



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

Βιοοργανικές Νανοδομές

Ενότητα <3>: Υπερμοριακή Χημεία

Κέλλυ Βελώνια

Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ & ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΛΙΤΙΣΜΟΥ & ΑΘΛΗΤΙΣΜΟΥ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

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



Τι είναι η υπερμοριακή χημεία;

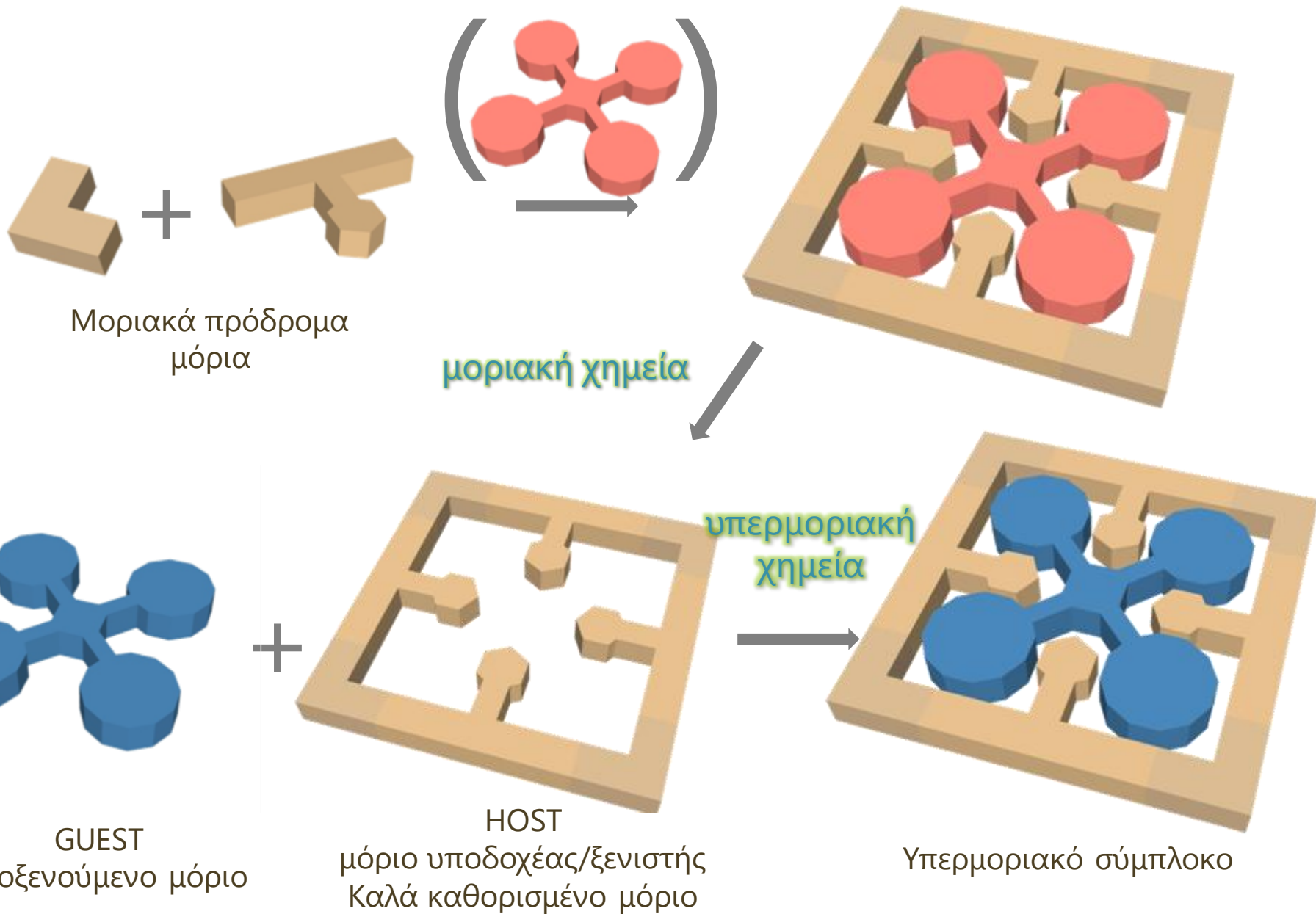
Υπερμοριακή χημεία: Η μελέτη συσσωματωμάτων μορίων ή ιόντων που συγκρατούνται μαζί εξαιτίας μη-δεσμικών αλληλεπιδράσεων, όπως πο ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις, οι δεσμοί υδρογόνου, οι δυνάμεις διασποράς και το φαινόμενο φοβικότητας στο διαλύτη (solnophobic effect, συνήθως υδροφοβικότητα).

- 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 ταιριάζει άμεσα στις ανάγκες σχεδιασμού υλικών με συμπληρωματικές αλληλεπιδράσεις.



Jean-Marie Lehn

Τι είναι η υπερμοριακή χημεία;





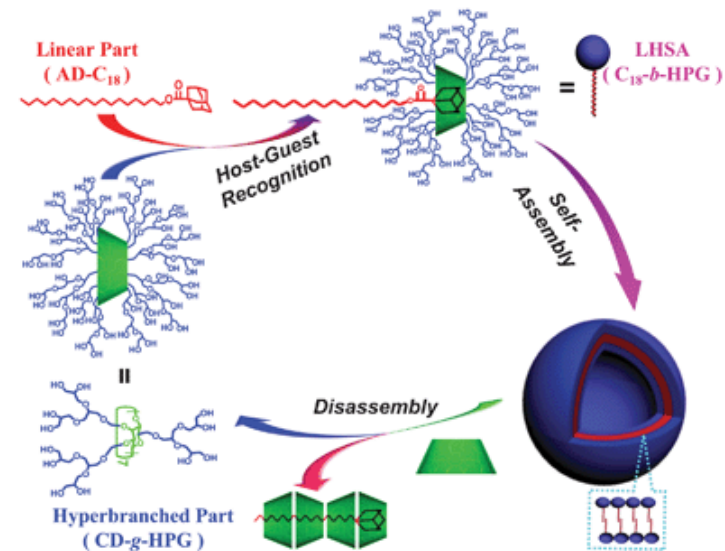
Stoddart, F. J. "Thither supramolecular chemistry?", [*Nature Chemistry*, 2009, 1, 14-15.](#)

Υπερμοριακή χημεία

Η υπερμοριακή χημεία μπορεί να χωριστεί σε δύο ευρές κατηγορίες:

την *host-guest χημεία* και την *αυτοοργάνωση/αυτοδόμηση (self-assembly)*.

Η διαφορά ανάμεσα στις δύο αυτές κατηγορίες, βασίζεται κύρια στο μέγεθος και το σχήμα. Αν ένα μόριο είναι σημαντικά μεγαλύτερο από ένα άλλο και μπορεί να "τυλιχθεί" γύρω από αυτό, τότε ονομάζεται *'host, ξενιστής'* ενώ το μικρότερο μόριο είναι το *'guest, φιλοξενούμενο'*, το οποίο περιβάλλεται από τον ξενιστή. Ένας ορισμός δόθηκε από τον Donald Cram, σύμφωνα με τον οποίο: *"The host component is defined as an organic molecule or ion whose binding sites converge in the complex. The guest component is any molecule or ion whose binding sites diverge in the complex."* Η θέση δέσμευσης (binding site) είναι το τμήμα εκείνο του host ή guest που έχει σωστό μέγεθος, γεωμετρία και χημική φύση για να αλληλεπιδρά με το άλλο.



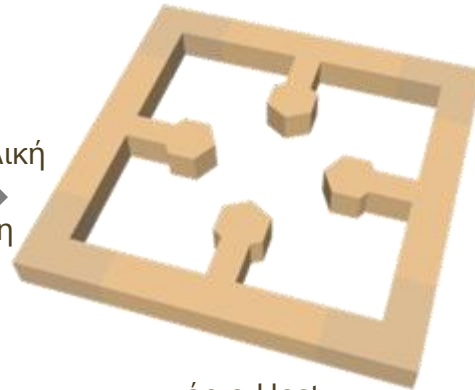
Biocompatible or biodegradable hyperbranched polymers: from self-assembly to cytomimetic application, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 5986-5997.

Υπερμοριακή Χημεία

(α)



Ομοιοπολική
σύνθεση



μόριο Host



μόριο
Guest



Σύμπλοκο Host-Guest
(σε διάλυμα και στερεά κατάσταση)

(β)

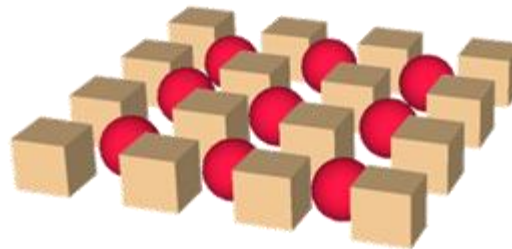
μόριο
Guest



μόριο
Host



Κρυστάλλωση



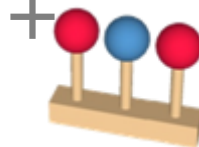
Σύμπλοκο Host-Guest με ένταξη σε πλέγμα (στερεά κατάσταση)

(γ)



Μοριακά
πρόδρομα μόρια

Ομοιοπολική
σύνθεση



Αυθόρμητα



Αυτοοργανωμένη δομή (διάλυμα και στερεά κατάσταση)

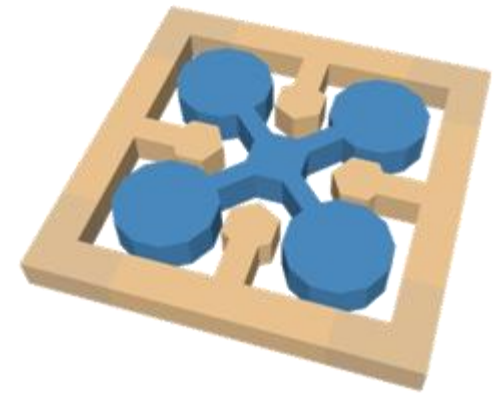
Η ανάπτυξη μίας υπερμοριακής δομής από μοριακά δομικά συστατικά: (α) host-guest συμπλοκοποίηση, (β) ένταξη σε πλέγμα (lattice inclusion), (γ) αυτοοργάνωση συμπληρωματικών μορίων.

Σχήμα προσαρμοσμένο από το βιβλίο:

"Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry. From Supramolecules to Nanotechnology", J. W. Steed, D. R. Turner, Karl Wallace, John Wiley and Sons Ltd.

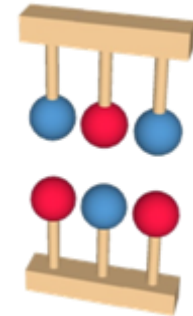
Έννοιες

Χημεία Host-Guest : Η μελέτη μορίων τύπου ξενιστή/'host' τα οποία είναι ικανά να φιλοξενήσουν μικρότερα 'guest' μόρια μέσω μη-ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων.



Σύμπλοκο Host-Guest
(σε διάλυμα και στερεά κατάσταση)

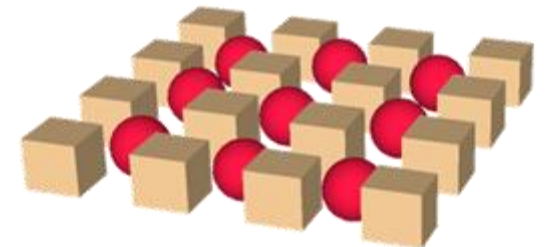
Αυτοδόμηση/Αυτοοργάνωση (Self-Assembly): Η αυθόρμητη και αντιστρεπτή σύνδεση δύο ή περισσοτέρων συστατικών για να σχηματιστεί ένα μεγαλύτερο, μη ομοιοπολικά σχηματισμένο συσσωμάτωμα μορίων.



Αυτοοργανωμένη δομή
(διάλυμα και στερεά κατάσταση)

Θέση δέσμευσης (Binding Site): Τμήμα μορίου που έχει αναγκαίο μέγεθος, γεωμετρία και λειτουργικές ομάδες ώστε να αλληλεπιδράσει και να δεσμεύσει ένα δεύτερο μόριο μέσω μη-ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων.

Clathrates* (μόρια κλωβοί): Ένα υπερμοριακό σύμπλοκο host-guest που σχηματίζεται από τον εγκλεισμό μορίων μέσα σε κοιλότητες ή κρυσταλλικά πλέγματα άλλων μορίων.



Σύμπλοκο Host-Guest με ένταξη σε πλέγμα
(στερεά κατάσταση)

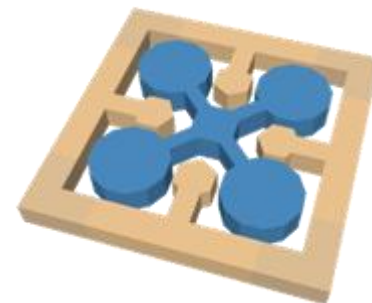
* (ετοιμολογία: λατινικός όρος "clathrate" που σημαίνει εγκλειστος σε κρυσταλλικό πλέγμα, προέρχεται από το αρχαιοελληνικό "κλειθρο").

Σύμπλοκα Host–Guest

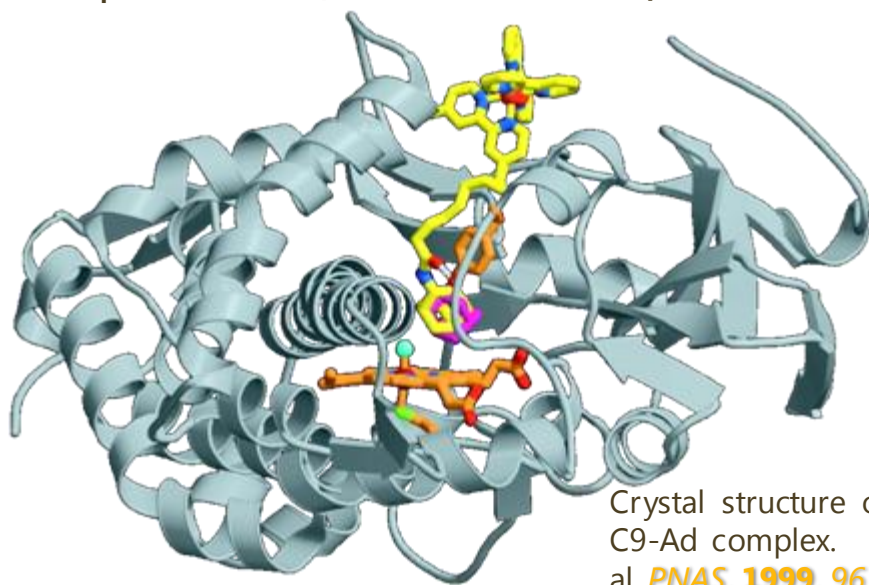
Τα σύμπλοκα τύπου *Host–Guest* περιλαμβάνουν:

- Βιολογικά συστήματα όπως ένζυμα και τα υποστρώματά τους με τα ένζυμα να αποτελούν τον ξενιστή (host) και τα υποστρώματα το φιλοξενούμενο μόριο (guest).
- Σύμπλοκα μετάλλων-ligand που μελετούνται στην χημεία ενώσεων συναρμογής όπου ligand, συχνά μακροκυκλικά, δρουν σαν ξενιστές κατίοντων μετάλλων.

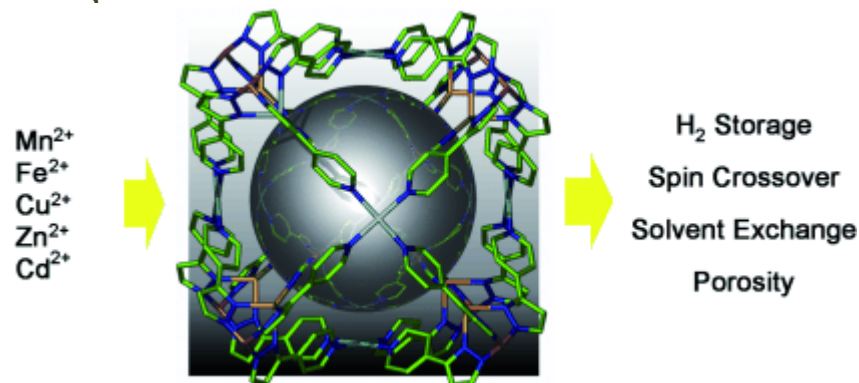
Αν ο ξενιστής έχει μόνιμη μοριακή κοιλότητα που περιέχει συγκεκριμένες θέσεις δέσμευσης μορίων τύπου guest, τότε γενικά θα ενεργεί ως ξενιστής τόσο σε διάλυμα όσο και σε στερεά κατάσταση με εύλογη την πιθανότητα οι δομές σε διάλυμα και στερεά κατάσταση να είναι παρόμοιες.



Σύμπλοκο Host-Guest
(σε διάλυμα και στερεά
κατάσταση)

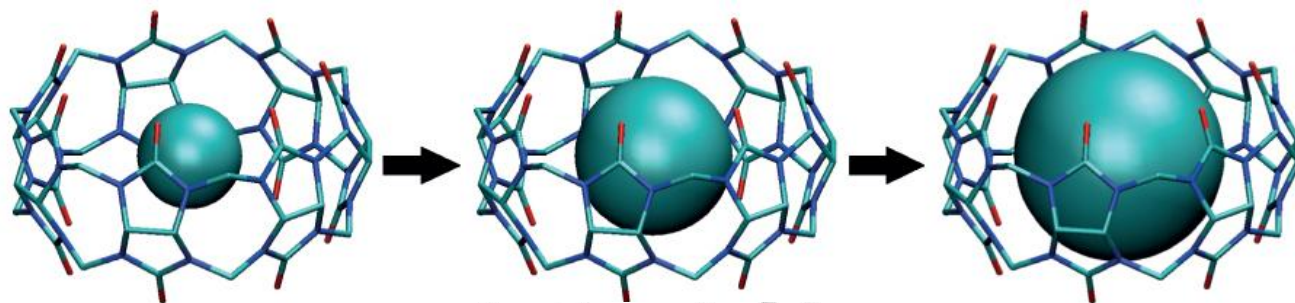


Crystal structure of the P450cam:Ru-C9-Ad complex. Dmochowski I. J. et al. [PNAS, 1999, 96, 12987-12990](#).

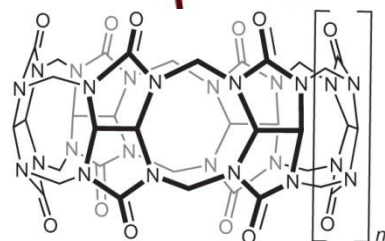


Duriska, M/ B. et al., [Systematic Metal Variation and Solvent and Hydrogen-Gas Storage in Supramolecular Nanoballs](#). *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 8919–8922.

Σύμπλοκα Host-Guest

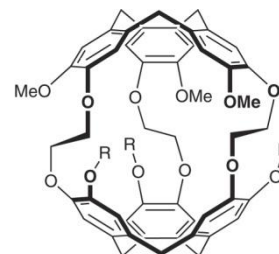
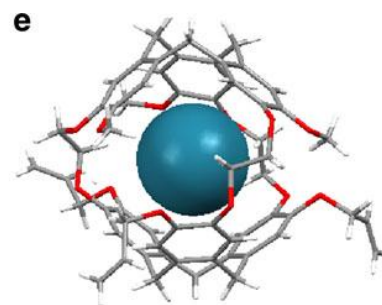
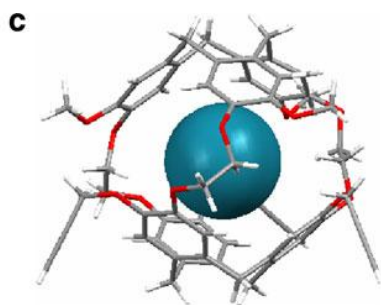
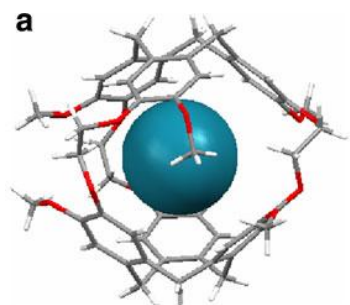


Chemistry inside molecular containers in the gas phase,
[T.-C. Lee et al.](#), *Nature Chemistry* **2013**, 5, 376-382.



Cucurbit[n]uril

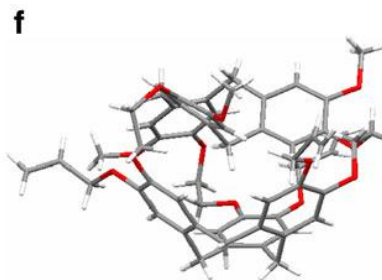
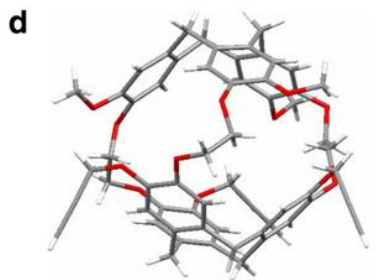
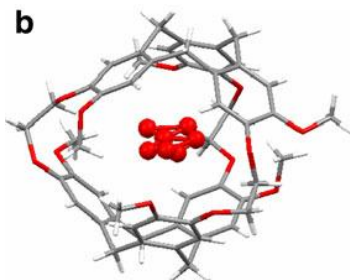
CB6 ($n = 1$)
CB7 ($n = 2$)
CB8 ($n = 3$)



R = OMe Cryptophane-A

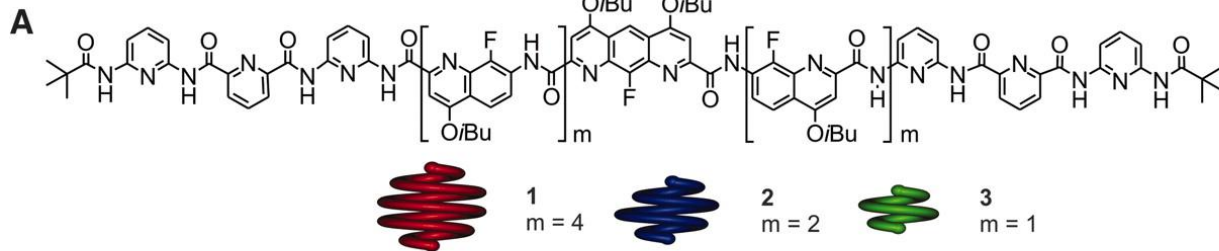
 1

 2

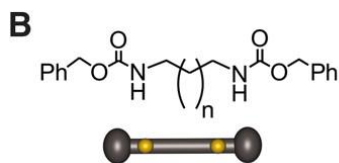


Crystallographic observation of 'induced fit' in a cryptophane host-guest model system,
[O. Taratula et al.](#), *Nature Communications*, 2010, 1, 148.

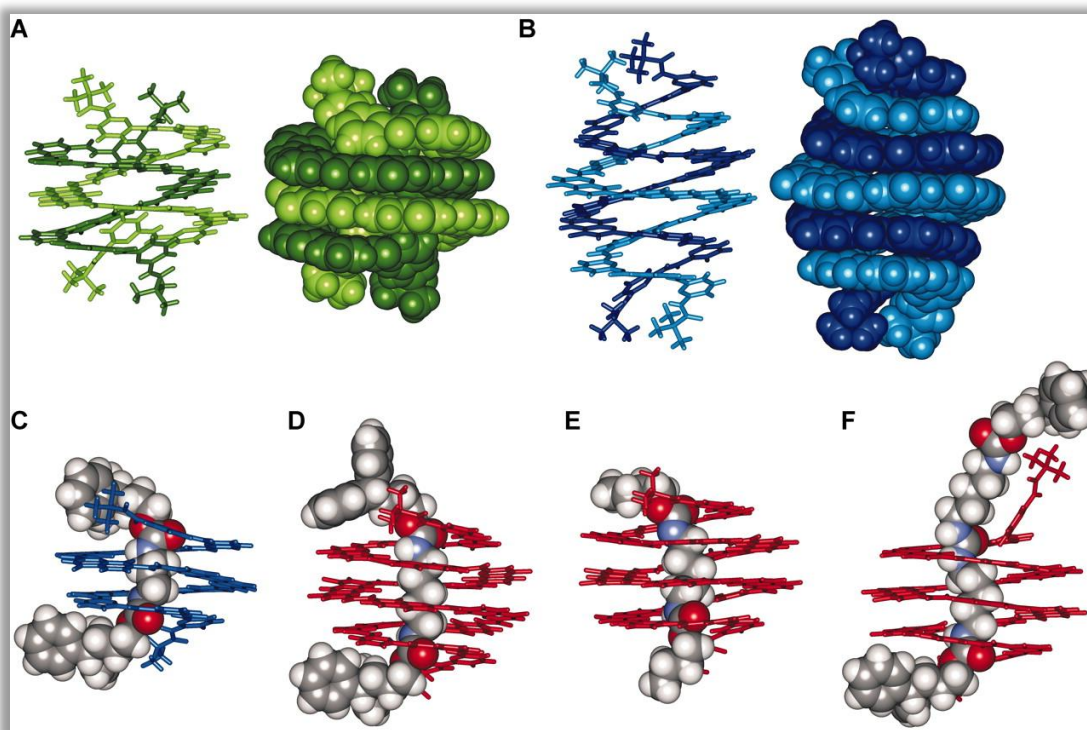
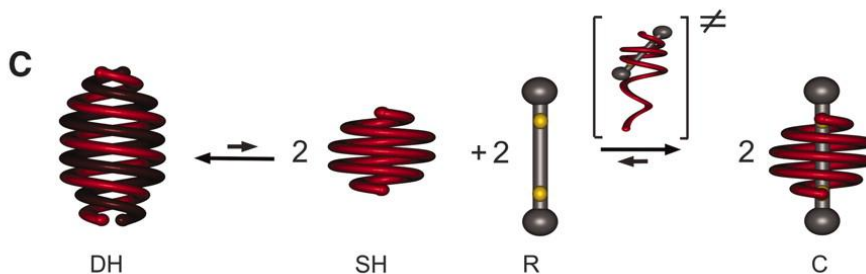
Σύμπλοκα Host-Guest



Helix-Rod Host-Guest
Complexes with Shuttling Rates
Much Faster than Disassembly,
[Huc, I. et al., Science, 2011, 331,](#)
1172-1175.

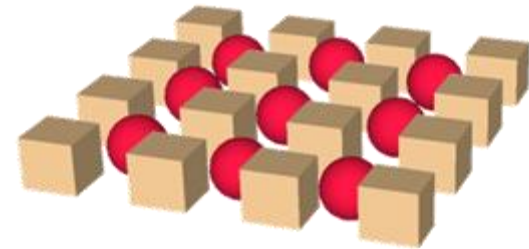
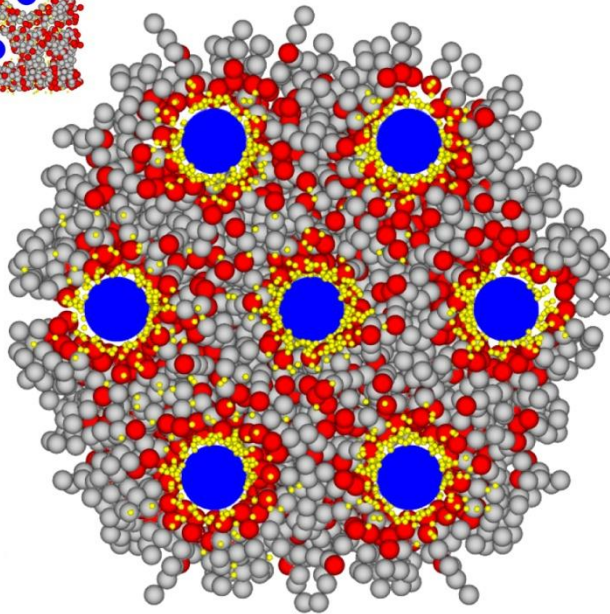
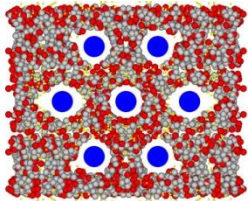


- 4a $n = 0$ 4d $n = 3$
4b $n = 1$ 4e $n = 4$
4c $n = 2$ 4f $n = 5$
4g $n = 6$



Σύμπλοκα Host-Guest με ένταξη σε πλέγμα

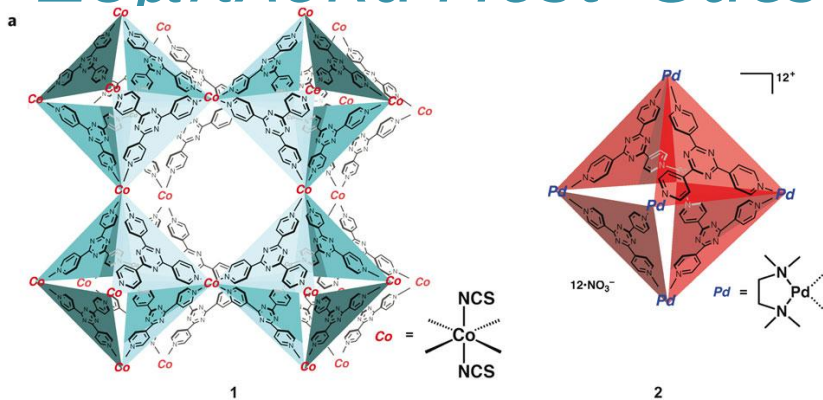
Αυτή η οικογένεια συμπλόκων εμφανίζει συμπεριφορά host-guest μόνο όταν αφορά την στερεή κρυσταλλική της κατάσταση, αφού το φιλοξενούμενο μόριο (guest) δεσμεύεται μέσα σε μία κοιλότητα που αποτελεί τον «κενό χώρο» των κρυσταλλικών πλεγμάτων του ξενιστή.



