



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

Βιοοργανικές Νανοδομές

- Ενότητα <4>: Ιεραρχική / Προγραμματιζόμενη Αυτοοργάνωση

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

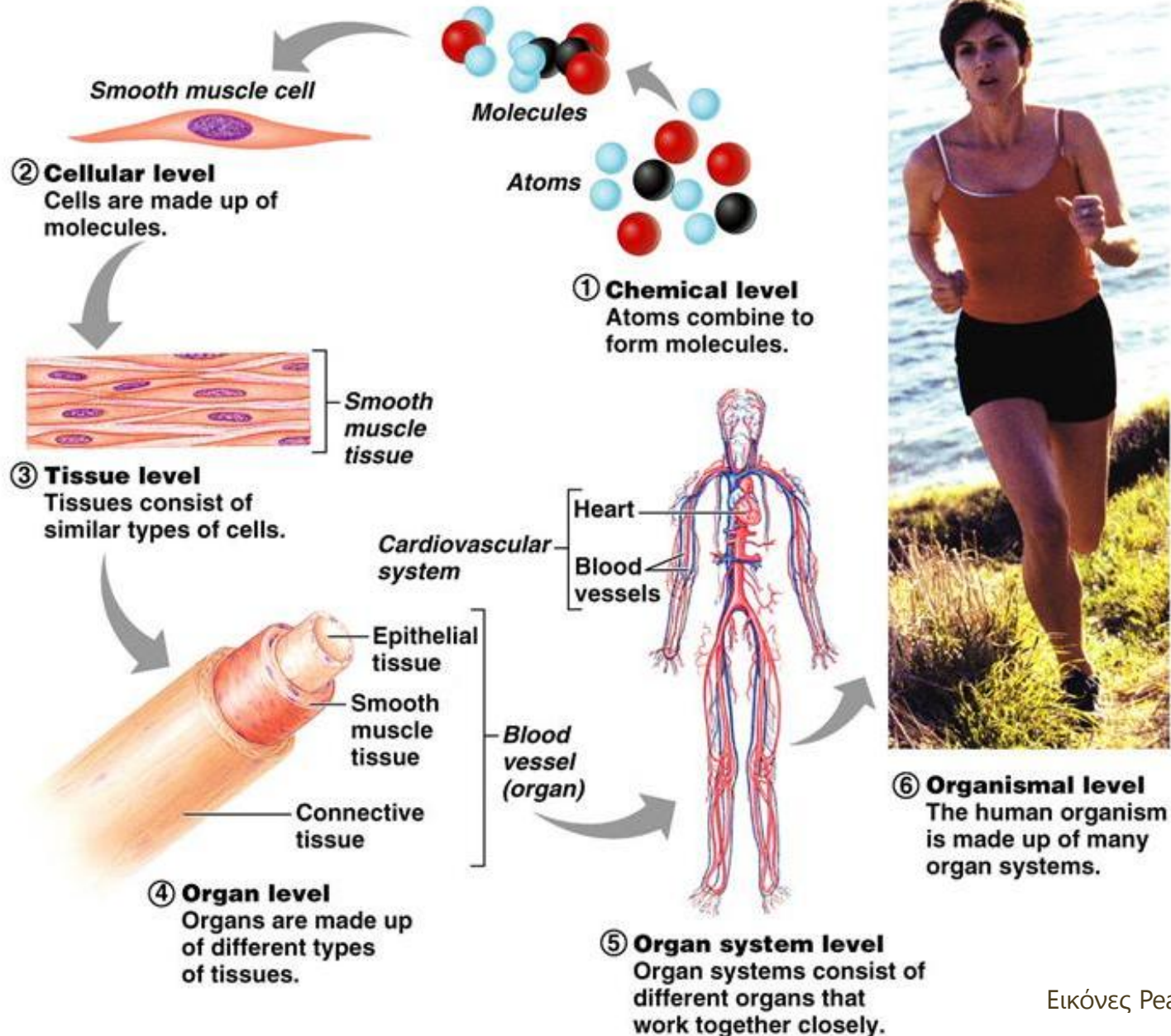
Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



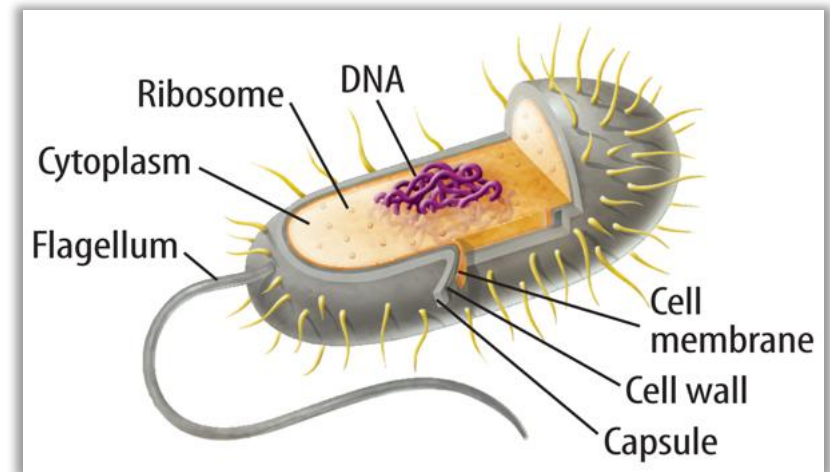
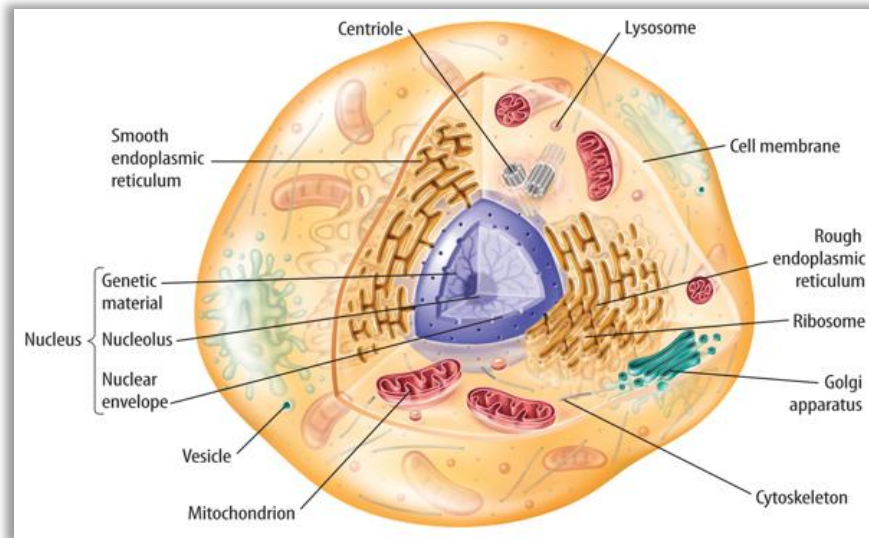
Ιεραρχική / Προγραμματιζόμενη
Αυτοοργάνωση

{Hierarchical / Programmed Self-assembly}

Φύση



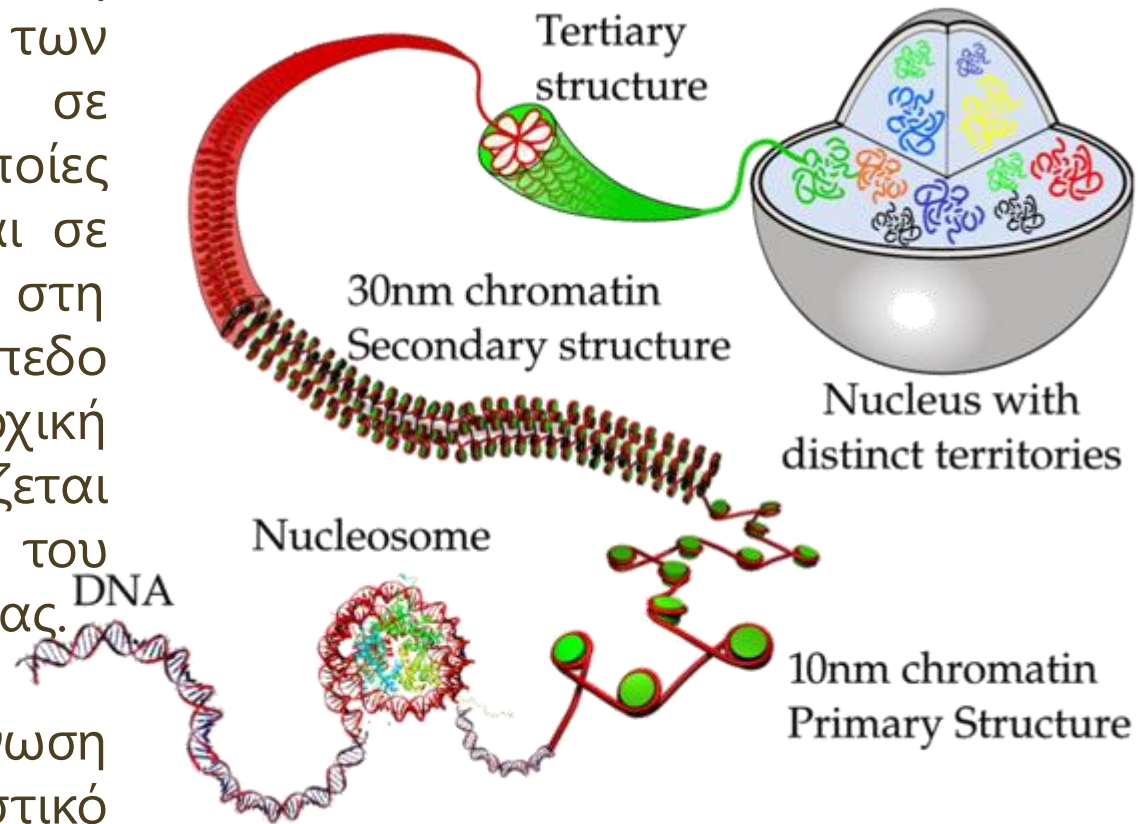
Φύση



Αυτοοργάνωση & Ιεραρχία

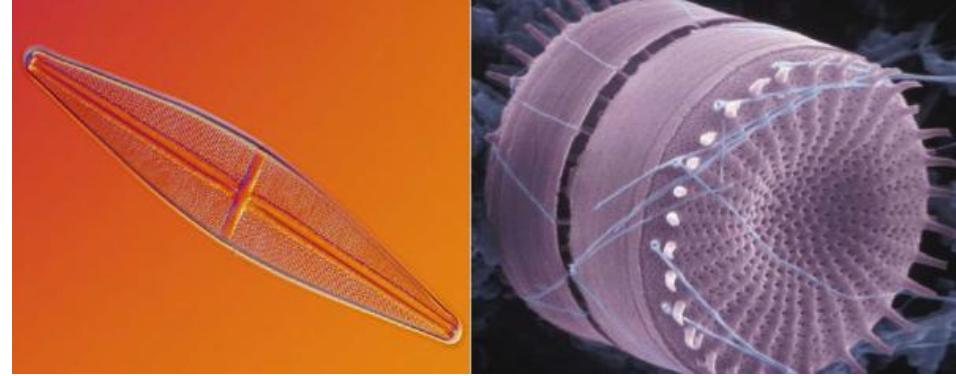
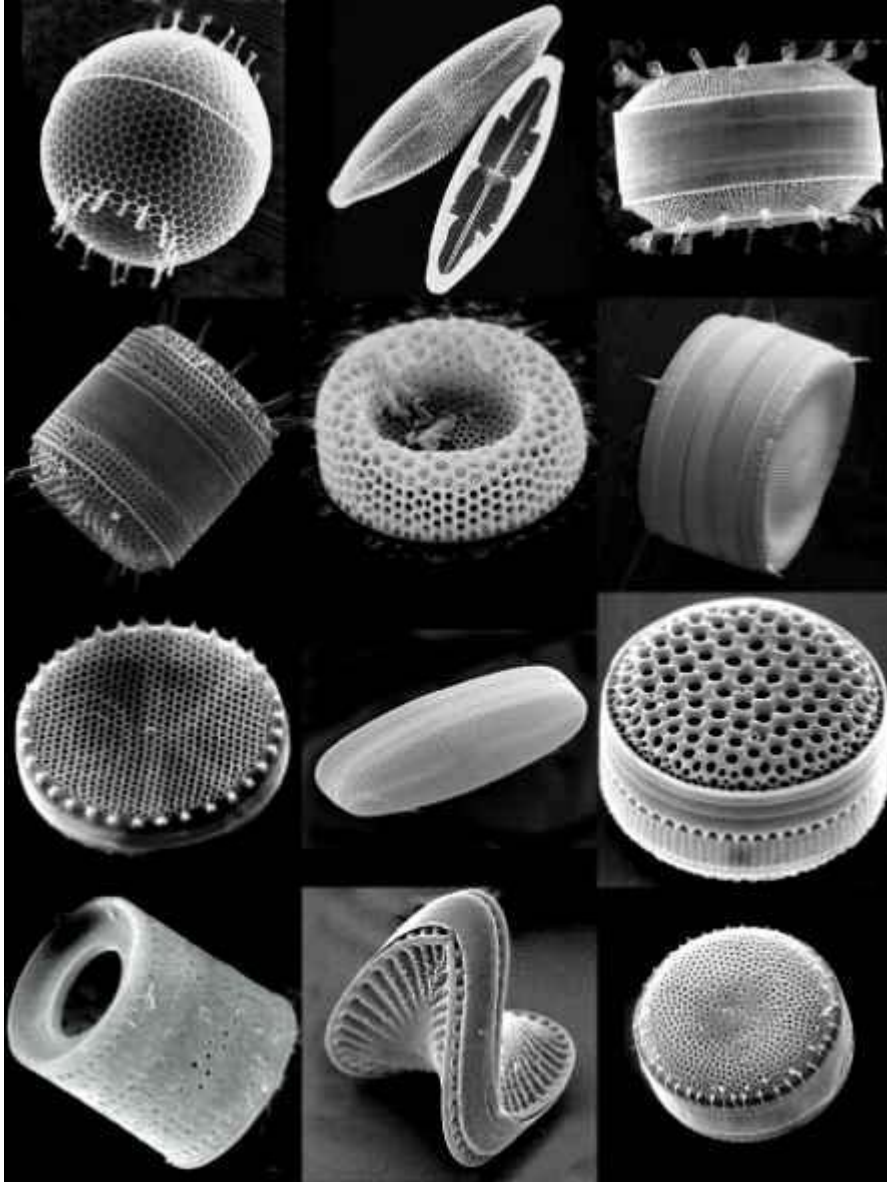
Ιδιαίτερο χαρακτηριστικό της αυτοοργάνωσης είναι η **ιεραρχία**, η οργάνωση των συστατικών δηλαδή σε πρωταρχικές δομές οι οποίες στη συνέχεια οργανώνονται σε δευτεροταγείς δομές και στη συνέχεια στο επόμενο επίπεδο ιεραρχίας. Η ιεραρχική αυτοοργάνωση συνεχίζεται μέχρι την επίτευξη του υψηλότερου βαθμού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

Διάτομα *Diatoms*



Τα διάτομα (diatoms) είναι μία από τις κύριες ομάδες άλγης και από τα πιο συνηθισμένα είδη φυτοπλαγκτικών οργανισμών (εμφανίστηκαν πριν από ~185 εκατομμύρια χρόνια). Τα περισσότερα είναι μονοκυτταρικά παρόλο που συχνά σχηματίζουν αποικίες και έχουν μεγέθη που κυμαίνονται από 1 έως 2000 μm . Είναι παραγωγικά κύτταρα που περιβάλλονται από ένα κυτταρικό τοίχωμα (frustule) από silica (ενυδατωμένο διοξείδιο του πυριτίου). Διαδραματίζουν καίριο ρόλο στους ωκεανούς συμμετέχοντας μεταξύ άλλων στον κύκλο του άνθρακα και την απομάκρυνση βιογενούς πυριτίου.

Το περίβλημα των διατόμων είναι διαφανές και διαπερατό από το φως, ώστε να μπορούν να δεσμεύουν την απαραίτητη ηλιακή ενέργεια για τη φωτοσύνθεση, επιπλέον οι πόροι τους επιτρέπουν τη διέλευση των διαλυμένων στο νερό αερίων και θρεπτικών.

[Εικόνες Australian Antarctic Science.](#)



ANTDIV

2

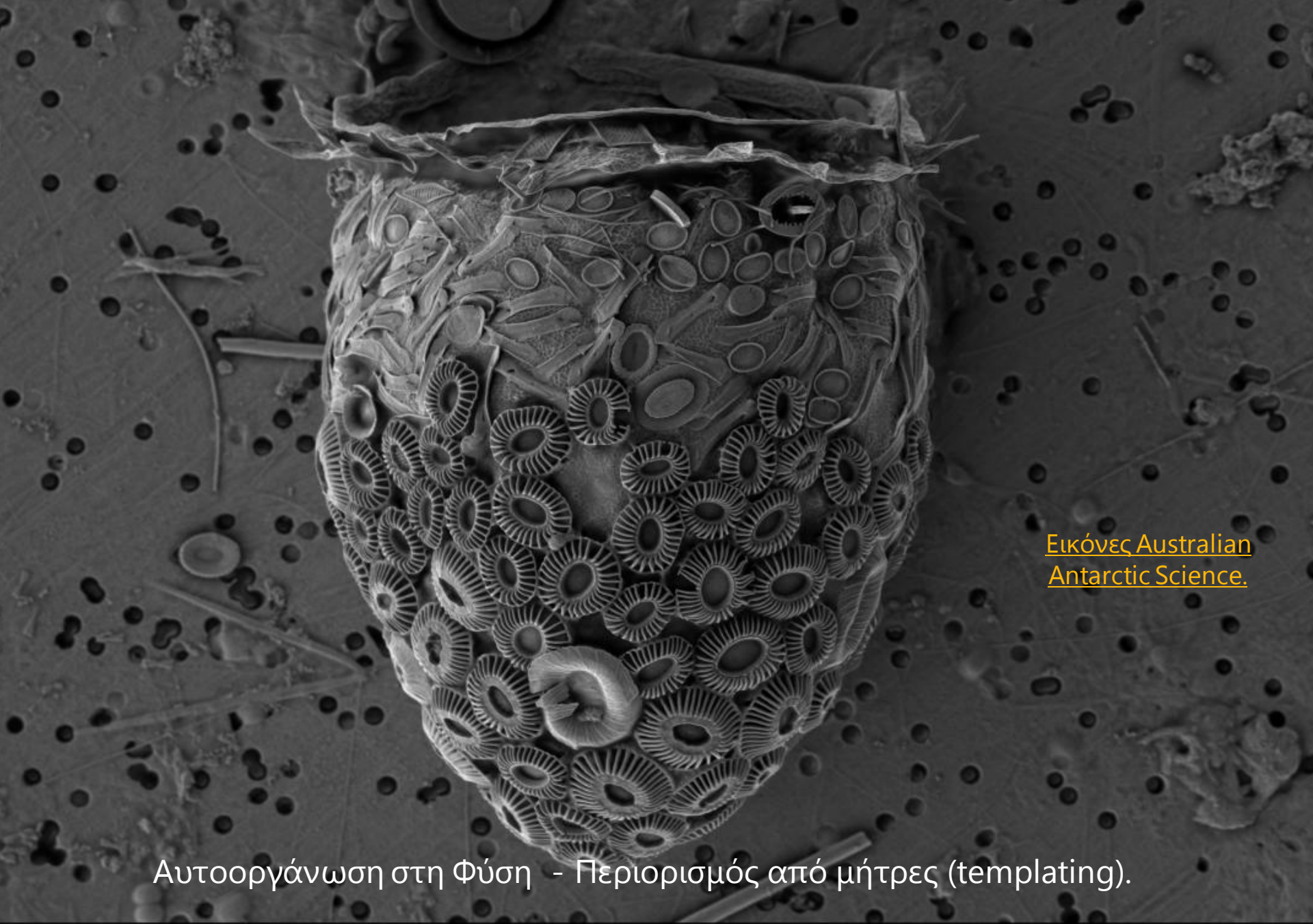
LEI

3.0kV

X300

WD 12.0mm

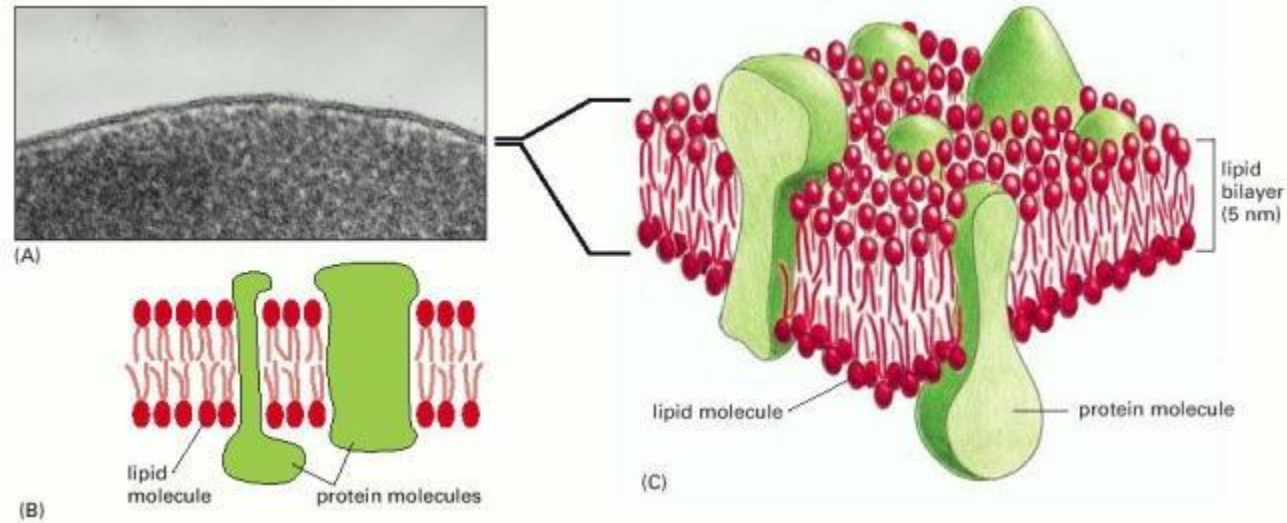
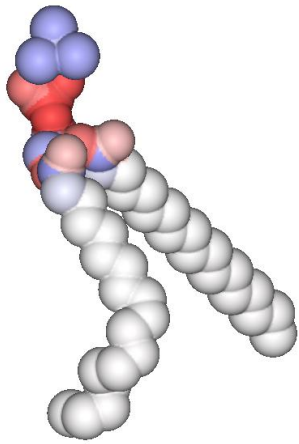
10µm



[Εικόνες Australian Antarctic Science.](#)

Αυτοοργάνωση στη Φύση - Περιορισμός από μήτρες (templating).

