



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

Βιοοργανικές Νανοδομές

Ενότητα <2>: Νανοτεχνολογία:
Ορισμοί & Προσεγγίσεις

Κέλλυ Βελώνια

Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



Άδειες Χρήσης

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό υπόκειται στην άδεια χρήσης Creative Commons και ειδικότερα

Αναφορά – Μη εμπορική Χρήση – Όχι Παράγωγο Έργο v. 3.0

(Attribution – Non Commercial – Non-derivatives)



- Εξαιρείται από την ως άνω άδεια υλικό που περιλαμβάνεται στις διαφάνειες του μαθήματος, και υπόκειται σε άλλου τύπου άδεια χρήσης. Η άδεια χρήσης στην οποία υπόκειται το υλικό αυτό αναφέρεται ρητώς.

Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στα πλαίσια του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Κρήτης**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο τη αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ & ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΛΙΤΙΣΜΟΥ & ΑΘΛΗΤΙΣΜΟΥ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



“There's Plenty of Room at the Bottom”

Τίτλος της διάσημης ομιλίας του φυσικού Richard Feynman σε ένα συνέδριο της *American Physical Society* στο Caltech στις 19/12/1959. Ο R. Feynman διαπραγματεύτηκε/πρότεινε τη δυνατότητα άμεσου χειρισμού των μεμονωμένων ατόμων/μορίων ως μια πιο ισχυρή μορφή της συνθετικής χημείας από εκείνη που χρησιμοποιούνταν μέχρι εκείνη την εποχή.

Ενδιαφέρθηκε ιδιαίτερα για την πιθανότητα κατασκευής πυκνότερων υπολογιστικών κυκλωμάτων και μικροσκοπίων με καλύτερες ικανότητες απεικόνισης από αυτές των ηλεκτρονικών μικροσκοπίων σάρωσης. Οι ιδέες του πραγματοποιήθηκαν τις επόμενες δεκαετίες με την ανακάλυψη π.χ. του σαρωτικού μικροσκοπίου σήραγγας (Scanning Tunneling Microscope, STM), του μικροσκοπίου μικροσκόπιο ατομικής ισχύος (Atomic Force Microscope, AFM) κ.α.

Ο R. Feynman πρότεινε επίσης ότι θα πρέπει να είναι δυνατό να κάνουμε χημική σύνθεση με μηχανικό χειρισμό.



*Richard Phillips Feynman
(1918–1988).*

Φωτογραφία από την ταυτότητα του Feynman την εποχή που δούλευε στο [Manhattan Project](#).

↓

Νανοτεχνολογία: Η Τέχνη και Επιστήμη του χειρισμού ατόμων και μορίων για τη δημιουργία νέων συστημάτων, υλικών και συσκευών με τουλάχιστον ένα χαρακτηριστικό μικρότερο από 100 nm κλίμακα (ιδανικά ~10 nm).

Νανοτεχνολογία

- Την ιδέα της νανοτεχνολογίας έδωσε ο K. Eric Drexler το 1979 και την περιέγραψε στο βιβλίο "Engines of creation: The coming era of nanotechnology", 1986.
- Ο όρος εισήχθηκε από τον Norio Taniguchi το 1974 (N. Taniguchi, "On the Basic Concept of 'Nano-Technology'," *Proc. Intl. Conf. Prod. Eng. Tokyo, Part II, Japan Society of Precision Engineering, 1974.*)
- Νανοτεχνολογία είναι η μελέτη του χειρισμού της ύλης στην ατομική ή μοριακή κλίμακα
- Νανοτεχνολογία είναι η μηχανική λειτουργικών συστημάτων στην μοριακή κλίμακα (μεγέθη 1 μέχρι 100 nm) με κατώτατο όριο το μέγεθος του ατόμου του υδρογόνου που έχει περίπου διάμετρο $\frac{1}{4}$ του nm και αυθαίρετο άνω όριο που περισσότερο εξαρτάται από τις εφαρμογές.



Ευρύ διεπιστημονικό - ερευνητικό πεδίο



Στην γενική περίπτωση οι νανοδομές θεωρείται ότι μπορούν να είναι:

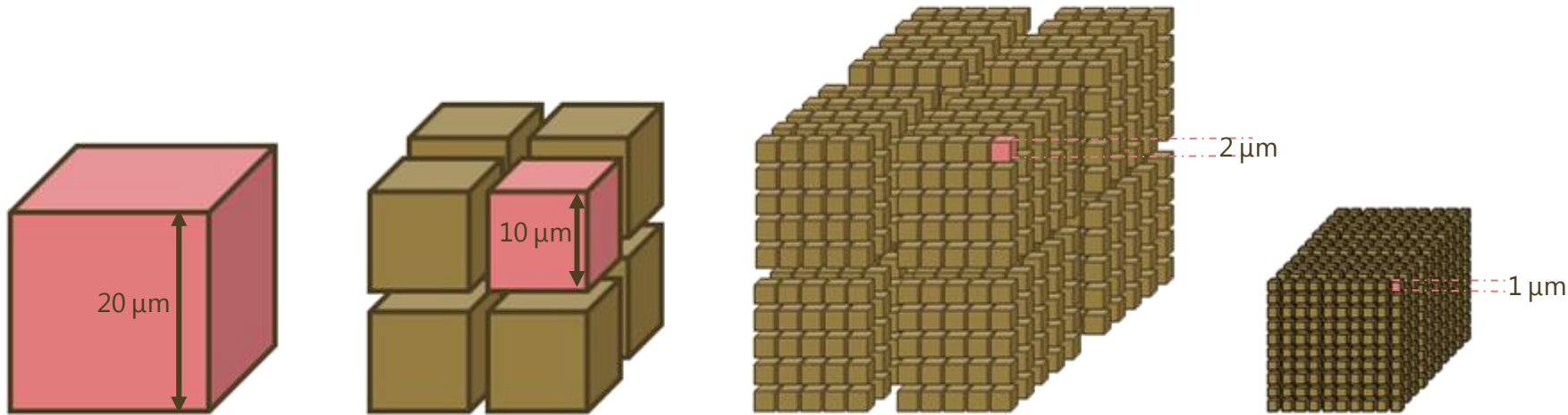
- ταχύτερες,
- πιο ελαφρές,
- πιο οικονομικές (;;;),

και έχουν:

- την ικανότητα να εισάγονται και να αλληλεπιδρούν με μικρότερους χώρους,
- μεγαλύτερη ενεργειακή απόδοση,
- διαφορετικές ιδιότητες λόγω μεγέθους.

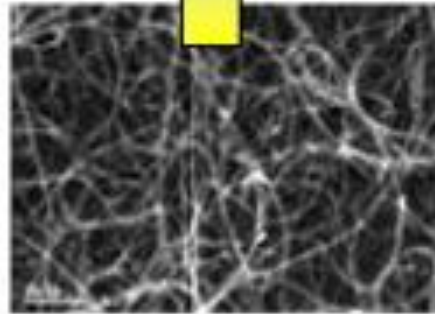
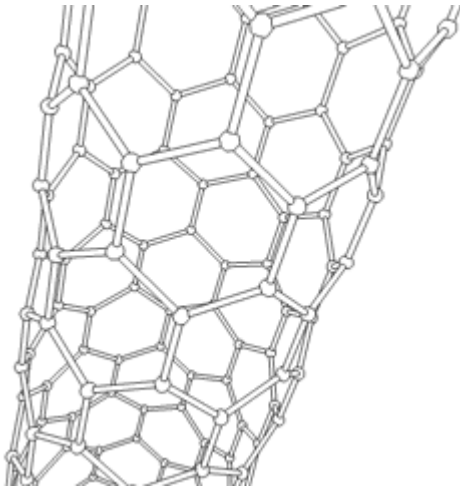
Γιατί νανο- ∴

Μικρότερο μέγεθος σημαίνει π.χ. μεγαλύτερη επιφάνεια



Μήκος Ακμής	$20\ \mu\text{m}$	$10\ \mu\text{m}$	$2\ \mu\text{m}$
Σωματίδια	1	8	100
Συνολικό εμβαδόν επιφάνειας (ύψος \times πλάτος \times αριθμός πλευρών \times αριθμός κύβων)	$2400\ \mu\text{m}^2$	$4800\ \mu\text{m}^2$	$24000\ \mu\text{m}^2$
Συνολικός όγκος (μήκος \times πλάτος \times ύψος \times αριθμός κύβων)	$8000\ \mu\text{m}^3$	$8000\ \mu\text{m}^3$	$8000\ \mu\text{m}^3$
Λόγος εμβαδού επιφάνειας προς όγκο	0.3	0.6	3

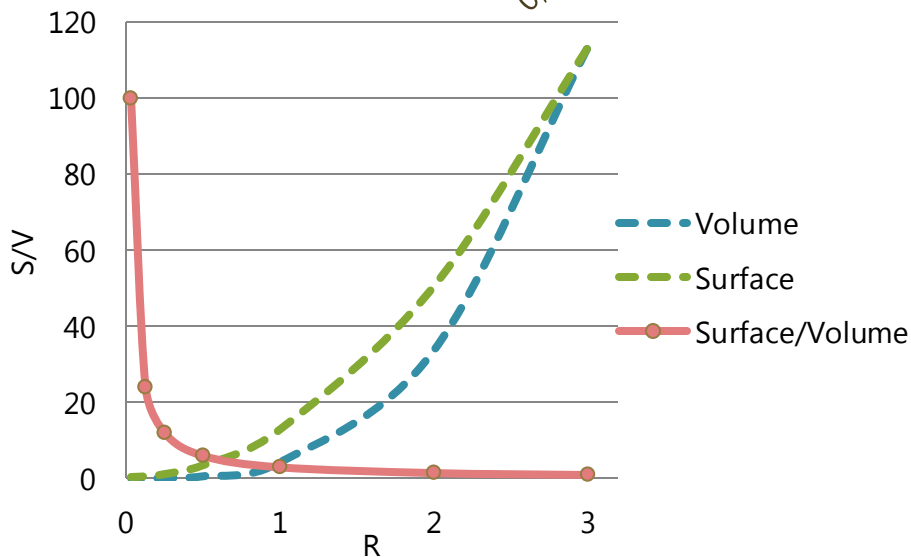
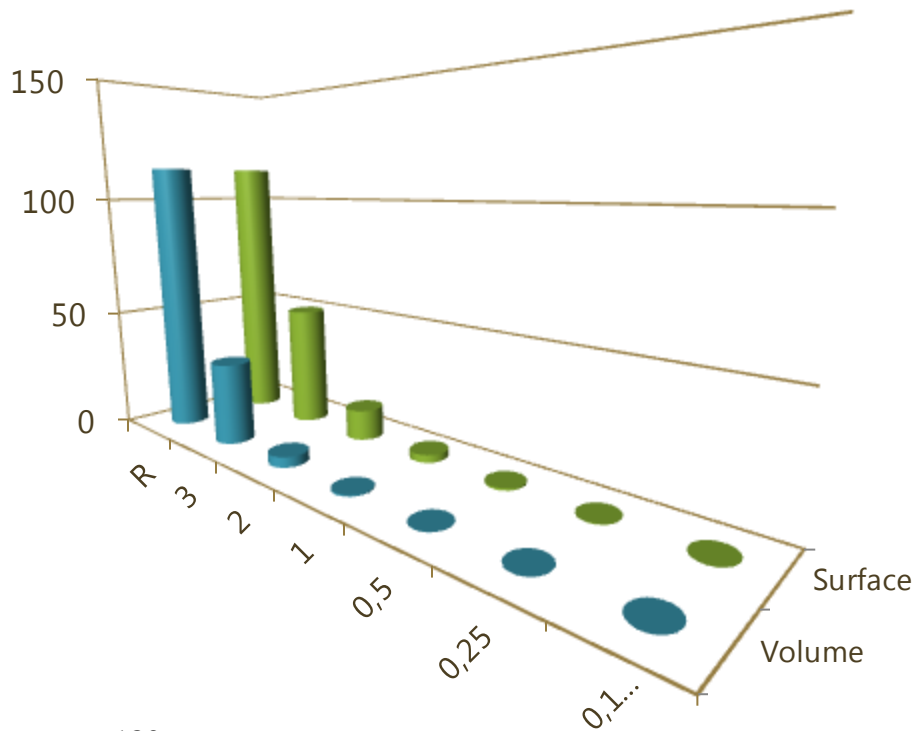
Μικρότερο μέγεθος σημαίνει μεγαλύτερο εμβαδόν επιφανείας



Περίπου 4 gr νανοσωλήνων άνθρακα (με ένα τοίχωμα) έχουν το ίδιο εμβαδόν επιφανείας με ένα γήπεδο ποδοσφαίρου.