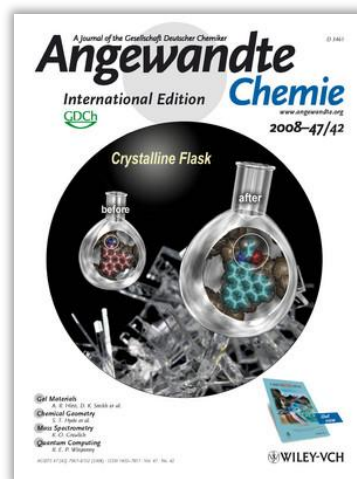
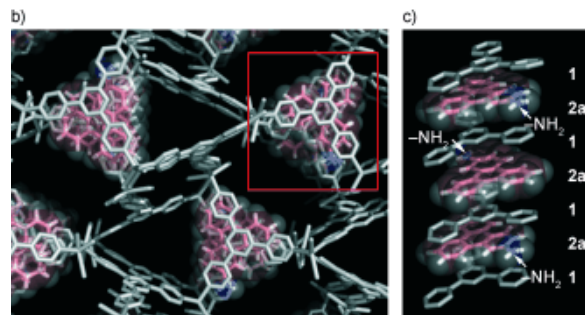
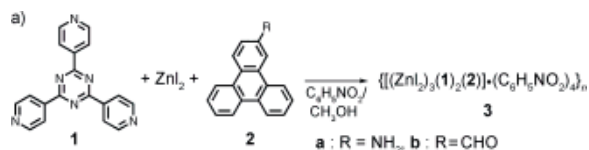
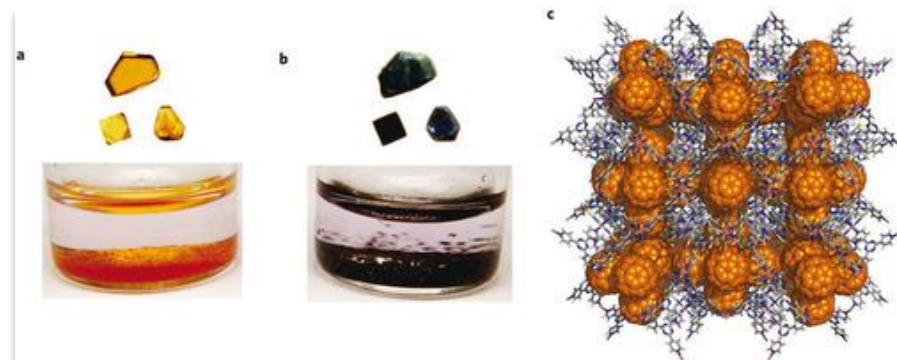
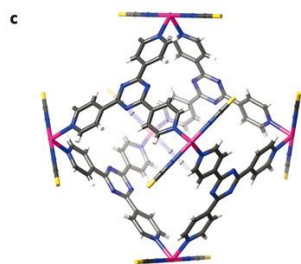
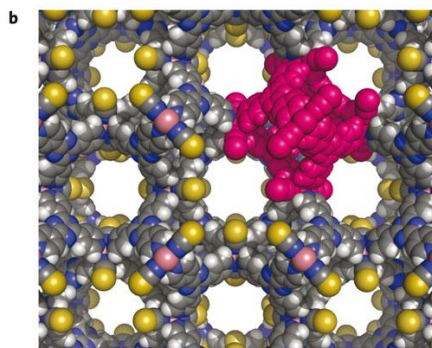
Σύμπλοκο Host-Guest με ένταξη σε πλέγμα
(στερεά κατάσταση)

Εικόνα από Laboratoire de Physique des solides, Université Paris-Sud 11

Σύμπλοκα Host-Guest με ένταξη σε πλέγμα

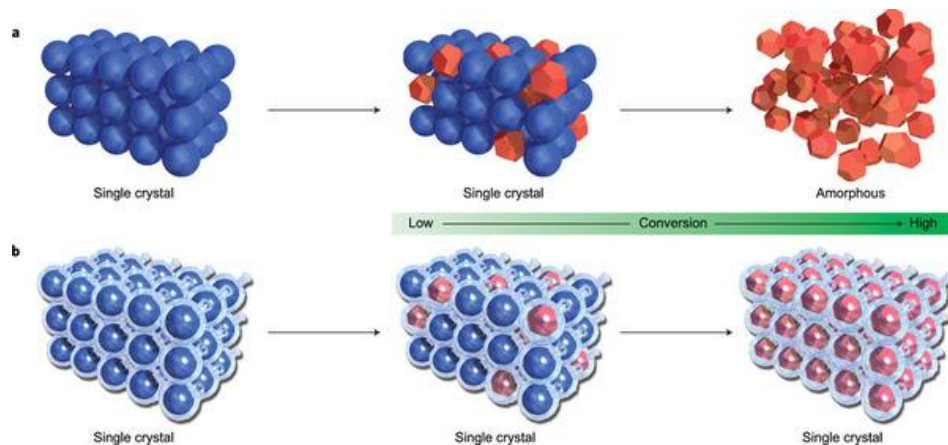
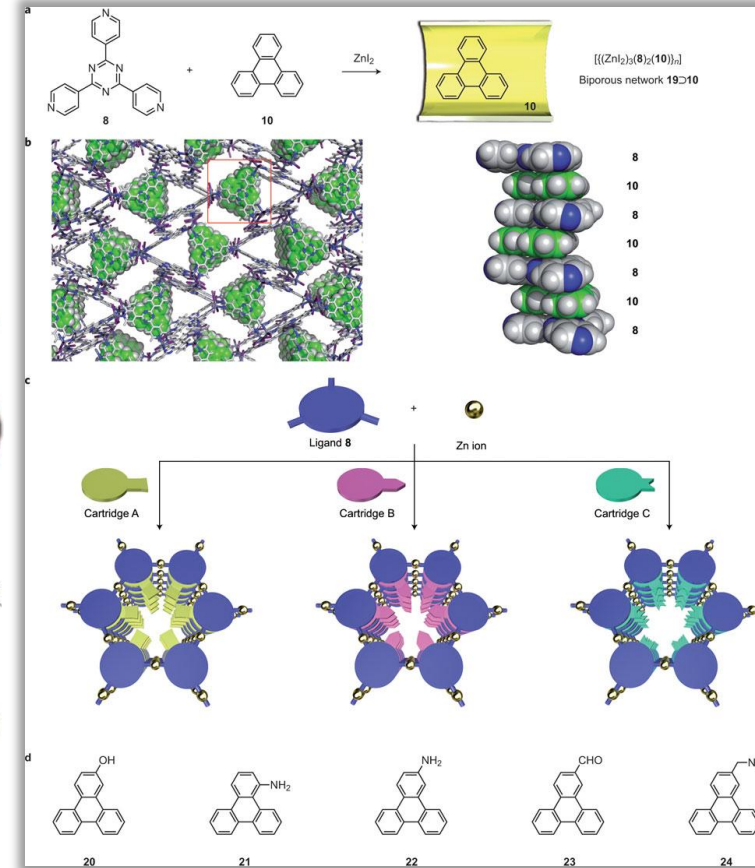
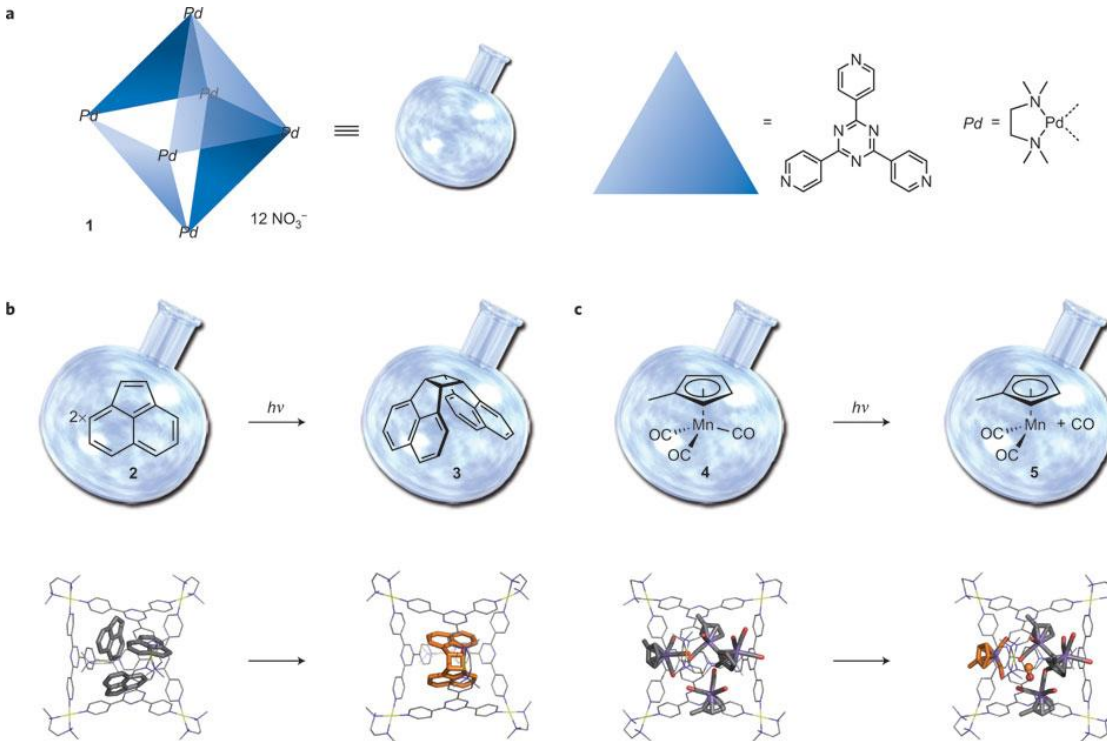


Networked molecular cages as crystalline sponges for fullerenes and other guests, [Fujita, M. et al., Nature Chemistry, 2010, 2, 780–783.](#)



Single-Crystalline Molecular Flasks: Chemical Transformation with Bulky Reagents in the Pores of Porous Coordination Networks, [Fujita, M. et al., Angew. Chem. Int. Ed., 2008, 47, 8030-8032.](#)

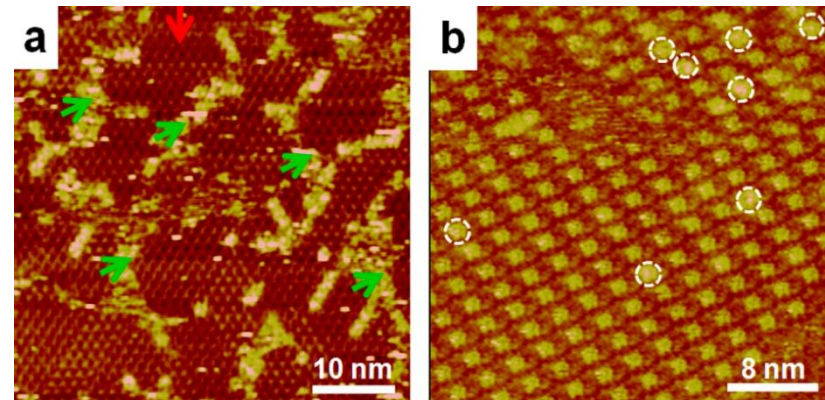
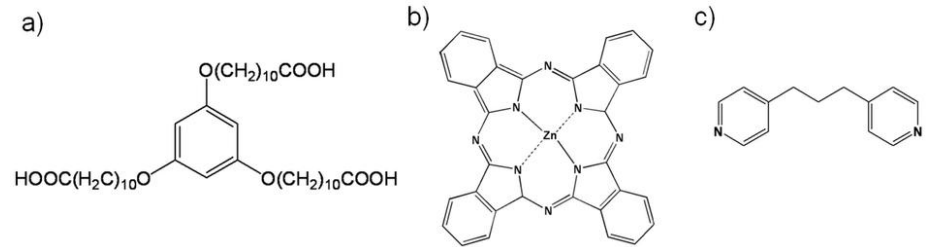
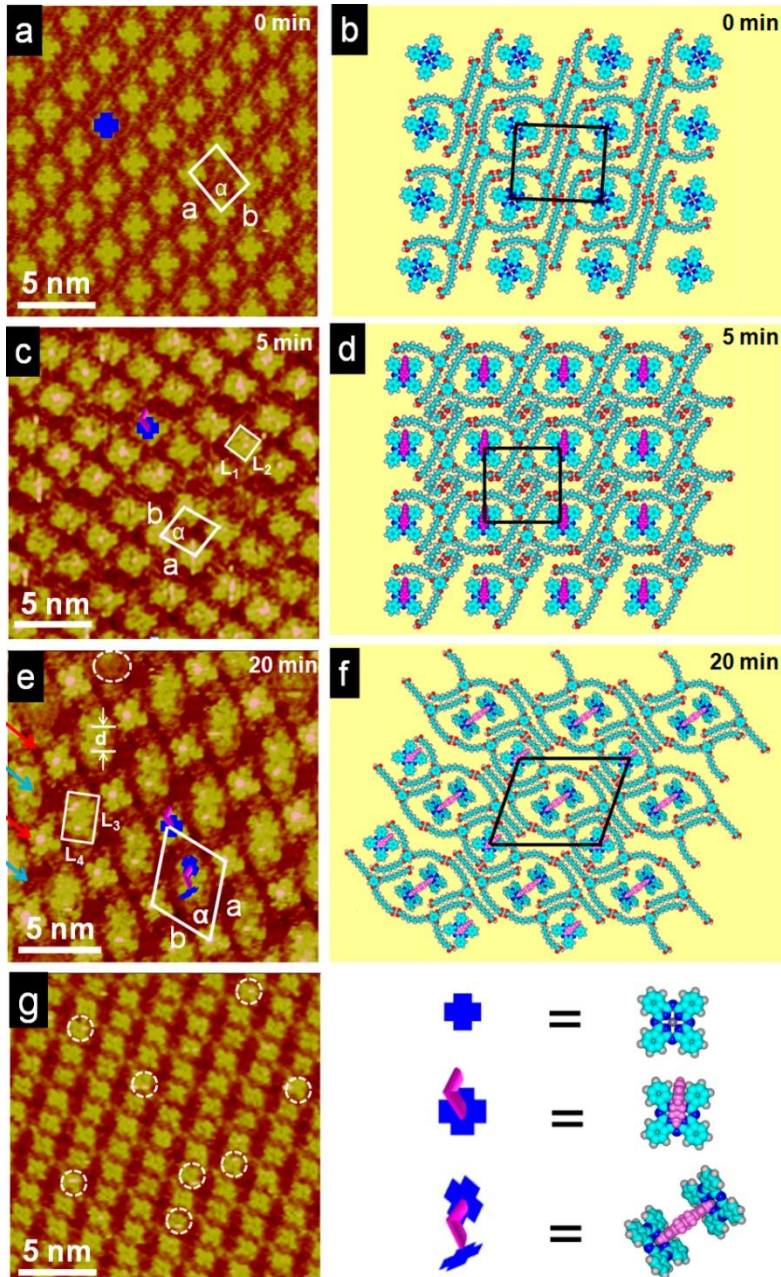
Σύμπλοκα Host-Guest με ένταξη σε πλέγμα



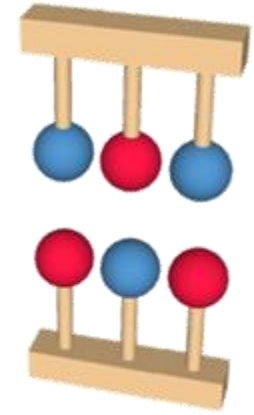
Crystalline molecular flasks,
[Fujita, M. et al., Nature Chemistry, 2011, 3, 349–358.](#)

Σύμπλοκα Host-Guest με ένταξη σε πλέγμα

One plus Two: Supramolecular Coordination in a Nano-Reactor on Surface, [Zeng, Q. et al.](#), Scientific Reports, 2012, 2, 742.



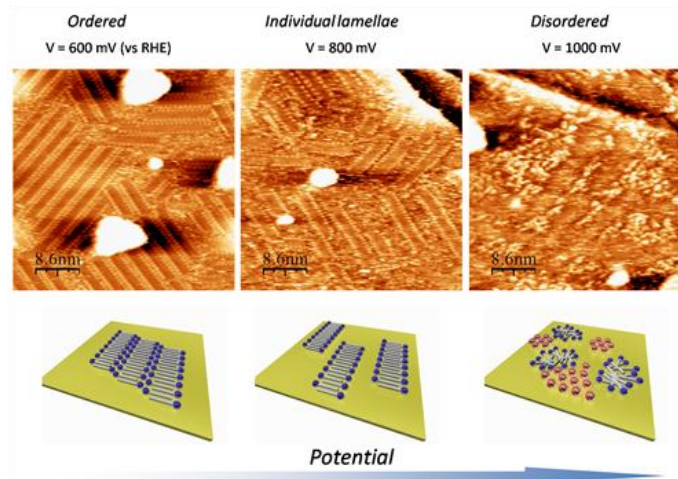
Αυτοοργανωμένες δομές



Self-assembled aggregate
(solution and solid state)

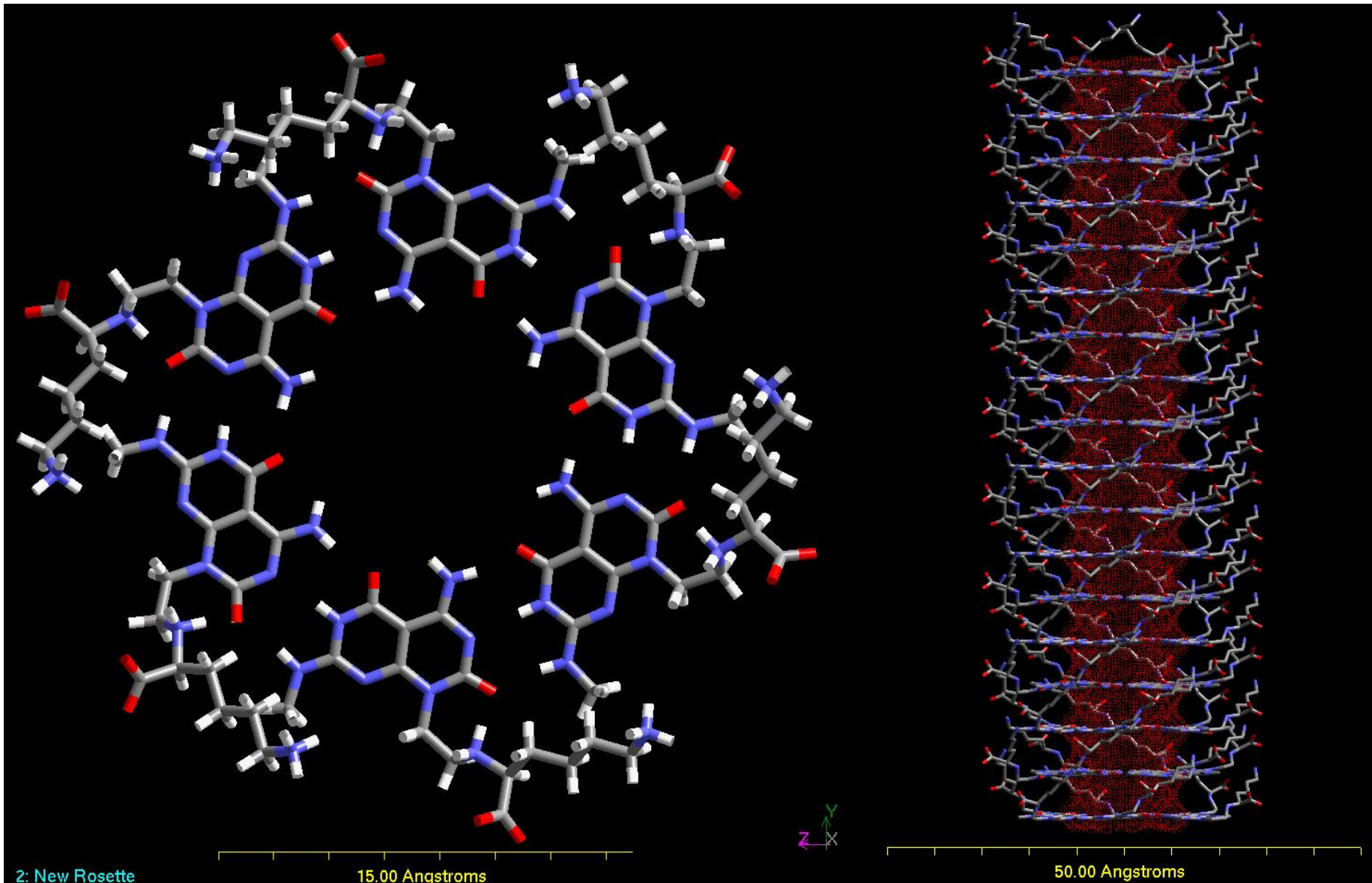
Σε αυτές τις δομές δεν υπάρχει σημαντική διαφορά στο μέγεθος/όγκο των ειδών που συμμετέχουν και δεν δρα κάποιο από τα μόρια αυτά σαν ξενιστής για το άλλο. Η μη-ομοιοπολική δέσμευση αυτής της μορφής ονομάζεται αυτοοργάνωση/αυτοδόμηση.

Ακολουθώντας αυστηρά τον ορισμό, η αυτοδόμηση (self-assembly) είναι η ισορροπία ανάμεσα σε δύο ή περισσότερα μοριακά συστατικά που σχηματίζουν ένα συσσωμάτωμα με δομή που εξαρτάται μόνο από την πληροφορία που παρέχεται από την χημική ταυτότητα των συστατικών μορίων. Η διαδικασία αυτή είναι συνήθως αυθόρμητη αλλά μπορεί να επηρεαστεί και από παράγοντες όπως η επιδιάλυτωση, η ύπαρξη templates (καλουπιών) ή -στην περίπτωση στερεών- διεργασίες πυρηνοποίησης (nucleation) και κρυσταλλοποίησης (crystallisation).



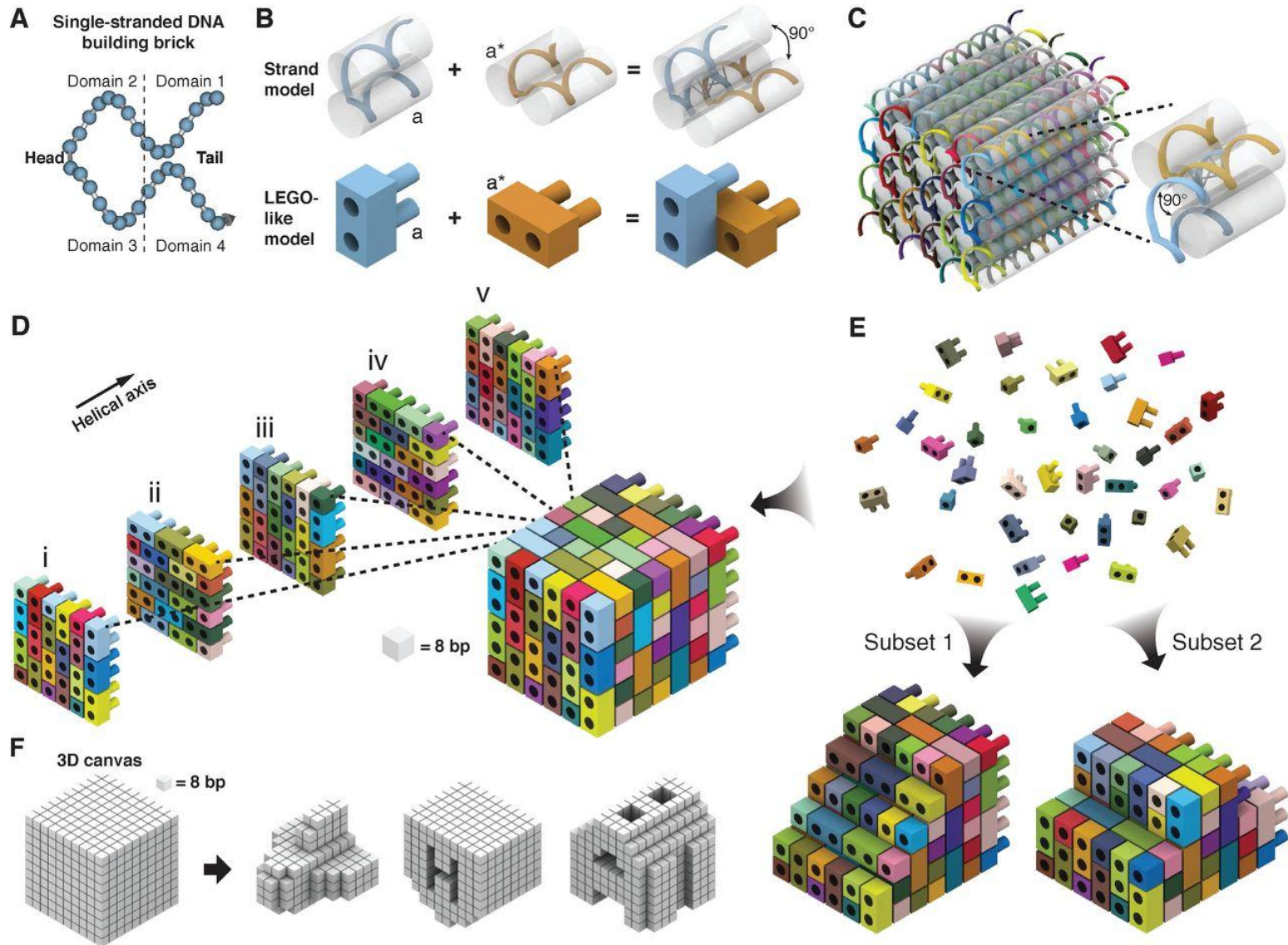
Supramolecular Hydrophobic - Hydrophilic Nanopatterns at Electrified Interfaces, Steven De Feyter et al., *Nano Letters*, **2007**, 7, 3, 791-795.

