

# Ensüümi aktiivstenter kui tripletse oleku kaitsja

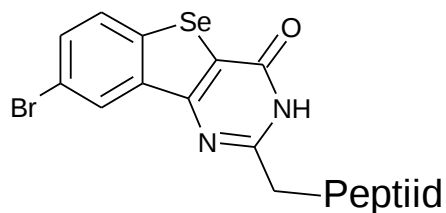
## ehk valk-indutseeritud toatemperatuurne fosforesents lahustes



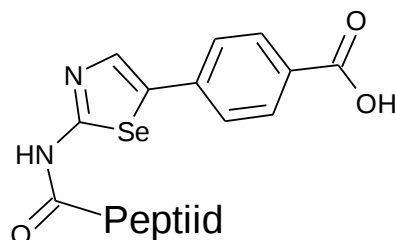
ACS Chem. Biol. 2011, **6**, 1052



Chem. Commun. 2014, **50**, 4096

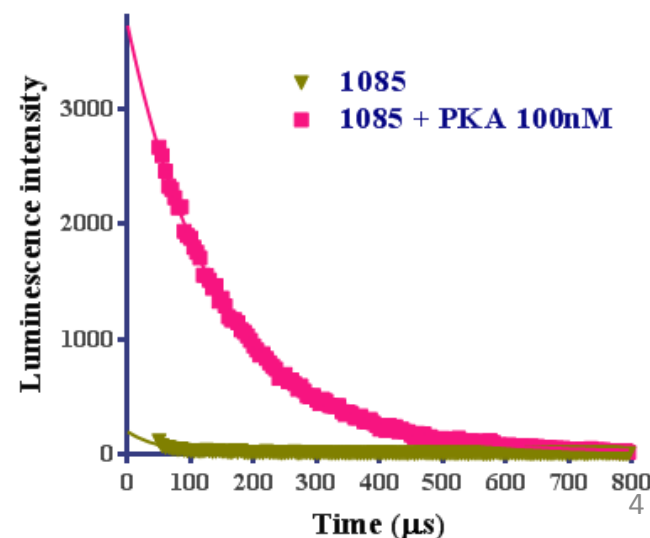
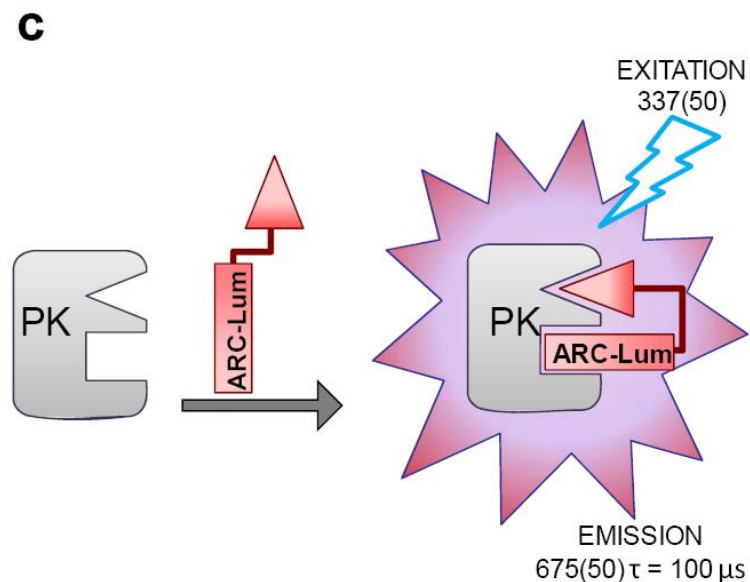