Εικόνα: *NASA Ames Center for Nanotechnology*

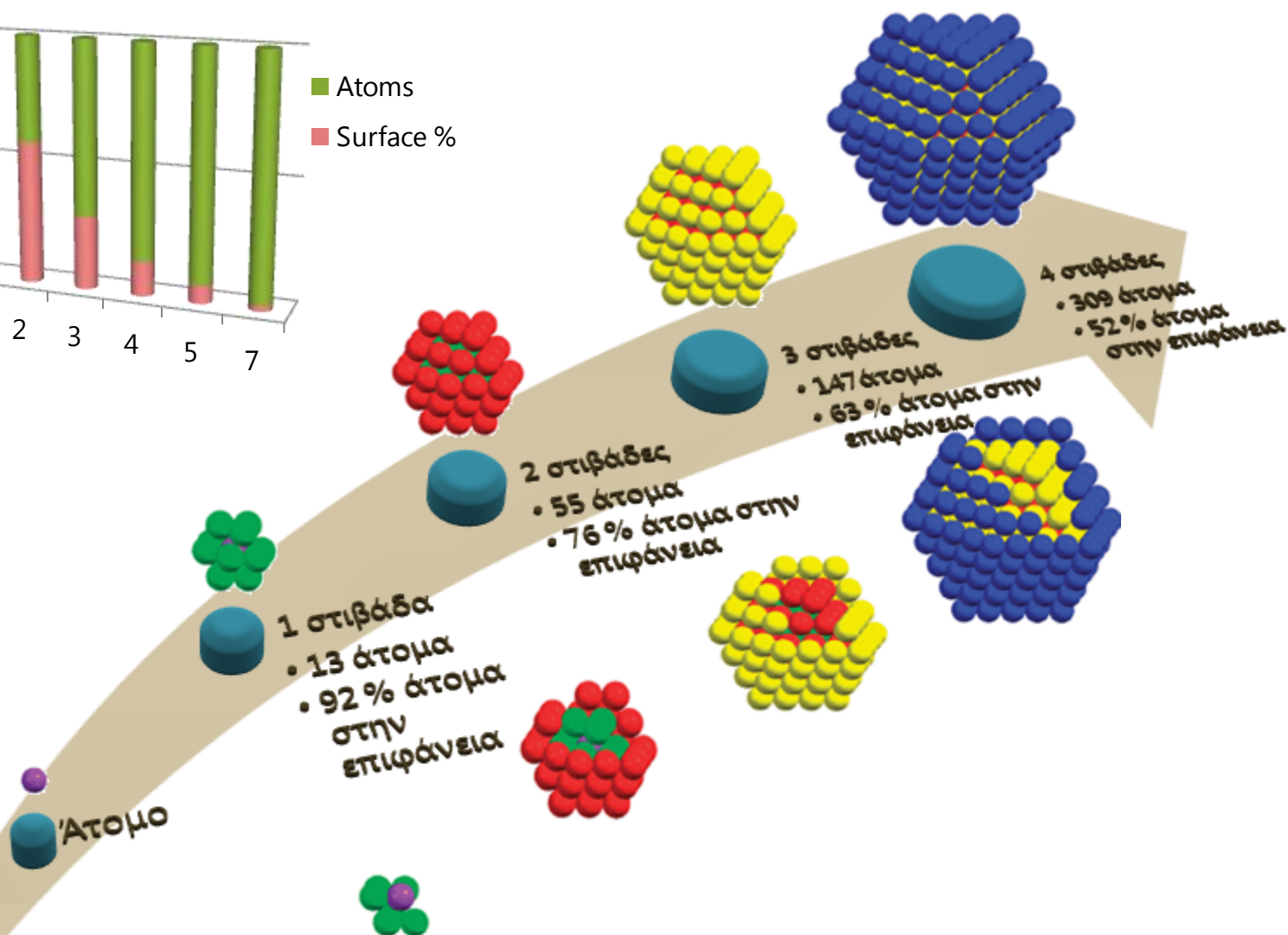
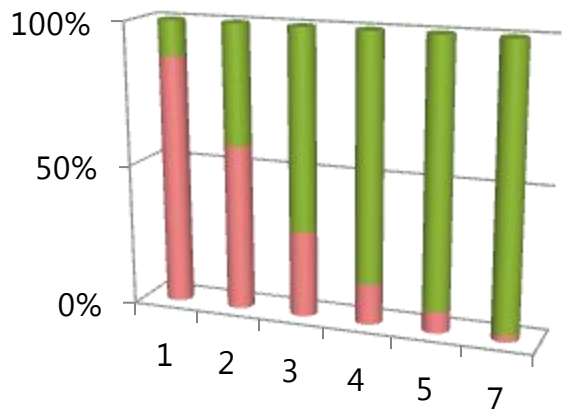
Μικρότερο μέγεθος σημαίνει μεγαλύτερο εμβαδόν επιφανείας



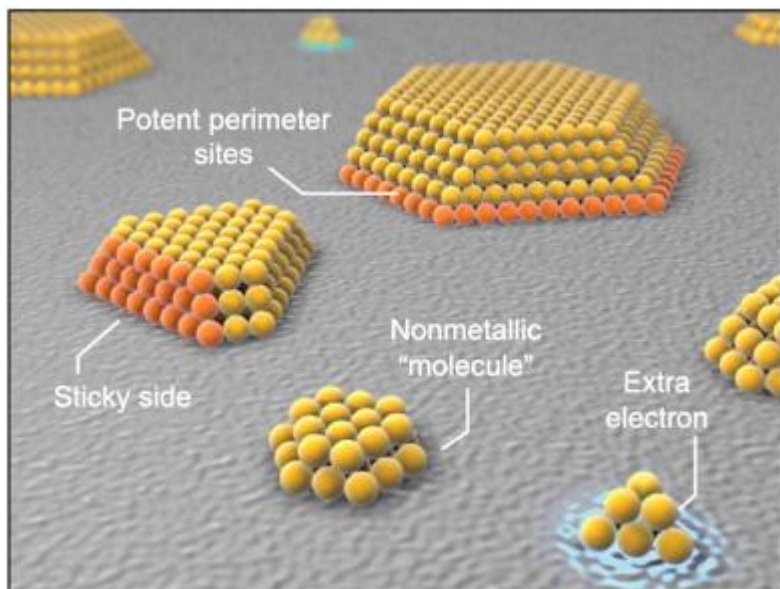
R	$V = \frac{4}{3}\pi R^3$ Volume	$S = 4\pi R^2$ Surface	Surface /Volume
3	113,04	113,04	1
2	33,49	50,24	1,5
1	4,19	12,56	3
0,5	0,52	3,14	6
0,25	0,07	0,79	12
0,125	0,01	0,20	24
0,03	1,13E-04	0,01	100
0,0003	1,13E-10	1,13E-06	10000
3E-08	1,13E-28	1,13E-18	1E+10

He atom: $2R = 0.1 \text{ nm}$. $S/V = 6 \times 10^{10}$

Μικρότερο μέγεθος σημαίνει μεγαλύτερο εμβαδόν επιφανείας

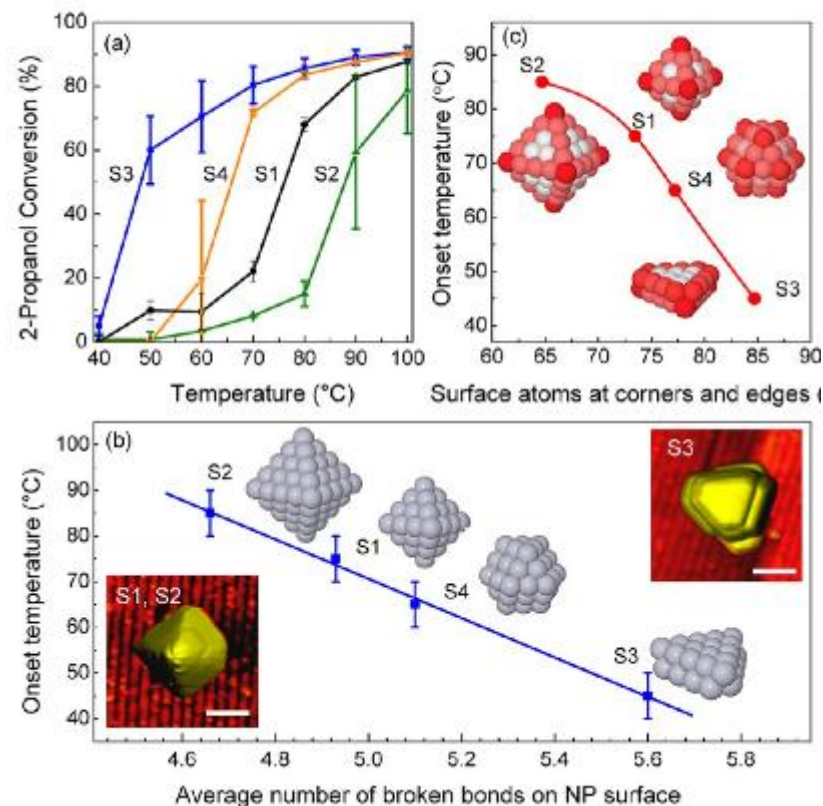


Μικρότερο μέγεθος και χημική δραστηριότητα



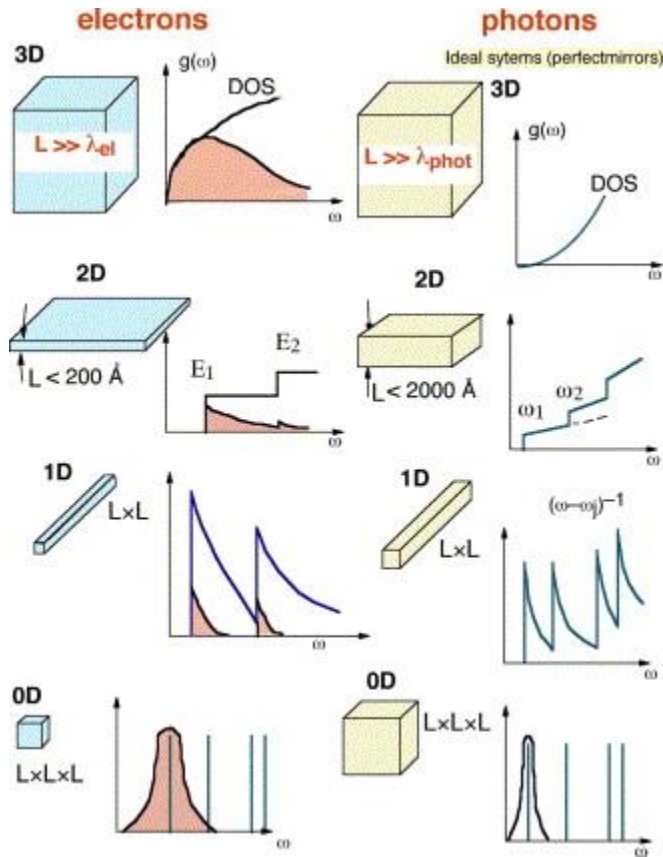
Εντυπωσιακές νέες καταλυτικές ιδιότητες συμπεριλαμβανομένων και ενισχυμένων επιπέδων δραστηριότητας και εκλεκτικότητας έχουν αναφερθεί για καταλύτες νανοσωματιδίων (NP), σε σύγκριση με τα ακατέργαστα υλικά.

εικόνα: Cho A., *Science*, **2003**, 299, 1684.
Roldan Cuenya B., *Thin Solid Films*, **2010**, 518, 3127.



(a) Μερική οξείδωση 2-προπανόλης από Pt NP με παρόμοιο μέγεθος (~0.8 nm S1, ~1 nm S2, S3, S4) αλλά διαφορετικό σχήμα! (b) Θερμοκρασία αντίδρασης ως προς την σχετική αναλογία ατόμων σε ακμές και γωνίες των NPs.

Roldan Cuenya B., *Acc. Chem. Res.*, **2013**, 46, 1682.



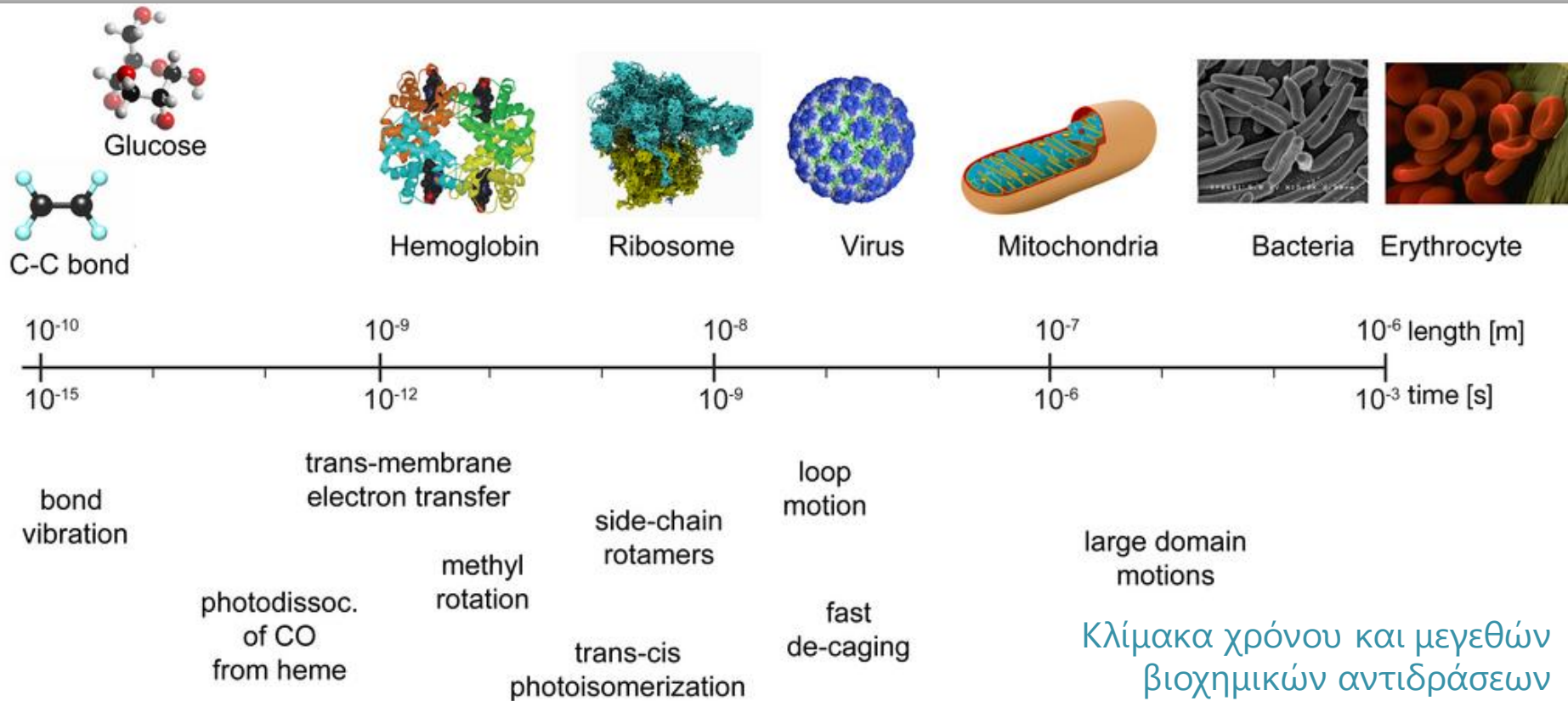
Είναι επομένως σημαντική η κατανόηση του τρόπου που μεταβάλλονται οι ιδιότητες των υλικών με την μεταβολή του μεγέθους τους προκειμένου να στοχεύσουμε στο σωστό συνδιασμό δομής και κλίμακας για την επίτευξη ενός επιθυμητού στόχου.

Σχηματική αναπαράσταση συστημάτων που διαφέρουν στην διάσταση. Κβάντωση της κίνησης ηλεκτρονίων σε κβαντικά πηγάδια, σύρματα, κουτιά (αριστερά) ή του τρόπου κβάντωσης φωτονίων σε μικροκιλότητες (δεξιά).

Weisbuch C., Benisty H. [Progress in the control of the light-matter interaction in semiconductors](#), *Solid State Comm.*, **2005**, 135, 627–637.