Αυτοοργανωμένες υπερμοριακές δομές



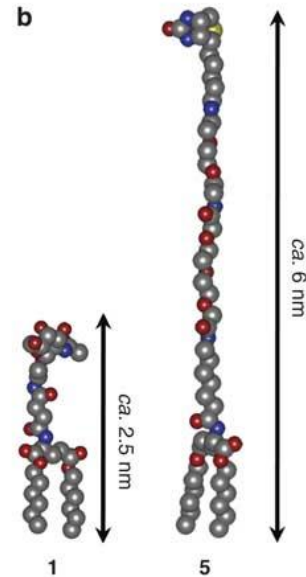
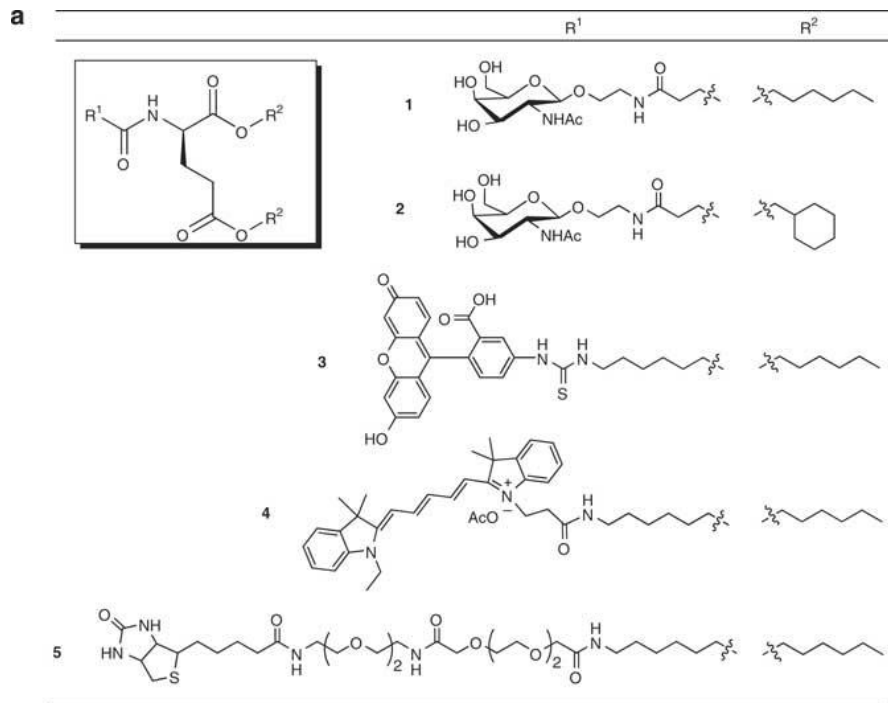
Self-assembly" of rosette-shaped rings made of specially modified molecules called guanine and cytosine, which come together to form DNA, [Fenniri et al.](#)

Αυτοοργανωμένες υπερμοριακές δομές

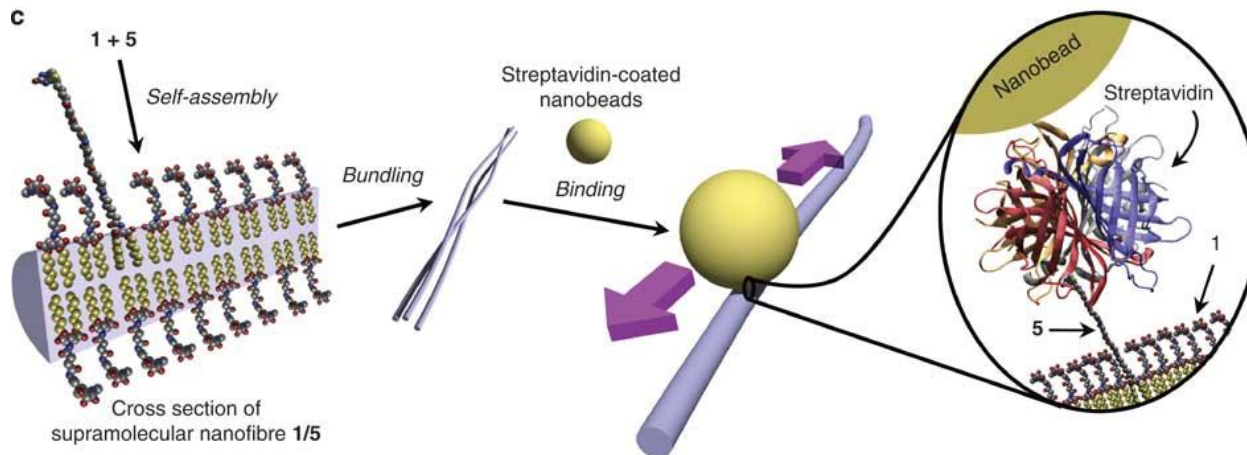
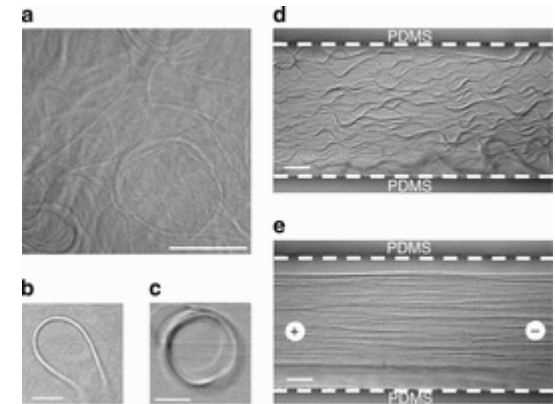


Three-Dimensional Structures Self-Assembled from DNA Bricks, [Yin, P. et al.](#), *Science*, **2012**, 338, 1177-1183.

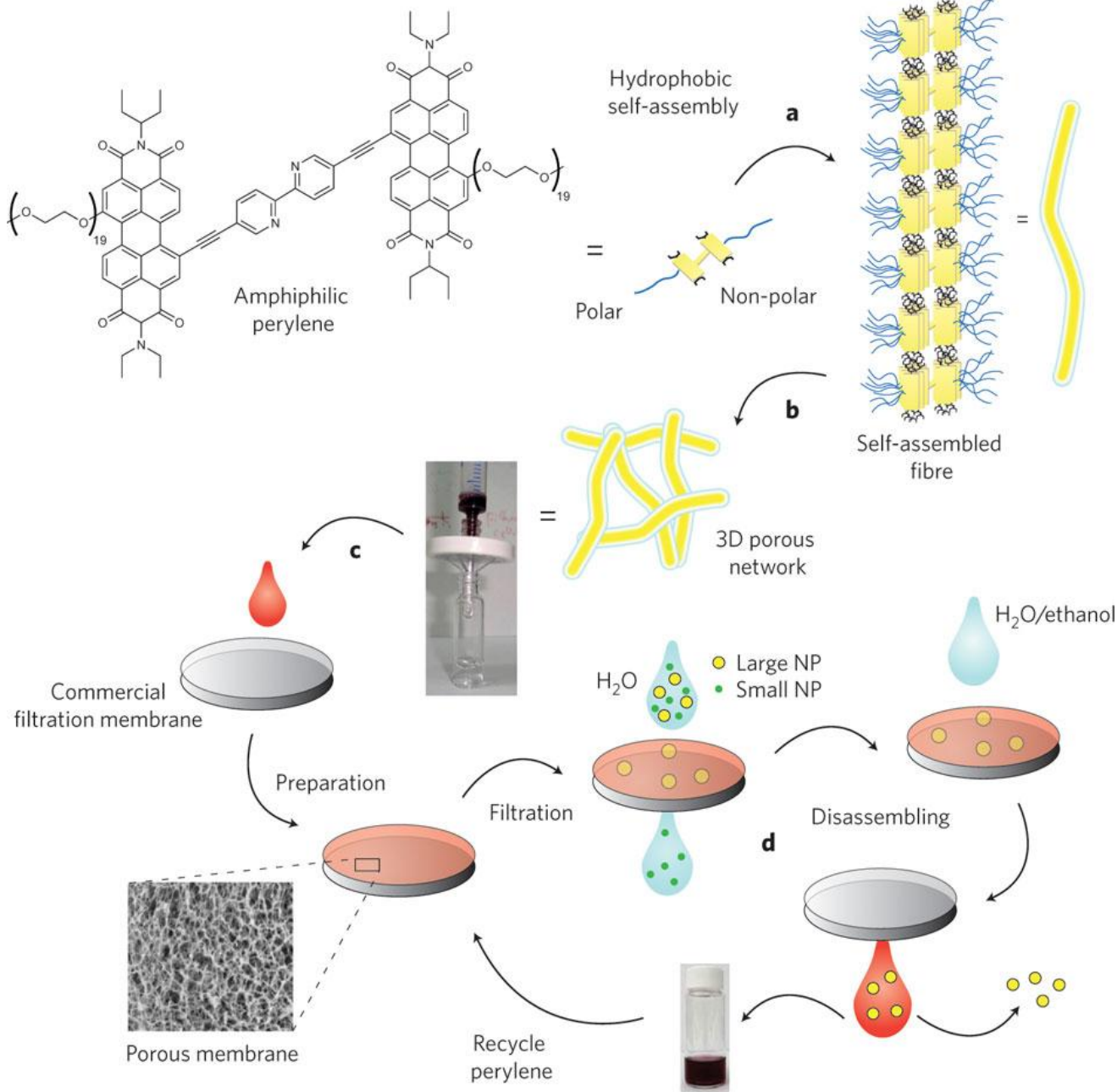
Αυτοοργανωμένες υπερμοριακές δομές



Fluidic supramolecular nano- and microfibres as molecular rails for regulated movement of nanosubstances, [Hamachi, I. et al., Nature Communications, 2008, 1, 20.](#)



Αυτοοργανωμένες υπερμοριακές δομές

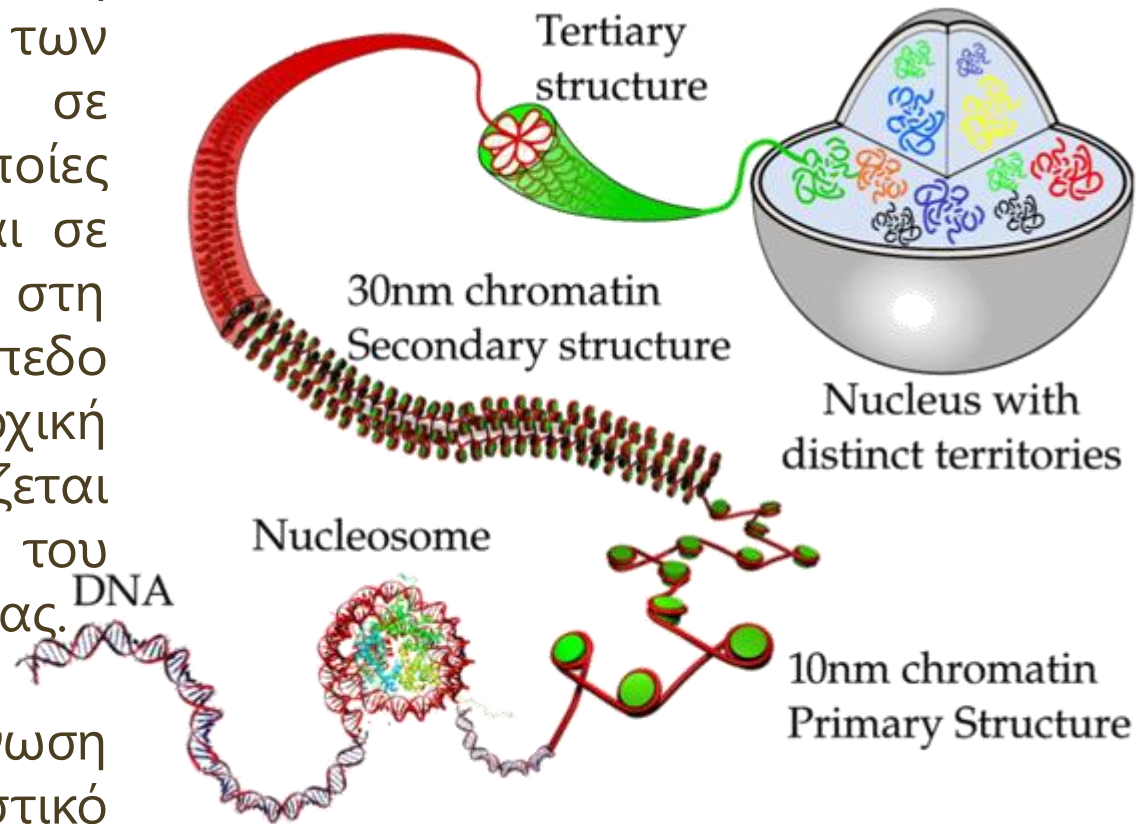


Supramolecular structures:
Robust materials from weak
forces, [Schmuck, C., Nature
Nanotechnology, 2001, 6,
136–137.](#)

Αυτοοργάνωση & Ιεραρχία

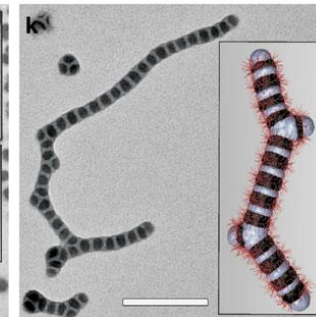
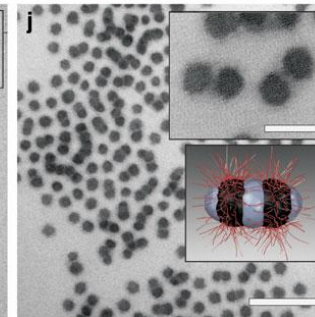
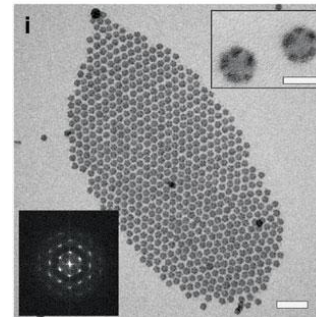
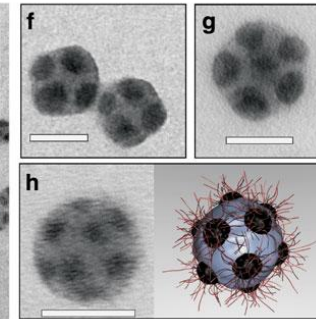
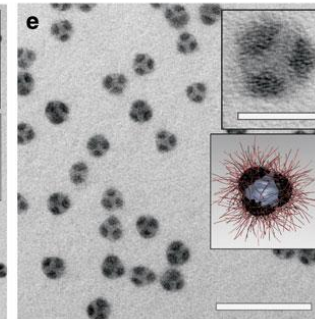
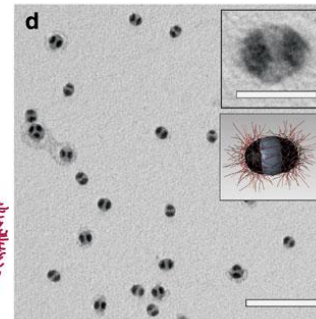
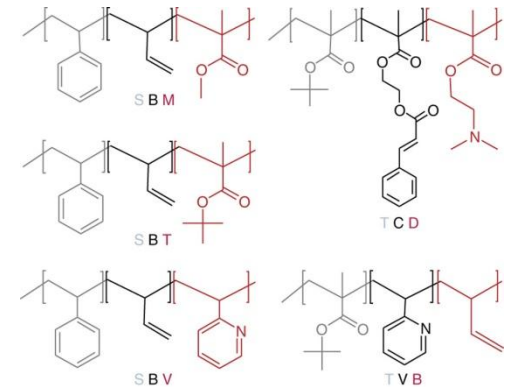
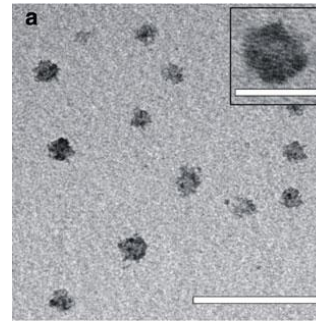
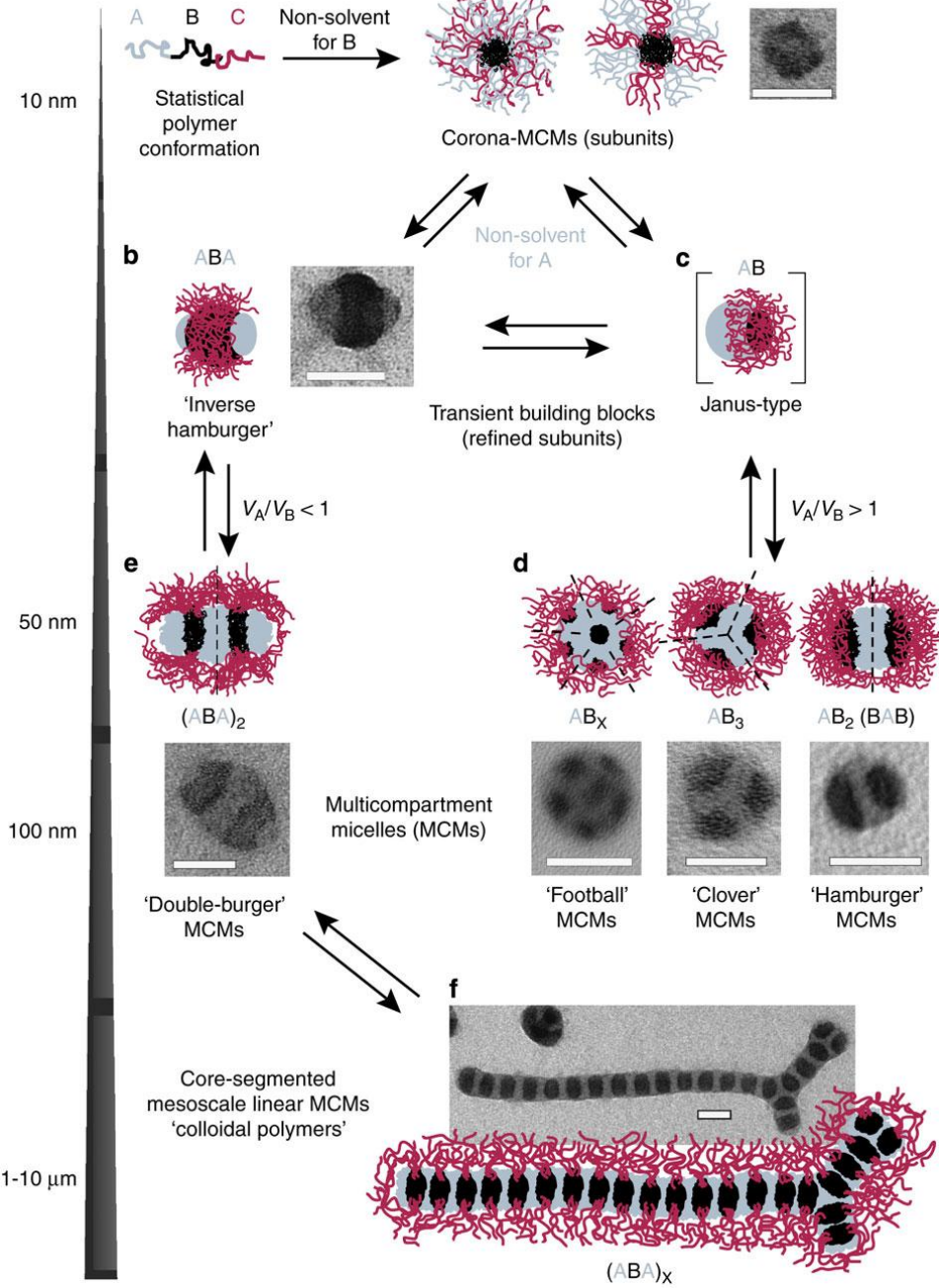
Ιδιαίτερο χαρακτηριστικό της αυτοοργάνωσης είναι η **ιεραρχία**, η οργάνωση των συστατικών δηλαδή σε πρωταρχικές δομές οι οποίες στη συνέχεια οργανώνονται σε δευτεροταγείς δομές και στη συνέχεια στο επόμενο επίπεδο ιεραρχίας. Η ιεραρχική αυτοοργάνωση συνεχίζεται μέχρι την επίτευξη του υψηλότερου βαθμού ιεραρχίας.

Η ιεραρχία στην αυτοοργάνωση είναι ενδογενές χαρακτηριστικό πολλών βιολογικών δομών και αποτελεί στόχο για τα συνθετικά συστήματα.



[Hierarchies in eukaryotic genome organization: Insights from polymer theory and simulations](#), Arya, G. et al., *BMC Biophysics*, **2011**, 4, 8.

Ιεραρχική αυτοοργάνωση



Precise hierarchical self-assembly of multicompartiment micelles, Axel H.E. Müller et al., *Nature Communications*, 2012, 3, 710.



John Chase

Βασικές αρχές

—

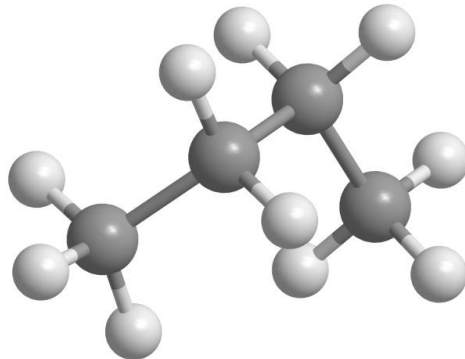
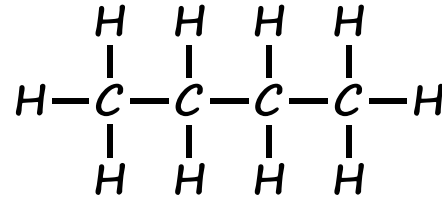
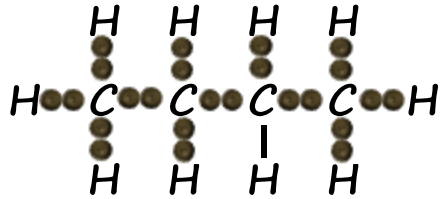
Υπερμοριακές Αλληλεπιδράσεις

Άτομα / Μόρια

Δομές Lewis



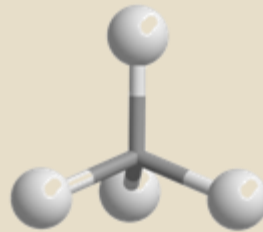
- Ηλεκτρόνια σθένους (και ομάδα στον ΠΠ), υπεύθυνα για την δημιουργία δεσμών



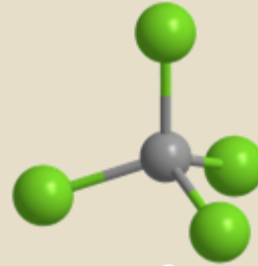
Άνθρακας



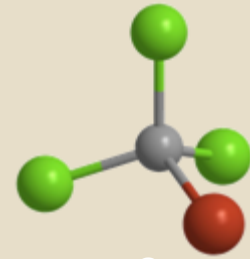
C: $1s^2 2s^2 2p^2$



$\mu=0$



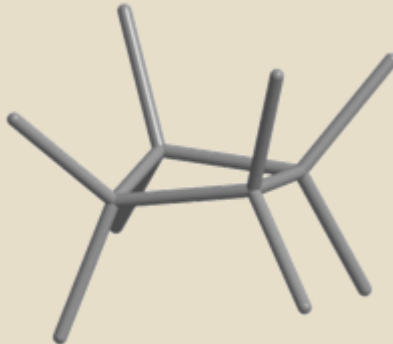
$\mu=0$



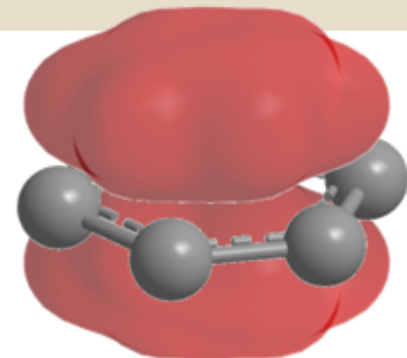
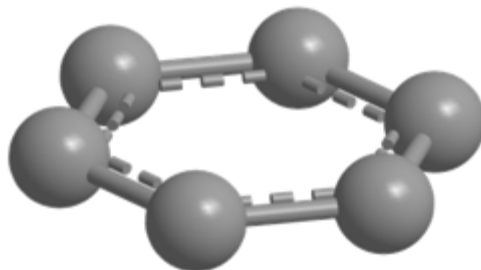
$\mu \neq 0$



sp^3

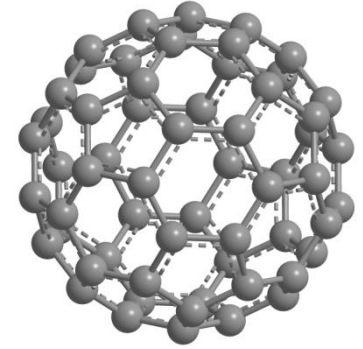
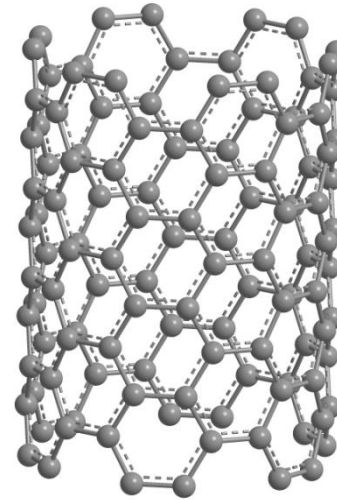
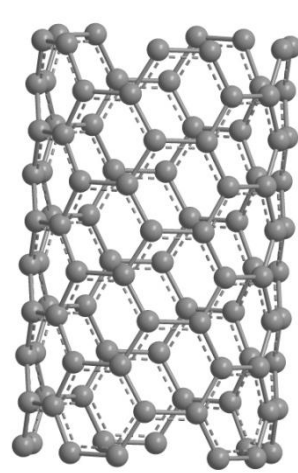
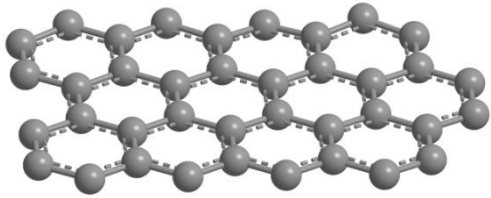


sp^2

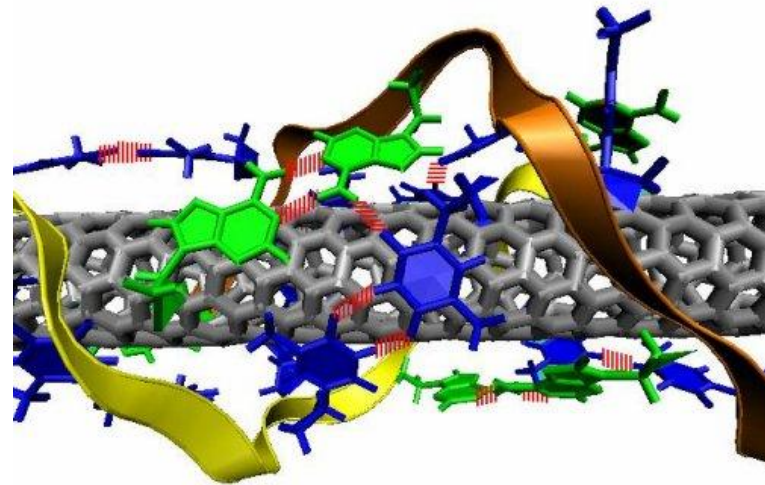
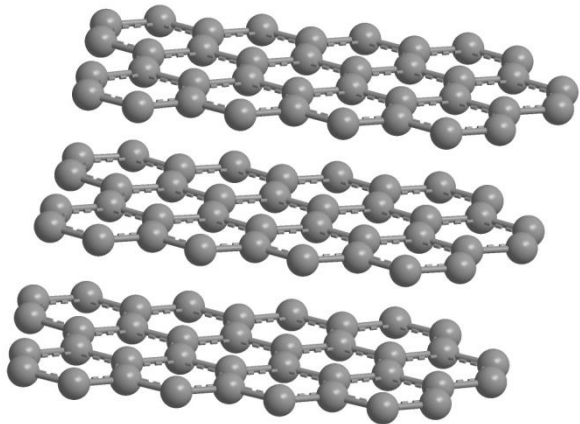


Άνθρακας

Μόρια



Υπερμοριακές δομές - Συσσωματώματα



DNA sequence motifs for structure-specific recognition and separation of carbon nanotubes, [Zheng et al., Nature, 2009, 460, 250-253.](#)

Ποιές είναι οι **διαμοριακές αλληλεπιδράσεις** που οδηγούν σε υπερμοριακές δομές;

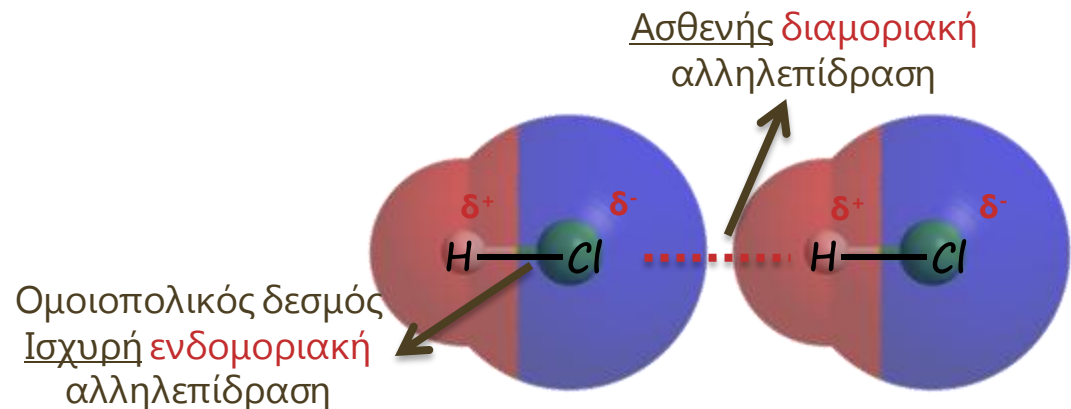
Διαμοριακές αλληλεπιδράσεις

Οι υπερμοριακές δομές δημιουργούνται εξαιτίας μη-δεσμικών αλληλεπιδράσεων.

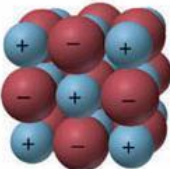

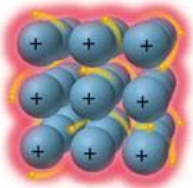






Οι μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις είναι σημαντικά ασθενέστερες από τις δεσμικές (ομοιοπολικός δεσμός), οι οποίες κυμαίνονται από $\sim 150 \text{ kJ mol}^{-1}$ έως $\sim 450 \text{ kJ mol}^{-1}$ για τους απλούς δεσμούς.