RSC Adv. 2015, **5**, 96750

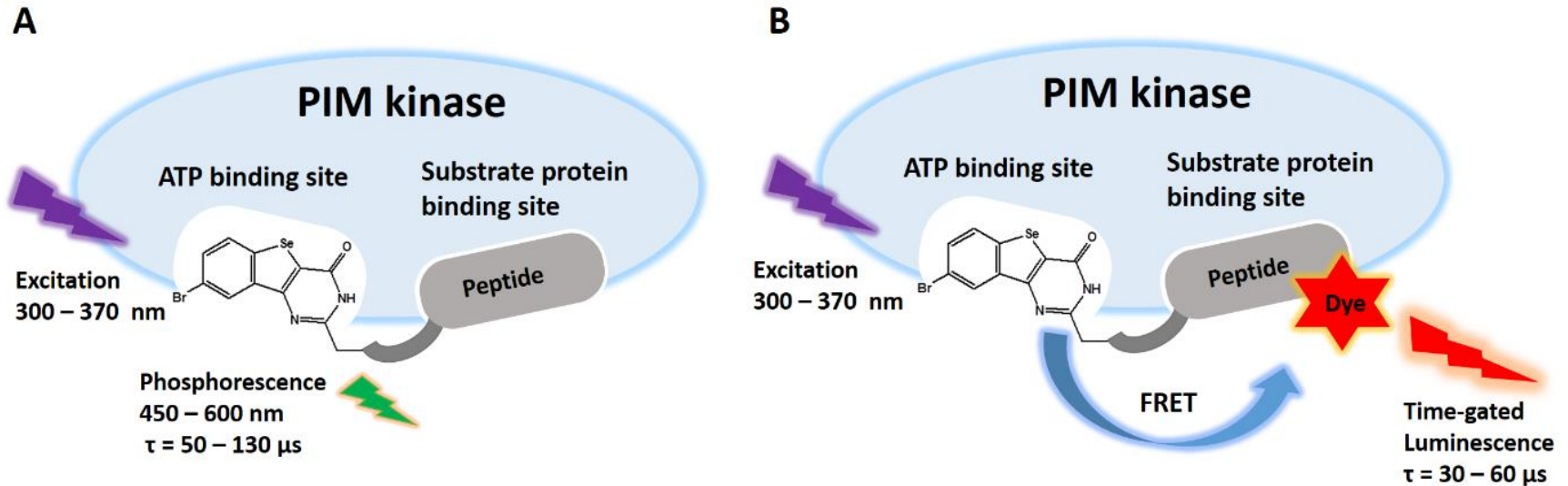


Bioorg. Med. Chem. 2018, **26**, 506

- AGC, PIM, CK2 jt
- Võimalus määrata valkude kontsentratsioone (0.1 nM) ja iseloomustada nende ligandide sidumist