ΝανοBIOτεχνολογία

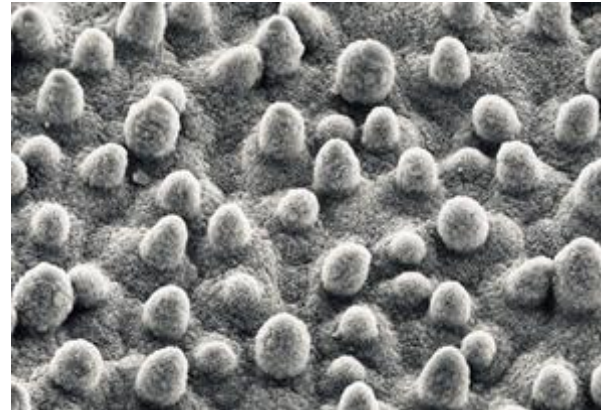
Κλάδος της νανοτεχνολογίας με βιολογικές και βιοχημικές εφαρμογές ή χρήσεις. Στη νανοβιοτεχνολογία μελετάται συχνά η Φύση ως πηγή έμπνευσης για την κατασκευή νέων συσκευών.



Η Φύση σαν έμπνευση - Το φαινόμενο του λωτού (lotus effect)



Ο λωτός (*Nelumbo nucifera*) είναι υδρόβιο φυτό (Α.Ασία, Ν. Αμερική). Εξαιτίας της ιδιότητάς του να διατηρεί τα φύλλα του καθαρά, ακόμα και όταν βρίσκεται σε βρώμικο περιβάλλον, θεωρείται σύμβολο της καθαρότητας για τον Βουδισμό.



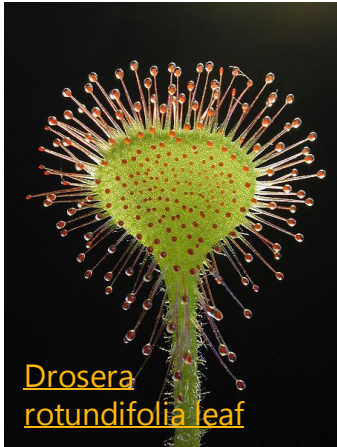
Επιφάνεια
φύλλου
λωτού

Η υπερυδροφοβικότητα των φύλλων του λωτού έχει αποτελέσει έμπνευση για την δημιουργία νέων υπερυδρόφωβων υλικών με ενδιαφέρουσες εφαρμογές*.

Marmur A., Superhydrophobic and superhydrophobic surfaces: from understanding non-wettability to design considerations, *Soft Matter*, **2013**, 9, 7900.

Bhushan, B., Jung, Y. C., Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction, *Progress in Materials Science*, 2010, 56, 3472.

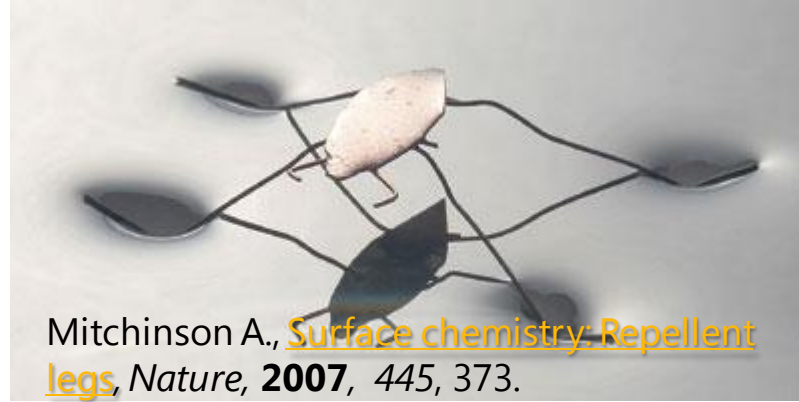
Η Φύση σαν έμπνευση



Drosera rotundifolia leaf



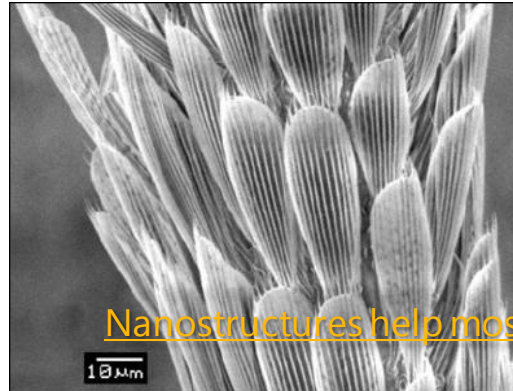
Carnivorous plant
Drosera rotundifolia
(*Droseraceae*), leaf surface.



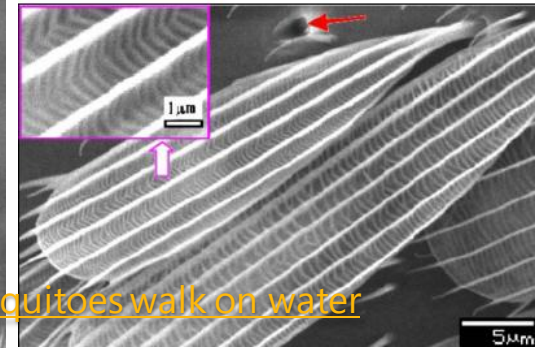
Mitchinson A., *Surface chemistry: Repellent legs*, *Nature*, **2007**, 445, 373.



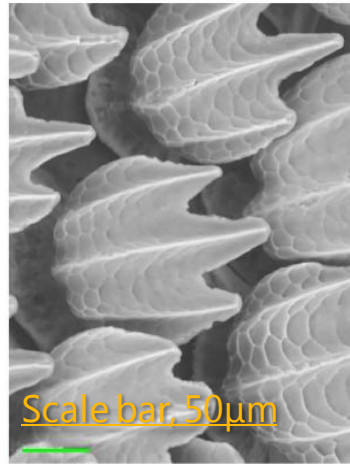
Pond skater



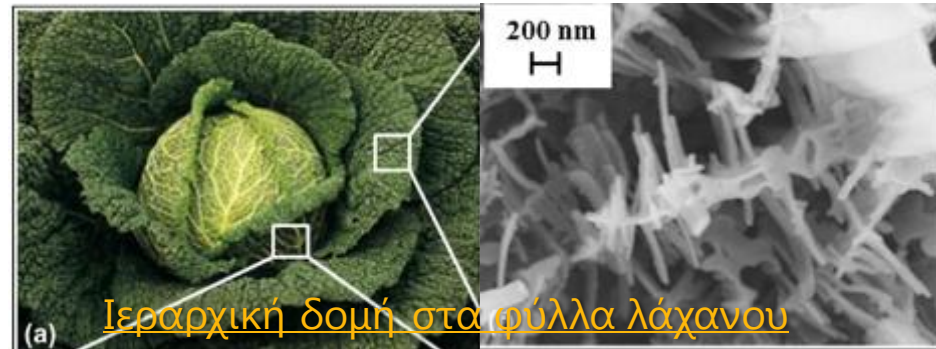
Nanostructures help mosquitoes walk on water



Sphyrna tiburo

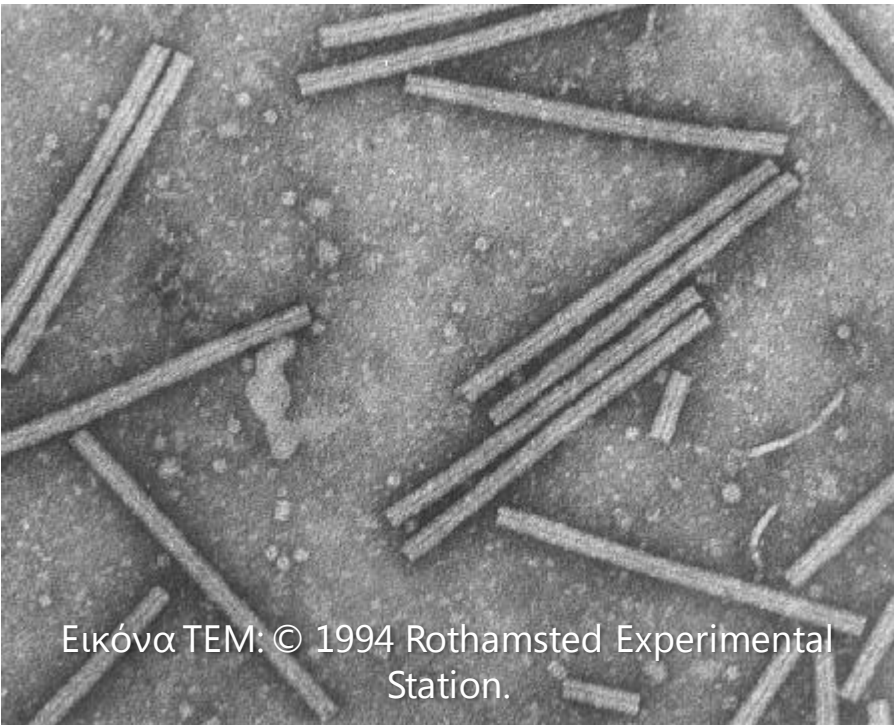


Scale bar, 50 μm

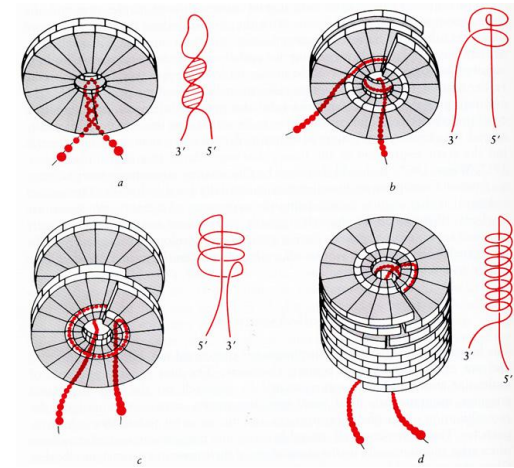


Ιεραρχική δομή στα φύλλα λάχανου

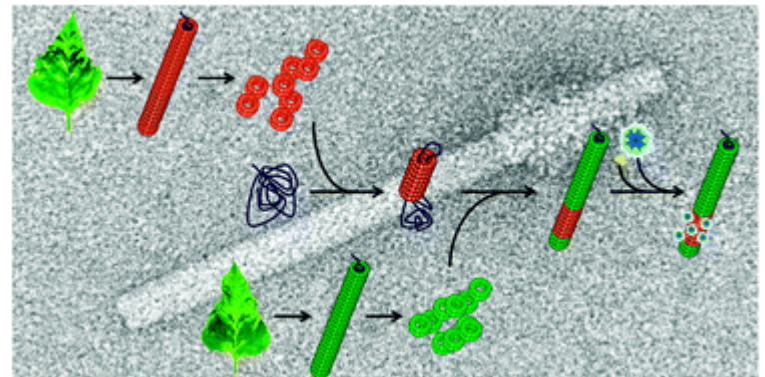
Ιός TMV



Εικόνα TEM: © 1994 Rothamsted Experimental Station.

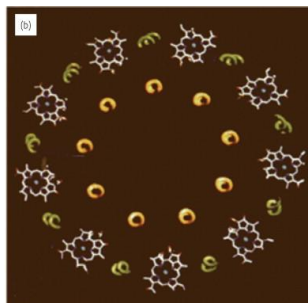
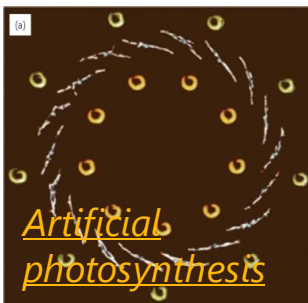
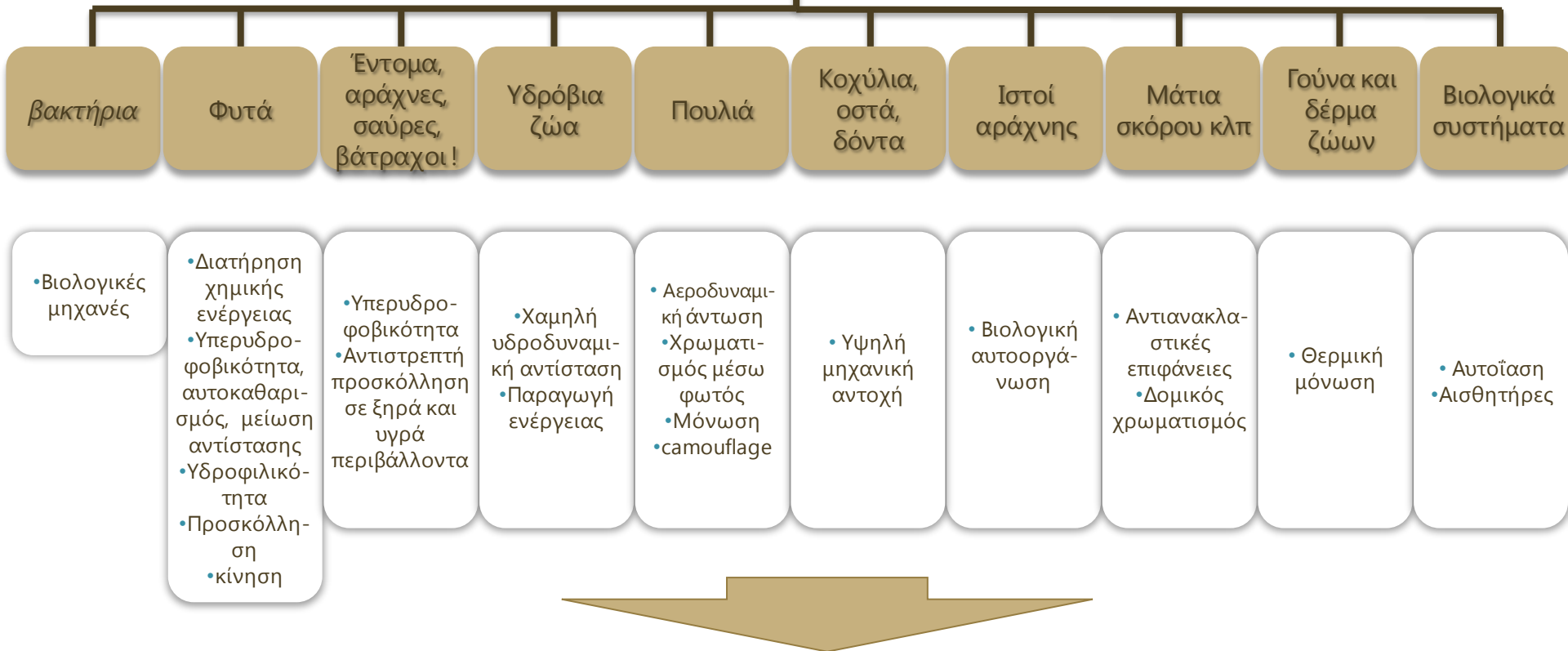