Αυτοοργάνωση λιπιδίων σε νερό




TEM μικρογραφία τομής μεμβράνης από ανθρώπινο κύτταρο και σχηματική αναπαράσταση των συστατικών της.

[Chapter 10, Membrane Structure](#), *Molecular Biology of the Cell*, 4th edition. Alberts B., Johnson A., Lewis J., et al. New York: [Garland Science](#); 2002.

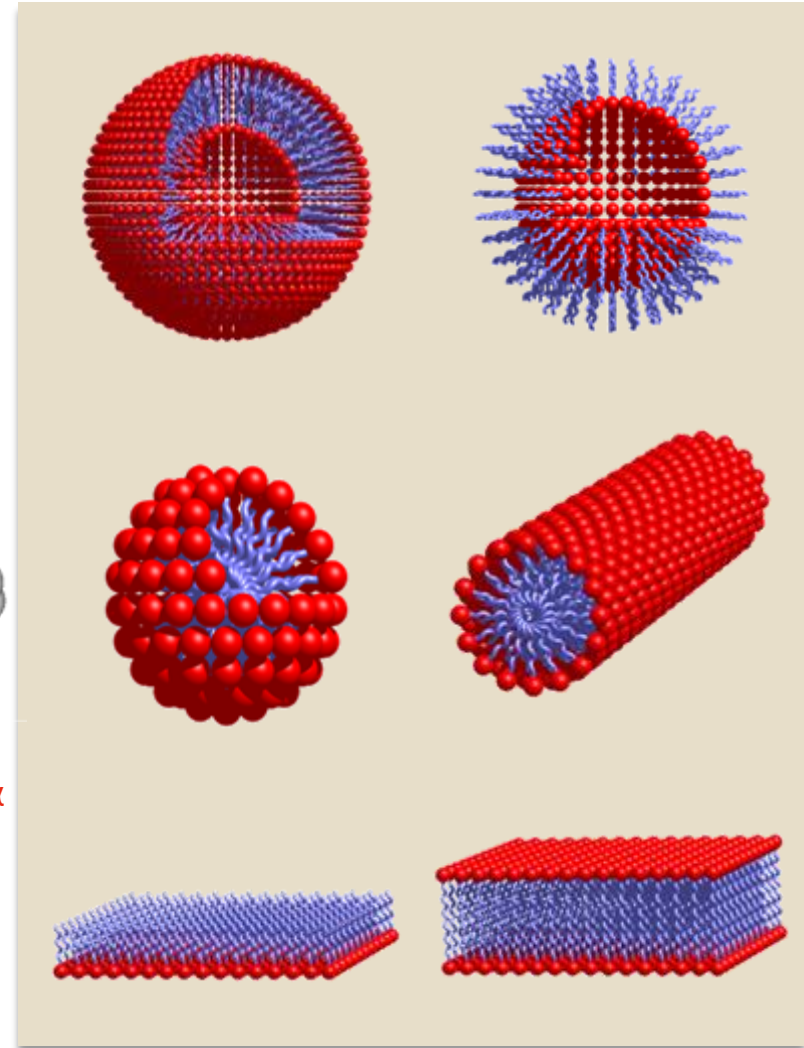
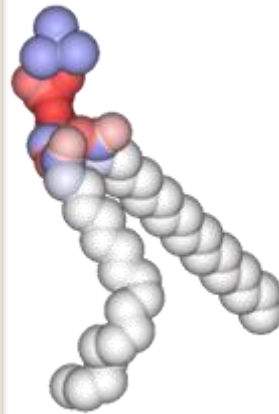
Αμφίφιλα μόρια

Υδροφοβή ουρά
(volume = V
length = l)



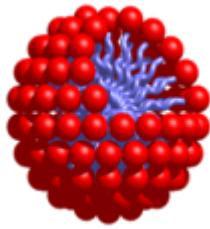
Υδρόφιλη
Κεφαλή
(area = a)

Packing parameter:

$$P = \frac{V}{a \cdot l}$$


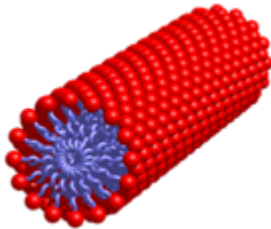
Αμφίφιλα μόρια - αυτοοργάνωση

$$P < \frac{1}{3}$$



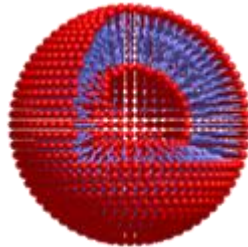
Μικύλλια

$$\frac{1}{3} < P < \frac{1}{2}$$



Μικυλλιακές
ίνες

$$\frac{1}{2} < P < 1$$

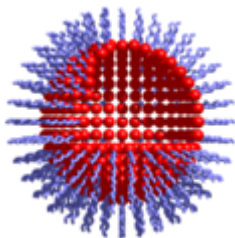


Κυστίδια

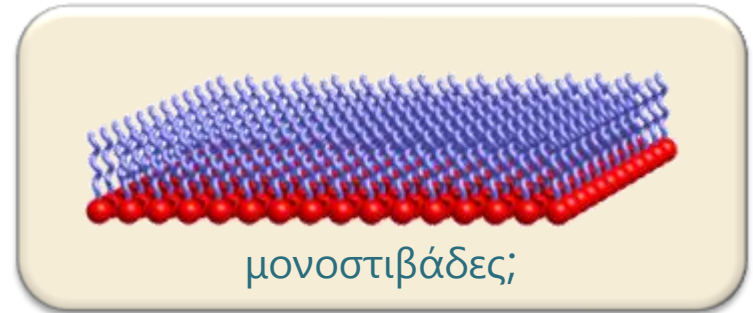


Μεμβράνες

$$P > 1$$

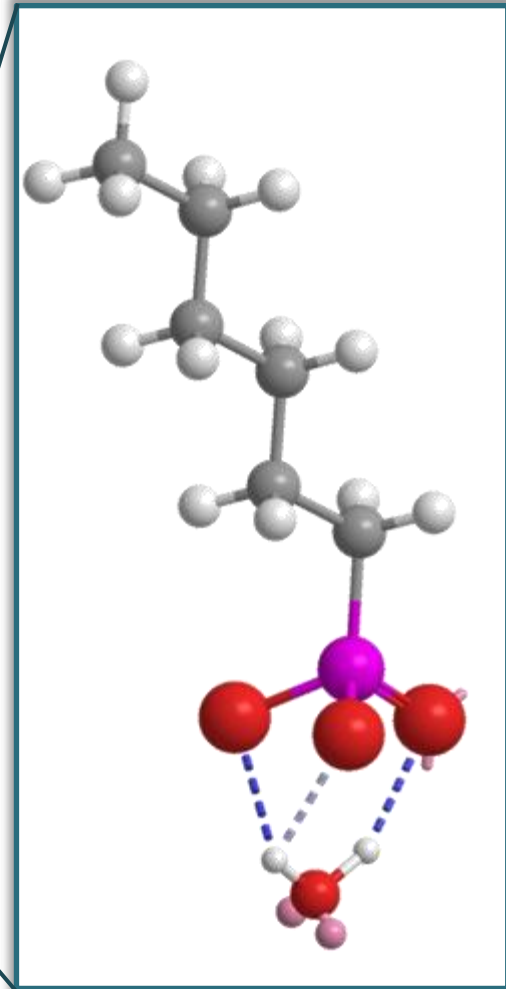
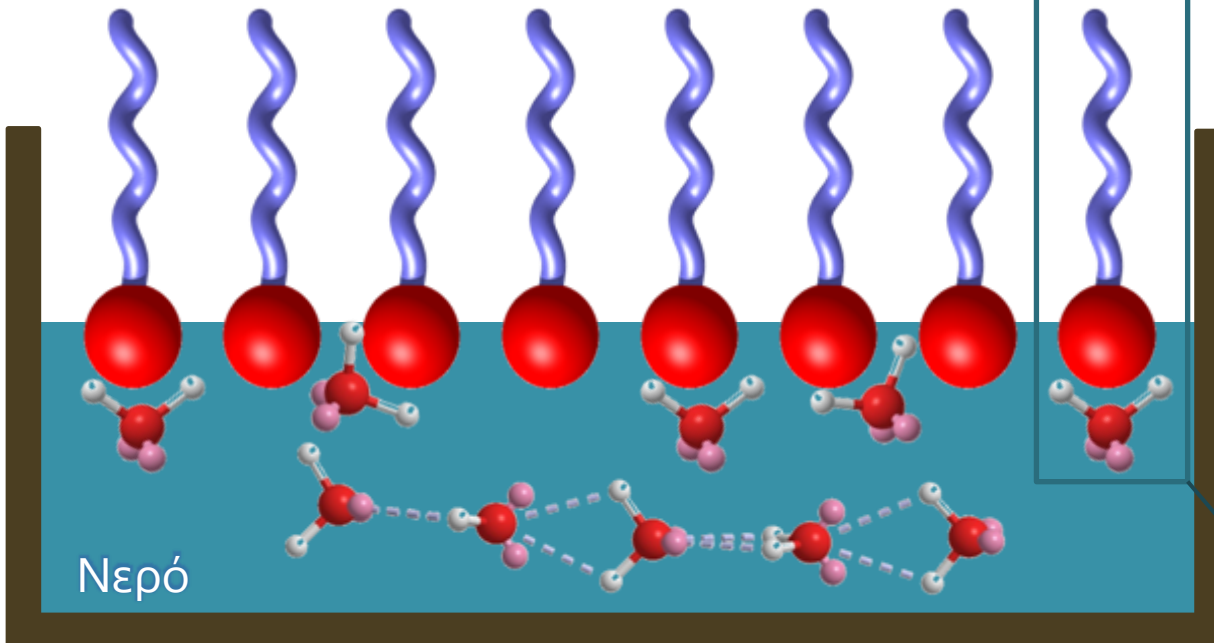
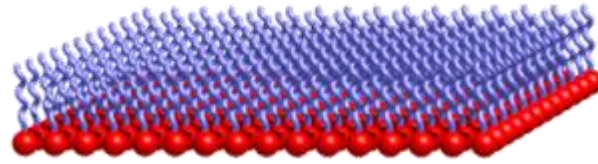


Ανεστραμμένα
μικύλλια

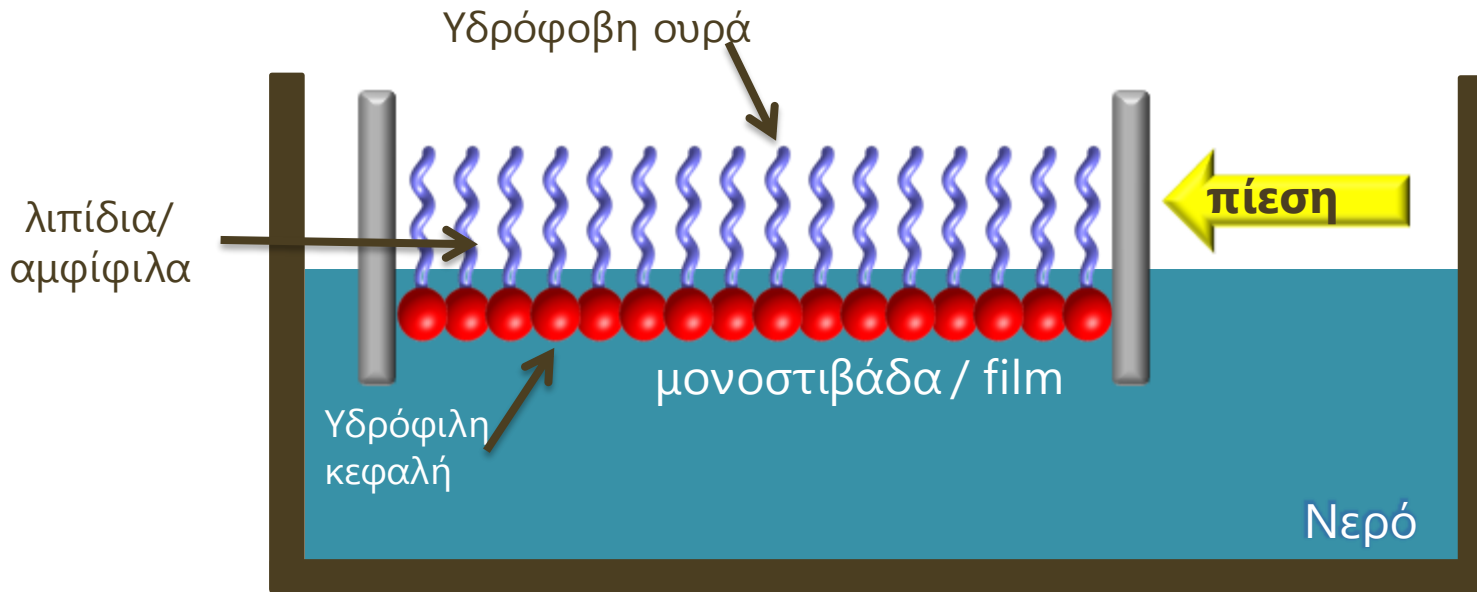
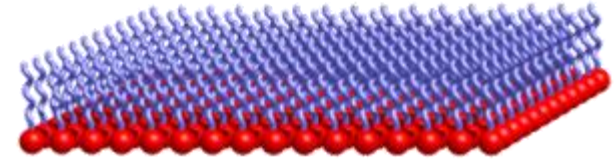
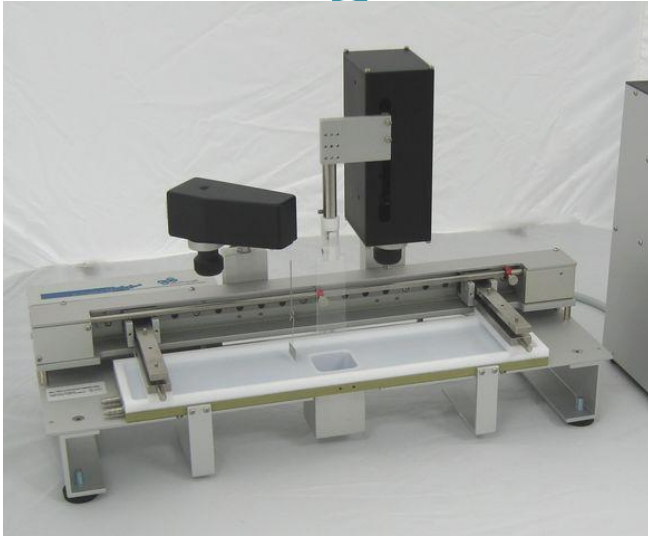


μονοστιβάδες;

