



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ  
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

# Βιοοργανικές Νανοδομές

- Ενότητα <7>: Ελικοειδή πολυμερή.

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



ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ

# 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

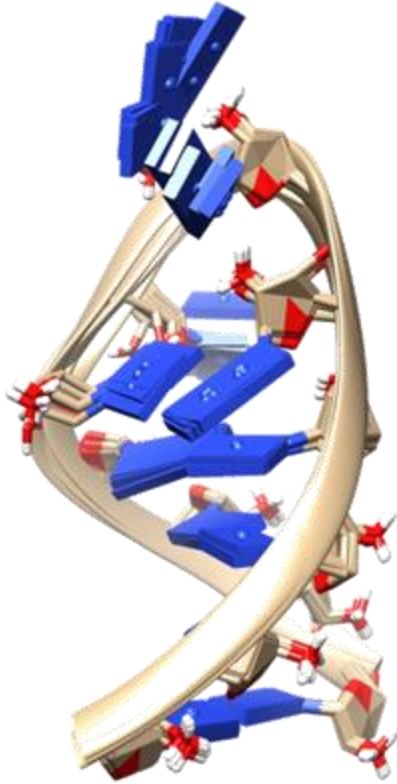


ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ & ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΛΙΤΙΣΜΟΥ & ΑΘΛΗΤΙΣΜΟΥ  
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

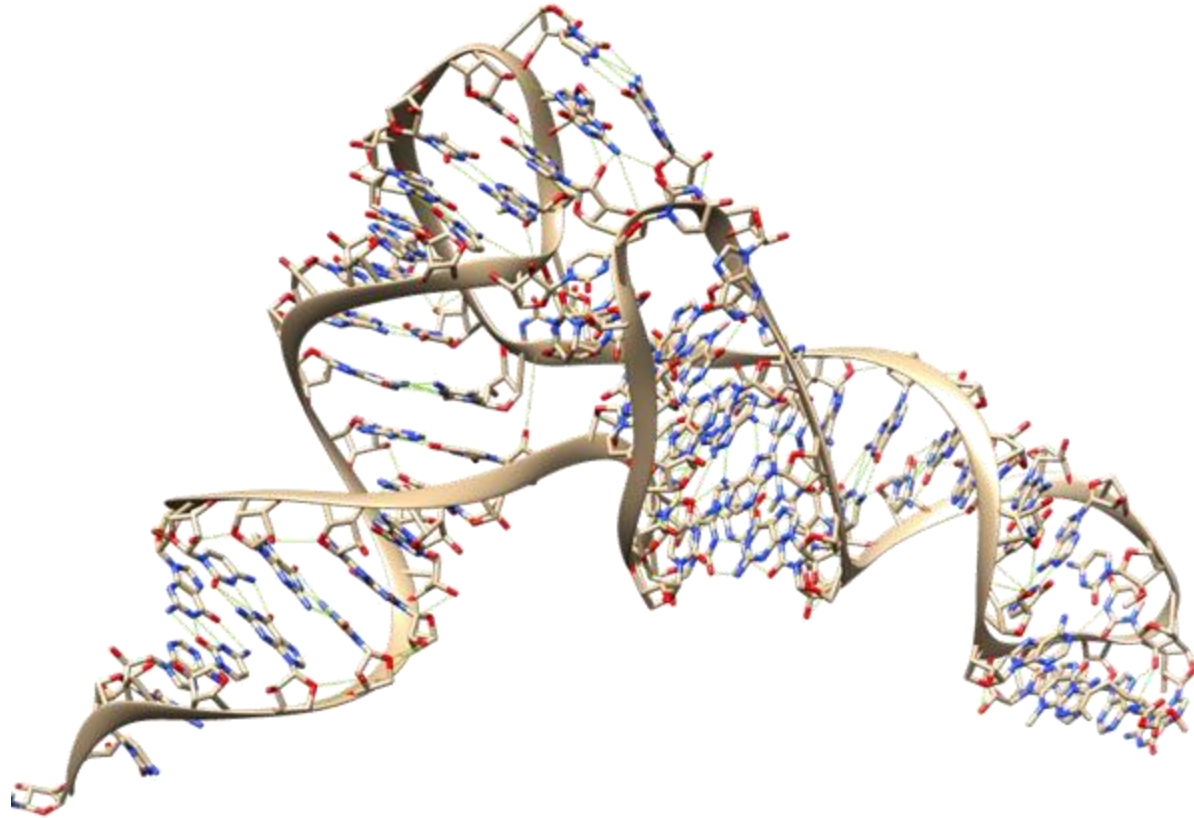
Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



# *in vivo* οργάνωση RNA

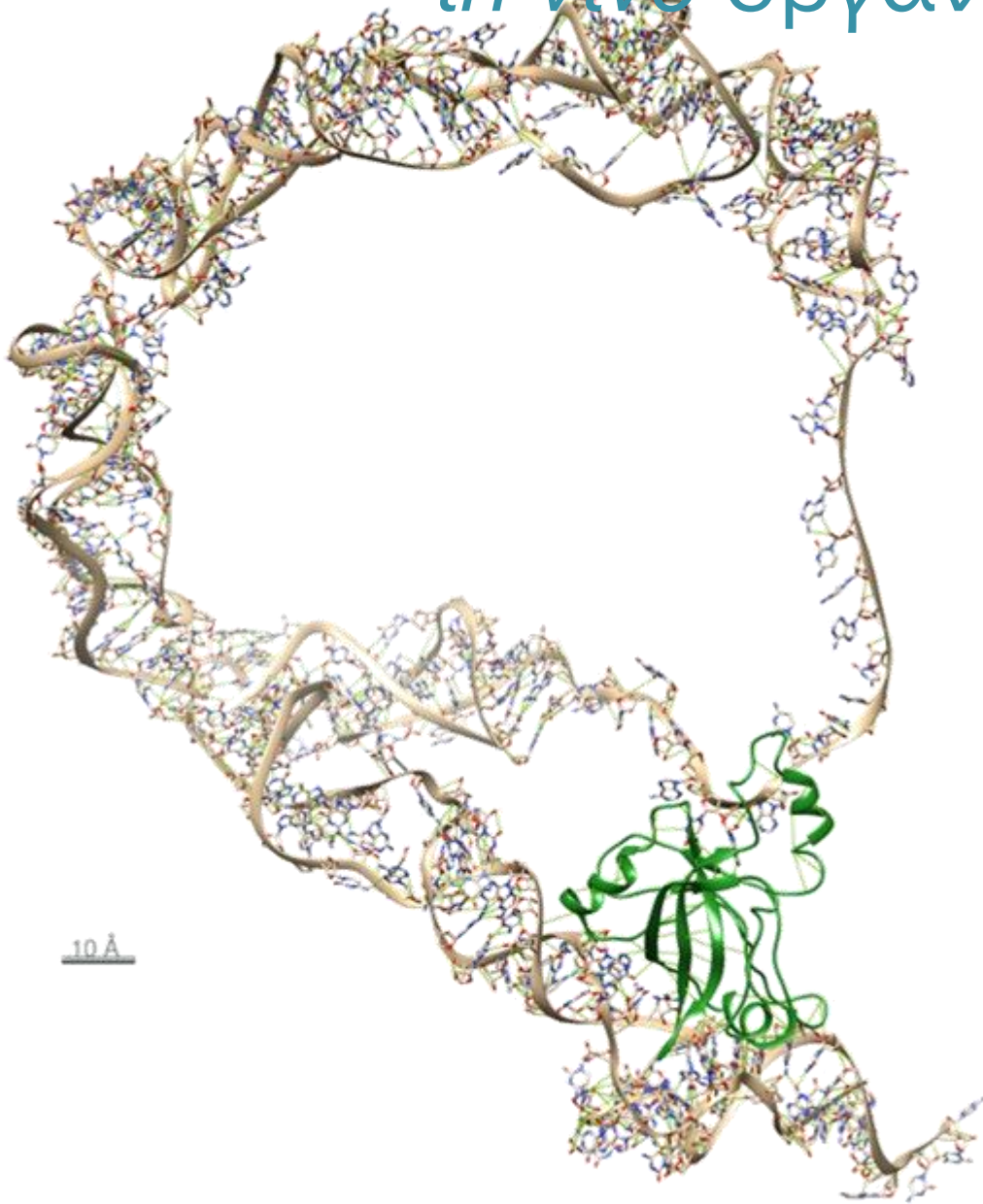


Δομή ([1VOP](#)) φουρκέτας (hairpin) που εμπλέκεται στην αναγνώριση πεπτιδυλο-tRNA και έχει λυθεί με NMR.



Δομή tRNA<sup>Phe</sup> από yeast ([1TN1](#)).

# *in vivo* οργάνωση RNA

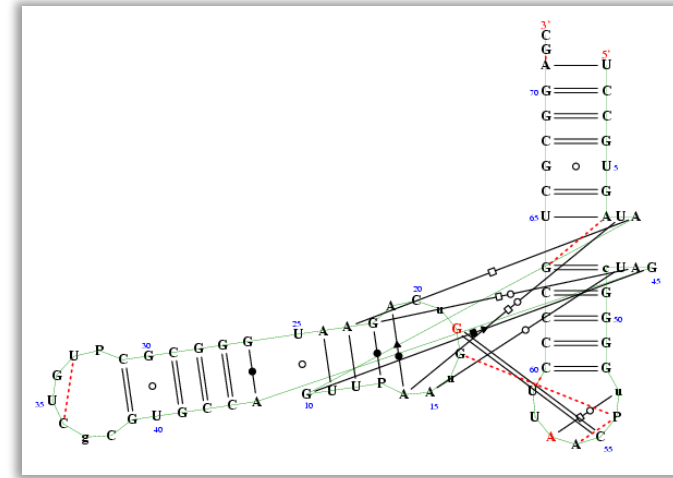
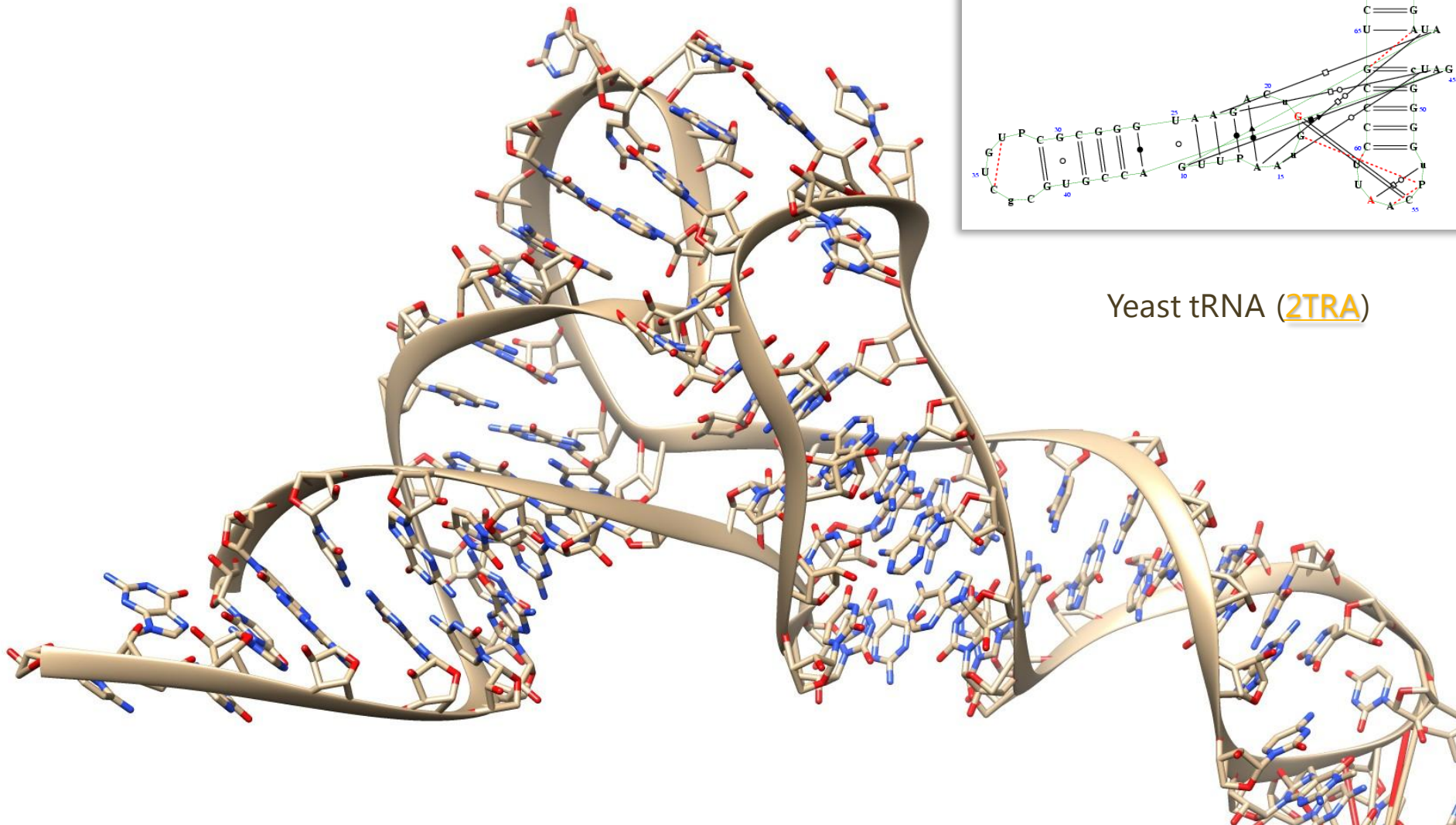


Δομή tmRNA- MPB ([3IYR](#)).

Τα ριβοσώματα εμπλέκονται στην σύνθεση πρωτεϊνών αποκωδικοποιώντας τις πληροφορίες που μεταφέρονται από το αγγελιαφόρο RNA (mRNA) και καταλύοντας το σχηματισμό πεπτιδικών δεσμών.

Όταν τα βακτηριακά ριβοσώματα αντιμετωπίζουν ελλειπή μηνύματα ένα tmRNA (transfer-messenger-RNA) που συνδέεται με μία μικρή πρωτεΐνη B (σύμπλοκο tmRNA-SmpB), ενεργοποιεί τη διαδικασία της trans-μετάφρασης. Η trans-μετάφραση\* απελευθερώνει τα ριβοσώματα και αποδιατάσει τις ατελείς πρωτεΐνες .

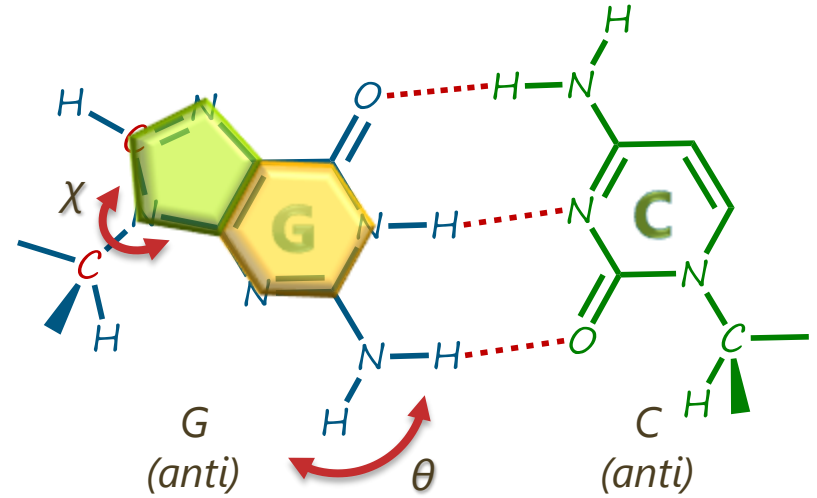
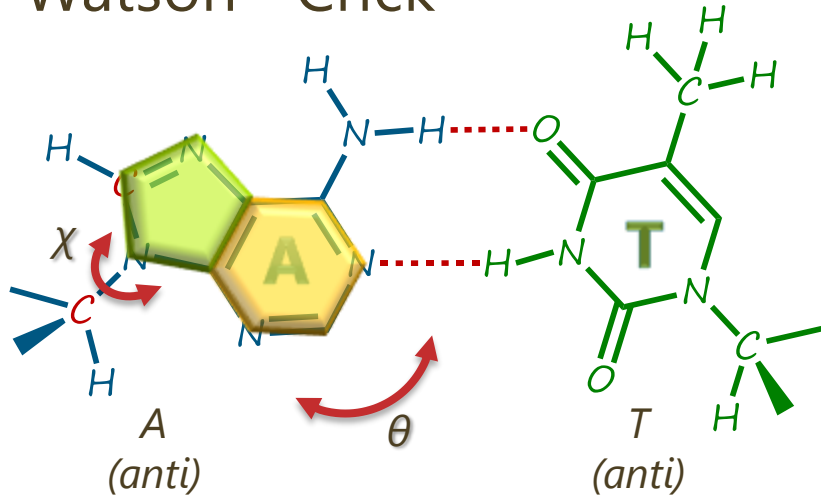
# *in vivo* οργάνωση RNA



Yeast tRNA (2TRA)

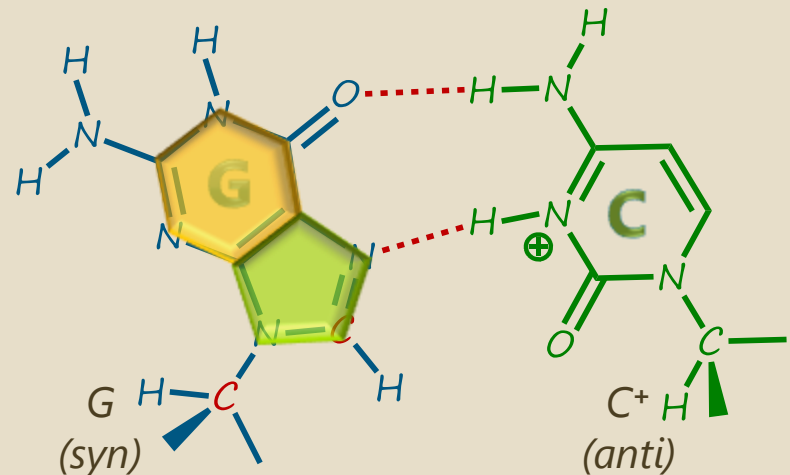
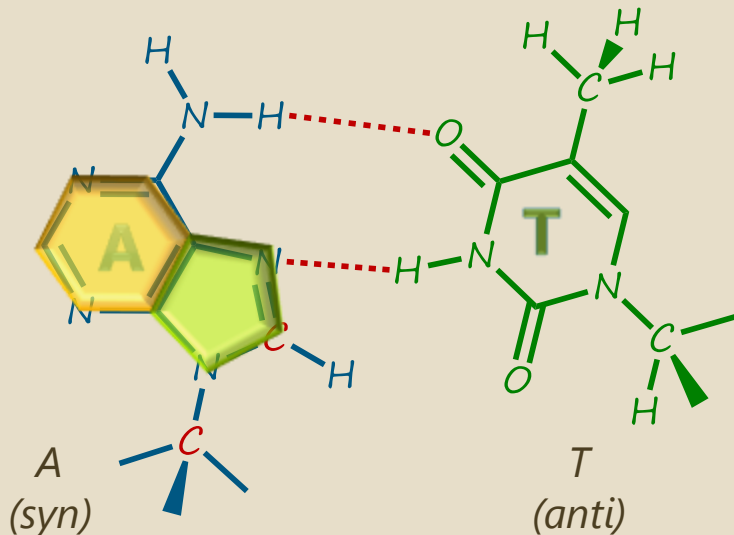
# DNA - Δεσμοί Υδρογόνου

Watson - Crick

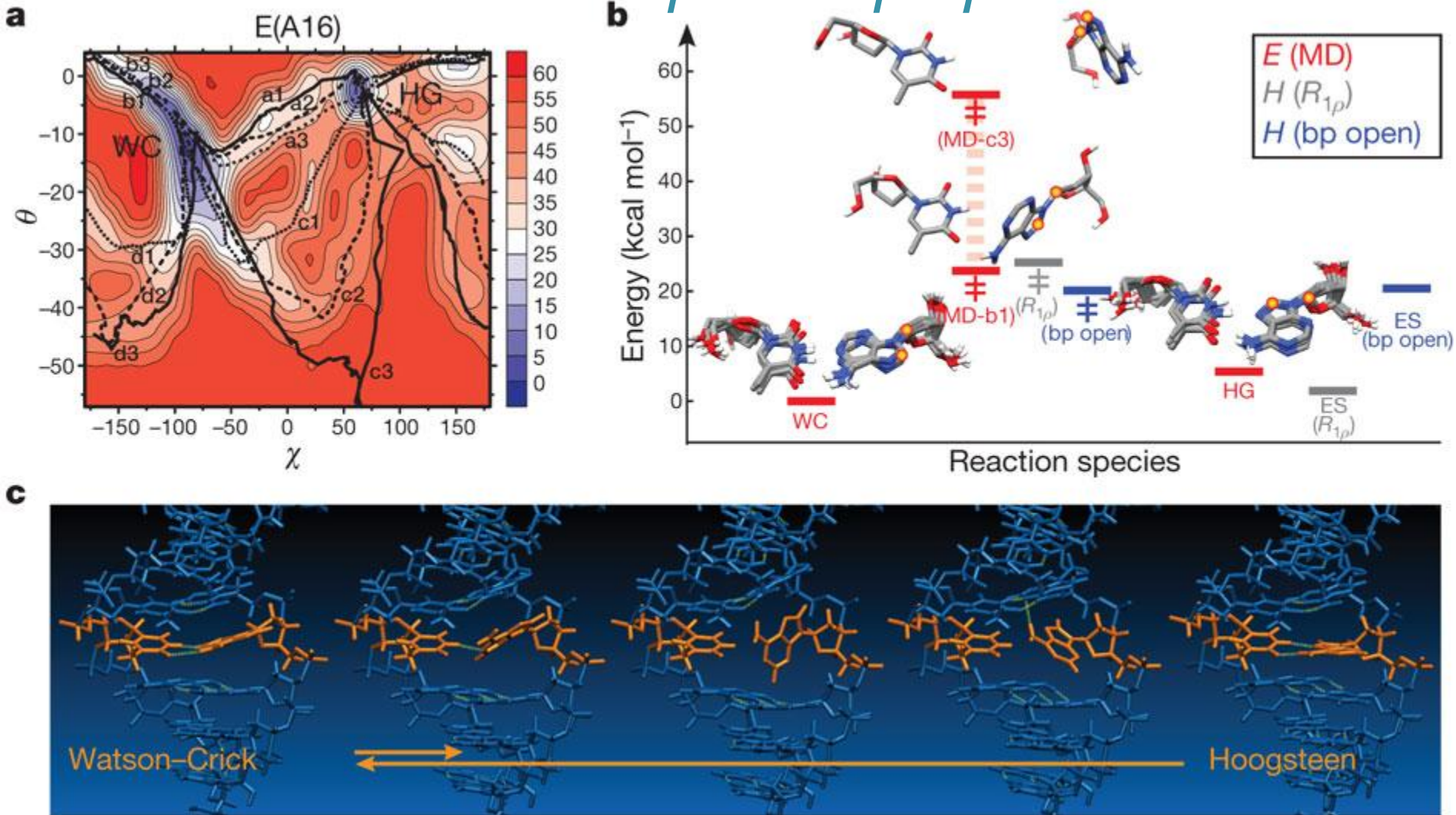


Hoogsteen

Η γεωμετρία HG μπορεί να επιτευχθεί με περιστροφή γύρω από τον γλυκοσιδικό δεσμό της πουρίνης ( $\chi$ ) και αναστροφή (flipping) βάσης ( $\theta$ ).