Οι μη-ομοιοπολικές έλξεις έχουν ενέργειες που κυμαίνονται από $\sim 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ για τις δυνάμεις διασποράς μέχρι $\sim 300 \text{ kJ mol}^{-1}$ για αλληλεπιδράσεις "ιόντος-ιόντος".

Όμως, όταν οι μη-δεσμικές αλληλεπιδράσεις χρησιμοποιηθούν συνεργατικά, μπορεί να σχηματιστούν ιδιαίτερα σταθερές υπερμοριακές δομές. Ο όρος "μη-δεσμικές" περιλαμβάνει ένα ευρύ φάσμα έλξεων και απώσεων.



Ενδομοριακές/Διαμοριακές Αλληλεπιδράσεις

Force	Model	Basis of Attraction	Energy (kJ/mol)	Example
Bonding				
Ionic		Cation–anion	400–4000	NaCl
Covalent		Nuclei–shared e^- pair	150–1100	H–H
Metallic		Cations–delocalized electrons	75–1000	Fe
Nonbonding (Intermolecular)				
Ion-dipole		Ion charge–dipole charge	40–600	$\text{Na}^+ \cdots \text{O} \begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix}$
H bond		Polar bond to H–dipole charge (high EN of N, O, F)	10–40	$\begin{matrix} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{--H} \\ \\ \text{H} \end{matrix} \cdots \begin{matrix} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{--H} \\ \\ \text{H} \end{matrix}$
Dipole-dipole		Dipole charges	5–25	$\text{I--Cl} \cdots \text{I--Cl}$
Ion–induced dipole		Ion charge–polarizable e^- cloud	3–15	$\text{Fe}^{2+} \cdots \text{O}_2$
Dipole–induced dipole		Dipole charge–polarizable e^- cloud	2–10	$\text{H--Cl} \cdots \text{Cl--Cl}$
Dispersion (London)		Polarizable e^- clouds	0.05–40	$\text{F--F} \cdots \text{F--F}$

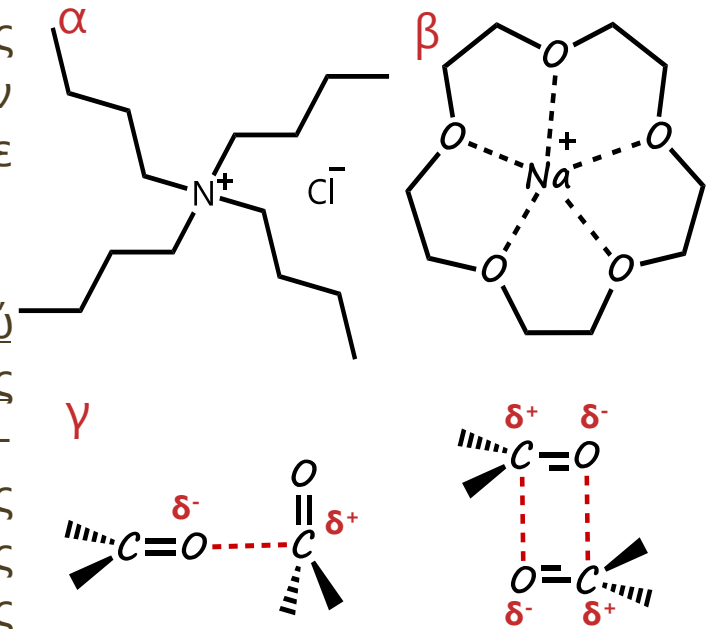
Εικόνα από UFL

Ηλεκτροστατικές (ιοντικές & διπολικές) αλληλεπιδράσεις

Οι ιοντικές και διπολικές αλληλεπιδράσεις προέρχονται από έλξεις Coulomb μεταξύ αντίθετων φορτίων και μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε αλληλεπιδράσεις:

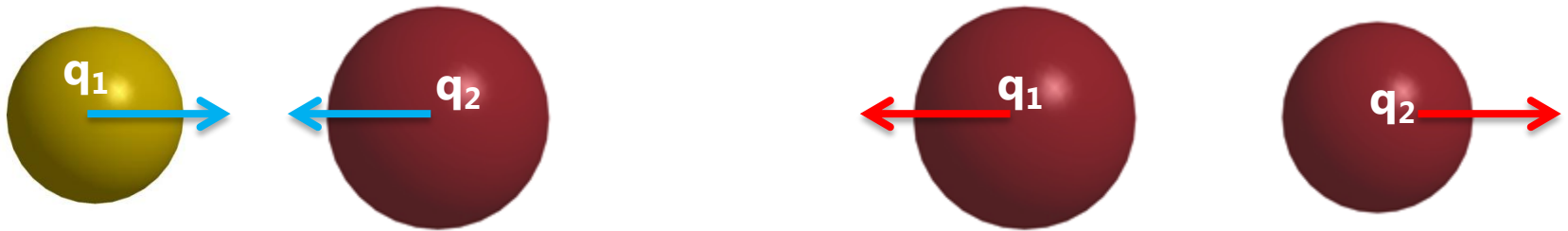
Ιόντος-Ιόντος, Ιόντος-Διπόλου & Διπόλου-Διπόλου.

Οι ισχυρότερες αλ/σεις αναπτύσσονται μεταξύ ιόντων και είναι συγκρίσιμες σε ισχύ με τις ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις. Οι αλ/σεις ιόντος-ιόντος είναι μη-κατευθυντικές σε αντίθεση με τις αλ/σεις ιόντος-διπόλου και διπόλου-διπόλου στις οποίες απαιτείται συγκεκριμένος προσανατολισμός των μορίων για την βελτιστοποίηση των αλ/σεων. Εξαιτίας της σχετικής ακαμψίας των κατευθυντικών αλ/σεων, μόνο αμοιβαίως συμπληρωματικά μόρια μπορούν να σχηματίζουν συσσωματώματα, σε αντίθεση με τις μη-κατευθυντικές αλ/σεις. Η ισχύς αλ/σεων ιόντος διπόλου και διπόλου-διπόλου είναι $\sim 50\text{--}200$ και $\sim 5\text{--}50$ kJ mol⁻¹ αντίστοιχα. Παρόλο που οι αλ/σεις διπόλου-διπόλου είναι οι ασθενέστερες της κατηγορίας, είναι ιδιαίτερα χρήσιμες στην επίτευξη δομών στις οποίες απαιτείται συγκεκριμένο προσανατολισμό των συστατικών μορίων.



Παραδείγματα ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων: (α) αλληλεπίδραση ιόντος-ιόντος, (β) αλληλεπίδραση ιόντος-διπόλου και (γ) αλληλεπίδραση διπόλου-διπόλου.

Ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις, Νόμος Coulomb



$$F = \frac{k \cdot q_1 \cdot q_2}{r^2} = \frac{q_1 \cdot q_2}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot r^2},$$

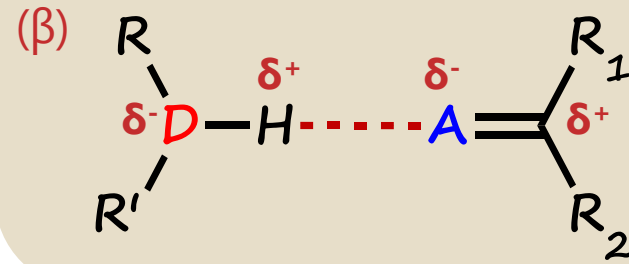
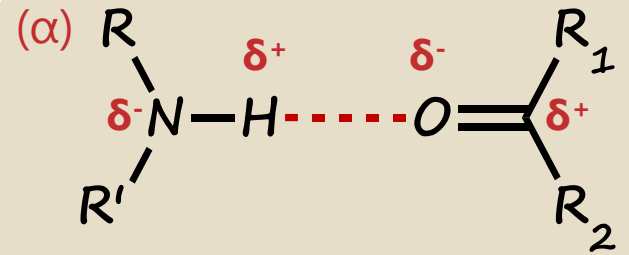
$$k = \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0} \approx 9 \times 10^9 \text{ N} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{C}^{-2}$$

Δεσμοί Υδρογόνου

Οι δεσμοί υδρογόνου αποτελούν αναμφισβήτητα το πιο σημαντικό είδος μη-δεσμικών αλληλεπιδράσεων όσον αφορά τον σχεδιασμό υπερμοριακών δομών εξαιτίας της ισχύος και της υψηλής κατευθυντικότητάς τους.

Ουσιαστικά πρόκειται για ένα συγκεκριμένο είδος αλληλεπιδράσεων διπόλου-διπόλου μεταξύ ενός δότη πρωτονίου (D) και ενός δέκτη πρωτονίου (A).

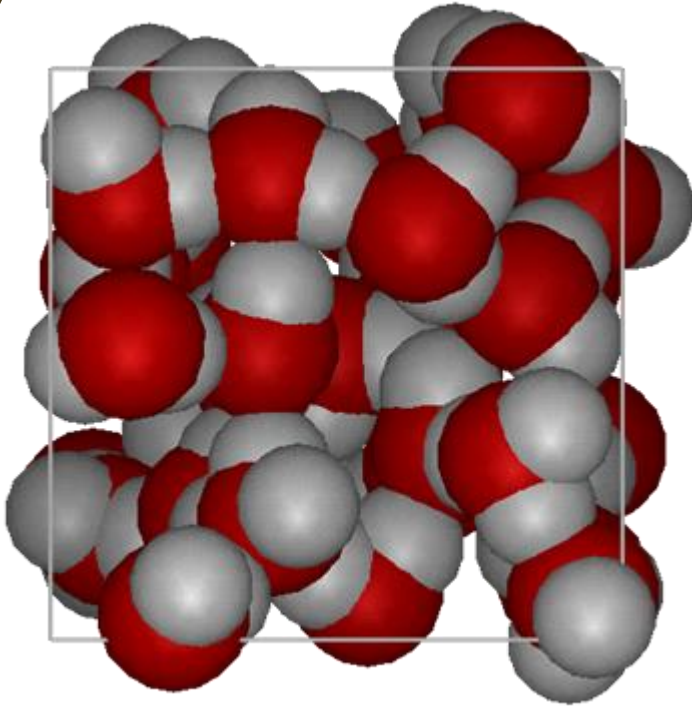
Πολλά από τα "δομικά" μόρια στη Φύση αποτελούν πλούσιους δότες και δέκτες πρωτονίων (π.χ. αμινοξέα, υδατάνθρακες, νουκλεϊνικές βάσεις). Οι δότες δεσμών υδρογόνου είναι ομάδες που περιέχουν ένα άτομο υδρογόνου συνδεδεμένο με ένα ηλεκτραρνητικό άτομο (όπως το άζωτο, το οξυγόνο ή το φθόριο) σχηματίζοντας έτσι ένα δίπολο στο οποίο το άτομο του υδρογόνου έχει μερικό θετικό φορτίο δ^+ . Οι δότες δεσμών υδρογόνου είναι δίπολα ηλεκτραρνητικών ατόμων που μπορούν να αλληλεπιδράσουν με το μερικά θετικά φορτισμένο υδρογόνο (π.χ. καρβονύλια).



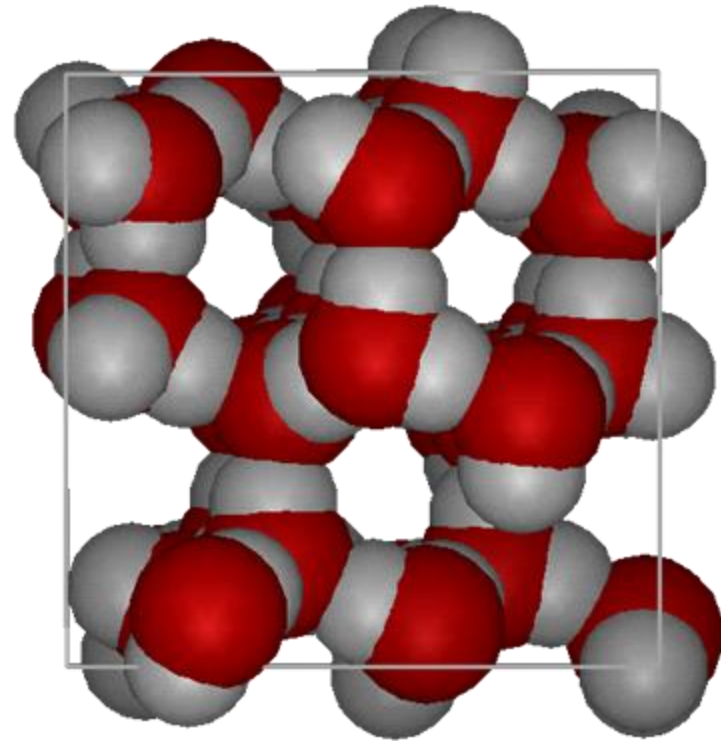
- (α) Καρβονύλιο δέκτης δεσμού υδρογόνου από δευτεροταγή αμίνη,
(β) γενικά αποδεκτός συμβολισμός δότη και δέκτη ηλεκτρονίων.

Δεσμοί υδρογόνου – νερό

(α)



(β)

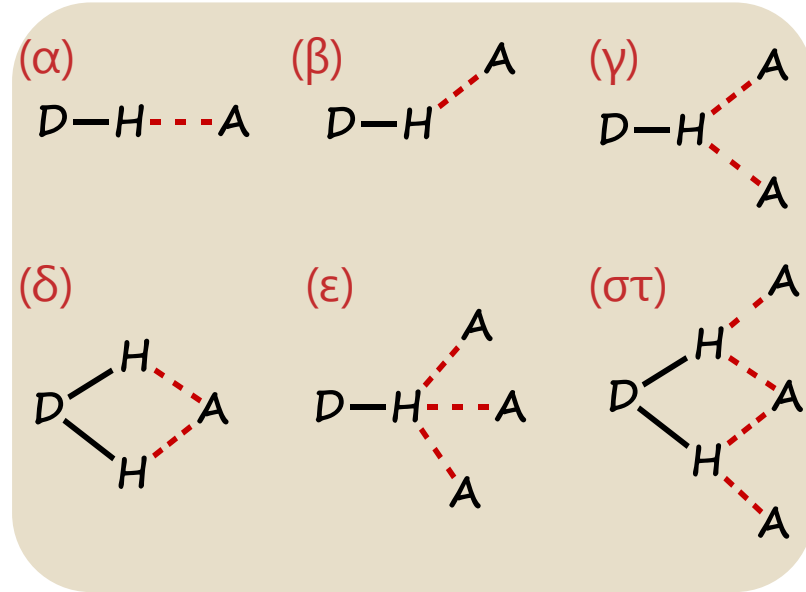


Δεσμοί υδρογόνου στο νερό (α) και τον πάγο (β). Πηγή εικόνας [NYU](#).

Δεσμοί Υδρογόνου

Η ισχύς των δεσμών υδρογόνου μπορεί να διαφέρει πολύ ανάλογα με το σύστημα ενώ δεν συσχετίζεται απαραίτητα με την κατά Brønsted οξύτητα του δότη πρωτονίου. Αντίθετα, εξαρτάται άμεσα από το είδος του ηλεκτραρνητικού ατόμου με το οποίο συνδέεται ομοιοπολικά το άτομο του υδρογόνου και την γεωμετρία που υιοθετεί ο δεσμός υδρογόνου στη σχηματιζόμενη δομή. Τυπικά, η ισχύς ενός ΔΥ κυμαίνεται από 4 μέχρι 120 kJ/mol^{-1} , με τους περισσότερους ΔΥ να έχουν ισχύ μικρότερη από 60 kJ/mol^{-1} .

Οι κύριες γεωμετρίες αλληλεπιδράσεων με ΔΥ (σχήμα) είναι εκείνες στις οποίες υπάρχει άμεση αλληλεπίδραση μεταξύ του δότη και του δέκτη. Υπάρχουν και δευτερογενείς αλληλεπιδράσεις ανάμεσα σε γειτονικές ομάδες που επίσης πρέπει να συνυπολογίζονται. Τα μερικά φορτία π.χ. γειτονικών ομάδων μπορεί να αυξάνουν ή να μειώνουν την ισχύ των αλληλεπιδράσεων.



Διάφοροι τύποι γεωμετρίας δεσμών υδρογόνου:

(α) γραμμική,

(β) κεκαμμένη,

(γ) διακλαδισμένη στον δότη,

(δ) διακλαδισμένη στον δέκτη,

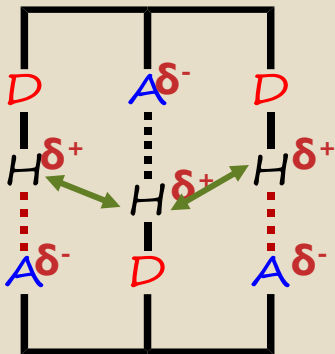
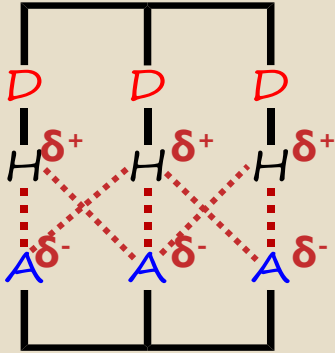
(ε) με τρεις διακλαδώσεις

και

(στ) με διακλαδώσεις σε 3 κέντρα.

Δεσμοί Υδρογόνου

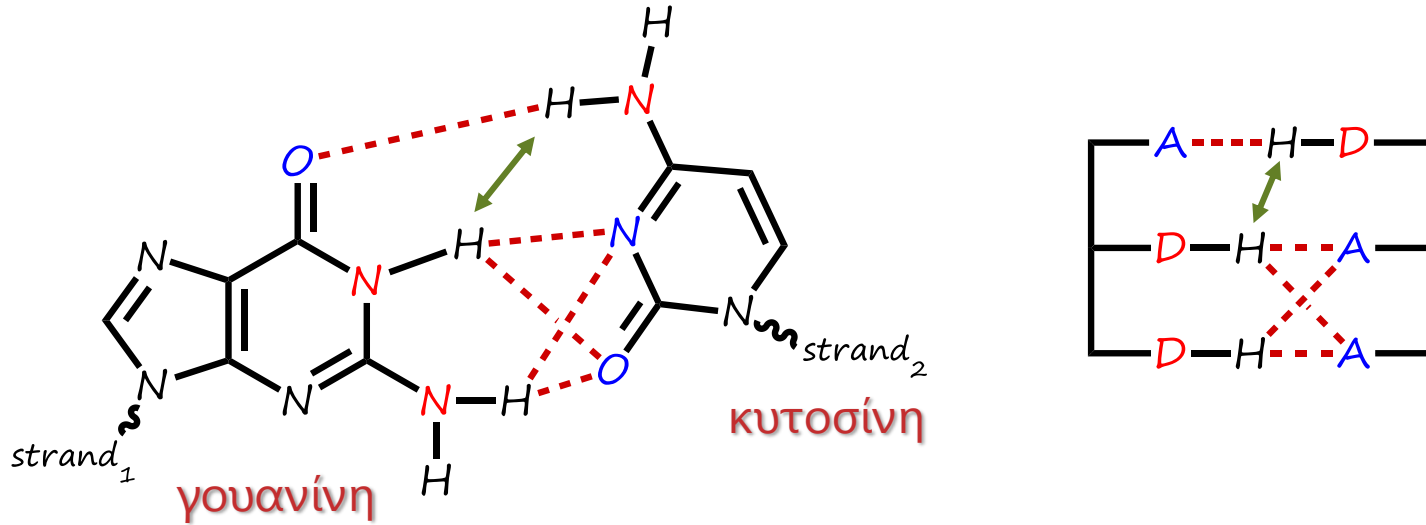
Παραδείγματα ΔΥ με δότες και δέκτες να βρίσκονται σε εγγύτητα.



Όταν ένα μόριο με τρεις δότες (DDD) δημιουργεί ΔΥ με ένα μόριο με τρεις δέκτες (AAA), αναπτύσσονται μόνο ελκτικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των γειτονικών ομάδων, ενισχύοντας την δημιουργία της υπερμοριακής δομής.

Σε "μεικτά" συμπληρωματικά, όσο αφορά την αντιστοιχία δότη/δέκτη, μόρια (ADA, DAD), δημιουργούνται απώσεις μεταξύ όμοιων μερικών φορτίων που βρίσκονται σε εγγύτητα με αποτέλεσμα να μειώνεται η ισχύς των πρωτογενών αλληλεπιδράσεων.

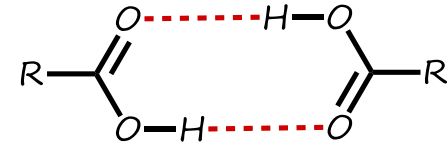
Δεσμοί Υδρογόνου DNA



Πρωτογενείς και δευτερογενείς αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στην γουανίνη και την κυτοσίνη.

Δεσμοί Υδρογόνου

Interaction/property	Strong	Moderate	Weak
D–H...A	Mainly covalent	Mainly electrostatic	Electrostatic
Bond energy (kJ mol ⁻¹)	60–120	16–60	< 12
Bond length (Å)			
H...A	1.2–1.5	1.5–2.2	2.2–3.2
D...A	2.2–2.5	2.5–3.2	3.2–4.0
Bond angle (degrees)	175–180	130–180	90–150
Example	HF complexes H ₅ O ₂ ⁺ —	Acids Alcohols DNA/RNA	C–H...A D–H...π —



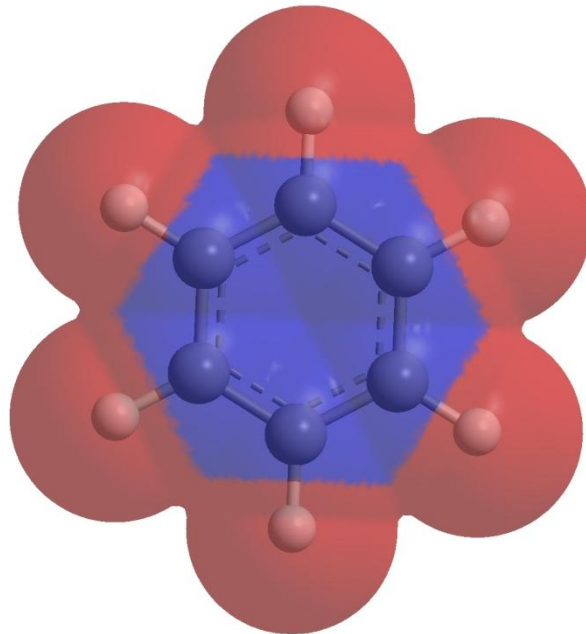
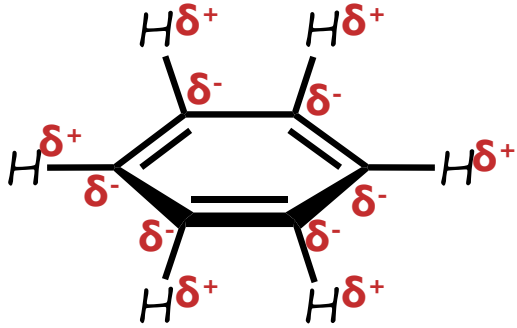
Η ισχύς, το μήκος και η φύση ενός ΔΥ εξαρτώνται άμεσα από τον τη χημική δομή δότη και δέκτη, έτσι οι ΔΥ μπορεί να είναι:

Ισχυρές αλληλεπιδράσεις, που προσομοιάζουν έναν ομοιοπολικό δεσμό και δημιουργούνται όταν το άτομο του υδρογόνου που συμμετέχει στον ΔΥ βρίσκεται ανάμεσα στο δότη και το δέκτη (γραμμική γεωμετρία).

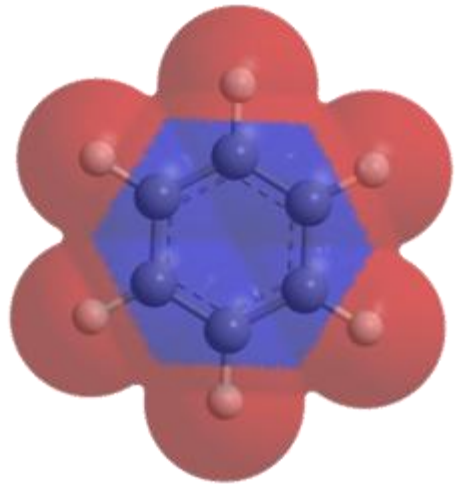
Μέτριας ισχύος αλληλεπιδράσεις, που σχηματίζονται ανάμεσα σε μη-φορτισμένους δότη και δέκτη μέσω μη-δεσμικών ηλεκτρονίων όπως για παράδειγμα κατά τον “διμερισμό” καρβοξυλικών οξέων. Τέτοιου τύπου ΔΥ δεν έχουν γραμμική γεωμετρία αλλά είναι ελαφρά κεκαμμένοι.

Ασθενείς αλληλεπιδράσεις, οι οποίες απέχουν ακόμα περισσότερο από την γραμμικότητα. Σε μερικές περιπτώσεις, όπως για παράδειγμα στην αλληλεπίδραση C–H...π μπορούν να σχηματίζουν γωνία 90°.