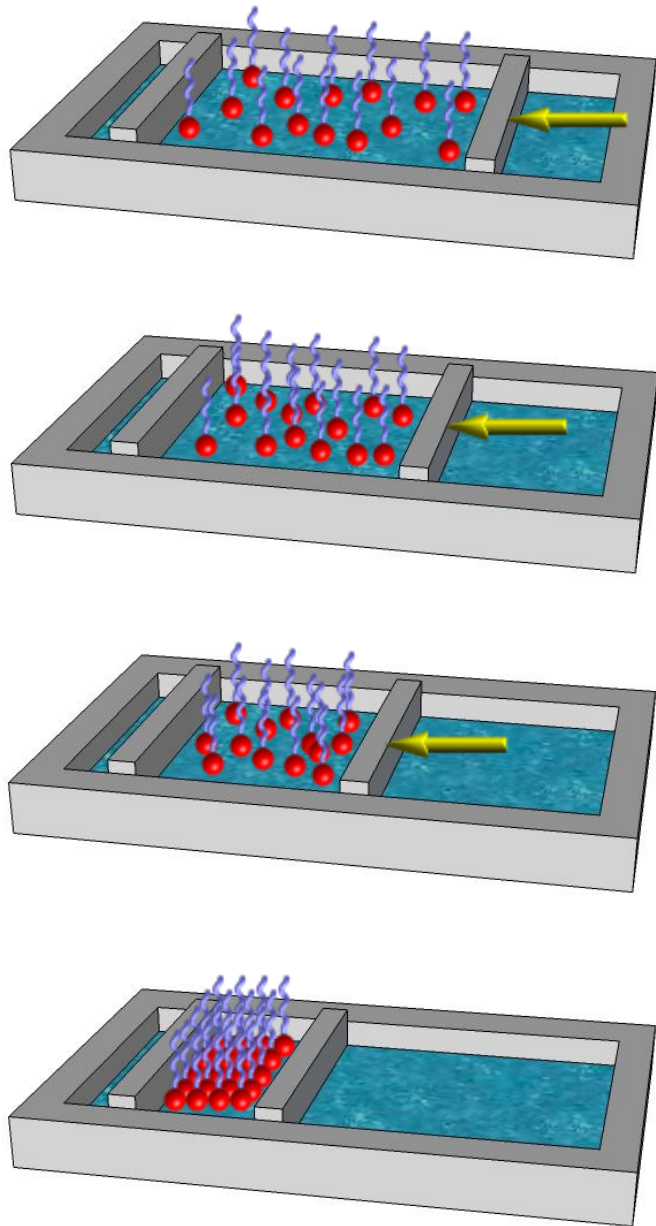
Κατασκευή μονοστιβάδων



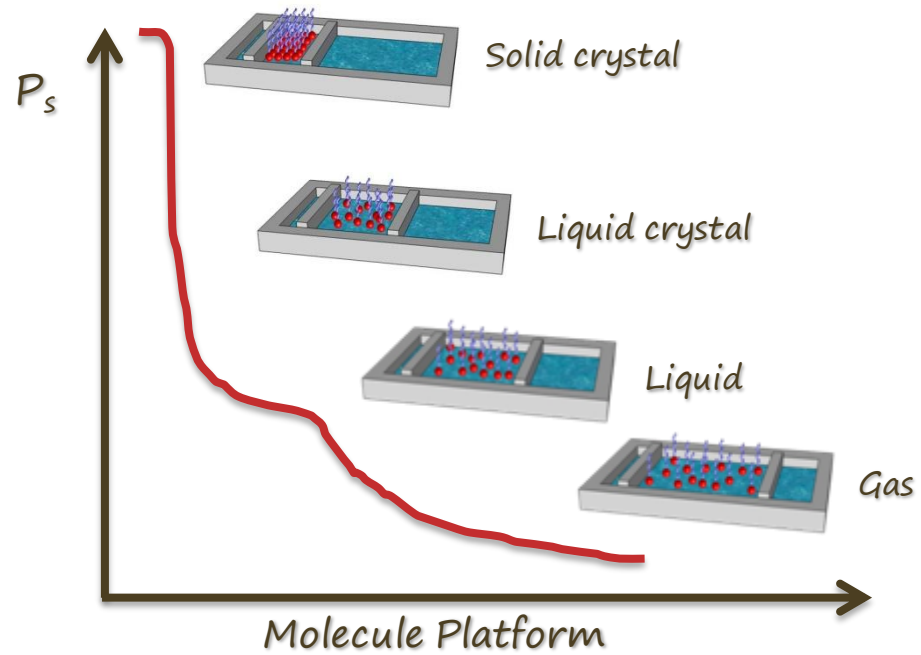
Langmuir Films αμφίφιλων μορίων



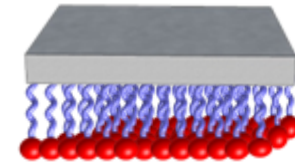
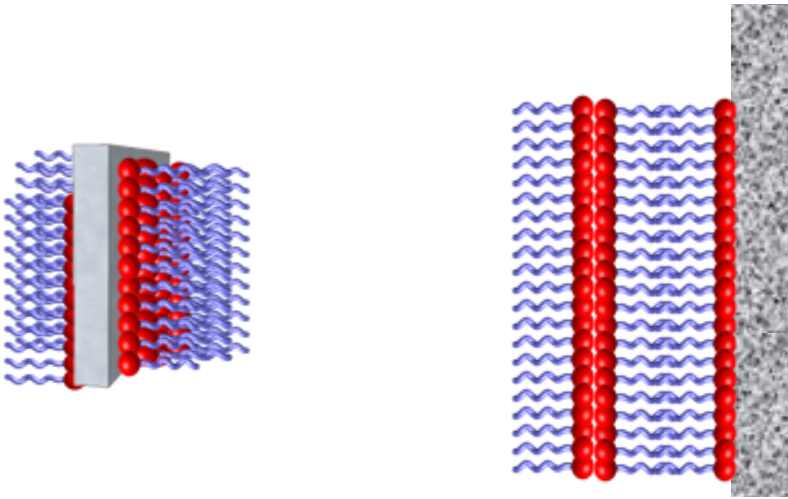
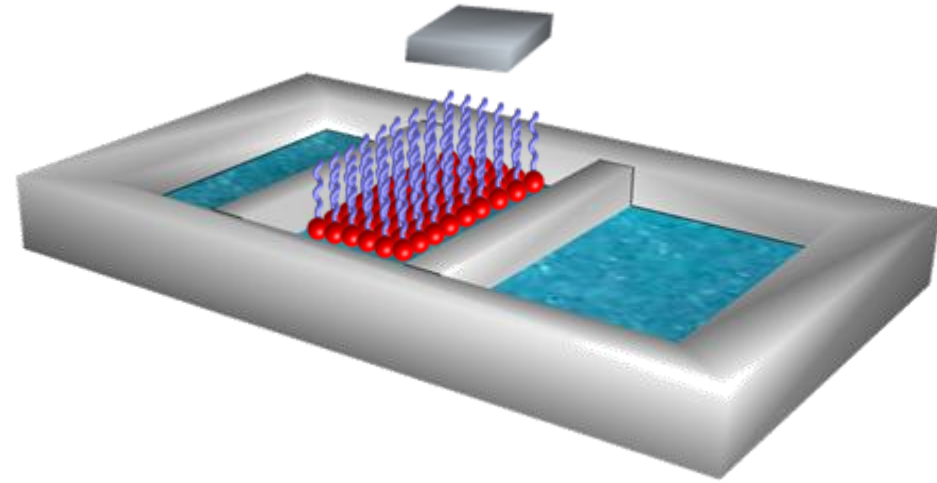
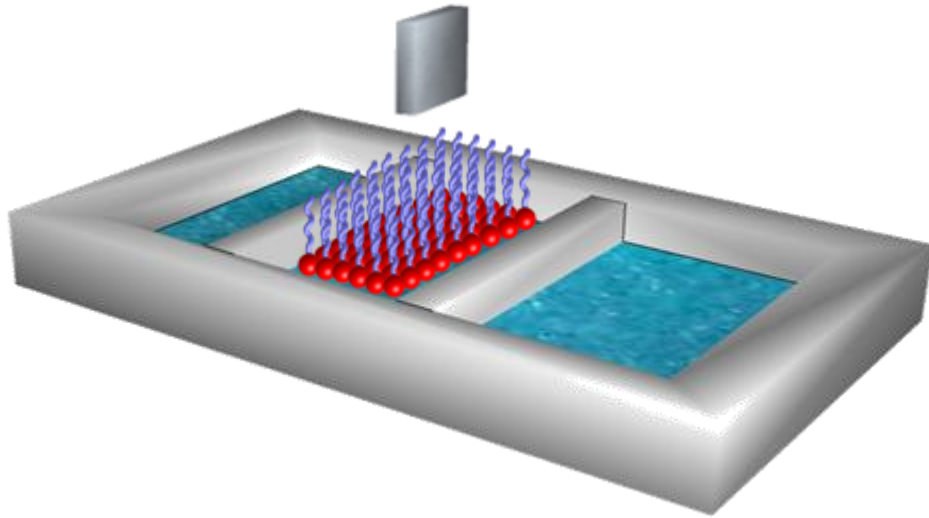
Αυτοοργάνωση - μονοστιβάδες



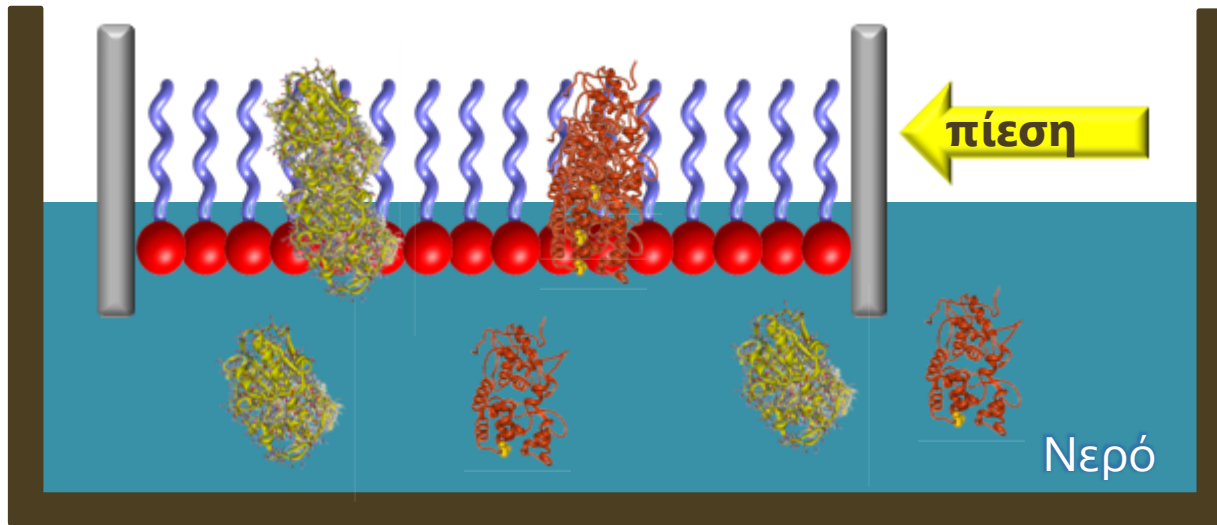
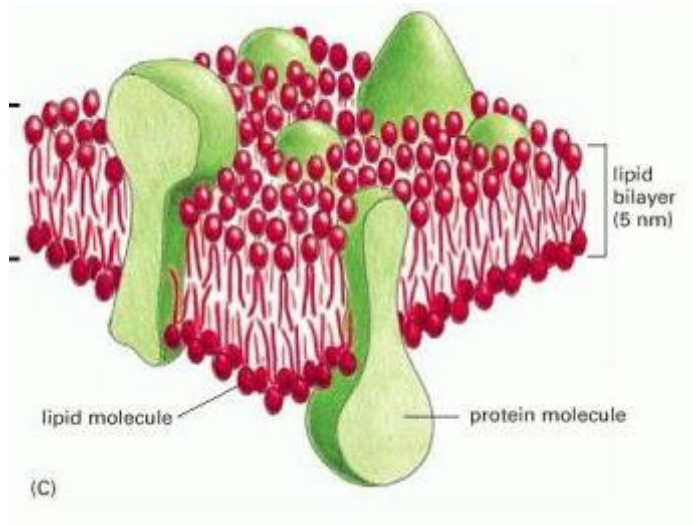
Surface
pressure
increase



Μονοστιβάδες / συλλογή δειγμάτων

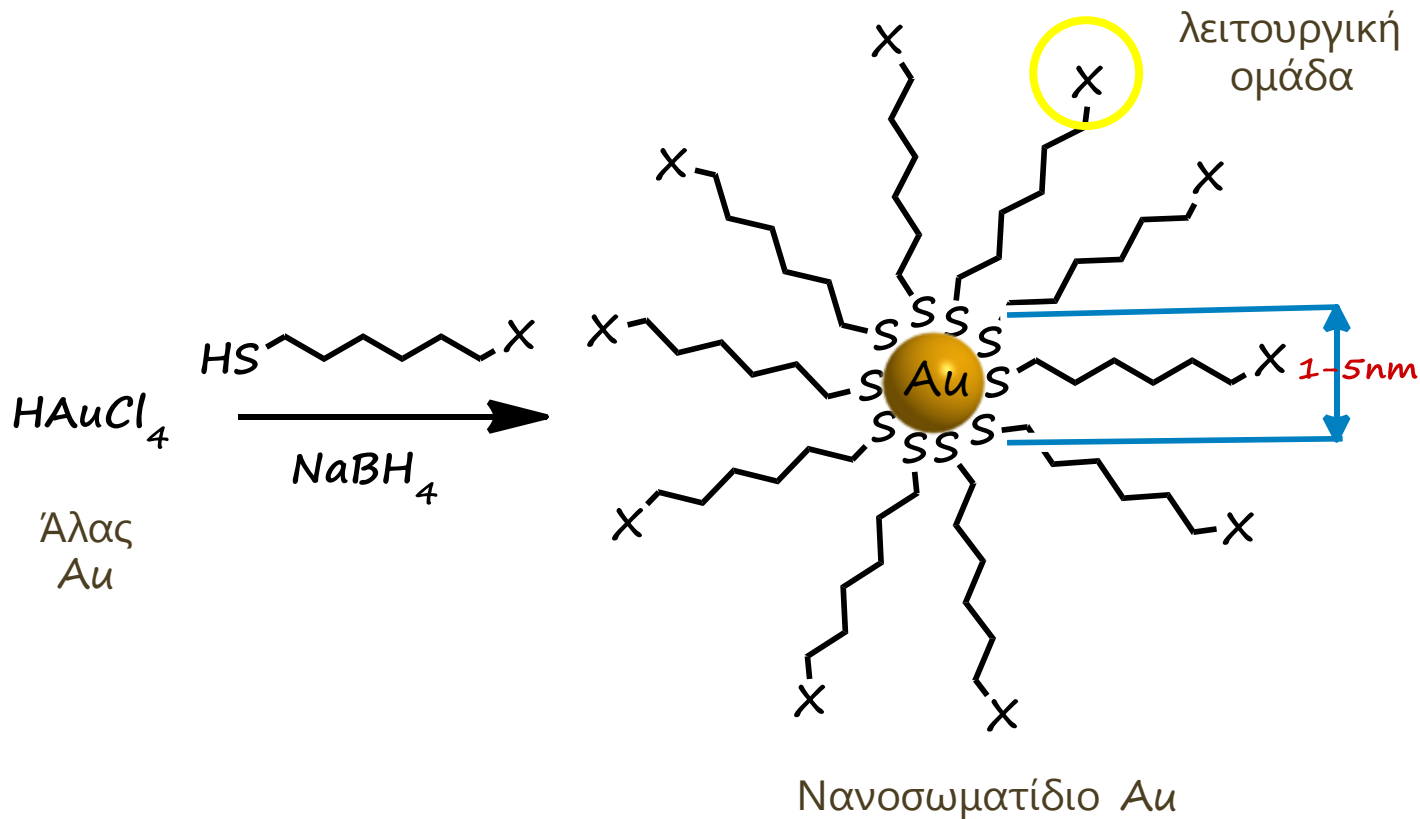


Πολλαπλές δειγματοληψίες →
Πολλαπλές στιβάδες

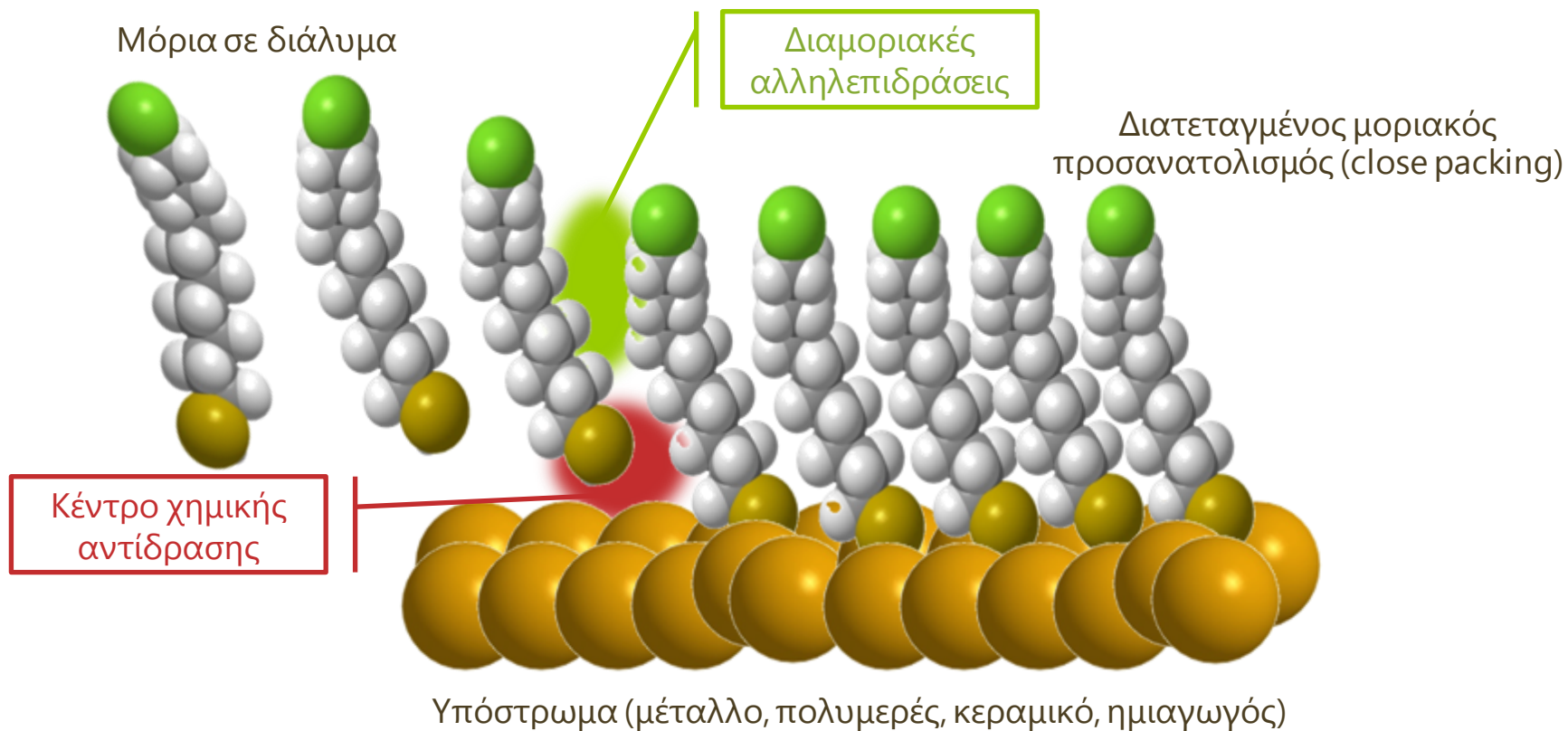


Αυτοοργανωμένες Μονοστιβάδες (SAMs, Self Assembled Monolayers)

Αντίδραση αλκανοθειόλης $\text{HS}(\text{CH}_2)_n\text{X}$ με χρυσό, η λειτουργική ομάδα X μπορεί να είναι: $-\text{CH}_3$, $-\text{OH}$, or $-\text{COOH}$



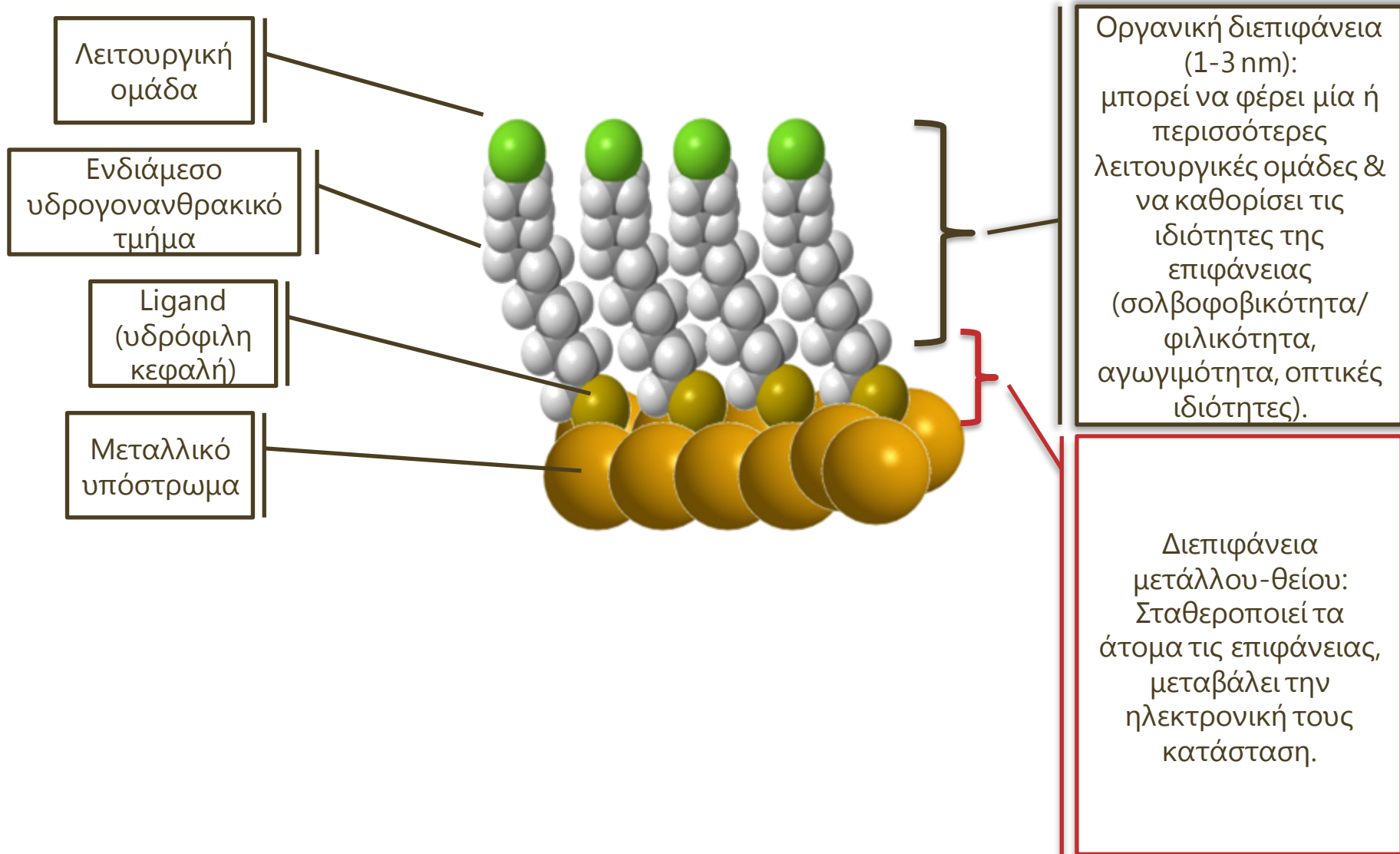
Αυτοοργανωμένες Μονοστιβάδες (SAMs, Self Assembled Monolayers)



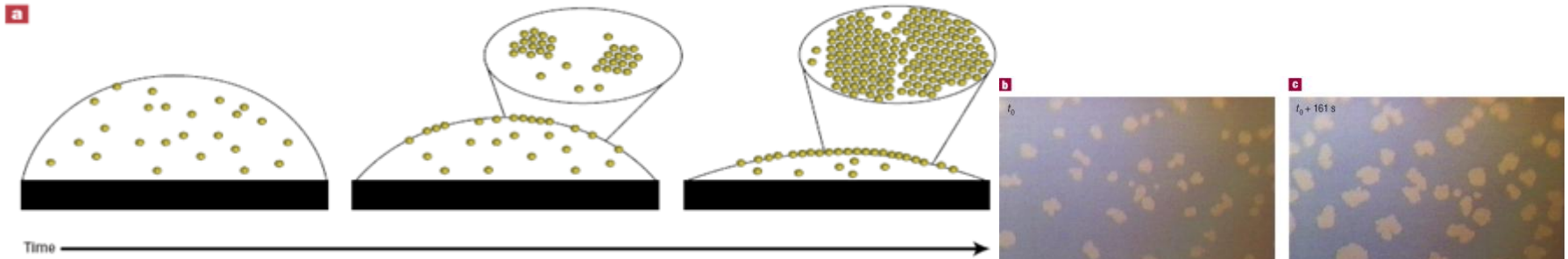
- Χημειοπροσροφημένα μόρια
- Σταθεροποίηση από διαμοριακές van der Waals αλληλεπιδράσεις

Παράδειγμα: Octadecanethiol Monolayer on Silver

Αυτοοργανωμένες Μονοστιβάδες (SAMs, Self Assembled Monolayers)



Σχηματισμός μονοστιβάδων νανοσωματιδίων



Ένα διάλυμα νανοσωματιδίων μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή μονοστιβάδων όταν:

- υπάρχει περίσσεια διαλύτη,
- γίνεται ταχεία εξάτμιση του διαλύτη

και

- υπάρχουν ελκτικές διαμοριακές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στη διεπιφάνεια και τα νανοσωματίδια.