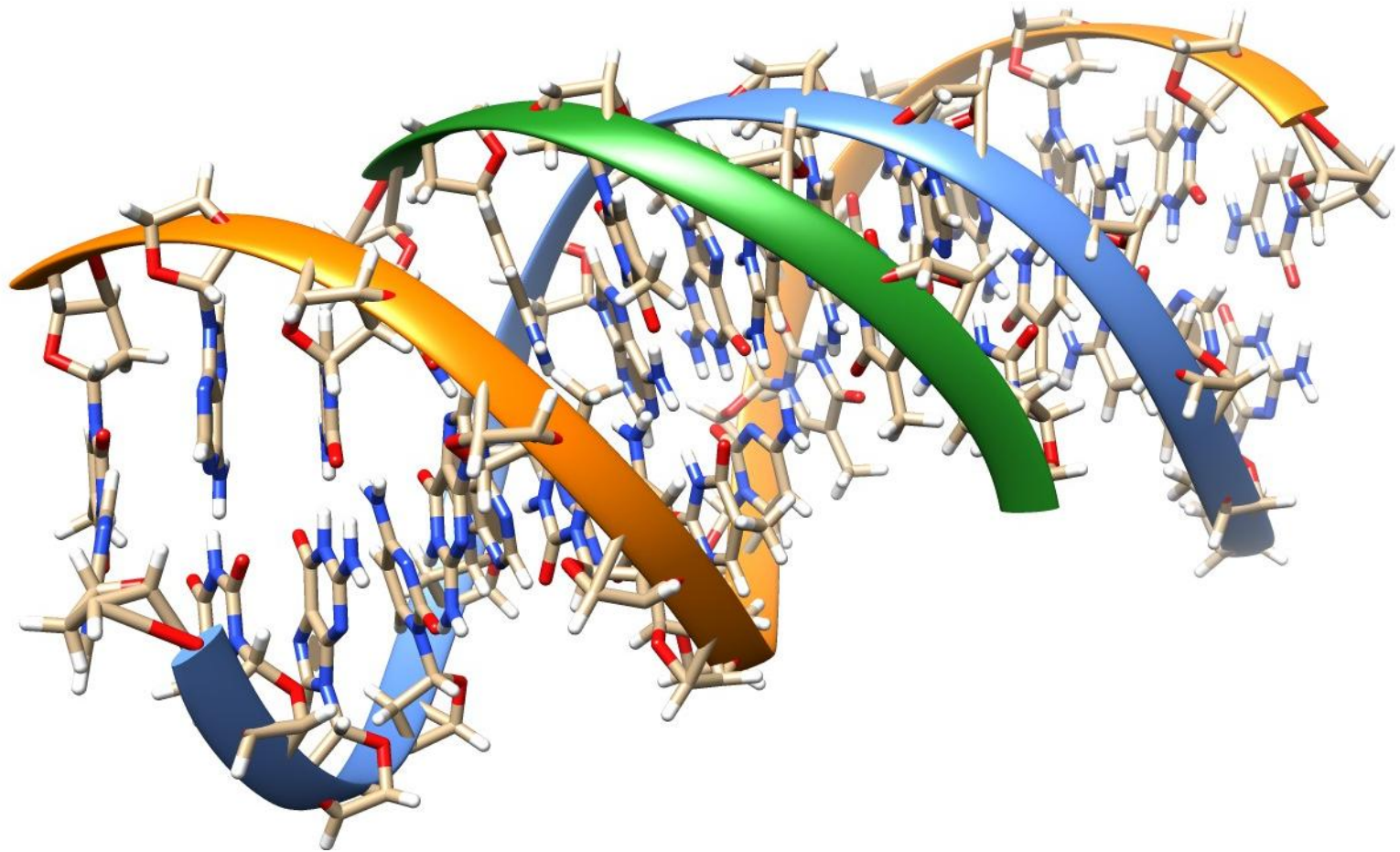
# DNA - Δεσμοί Υδρογόνου



Διαγράμματα περιφερειακής απεικόνισης ψευδο-ελεύθερης-ενέργειας ( $E$ ,  $\text{kcal mol}^{-1}$ ) σαν συνάρτηση των  $(\chi, \theta)$  (**a-d**). **b**, Αρχική κατάσταση WC and τελικές δομές διεγερμένης κατάστασης (ES) των δομών HG. **c**, Στιγμιότυπα μετάβασης με χρήση του μοντέλου CPR (conjugate peak refinement).

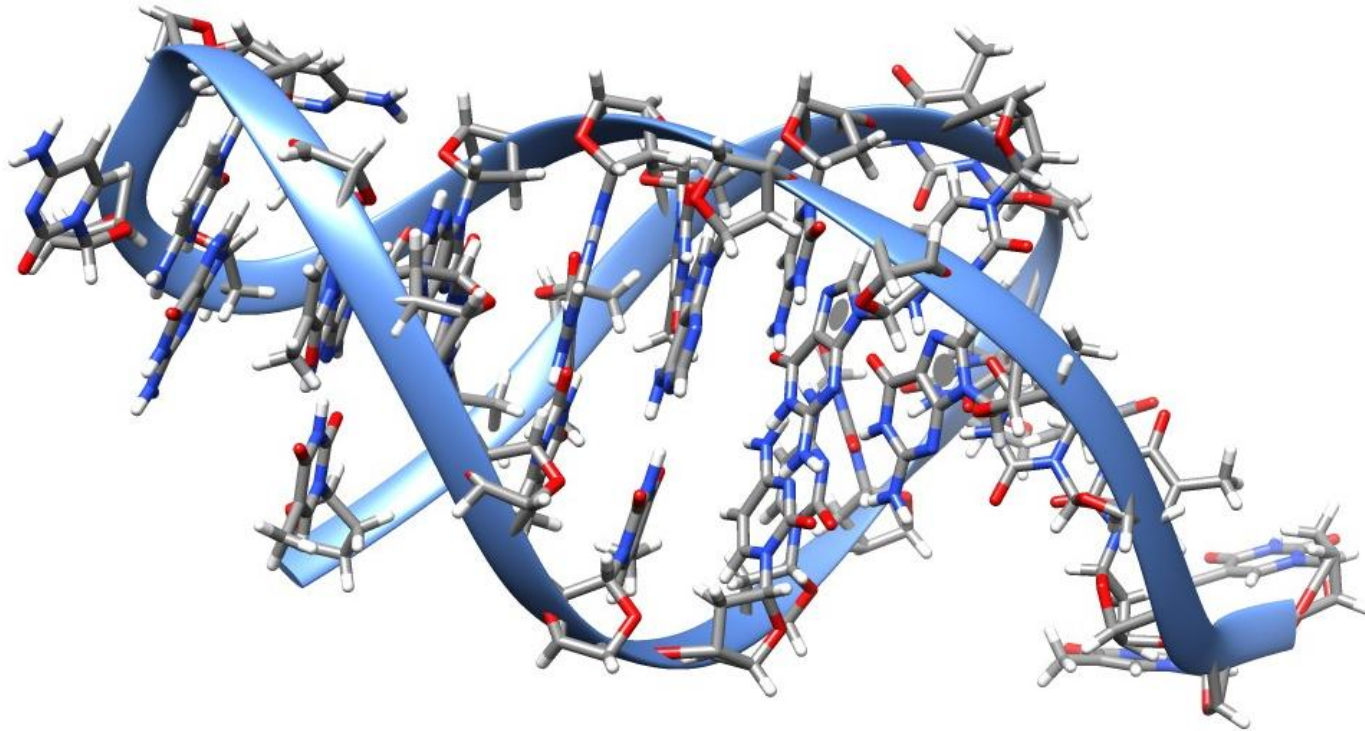


# Τριπλή έλικα DNA, 1BWG



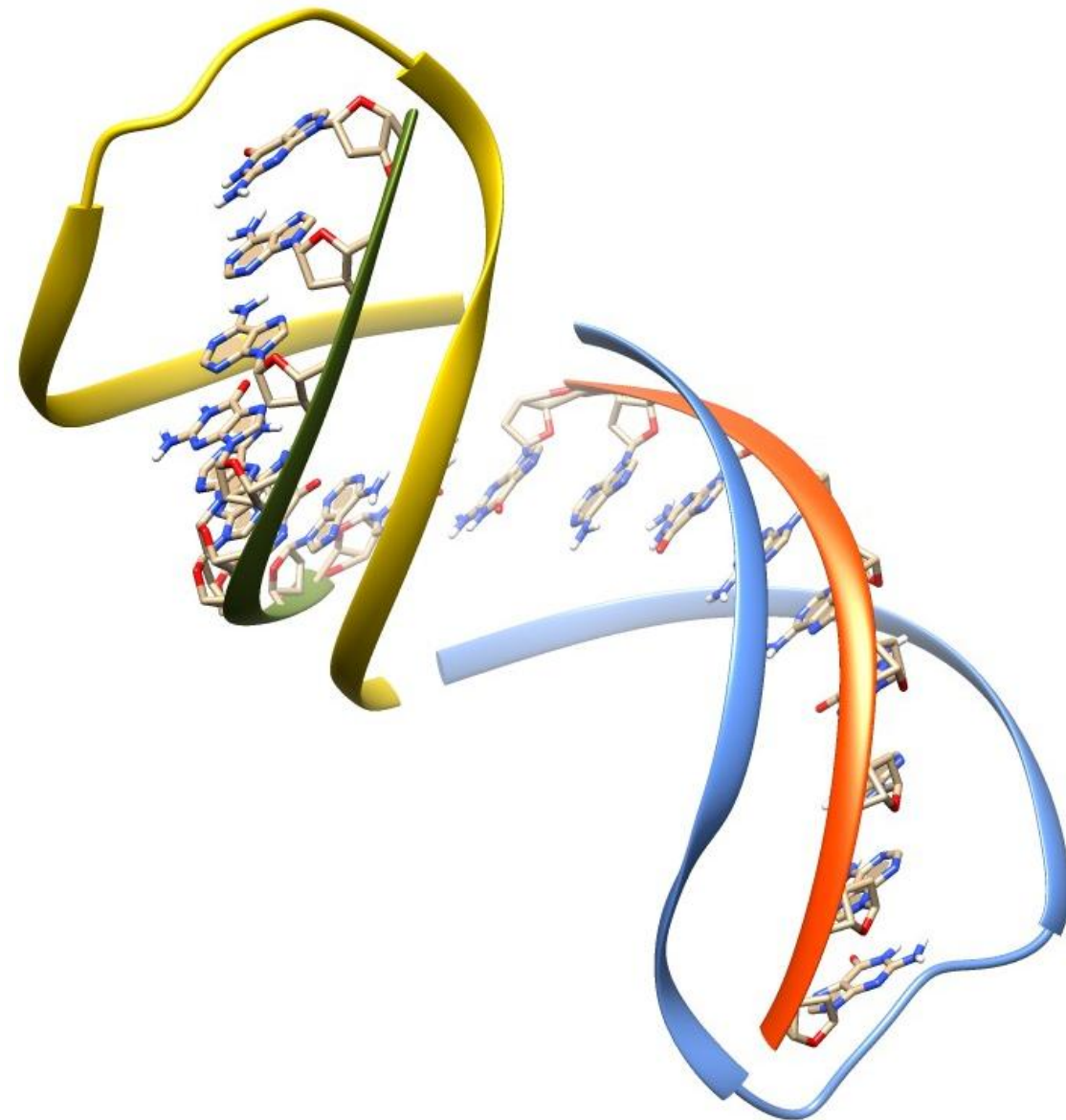
Αλληλουχίες DNA πολυπυρίνης x πολυ-πυριμιδίνης οι οποίες φτιάχνουν τριπλές έλικες με την βοήθεια ΔΥ Hoogsteen με μία τρίτη αλληλουχία DNA που είναι συμπληρωματική της πολυ-πυρίνης. Η τριπλή έλικα παρεμποδίζει την μεταγραφή και θα μπορούσε επομένως να χρησιμοποιηθεί σαν ρυθμιστικός παράγοντας.

# Ενδομοριακή τριπλή έλικα DNA, 1B4Y



Δομή θραύσματος DNA με αναδίπλωση τύπου H-γ5. Στη δομή φαίνεται η τριπλή έλικα H-Υ5, οι αλληλεπιδράσεις που είναι υπεύθυνες για τη δομή.

# Σύμπλοκο πεπτιδο-νουκλεϊκού οξέος (PNA) με DNA, 1PNN

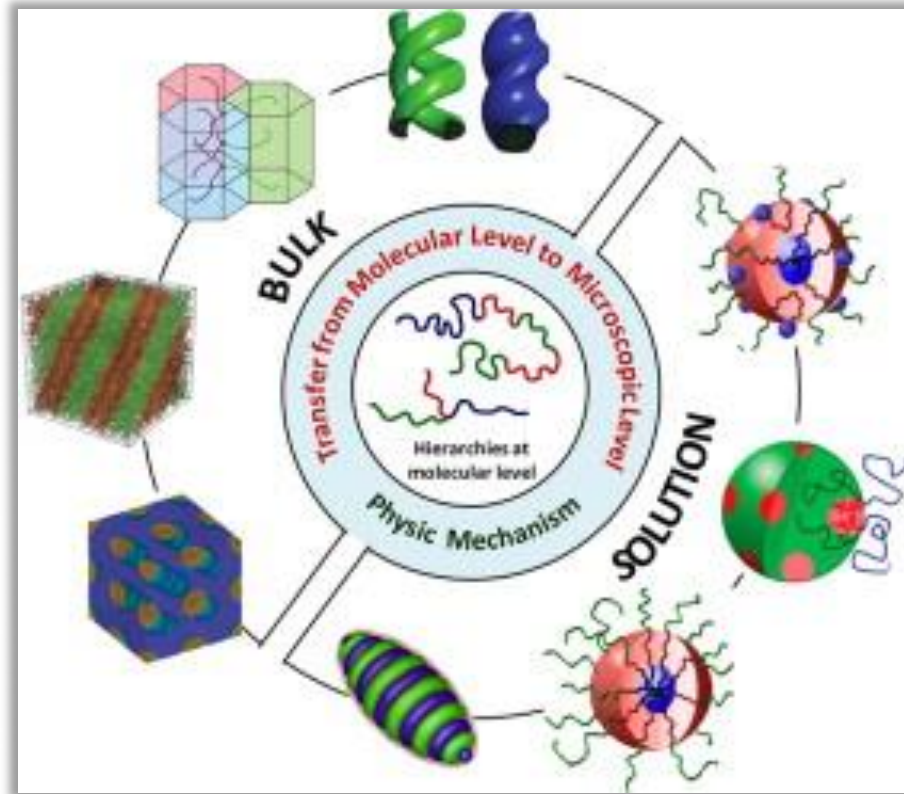


Κρυσταλλική δομή P-form DNA:

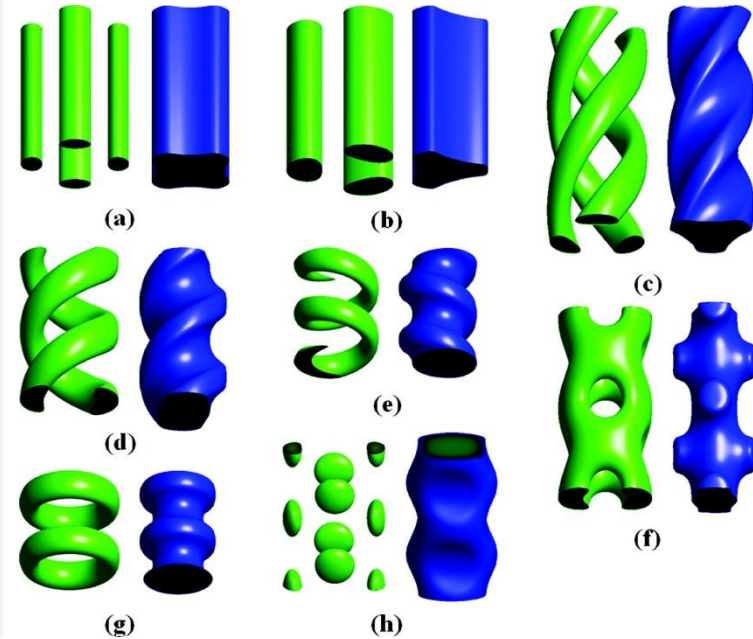
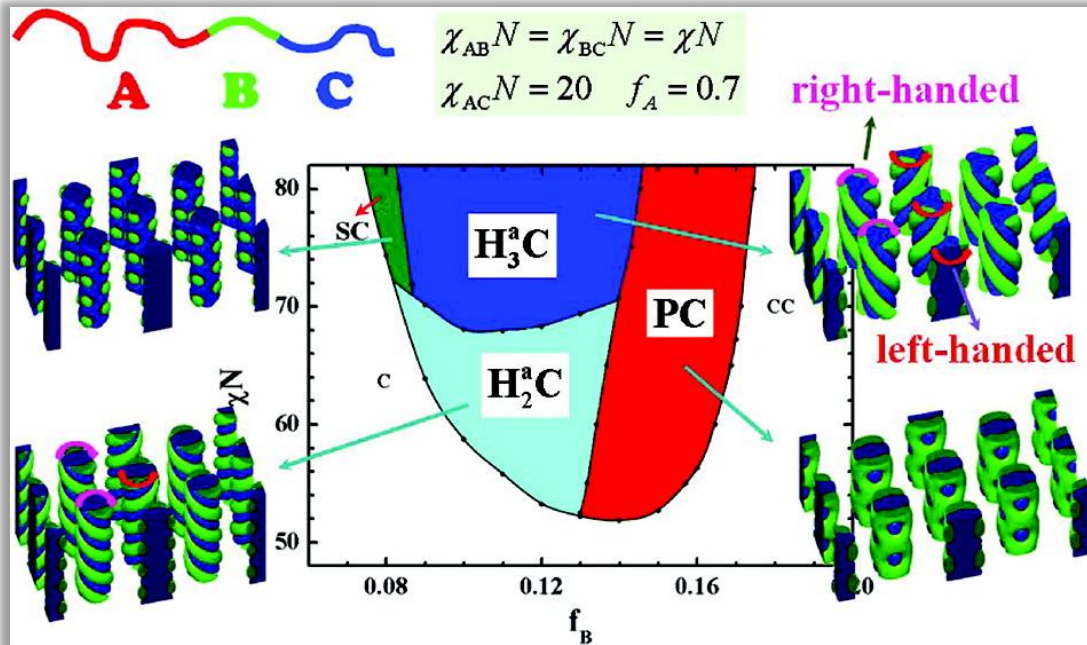
Η τριπλή έλικα αποτελείται από σύμπλοκο πολυ-πουρίνης με πολυ-πυριμιδινικό πεπτιδο-νουκλεϊκό οξύ (PNA) που έχει δομή φουρκέτας.

Η έλικα τύπου-P είναι περιελιγμένη έτσι ώστε οι κλίσεις των βάσεων να ταιριάζουν περισσότερο σε B-τύπου DNA (δηλαδή είναι εκτοπισμένες από τον άξονα της έλικας περισσότερο από όσο στην έλικα A-τύπου). Οι δεσμοί υδρογόνου ανάμεσα στο DNA και το Hoogsteen PNA οδηγούν σε σταθερή έλικα.

# Ελικοειδή πολυμερή

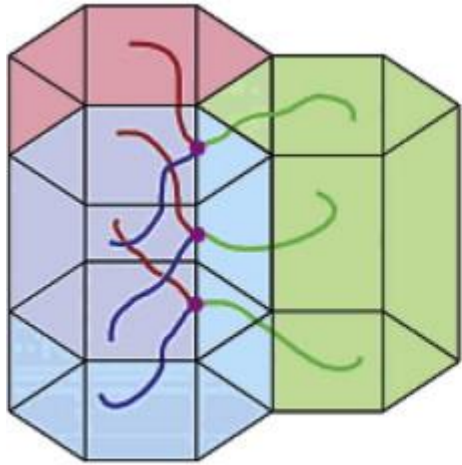


# Ελικοειδή πολυμερή



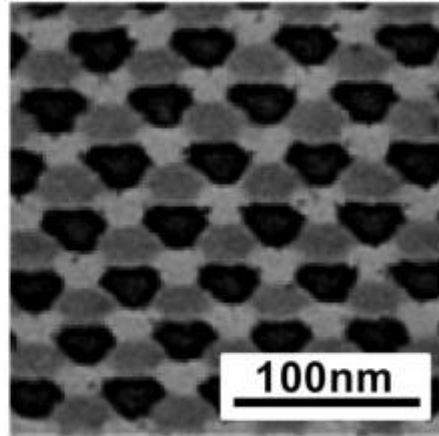
Ισοεπιφάνειες των τμημάτων B  
 (πράσινο) και C (μπλε) δομών από  
 τριπολυμερή.