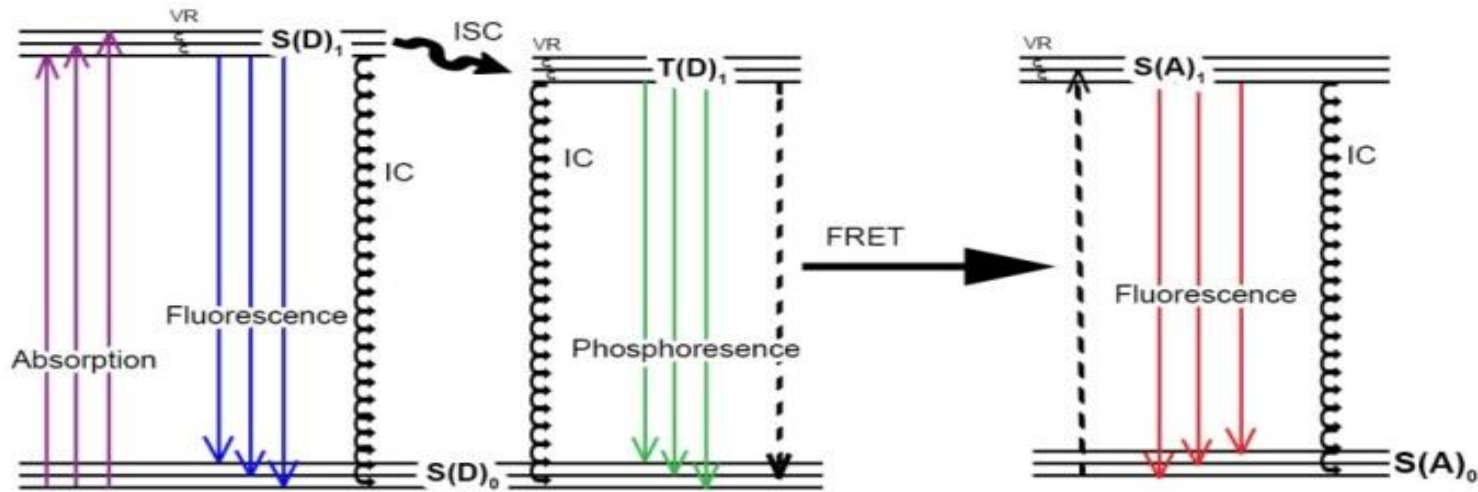


# Tripletsest olekust Försteri tüüpi energia ülekanne

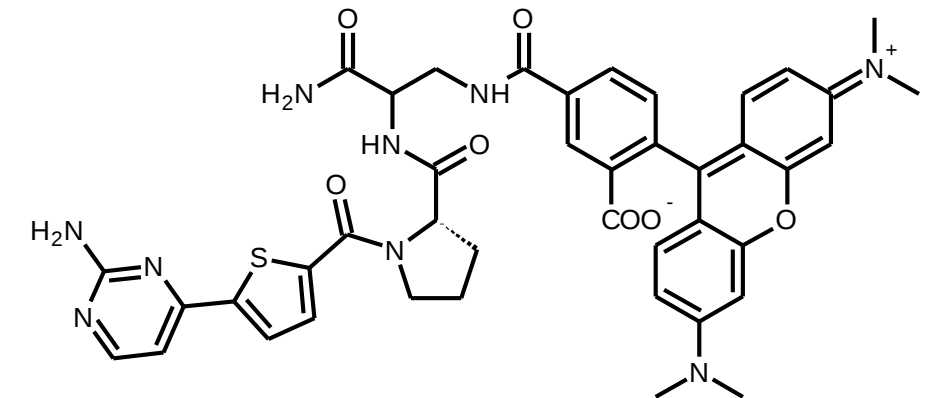


- Orgaaniliste ainete fosforestentsi iseloomustav kiiruskonstant jääb vahemikku  $1-100 \text{ s}^{-1}$ , mis ei suuda konkureerida lahuses mittekiiruslike üleminekutega (valgu taskus  $\sim 10^4 \text{ s}^{-1}$ ).
- T-S FRET võib väikestel distantssidel omada  $k$ -sid  $10^4 - 10^5 \text{ s}^{-1}$ .

# „FRET muudab tuhmid fosfoorid heledaks“



$$E = \frac{1}{1 + \left(\frac{r}{R_0}\right)^6} = \frac{k_{FRET}}{k_{FRET} + \sum k_x}$$

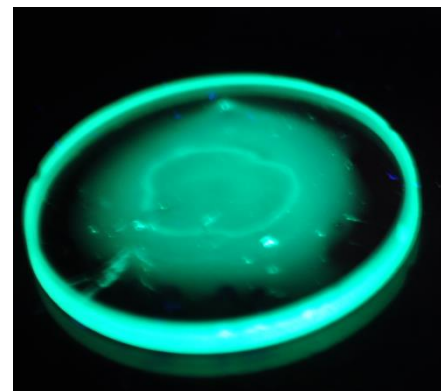


Fosforesceeruv doonor

Flooresceeruv aktseptor Tamra

# PVA kui hea tripletse oleku kaitsja ja toatemperatuuruse fosforestentsi soodustaja

Võrreldes valgu kompleksidega on ainete fosforestents polümeeris palju tugevam.