Αυτός ο μηχανισμός αυτοδόμησης οδηγεί σε εξαιρετικά συμπαγείς και δομημένες μονοστιβάδες. Επιπλέον, είναι ιδιαίτερα απλός, ανεξάρτητος από το υπόστρωμα και εύκολα επεκτάσιμος στις διαστάσεις και επομένως μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή λεπτών μεμβρανών (film) υλικών που μπορούν να βρουν εφαρμογή στην κατασκευή αισθητήρων, οπτικών συσκευών και μέσων μαγνητικής αποθήκευσης.

Growth of Monolayer Islands

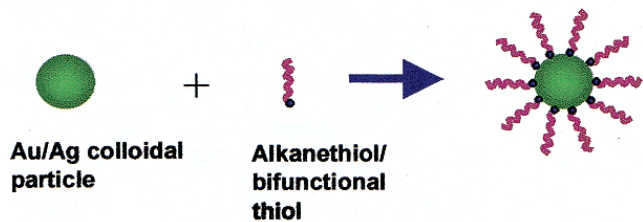
© Terry Bigioni (U. of Chicago, 2005)

[Kinetically driven self assembly of highly ordered nanoparticle monolayers](#)

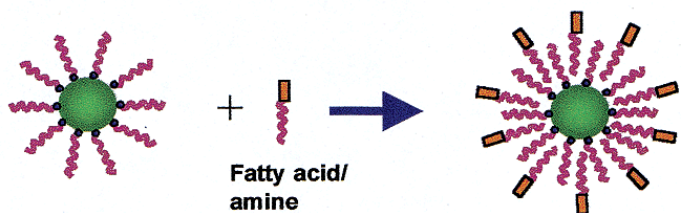
Bigioni, T. P., Lin, X.-M., Nguyen, T. T., Corwin, E. I., Witten, T. A., Jaeger, H.M. *Nature Materials*, **2006**,5, 265 -270.

Προγραμματιζόμενη / Ιεραρχική αυτοοργάνωση

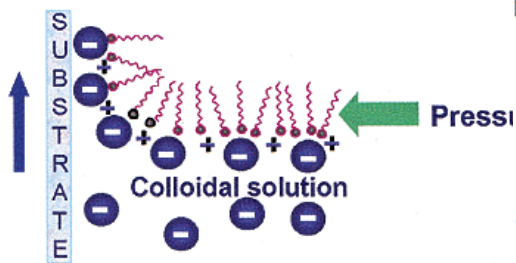
A



B



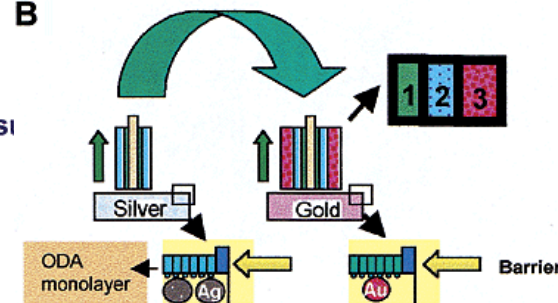
A



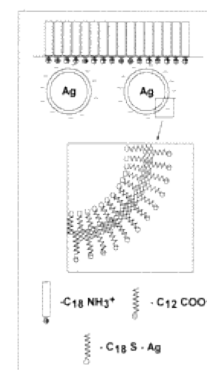
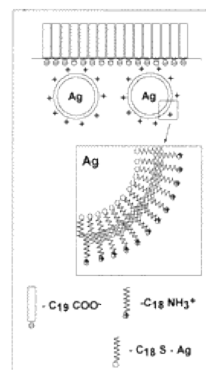
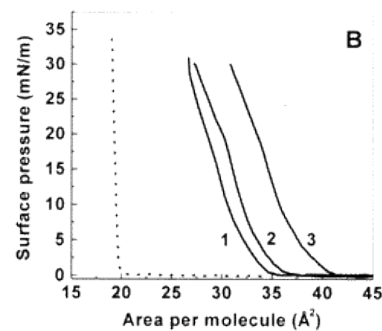
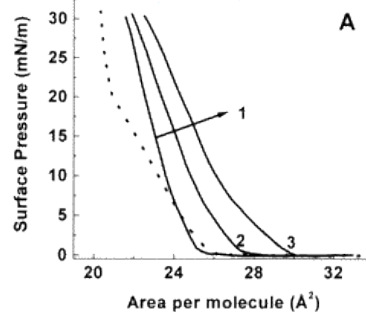
⊖ = Carboxylic acid derivatized colloidal particle

⋯ = Alkylamine molecule (e.g., ODA)

B



- 1 - Lead arachidate
- 2 - Silver nano bilayer
- 3 - Gold nano bilayer

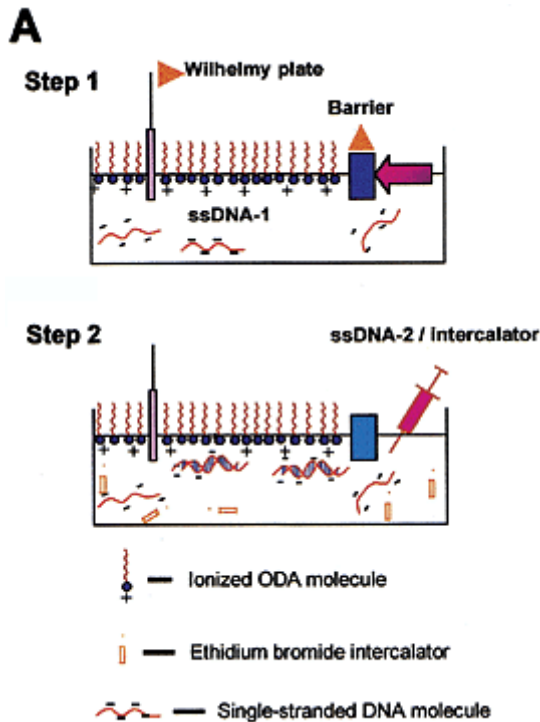


Αυτοοργάνωση επιφανειακά τροποποιημένων νανοσωματιδίων σε μορφή λεπτής μεμβράνης χρησιμοποιώντας τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις:

A) στην διεπιφάνεια αέρα-νερού και

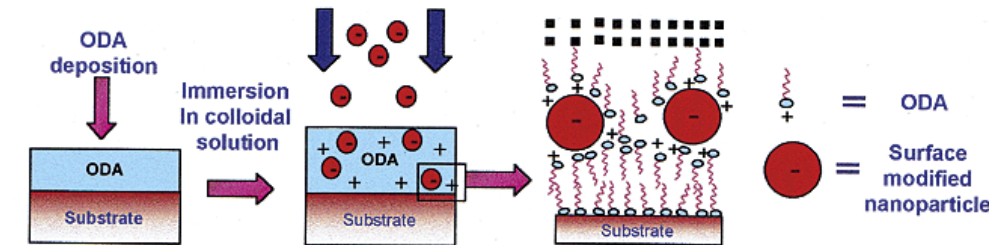
B) σε μεμβράνες λιπιδίων που έχουν παρασκευαστεί θερμικά (με εξάτμιση του διαλύτη).

Προγραμματιζόμενη / Ιεραρχική αυτοοργάνωση

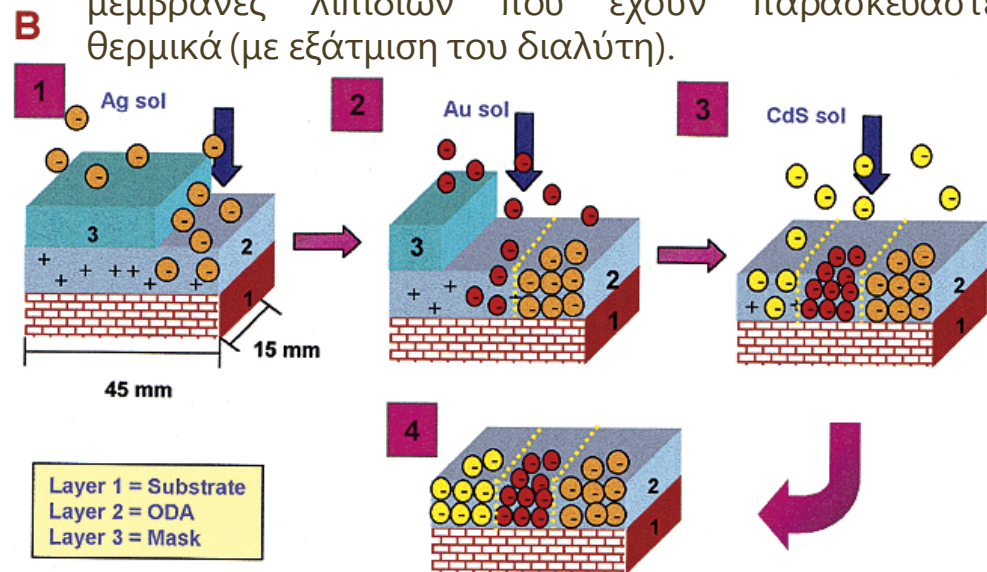


Ακίνητοποίηση DNA και πρωτεϊνών στις μεμβράνες επιφανειακά τροποποιημένων νανοσωματίδιων.

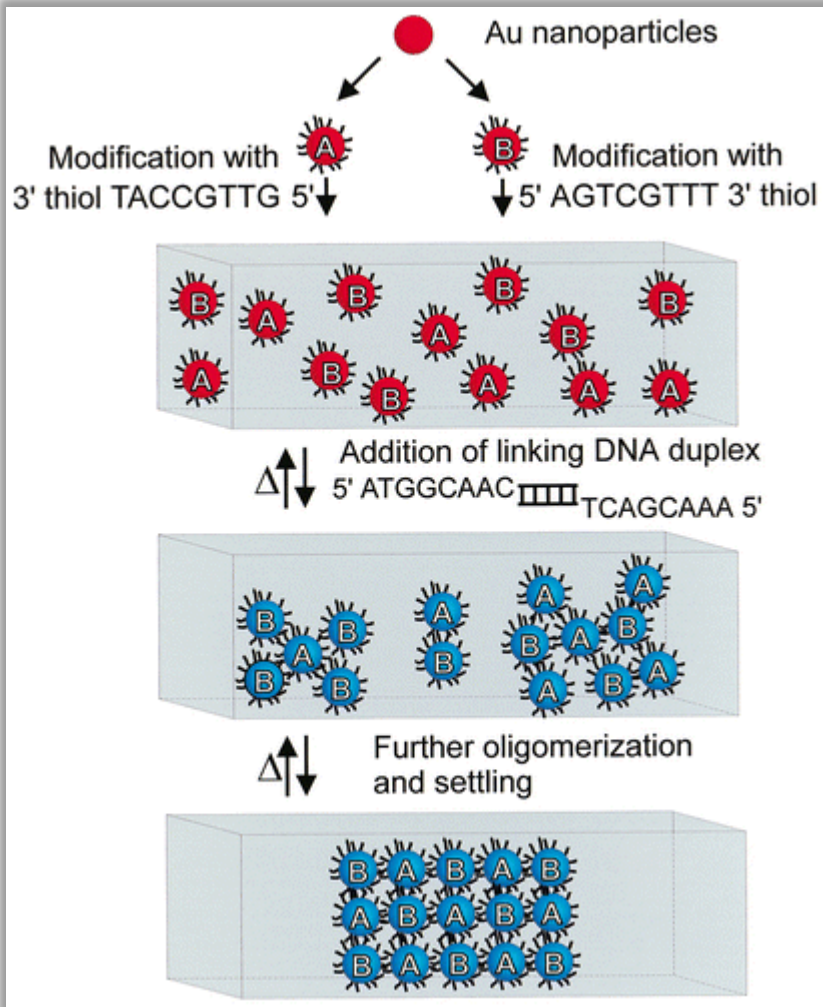
Μεμβράνες που κατασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις στη διεπιφάνεια αέρα-νερού



Μεμβράνες που κατασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας μεμβράνες λιπιδίων που έχουν παρασκευαστεί θερμικά (με εξάτμιση του διαλύτη).

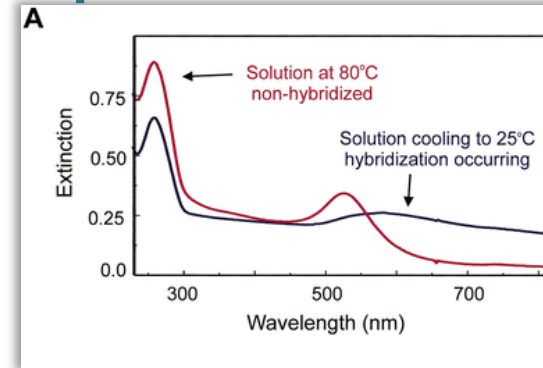
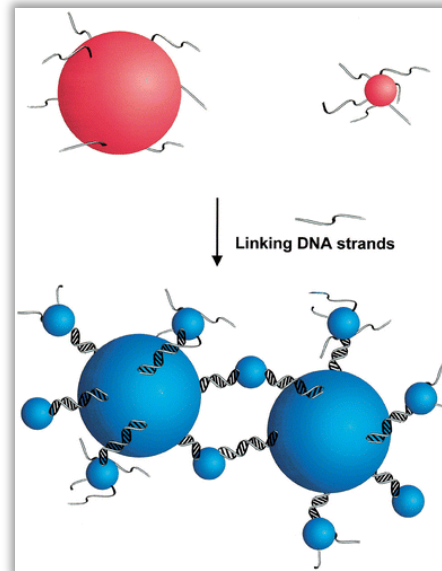


Προγραμματιζόμενη αυτοοργάνωση

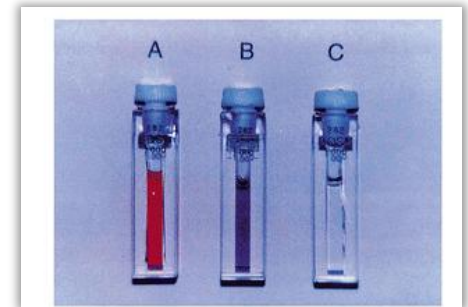


Σχηματική αναπαράσταση αυτοοργάνωσης τροποποιημένων με DNA νανοσωματιδίων χρυσού.

Σύνθεση δύο διαφορετικών τύπων DNA-τροποποιημένων σωματιδίων με μεγέθη 30nm και 8nm.



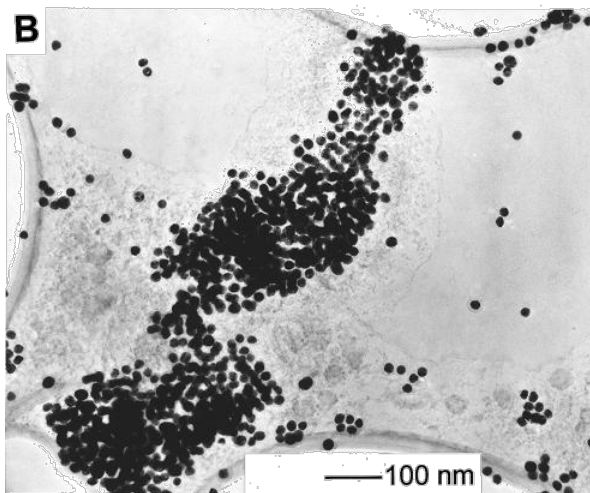
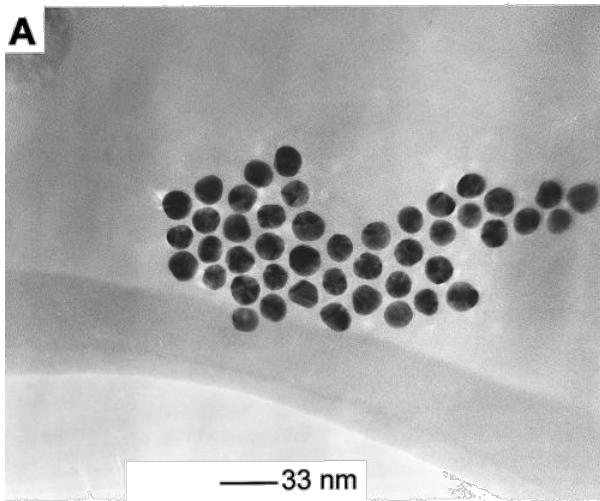
UV-vis φάσμα των νανοσωματιδίων πριν (κόκκινο) και μετά (μπλε) την επαγόμενη από το DNA αυτοδόμηση.



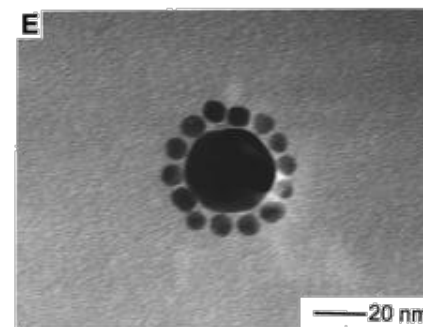
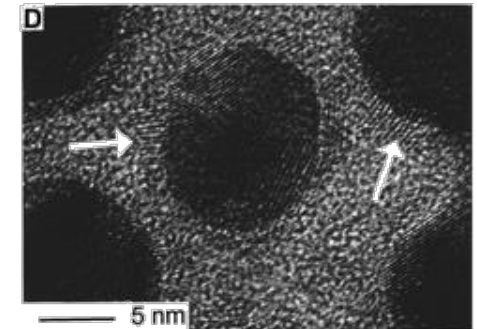
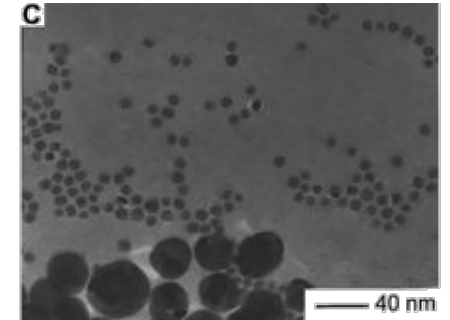
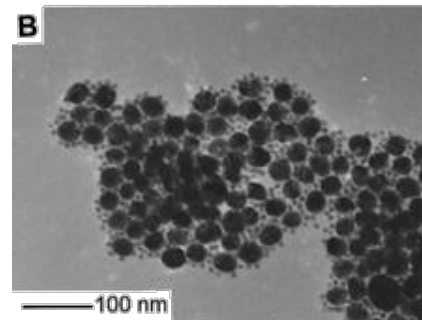
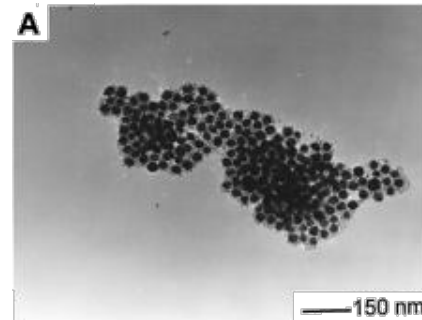
Φωτογραφία των διαλυμάτων των νανοσωματιδίων πριν (A) και μετά (B) την επαγόμενη από το DNA αυτοδόμηση. Μετά από μεγάλη πάροδο του χρόνου, παρατηρείται καθίζηση πολυμερών (C).