# Υπερμοριακές δομές πολυμερών

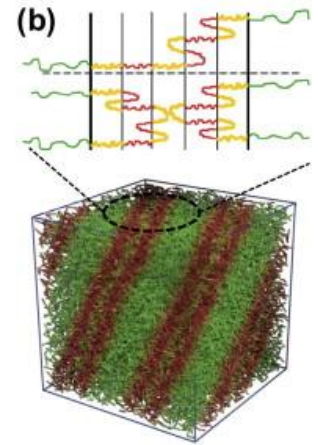
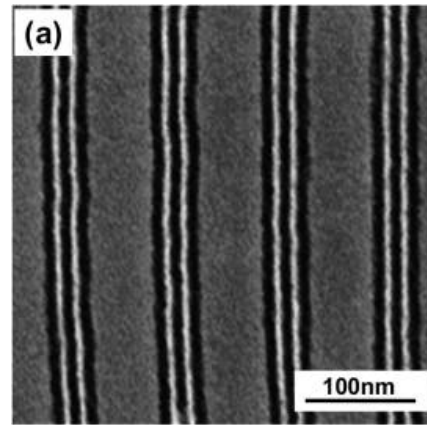


(a)

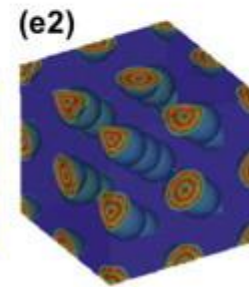
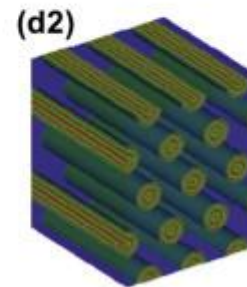
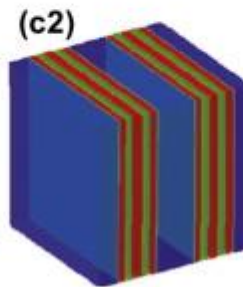
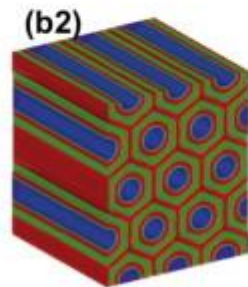
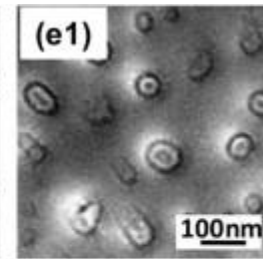
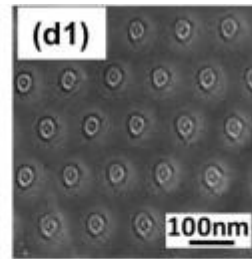
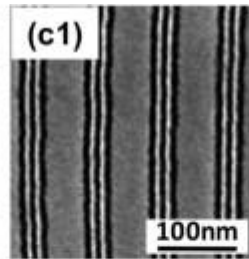
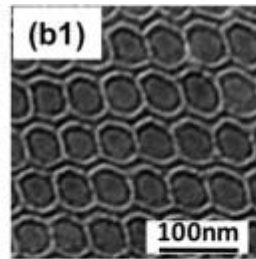
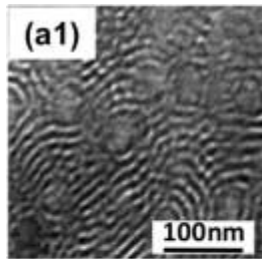
Hayashida, K., Takano, A., Arai, S., Shinohara, Y., Amemiya, Y., Matsushita, Y. *Macromolecules*, **2006**, 39, 9402-9408.



(b)

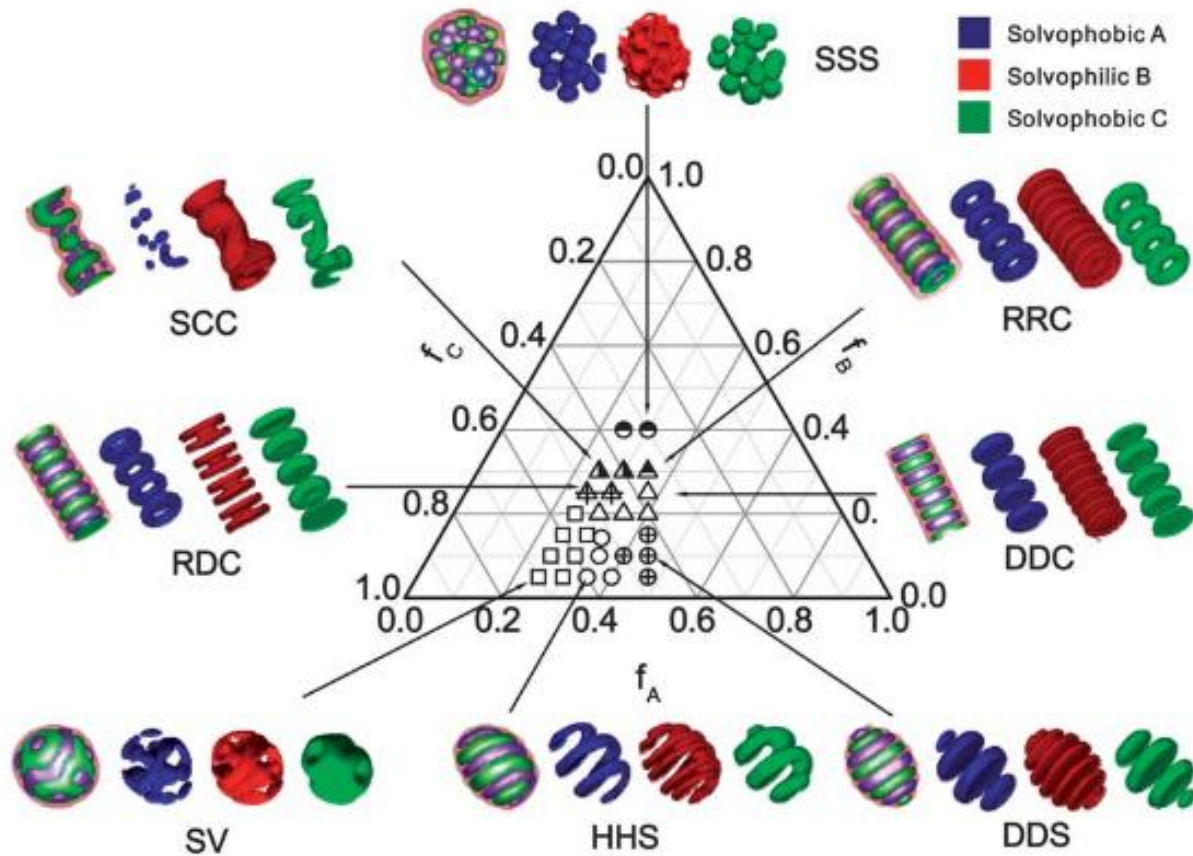


Masuda, J., Takano, A., Nagata, Y., Noro, A., Matsushita, Y. *Phys. Rev. Lett.*, 2006, 97, 098301  
 Klymko, T., Markov, V., Subbotin, A., ten Brinke, G. *Soft Matter*, 2009, 5, 98-103.



Masuda, J., Takano, A., Suzuki, J., Nagata, Y., Noro, A., Hayashida, K. *Macromolecules*, **2007**, 40, 4023-4027.  
 Wang, L., Zhang, L., Lin, J. *Macromolecules*, **2010**, 43, 1602-1609.

# Αυτοοργάνωση ABC πολυμερών



Δομές πολυμερών τύπου ABC σε διαλύτη επιλεκτικά-φιλικό στο ένα block, με  $\chi_{BS}N=2.0$ . Οι όροι  $f_A$ ,  $f_B$  και  $f_C$  αντιπροσωπεύουν το σχετικό μήκος των block A, B και C αντίστοιχα. Από αριστερά προς τα δεξιά φαίνονται οι δομές μορίων των block A, B και C.

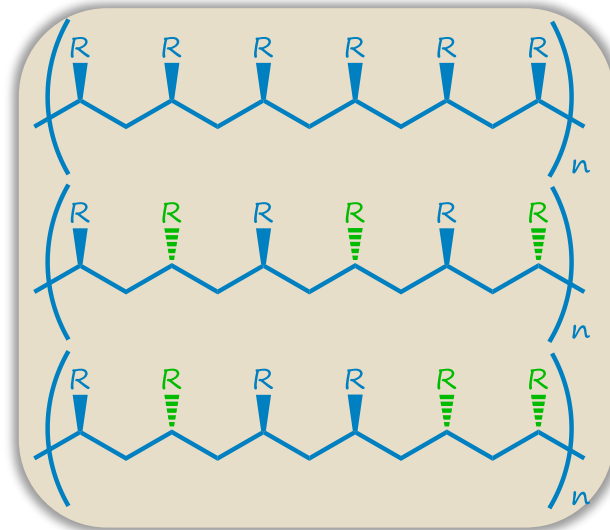
# Ελικοειδή πολυμερή

Η ανακάλυψη των ελικοειδών πολυμερών έγινε την δεκαετία του 1950, όταν οι Pauling, Watson και Crick ανακάλυψαν την R-έλικα για τις πρωτεΐνες και την δεξιόστροφη, διπλή έλικα για το DNA το 1951 και το 1953, αντίστοιχα.

Την ίδια εποχή (1955), ο Natta ανακάλυψε το ότι το ισοτακτικό πολυπροπυλένιο (καταλύτης Ziegler-Natta) είχε ελικοειδή διαμόρφωση στην κρυσταλλική του κατάσταση. Το ισοπροπυλένιο υπάρχει σαν μίγμα αριστερόστροφων και δεξιόστροφων ελίκων σε στερεά κατάσταση. Η μελέτη αυτή είχε ιδιαίτερα σημαντική συνεισφορά στην χημεία των ελικοειδών πολυμερών αφού απέδειξε ότι η Φύση δεν έχει το μονοπώλιο στην κατασκευή στερεοκανονικών μακρομορίων δίνοντας το πρώτο παράδειγμα συνθετικού ελικοειδούς πολυμερούς.

## Πολυμερή (στερεοδιάταξη)

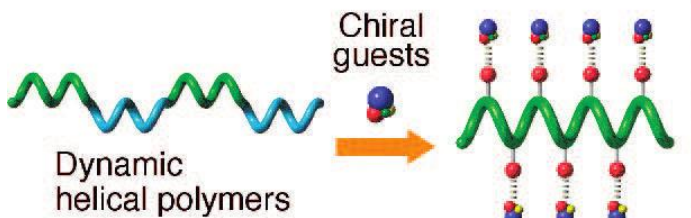
1. Ισοτακτικά
2. Συνδιοτακτικά
3. Ατακτικά ή ετεροτακτικά
4. cis- trans-τακτικότητα



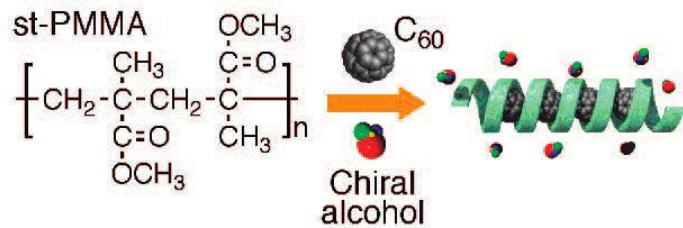


# Ελικοειδή πολυμερή

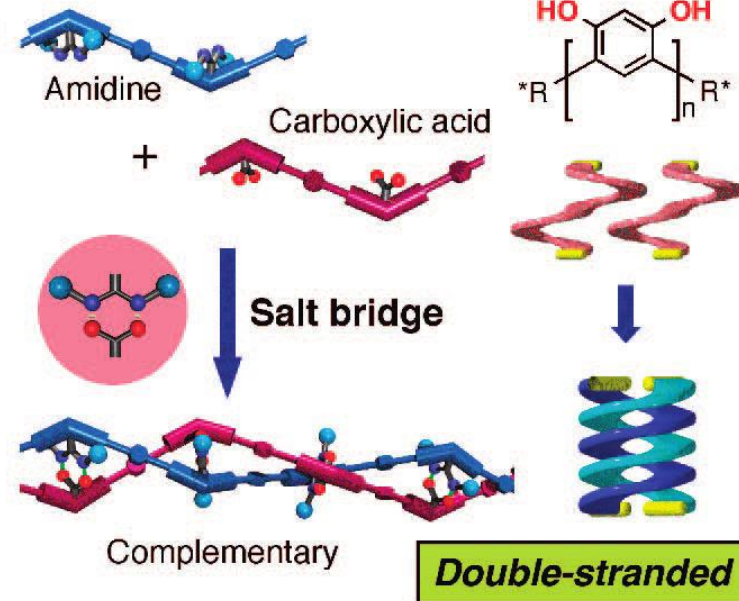
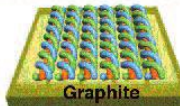
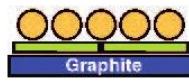
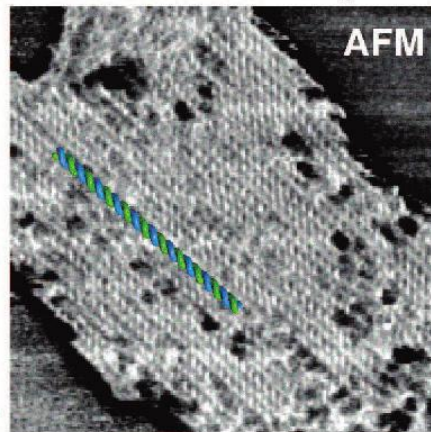
## Single-stranded



### Helicity induction and memory



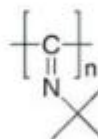
## Direct observation of helical structures by AFM



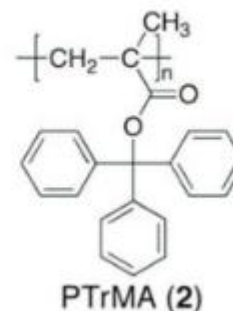
# Τύποι και δομές ελικοειδών πολυμερών

## A. Helical polymers with high helix inversion barriers

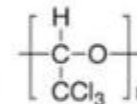
Στατικά ελικοειδή πολυμερή



1



PTrMA (2)



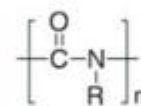
3

## B. Helical polymers with low helix inversion barriers

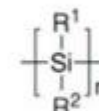
Δυναμικά ελικοειδή πολυμερή



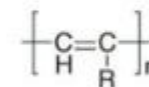
Helical reversal



4

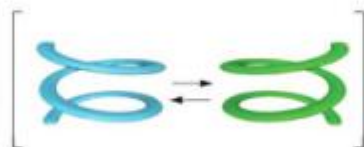


5

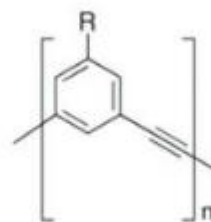


6

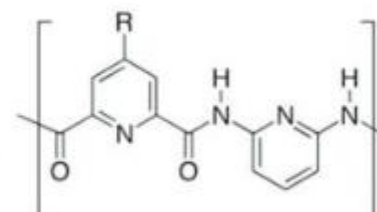
## C. Foldamers



Helical conformation



7

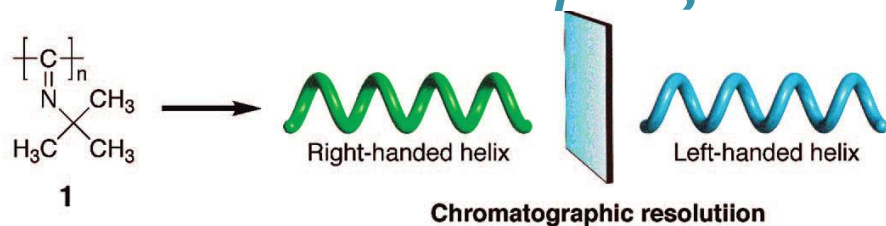


8

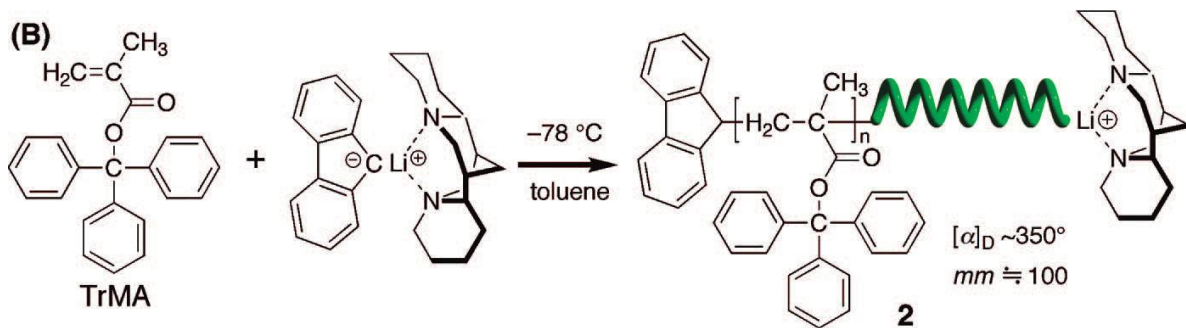
# Τύποι και δομές ελικοειδών πολυμερών

Στατικά και δυναμικά ελικοειδή πολυμερή

(A)

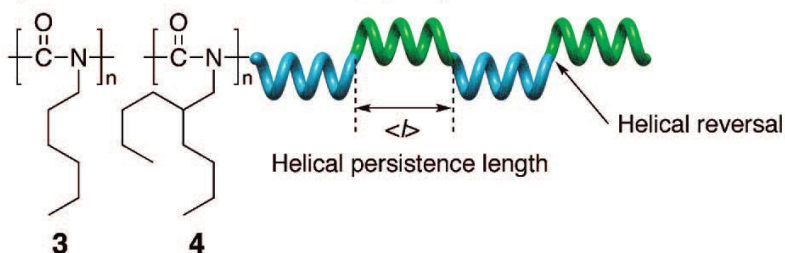


(B)

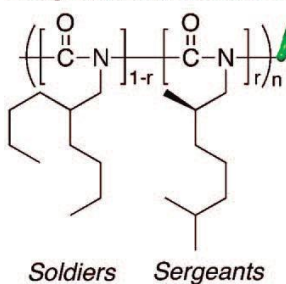


(C)

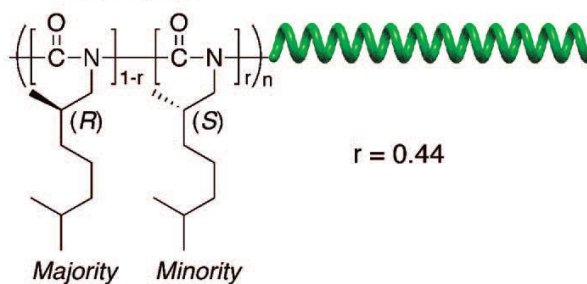
Dynamic helical conformation of polyisocyanates



Sergeants and Soldiers effect



Majority rule



**A.** Το 1974 οι Nolte et al. κατάφεραν να διαχωρίσουν χρωματογραφικά (με χειρόμορφη χρωματογραφία) τις αριστερόστροφες από τις δεξιόστροφες έλικες του πολυμερούς poly(*t*-butyl isocyanide) (**1**).

Nolte, R. J. M.; Van Beijnen, A. J. M.; Drenth, W. Chirality in Polyisocyanides. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 5932-5933.

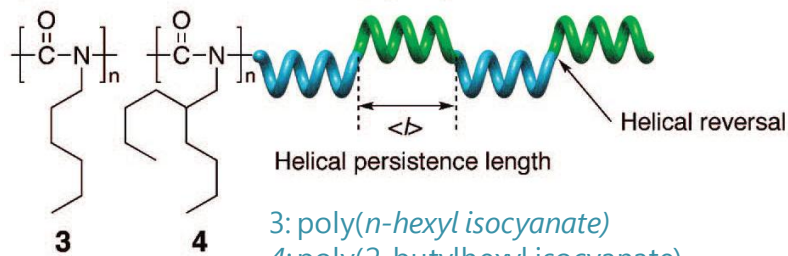
**B.** Το 1979, οι Okamoto et al. παρασκεύασαν το πρώτο βινυλικό ελικοειδές πολυμερές (**2**) πολυμερίζοντας ένα μη-χειρόμορφο μονομερές, το triphenyl-methyl-methacrylate (TrMA), με την βοήθεια χειρόμορφων εκκινητών ανιονικού πολυμερισμού. Το ελικοειδές πολυμερές ήταν πλήρως ισοτακτικό και εμφάνισε ιδιαίτερα μεγάλη οπτική στροφή.

Okamoto, Y.; Suzuki, K.; Ohta, K.; Hatada, K.; Yuki, H. Optically Active Poly(triphenylmethyl methacrylate) with One-Handed Helical Conformation. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4763-4765.

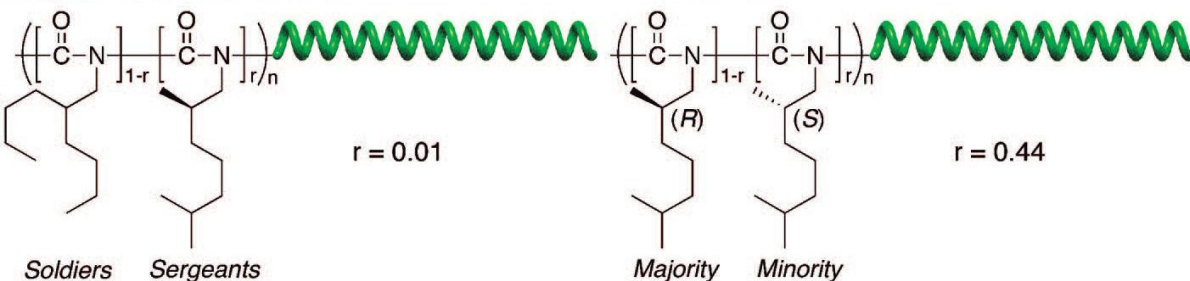
# Τύποι και δομές ελικοειδών πολυμερών

(C)

Dynamic helical conformation of polyisocyanates



Sergeants and Soldiers effect



Στατικά και δυναμικά ελικοειδή πολυμερή

**C.** Εκτός από τα στατικά ελικοειδή πολυμερή (δηλαδή τα πολυμερή που έχουν σταθερή υπερδομή σε διάλυμα), οι Green et al. ανακάλυψαν ένα δυναμικό πολυμερές στο τέλος της δεκαετίας του '80. Απέδειξαν, πειραματικά και θεωρητικά ότι πολυ-ισοκυανίδια που στερούνται στερεογονικού κέντρου, είναι μίγματα δεξιόστροφων και αριστερόστροφων ελίκων οι οποίες χωρίζονται μεταξύ τους σε σημεία στα οποία γίνεται αναστροφή της έλικας. Αυτά τα σημεία αναστροφής μετακινούνται γρήγορα μέσα στην πολυμερική αλυσίδα. Η αναστροφή της έλικας είναι ιδιαίτερα εύκολη στα πολυ-ισοκυανίδια. Βρέθηκε επίσης ότι μία μικρή ώθηση (πχ εισαγωγή χειρομορφίας) μπορεί να οδηγήσει συνεργατικά σε μία εκτεταμένη αλλαγή διαμόρφωσης.

Green, M. M.; Andreola, C.; Munoz, B.; Reidy, M. P.; Zero, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4063–4065.

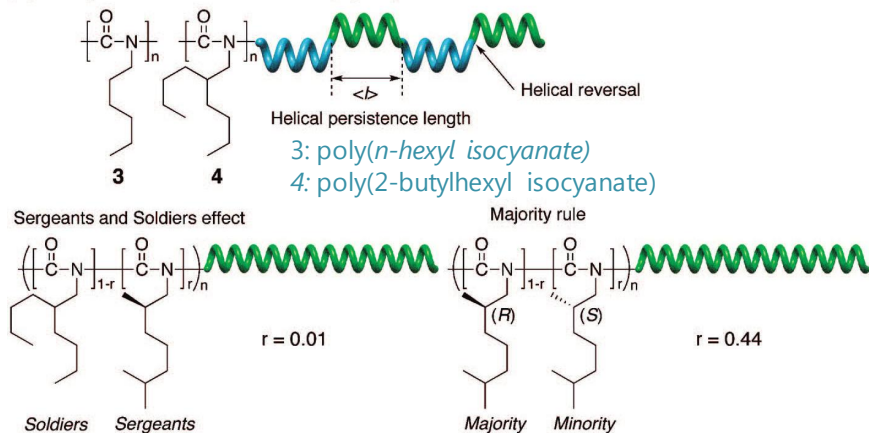
Green, M. M.; Reidy, M. P.; Johnson, R. J.; Darling, G.; Oleary, D. J.; Willson, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6452–6454.