Στάδια αυτοοργάνωσης TMV

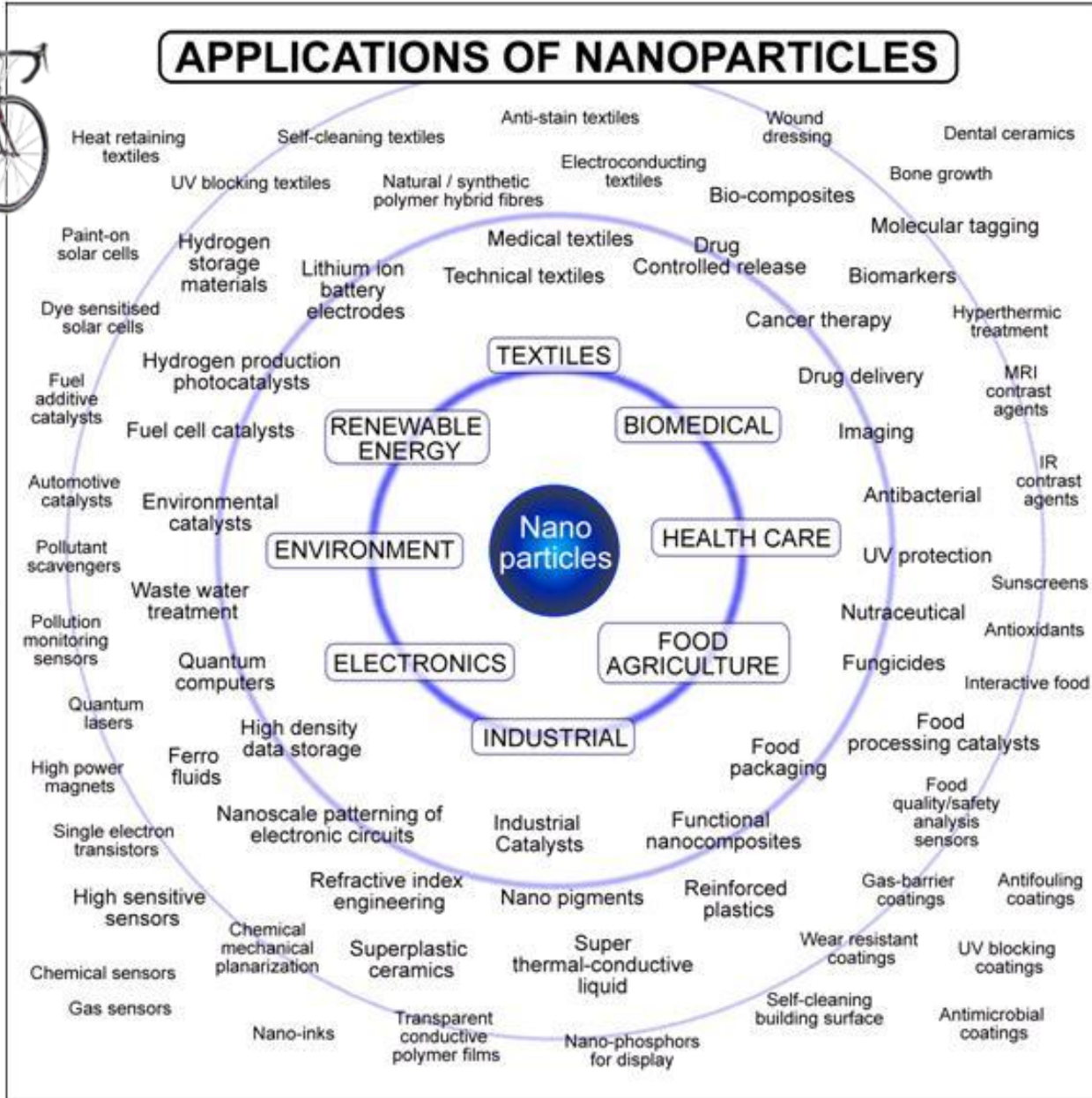


Wege et al., *TMV nanorods with programmed longitudinal domains of differently addressable coat proteins*, *Nanoscale*, **2013**, 5, 3808.

Νανοδομές στη Φύση



(αναμενόμενες) εφαρμογές νανοσωματιδίων



Πλεονεκτήματα και ευκαιρίες

- Οικονομία
 - 15 % της συνολικής παγκόσμιας παραγωγής του μεταποιητικού τομέα το 2014.
 - Θα συνεισφέρει ~\$1 τρισεκατομμύρια στην παγκόσμια οικονομία μέχρι το 2015 – *Louise Valle, Chubb Corp.*
- Βιομηχανία
 - Μικρογράφηση (Miniaturization), ενδογενής παραγωγή, μείωση των αποβλήτων
- Περιβάλλον
 - EPA: δυνατότητα μείωσης της κατανάλωσης ενέργειας κατά 14.6%
 - Μπορεί να ελαχιστοποιήσει τα ταξικά απόβλητα
- Ιατρική
 - Επανάσταση στους τρόπους εντοπισμού, πρόληψης και θεραπείας διαφόρων ασθενειών και παθήσεων conditions.
- Έρευνα
 - 2005: ~\$1.1 δισεκατομμύρια επένδυση σε R&D (NNI)

Κίνδυνοι ;

- **Επαγγελματικοί;** (ήδη υπαρκτοί για ερευνητές, επιστήμονες και τεχνικό προσωπικό)
 - Πηγές: Κατασκευή, μεταφορά, αποθήκευση, χρήση και απόρριψη των σωματιδίων
 - Κίνδυνοι: Έλλειψη προστασίας, αδυναμία παρακολούθησης και απομόνωσης νανοσωματιδίων
- **Περιβαλλοντικοί;**
 - Κίνδυνοι: Πλήρης διείσδυση νανοσωματιδίων στο περιβάλλον, ανησυχία για μία νέα κατηγορία μη βιοαποικοδομήσιμων ρύπων
- **Καταναλωτής;**
 - Πηγές: Δέρμα → κυκλοφορία του αίματος, αναπνοή → πνεύμονες, κατάποση, χορήγηση φαρμάκου
 - Κίνδυνοι: Διείσδυση στις μεμβράνες του εγκεφάλου, διαταραχή του ανοσοποιητικού συστήματος, ακούσια εισροή των σωματιδίων σε όλο το σώμα, κλπ.

Κίνδυνοι ;



Ανεπαρκής έρευνα, και γνώση των πιθανών κινδύνων (δεν υπάρχουν δεδομένα και χρόνιες μελέτες), Απρόβλεπτες παρενέργειες και χρόνια προβλήματα, Εξαιρετικά ευρύ φάσμα παρενεργειών

Πρέπει να εξεταστούν τόσο οι θετικές όσο και οι αρνητικές πτυχές της νανοτεχνολογίας σε βάθος ανάλογα και να ανακοινωθούν κίνδυνοι, αξιοπιστία και παρενέργειες.

[Nanotechnology and the European Product Liability Directive.](#)



νάνο



“έξυπνα μόρια” ή
“καινοτόμα μόρια”

L'Oréal Research & Innovation > The great discoveries > The major active ingredients developed by L'Oréal Research

THE MAJOR ACTIVE INGREDIENTS DEVELOPED BY L'ORÉAL RESEARCH

To create new highly effective active ingredients, one of the strengths of their innovation strategy, L'Oréal's researchers use synthetic chemistry and biotechnologies.

One of the strengths of L'Oréal Research lies in the ability of the teams to create new highly effective active ingredients in the service of beauty. Protected for several decades by a dynamic policy of patents, these active ingredients, owned by the group, constitute a precious asset and play an essential role in the innovation strategy. They are derived from two main lines of approach. First approach: synthetic chemistry gentle, environmentally friendly, the historic platform for the group's expertise. Second approach: biotechnologies, in which L'Oréal has elected to invest since the late 1980s and that can focus on marine, bacterial or botanical origins.

DEDIFFERENTIATED ROSE CELLS - 2012

TO FIND OUT MORE

Πως κατασκευάζουμε νανοδομές;

Προσέγγιση Top-down

Η οικοδόμηση ξεκινά από ένα μεγαλύτερο δομικό στοιχείο και ακολουθεί μετασχηματισμός του ("σκάλισμα" όπως σε ένα γλυπτό)
Στον τομέα της νανοτεχνολογίας: σχηματοποίηση (χρησιμοποιώντας φωτολιθογραφία) και χαρακτηριστική για απομάκρυνση του πλεονάζοντος υλικού όπως στην κατασκευή ολοκληρωμένων κυκλωμάτων.



βράχος



Ειδώλιο γυναικείας
μορφής κανονικού τύπου
(Παραλλαγή Σπεδού)
μάρμαρο

Πρώιμη Κυκλαδική II
περίοδος
Φάση Σύρου
2800-2300 πΧ

Προσέγγιση Bottom-up

Οικοδόμηση μέσω οργάνωσης μικρότερων συστατικών (όπως η κατασκευή ενός κινητήρα αυτοκινήτου), συναρμολόγηση άτομο με άτομο ή μόριο με μόριο.

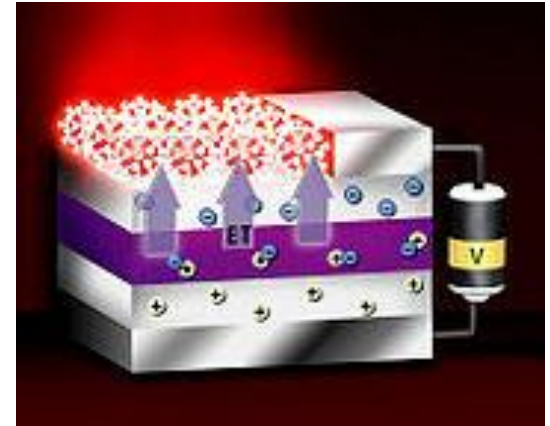
Στον τομέα της νανοτεχνολογίας: αυτοοργάνωση των ατόμων και των μορίων, όπως στα χημικά και βιολογικά συστήματα.



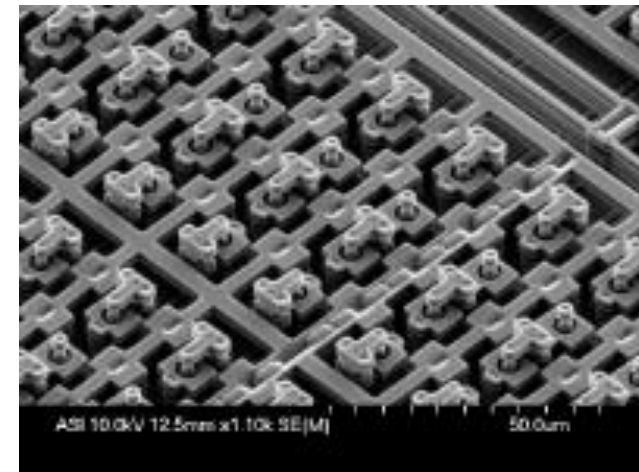
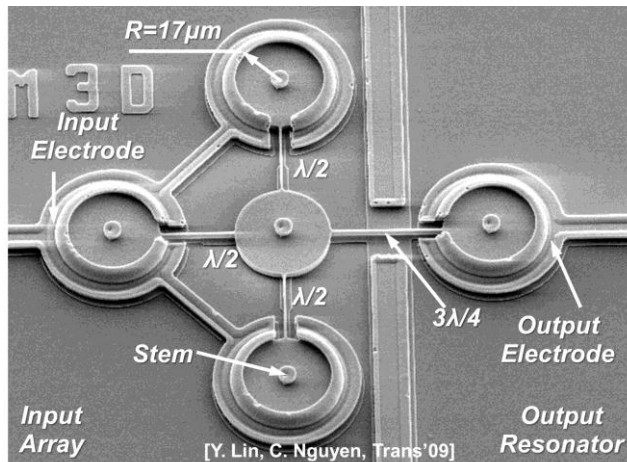
Προσεγγίσεις Top-down

Επιδιώκουν να δημιουργήσουν μικρότερες συσκευές με τη χρήση μεγαλύτερων κατευθύνοντας τη συναρμολόγησή τους.

Τεχνικές στερεάς κατάστασης μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να δημιουργήσουν νέα νανοηλεκτρομηχανικά συστήματα ή NEMS.



Συσκευή που μεταφέρει ενέργεια από στιβάδες κβαντικών πηγαδιών πάχους νανομέτρων σε νανοκρυστάλλους που βρίσκονται πάνω από αυτές, προκαλώντας την εκπομπή ορατού φωτός από τους νανοκρυστάλλους.

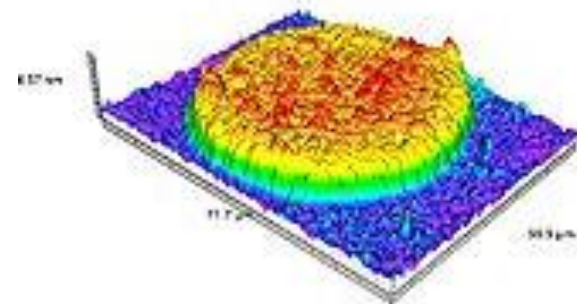


Προσεγγίσεις Bottom-up

Επιδιώκουν την οργάνωση μικρότερων συστατικών σε πολύπλοκα συγκροτήματα / οργανομένες νανοδομές.

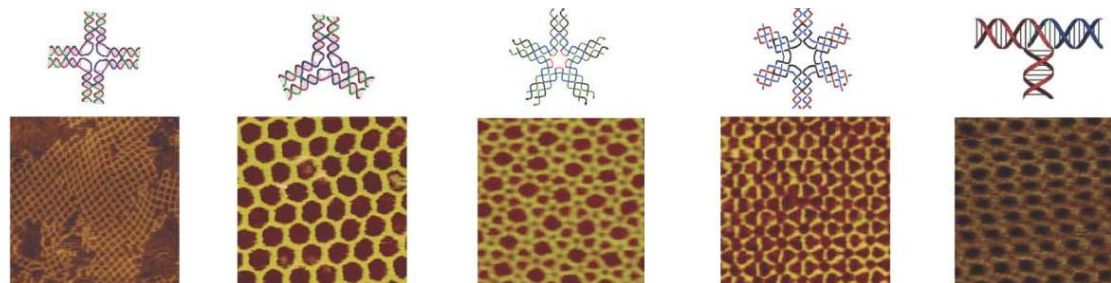
Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η νανοτεχνολογία DNA που χρησιμοποιεί την συγγένεια των βάσεων κατά Watson-Crick για να κατασκευάσει καλά καθορισμένες δομές από DNA και άλλα νουκλεϊνικά οξέα.