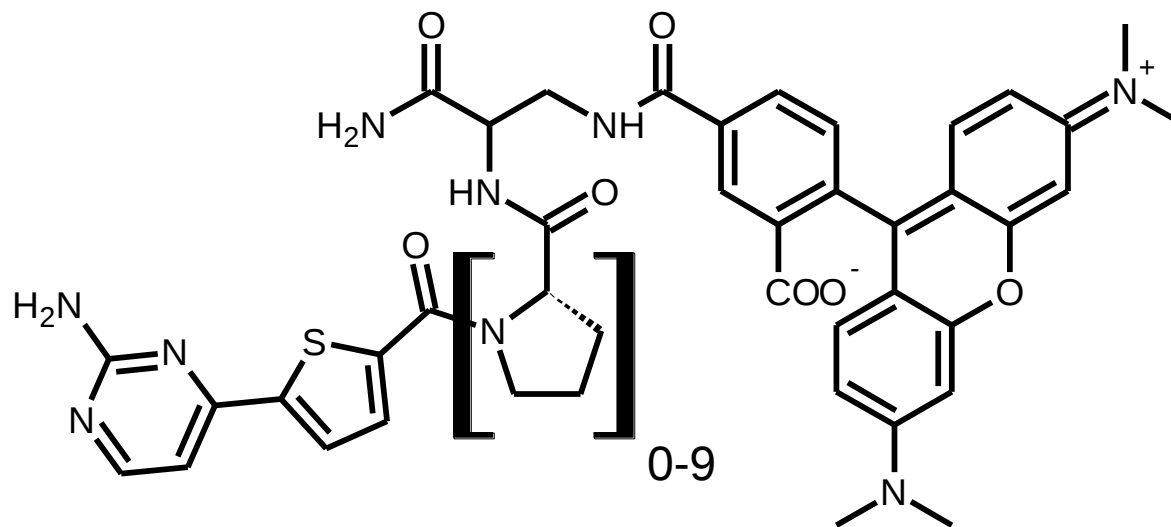
Eluead  $\sim 100 \mu\text{s} \rightarrow 20 - 220 \text{ ms}$

Kvantsaagised  $\sim 0.01-0.5\% \rightarrow 2 - 3\%$

**Teise seeria korral 30 -40%**



# TS FRET-i sõltuvus doonori ja aktseptori vahelisest distantstist



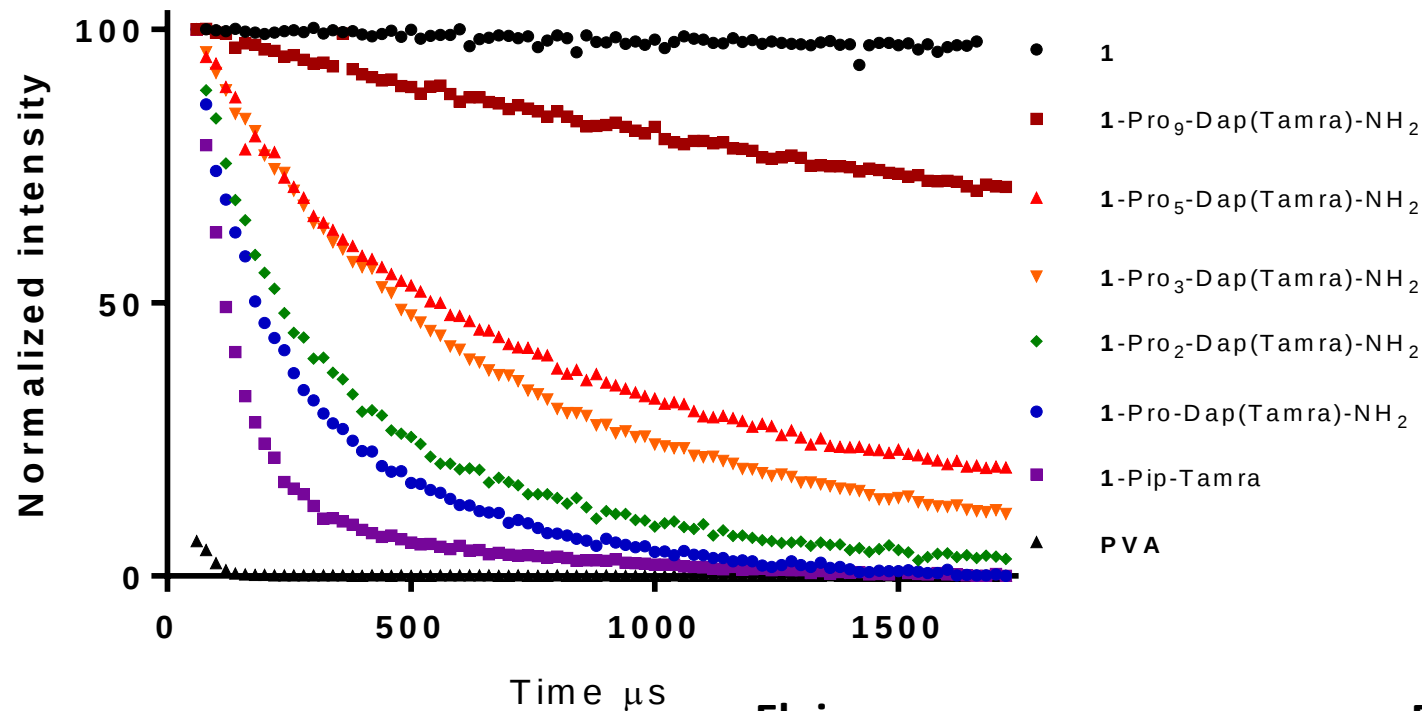
Fosforestseeruv doonor

Fluorestseeruv aktseptor

$$E = \frac{1}{1 + \left(\frac{r}{R_0}\right)^6} = \frac{k_{FRET}}{k_{FRET} + \sum k_x}$$

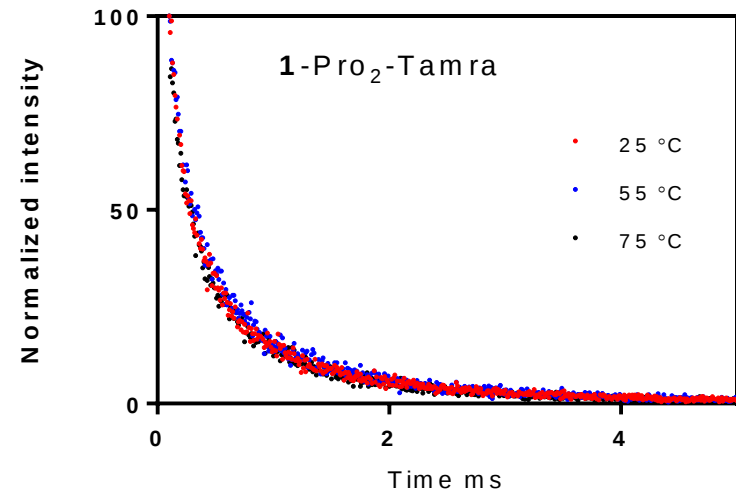
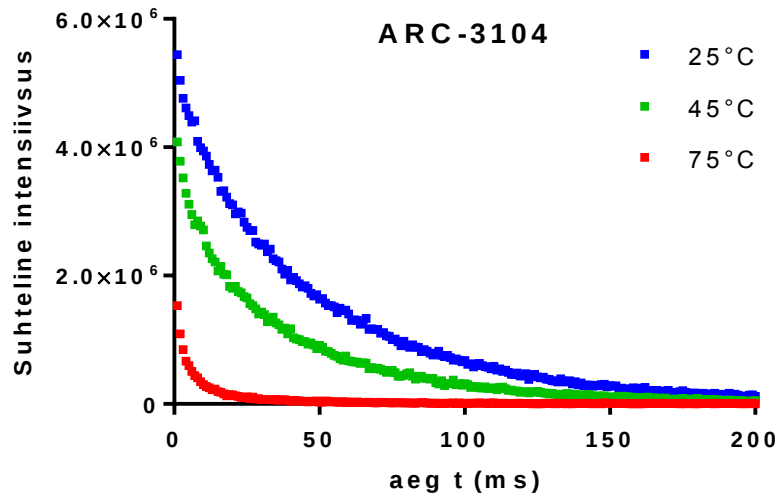
$$E = 1 - \frac{\tau_{FRET}}{\tau_D}$$