Green, M. M.; Garetz, B. A.; Munoz, B.; Chang, H. P.; Hoke, S.; Cooks, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4181–4182.

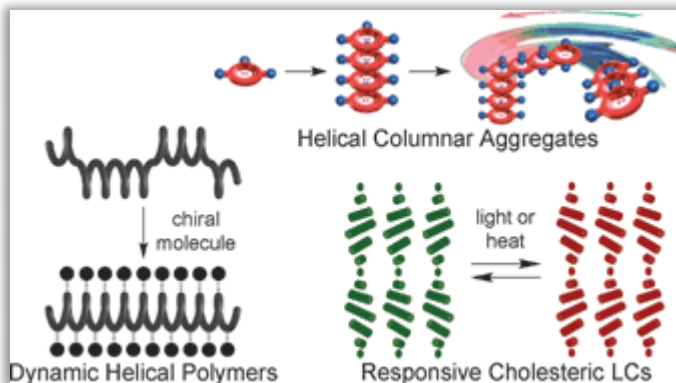
Yashima, E., Maeda, K., Iida, H., Furusho, Y., Nagai, K. Helical polymers: synthesis, structures, and functions, *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 6102–6211.

# Τύποι και δομές ελικοειδών πολυμερών

(C) Dynamic helical conformation of polyisocyanates



Dan Pantoş et al., *Org. Biomol. Chem.*, **2010**, 8, 4274-4280.



Feringa, B. et al., *Soft Matter*, **2008**, 4, 1349-1372.

Στατικά και δυναμικά ελικοειδή πολυμερή

C. Οι Green et al. έδειξαν ότι ο συμπολυμερισμός μη χειρόμορφων ισοκυανιδίων που περιέχουν ένα ελάχιστο ποσοστό οπτικά ενεργών μονομερών και ο συμπολυμερισμός μίγματος (R) και (S) εναντιομερών ισοκυανιδίων με μικρή εναντιομερική περίσσεια (ee) μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό οπτικά ενεργών πολυ-ισοκυανιδίων με περίσσεια της μίας ελικοειδούς διαμόρφωσης. Αυτό το ιδιαίτερο χαρακτηριστικό ονομάστηκε "sergeants and soldiers effect" και "majority rule".

Green, M. M.; Andreola, C.; Munoz, B.; Reidy, M. P.; Zero, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 4063-4065.

Green, M. M.; Reidy, M. P.; Johnson, R. J.; Darling, G.; O'leary, D. J.; Willson, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 6452-6454.

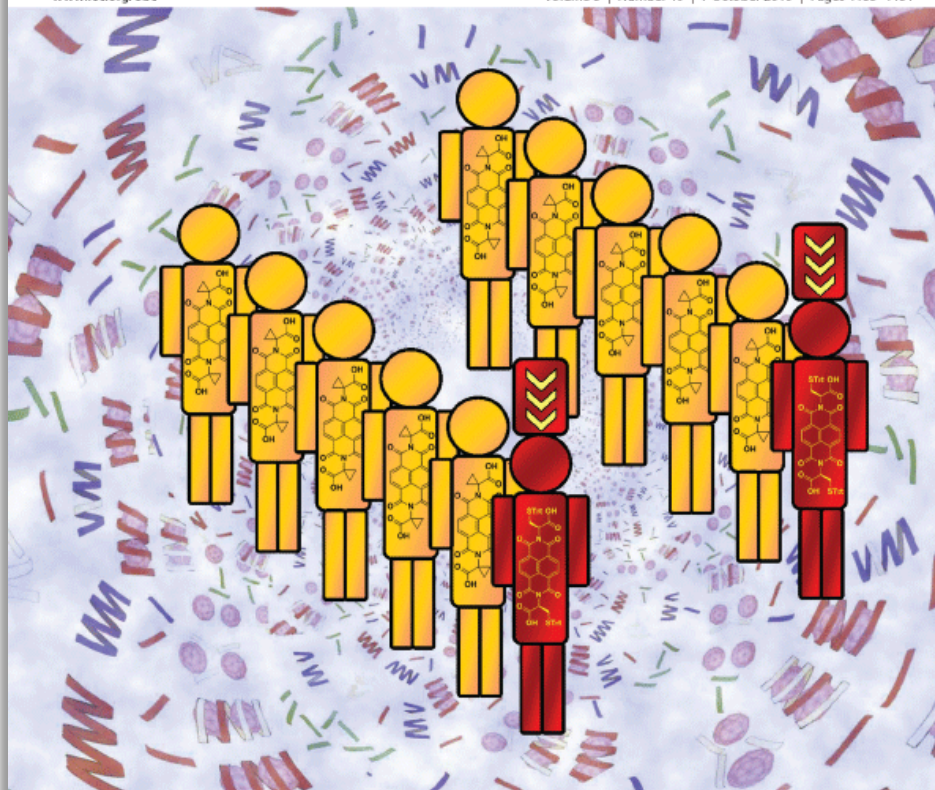
Green, M. M.; Garetz, B. A.; Munoz, B.; Chang, H. P.; Hoke, S.; Cooks, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 4181-4182

Yashima, E., Maeda, K., Iida, H., Furusho, Y., Nagai, K. Helical polymers: synthesis, structures, and functions, *Chem. Rev.*, **2009**, 109, 6102-6211.

# Organic & Biomolecular Chemistry

www.rsc.org/obc

Volume 8 | Number 19 | 7 October 2010 | Pages 4185–4484



ISSN 1477-0520

RSC Publishing

#### FULL PAPER

Tom W. Anderson *et al.*  
The sergeants-and-soldiers  
effect: chiral amplification in  
naphthalenediimide nanotubes

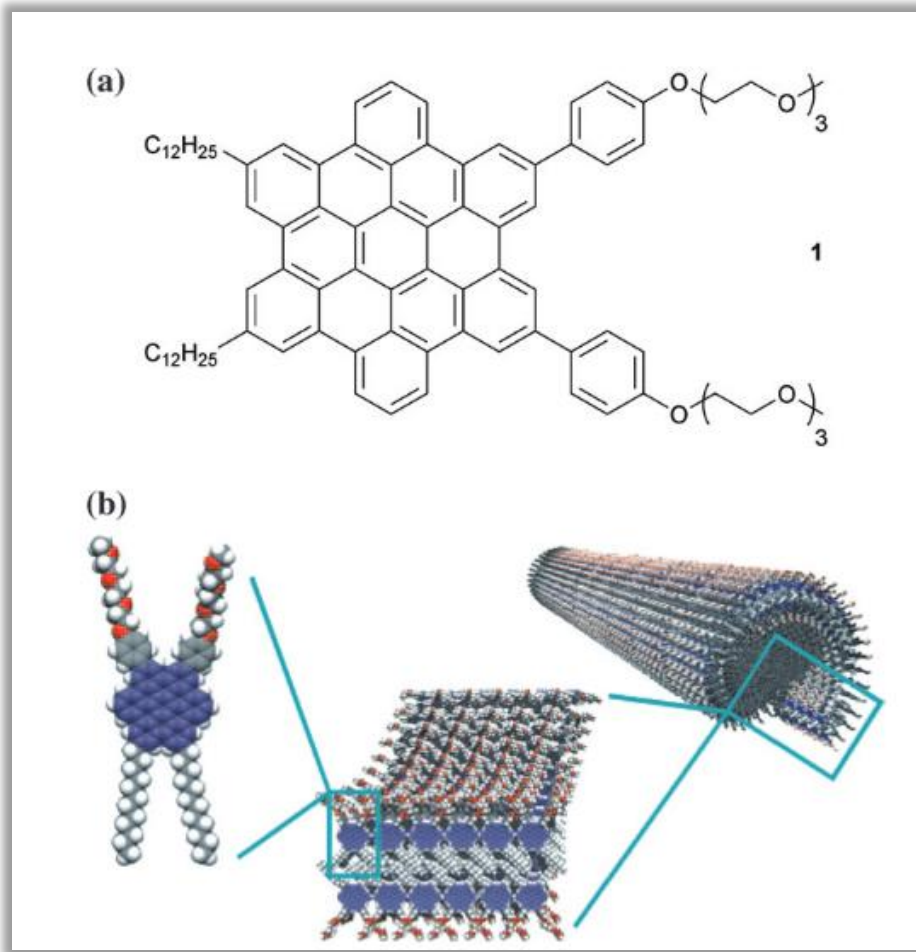
#### EMERGING AREA

Lalla Alcha Ba *et al.*  
Tellurium: an element with great  
biological potency and potential

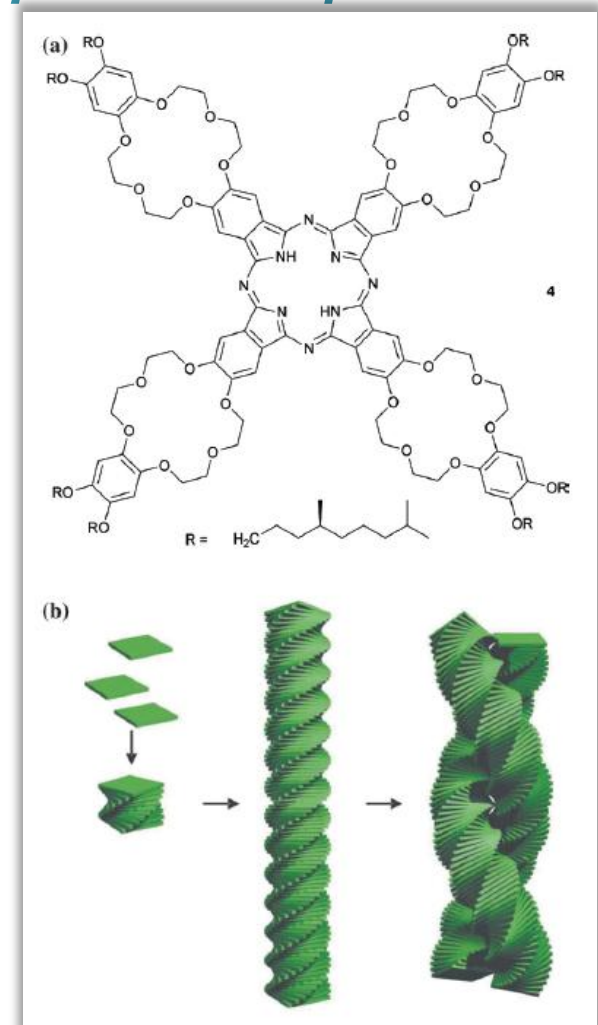


1477-0520(2010)8:19:1-V

# Ελικοειδής αυτοοργάνωση



Αμφίφιλο hexa-peri-hexabenzocoronene **1** και σχηματική αναπαράσταση του ελικοειδούς νανοσωλήνα που σχηματίζει.



Φθαλοκυανίνη αιθέρας στέματος **4** και σχηματική αναπαράσταση της αυτοοργάνωσής της.

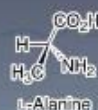
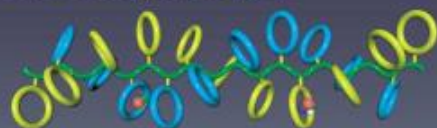
Feringa, B. et al., *Soft Matter*, **2008**, *4*, 1349-1372.

W. Jin, T. Fukushima, M. Niki, A. Kosaka, N. Ishii, T. Aida, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **2005**, *102*, 10801-10806.

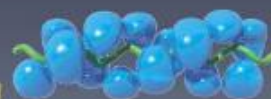
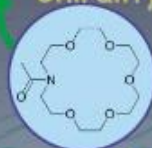
J. A. A. W. Elemans, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, *J. Mater. Chem.*, **2003**, *13*, 2661-2670.

# Detection and Amplification of Chirality by Helical Polymers

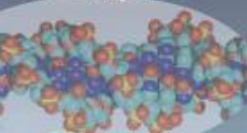
## Chiral Amplification



## Chirality Sensing

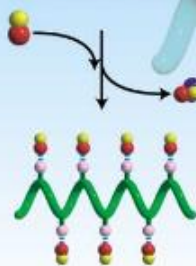
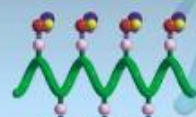
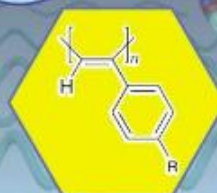


## Bio Inspired



## Helicity Induction

Chiral Guest



## Detection by a Color Change



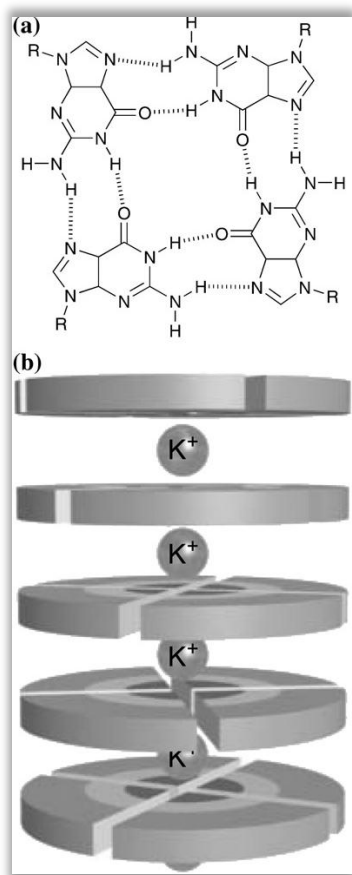
Helix Inversion



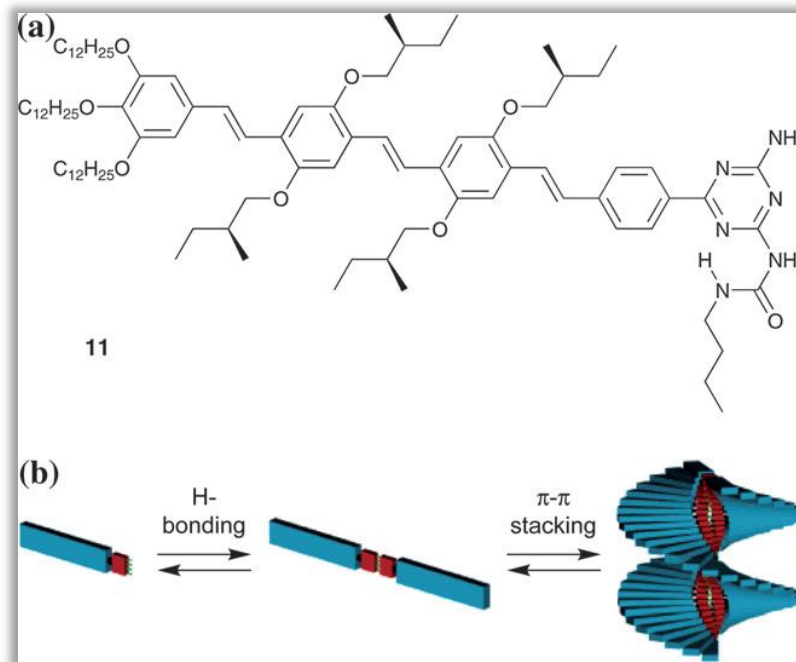
## Memory of Macromolecular Helicity



# Ελικοειδής αυτοοργάνωση



Τετραμερής διάταξη αυτοοργάνωσης γουανωσίνης και σχηματική αναπαράσταση του ελικοειδούς συσσωμάτωματος που σχηματίζει παρουσία ιόντων καλίου.



Χειρόμορφο oligo(p-phenylene vinylene) **11** που φέρει μία ομάδα ureido-triazine. Σχηματική αναπαράσταση του της αυτοοργάνωσής του σε ελικοειδές συσσωμάτωμα.

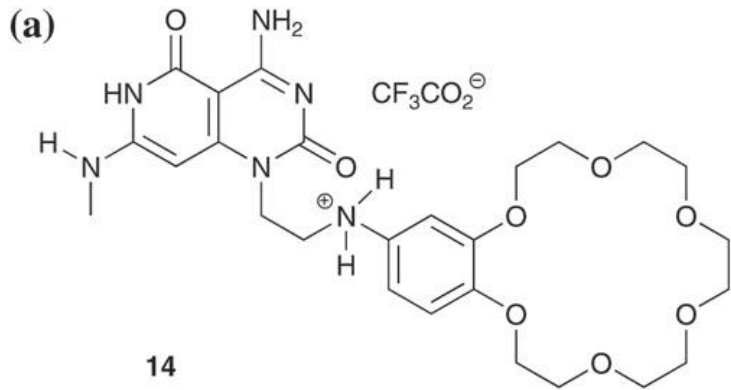
Feringa, B. et al., *Soft Matter*, **2008**, *4*, 1349-1372.

Sakai, N., Kamikawa, Y., Nishii, M., Matsuoka, T., Kato T., Matile, S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 2218-2219.

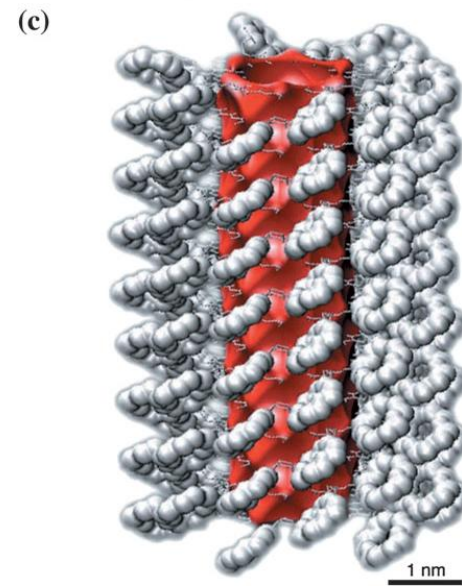
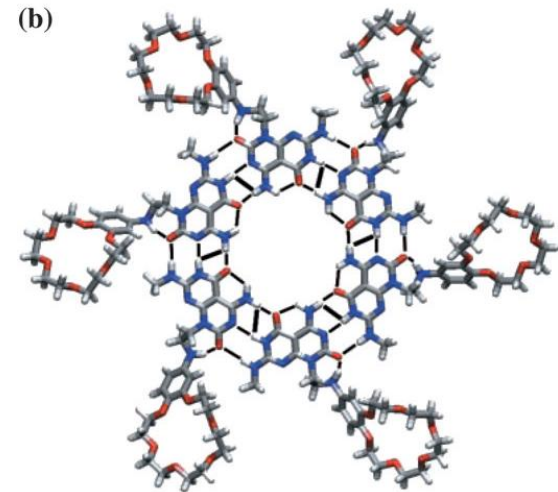
Jeukens, C. R. L. P. N., Jonkheijm, P., Wijnen, F. J. P., Gielen, J. C., Christianen, P. C. M., Schenning, A. P. H. J., Meijer, E. W., Maan, J. C.

*J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 8280-8281.

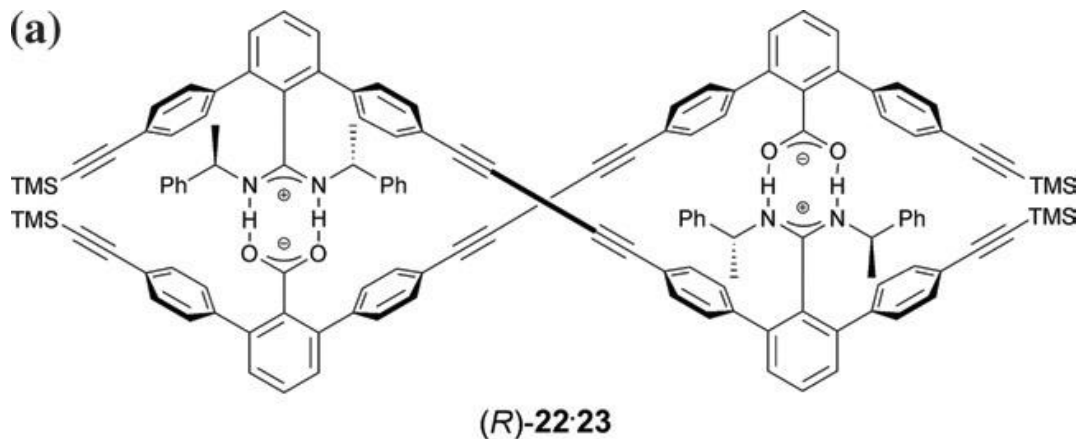
# Ελικοειδής αυτοοργάνωση



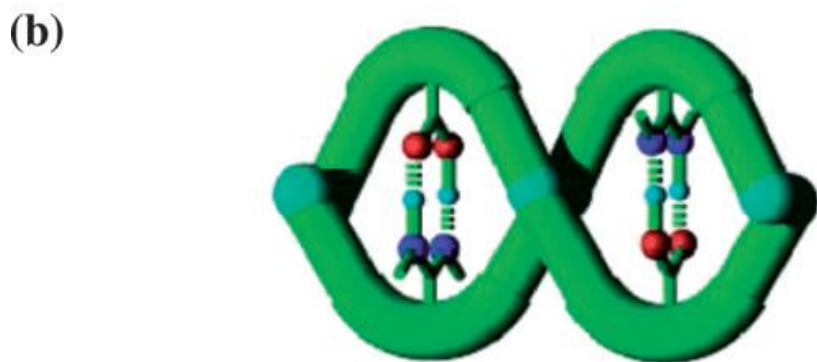
Η ένωση **14**, αποτελείται από γουανίνη και ένα ετεροκυκλικό κομμάτι που βασίζεται στην κυτοσίνη και φέρει αιθέρα στέμματος.



# Ελικοειδής αυτοοργάνωση

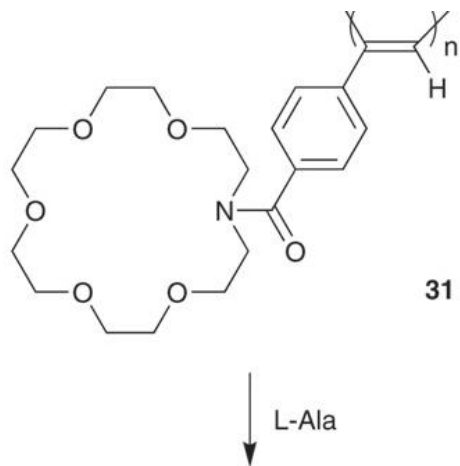


Συνθετική διπλή έλικα (R)-22·23 που αποτελείται από διμερή *m-terphenyl* (R)-22, που περιέχουν χειρόμορφες ομάδες diamidinium, και 23, το οποίο φέρει καρβοξύλια. Σχηματική αναπαράσταση της δομής.