Γενικότερα, η μοριακή αυτοοργάνωση επιδιώκει να εφαρμόσει της αρχές της υπερμοριακής χημείας και της μοριακής αναγνώρισης, για να προκαλέσει αυθόρμητη αυτοοργάνωση μοριακών συστατικών σε κάποια χρήσιμη διαμόρφωση.



DNA biochip

α)

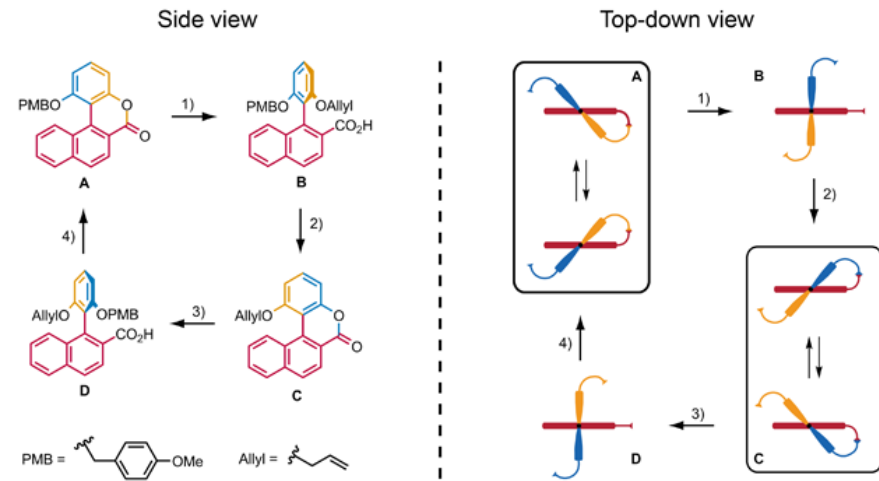


Λειτουργικές Προσεγγίσεις

Επιδιώκουν να αναπτύξουν μοριακά συστατικά που φέρουν μία επιθυμητή λειτουργικότητα χωρίς να λαμβάνεται υπόψη το πώς θα μπορούσαν αυτά να οργανωθούν σε δομές.

Η μοριακή ηλεκτρονική για παράδειγμα επιδιώκει να αναπτύξει μόρια με χρήσιμες ηλεκτρονικές ιδιότητες. Αυτές θα μπορούσαν στη συνέχεια να χρησιμοποιηθούν ως ένα μόνο μόριο συστατικά σε μια συσκευή νανοηλεκτρονικής. Για παράδειγμα τα rotaxanes και catenanes.

Οι συνθετικές χημικές μέθοδοι μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για να δημιουργήσουν συνθετικούς μοριακούς κινητήρες, όπως πχ ένα λεγόμενο νανοαυτοκίνητο.



Χημικά καθοδηγούμενος περιστροφικός κινητήρας από τον [Feringa](#) και τους συνεργάτες του



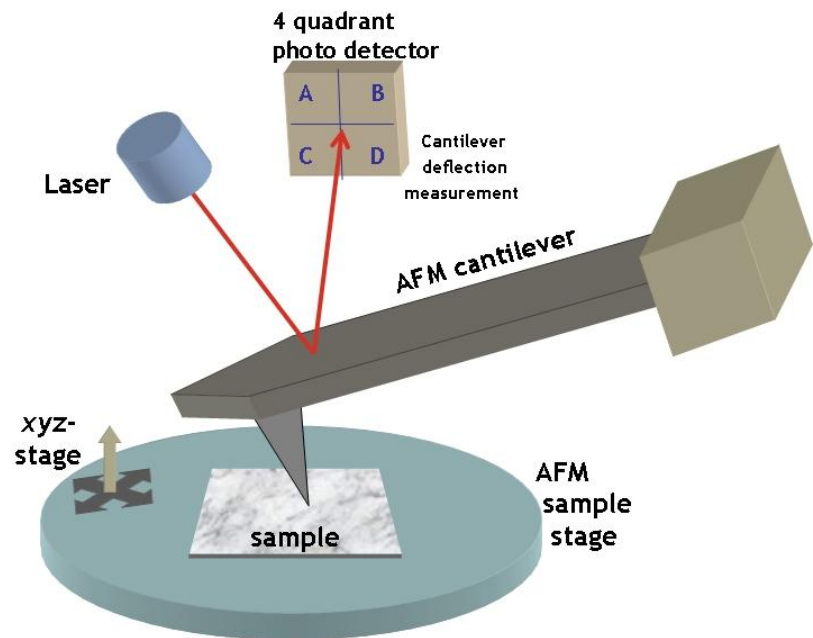
Ελεγχόμενος από τάση διακόπτης, μία μοριακή ηλεκτρονική συσκευή που κατασκευάστηκε το 1974. Συλλογή Smithsonian Chip

Εργαλεία και Τεχνικές

Εργαλεία: Το μικροσκόπιο ατομικών δυνάμεων (AFM) και το Σαρωτικό Μικροσκόπιο Σήραγγας (STM) είναι δύο πρώτες εκδοχές ανιχνευτών σάρωσης που βοήθησαν ουσιαστικά στην εξέλιξη της νανοτεχνολογίας.

Μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να μελετηθούν επιφάνειες αλλά και να κινήσουμε άτομα και μόρια. Με το σχεδιασμό διαφορετικών tips (ακίδων), αυτά τα μικροσκόπια, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να «χαράξουν» δομές στις επιφάνειες ή να βοηθήσουν στην αυτοοργάνωση δομών. Με τη χρήση, για παράδειγμα, μικροσκοπίου προσανατολισμένης σάρωσης με συγκεκριμένα χαρακτηριστικά στο tip, τα άτομα μπορούν να μετακινηθούν σε μια. Επί του παρόντος, είναι δαπανηρή και χρονοβόρα για μαζική παραγωγή τέτοιων tips, αλλά αποτελούν σημαντικό εργαλείο για έρευνα στο εργαστήριο.

Τεχνικές : νανολιθογραφία (πχ οπτική λιθογραφία), λιθογραφία ακτίνων-Χ, dip pen νανολιθογραφία










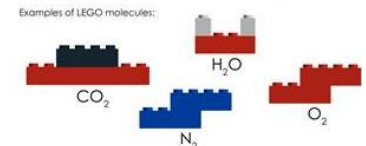
Η συνήθης διάταξη AFM, μετρά πολύ μικρές αλληλεπιδράσεις (δυνάμεις < 1 nN) που αναπτύσσονται μεταξύ της επιφάνειας της ακίδας του AFM που βρίσκεται τοποθετημένη σε ένα εύκαμπτο βραχίονα (cantilever) και της μελετούμενης επιφάνειας δείγματος.

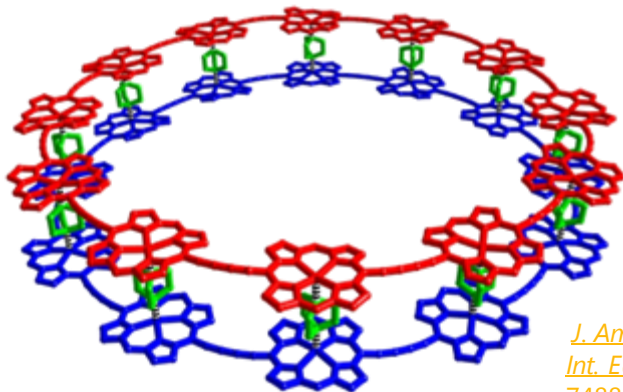
Γιατί μόρια;

Η κατανόηση των χημικών ιδιοτήτων των περισσότερων ατόμων, της φύσης των χημικών δεσμών και των ιδιοτήτων (φυσικών και χημικών) των μορίων, καθιστούν τα μόρια (σε σχέση πχ με τα άτομα) σαν το πλέον κατάλληλο σύστημα για την εφαρμογή του bottom-up approach στην νανοτεχνολογία.

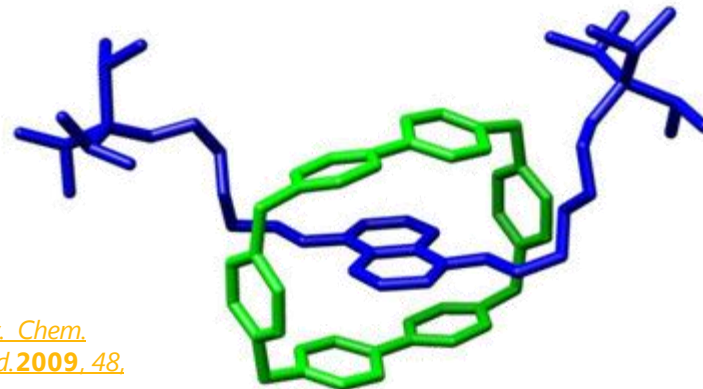
- Τα μόρια έχουν το κατάλληλο μέγεθος και ελεγχόμενη σταθερότητα (που εξαρτάται από την δομή). Όλα τα μόρια μίας ένωσης είναι όμοια μεταξύ τους.
- Τα μόρια είναι ευέλικτα.
- Τα μόρια έχουν καλά καθορισμένη σύσταση και διαμόρφωση στο χώρο.
- Μερικά μόρια μπορούν να αυτοοργανωθούν.
- Τα μόρια έχουν ενδογενή χαρακτηριστικά και ιδιότητες που μπορούν να φανούν ιδιαίτερα χρήσιμες για την κατασκευή και τον χειρισμό νανοδομών:
 - Πχ μόρια που έχουν εκτεταμένα π-συστήματα και επομένως αγωγιμότητα η οποία μπορεί να ενεργοποιηθεί και να απενεργοποιηθεί με την αλλαγή μοριακή διαμόρφωση που μπορεί να προκληθεί από κάποιο εξωτερικό ερέθισμα (πχ φως).

Hydrogen (H)	=	
Sodium (Na)	=	
Calcium (Ca)	=	
Carbon (C)	=	
Nitrogen (N)	=	
Oxygen (O)	=	
Chlorine (Cl)	=	



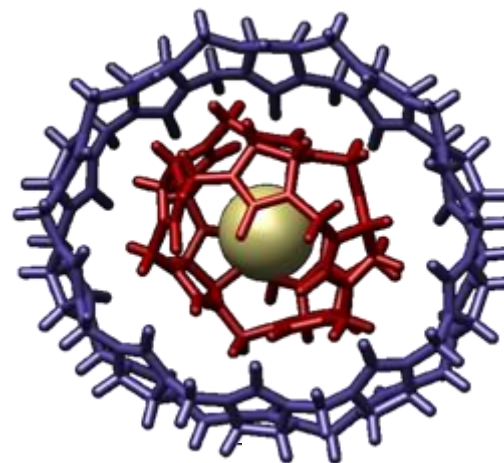


J. Am. Chem. Soc. **2011**, *133*, 20962; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5572; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7488

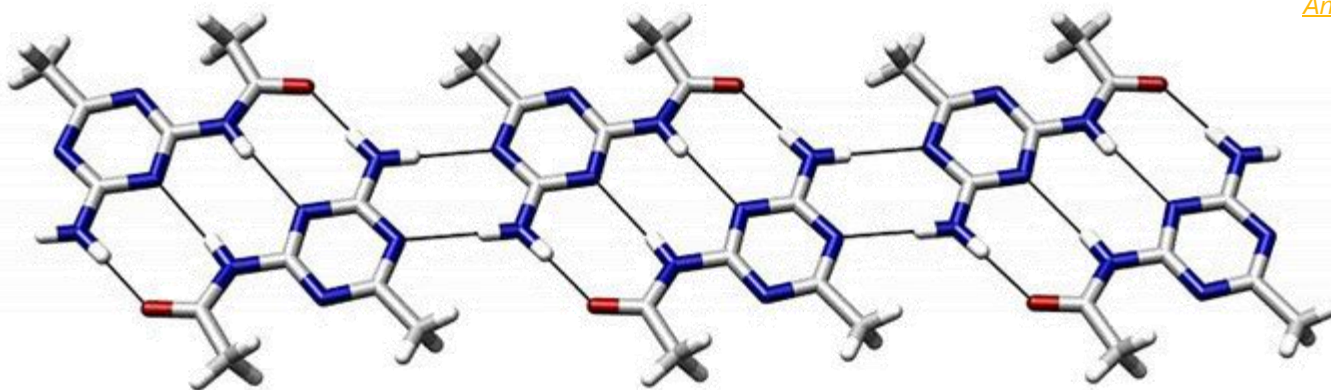


Eur. J. Org. Chem., **1998**, 2565–2571

Η Μοριακή Αυτοοργάνωση
σαν βασικό εργαλείο της
bottom-up προσέγγισης



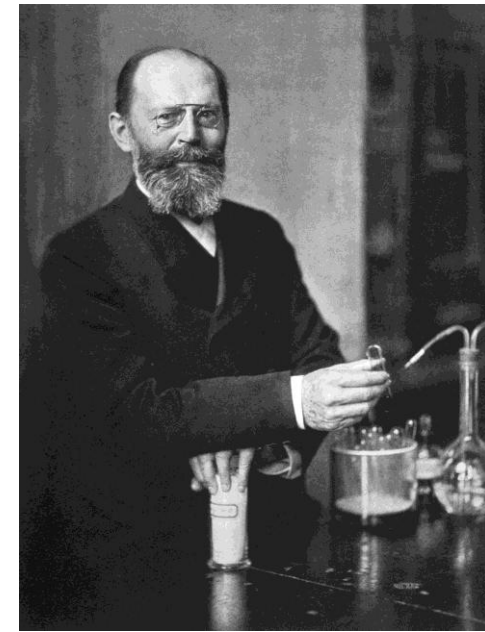
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 275–277



Angew. Chem. Int. Ed. **37** (1-2): 75–78.