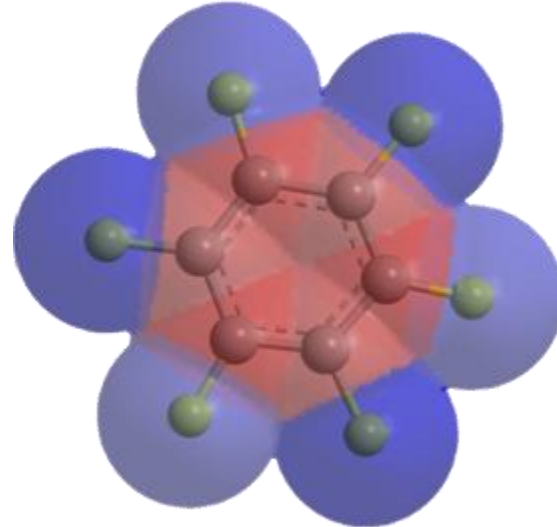
π -δεσμοί / βενζόλιο



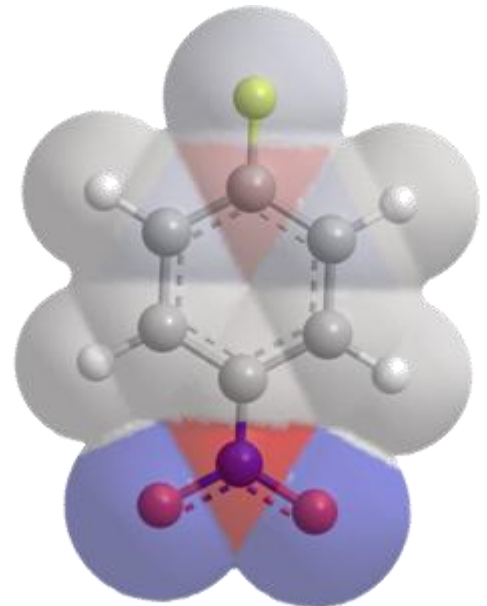
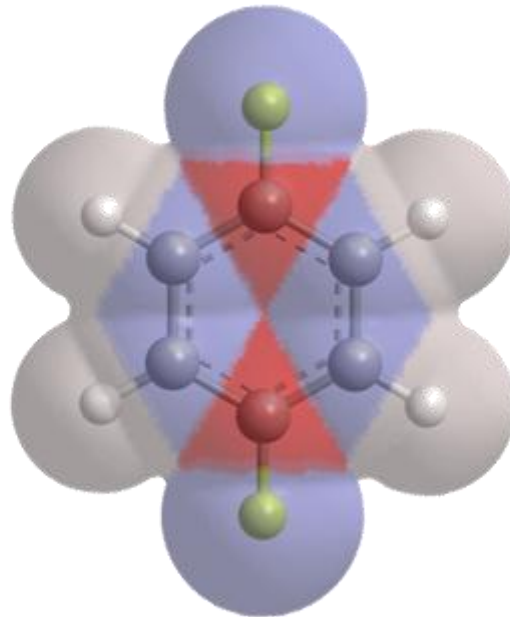
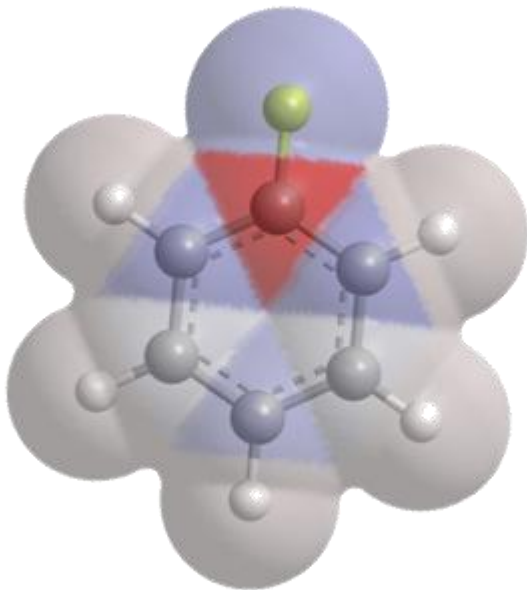
π -δεσμοί



C_6H_6



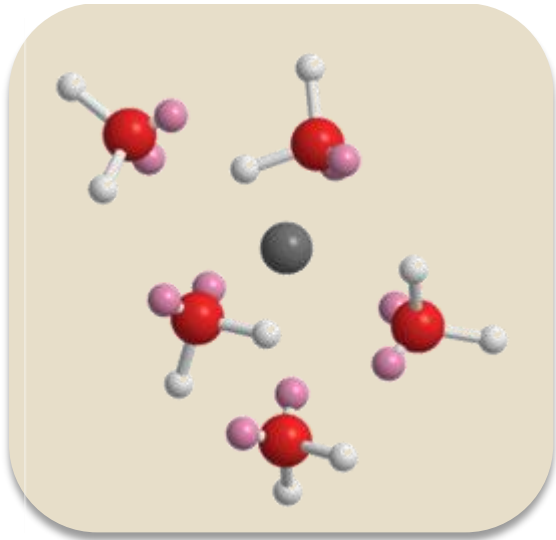
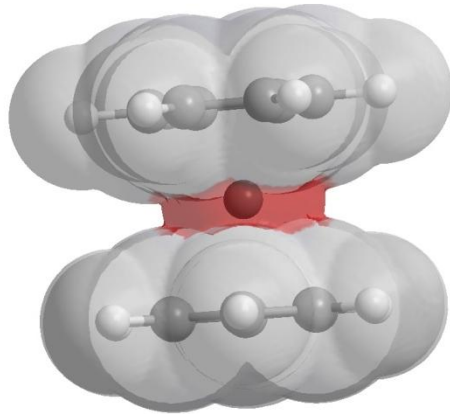
C_6F_6



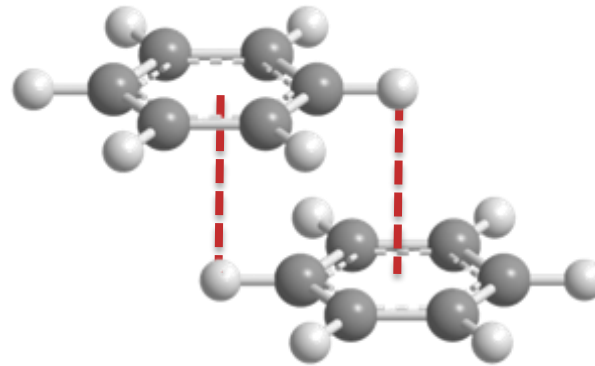
π-αλληλεπιδράσεις

Στα υπερμοριακά συστήματα συναντώνται δύο κύρια είδη π-αλληλεπιδράσεων :

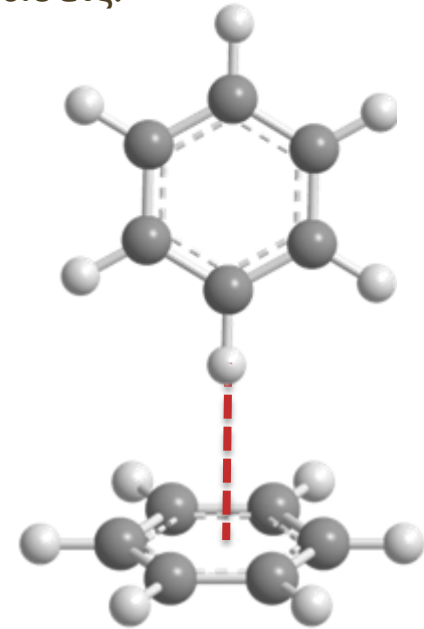
(i) Αλληλεπιδράσεις κατιόντος-π



(ii) π-π αλληλεπιδράσεις.



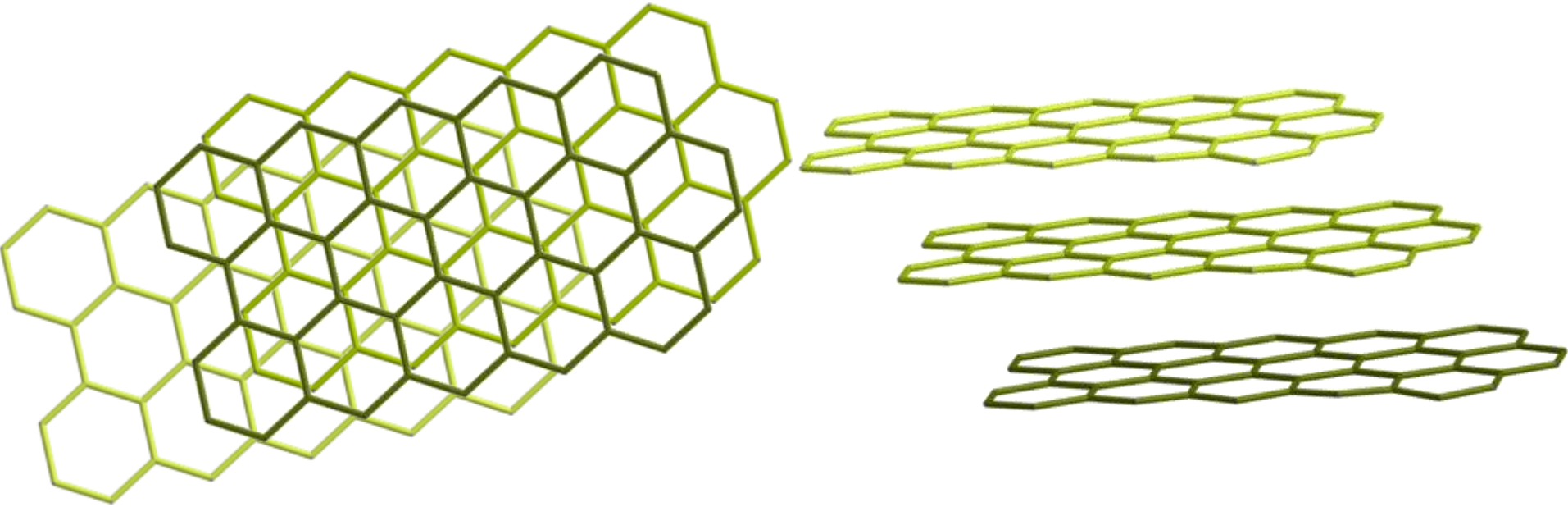
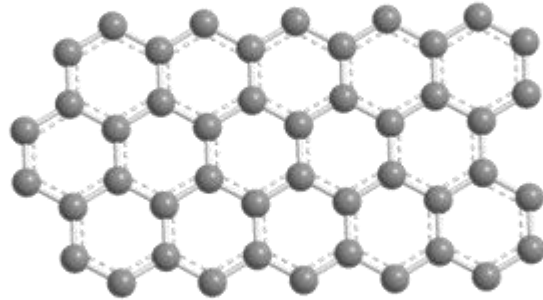
face-to-face



edge-to-face



γραφένιο



Κάτοψη και πλάγια απεικόνιση γραφενίου
(face-to-face π-αλληλεπιδράσεις)

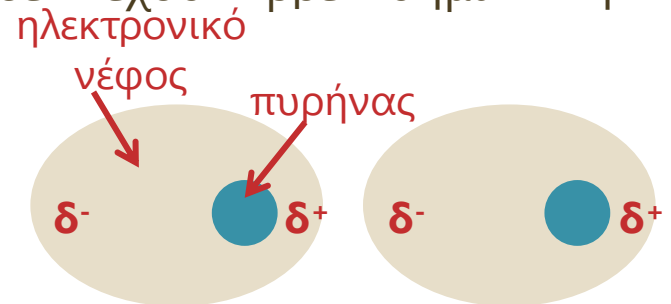
αλληλεπιδράσεις van der Waals

Οι van der Waals αλληλεπιδράσεις αποτελούν φαινόμενα διασποράς (London).

Πηγάζουν από τις διακυμάνσεις της κατανομής του ηλεκτρονικού νέφους μορίων που βρίσκονται σε γειτνίαση. Κατά την μετατόπιση του ηλεκτρονικού νέφους ενός μορίου γύρω από την στιγμιαία θέση του μορίου, μπορεί να σχηματιστεί ένα παροδικό δίπολο. Τα παροδικά δίπολα γειτονικών μορίων μπορούν να προκαλέσουν επαναδιευθέτηση των μορίων έτσι ώστε το μερικό θετικό φορτίο του ενός να αλληλεπιδράσει με το μερικό αρνητικό φορτίο του άλλου. Η έλξη δύο παροδικών διπόλων είναι υπεύθυνη για την δημιουργία δυνάμεων τύπου London. Η ισχύς αυτών των αλληλεπιδράσεων εξαρτάται από την πολωσιμότητα του μορίου –όσο πιο εύκολα μπορεί να πολωθεί ένα μόριο, τόσο πιο ισχυρή η αλληλεπίδραση.

Η δυναμική ενέργεια των αλληλεπιδράσεων London μειώνεται με την αύξηση της απόστασης μεταξύ των μορίων (είναι ανάλογη με r^{-6}). Οι αλληλεπιδράσεις αυτού του τύπου είναι μη-κατευθυντικές και δεν έχουν βρει σημαντική εφαρμογή στον σχεδιασμό υπερμοριακών δομών.

Αποτελούν όμως σημαντικό παράγοντα για τον σχηματισμό συμπλόκων εγκλεισμού στα οποία μικρά οργανικά μόρια ενσωματώνονται σε κρυσταλλικό πλέγμα ή σε μοριακή κοιλότητα.

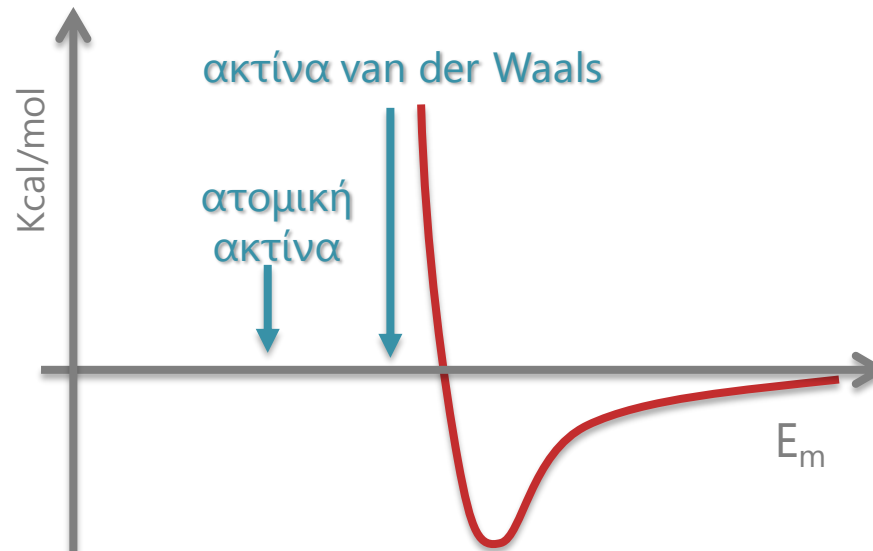
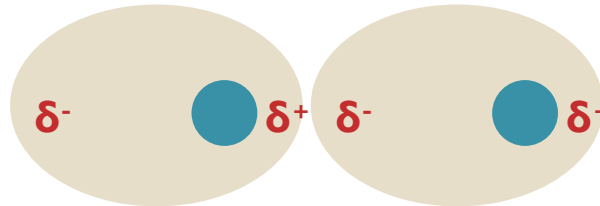
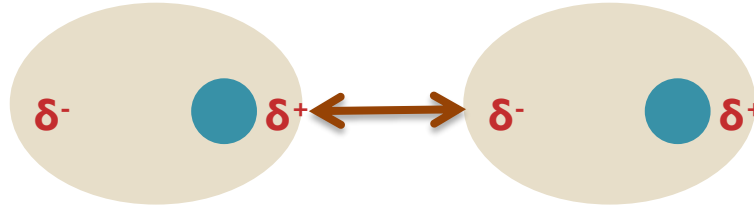


αλληλεπιδράσεις van der Waals

ηλεκτρονικό

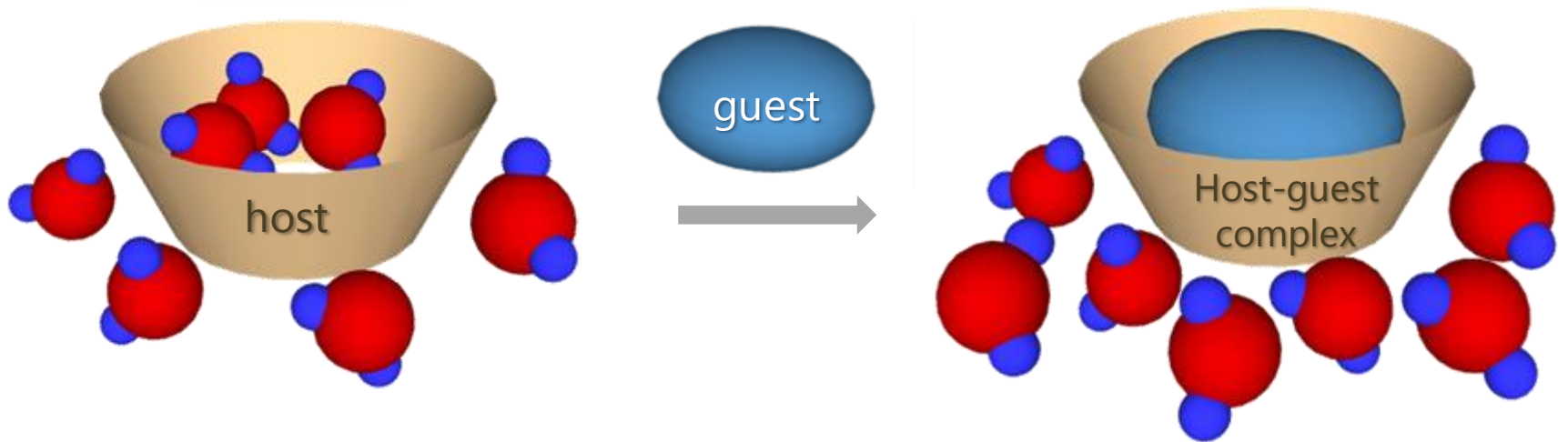
νέφος

πυρήνας



Φαινόμενο υδροφοβικότητας* (Hydrophobic effect)

Το φαινόμενο της υδροφοβικότητας* περιγράφει την αποκλεισμό μη-πολικών ομάδων ή μορίων από ένα υδατικό διάλυμα ώστε να επιτυγχάνεται μία ενεργειακά ευνοούμενη κατάσταση στην οποία τα μόρια του νερού αλληλεπιδρούν κατά προτίμηση με άλλα μόρια νερού ή πολικές ομάδες/μόρια.

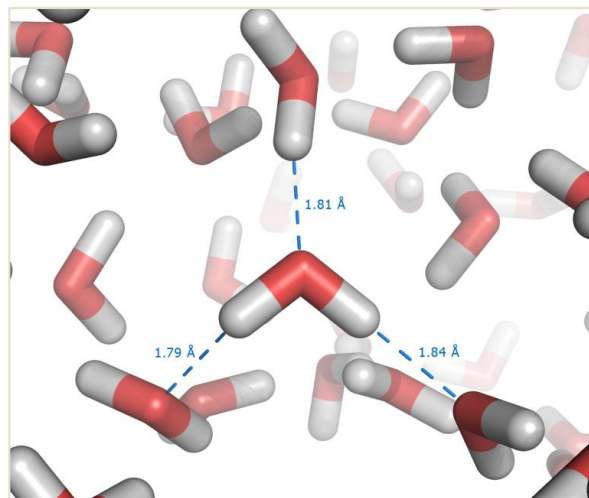
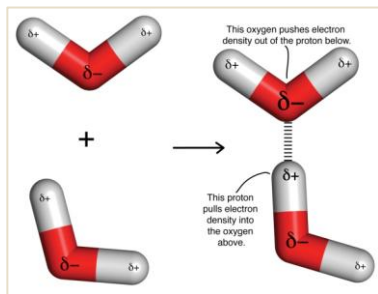


Το φαινόμενο της υδροφοβικότητας έχει βρει σημαντική εφαρμογή στην υπερμοριακή χημεία.

* ή υδρόφοβο φαινόμενο.

Φαινόμενο υδροφοβικότητας (Hydrophobic effect)

Το νερό έχει πολύ καλά οργανωμένη δομή, σχηματίζοντας τέσσερις δεσμούς υδρογόνου ανά μόριο.



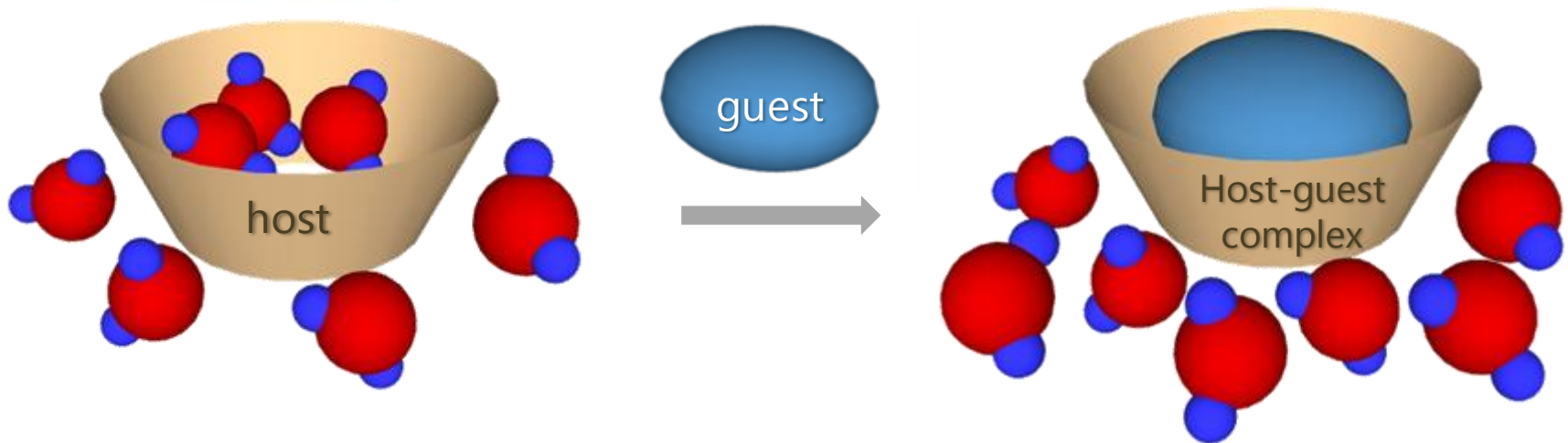
Η προσθήκη ενός άπολου μορίου (υδρογονάνθρακα) στο νερό διαταράσσει αυτή τη δομή. Η επαναδιευθέτηση ή επαναδόμηση των μορίων του νερού γύρω από το άπολο μόριο δεν ευνοείται εντροπικά, αφού διακόπτει την υπάρχουσα συνεχή δομή του νερού (δίκτυο ΔΥ) και επιβάλλει μια νέα πιο οργανωμένη δομή στα μόρια νερού, που περικλείουν τον υδρογονάνθρακα. Η αυτοοργάνωση των μορίων υδρογονάνθρακα, επιτρέπει στα μόρια του νερού να προσανατολιστούν ξανά με τέτοιο τρόπο ώστε να συμμετέχουν επιλεκτικά σε σχηματισμό δεσμών υδρογόνου σαν να μην υπάρχει ο υδρογονάνθρακας.

Το φαινόμενο αυτό εκφράζεται χαρακτηριστικά και σε μίγματα νερού-άπολων οργανικών διαλυτών. Ο οργανικός διαλύτης διαταρράσει τις ευνοϊκές αλληλεπιδράσεις μεταξύ μορίων νερού με αποτέλεσμα να απωθείται και επομένως να παρατηρείται ο διαχωρισμός φάσεων (μη-αναμίξιμα υγρά).

Φαινόμενο υδροφοβικότητας (Hydrophobic effect)

Το φαινόμενο της υδροφοβικότητας αφορά δύο ενεργειακές συνιστώσες, μία ενθαλπική και μία εντροπική.

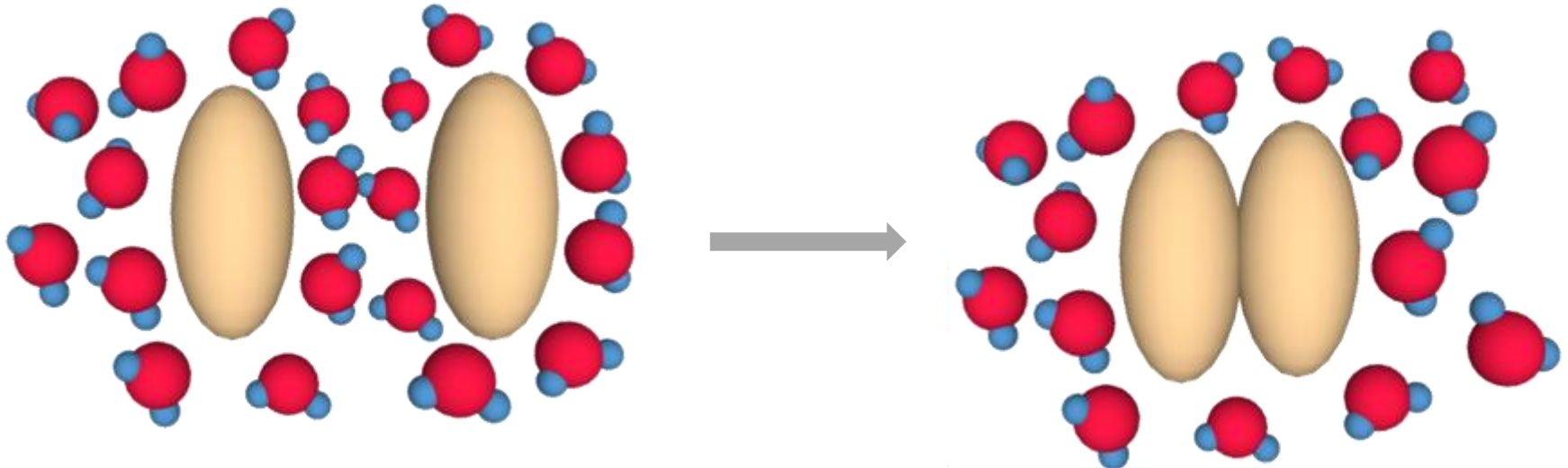
Οι ενθαλπικές υδροφοβικές αλληλεπιδράσεις αφορούν την αντικατάσταση του νερού που βρίσκεται σε μία υδρόφοβη μοριακή κοιλότητα από ένα φιλοξενούμενο μόριο (*guest*). Η διαδικασία αυτή ευνοείται ιδιαίτερα αφού το νερό σε τέτοια συστήματα δεν αλληλεπιδρά ευνοικά με την μοριακή κοιλότητα με αποτέλεσμα η ενέργεια του συστήματος να είναι υψηλή. Με την ανακατάσταση του νερού από το υδρόφοβο μόριο *guest*, η ενέργεια του συστήματος μειώνεται με την δημιουργία νέων ΔY του νερού που εκδιώθηκε με το νερό που βρίσκεται εκτός κοιλότητας.



Φαινόμενο υδροφοβικότητας (Hydrophobic effect)

Υπάρχει επίσης ένας εντροπικός παράγοντας σε αυτή τη διαδικασία στο ότι το νερό που βρισκόταν "περιορισμένο/διατεταγμένο" εντός της κοιλότητας, αυξάνει την αταξία του με την έξοδό του από αυτήν. Η αύξηση της εντροπίας έχει σαν αποτέλεσμα να ευνοείται η διαδικασία.

Οι εντροπικές υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις προκύπτουν όταν υπάρχουν δύο ή περισσότερα οργανικά μόρια σε υδατικό διάλυμα, ο συνδυασμός των οποίων δημιουργεί μια τρύπα στο νερό για να σχηματίσει ένα υπερμοριακό σύμπλοκο. Υπάρχει μικρότερη διατάραξη (μία οπή μέσα στην υδατική φάση αντί πολλαπλών οπών) και επομένως εντροπικό κέρδος, όταν η συνολική ελεύθερη ενέργεια του συστήματος μειώνεται.



Φαινόμενο υδροφοβικότητας (Hydrophobic effect)



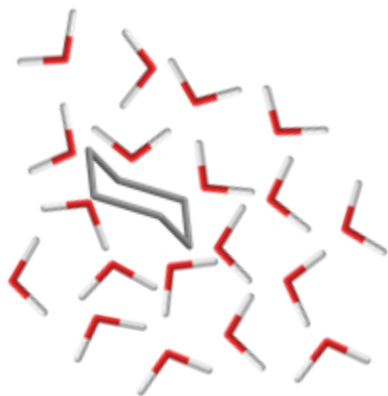
Αέρια φάση

$$\begin{aligned}\Delta H &= -8 \text{ kcal/mol,} \\ T\Delta S &= -6 \text{ kcal/mol,} \\ \Delta G &= -2 \text{ kcal/mol}\end{aligned}$$



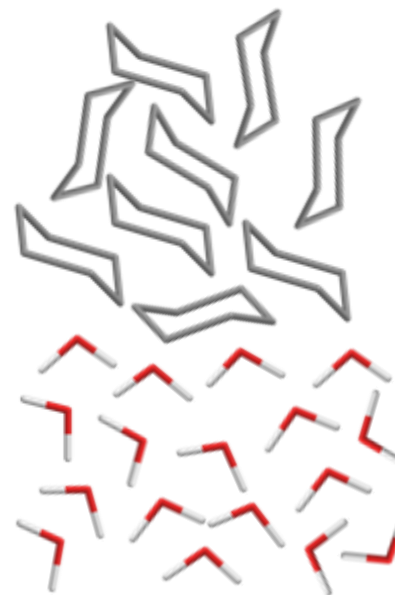
Υγρή φάση

$$\begin{aligned}\Delta H &= 0 \text{ kcal/mol,} \\ T\Delta S &= -6 \text{ kcal/mol,} \\ \Delta G &= +6 \text{ kcal/mol}\end{aligned}$$



Υδατικό διάλυμα

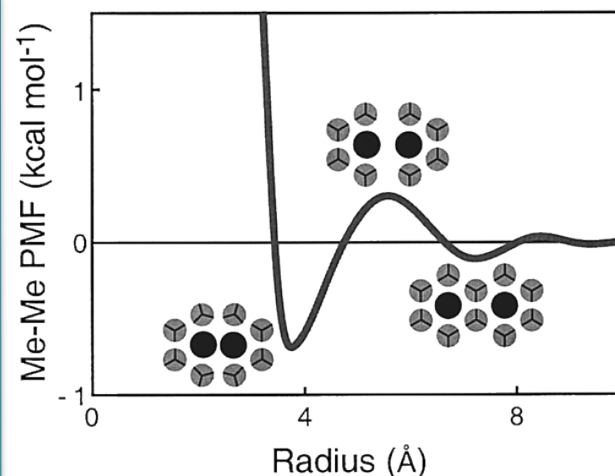
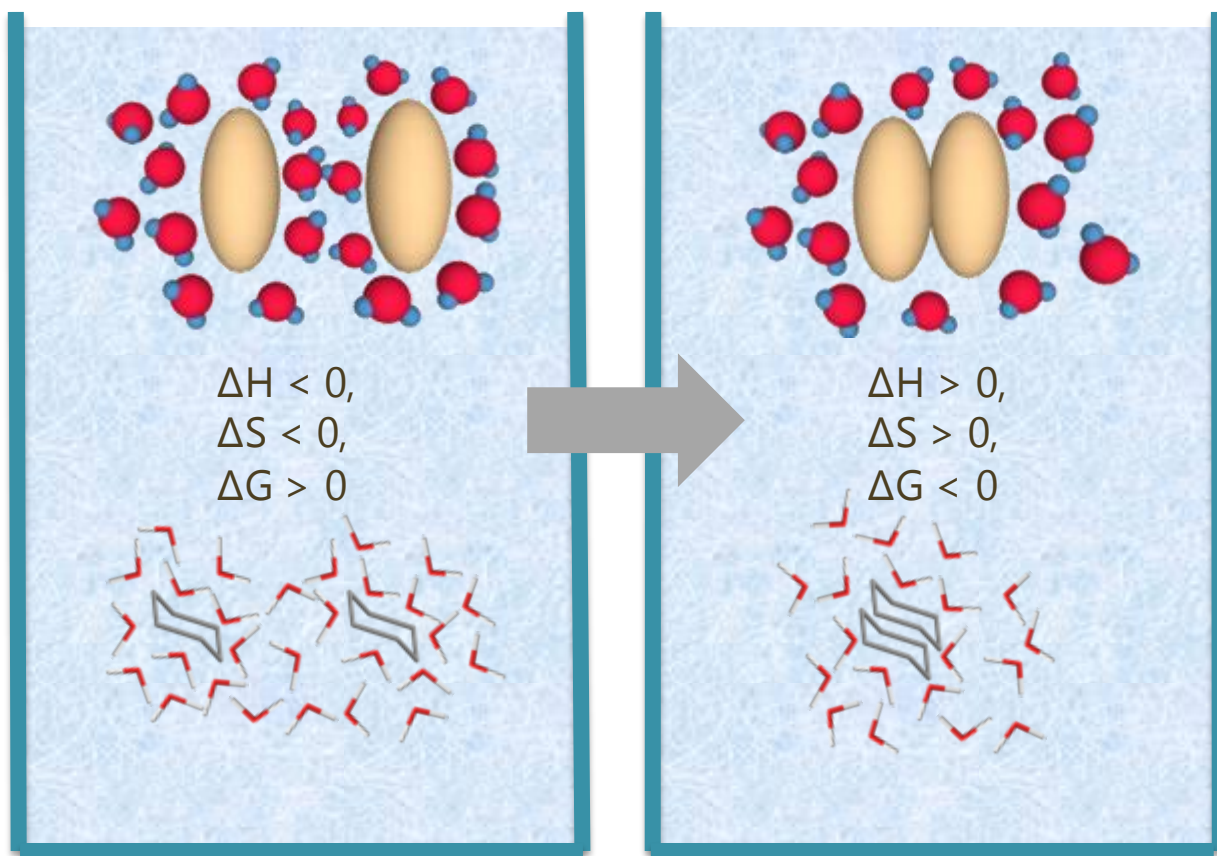
Κατά τη διάλυση μία υδρόφοβης ουσίας στο νερό, σχηματίζεται μία διεπιφάνεια ανάμεσα στο νερό και τη διαλυμένη ουσία.