Προγραμματιζόμενη αυτοοργάνωση

Μικρογραφίες TEM στα πρώτα στάδια της αυτοοργάνωσης των νανοσωματιδίων.



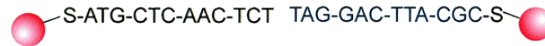
Μικρογραφίες TEM των δικτύων των αυτοοργανωμένων νανοσωματιδίων



Προγραμματιζόμενη αυτοοργάνωση

Τροποποιημένα με DNA
νανοσωματίδια: Ανιχνευτές και
στόχοι για μελέτες εκλεκτικότητας.

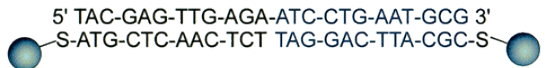
A Probes with No Target



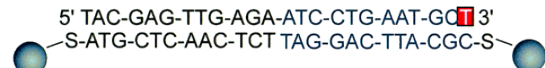
B Half-Complementary Target



C Complementary Target



D One Base-Pair Mismatch at Probe Head



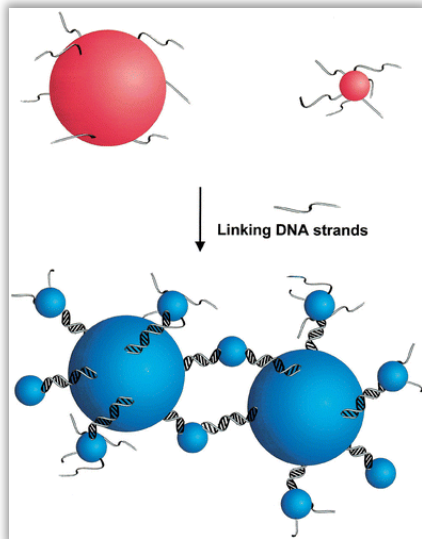
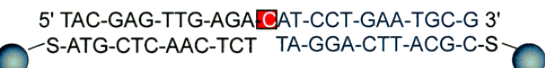
E One Base-Pair Mismatch at Probe Tail



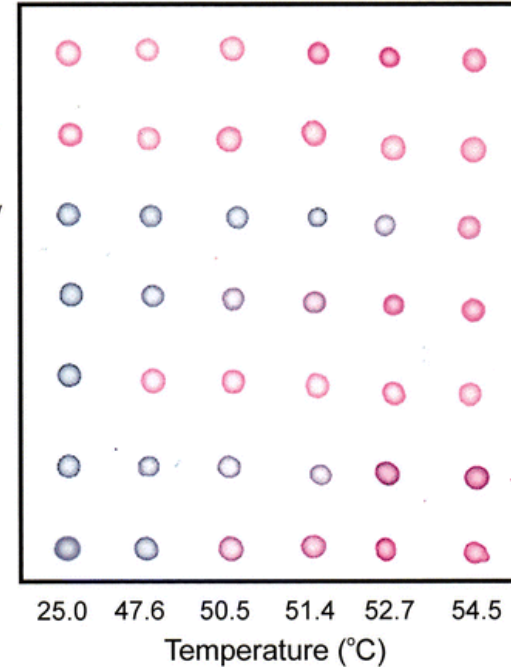
F One Base Deletion



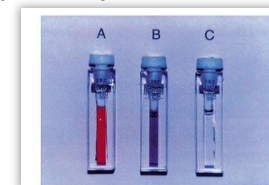
G One Base-Pair Insertion



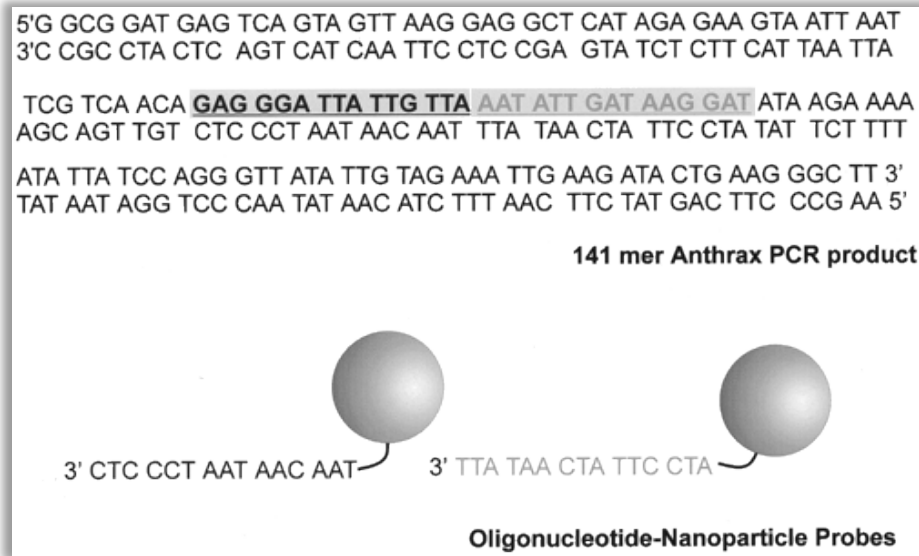
- A** No Target
- B** Half-Complementary Target
- C** Fully Complementary Target
- D** One BP Mismatch (Probe Head)
- E** One BP Mismatch (Probe Tail)
- F** One Base Deletion
- G** One Base Insertion



Απλή ανίχνευση της υβριδοποίησης: ένα μικροσταγονίδιο του διαλύματος των νανοσωματιδίων τοποθετείται σε μία πλάκα silica gel αντίστροφης φάσης και δίνει κοκκινή κηλίδα όταν τα νανοσωματίδια δεν είναι υβριδισμένα και μπλε όταν έχουν υβριδιστεί.

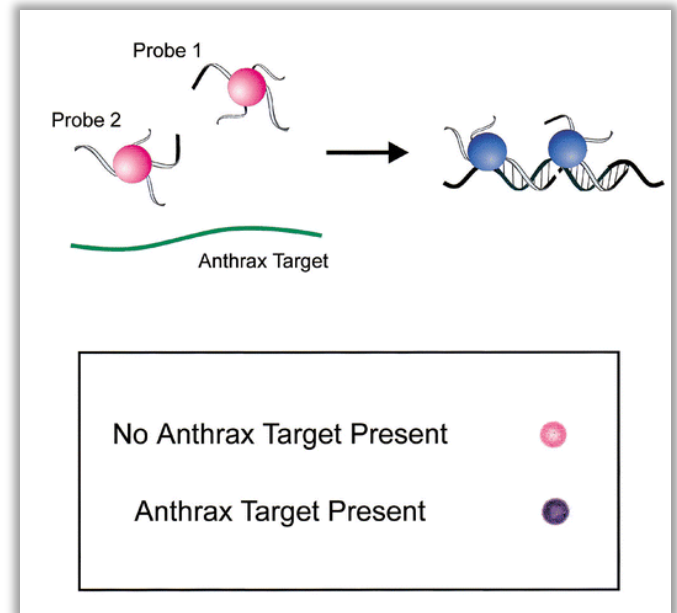


Προγραμματιζόμενη αυτοοργάνωση

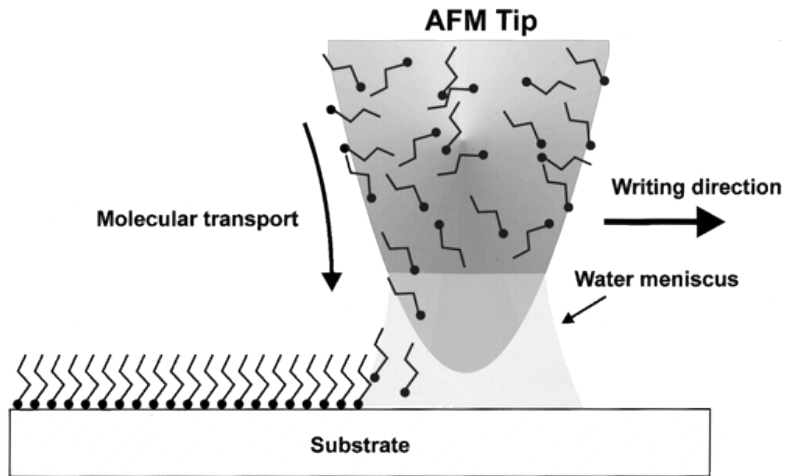


PCR-προϊόν και αλληλουχία αναγνώρισης της νόσου του άνθρακα.

Νόσος του άνθρακα (Anthrax): οξεία εμπύρετη νόσος των θηλαστικών που προκαλείται από το βακτήριο *Bacillus anthracis* και εκδηλώνεται συνήθως με θανατηφόρο σηψαιμία στον άνθρωπος και τα ζώα. Υπάρχουν πλέον αποτελεσματικά εμβόλια κατά του άνθρακα και ορισμένες μορφές της νόσου ανταποκρίνονται καλά στη θεραπεία με αντιβιοτικά.

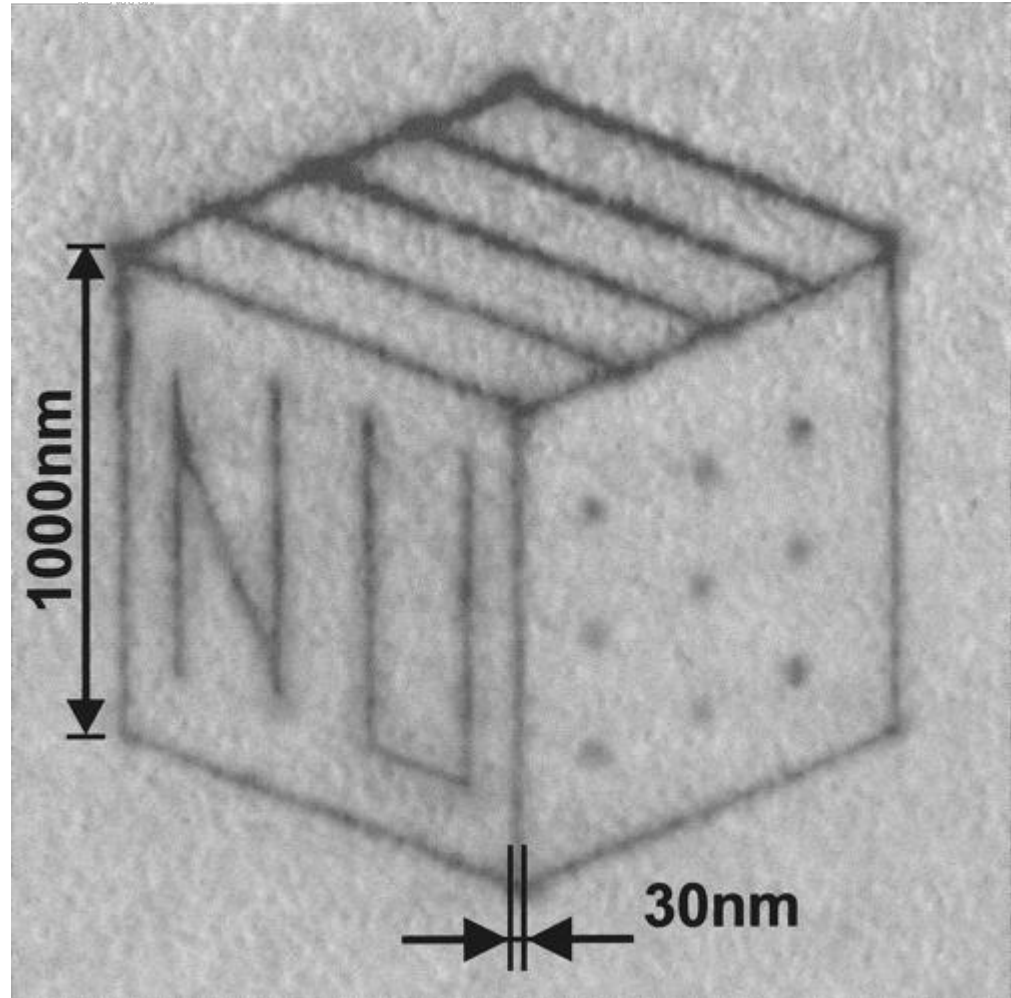


Προγραμματιζόμενη αυτοοργάνωση



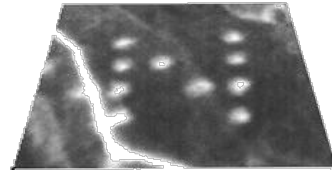
DPN νανολιθογραφία κύβου σε Au(111).

Κάθε γραμμή είναι μια μονοστιβάδα δεκαοκτανοθειόλης.

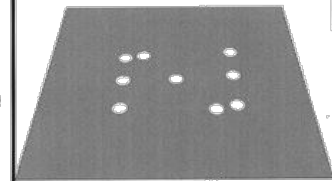


Προγραμματιζόμενη αυτοοργάνωση

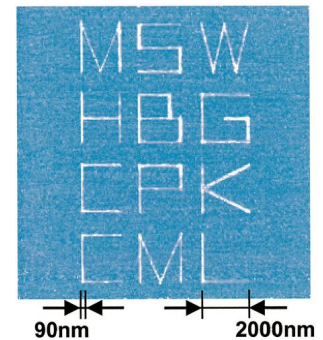
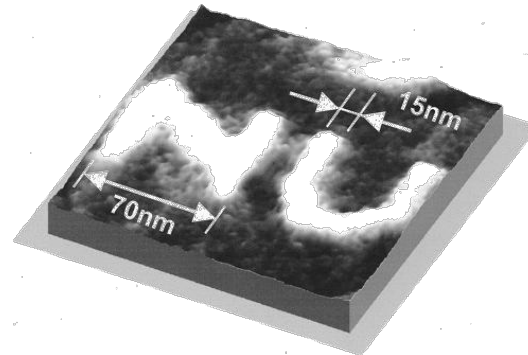
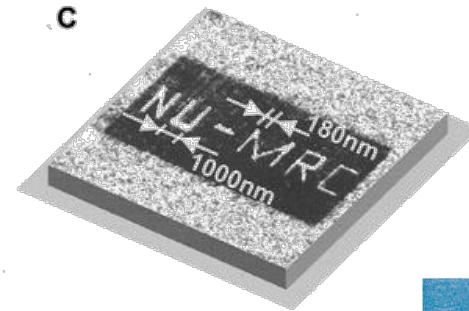
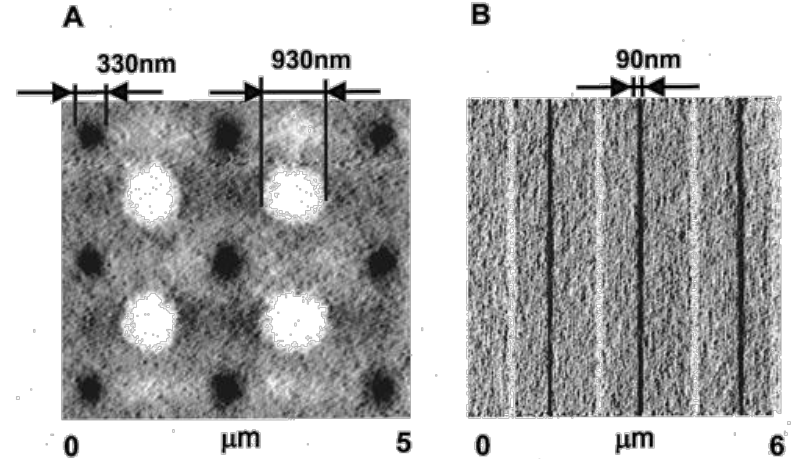
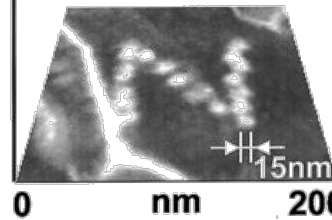
1st Nanostructure



Coordinates for 2nd Nanostructure

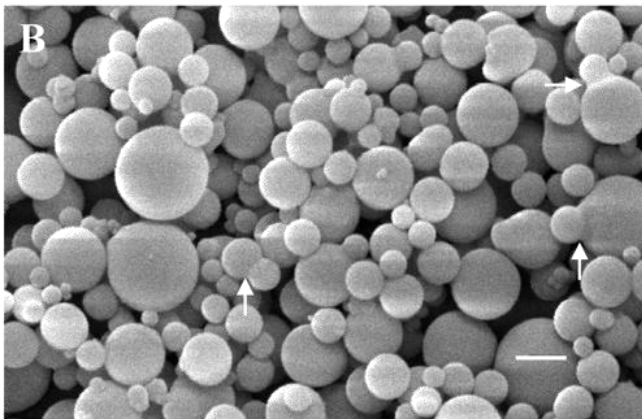
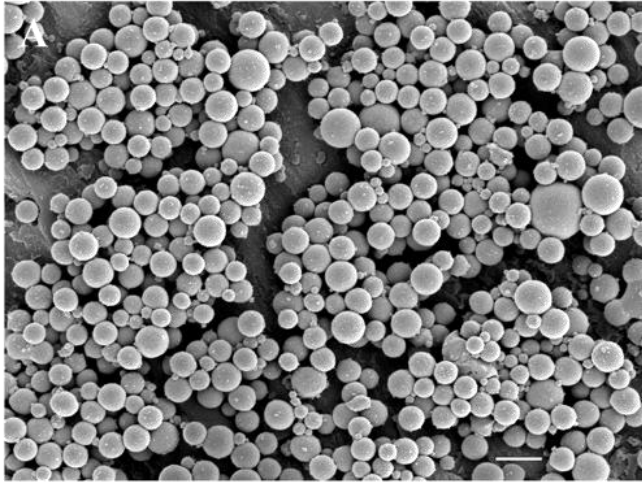


1st and 2nd Nanostructures

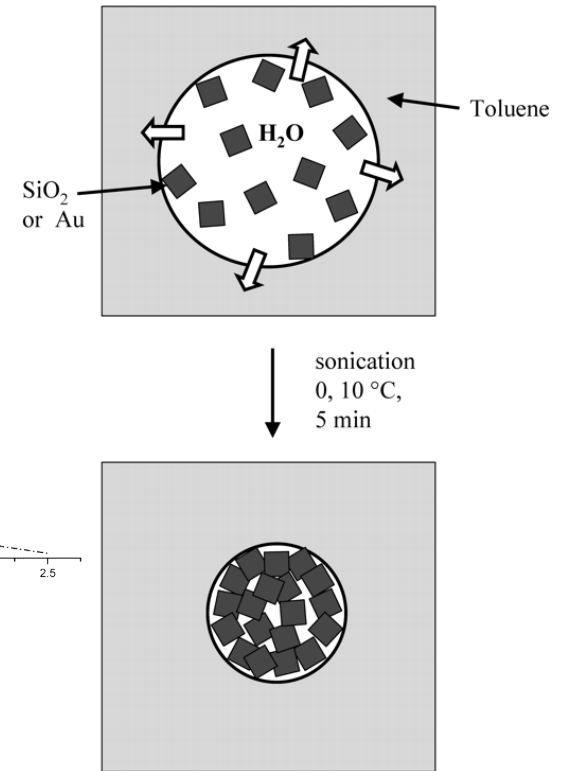
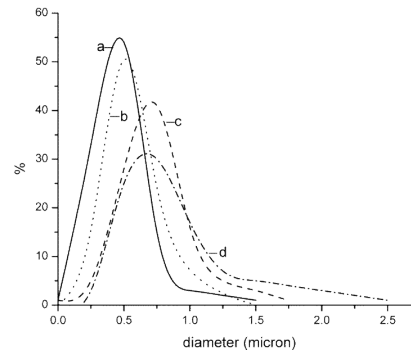


Κουκίδες διαμέτρου 15 nm, τοποθετημένες σε απόσταση 5 nm μεταξύ τους για το σχηματισμό του γράμματος "N" σε υπόστρωμα Au(111).