Emil Fischer: Κλειδί και κλειδαριά

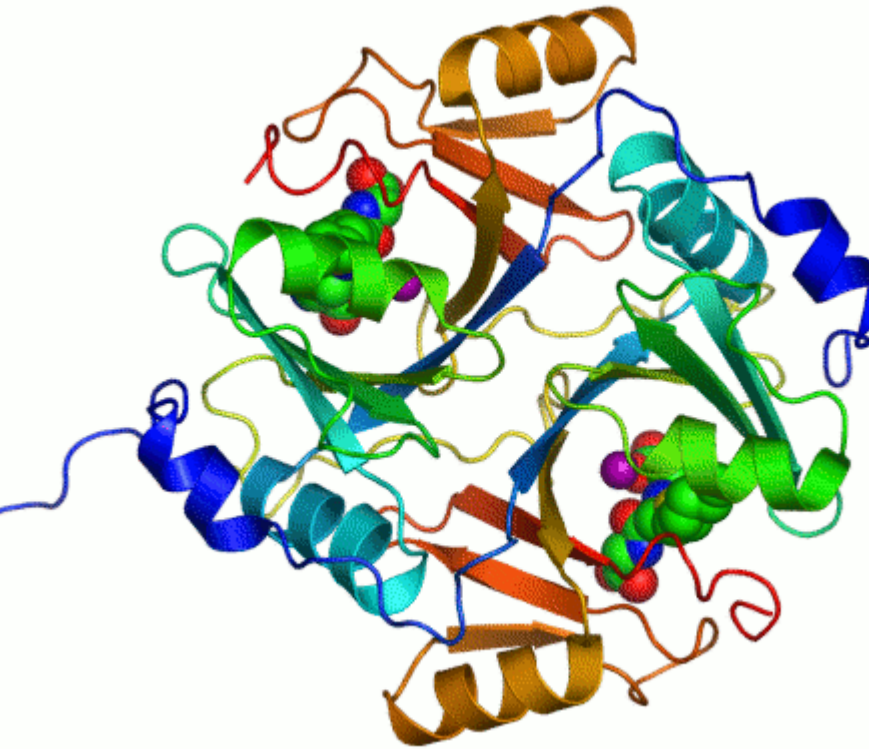
1890: Ακόμα και πριν την κατανόηση των μοριακών δομών, αναγνωρίστηκε η σημασία της τρισδιάστατης δομής ενός μορίου. Προτάθηκε ότι, προκειμένου να αλληλεπιδράσουν εξειδικευμένα δύο είδη, θα πρέπει να έχουν **συμπληρωματικό σχήμα και χημική δομή** προσομοιάζοντας τον τρόπο που ένα κλειδί ταιριάζει σε μια κλειδαριά.



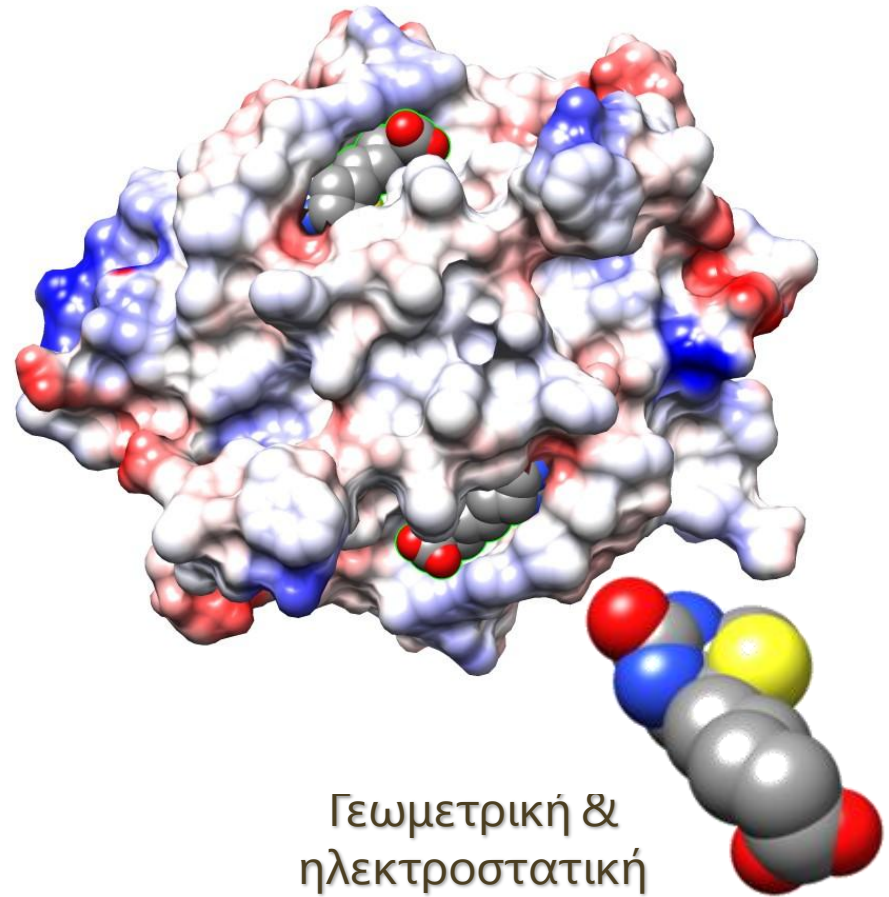
Nobel Prize in 1902.



Μοντέλο κλειδιού κλειδαριάς

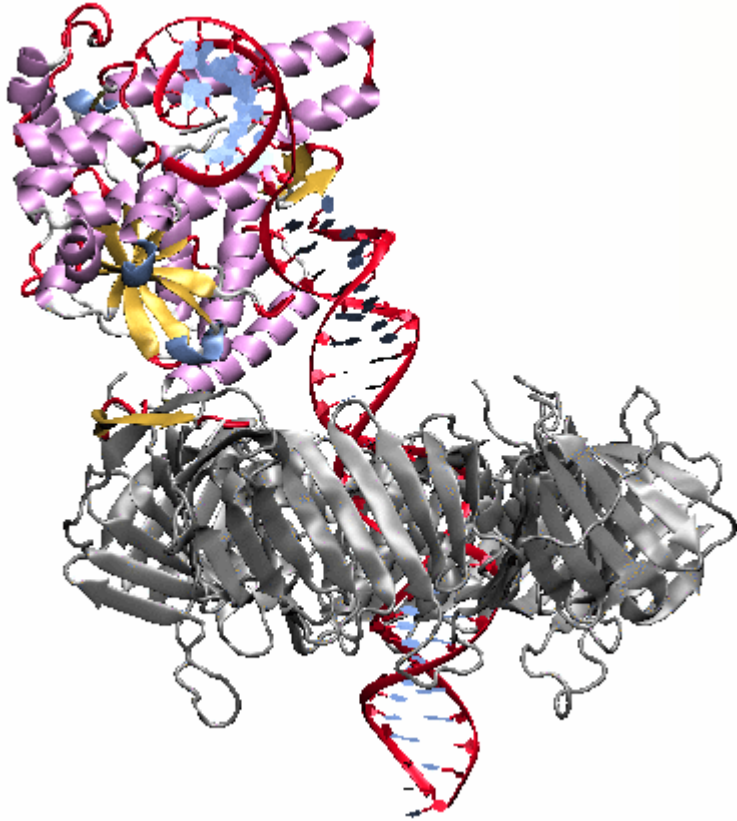


Γλυοξαλάση I (1BH5): Τα απαραίτητα για τη κατάλυση άτομα ψευδαργύρου, ο αναστολέας, S-hexylglutathione, εμφανίζεται με μοντέλο van der Waals (πράσινο για τον άνθρακα, μπλε για το άζωτο, το οξυγόνο κόκκινο και κίτρινο για το θείο).

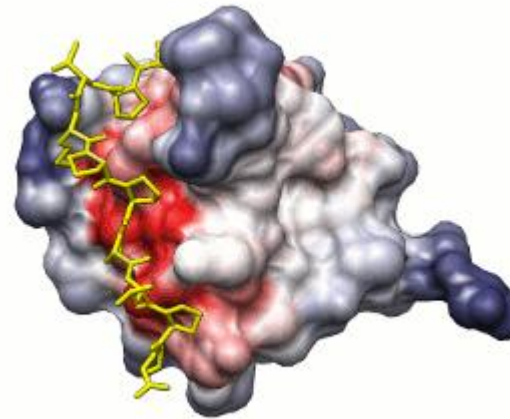


Γεωμετρική &
ηλεκτροστατική
συμπληρωματικότητα

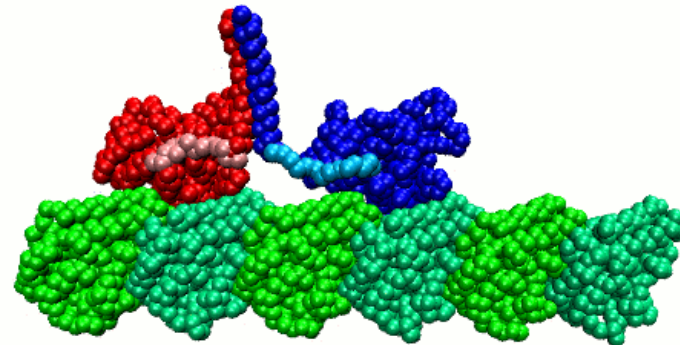
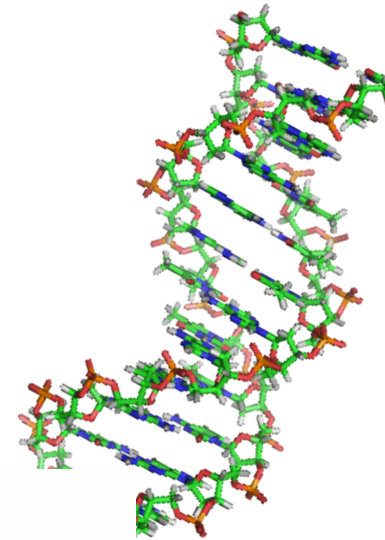
Γεωμετρική & ηλεκτροστατική συμπληρωματικότητα



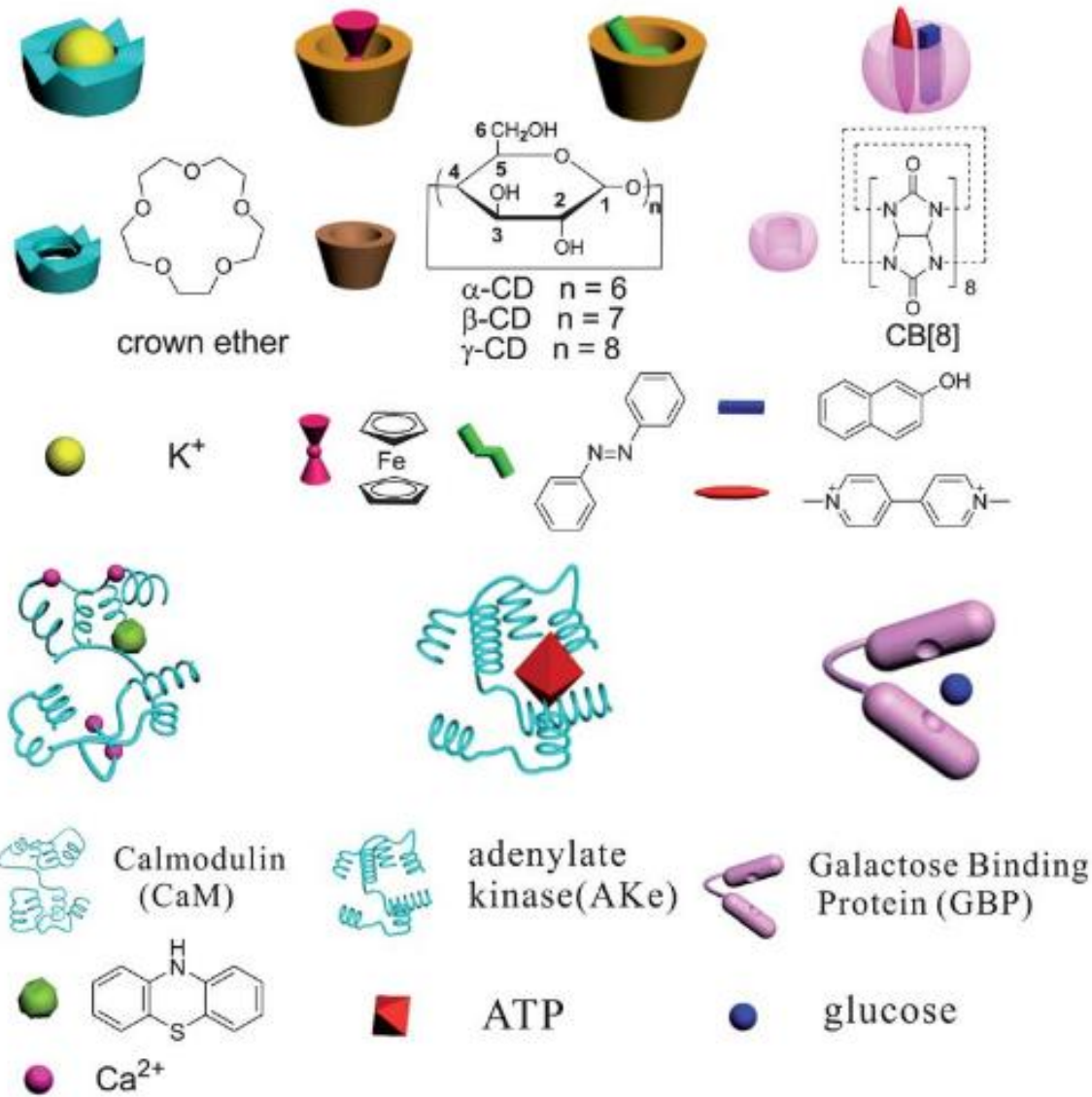
Η Flap endonuclease 1 (FEN1) καταλύει την ενδονουκλεολυτική διάσπαση διακλαδισμένων δομών DNA η RNA (5'flaps). *



SH3 τμήμα της Abl κινάσης που δεσμεύει το πλούσιο σε προλίνη πεπτίδιο APTMPPPLPP.*

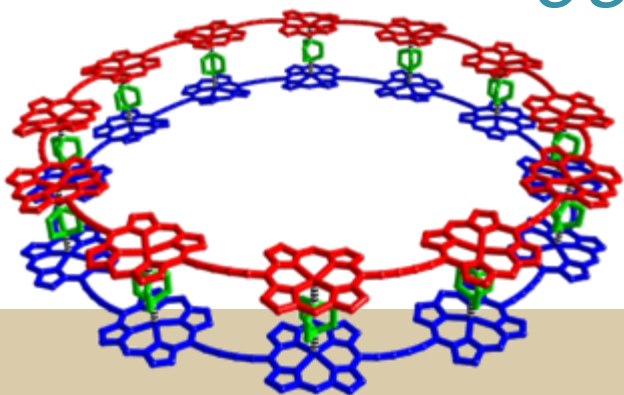


Μοντέλο μοριακής κίνησης κινεσίνης.