Φαινόμενο υδροφοβικότητας (Hydrophobic effect)

Σύμφωνα με την σχέση: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

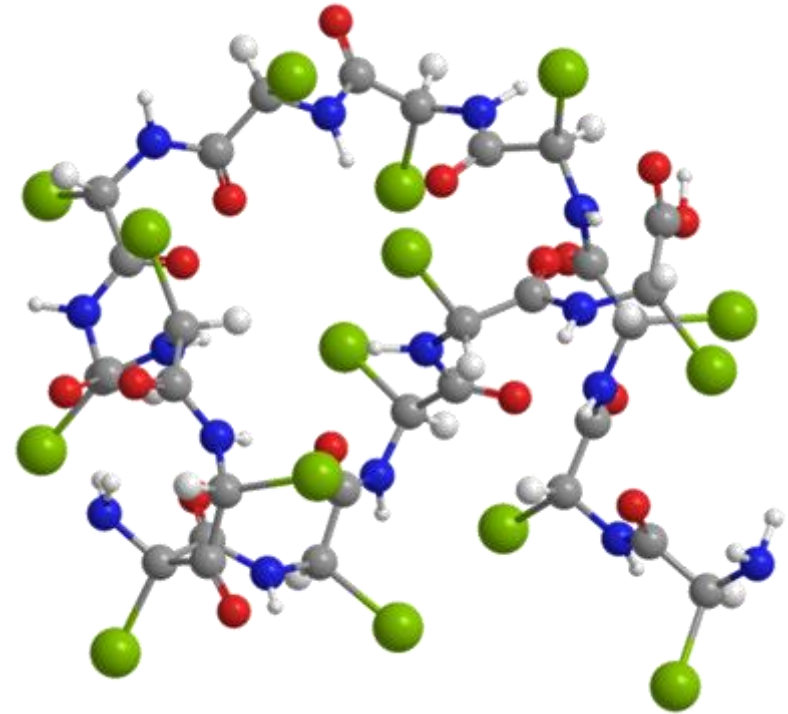
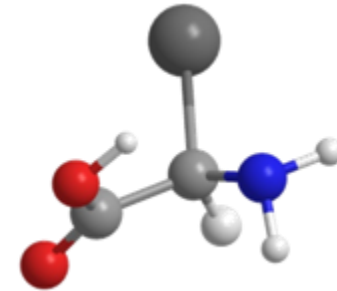
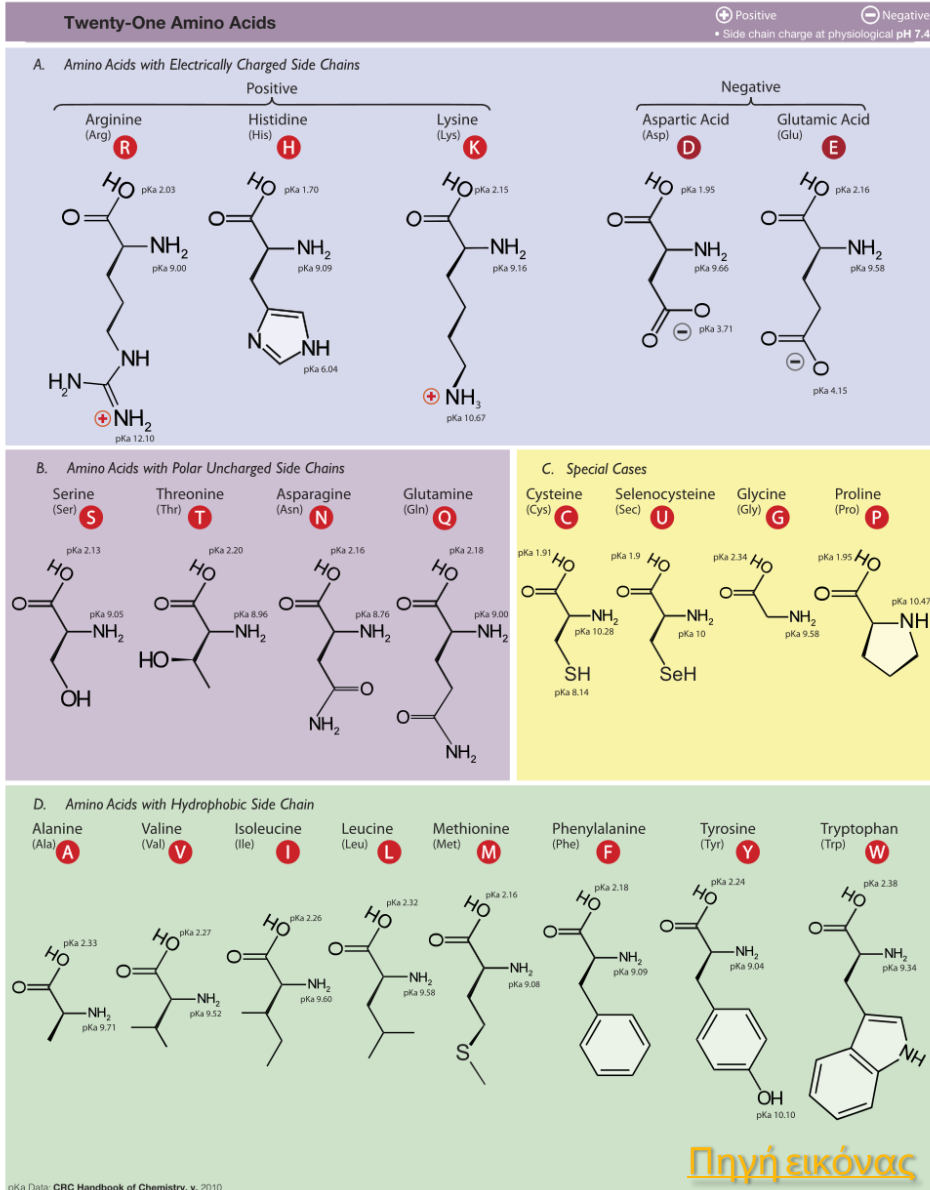
αφού η ΔH έχει μικρή θετική τιμή και η ΔS έχει μεγάλη θετική τιμή, η ΔG είναι αρνητική και επομένως η διαδικασία αυθόρμητη.



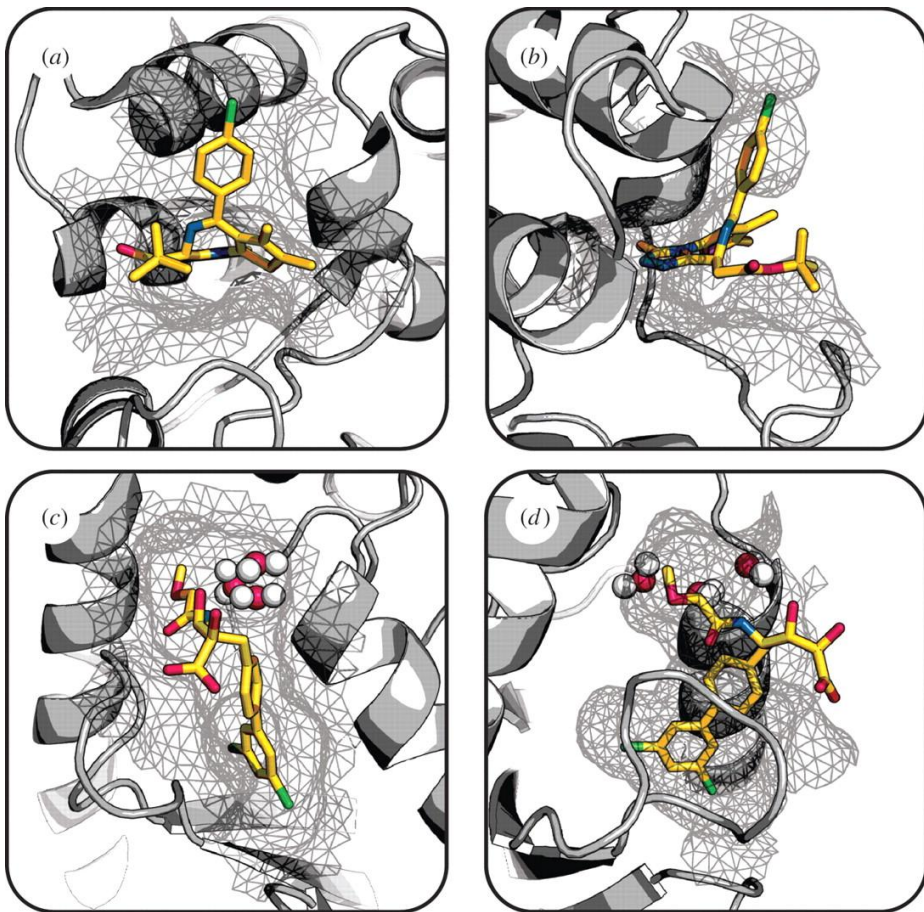
Εξιδανικευμένο δυναμικό της μέσης αλληλεπίδρασης δύο μορίων (μεθανίου-μεθανίου) σαν συνάρτηση της απόστασης σε Å.

Εικόνα προσαρμοσμένη από:
Smith, D. E., Haymet, A. D. J. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 6445.

πρωτεΐνες

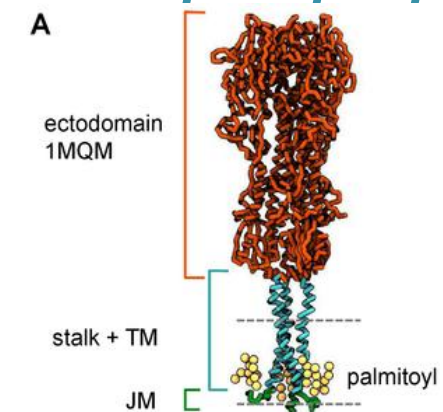


Πρωτεΐνες – φαινόμενο υδροφοβικότητας



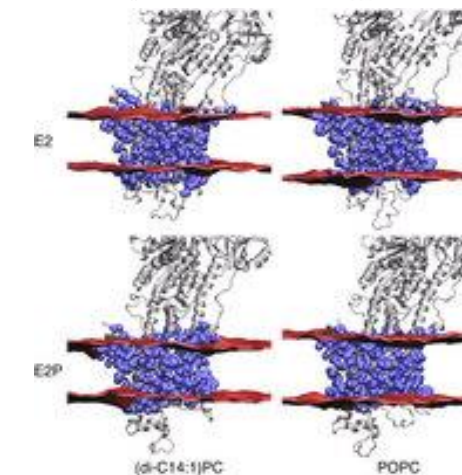
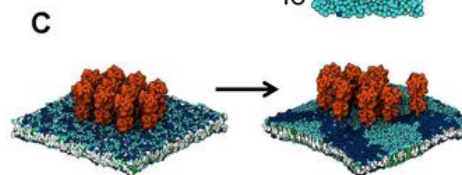
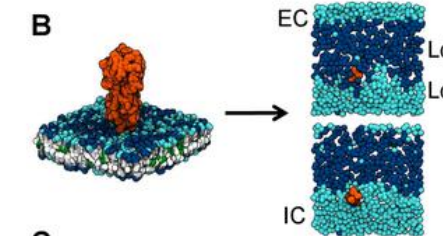
Συμπληρωματικότητα όσον αφορά το σχήμα μικρών μορίων και των πρωτεϊνικών τους στόχων. Η δομή της πρωτεΐνης Brd4 (γκρι) με έναν αναστολέα (έχρωμο μοντέλο) δείχνει την απόλυτη συμπληρωματικότητα (κάτοψη (a) και (b) κάθετα ως προς την θέση δέσμευσης).

Lahti, J. L. et al. *J. R. Soc. Interface*, **2012**, 9, 1409-1437.



Formation of Raft-Like Assemblies within Clusters of Influenza Hemagglutinin Observed by MD Simulations.

Parton, D.L., Tek, A., Baaden, M., Sansom, M.S.P. *PLoS Comput. Biol.*, **2013**, 9, e1003034.



Membrane coverage of hydrophobic residues.

Thøgersen L. et al. *Nature Communications*, **2010**, 2, 304.

...

Απόσπασμα από την επιστολή του Benjamin Franklin στον William Brownrigg (1773):

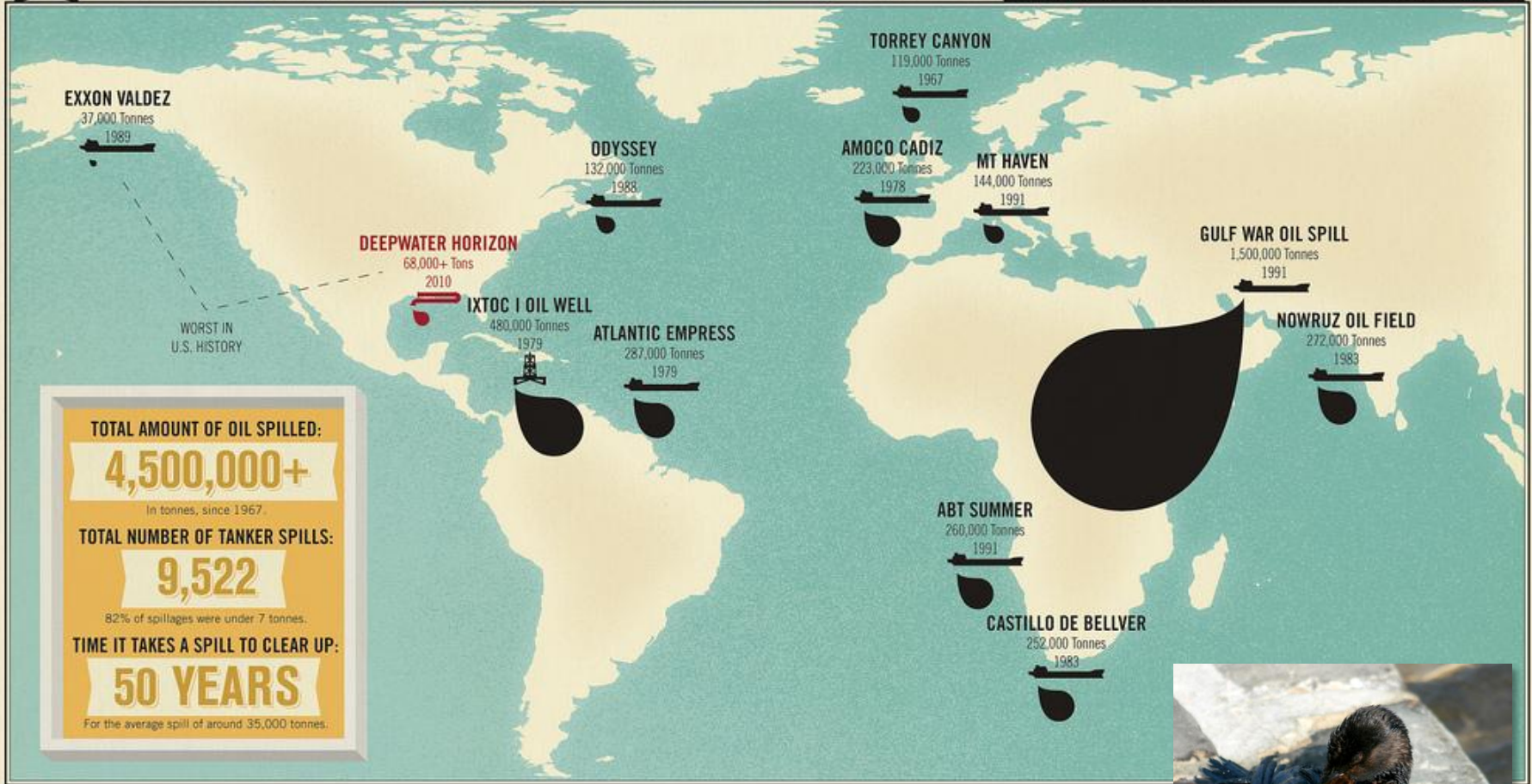
...At length being at Clapham, where there is, on the Common, a large Pond ... I fetched out a Cruet of Oil, and dropt a little of it on the Water. I saw it spread itself with surprising Swiftness upon the Surface ... the Oil tho' not more than a Tea Spoonful ... which spread amazingly, and extended itself gradually till it reached the Lee Side, making all that Quarter of the Pond, perhaps half an Acre, as smooth as a Looking Glass....





THE WORST OIL SPILLS IN HISTORY

INFOGRAPHIC BY GAVIN POTENZA SOURCE: ITOFF



TOTAL AMOUNT OF OIL SPILLED:
4,500,000+
 In tonnes, since 1967.

TOTAL NUMBER OF TANKER SPILLS:
9,522
 82% of spillages were under 7 tonnes.

TIME IT TAKES A SPILL TO CLEAR UP:
50 YEARS
 For the average spill of around 35,000 tonnes.



Πως απομακρύνεται μία πετρελαιοκηλίδα;



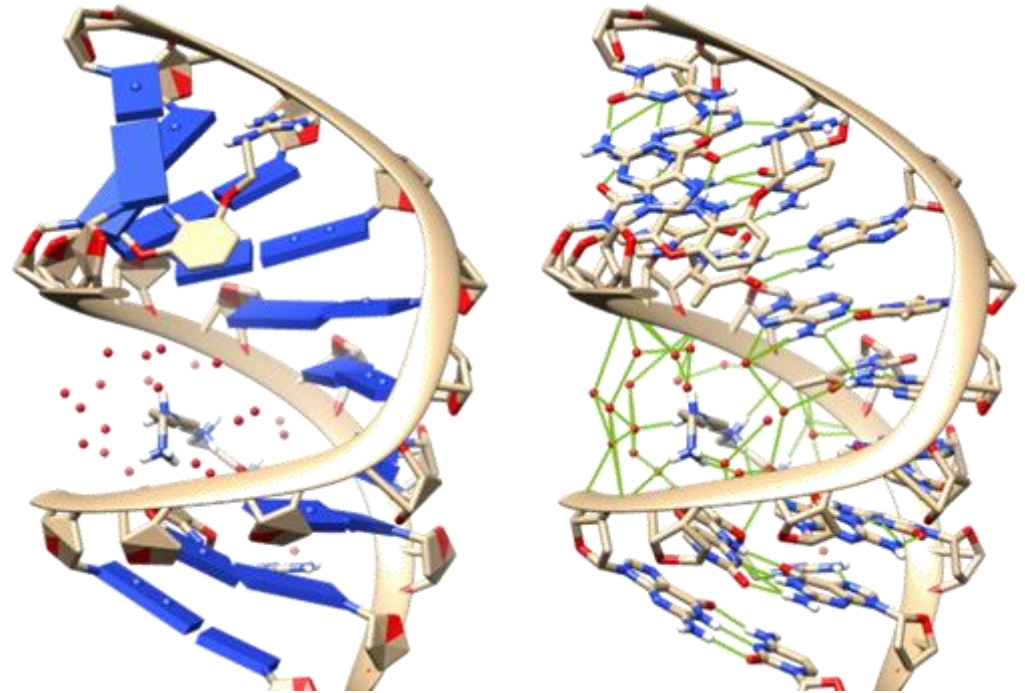
Διαμοριακές Αλληλεπιδράσεις

- ⇒ Δεσμοί Υδρογόνου
- ⇒ Ιοντικές
- ⇒ Ιόντος-διπόλου
- ⇒ Διπόλου-διπόλου
- ⇒ Κατιόντος-π
- ⇒ π -π
- ⇒ Φαινόμενο Υδροφοβικότητας
- ⇒ van der Waals

Δημιουργία
υπερμοριακών
δομών

Διαμοριακές Αλληλεπιδράσεις

- ⇒ Δεσμοί Υδρογόνου
- ⇒ Ιοντικές
- ⇒ Ιόντος-διπόλου
- ⇒ Διπόλου-διπόλου
- ⇒ Κατιόντος-π
- ⇒ π -π
- ⇒ Φαινόμενο Υδροφοβικότητας
- ⇒ van der Waals

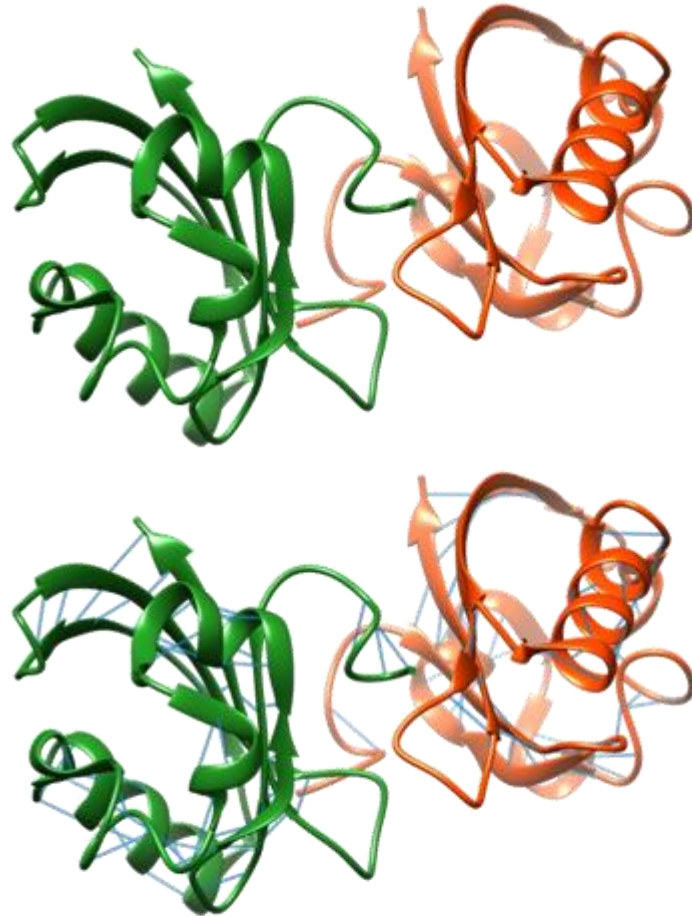


Δεσμοί υδρογόνου σε ολιγονουκλεοτίδιο

Για την αναπαράσταση πρωτεϊνών χρησιμοποιήθηκε λογισμικό Chimera: [UCSF Chimera--a visualization system for exploratory research and analysis](#), Pettersen E.F., Goddard, T.D., Huang, C.C., Couch, G.S., Greenblatt, D.M., Meng, E.C., Ferrin, T.E. *J. Comput. Chem.* **2004**, *13*, 1605.

Διαμοριακές Αλληλεπιδράσεις

- ⇒ Δεσμοί Υδρογόνου
- ⇒ Ιοντικές
- ⇒ Ιόντος-διπόλου
- ⇒ Διπόλου-διπόλου
- ⇒ Κατιόντος-π
- ⇒ π -π
- ⇒ Φαινόμενο Υδροφοβικότητας
- ⇒ van der Waals

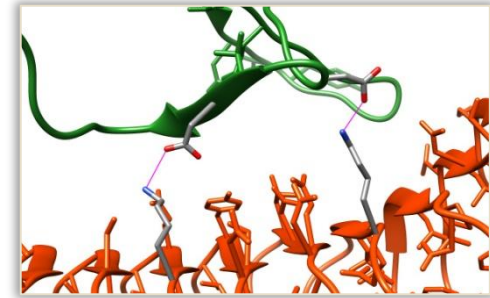
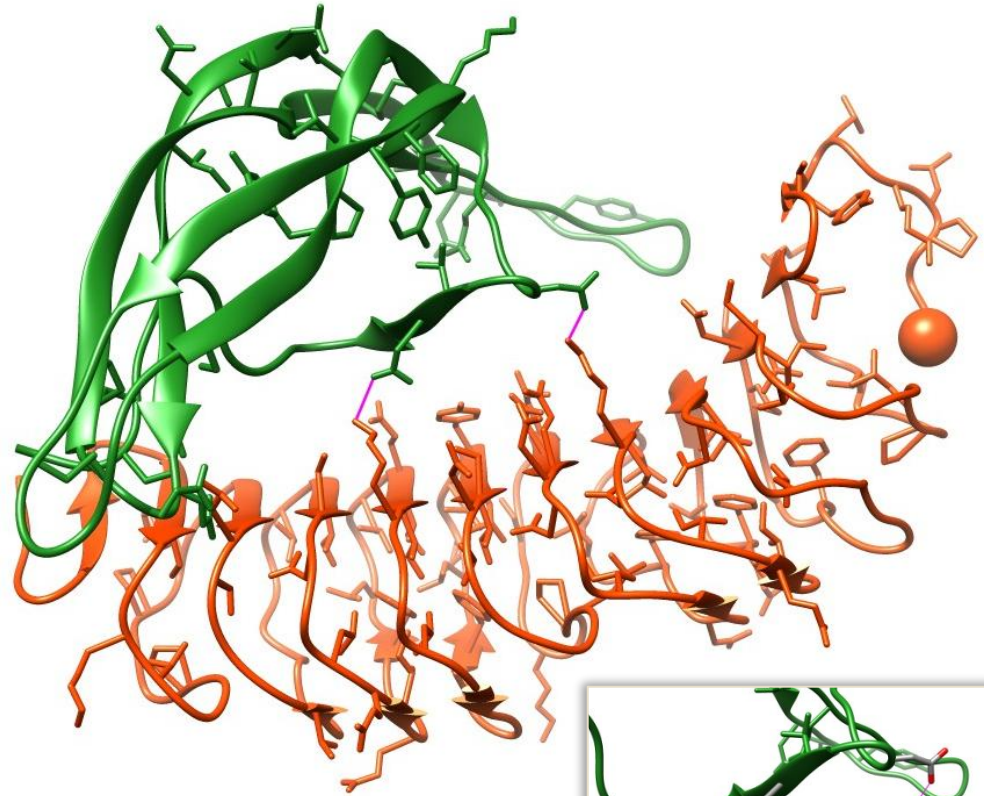


Οι δεσμοί υδρογόνου στη δημιουργία της δομής της πρωτεΐνης photoactive yellow.

Για την αναπαράσταση πρωτεϊνών χρησιμοποιήθηκε λογισμικό Chimera: [UCSF Chimera--a visualization system for exploratory research and analysis](http://www.cgl.ucsf.edu/chimera/). Pettersen E.F., Goddard, T.D., Huang, C.C., Couch, G.S., Greenblatt, D.M., Meng, E.C., Ferrin, T.E. *J. Comput. Chem.* **2004**, *13*, 1605.

Διαμοριακές Αλληλεπιδράσεις

- ⇒ Δεσμοί Υδρογόνου
- ⇒ Ιοντικές
- ⇒ Ιόντος-διπόλου
- ⇒ Διπόλου-διπόλου
- ⇒ Κατιόντος-π
- ⇒ π -π
- ⇒ Φαινόμενο Υδροφοβικότητας
- ⇒ van der Waals



Δεσμοί υδρογόνου που συγκρατούν την β-αλυσίδα της FSH (γλυκοπρωτεϊνική ορμόνη) με τον υποδοχέα της FSHR.