Προγραμματιζόμενη αυτοοργάνωση

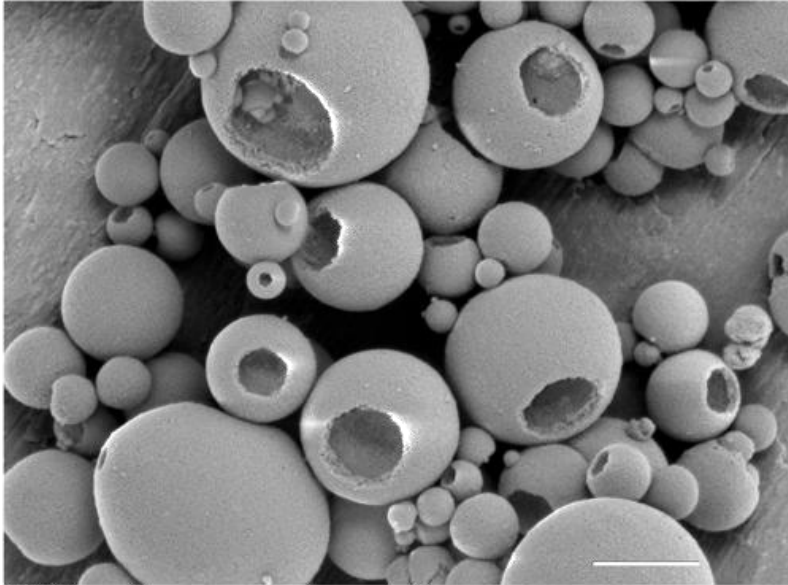


Μικρογραφήματα SEM μικροσφαιριδίων από νανοσωματίδια (a) gold και (b) silica. Οι συγχωνευμένες μικροσφαίρες silica φαίνονται με βέλη. Κλιμακα= 1 μm

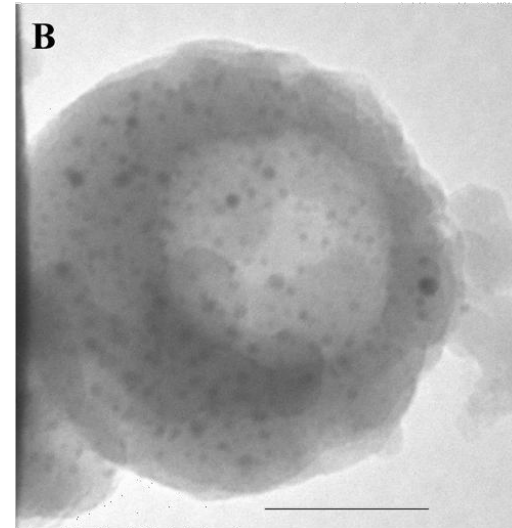
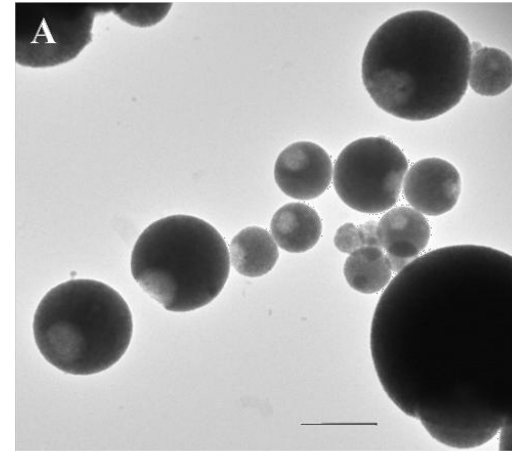


Σχηματική αναπαράσταση σχηματισμού νανοσφαιριδίων από σταγονίδια νερού που έχουν διασπαρθεί σε τολουόλιο. Τα βέλη αντικατοπτρίζουν τη ροή νερού.

Προγραμματιζόμενη αυτοοργάνωση

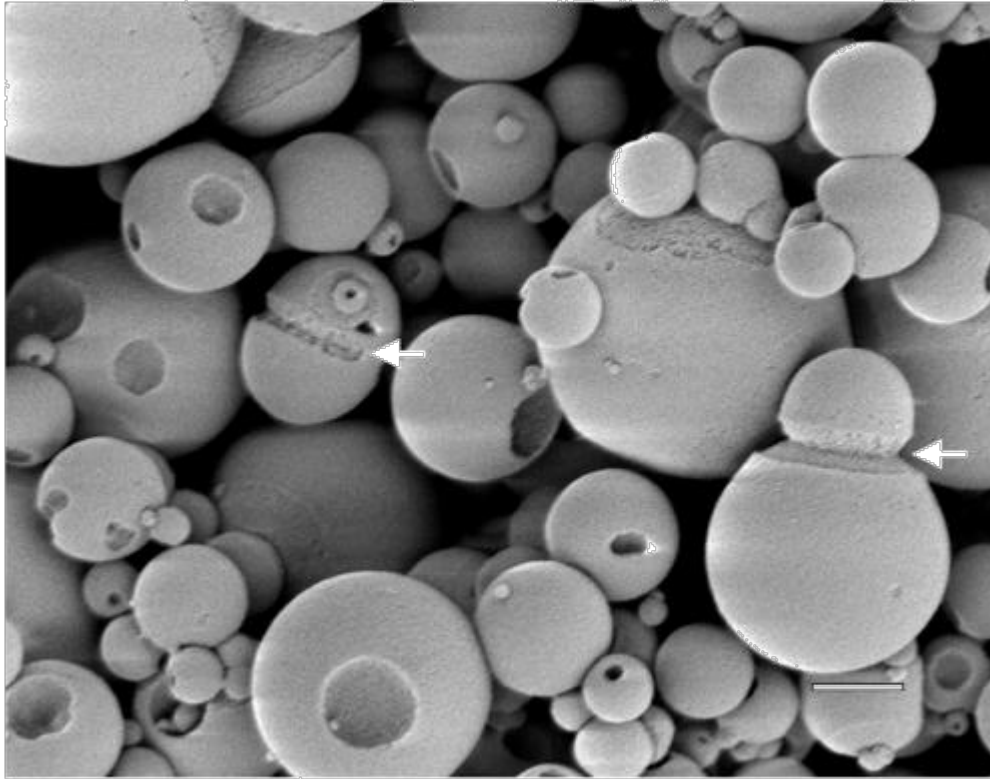


SEM μικρογραφία μικροσφαιριδίων silica/χρυσού παρασκευασμένων στους 0 °C. Κλίμακα= 1 μm .



TEM μικρογραφήματα μικροσφαιριδίων silica/χρυσού παρασκευασμένων στους 0 °C. (a) Κλίμακα = 500 nm, (b) κλίμακα = 50 nm.

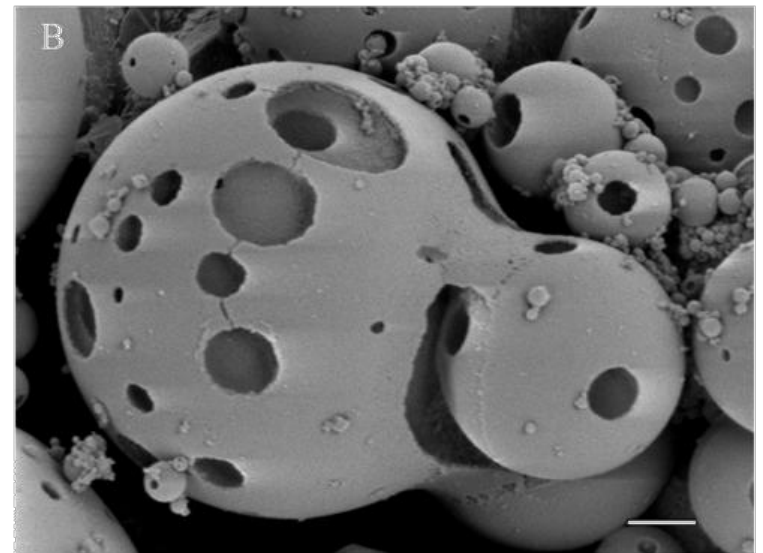
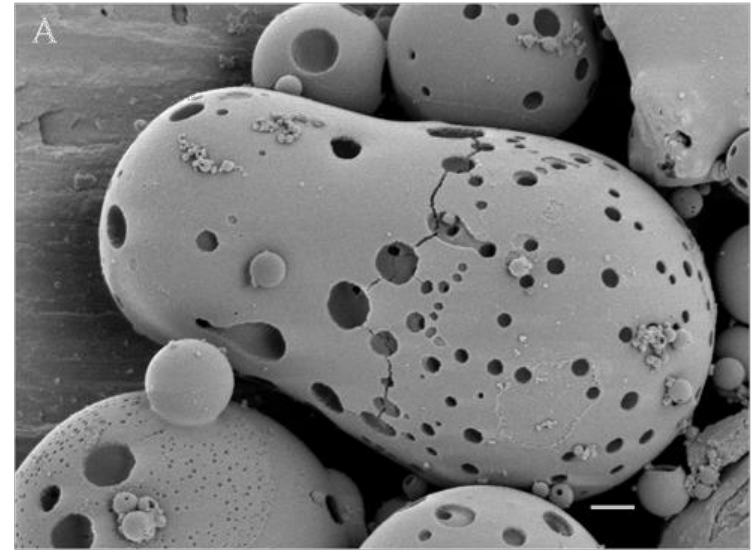
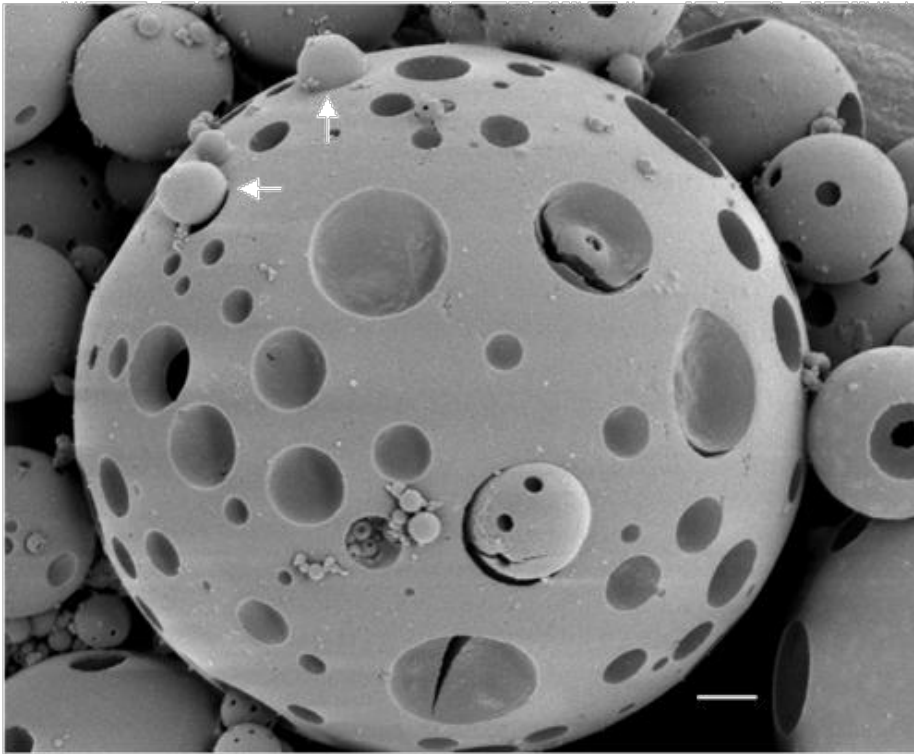
Προγραμματιζόμενη αυτοοργάνωση



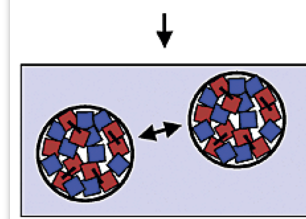
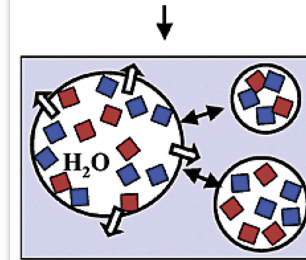
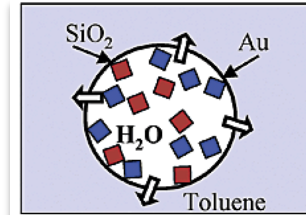
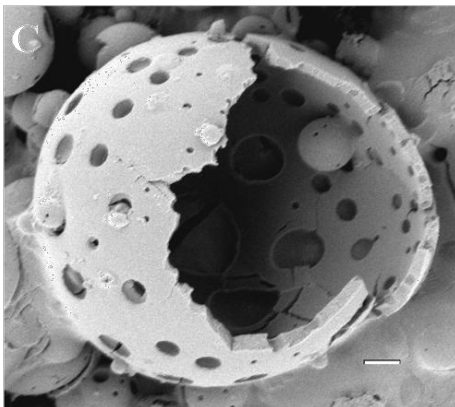
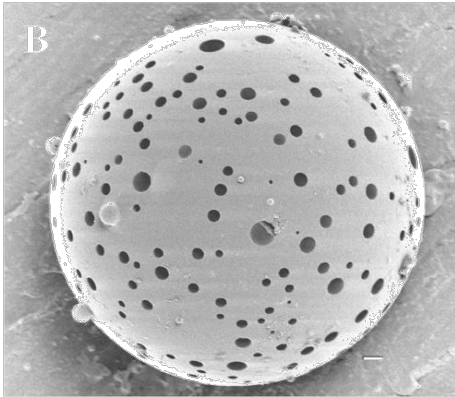
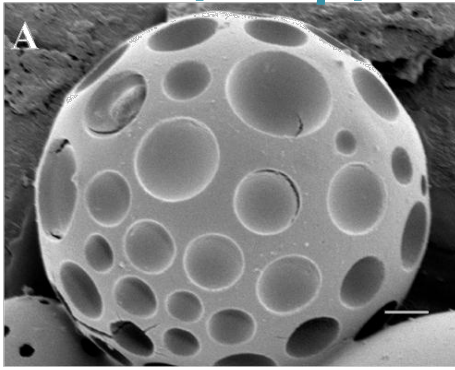
Η υπερήχηση μικρολίτρων υδατικών διαλυμάτων κολλοειδών από silica, χρυσό, ή μείγμα silica/χρυσού σε τολουόλιο αποτελεί έναν εύκολο τρόπο για την παρασκευή μικροσφαιριδίων.

TEM μικρογραφήματα μικροσφαιριδίων silica/χρυσού παρασκευασμένων στους 0 °C που δείχνουν τη συγχώνευση με βέλη. Κλίμακα = 1 μm .

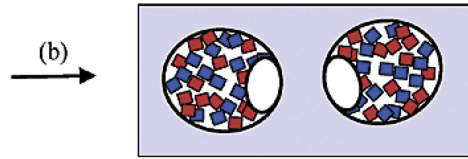
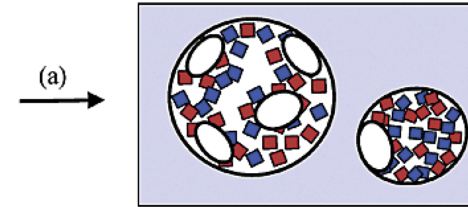
Προγραμματιζόμενη αυτοοργάνωση



Προγραμματιζόμενη αυτοοργάνωση

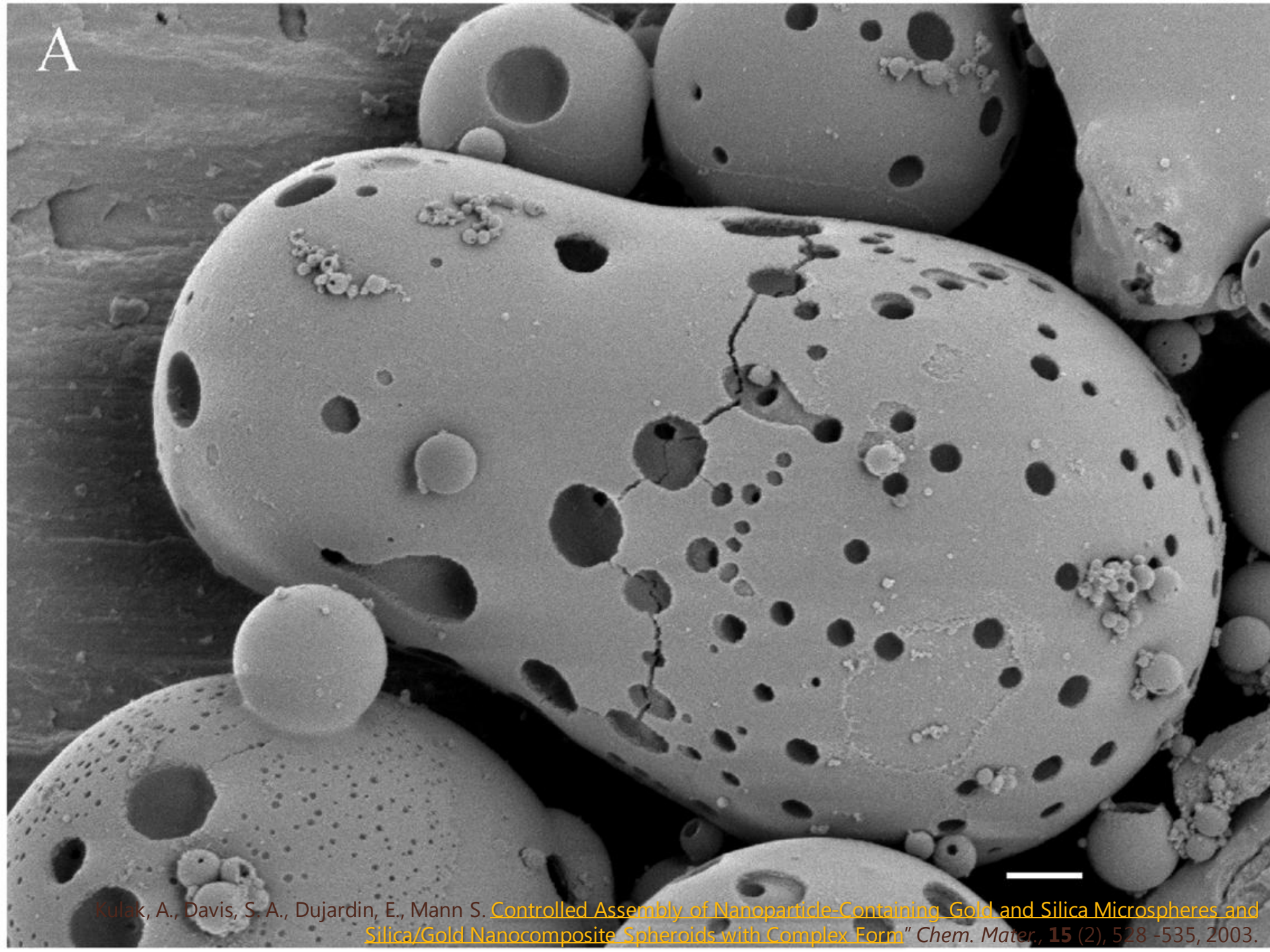


- (a) (i) 0 °C; < 20 μL/100 mL, 5 min
- (a) (ii) 0 °C; > 25 μL/100 mL, < 3 min
- (a) (iii) 10 °C; > 25 μL/100 mL, 5 min
- (b) 0 °C; > 25 μL/100 mL, 5 min



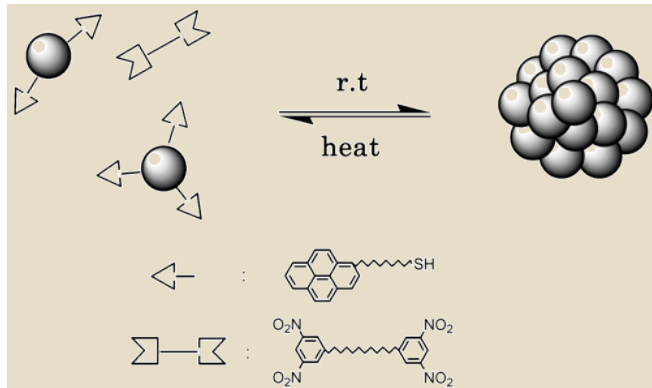
Σχηματική αναπαράσταση της σχέσης που εμφανίζει η διασπορά των σταγονιδίων νερού στο τολουόλιο με τον σχηματισμό μικροσφαιριδίων με περίπλοκες δομές.

A

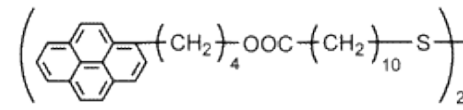


Kulak, A., Davis, S. A., Dujardin, E., Mann S. [Controlled Assembly of Nanoparticle-Containing Gold and Silica Microspheres and Silica/Gold Nanocomposite Spheroids with Complex Form](#) *Chem. Mater.*, **15** (2), 528 -535, 2003.