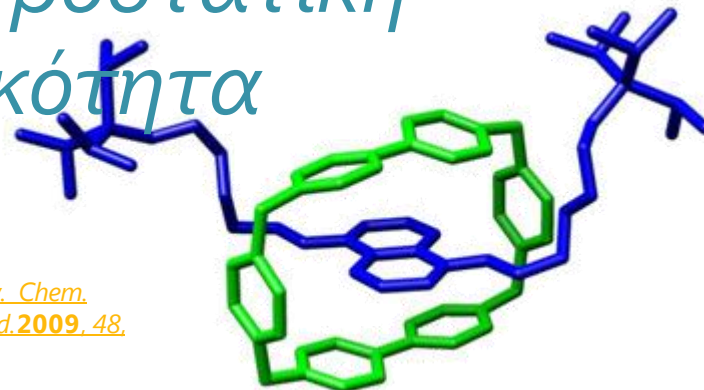


Σχηματική αναπαράσταση δομών μοντέλου κλειδιού - κλειδαριάς.
[Polym. Chem., 2013, 4, 1733-1745.](#)

Γεωμετρική & ηλεκτροστατική συμπληρωματικότητα

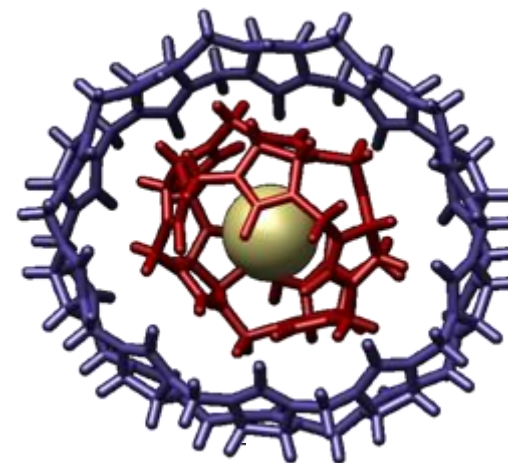


J. Am. Chem. Soc. **2011**, *133*, 20962; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5572; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7488.

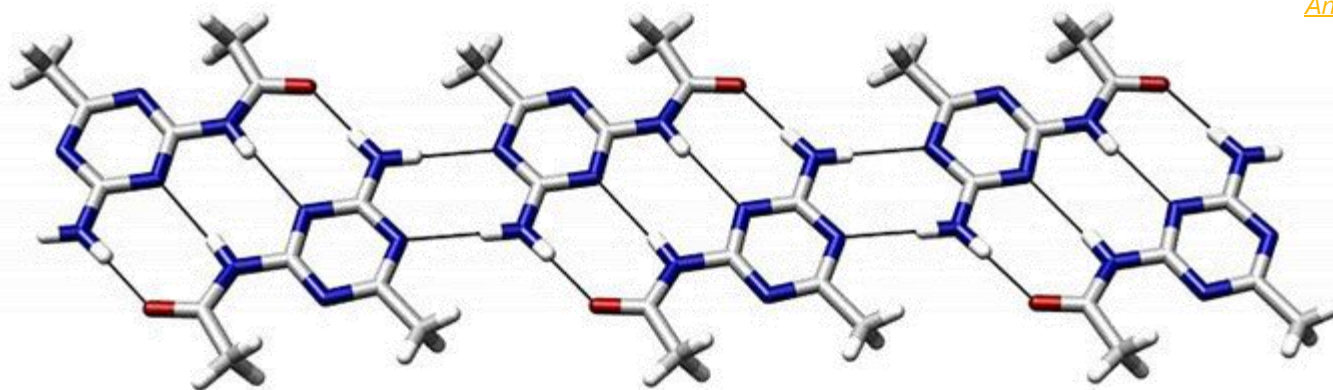


Eur. J. Org. Chem., **1998**, 2565–2571.

Η Μοριακή Αυτοοργάνωση
σαν βασικό εργαλείο της
bottom-up προσέγγισης

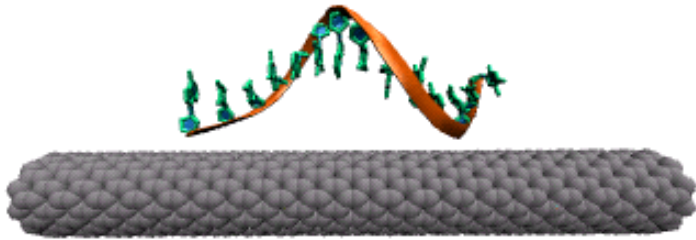


Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 275–277.

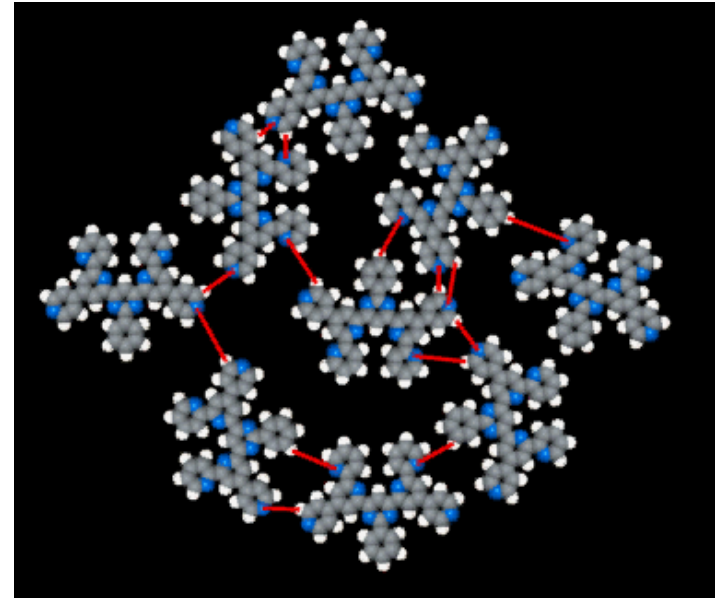


Angew. Chem. Int. Ed. **37** (1-2): 75–78.

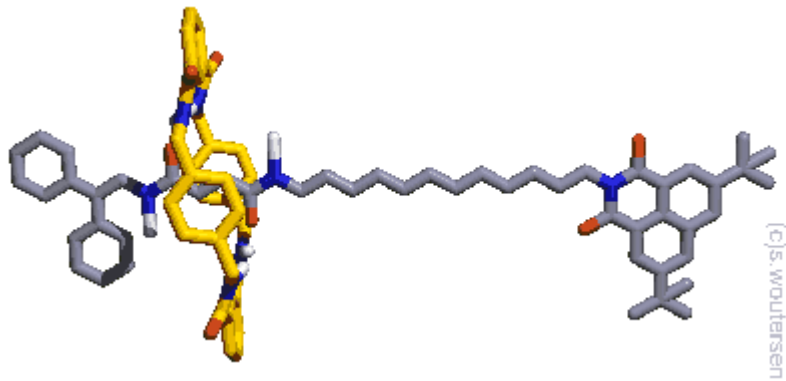
Μοριακή Αυτοοργάνωση



Αυτοοργάνωση ενός υβριδίου DNA-Carbon Nanotube. Το DNA δεσμεύεται στον νανοσωλήνα άνθρακα μέσω π-π stacking αλληλεπιδράσεων μεταξύ των βάσεων του DNA (πράσινοι δακτύλιοι) και των νανοσωλήνων άνθρακα.*



Monte-Carlo προσομοίωση αυτοοργάνωσης μέσω δεσμών υδρογόνου.*

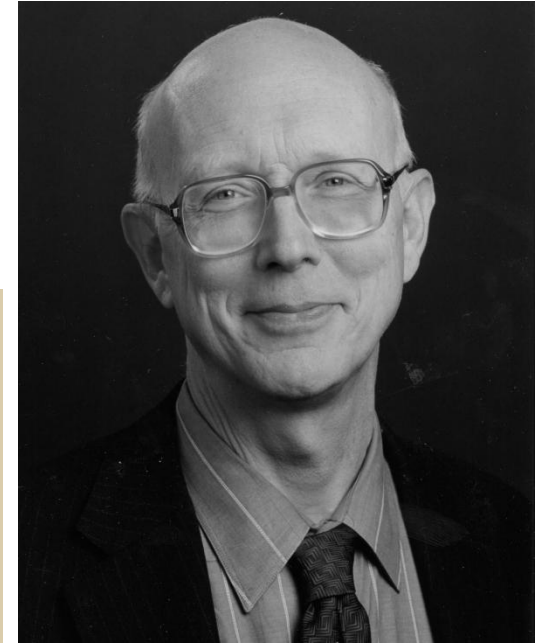


Μοριακές μηχανές ροταξανίων.*

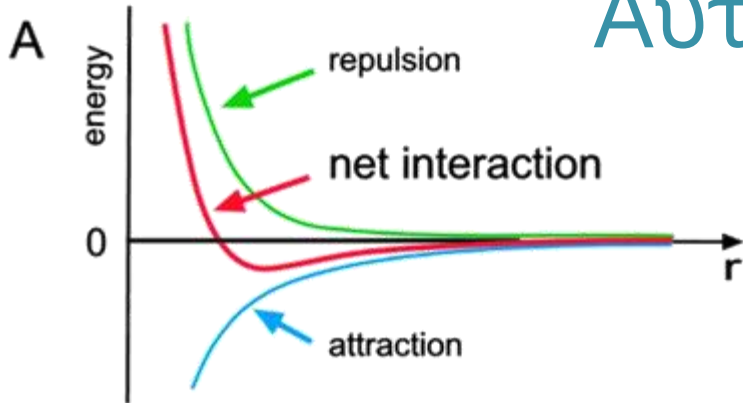
Πέρα από τα μόρια: Αυτοοργάνωση

Η μοριακή αυτοδόμηση και αυτοοργάνωση είναι μία διεργασία κατά την οποία μοριακά συστατικά σχηματίζουν αυθόρμητα συσσωματώματα.

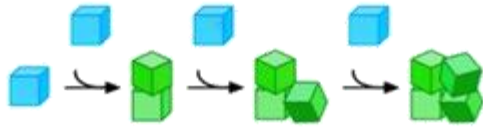
Self-assembly is a process in which components, either separate or linked, spontaneously form ordered aggregates. *Self-assembly can occur with components having sizes from the molecular to the macroscopic, provided that appropriate conditions are met. Although much of the work in self-assembly has focused on molecular components, many of the most interesting applications of self-assembling processes can be found at larger sizes (nanometers to micrometers). These larger systems also offer a level of control over the characteristics of the components and over the interactions among them that makes fundamental investigations especially tractable.*
George M. Whitesides et al, [Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A., 2002, 99, 4769-4774.](#)



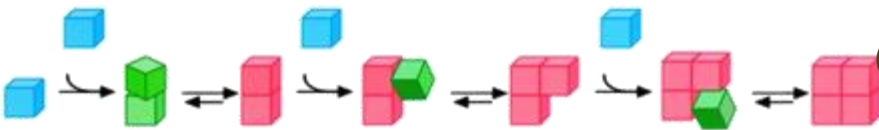
Αυτοοργάνωση



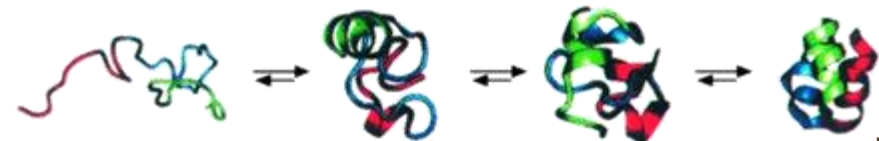
B Irreversibility gives glasses.



C Reversibility gives crystals ...



D ... and ordered macromolecules.



(A) Η αυτοοργάνωση παρουσιάζεται όταν υπάρχει μια συνολική έλξη και ένας διαχωρισμός σε κατάσταση ισορροπίας μεταξύ των συστατικών. Ο διαχωρισμός σε κατάσταση ισορροπίας αντιπροσωπεύει συνήθως μια εξισορρόπηση μεταξύ της έλξεων και απώσεων. Αυτές οι δύο αλληλεπιδράσεις είναι καλά καθορισμένες στη μοριακή αυτοδόμηση, ενώ μπορούν να σχεδιαστούν ανεξάρτητα και σε διεργασίες μακροσκοπικής αυτοδόμησης.

(B & C) Σχηματική αναπαράσταση ουσιαστών διαφόρων ανάμεσα στην μη αντιστρεπτή συσσωμάτωση και την καλά καθορισμένη αυτοδόμηση.

(B) Τα δομικά στοιχεία (μπλε χρώμα) αλληλεπιδρούν μη αντιστρεπτά για να φτιάξουν μη δομημένες υαλώδεις δομές (πράσινο).