Για την αναπαράσταση πρωτεϊνών χρησιμοποιήθηκε λογισμικό Chimera: [UCSF Chimera--a visualization system for exploratory research and analysis](http://www.cgl.ucsf.edu/chimera/). Pettersen E.F., Goddard, T.D., Huang, C.C., Couch, G.S., Greenblatt, D.M., Meng, E.C., Ferrin, T.E. *J. Comput. Chem.* **2004**, *13*, 1605.

Διαμοριακές Αλληλεπιδράσεις

⇒ Δεσμοί Υδρογόνου

⇒ Ιοντικές

⇒ Ιόντος-διπόλου

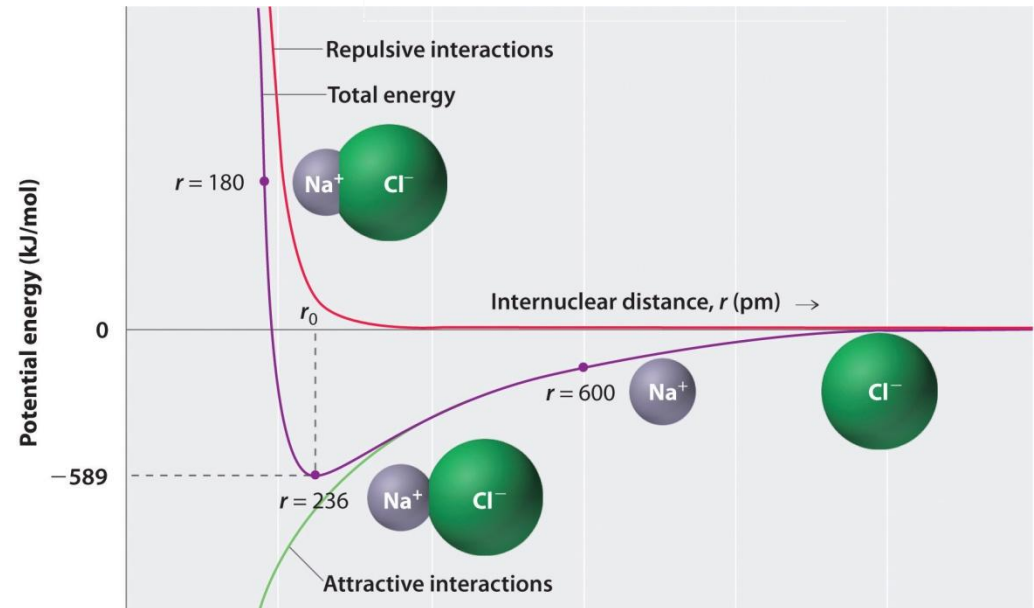
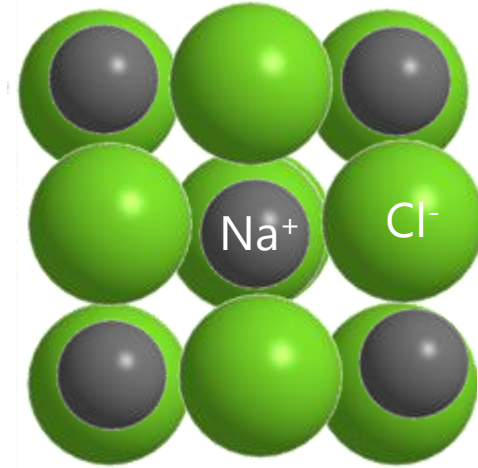
⇒ Διπόλου-διπόλου

⇒ Κατιόντος-π

⇒ π - π

⇒ Φαινόμενο
Υδροφοβικότητας

⇒ van der Waals



Διαμοριακές Αλληλεπιδράσεις

⇒ Δεσμοί Υδρογόνου

⇒ Ιοντικές

⇒ Ιόντος-διπόλου

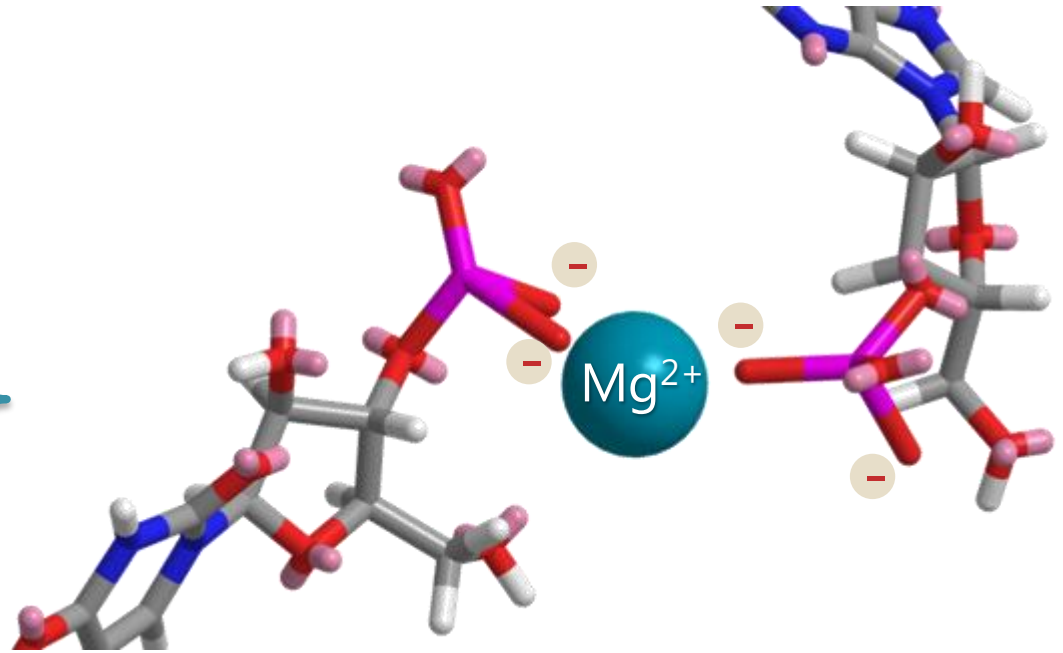
⇒ Διπόλου-διπόλου

⇒ Κατιόντος-π

⇒ π-π

⇒ Φαινόμενο
Υδροφοβικότητας

⇒ van der Waals



Το RNA (μέσα στο ριβόσωμα) δεσμεύει με τα ανιόντα οξυγόνου της φωσφορικής ομάδας, ιόντα μαγνησίου (~2.1 Å) μέσω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων.

Διαμοριακές Αλληλεπιδράσεις

⇒ Δεσμοί Υδρογόνου

⇒ Ιοντικές

⇒ Ιόντος-διπόλου

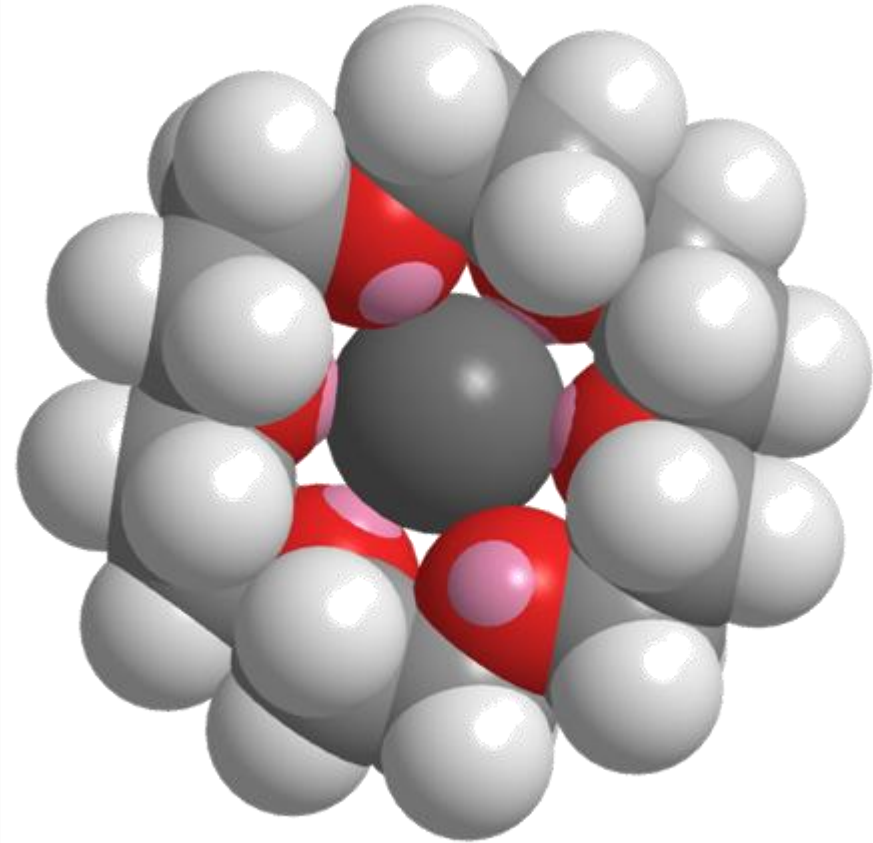
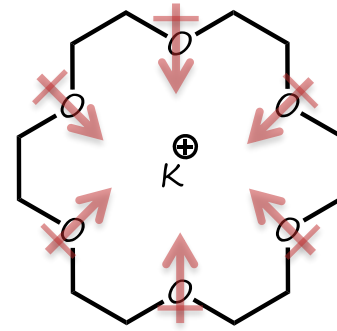
⇒ Διπόλου-διπόλου

⇒ Κατιόντος-π

⇒ π -π

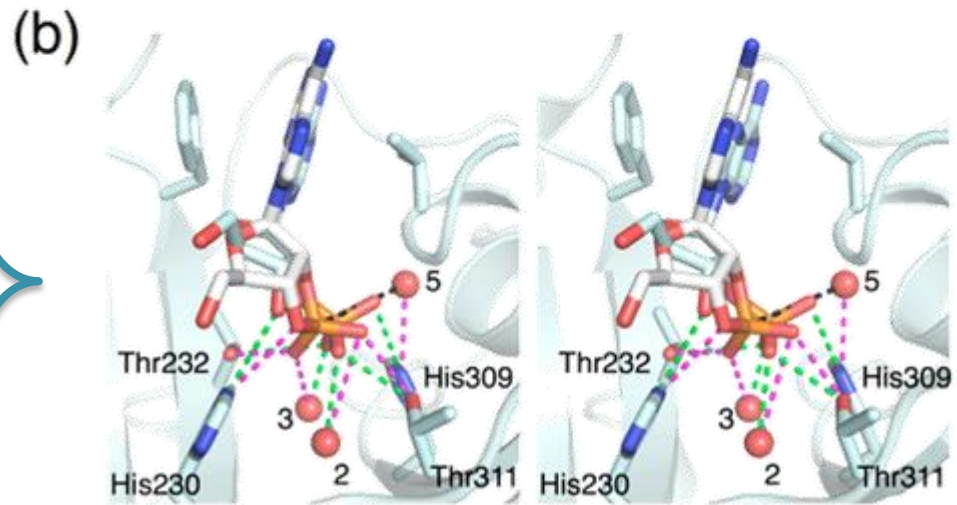
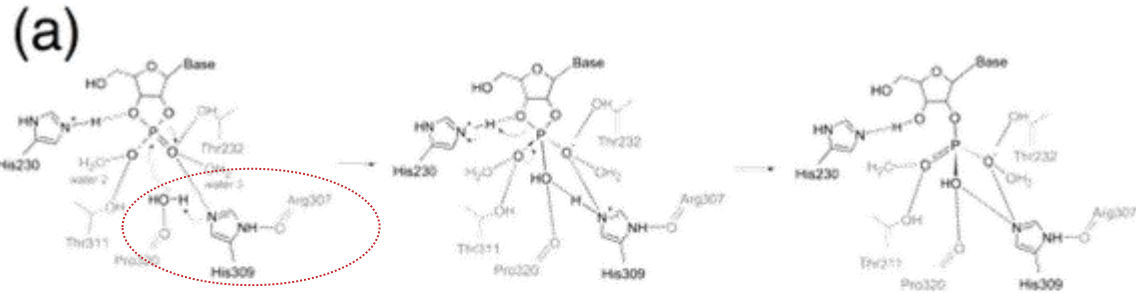
⇒ Φαινόμενο
Υδροφοβικότητας

⇒ van der Waals



Διαμοριακές Αλληλεπιδράσεις

- ⇒ Δεσμοί Υδρογόνου
- ⇒ Ιοντικές
- ⇒ Ιόντος-διπόλου
- ⇒ Διπόλου-διπόλου
- ⇒ Κατιόντος-π
- ⇒ π -π
- ⇒ Φαινόμενο Υδροφοβικότητας
- ⇒ van der Waals



Μηχανισμός δράσης CNPase: Η His309, προσανατολίζεται εξαιτίας του οξυγόνου του καρβονυλίου της Arg307, με αποτέλεσμα να ενεργοποιεί ένα μόριο νερού το οποίο στη συνέχεια κάνει πυρηνόφιλη προσβολή στη φωσφορική ομάδα. a water molecule, which performs a nucleophilic attack on the cyclic phosphate.

Myllykoski, M., Raasakka, A., Han, H., Kursula, P. *Myelin 2',3'-Cyclic Nucleotide 3'-Phosphodiesterase: Active-Site Ligand Binding and Molecular Conformation.* PLoS ONE, **2012**, 7, e32336.

Διαμοριακές Αλληλεπιδράσεις

⇒ Δεσμοί Υδρογόνου

⇒ Ιοντικές

⇒ Ιόντος-διπόλου

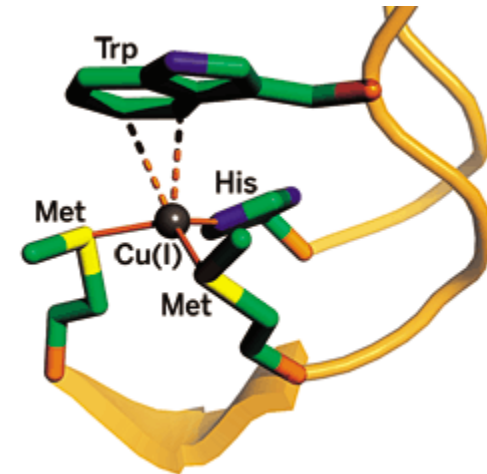
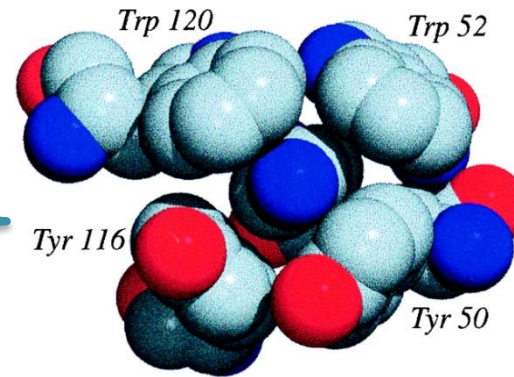
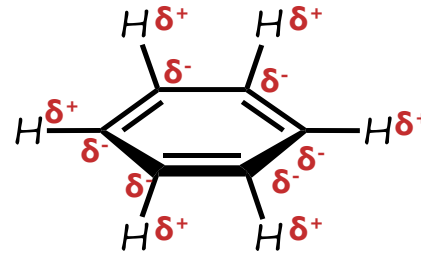
⇒ Διπόλου-διπόλου

⇒ Κατιόντος-π

⇒ π-π

⇒ Φαινόμενο
Υδροφοβικότητας

⇒ van der Waals



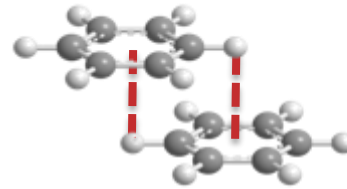
Σύμπλεγμα αλληλεπιδράσεων κατιόντος-π στην πρωτεΐνη γλυκοαμυλάση (PDB: 1GAI). Συμμετέχουν η ομάδα NH_3^+ της λυσίνης (κεντρικά) και οι περιφερειακές τυροσίνες.

Η πρωτεΐνη μεταφοράς χαλκού CusF αναγνωρίζει το ιόν Cu(I) μέσω ομοιοπολικής σύνδεσης με μεθειονίνη (Met) και ιστοδίνη (His) και ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις κατιόντος-π με τρυπτοφάνη (Trp). O'Halloran et al., *Nature Chemical Biology*, **2008**, 4, 107-109.

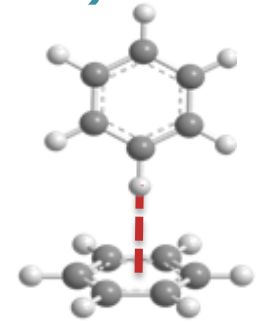
Εικόνα: Gallivan, J.P., Dougherty, D. A., *PNAS*, **1999**, 96, 9459-9464.

Διαμοριακές Αλληλεπιδράσεις

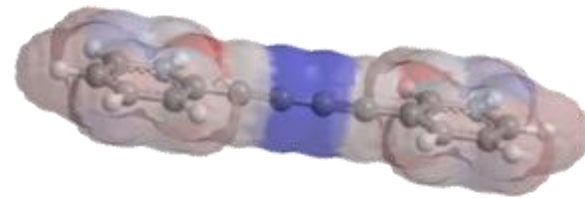
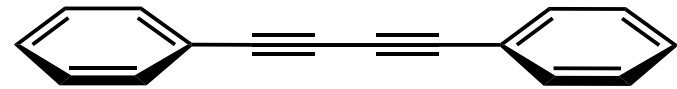
- ➔ Δεσμοί Υδρογόνου
- ➔ Ιοντικές
- ➔ Ιόντος-διπόλου
- ➔ Διπόλου-διπόλου
- ➔ Κατιόντος-π
- ➔ π-π
- ➔ Φαινόμενο Υδροφοβικότητας
- ➔ van der Waals



face-to-face



edge-to-face



Διαμοριακές Αλληλεπιδράσεις

➔ Δεσμοί Υδρογόνου

➔ Ιοντικές

➔ Ιόντος-διπόλου

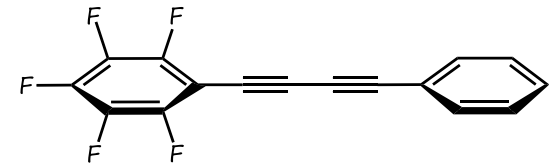
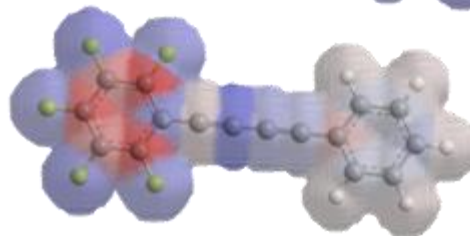
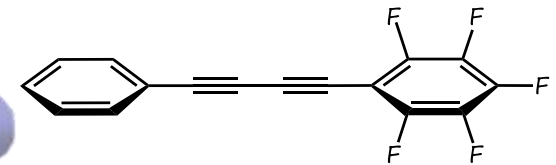
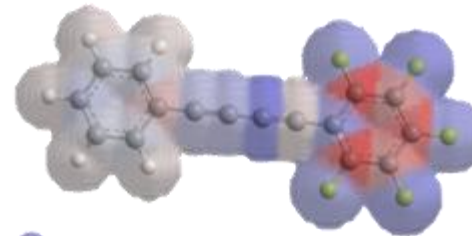
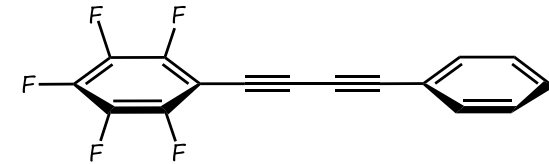
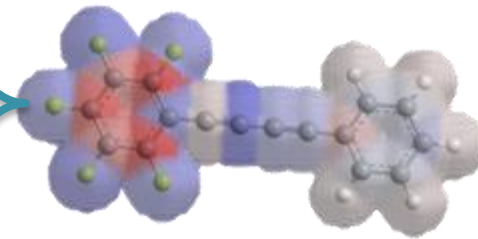
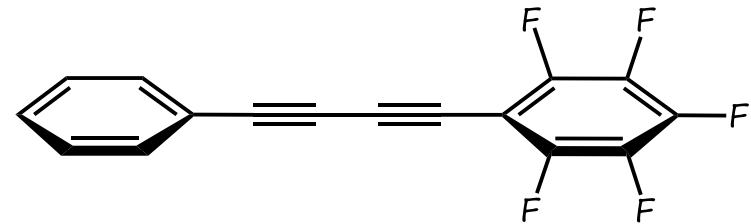
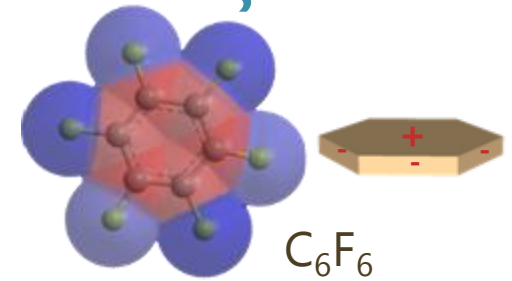
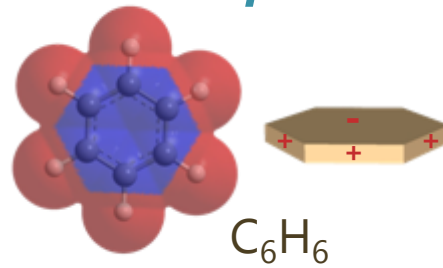
➔ Διπόλου-διπόλου

➔ Κατιόντος-π

➔ π-π

➔ Φαινόμενο Υδροφοβικότητας

➔ van der Waals



Διαμοριακές Αλληλεπιδράσεις

⇒ Δεσμοί Υδρογόνου

⇒ Ιοντικές

⇒ Ιόντος-διπόλου

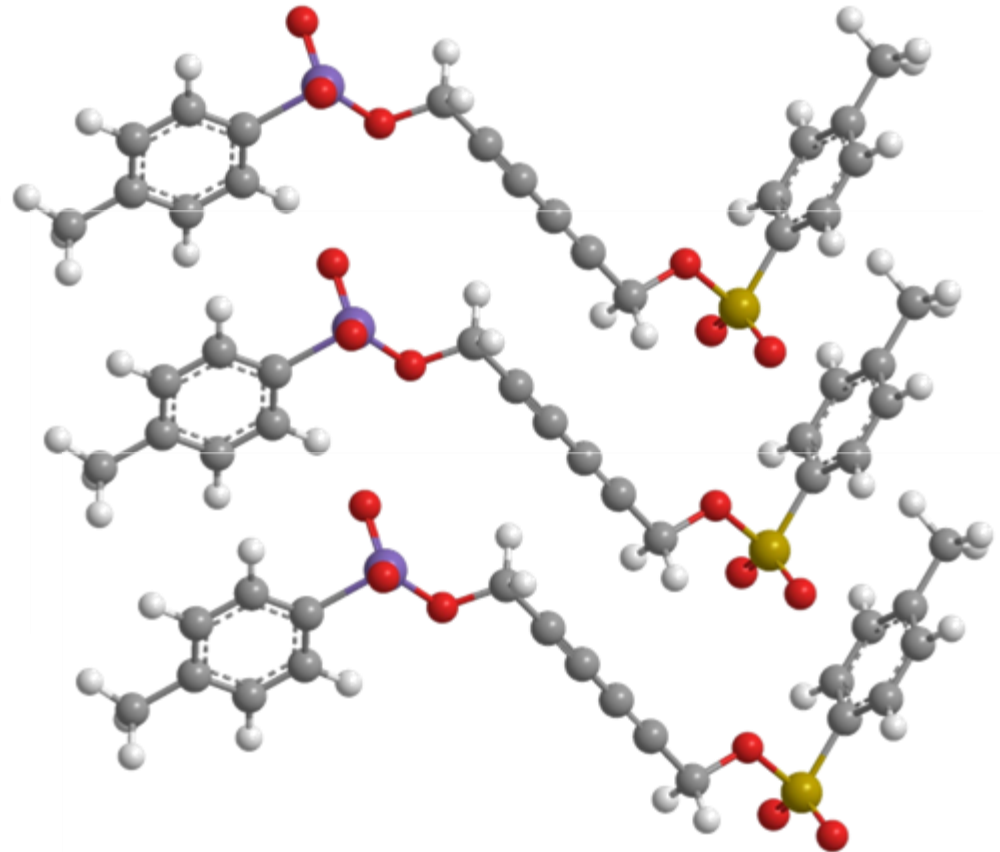
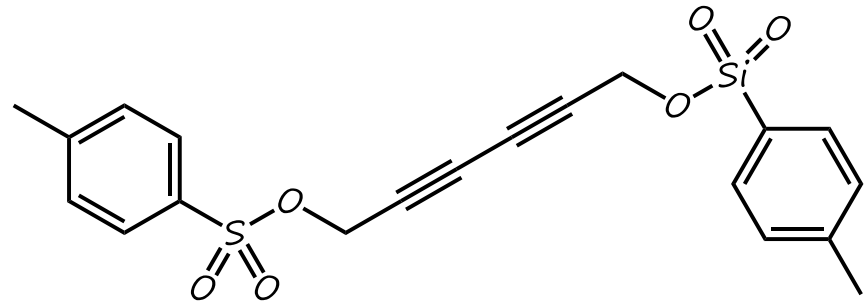
⇒ Διπόλου-διπόλου

⇒ Κατιόντος-π

⇒ π-π

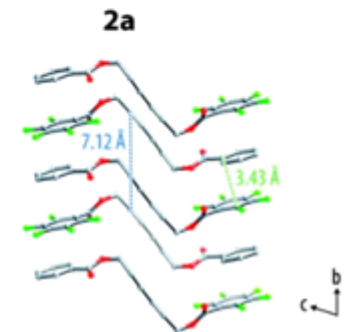
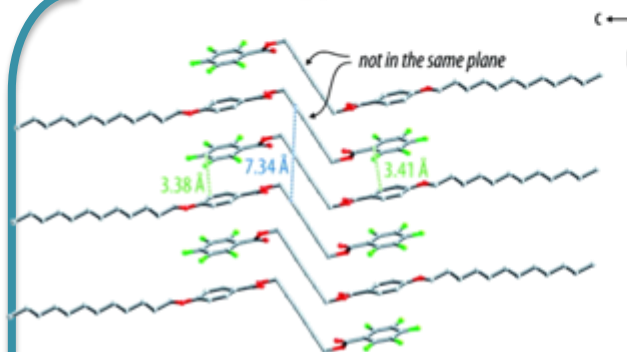
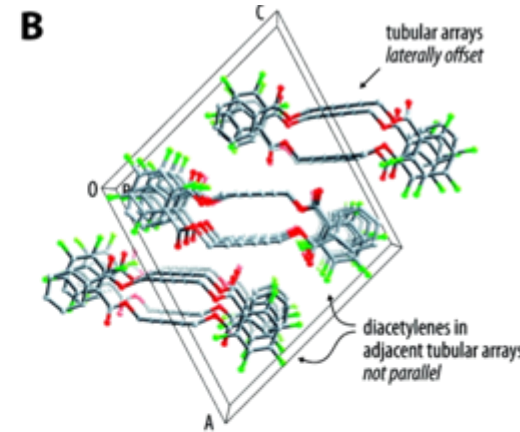
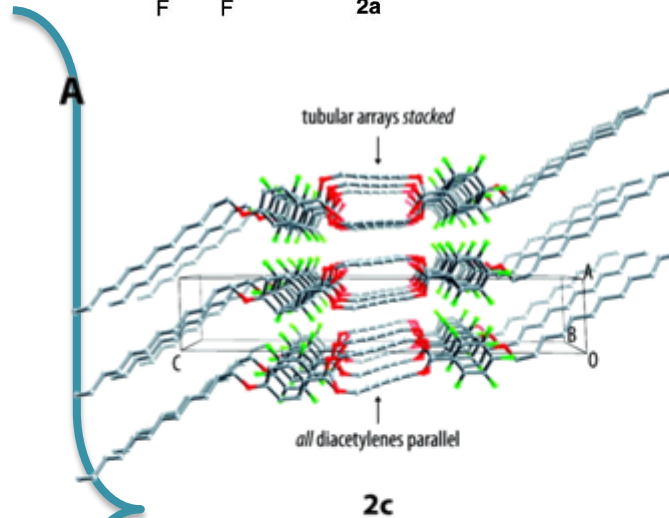
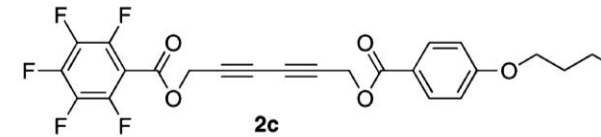
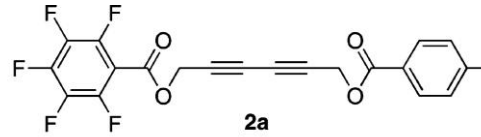
⇒ Φαινόμενο
Υδροφοβικότητας

⇒ van der Waals



Διαμοριακές Αλληλεπιδράσεις

- ➔ Δεσμοί Υδρογόνου
- ➔ Ιοντικές
- ➔ Ιόντος-διπόλου
- ➔ Διπόλου-διπόλου
- ➔ Κατιόντος-π
- ➔ π-π
- ➔ Φαινόμενο Υδροφοβικότητας
- ➔ van der Waals

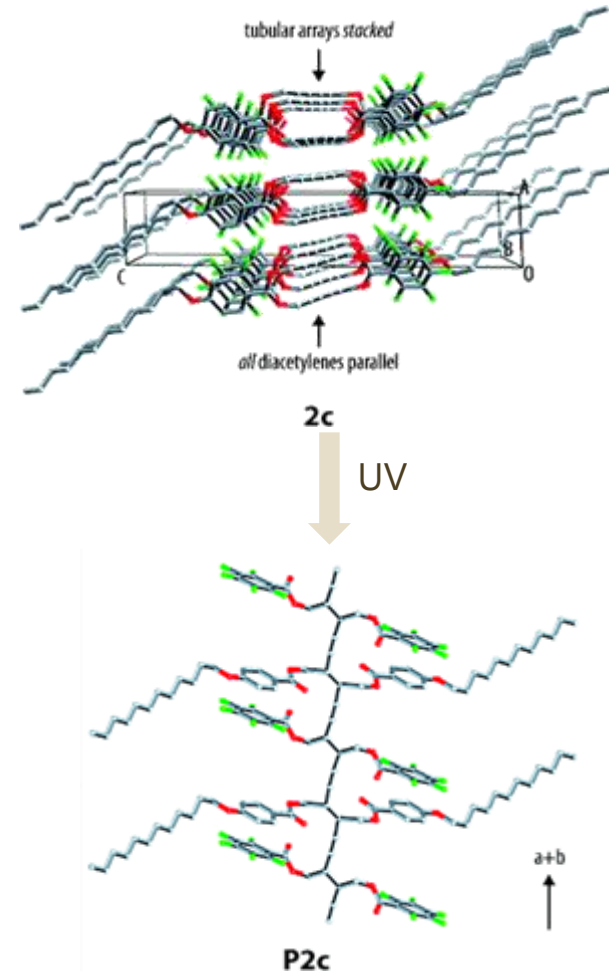


Soluble Poly(diacetylene)s Using the Perfluorophenyl-Phenyl Motif as a Supramolecular Synthron

Rui Xu, W. Bernd Schweizer, Holger Frauenrath *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 11437-11445.