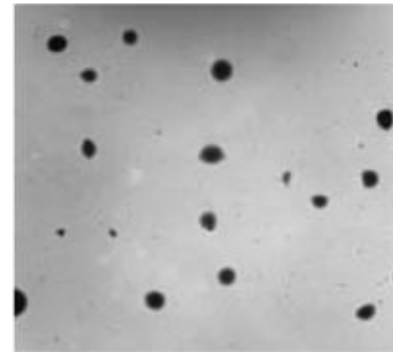
Προγραμματιζόμενη αυτοοργάνωση



Σχηματική αναπαράσταση της θερμικά αντιστρεπτής αυτοοργάνωσης νανοσωματιδίων μετάλλου με αλληλεπιδράσεις μεταφοράς φορτίου.



(a)



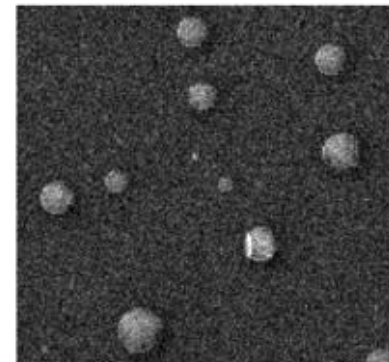
5 μm

(b)



100 nm

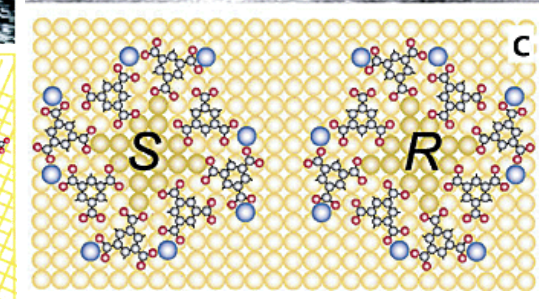
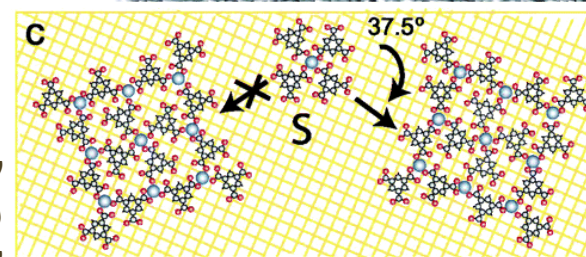
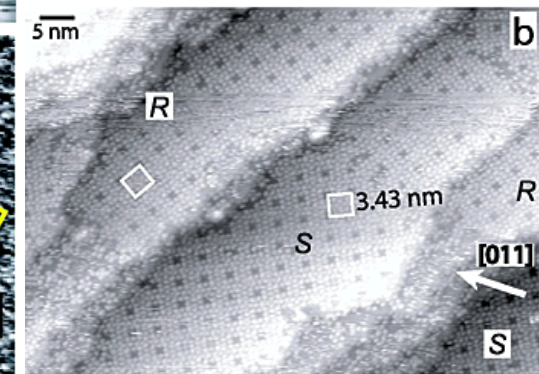
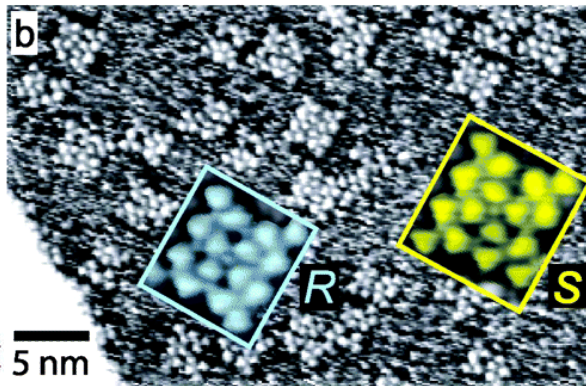
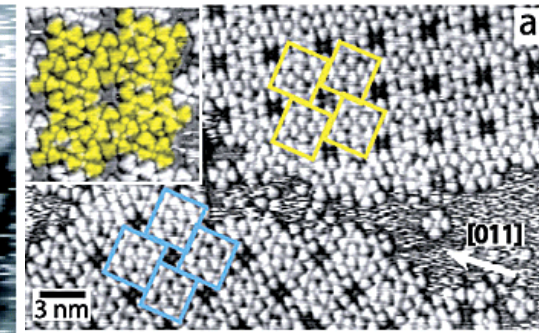
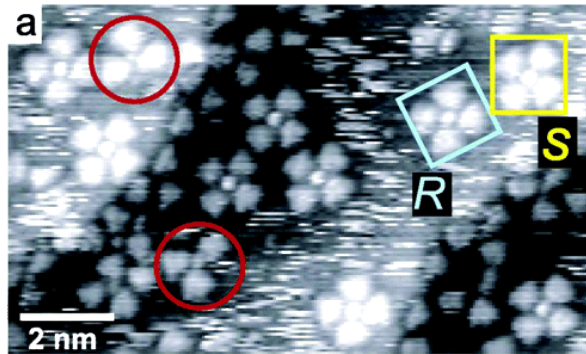
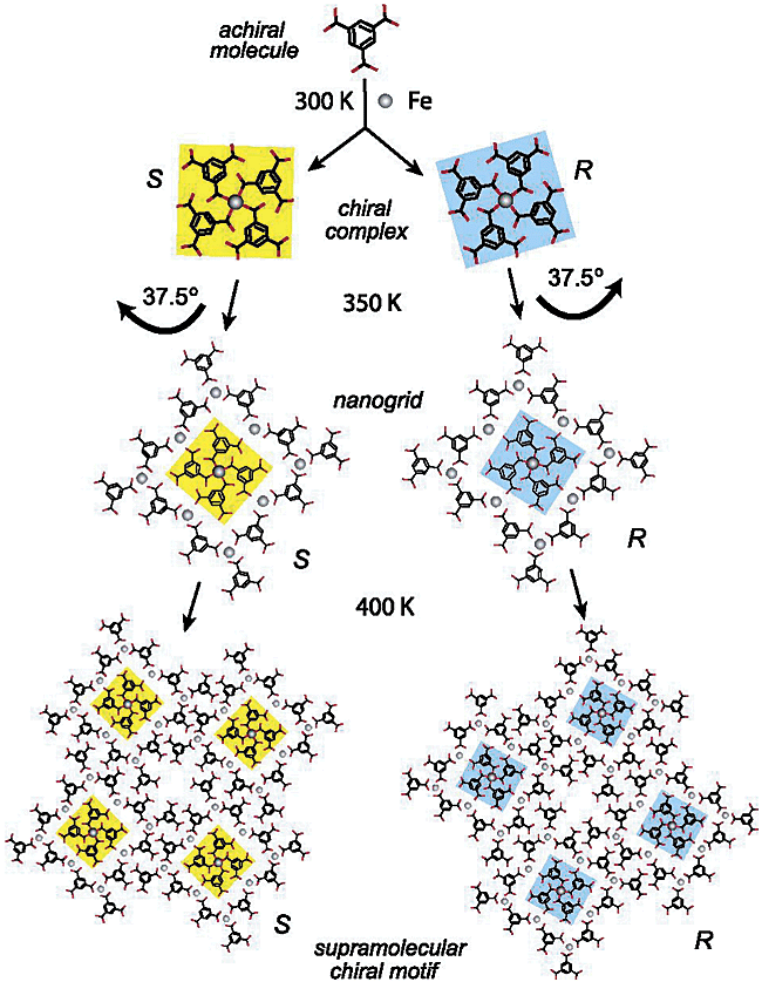
(c)



5 μm

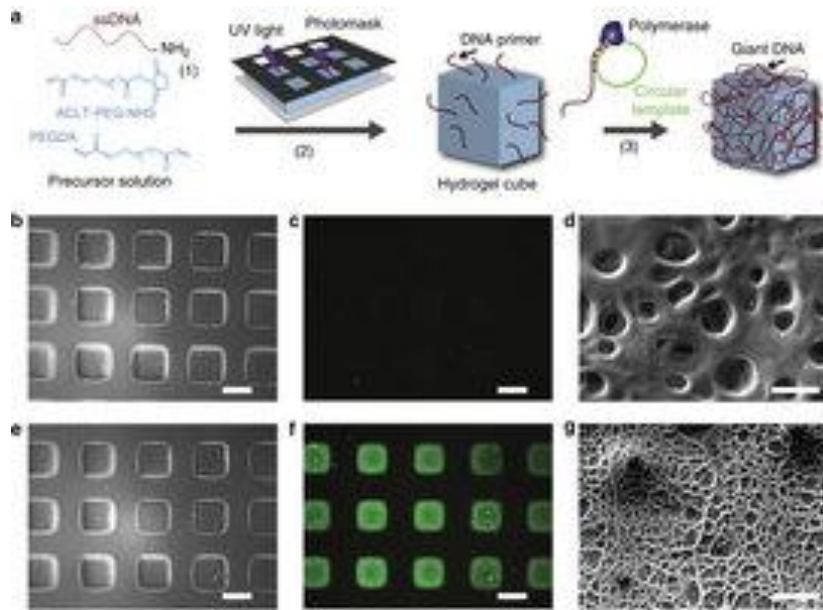
TEM και SEM σφαιρικών δομών τροποποιημένων με το μόριο 1 νανοσωματιδίων χρυσού.

Προγραμματιζόμενη αυτοοργάνωση

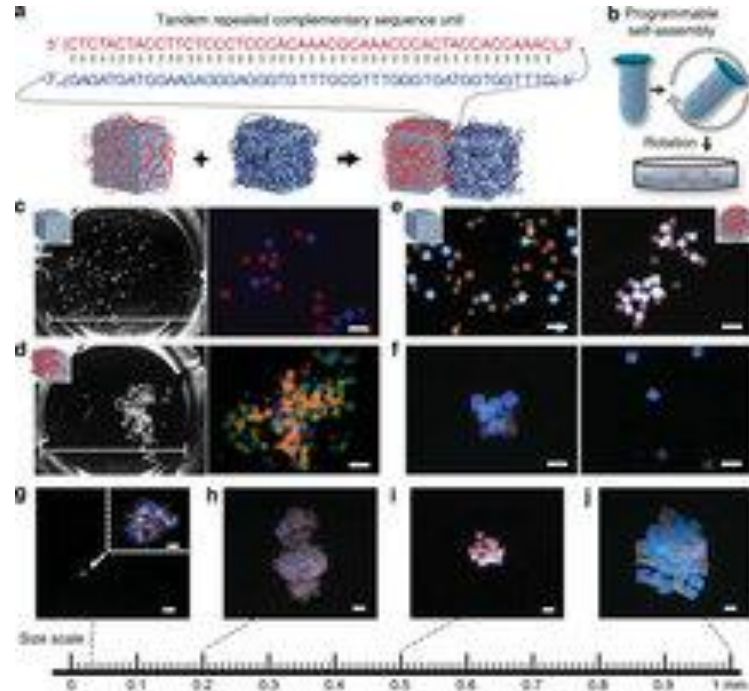


Ορθολογικός σχεδιασμός νανοπορώδων διδιάστατων υπερμοριακών δομών μέσω ιεραρχικής αυτοοργάνωσης οργανικών μορίων και μετάλλων μετάπτωσης σε επιφάνειες.

Προγραμματιζόμενη αυτοοργάνωση



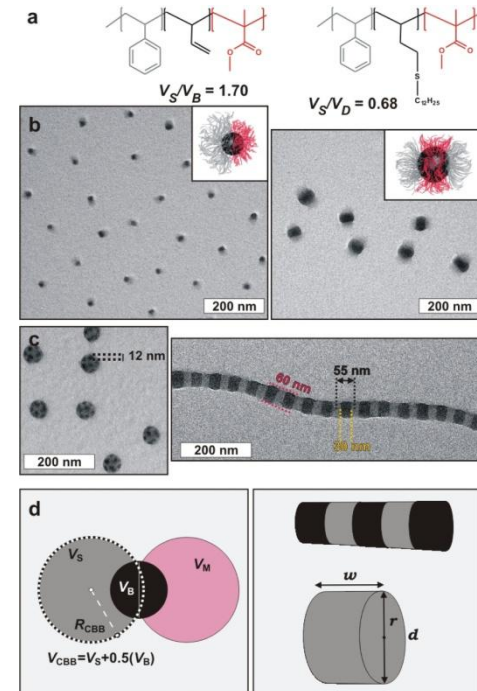
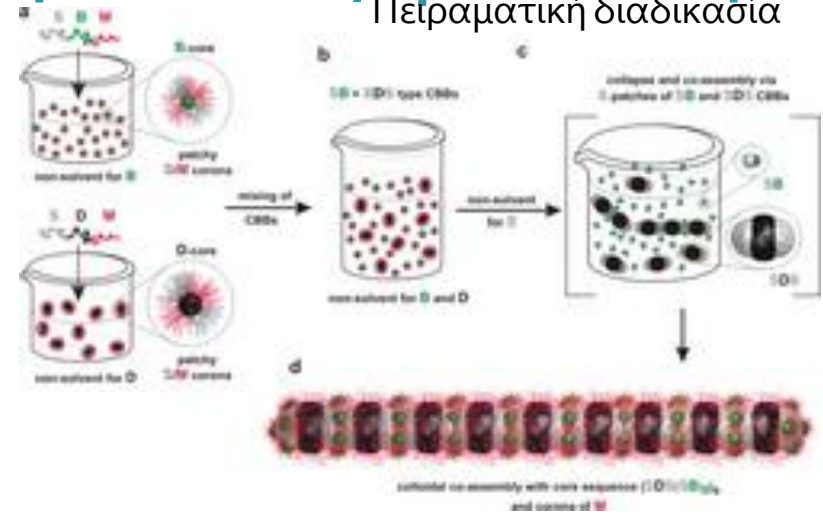
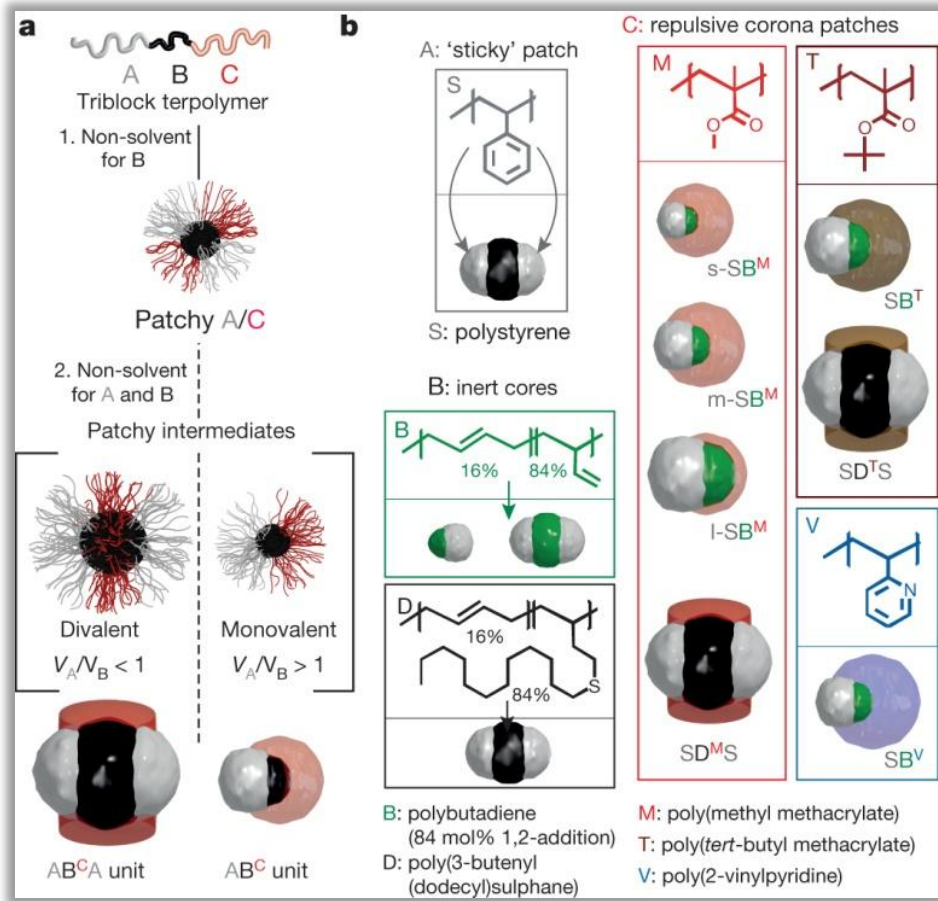
a) Σχηματική περιγραφή της κατασκευής των κύβων υδρογέλης που έχουν τροποποιηθεί με μόρια DNA. Εικόνες : Phase contrast (**b,e**), fluorescent (**c,f**) και SEM (**d,g**).



(a) Σχηματική αναπαράσταση της ελεγχόμενης από DNA προγραμματιζόμενης αυτοοργάνωσης της υδρογέλης.

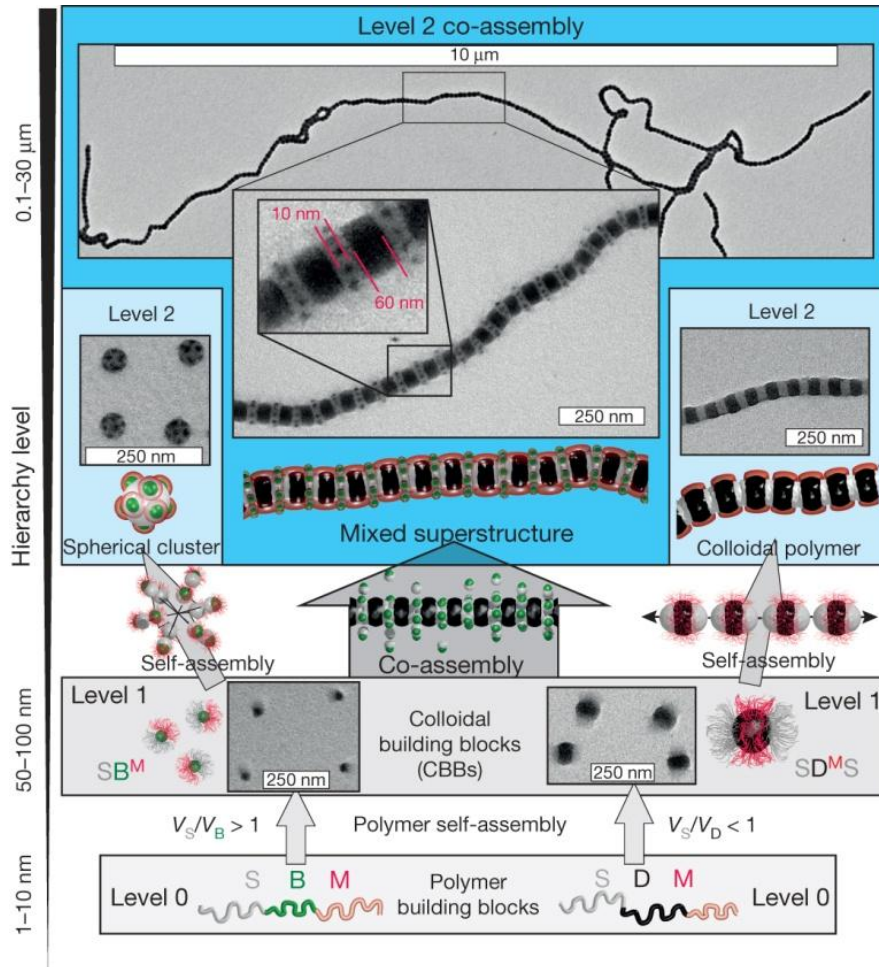
Προγραμματιζόμενη αυτοοργάνωση

Πειραματική διαδικασία

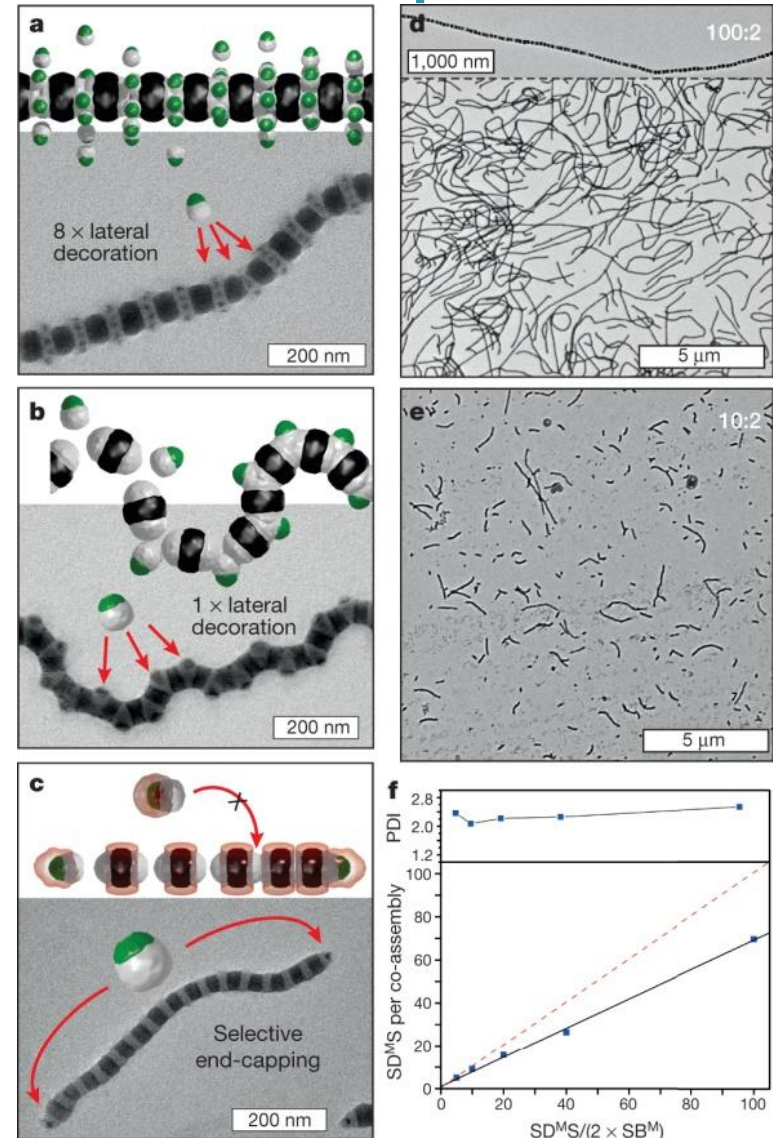


Παρασκευή και δομή των χαλαρών κολλοειδών συστατικών (CBBs).

Προγραμματιζόμενη αυτοοργάνωση

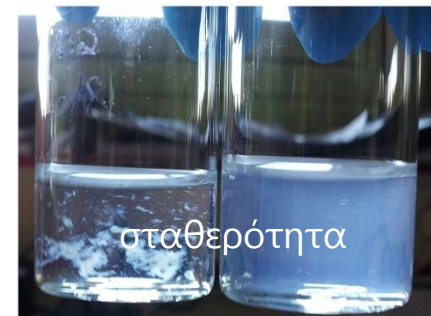
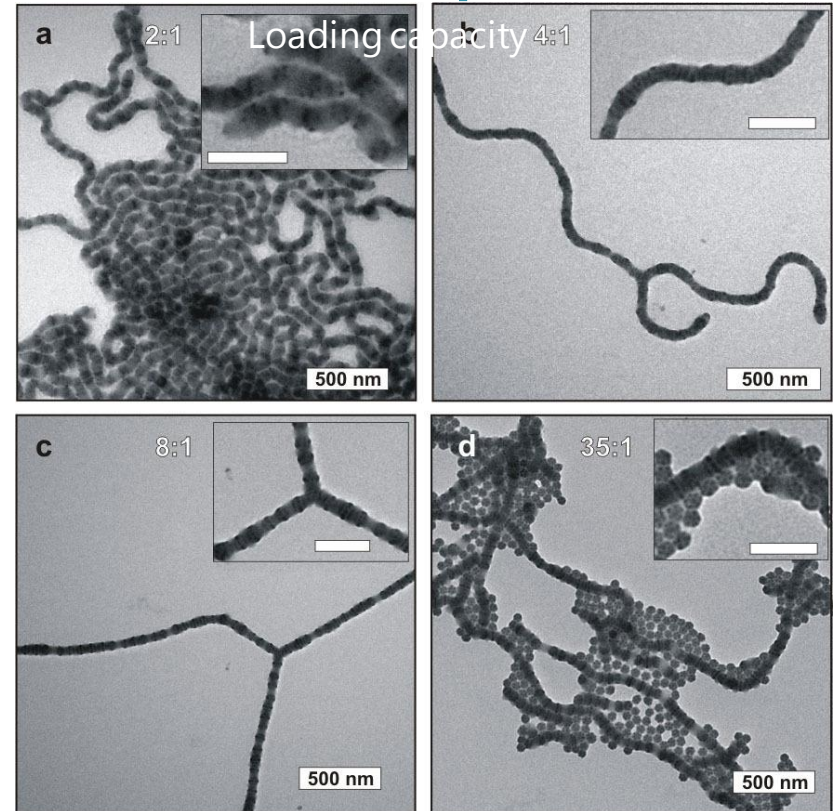
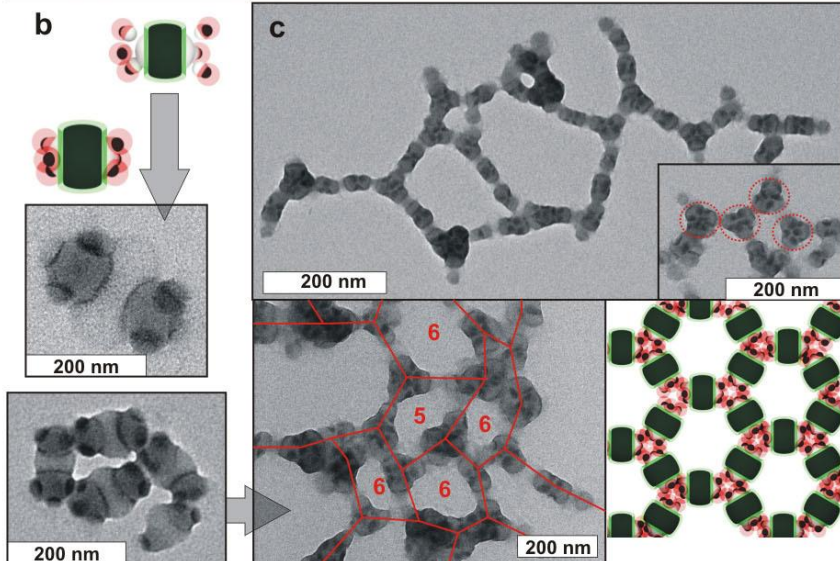
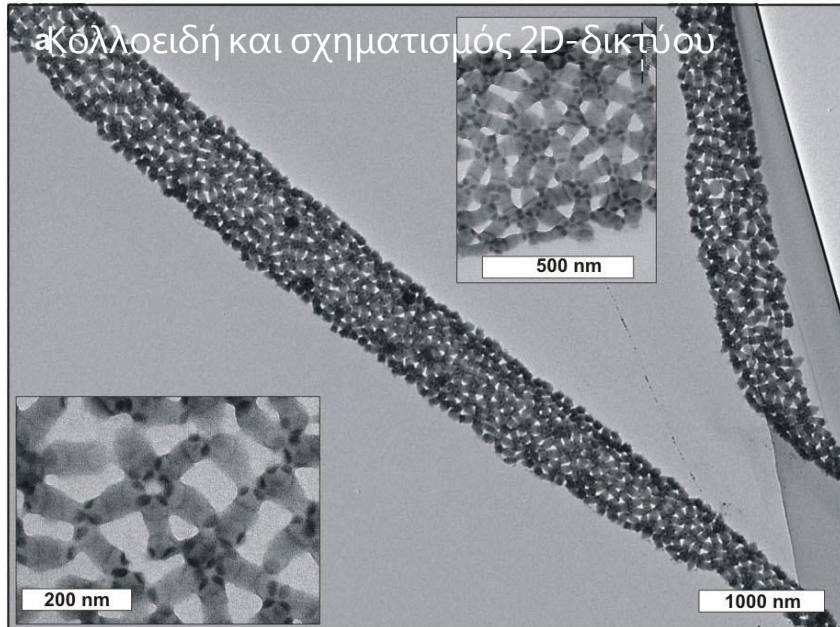


Καθοδηγούμενη αυτοοργάνωση σε διαφορετικά επίπεδα ιεραρχίας.

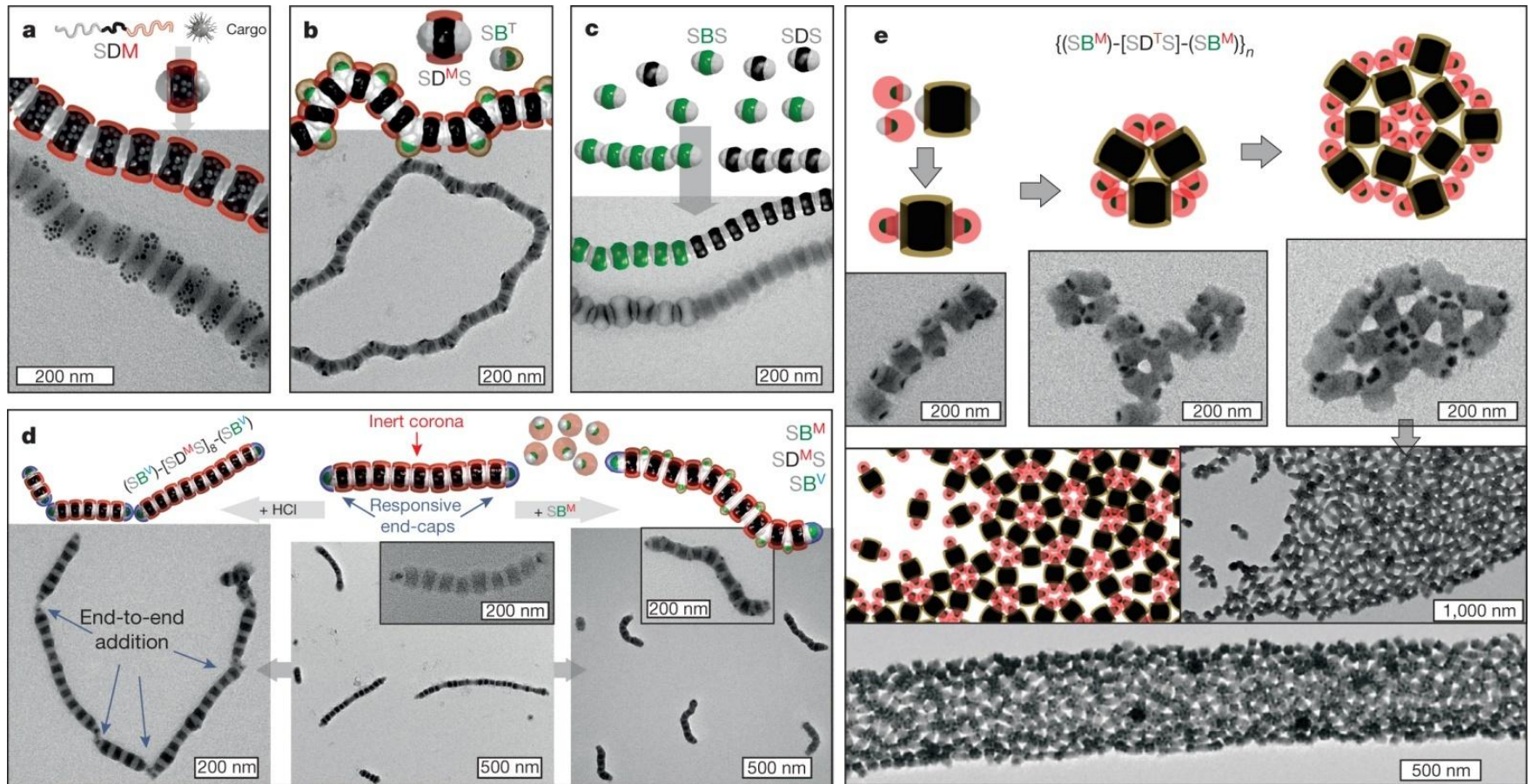


Εξαρτώμενη από το μέγεθος πρόσδεση της υπερμοριακής κολλοειδούς αλυσίδας.

Προγραμματιζόμενη αυτοοργάνωση

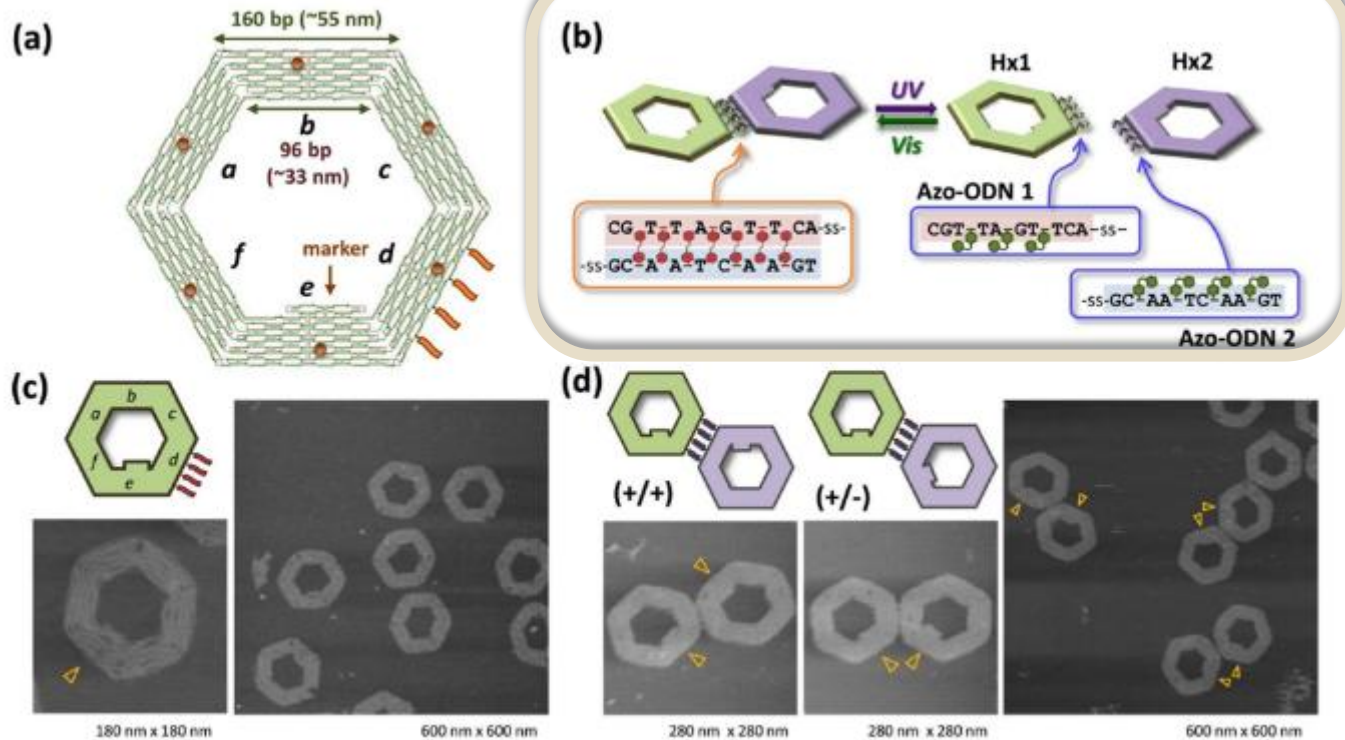


Προγραμματιζόμενη αυτοοργάνωση

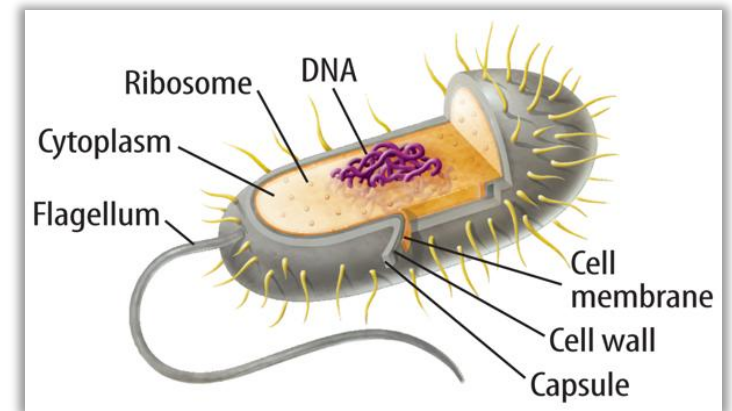
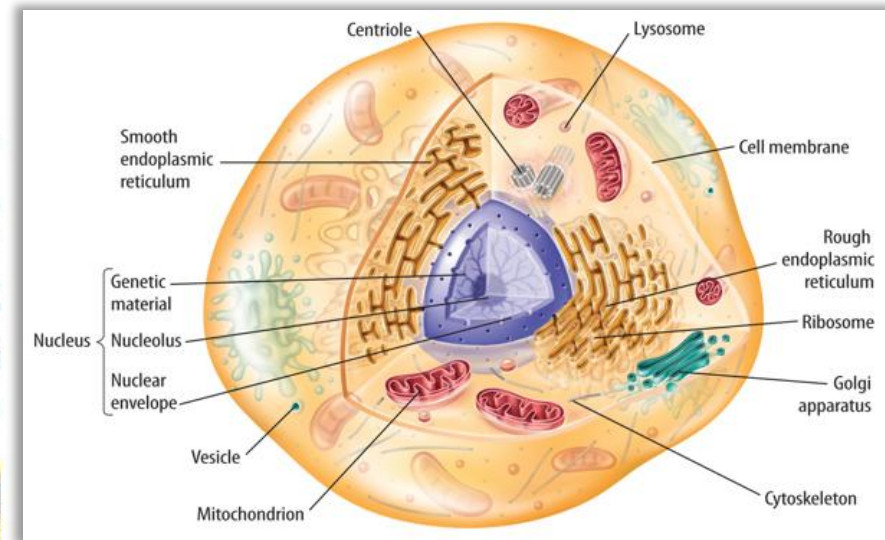
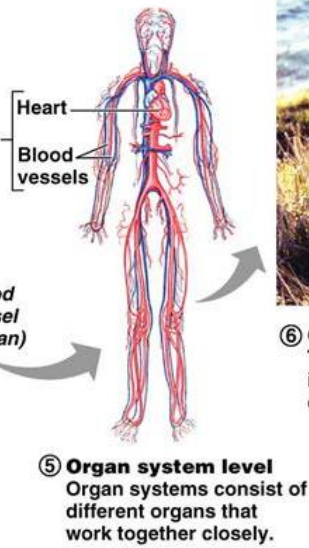
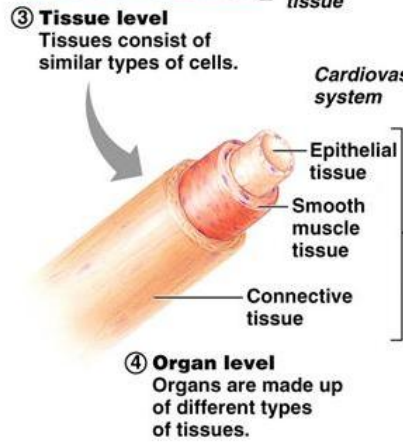
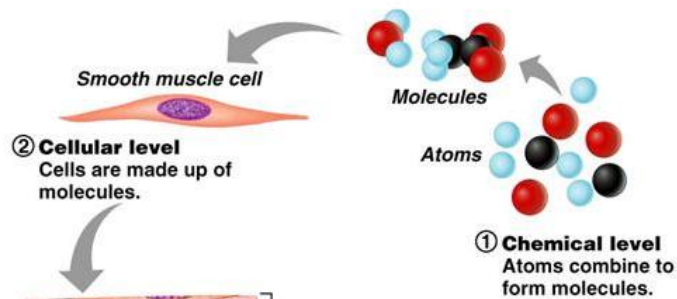


Καθοδηγούμενη ιεραρχική αυτοοργάνωση.

Προγραμματιζόμενη αυτοοργάνωση



Φωτοαποκρίσιμη εξαγωνική δομή DNA origami structure. (a) Σχεδιασμός της εξαγωνικής μονάδας (κάτοψη). Τέσσερα μόρια αζωβενζολίου τροποποιήθηκαν με ολιγονουκλεοτίδια (Azo-ODN) και τοποθετήθηκαν στην εξωτερική πλευρά. Κάθε τμήμα (a~f) φέρει έναν σύνδεσμο χοληστερόλης-TEG (κόκκινος κύκλος). (b) Σχηματική αναπαράσταση της αντιστρεπτής φωτοαποκρίσιμης αυτοδιάταξης του διμερούς εξαγώνων. (c) Εικόνες AFM του μονομερούς (d) Εικόνες AFM των διμερών.



Τέλος Ενότητας



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης