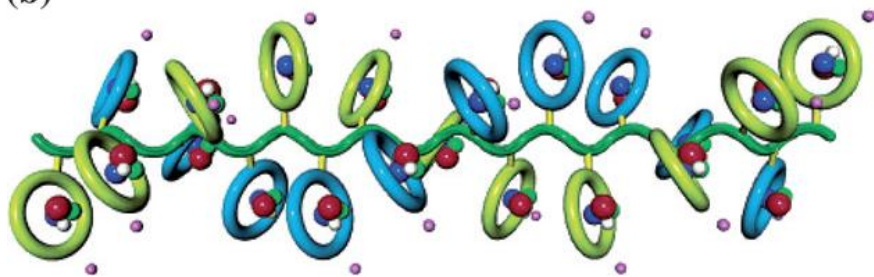
# Ελικοειδής αυτοοργάνωση

(a)

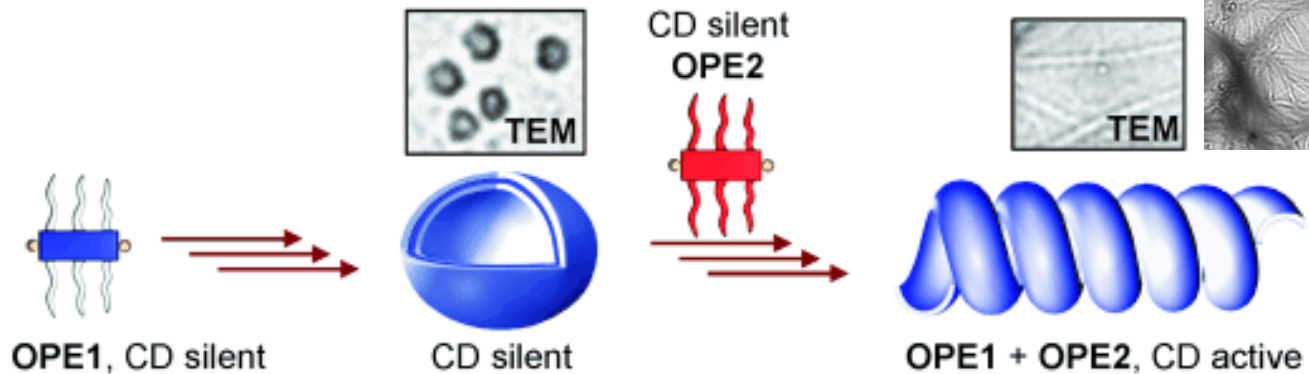
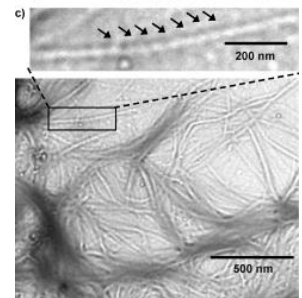
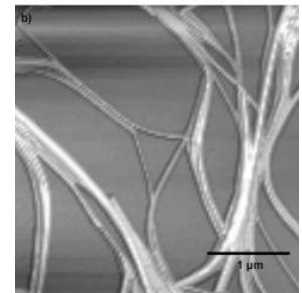
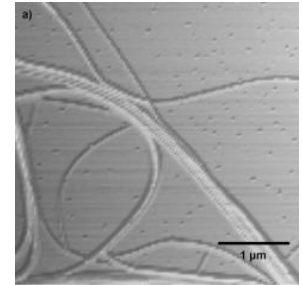
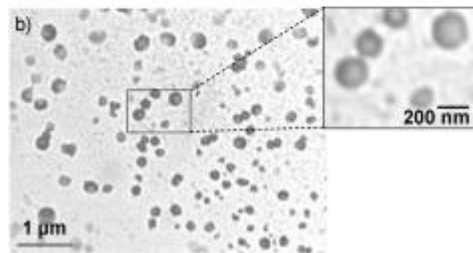
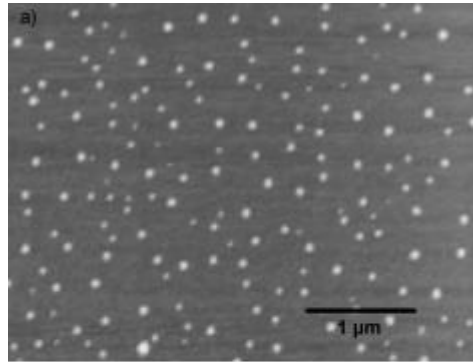
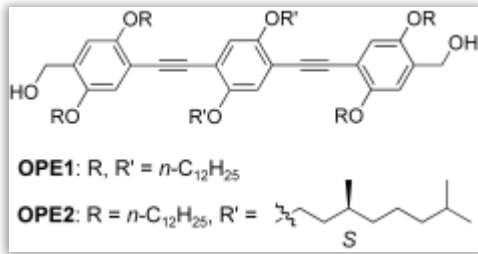


Σχηματική αναπαράσταση της επαγόμενης (μετά από συμπλοκοποίηση με L-alanine) ελικοειδούς δομής poly(phenylacetylene) **31** που φέρει ομάδες aza-18-crown-6-ether.

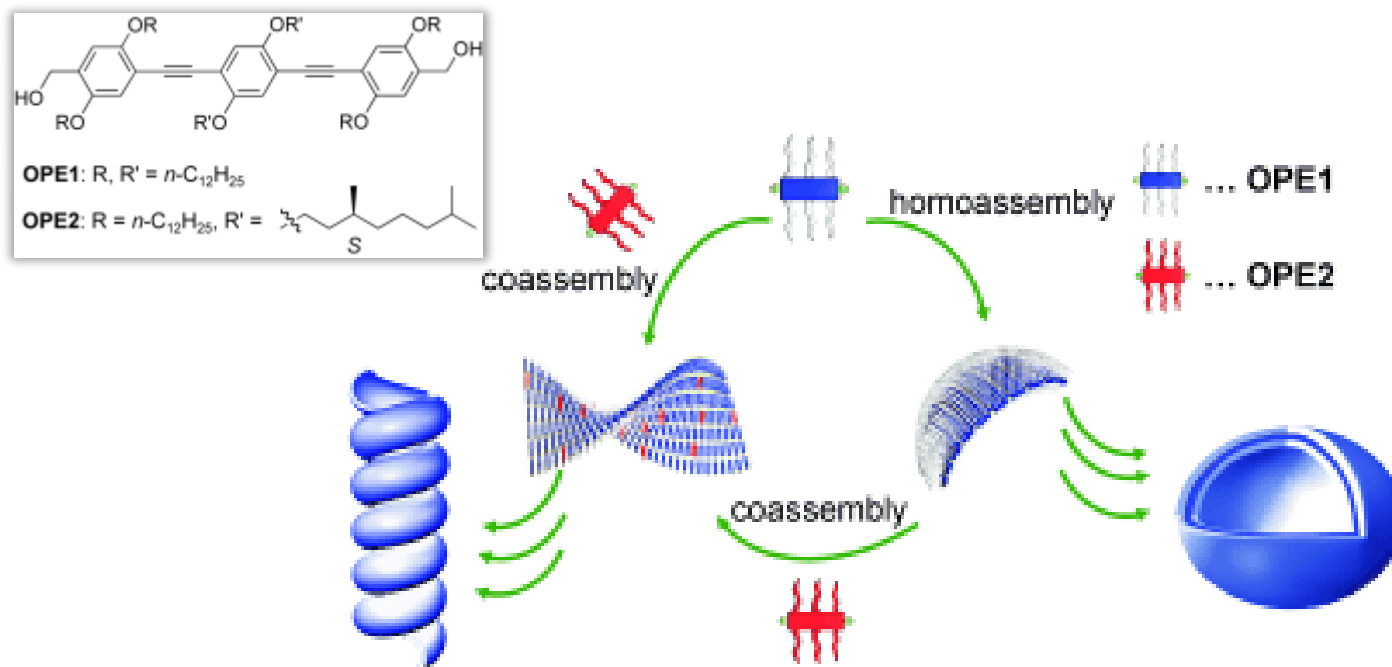
(b)



# Ελικοειδής αυτοοργάνωση

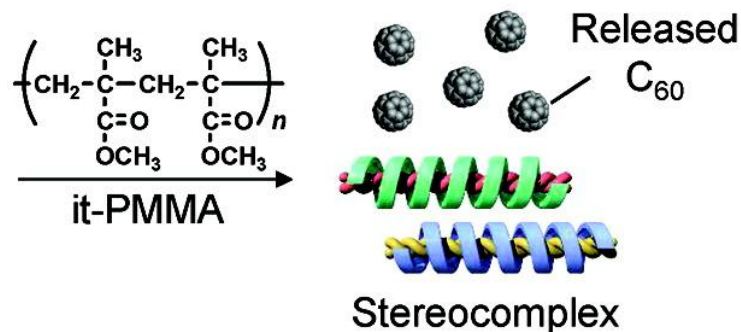
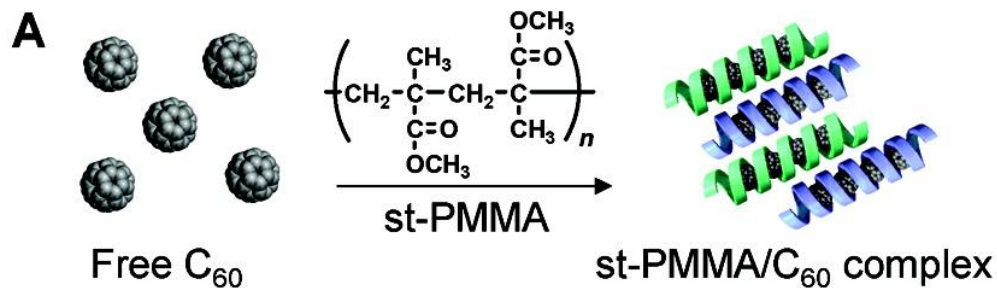
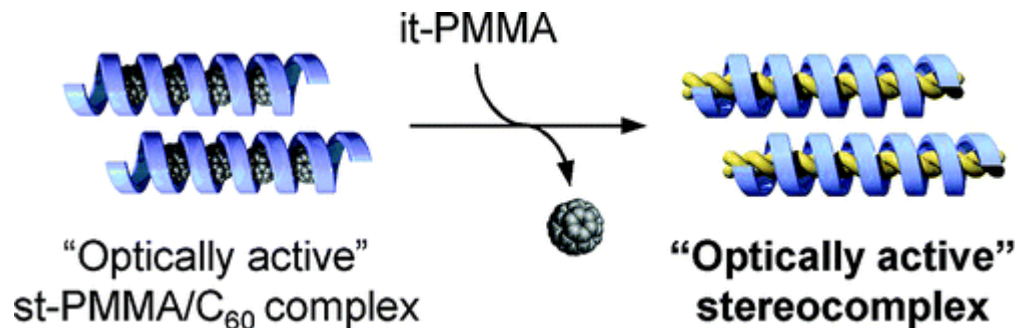
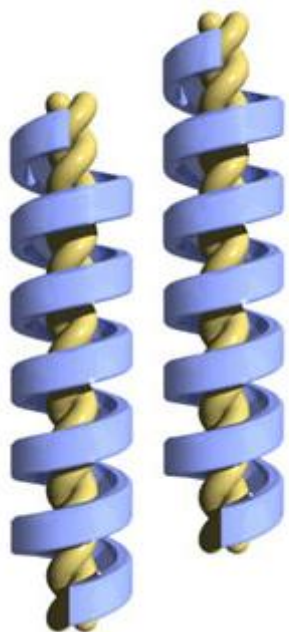


# Ελικοειδής αυτοοργάνωση

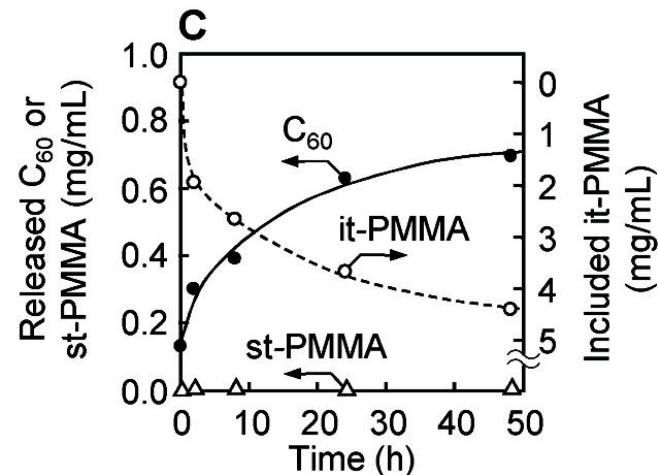
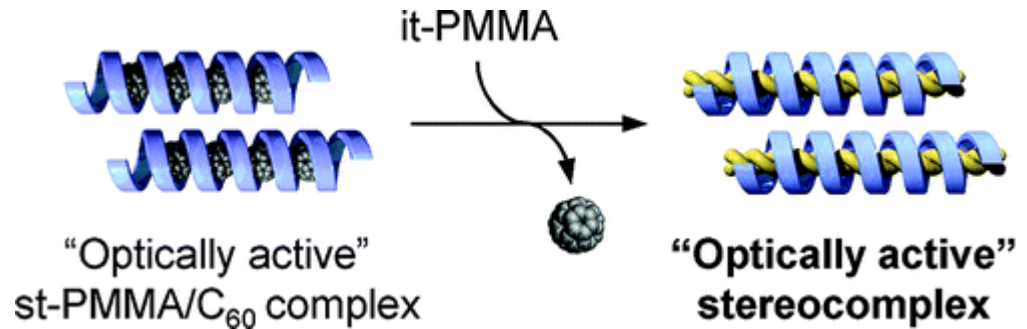
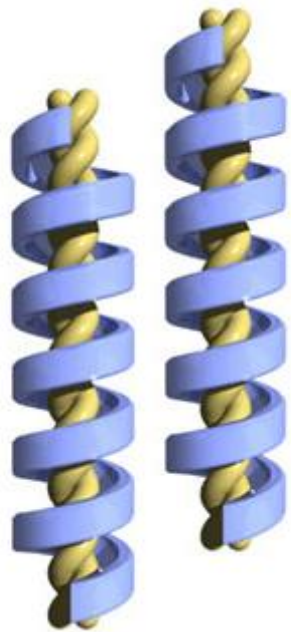


Ταυτόχρονη οργάνωση του **OPE1** με το χειρόμορφο ανάλογο **OPE2** καθυστερεί τον σχηματισμό κυστιδίων και διευκολύνει την ανάπτυξη ελικοειδών δομών.  
Το μόριο **OPE2** δεν έχει την ικανότητα αυτοοργάνωσης όταν είναι μόνο του, όταν αναμιχθεί με το **OPE1**, συμμετέχει στην ταυτόχρονη αυτοοργάνωση και προσφέρει την χειρομορφή πληροφορία.

# Ελικοειδής αυτοοργάνωση

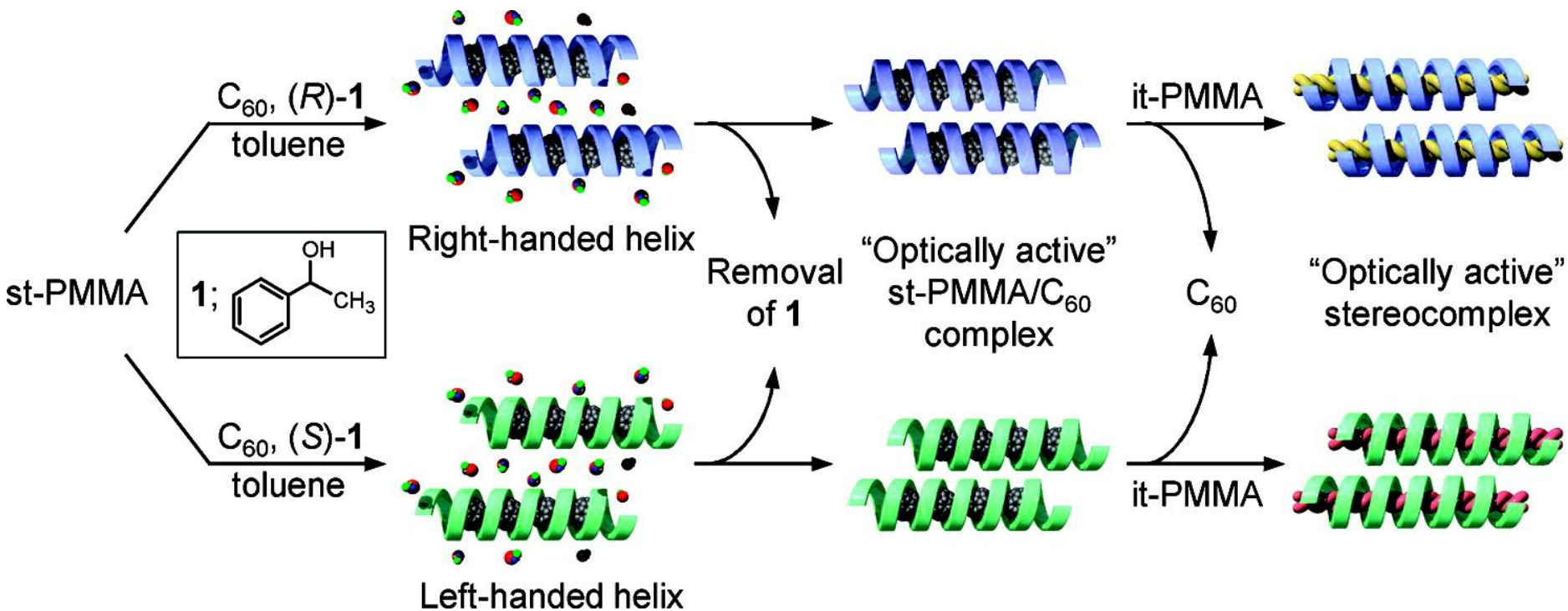


# Ελικοειδής αυτοοργάνωση



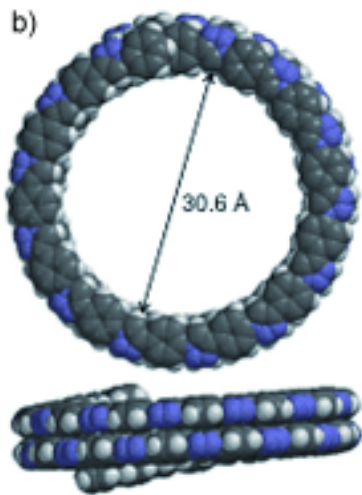
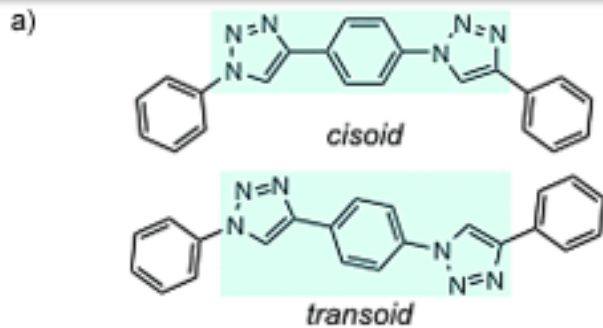


# Ελικοειδής αυτοοργάνωση

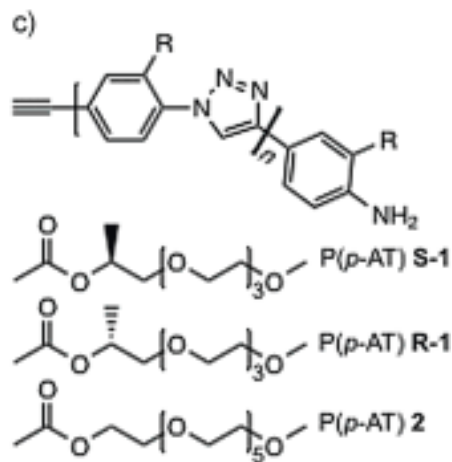


# Ελικοειδής αυτοοργάνωση

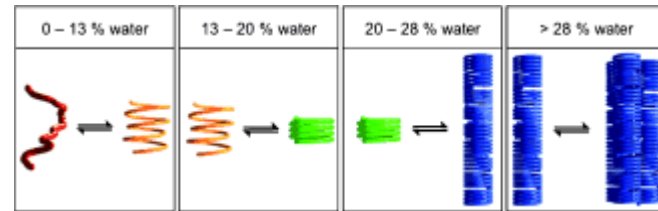
a) κωδικόνιο που επάγει ελικοειδή δομή



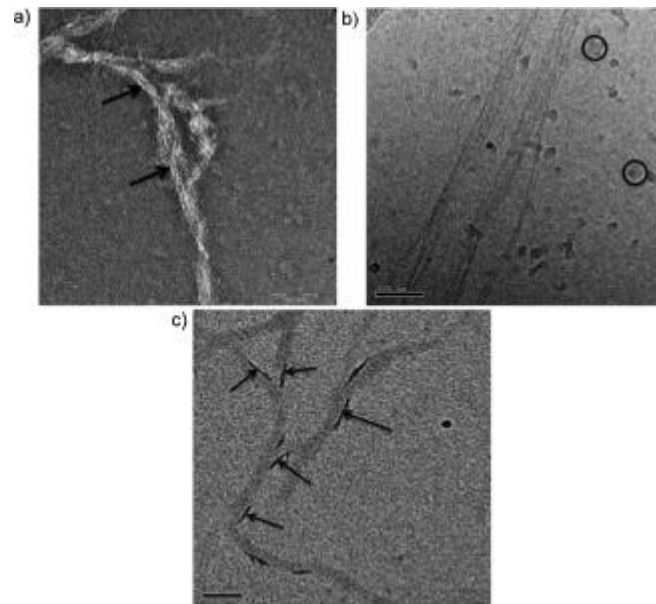
b) Μοντέλο έλικας



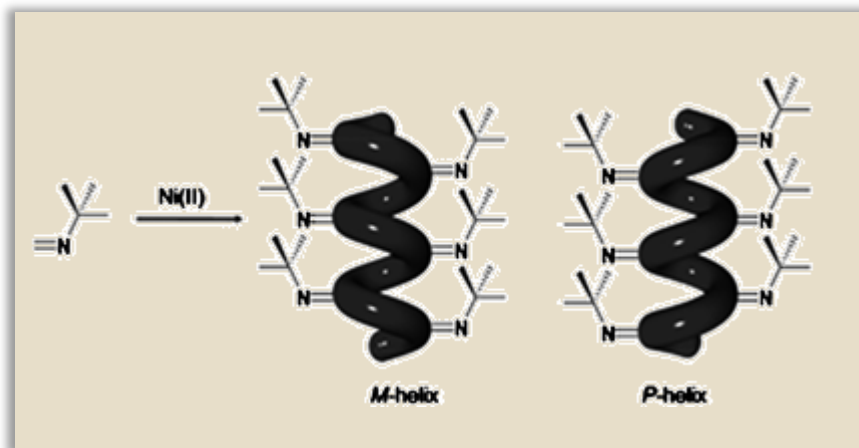
c) Δομή P(*p*-AT)



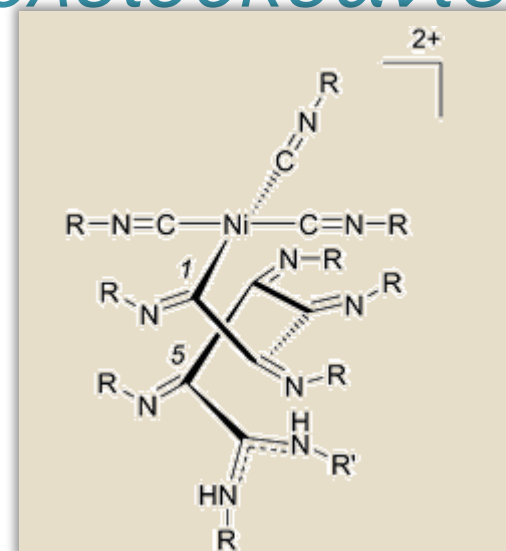
Εξαρτώμενη από τον διαλύτη P(*p*-AT)s.