Διαμοριακές Αλληλεπιδράσεις

- ⇒ Δεσμοί Υδρογόνου
- ⇒ Ιοντικές
- ⇒ Ιόντος-διπόλου
- ⇒ Διπόλου-διπόλου
- ⇒ Κατιόντος-π
- ⇒ π-π
- ⇒ Φαινόμενο Υδροφοβικότητας
- ⇒ van der Waals



Soluble Poly(diacetylene)s Using the Perfluorophenyl-Phenyl Motif as a Supramolecular Synthron

Rui Xu, W. Bernd Schweizer, Holger Frauenrath *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 11437-11445.

Διαμοριακές Αλληλεπιδράσεις

⇒ Δεσμοί Υδρογόνου

⇒ Ιοντικές

⇒ Ιόντος-διπόλου

⇒ Διπόλου-διπόλου

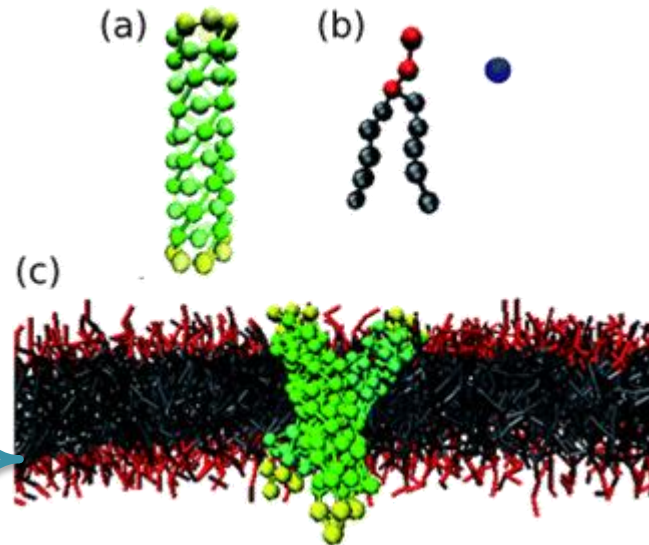
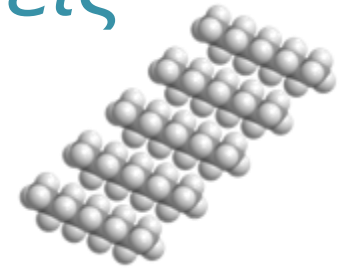
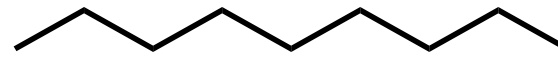
⇒ Κατιόντος-π

⇒ π - π

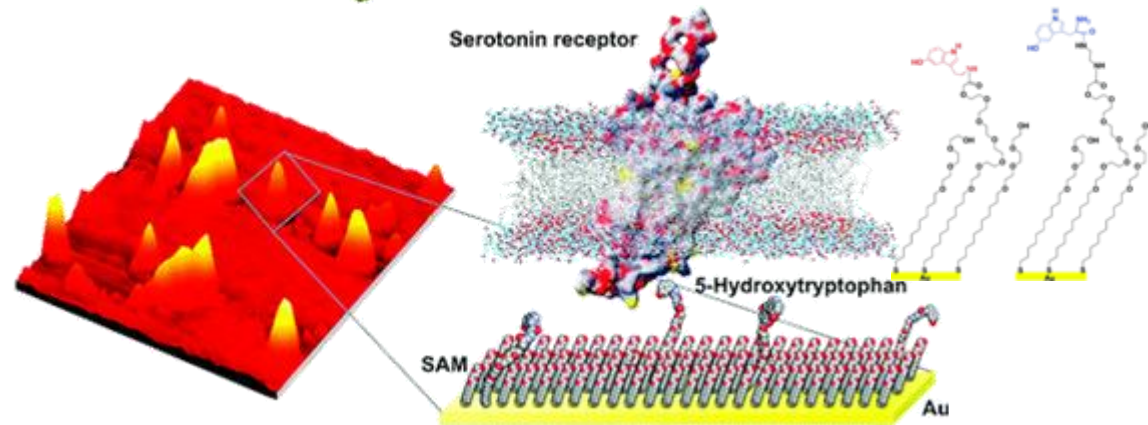
⇒ Φαινόμενο
Υδροφοβικότητας

⇒ *close packing*

⇒ van der Waals



Smit et al., *Soft Matter*,
2013, 9, 2673-2683



Native Serotonin Membrane Receptors Recognize 5-Hydroxytryptophan-Functionalized Substrates: Enabling Small-Molecule Recognition, *ACS Chem. Neurosci.*, **2010**, 1, 495-504.

Διαμοριακές Αλληλεπιδράσεις

⇒ Δεσμοί Υδρογόνου

⇒ Ιοντικές

⇒ Ιόντος-διπόλου

⇒ Διπόλου-διπόλου

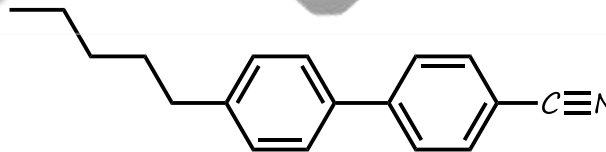
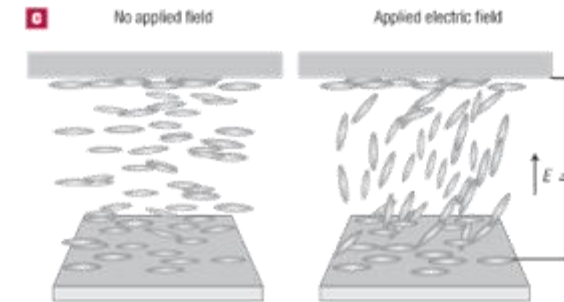
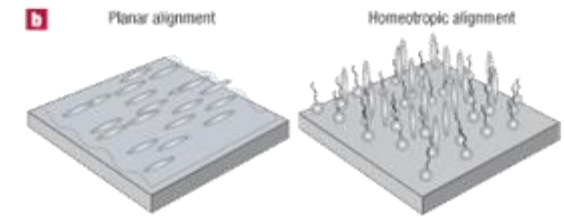
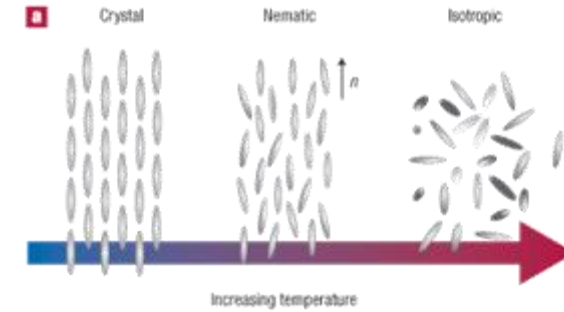
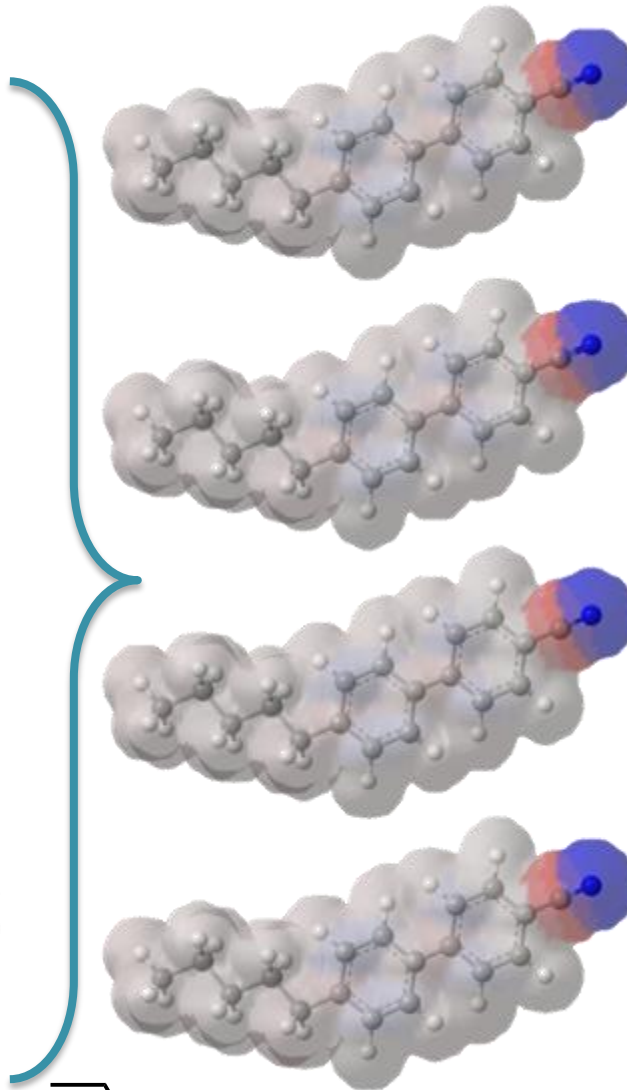
⇒ Κατιόντος-π

⇒ π - π

⇒ Φαινόμενο
Υδροφοβικότητας

⇒ *close packing*

⇒ van der Waals



Υγροί κρύσταλλοι

Διαμοριακές Αλληλεπιδράσεις

⇒ Δεσμοί Υδρογόνου

⇒ Ιοντικές

⇒ Ιόντος-διπόλου

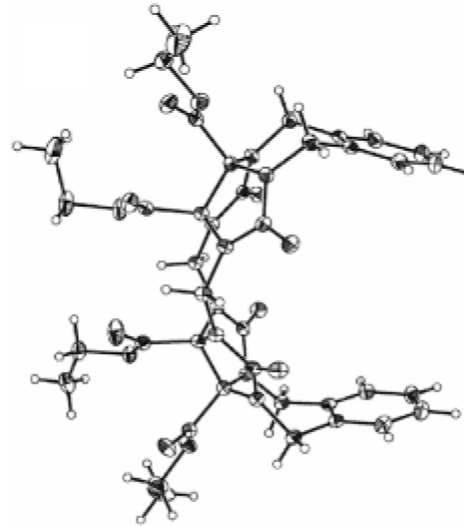
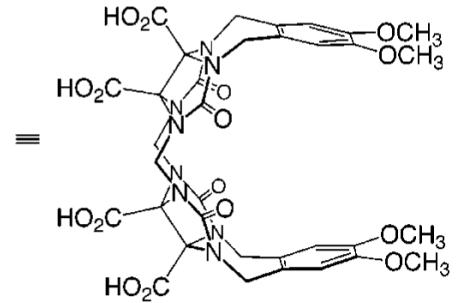
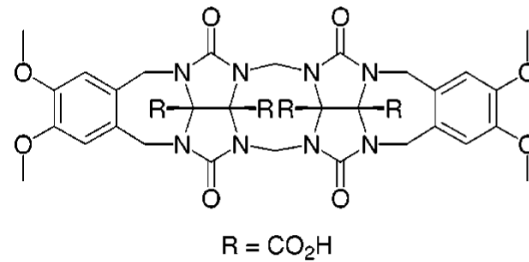
⇒ Διπόλου-διπόλου

⇒ Κατιόντος-π

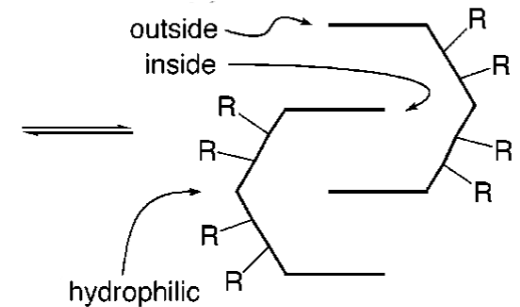
⇒ π - π

⇒ Φαινόμενο
Υδροφοβικότητας

⇒ van der Waals



Crystal Structure

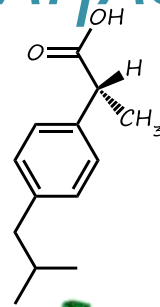


Design, synthesis and self-association behavior of water soluble self complementary facial amphiphiles

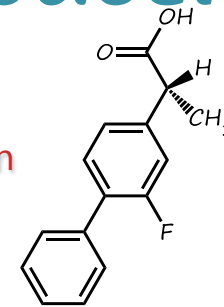
[L. Isaacs, J. C. Fettinger](#) *Chem. Commun.*, **1999**, 2549-2550

Διαμοριακές Αλληλεπιδράσεις

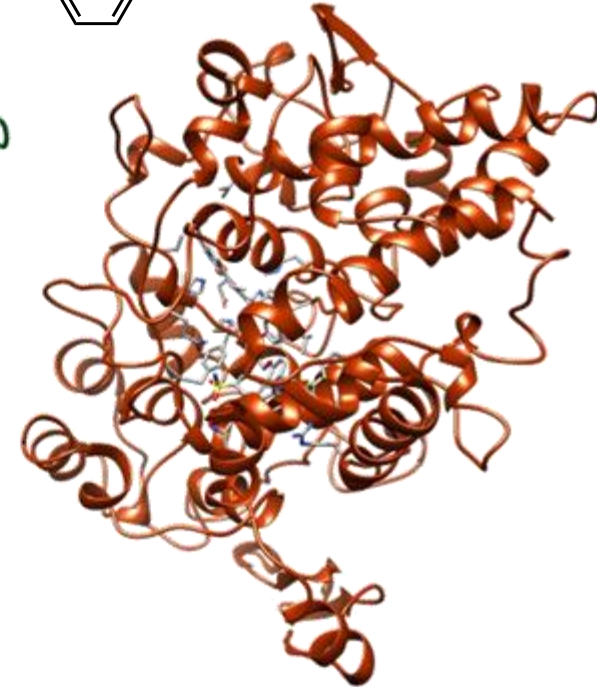
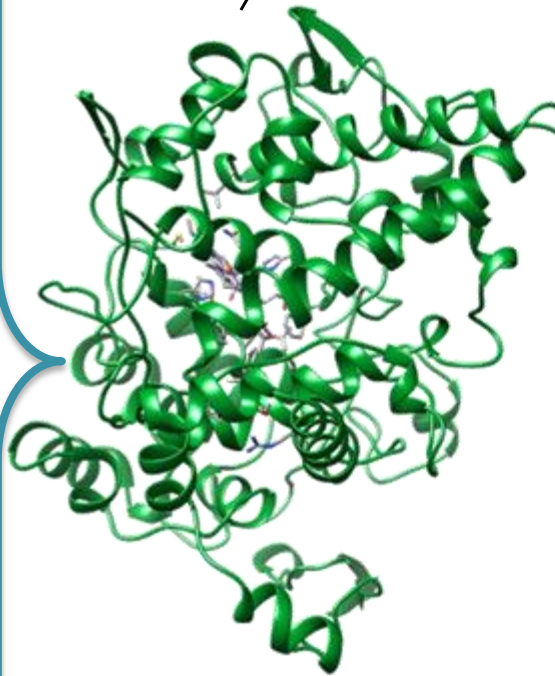
- ⇒ Δεσμοί Υδρογόνου
- ⇒ Ιοντικές
- ⇒ Ιόντος-διπόλου
- ⇒ Διπόλου-διπόλου
- ⇒ Κατιόντος-π
- ⇒ π -π
- ⇒ Φαινόμενο Υδροφοβικότητας
- ⇒ van der Waals



Ibuprofen



Flurbiprofen

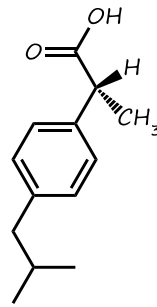


Η πρωτεΐνη COX είναι υπεύθυνη για τη σύνθεση προσταγλαδινών. Η COX-1 έχει θετική συνεισφορά σε διαφορετικές λειτουργίες (όπως για παράδειγμα την προστασία της επένδυσης του στομάχου), ενώ η COX-2 εμπλέκεται στην δημιουργία πόνου και φλεγμονών. Οι COX-1 (πράσινο) και COX-2 (κόκκινο) είναι περίπου κατά 60% όμοιες στην αλληλουχία με παρόμοιες δομές.

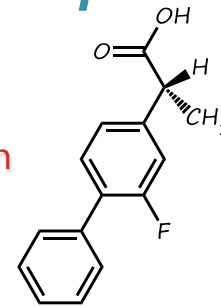
Για την αναπαράσταση πρωτεϊνών χρησιμοποιήθηκε λογισμικό Chimera: [UCSF Chimera--a visualization system for exploratory research and analysis](#). Pettersen E.F., Goddard, T.D., Huang, C.C., Couch, G.S., Greenblatt, D.M., Meng, E.C., Ferrin, T.E. *J. Comput. Chem.* **2004**, *13*, 1605.

Διαμοριακές Αλληλεπιδράσεις

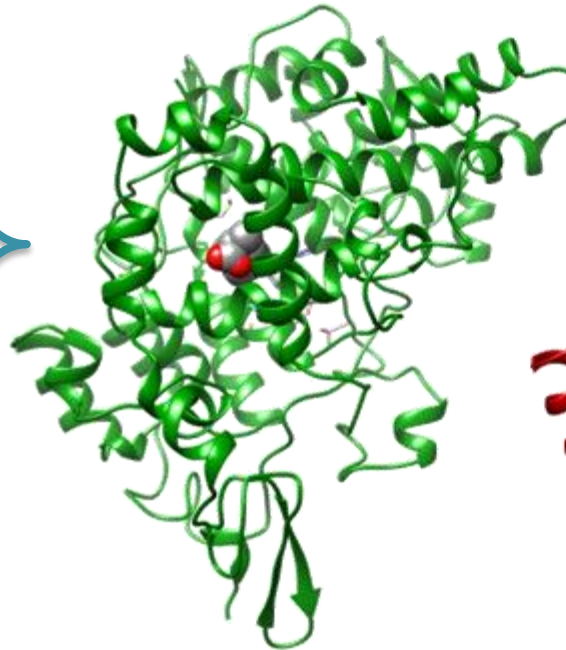
- ⇒ Δεσμοί Υδρογόνου
- ⇒ Ιοντικές
- ⇒ Ιόντος-διπόλου
- ⇒ Διπόλου-διπόλου
- ⇒ Κατιόντος-π
- ⇒ π -π
- ⇒ Φαινόμενο Υδροφοβικότητας
- ⇒ van der Waals



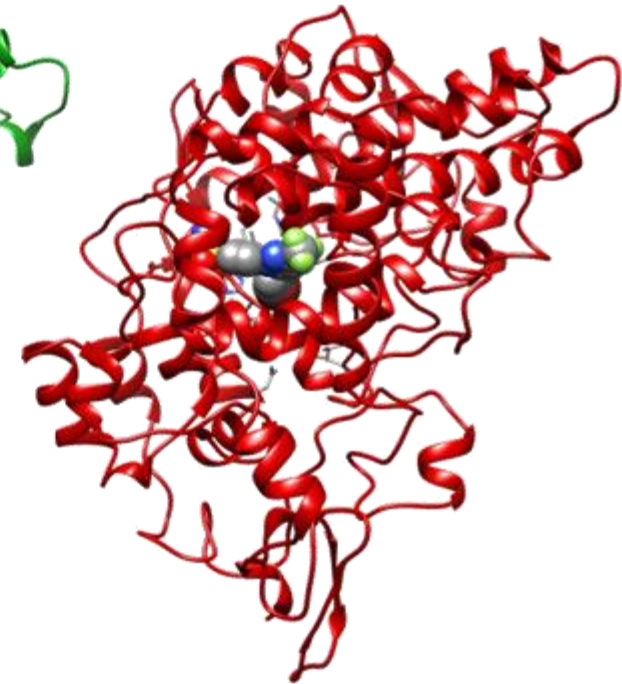
Ibuprofen



Flurbiprofen



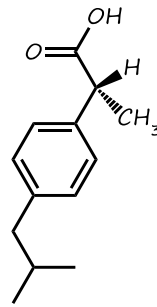
COX-2 & Αναστολέας S558



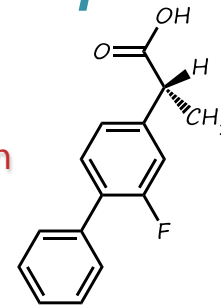
COX-1 & Flurbiprofen

Διαμοριακές Αλληλεπιδράσεις

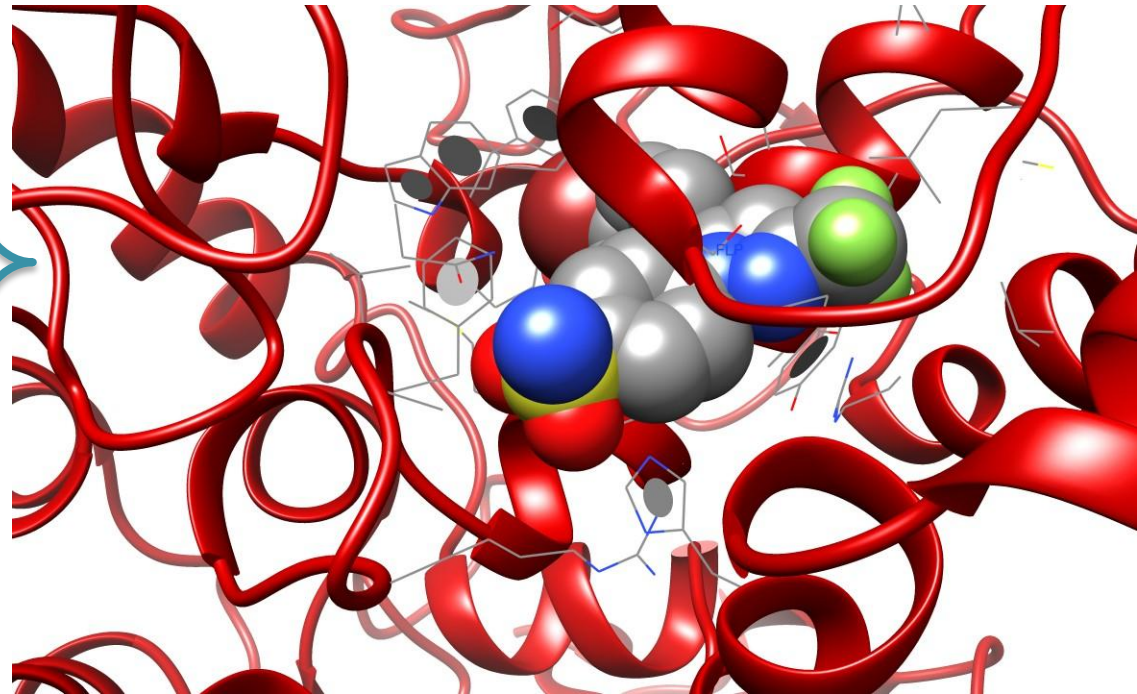
- ⇒ Δεσμοί Υδρογόνου
- ⇒ Ιοντικές
- ⇒ Ιόντος-διπόλου
- ⇒ Διπόλου-διπόλου
- ⇒ Κατιόντος-π
- ⇒ π-π
- ⇒ Φαινόμενο Υδροφοβικότητας
- ⇒ van der Waals



Ibuprofen



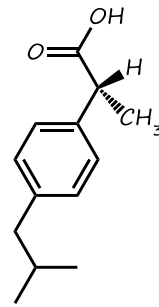
Flurbiprofen



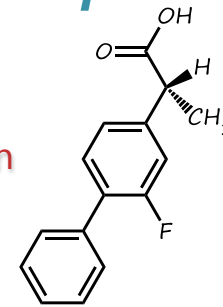
COX-1 Cyclooxygenase
& Ibuprofen

Διαμοριακές Αλληλεπιδράσεις

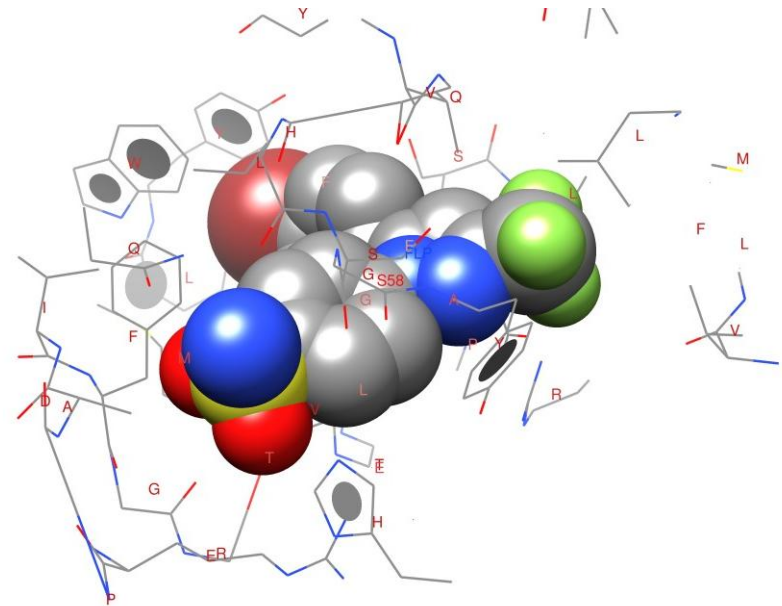
- ⇒ Δεσμοί Υδρογόνου
- ⇒ Ιοντικές
- ⇒ Ιόντος-διπόλου
- ⇒ Διπόλου-διπόλου
- ⇒ Κατιόντος-π
- ⇒ π-π
- ⇒ Φαινόμενο Υδροφοβικότητας
- ⇒ van der Waals



Ibuprofen



Flurbiprofen



COX-1 Cyclooxygenase
& Ibuprofen

Ο Lemuel Gulliver βρίσκεται παγιδευμένος από τους λιλιπούτειους όταν ανακτά τις αισθήσεις του μετά από μία ανταρσία. Έργο του E.K. Broch για την έκδοση του βιβλίου "Gulliver's Travels" του Jonathan Swift το 1894.



Τέλος Ενότητας



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ & ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΛΙΤΙΣΜΟΥ & ΑΘΛΗΤΙΣΜΟΥ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΥΡΩΠΑΙΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