# Ligi 100% efektiivusega FRET tripletsest olekust



|                                                | Eluiga          | E (FRET) |
|------------------------------------------------|-----------------|----------|
| 1-pip-Tamra                                    | $\leq 0.1$      | >99%     |
| 1-Pro-Dap(Tamra)-NH <sub>2</sub>               | $0.34 \pm 0,07$ | 99%      |
| 1-Pro <sub>2</sub> -Dap(Tamra)-NH <sub>2</sub> | $0.62 \pm 0.09$ | 98%      |
| 1-Pro <sub>3</sub> -Dap(Tamra)-NH <sub>2</sub> | $1.3 \pm 0.2$   | 96%      |
| 1-Pro <sub>5</sub> -Dap(Tamra)-NH <sub>2</sub> | $2.5 \pm 0.7$   | 92%      |
| 1-Pro <sub>9</sub> -Dap(Tamra)-NH <sub>2</sub> | $5.3 \pm 1.0$   | 83%      |
| 1- Peptide1                                    | 31.7            | -        |

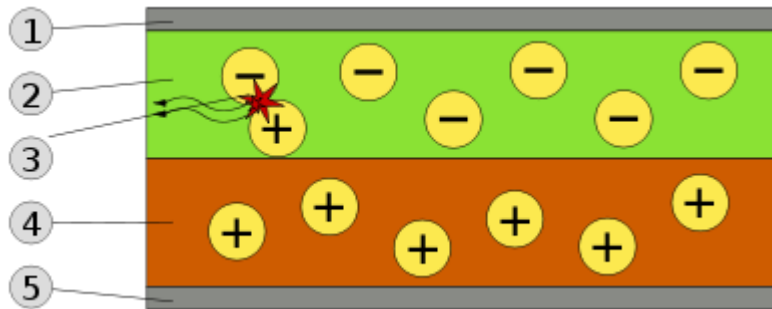
# Sõltuvus ja sõltumatus temperatuurist



Fosforesentskiirgus sõltub rohkemal või vähemal määral temperatuurist (saab kasutada termomeetrina)

D-A süsteemides on väga efektiivne FRET, mis ületab mittekiirguslikke protsesse suurelt isegi 75 °C juures ning kiirgus ei sõltu temperatuurist üpris laias vahemikus (OLED)

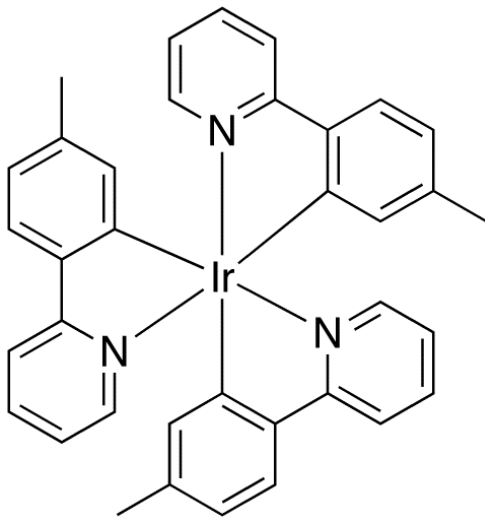
# Orgaanilised valgusdiodid?



Elektrilisel ergastusel tekib aines 25% singletseid ergastusi ja **75% tripletseid**.

Seega on ainult fluorestseeruva aine teoreetiline kasutegur kuni 25%, kuid **fosforestseeruva ainega võib saada ~100%**.

- Wiki



Praegune OLED tehnoloogia kasutab haruldaste metallide komplekse, mille fosforestents on kiire ( $k \sim 10^5$ ) ja efektiivne.

TS FRET võiks võimaldada sarnaseid kiirgusomadusi ilma haruldasi metalle kasutamata.

# Kokkuvõtteks ja jätkuks...

- Valkude külge sidumine võib olla hea tripletse oleku kaitse ning tekitada orgaaniliste ainete toatemperatuurset fosforestsentsi
- Försteri tüüpi triplett-singlett energia ülekanne on reaalselt kasutatav võimalus orgaanilisest ainetest tripletse ergastuse efektiivseks valguseks muutmiseks
- *Saadud D-A süsteeme kastetame koostöös Durhami Ülikooliga kiirgavate materjalidena OLED-valgustites*
- *Uurime võimalusi valk-indutseeritud fosforestsentsi teemad laiendada ka teistele valkudele (G-valguga seotud retseptorid)*