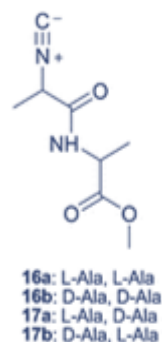
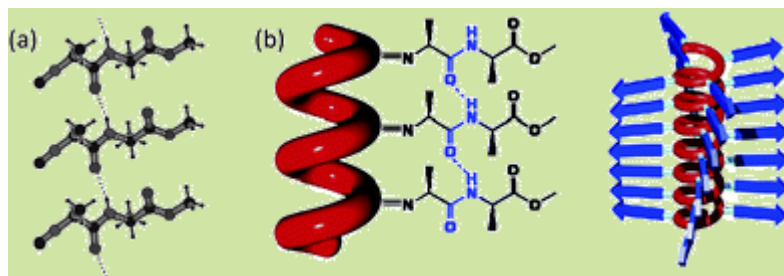
# Ελικοειδής αυτοοργάνωση: πολυϊσοκυανίδια



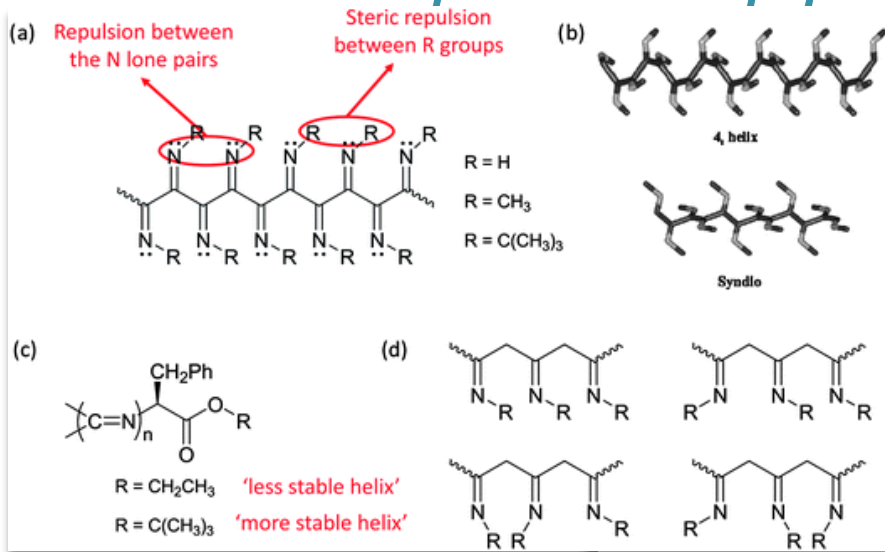
Σχηματισμός σταθερών ελικοειδών πολυϊσοκυανιδίων μέσω καταλυόμενου από Νικέλιο (II) πολυμερισμού tert-butylisocyanide. Οι αριστερόστροφη (M) και η δεξιόστροφη (P) έλικα μπορούν να διαχωριστούν με χρωματογραφία (χρησιμοποιώντας χειρόμορφη στήλη).



Δομή της πολυμερικής αλυσίδας. Η ομάδα R' (συντά αλκοόλη ή αμίνη) είναι το πυρηνόφιλο που απαιτείται για την έναρξη του πολυμερισμού.



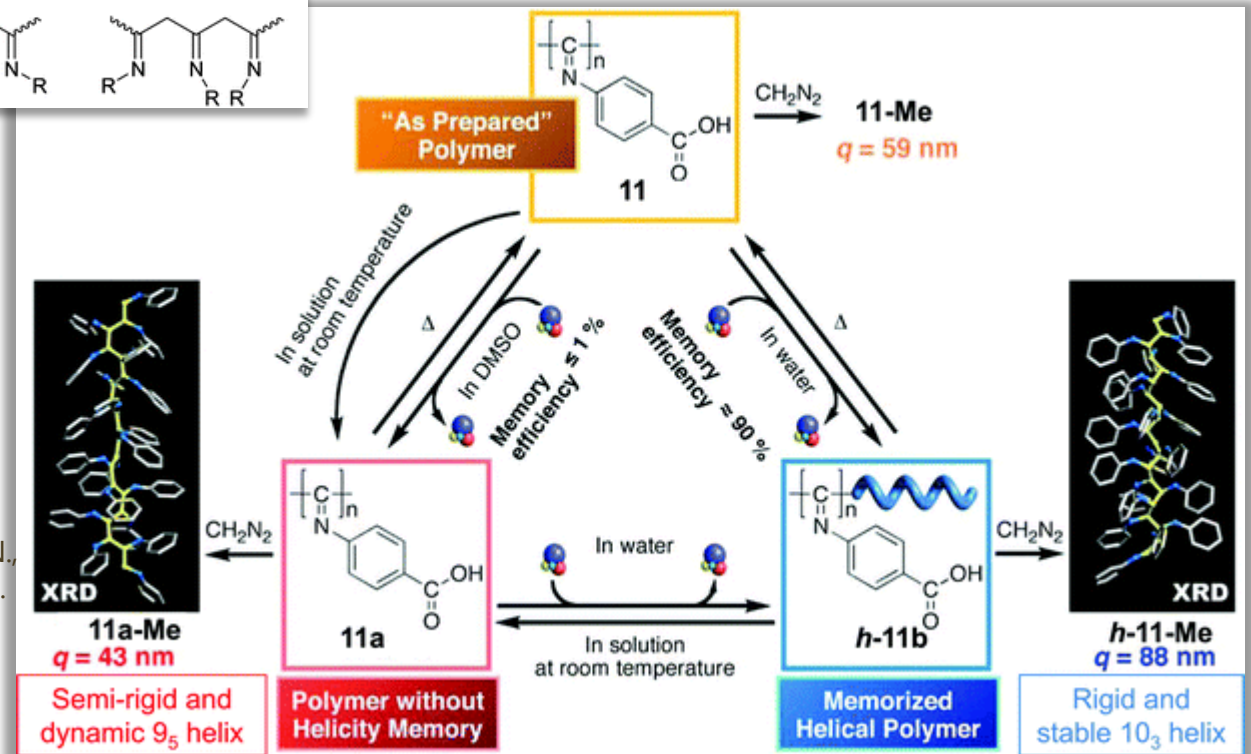
# Ελικοειδής αυτοοργάνωση: πολυϊσοκυανίδια



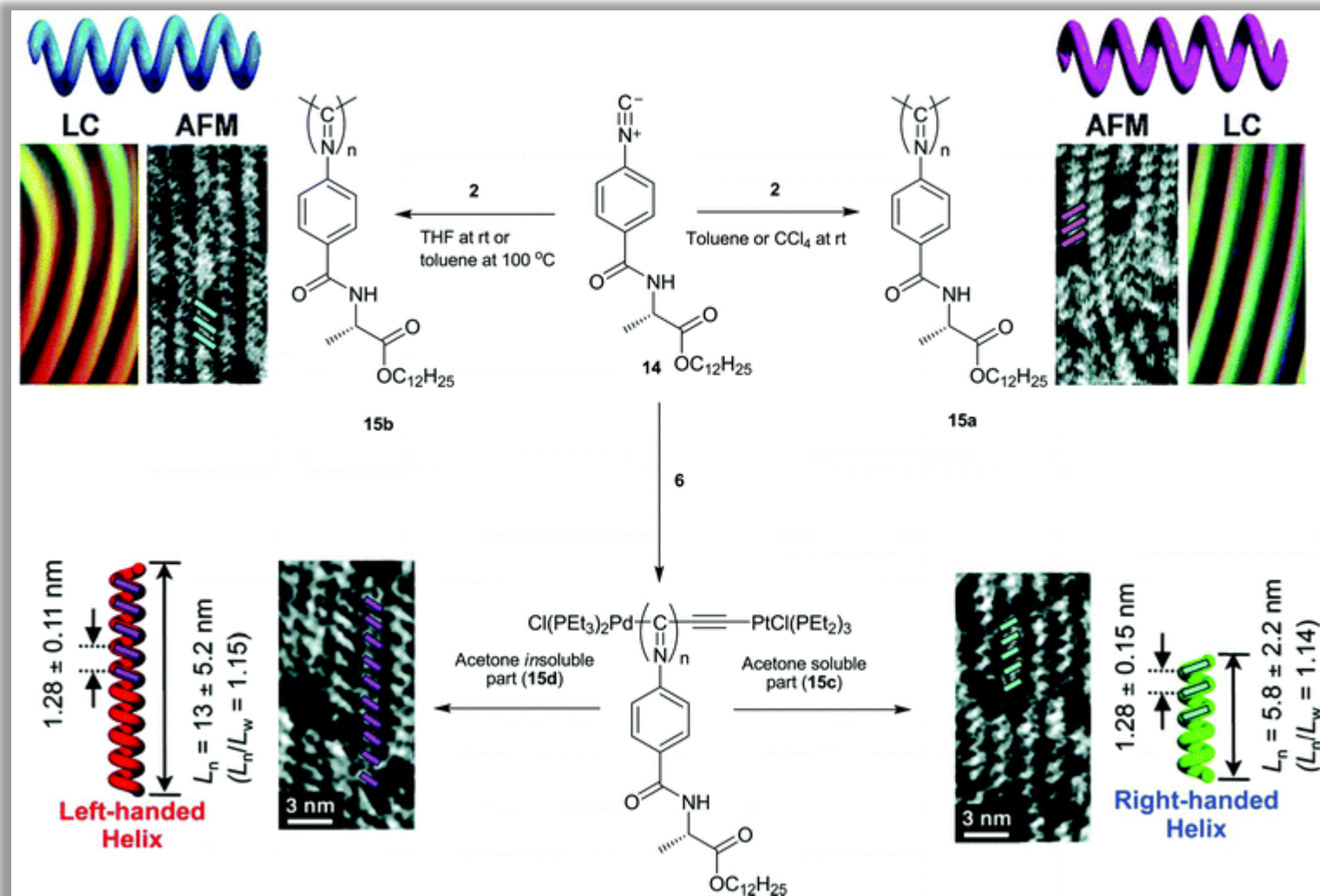
- Ελκτικές και απωστικές αλληλεπιδράσεις μέσα σε μία αλυσίδα πολυϊσοκυανιδίου.
- Προτεινόμενες δομές: έλικα 4<sub>1</sub> helix και διαμόρφωση 'syndio'
- Χημική δομή πολυϊσοκυανιδίου με δομική μονάδα την φαινυλοαλανίνη (Yamada, Y., Kawai, T., Abe J., Iyoda, T. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2001**, 40, 399–408).
- Απεικόνιση πιθανών στερεοϊσομερών.

Σχηματική αναπαράσταση επαγωγής ελικοειδούς δομής στο πολυμερές **11** σε DMSO και νερό, βασικά χαρακτηριστικά και αλληλομετατροπή.

Yashima, E., Maeda, K., Iida, H., Furusho, Y., Nagai, K. *Chem. Rev.*, **2009**, 109, 6102–6211.  
Hase, Y., Nagai, K., Iida, H., Maeda, K., Ochi, N., Sawabe, K., Sakajiri, K., Okoshi, K., Yashima, E. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 10719–10732.



# Ελικοειδής αυτοοργάνωση: πολυϊσοκυανίδια

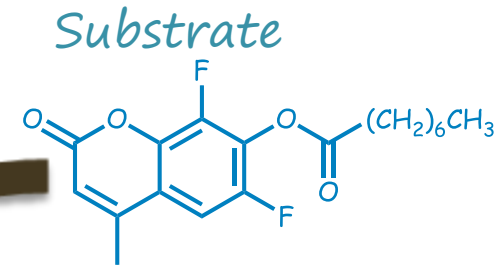
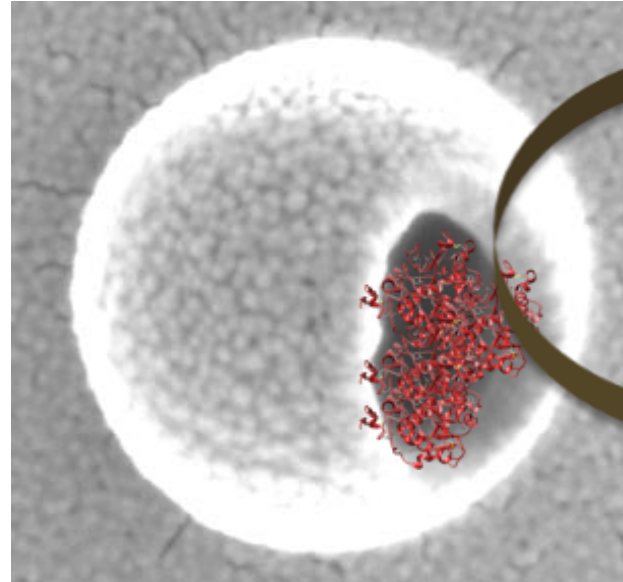
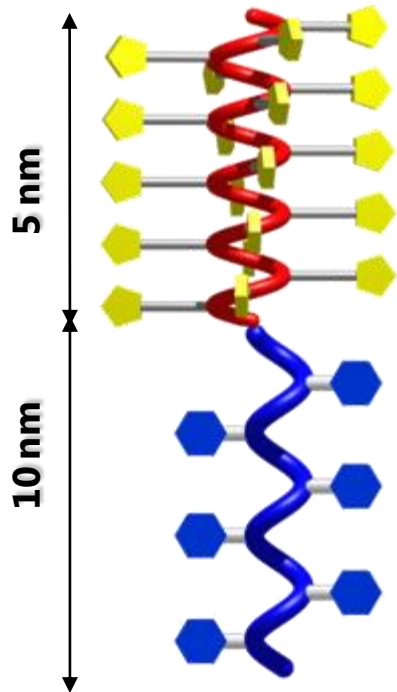


Εικόνες HR-AFM διαστάσεων αυτοοργανωμένων δομών έλικας του πολυμερούς **15** σε CCl<sub>4</sub> και τολουόλιο (100 °C). Ακολουθεί ανόπτηση (annealing) σε τολουόλιο στους 100 °C για 6 μέρες με υπόστρωμα HOPG. Τα πολυμερή σχηματίζουν μία άκαμπτη έλικα (154, pitch ~1.3 nm).

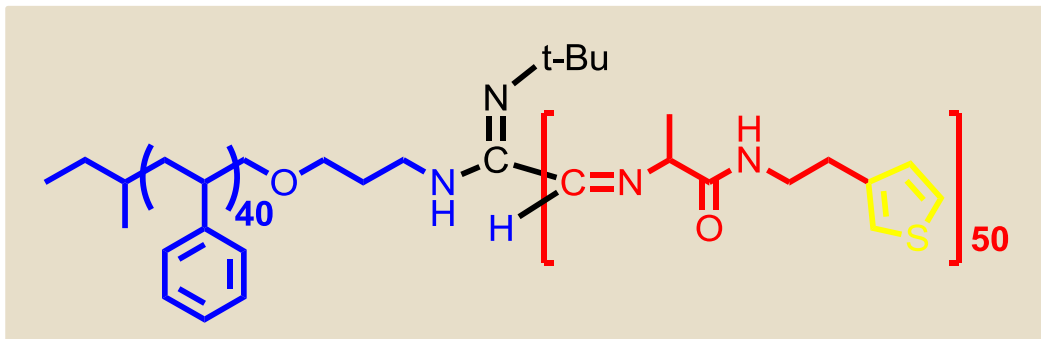
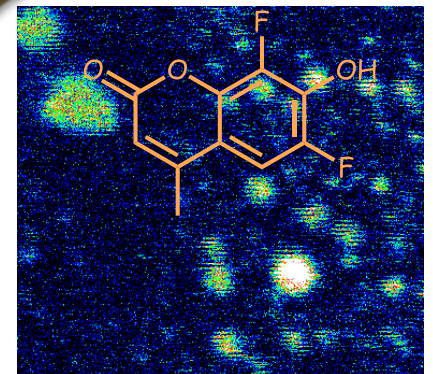
T. Kajitani, K. Okoshi, S. I. Sakurai, J. Kumaki and E. Yashima, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 708–709.

H. Onouchi, K. Okoshi, T. Kajitani, S. I. Sakurai, K. Nagai, J. Kumaki, K. Onitsuka and E. Yashima, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 229–236.

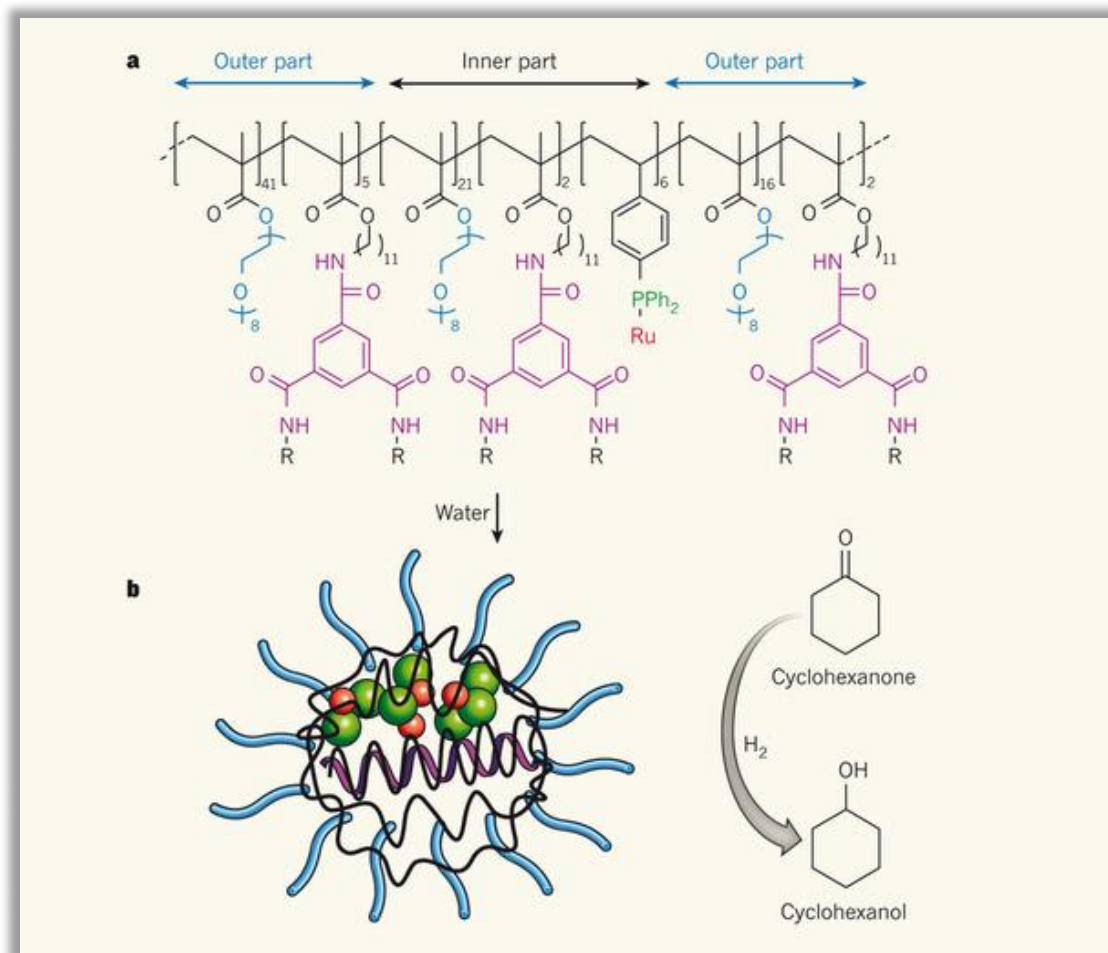
# Πολυϊσοκυανίδια - νανοαντιδραστήρες



Product



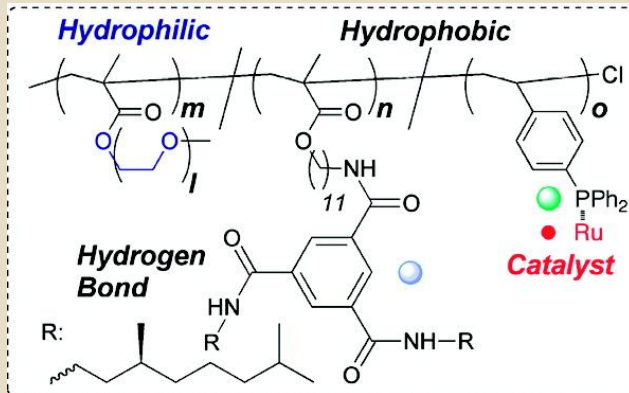
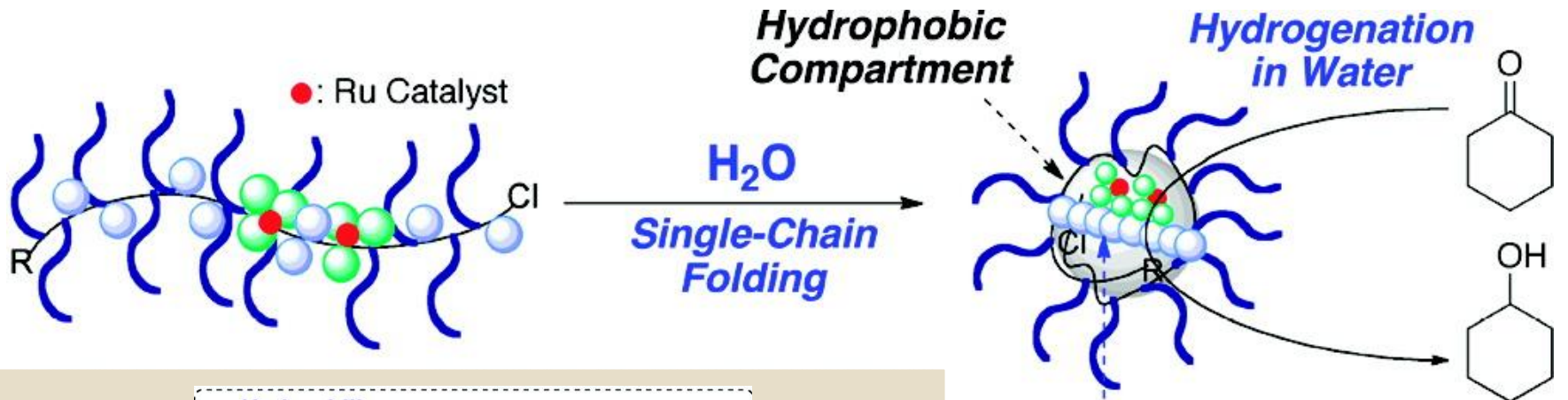
# Μιμητική Ενζύμων



Οι αλυσίδες ενός κατάλληλα σχεδιασμένου πολυμερούς αναδιπλώνονται στο νερό για να σχηματίσουν ένα καταλυτικό συσσωμάτωμα.

Αυτή η προσέγγιση μιμείται την στρατηγική που ακολουθεί η Φύση με τα ένζυμα.

# Ενδομοριακή αυτοοργάνωση πολυμερούς: Κατάλυση στο νερό



Για την δημιουργία πολυμερικών αλυσίδων που αυτοοργανώνονται ώστε να περιέχουν καταλυτικά τμήματα σε διακριτές θέσεις στο χώρο, απαιτείται η αναδίπλωση των πολυμερών σε καλά καθορισμένες νανοαρχιτεκτονικές με χαρακτηριστική διαμερισματοποίηση (όμοια με αυτή των κυττάρων) που δημιουργεί ένα καταλυτικό πυρήνα.

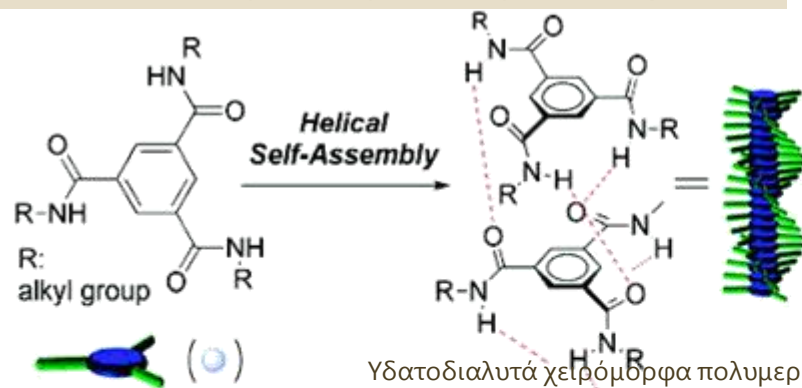
**Helical Self-Assembly**



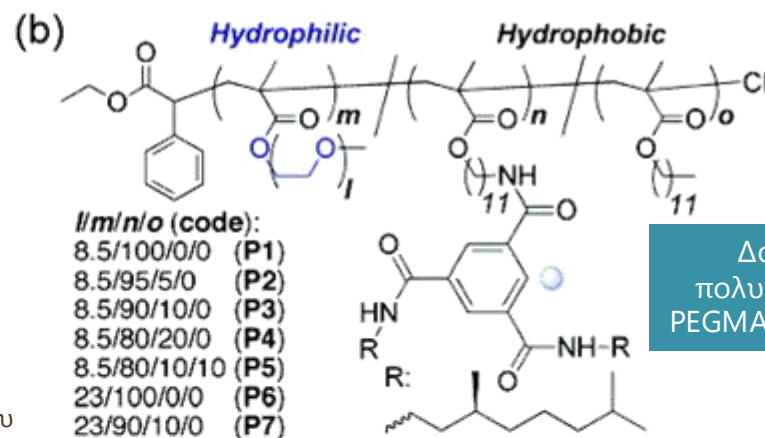


# Ενδομοριακή αυτοοργάνωση πολυμερούς: Κατάλυση στο νερό

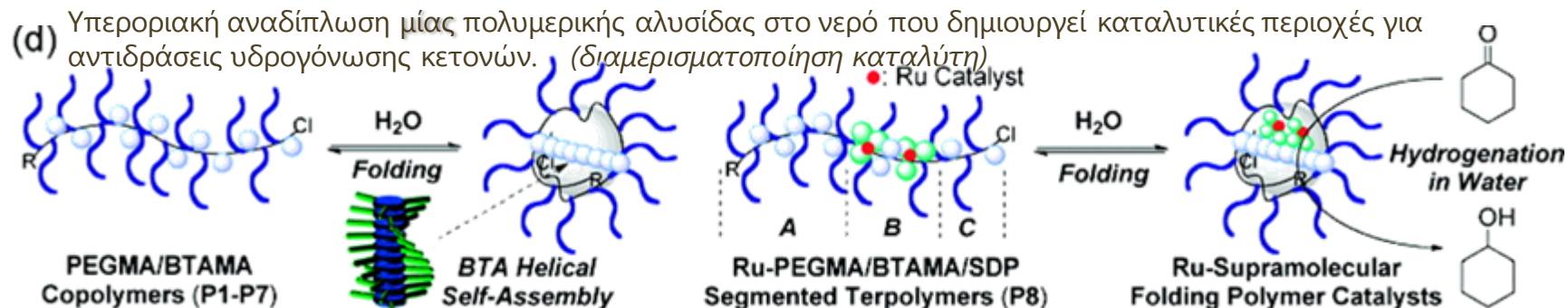
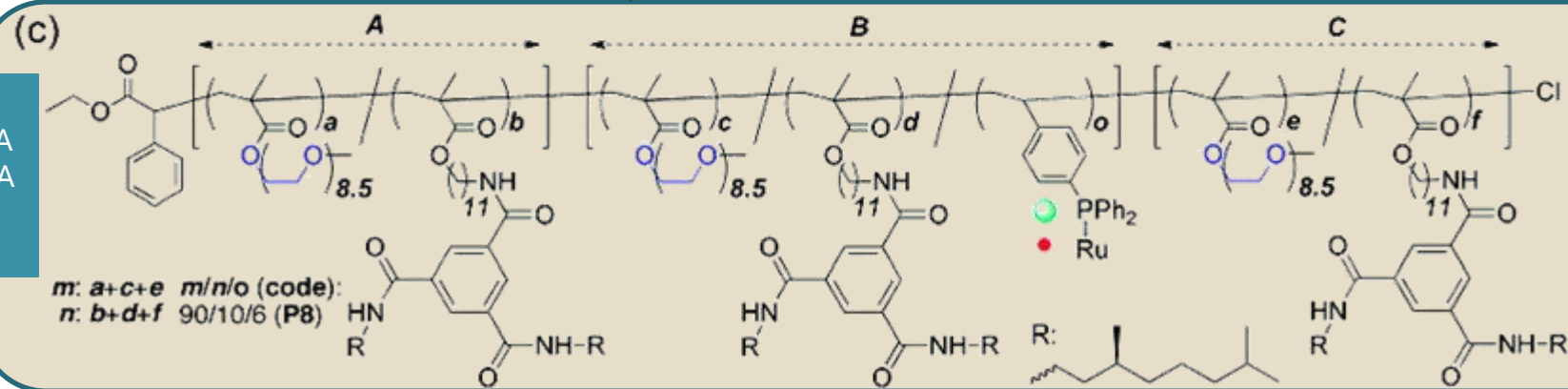
Ιεραρχική αυτοοργάνωση μέσω δεσμών υδρογόνου



Υδατοδιαλυτά χειρόμορφα πολυμερή που αναδιπλώνονται υπερμοριακά στο νερό.

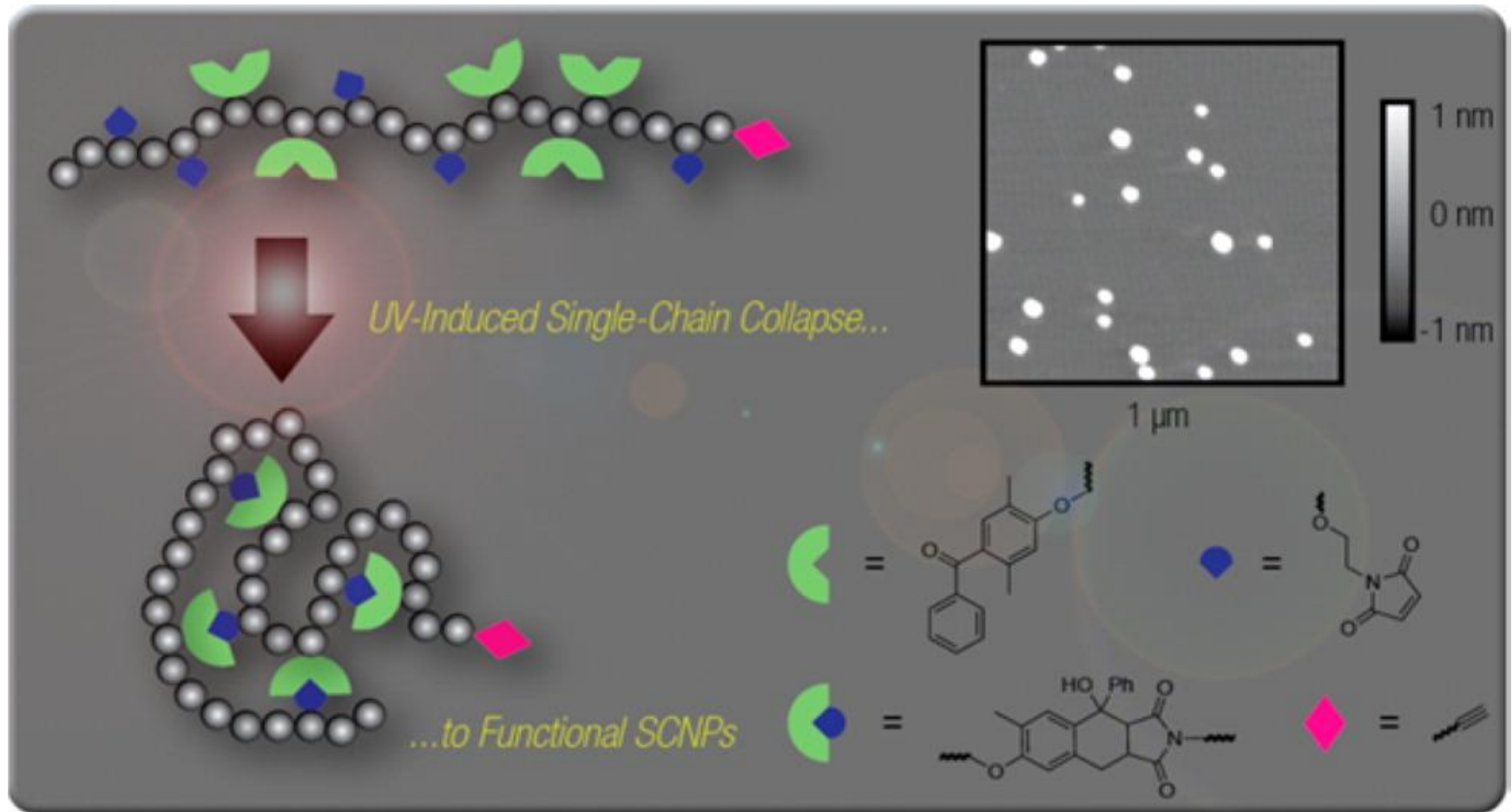


Δομή πολυμερών PEGMA/BTAMA.

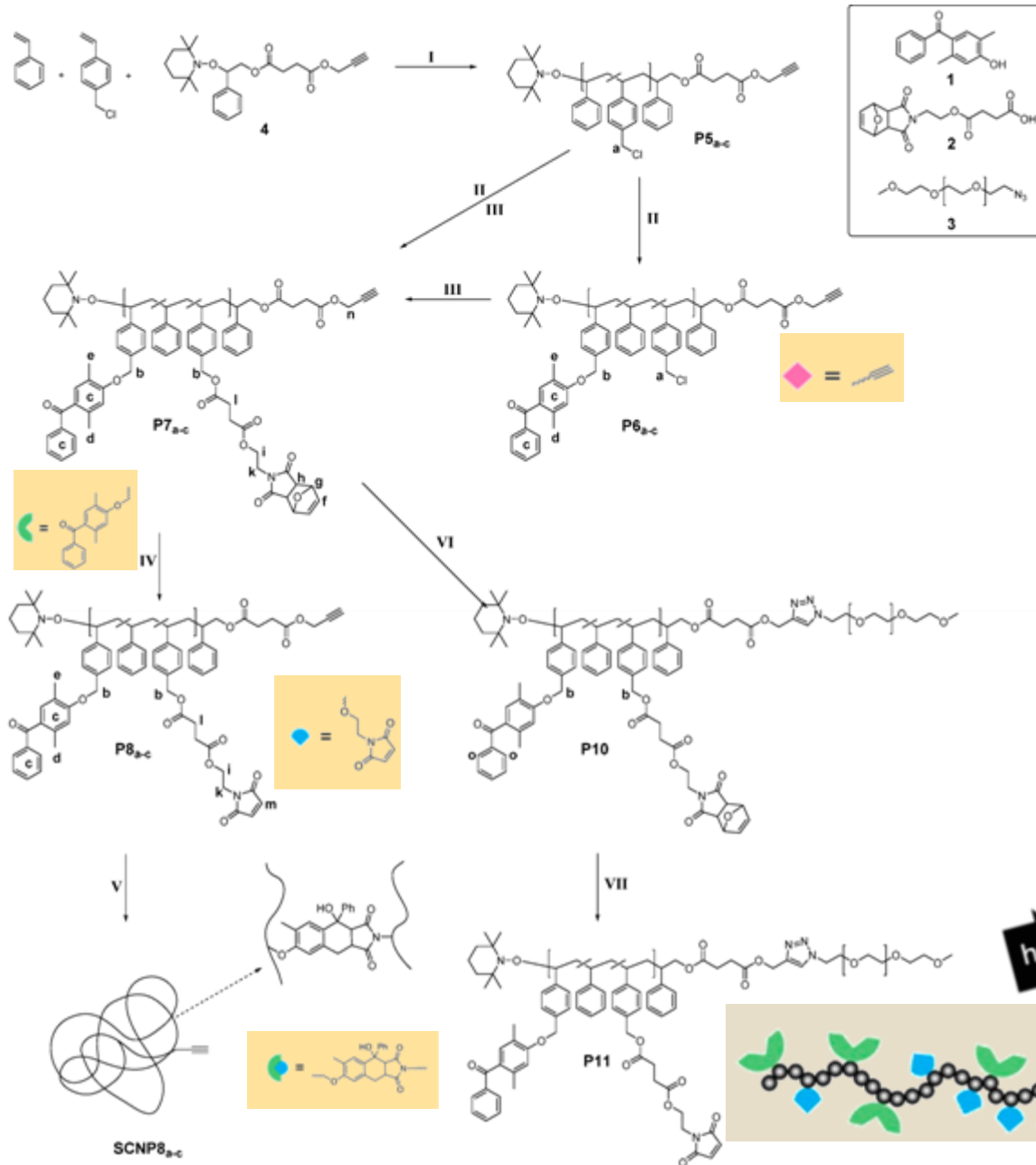


Terashima, T., Mes, T., De Greef, T. F. A., Gillissen, M. A. J., Besenius, P., Palmans, A. R. A., Meijer, E. W. *Single-Chain Folding of Polymers for Catalytic Systems in Water*, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 4742-4745.

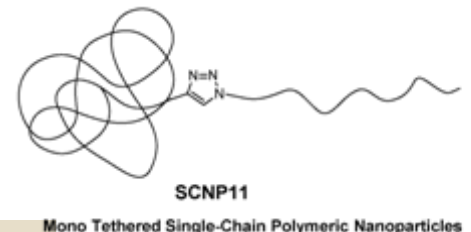
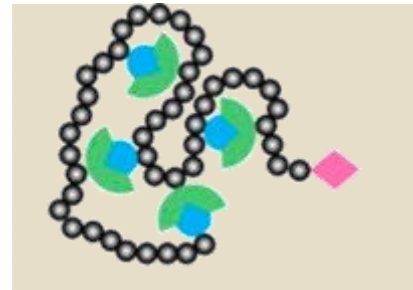
# Νανοσωματίδια μίας πολυμερικής αλυσίδας



# Νανοσωματίδια μίας πολυμερικής αλυσίδας



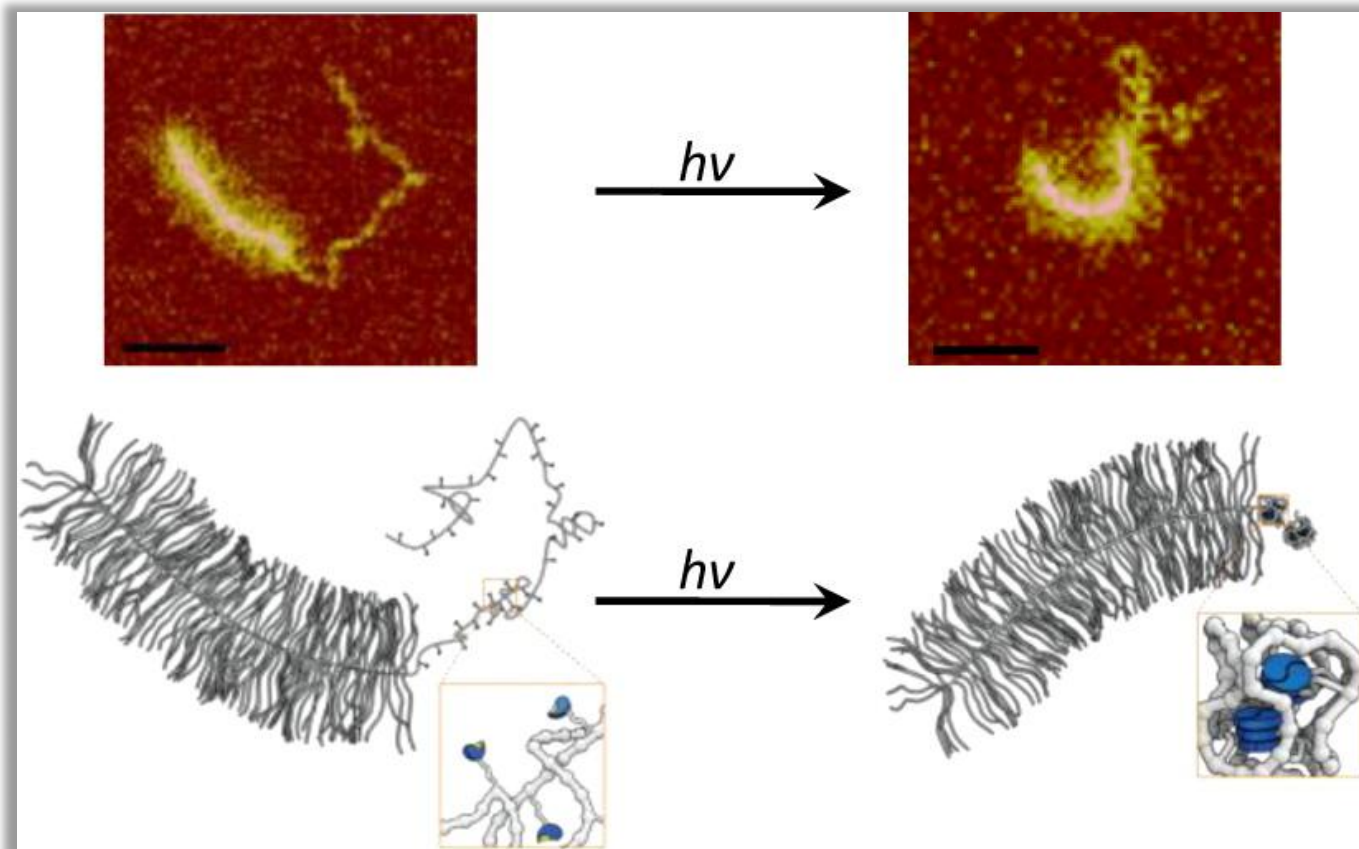
Αναλυτικό συνθετικό σχήμα.