(C) Συστατικά που μπορούν να έρθουν σε ισορροπία ή να προσαρμόσουν τις θέσεις τους μόλις έρθουν σε επαφή μπορούν να φτιάξουν δομημένους κρυστάλλους εάν η δομημένη μορφή είναι ενεργειακά ευνοούμενη (κόκκινο)

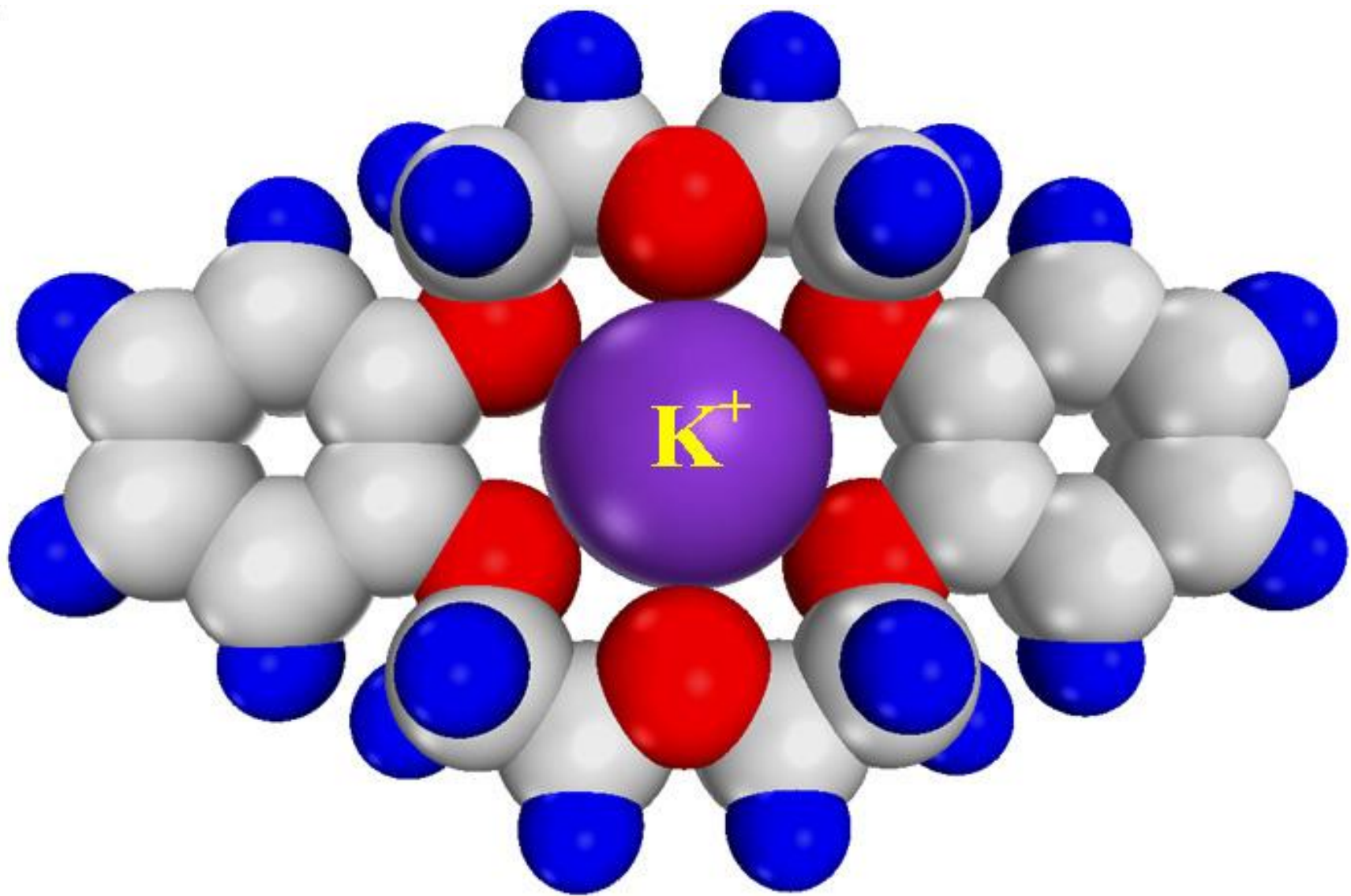
(D) Η βιολογία δίνει πολλά παραδείγματα αυτοδόμησης – εδώ ο σχηματισμός μίας πρωτεΐνης.

Υπερμοριακή Χημεία - Nobel Prize 1987*

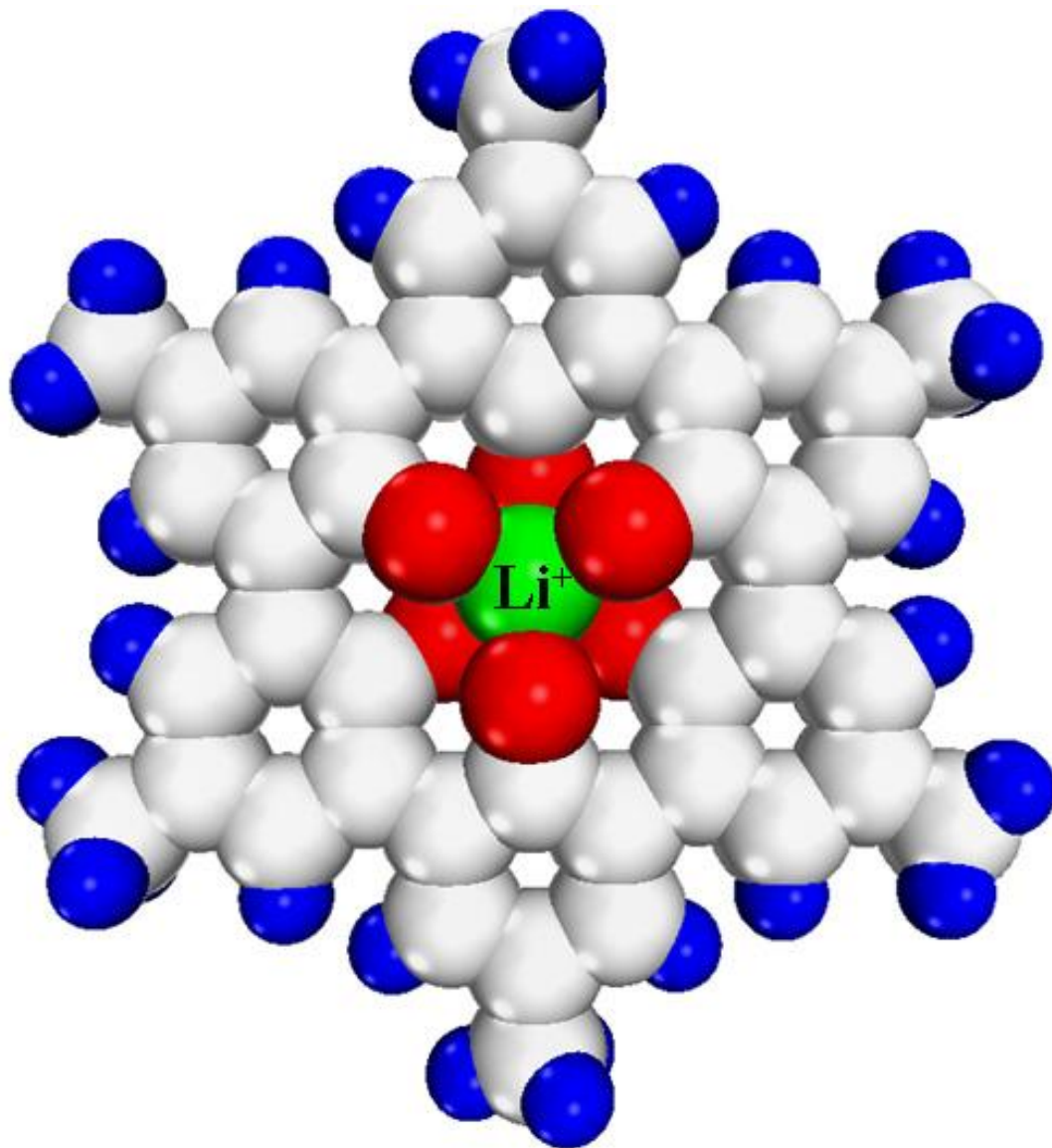
- ✓ Donald J. Cram (1919-2001), *UCLA, USA*
- ✓ Jean-Marie Lehn (1939-), *U. Louis Pasteur, France*
- ✓ Charles J. Pedersen (1904-1989), *Du Pont, USA*

“for their development and use of molecules with structure-specific interactions of high selectivity”

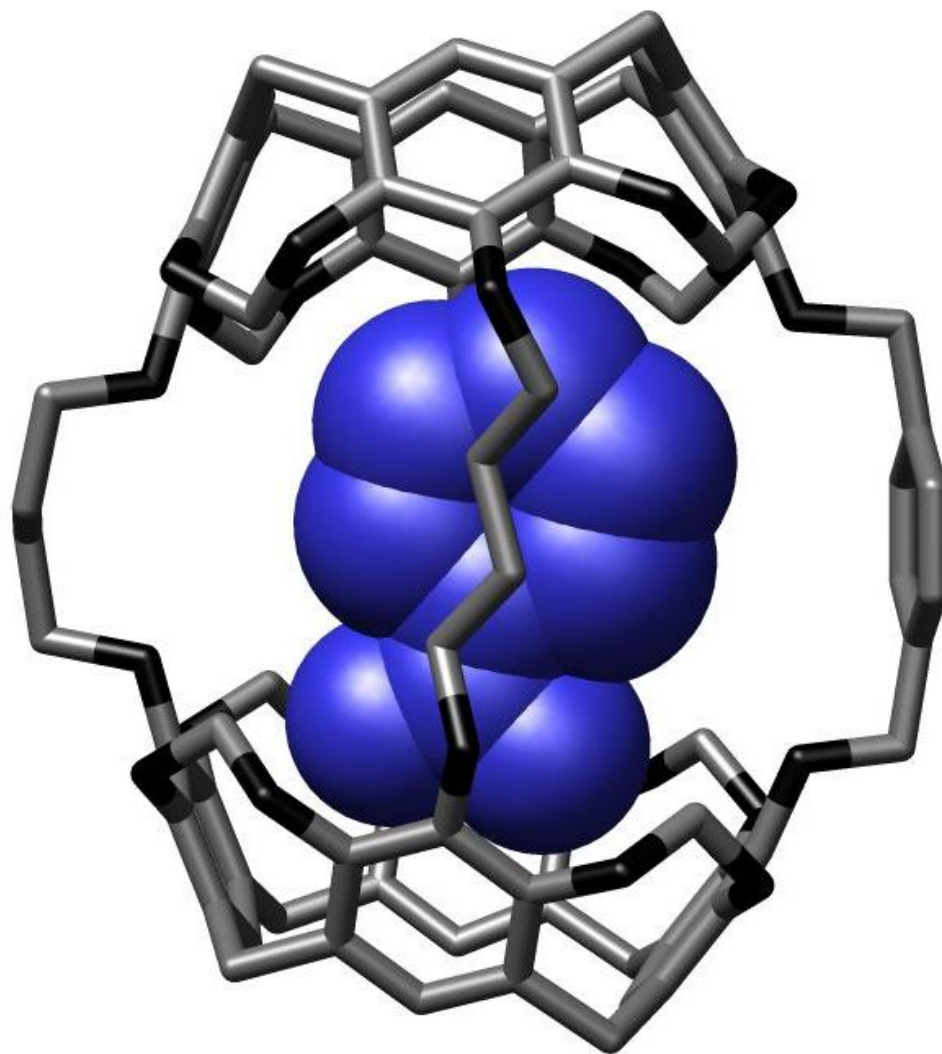
Charles J. Pedersen



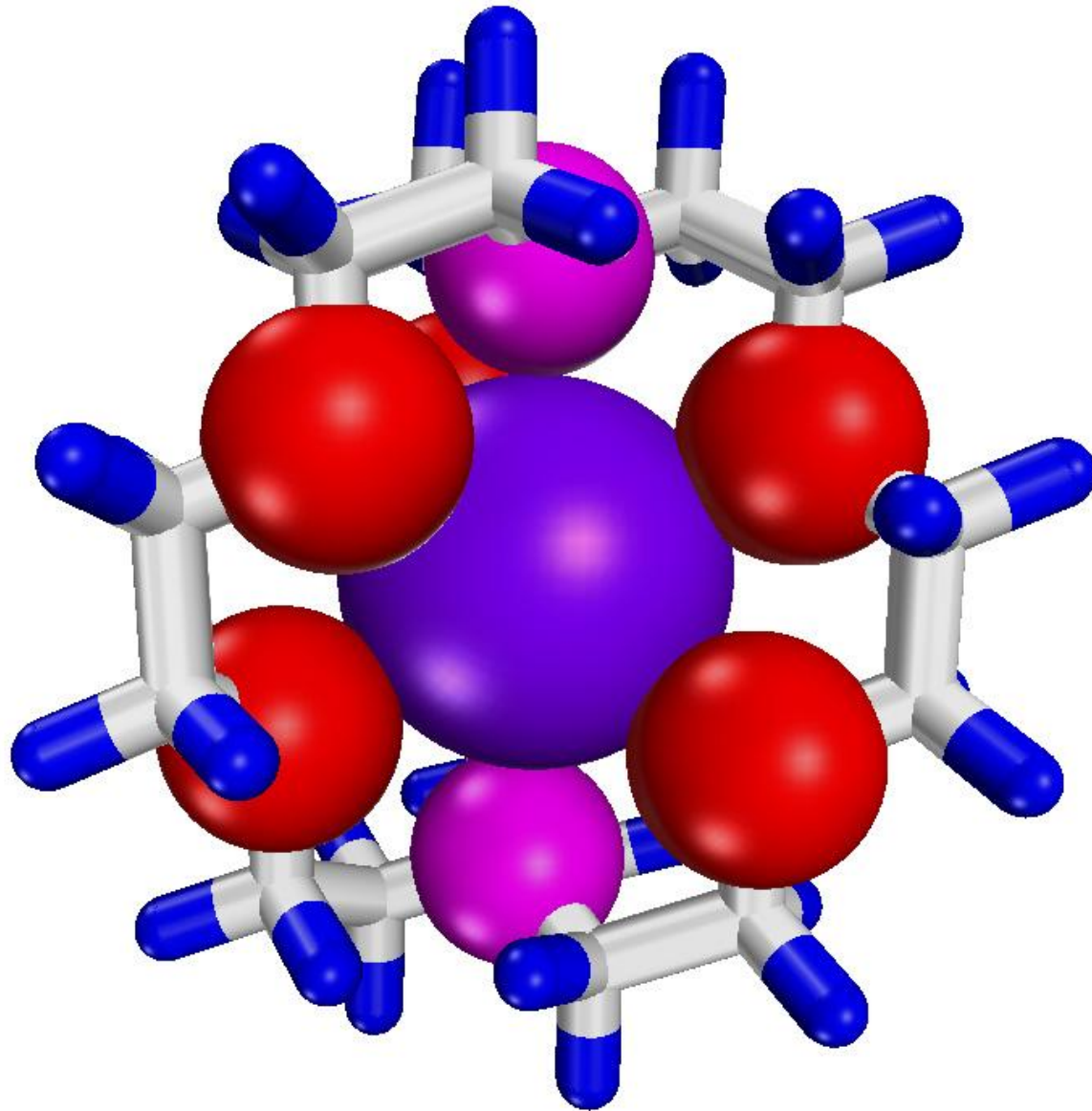
Donald J. Cram



Donald J. Cram



Jean-Marie Lehn



Τι είναι η υπερμοριακή χημεία;

Υπερμοριακή χημεία: Η μελέτη συσσωματωμάτων μορίων ή ιόντων που συγκρατούνται μαζί εξαιτίας μη-δεσμικών αλληλεπιδράσεων, όπως πο ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις, οι δεσμοί υδρογόνου, οι δυνάμεις διασποράς και το φαινόμενο φοβικότητας στο διαλύτη (solnophobic effect, συνήθως υδροφοβικότητα).

- Η αυτοοργάνωση σαν προσέγγιση για τη δημιουργία νέων υλικών έχει τις ρίζες της στην οργανική χημεία αφού η τέχνη του να φτιάχνει κανείς μόρια με διαφορετικές λειτουργικότητες και διαφορετικές τρισδιάστατες δομές μπορεί να ταιριάξει άμεσα στις ανάγκες σχεδιασμού υλικών με συμπληρωματικές αλληλεπιδράσεις.



Jean-Marie Lehn

Τέλος Ενότητας



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης