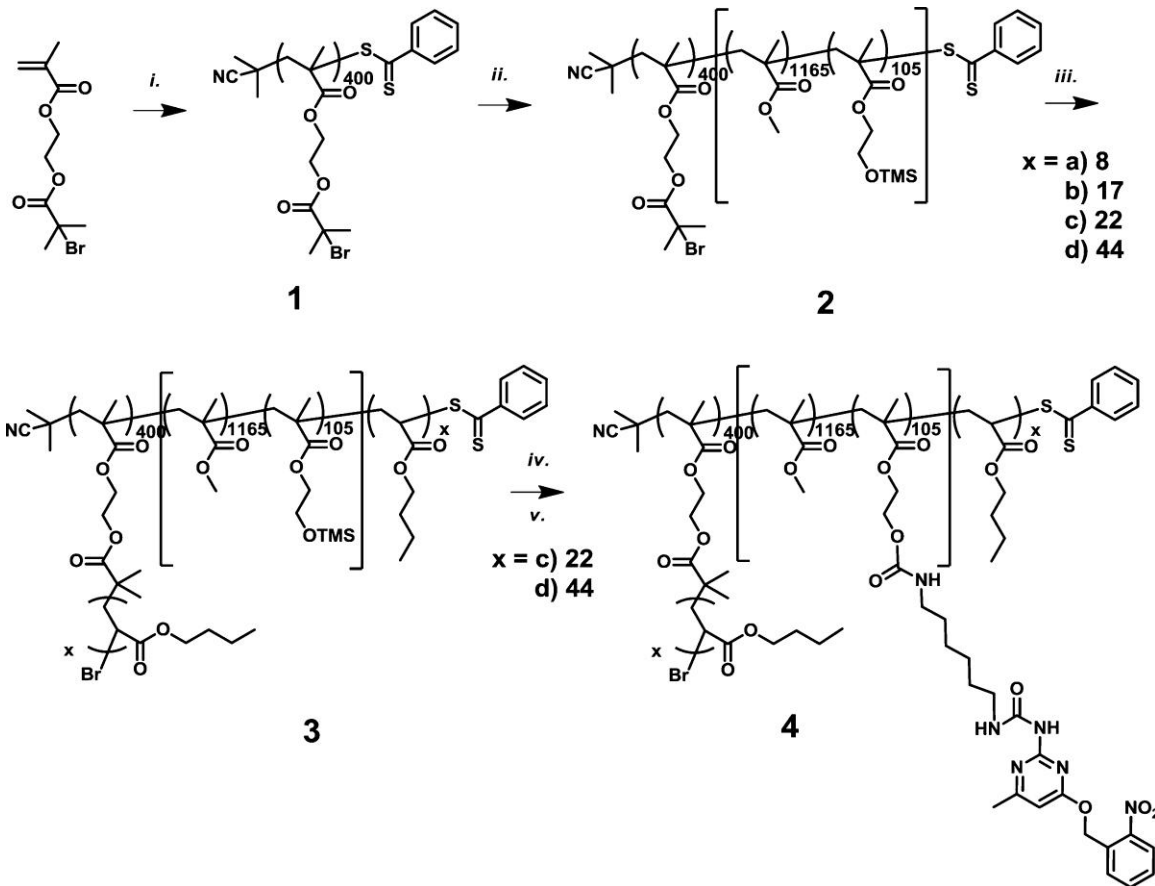
# Πολυμερή με αυξημένη πολυπλοκότητα στη δομή

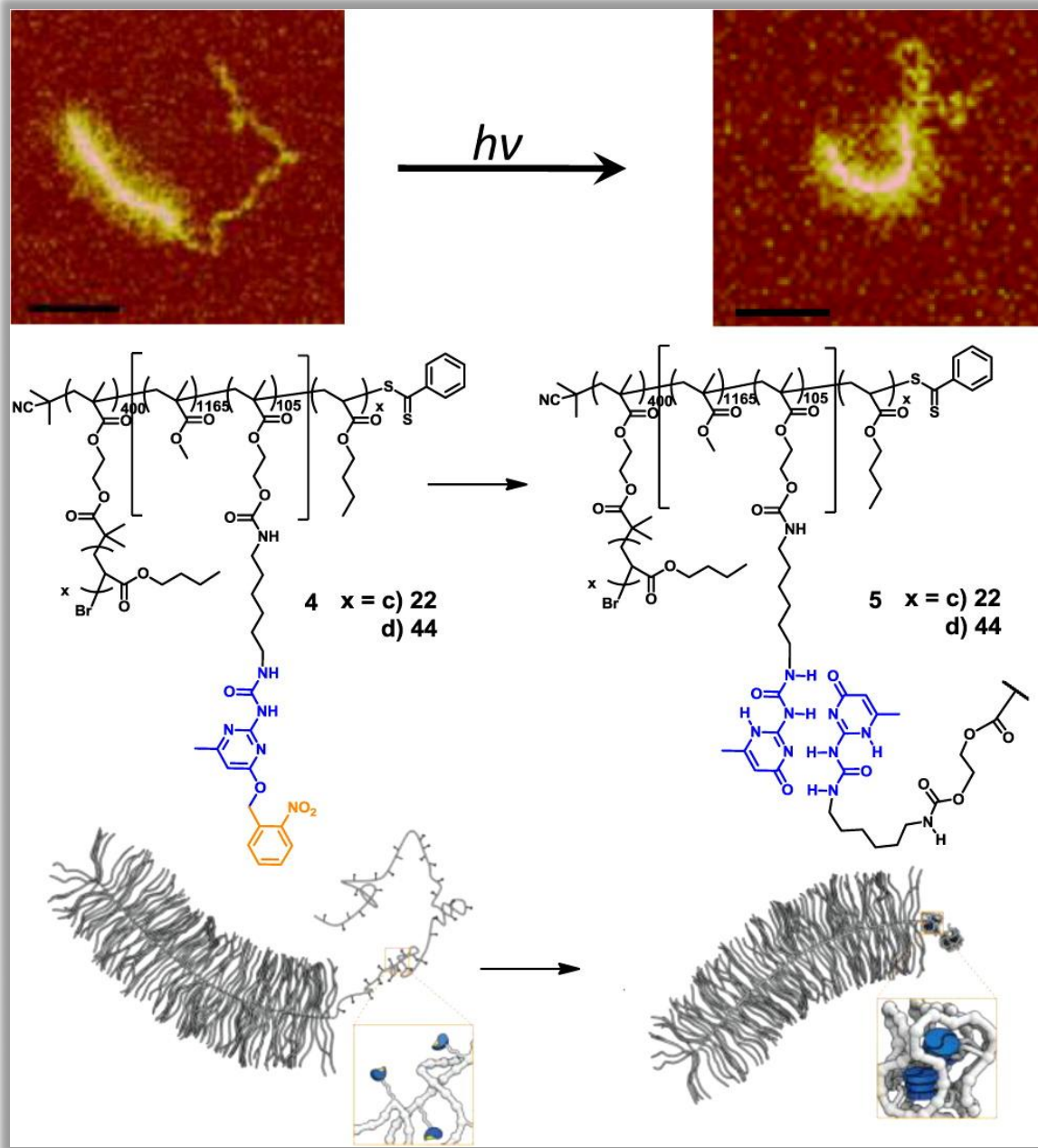
Σύνθεση και χαρακτηρισμός συμπολυμερούς που αποτελείται από ένα κυλινδρικό πολυμερές τύπου ψήκτρας (εμβολιασμένο) και ένα πολυμερικό τμήμα που αναδιπλώνεται σε νανοσωματίδιο εξαιτίας του σχηματισμού ενδομοριακών ΔΥ.

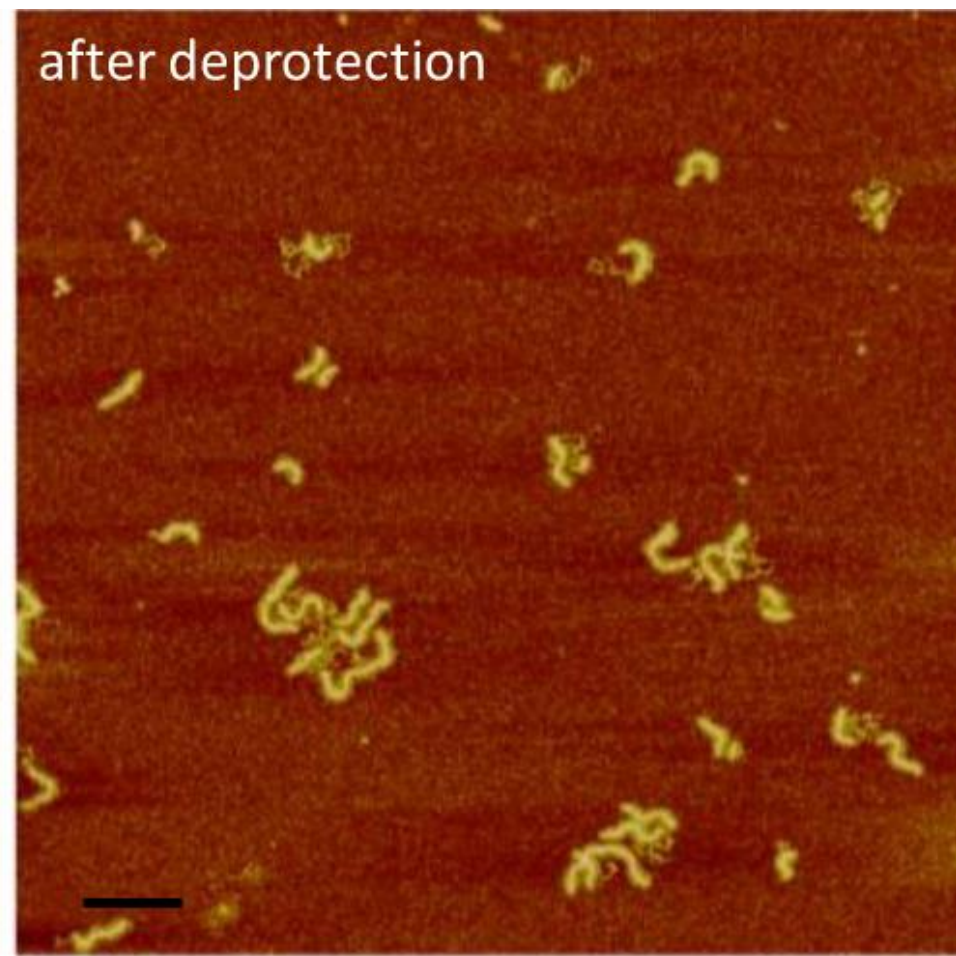
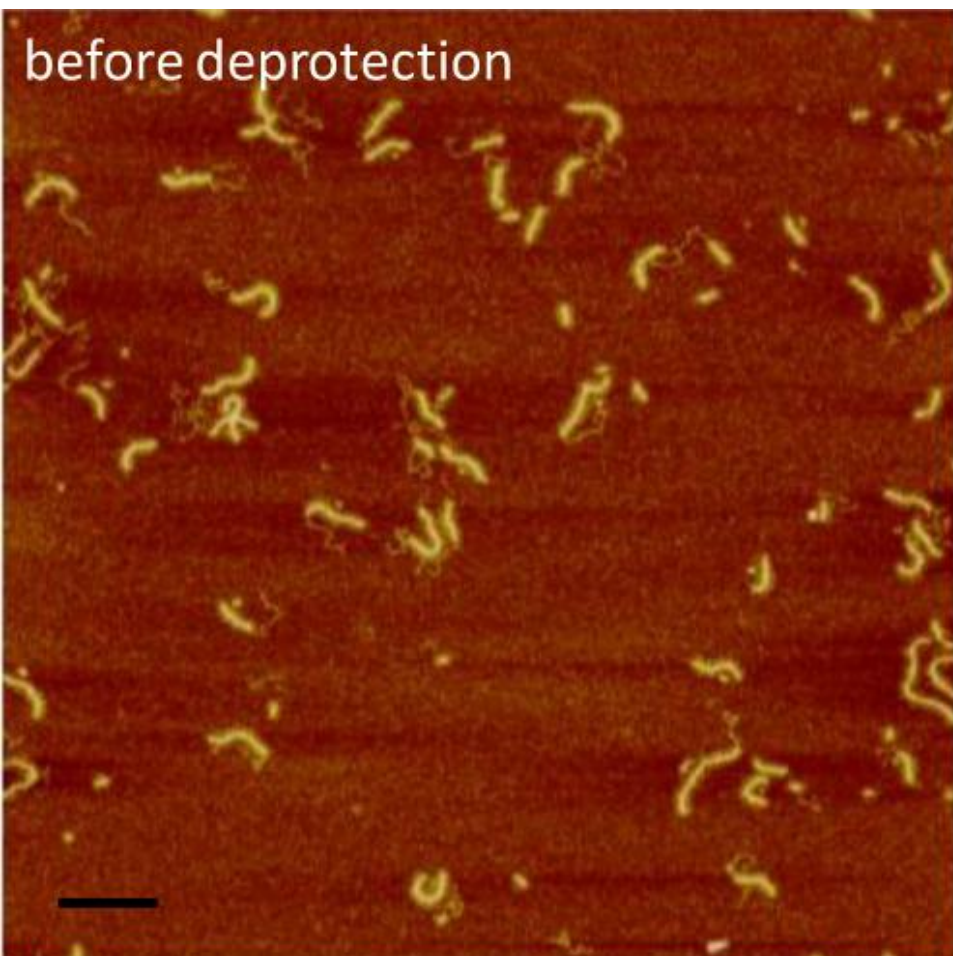


# Πολυμερή με αυξημένη πολυπλοκότητα στη δομή

Αναλυτικό  
συνθετικό σχήμα.





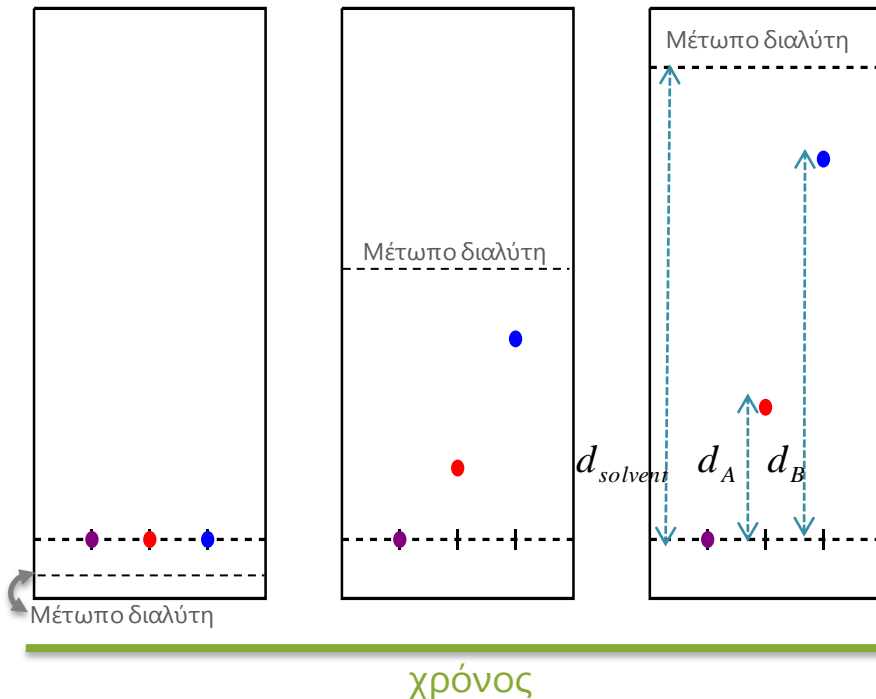
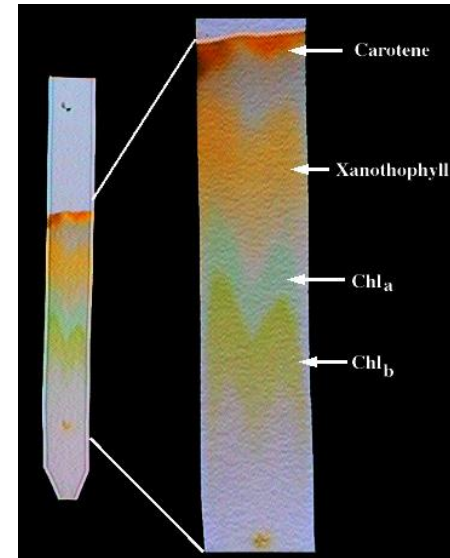




# Χρωματογραφία

Παράρτημα

Το 1903 ο Ρώσος βοτανολόγος Mikhail Tswett εισήγαγε τον όρο χρωματογραφία για να περιγράψει τα πειράματά του σχετικά με τον διαχωρισμό των διαφορετικών έγχρωμων συστατικών εκχυλισμάτων φύλλων.



## TLC (Thin layer chromatography) Χρωματογραφία Λεπτής Στιβάδας

- Μείγμα
- Συστατικό 1
- Συστατικό 2

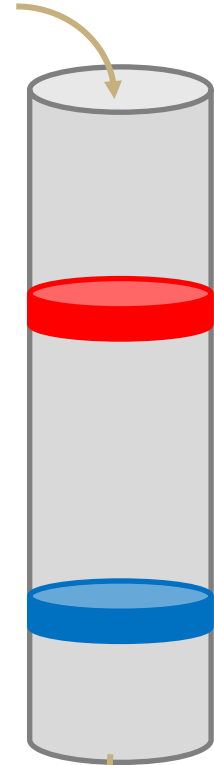
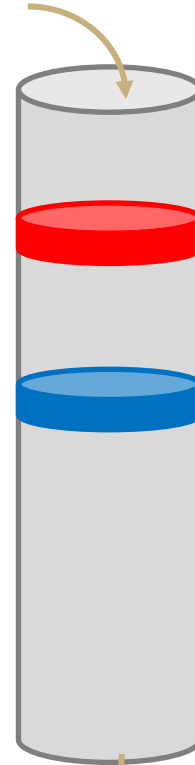
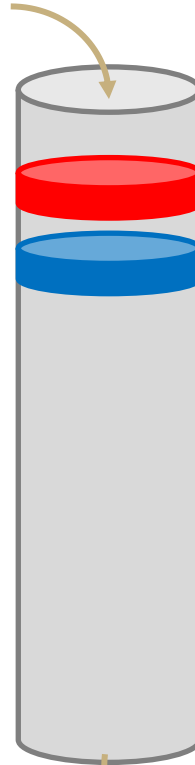
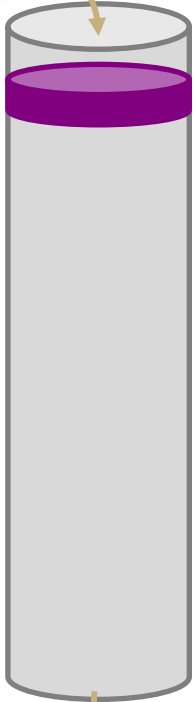
$$R_{f,A} = \frac{d_A}{d_{solvent}},$$

$$R_{f,B} = \frac{d_B}{d_{solvent}},$$

# Χρωματογραφία

Υγρή χρωματογραφία κολώννας:

Διαλύτης  
έκλουσης



Διαλύτης  
έκλουσης

Συλλογή  
κλασμάτων

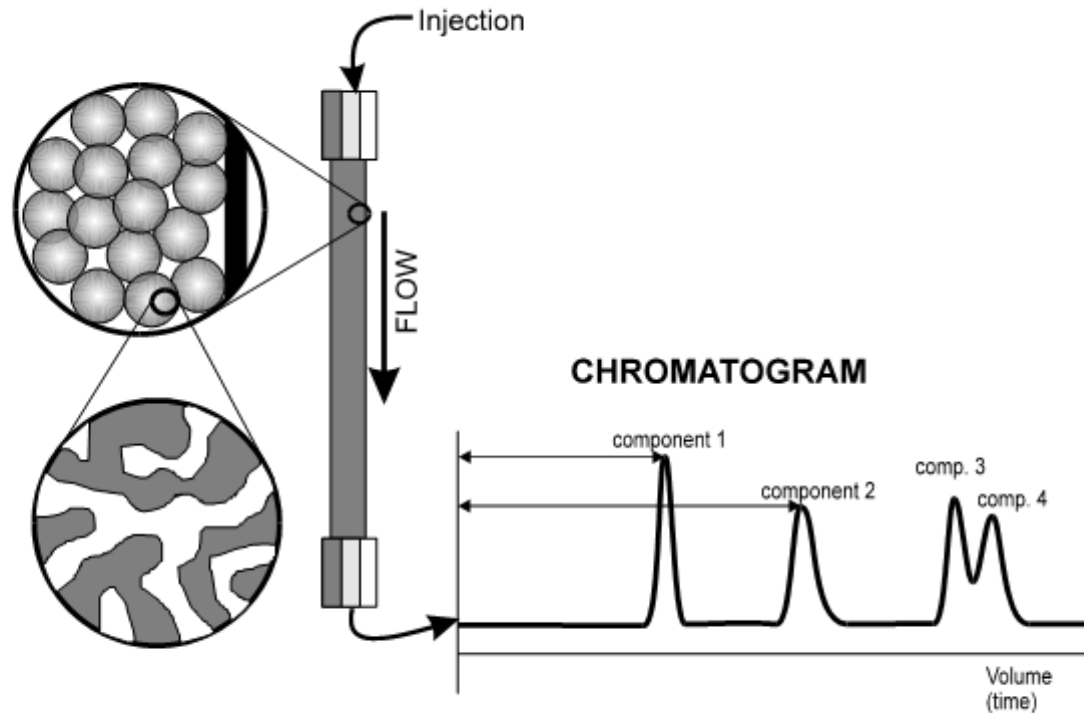
# Υγρή χρωματογραφία

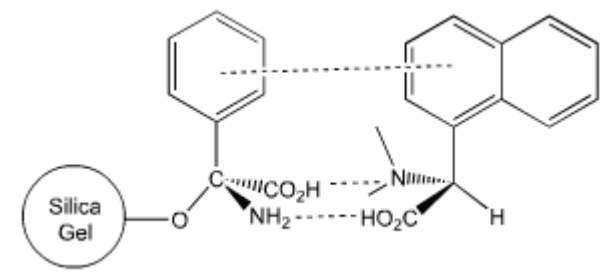
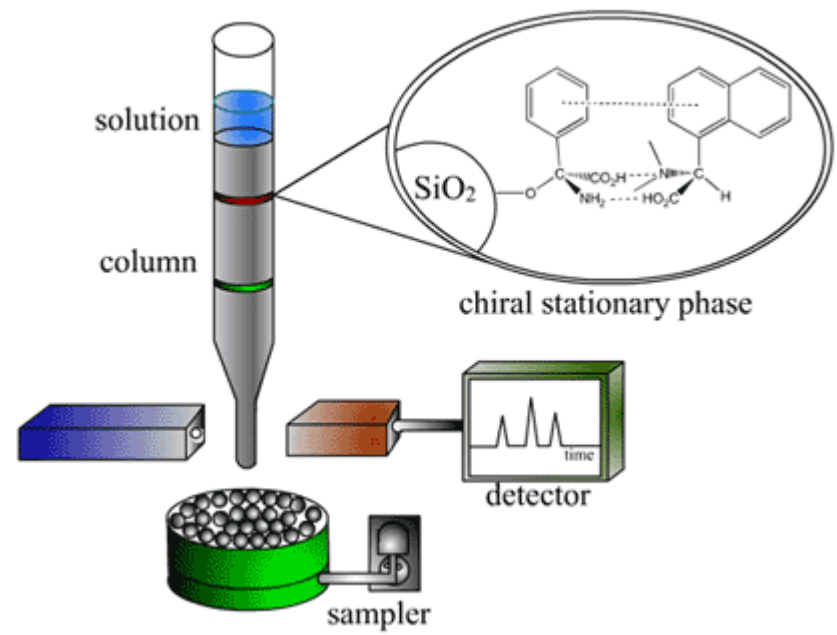
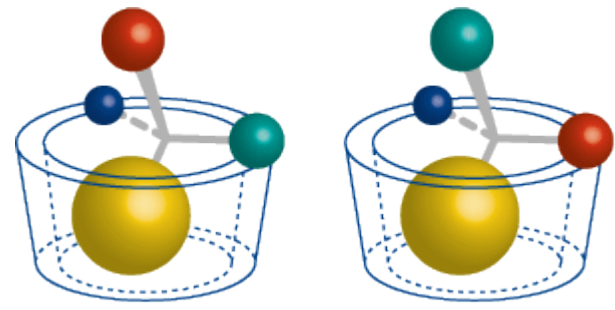
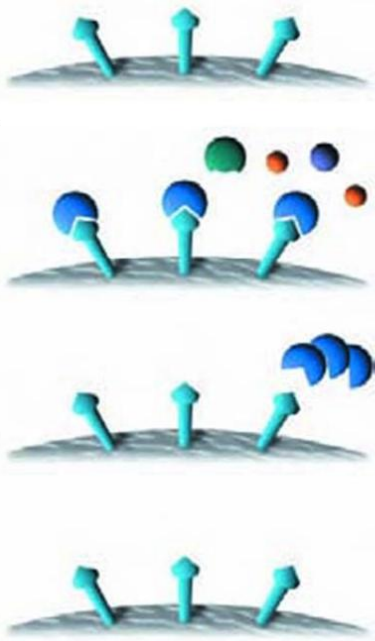
## Name of LC Method

Adsorption chromatography  
Partition chromatography  
Ion-exchange chromatography  
Size exclusion chromatography  
Affinity chromatography

## Type of Stationary Phase

solid, underivatized support  
liquid-coated or derivatized support  
support containing fixed charges  
porous support  
support with immobilized ligand





# Τέλος Ενότητας



Ευρωπαϊκή Ένωση  
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης

