

**Οι εικόνες και τα σχήματα των διαφανειών έχουν ληφθεί από τις πηγές που αναφέρονται στην αρχή των σημειώσεων/διαφανειών του μαθήματος ή σε κάθε διαφάνεια χωριστά.**

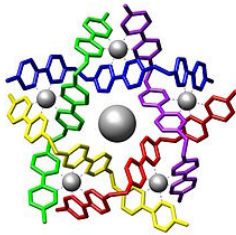
**Το υλικό που περιέχεται στις διαφάνειες υπόκειται στους περιορισμούς περί πνευματικών δικαιωμάτων. Απαγορεύεται η αναδημοσίευση ή η αναπαραγωγή των διαφανειών στο σύνολο τους ή τμηματικά με οποιονδήποτε τρόπο, σύμφωνα με τη σχετική Ελληνική και διεθνή νομοθεσία.**

## **Υπερμοριακή Χημεία**

## **Υπερμοριακή Χημεία**

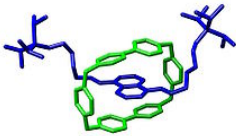
- **Εισαγωγή, Ορισμοί, Ιστορική Αναδρομή και Βασικές Αρχές της Υπερμοριακής Χημείας**
  - **Αρχές & Τύποι Μοριακής Αναγνώρισης**
  - **Σύμπλοκα Εγκλεισμού & Μεταφορά Φαρμακευτικών Ουσιών**
  - **Μοριακές Μηχανές και άλλες Νανοδομές**

## Υπερμοριακή Χημεία



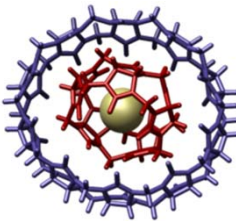
to a supermolecule. According to Dr. Lehn, who invented the term, a supermolecule is an organized, complex entity that is created from the association of two or more chemical species held together by intermolecular forces. Su-

Η υπερμοριακή χημεία καταπιάνεται με χημικά συστήματα που αποτελούνται από μικρότερα μόρια και δομικά στοιχεία τα οποία συγκρατούνται μεταξύ τους με ασθενείς διαμοριακές δυνάμεις και αντιστρεπτές αλληλεπιδράσεις (δεσμοί υδρογόνου, ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις, συναρμογή μεταλλικών ιόντων, αλληλεπιδράσεις π-π, κλπ).



Σημαντικές έννοιες που έχουν αναπτυχθεί στο πεδίο της υπερμοριακής χημείας: μοριακή αυτοοργάνωση, μοριακή αναγνώριση, χημεία ξενιστού-ξενιζομένου μορίου, μηχανικά «κλειδωμένες» υπερμοριακές αρχιτεκτονικές, κ.α.

Η υπερμοριακή χημεία είναι ένα διεπιστημονικό πεδίο στο οποίο συναντώνται και συν-διαμορφώνουν η Οργανική Χημεία, η Φυσικοχημεία, η Ανόργανη Χημεία και η Χημεία και Φυσική των Μακρομορίων.

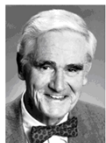


Οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις στηρίζονται σε φαινόμενα ισορροπίας, οπότε η δομή και η συμπεριφορά των υπερμοριακών συστημάτων καθορίζεται από την θερμοδυναμική τους ενέργεια (επίδραση θερμοκρασίας, διαλύτη, κλπ).

(a) K. Ariga & T. Kunitake, *Supramolecular Chemistry – Fundamentals and Applications*, Springer, 2006. (b) Wikipedia

## Υπερμοριακή Χημεία: Ιστορική Αναδρομή

### The Nobel Prize in Chemistry 1987



Donald J. Cram  
Prize share: 1/3



Jean-Marie Lehn  
Prize share: 1/3



Charles J. Pedersen  
Prize share: 1/3

The Nobel Prize in Chemistry 1987 was awarded jointly to Donald J. Cram, Jean-Marie Lehn and Charles J. Pedersen "for their development and use of molecules with structure-specific interactions of high selectivity".

**J. F. Stoddart: μοριακή αναγνώριση, αυτο-οργανούμενες δομές και διαδικασίες, μηχανικά «κλειδωμένες» υπερμοριακές αρχιτεκτονικές, μοριακές μηχανές, κ.α.**

**J. -P. Sauvage: κατενάνες και άλλες μοριακές μηχανές με απόκριση σε εξωτερικά ερεθίσματα (Επιβλέπων το PhD του: J.-M. Lehn)**

**B. L. Feringa: μοριακή αυτοοργάνωση και μοριακή αναγνώριση, μοριακή κίνηση, κατάλυση**

**C. J. Pedersen: ανακάλυψη και πρώτες μελέτες των αιθέρων στέμματος.**

**D. J. Cram: ανάπτυξη του πεδίου της μοριακής αναγνώρισης (εκλεκτική αλληλεπίδραση μορίων λόγω των συμπληρωματικών δομών τους)**

**J.-M. Lehn: ορισμός της «υπερμοριακής χημείας» και περαιτέρω ανάπτυξη του πεδίου**

The Nobel Prize in Chemistry 2016  
Jean-Pierre Sauvage, Sir J. Fraser Stoddart, Bernard L. Feringa

Share this: [f](#) [t](#) [g+](#) [v](#) [e](#) 1.9K

### The Nobel Prize in Chemistry 2016



Ill: N. Einshed. © Nobel Media 2016.  
Jean-Pierre Sauvage  
Prize share: 1/3



Photo: Northwestern University  
Sir J. Fraser Stoddart  
Prize share: 1/3



Ill: N. Einshed. © Nobel Media 2016.  
Bernard L. Feringa  
Prize share: 1/3

The Nobel Prize in Chemistry 2016 was awarded jointly to Jean-Pierre Sauvage, Sir J. Fraser Stoddart and Bernard L. Feringa "for the design and synthesis of molecular machines".

C. J. Pedersen: Οργανικός Χημικός στην DuPont - από τους ελάχιστους επιστήμονες που έχουν πάρει Nobel χωρίς να έχουν διδακτορικό δίπλωμα.

J.-M. Lehn: Υπερμοριακή Χημεία στο University of Strasbourg.

D. J. Cram: Οργανική Χημεία στο UCLA.

J. F. Stoddart: Οργανική Χημεία και Χημεία Υλικών στο Northwestern University.

J. -P. Sauvage: Χημεία των Ενώσεων Συναρμογής και Υπερμοριακής Χημείας στο University of Strasbourg.

B. L. Feringa: Οργανική Συνθετική και Φυσικο-Οργανική Χημεία στο University of Groningen και την Royal Netherlands Academy of Sciences.

## **Υπερμοριακή Χημεία: Ιστορική Αναδρομή**

---

**Χημικοί (μεταξύ άλλων) με Σημαντική Συνεισφορά στο Πεδίο της Υπερμοριακής Χημείας:**

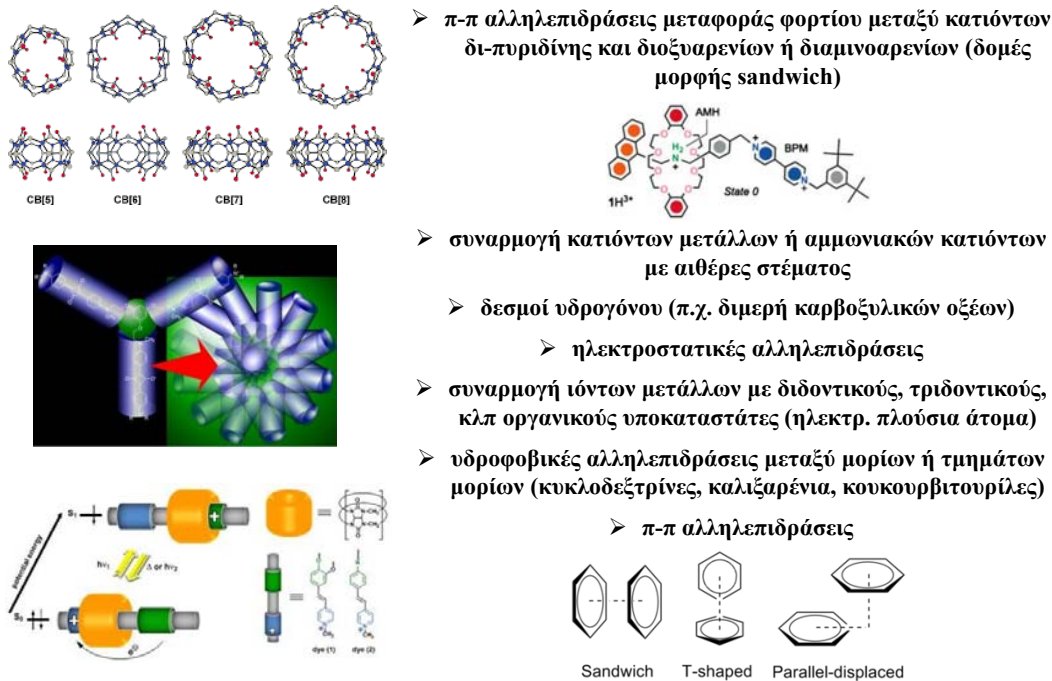
**Fritz Vögtle (Οργανική Χημεία στο University of Bonn):** δενδριμερή.

**Seiji Shinkai (Χημεία Υλικών και Βιοοργανική Χημεία στο Kyushu University):** χημεία ξενιστού-ξενιζομένου μορίου και μοριακή αναγνώριση.

**George Whitesides (Αναλυτική Χημεία, Χημεία Υλικών, Φυσικοχημεία, κ.α. στο Harvard University):** υπερμοριακή χημεία μέσω αυτοοργάνωσης.

**Peter Stang (Οργανική Χημεία στο University of Utah):** μοριακή αρχιτεκτονική και υπερμοριακή χημεία μέσω αυτοοργάνωσης.

## Υπερμοριακή Χημεία: Οι Βασικές Αλληλεπιδράσεις



(a) K. Ariga & T. Kunitake, *Supramolecular Chemistry – Fundamentals and Applications*, Springer, 2006. (b) Wikipedia

Οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις είναι σχετικά μεγάλες σε σχέση με τις υπόλοιπες διαμοριακές αλληλεπιδράσεις και το εύρος τους είναι αντιστρόφως ανάλογο με την διηλεκτρική σταθερά του μέσου (διάλυμα). Οι αλληλεπιδράσεις διπόλου-ιόντος και διπόλου-διπόλου είναι επίσης σημαντικές.

Προκειμένου να υπάρξουν δεσμοί υδρογόνου, οι χαρακτηριστικές ομάδες που συμμετέχουν πρέπει να είναι κατάλληλα διευθετημένες.

Οι van der Waals αλληλεπιδράσεις (αλληλεπιδράσεις μεταξύ στιγμιαίων διπόλων που δημιουργούνται στα ηλεκτρονιακά νέφη γειτονικών μορίων) επίσης μπορούν να παίξουν κάποιο ρόλο, ωστόσο είναι οι ασθενέστερες όλων των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων. Γίνονται σημαντικές όταν τα αλληλεπιδρώντα μόρια έχουν συμπληρωματικό σχήμα (σχέση κλειδιού-κλειδαριάς).

Ακόμα και σήμερα, δεν υπάρχει μια ενοποιημένη εξήγηση για τους παράγοντες που οδηγούν στην ύπαρξη των αλληλεπιδράσεων π-π (ελκτικές διαμοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ αρωματικών δακτυλίων) αλλά ούτε και σαφής κατανόηση των υδροφοβικών αλληλεπιδράσεων.

## Μοριακή Αναγνώριση

Η με ειδικό τρόπο δέσμευση ενός μορίου (ξενιζόμενο - guest) από ένα συμπληρωματικό του (ξενιστής - host) που οδηγεί στο αντίστοιχο σύμπλοκο ξενιστή-ξενιζομένου μορίου (host-guest complex).

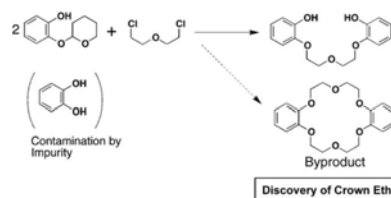
Η μοριακή αναγνώριση αποτελεί τη βάση της υπερμοριακής χημείας και των εφαρμογών της.

### Αιθέρες στέμματος και σχετικές δομές

Οι αιθέρες στέμματος είναι τα πρώτα τεχνητά μόρια-ξενιστές που ανακαλύφθηκαν.

Ο πρώτος αιθέρας στέμματος συντέθηκε τυχαία από τον Pedersen, ο οποίος παρατήρησε την αύξηση της διαλυτότητας του  $\text{KMnO}_4$  στο βενζόλιο και το χλωροφόρμιο παρουσία της νέας αυτής ένωσης.

Οι αιθέρες στέμματος μπορούν να συναρμοστούν με ιόντα μετάλλων και αμμωνιακά κατιόντα λόγω αλληλεπιδράσεων ιόντος-διπόλου και δεσμών υδρογόνου αντίστοιχα. Το ταιρίασμα του μεγέθους του δακτυλίου με το μέγεθος του κατιόντος είναι ζωτικής σημασίας (συνεργιστικά φαινόμενα συναρμογής). Οι δακτύλιοι των αιθέρων στέμματος είναι εύκαμπτοι. Όταν το ιόν είναι μεγαλύτερο από τον δακτύλιο, μπορεί να σχηματισθούν σύμπλοκα 2/1 (sandwich-type).



	12-Crown-4	15-Crown-5	18-Crown-6	21-Crown-7
Inner Diameter / nm	0.12– 0.15	0.15– 0.22	0.26– 0.32	0.34– 0.43
$\text{Li}^+$ (ϕ.136 nm)	-0.57	1.21	0.00	-
$\text{Na}^+$ (ϕ.194 nm)	1.67	3.32	4.28	2.12
$\text{K}^+$ (ϕ.266 nm)	1.60	3.50	5.67	4.30
$\text{Cs}^+$ (ϕ.334 nm)	1.63	2.74	4.50	5.01

Binding Constant in Methanol ( $\log K_d$ )

K. Ariga & T. Kunitake, *Supramolecular Chemistry – Fundamentals and Applications*, Springer, 2006.

Η ονομασία αιθέρας στέμματος δόθηκε από τον Pedersen καθώς το κατιόν είναι σα να «φοράει» τον αιθέρα σαν στέμμα.

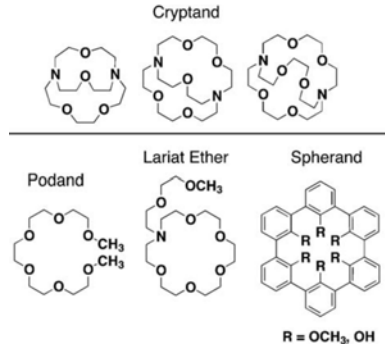
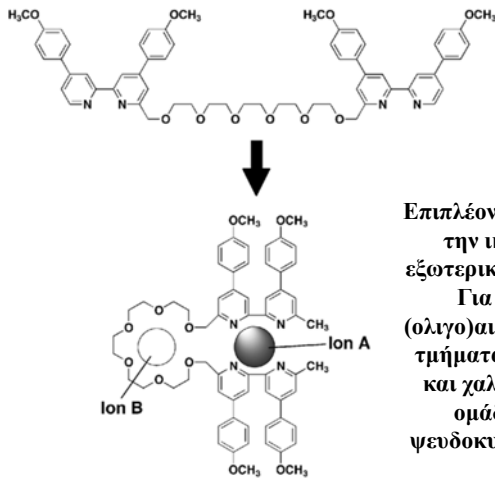
Ο αριθμός πριν από το όνομα του αιθέρα στέμματος δείχνει τον αριθμό των ατόμων του δακτυλίου, και ο αριθμός μετά το όνομα τον αριθμό των ατόμων Ο.

Όσο μεγαλύτερη σταθερά συναρμογής παρουσιάζει ένας αιθέρας στέμματος για ένα κατιόν, τόσο ισχυρότερα δεσμεύεται το συγκεκριμένο κατιόν από τον συγκεκριμένο αιθέρα.



## Μοριακή Αναγνώριση

Έχουν σχεδιαστεί/συντεθεί και «βελτιωμένες» (ολιγο)αιθερικές δομές με περισσότερη εκλεκτικότητα (π.χ. λιγότερη ευκαμψία των δακτυλίων) δηλαδή αυστηρότερη συσχέτιση μεγέθους ξενιστή/ξενιζομένου ιόντος (δεξιά).



Επιπλέον, έχουν συντεθεί αιθέρες στέμματος που διαφοροποιούν την ικανότητα τους να συναρμολογούν κατιόντα μέσω μιας εξωτερικής παρέμβασης/ερεθίσματος (αποκρίσιμα συστήματα). Για παράδειγμα, ο αιθέρας στα αριστερά διαθέτει ένα (ολιγο)αιθερικό τμήμα και δύο ομάδες διπυριδίνης. Τα δύο αυτά τμήματα έχουν διαφορετική συγγένεια για κατιόντα αλκαλίων και χαλκού. Παρουσία ιόντων χαλκού (συναρμογή με τις δύο ομάδες διπυριδίνης) το (ολιγο)αιθερικό τμήμα αποκτά ψευδοκυκλική δομή, με αποτέλεσμα να αυξάνεται σημαντικά η συγγένεια του για αλκαλικά κατιόντα.

K. Ariga & T. Kunitake, *Supramolecular Chemistry – Fundamentals and Applications*, Springer, 2006.

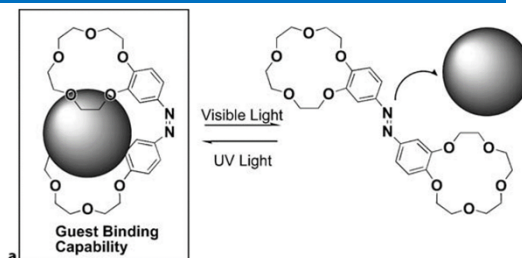
Lariat: λάσο

Αποκρίσιμα συστήματα: αλλάζουν τη συμπεριφορά τους ανάλογα με το περιβάλλον που βρίσκονται ή με ένα εξωτερικό ερέθισμα.

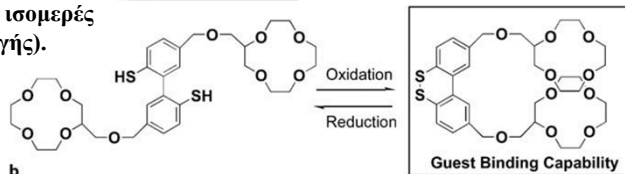
## Μοριακή Αναγνώριση

### Ανάπτυξη αποκρίσιμων συστημάτων μοριακής αναγνώρισης με αιθέρες στέμματος

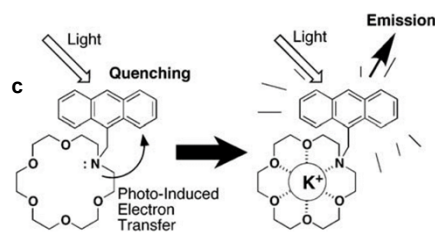
**a:** Φωτο-αποκρίσιμο σύστημα μοριακής αναγνώρισης. Το αζο-βενζολικό τμήμα του συγκεκριμένου συστήματος είναι φωτοεαίσθητο. Με ακτινοβολία με υπεριώδη ακτινοβολία ισομερίζεται αποκλειστικά στο *cis* ισομερές (δυνατότητα συναρμογής κατιόντων), ενώ με ακτινοβολία στο ορατό δίνει το *trans* ισομερές (δεν υπάρχει δυνατότητα συναρμογής).



**b:** Οξειδωαναγωγικά αποκρίσιμο σύστημα (θειόλες-δισουλφίδια).



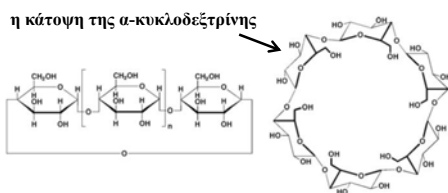
**c:** Μοριακή αναγνώριση επάγει τη δυνατότητα φθορισμού. Στο σύστημα αυτό, με συναρμογή ενός κατιόντος καλίου δεν παρατηρείται η ενδομοριακή απόσβεση μέσω PET που παρατηρείται στο ελεύθερο σύστημα, λόγω της μη διαθεσιμότητας του ασύζευκτου ζεύγους ηλεκτρονίων του ατόμου αζώτου.



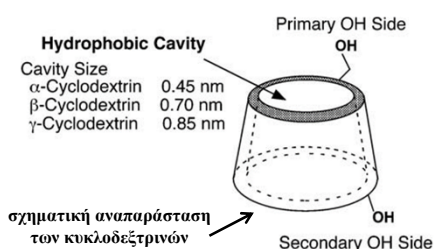
K. Ariga & T. Kunitake, *Supramolecular Chemistry – Fundamentals and Applications*, Springer, 2006.

# Μοριακή Αναγνώριση

## Κυκλοδεξτρίνες



Φυσικοί ξενιστές (ολιγοσακχαρίτες) γνωστοί πριν ανακαλυφθούν οι αιθέρες στέμματος. Μπορούν να ληφθούν από το άμυλο μέσω συγκεκριμένων ενζύμων. Οι ολιγοσακχαρίτες με 6, 7 και 8 γλυκοπυρανοζιδικές ομάδες είναι οι περισσότεροι κοινοί. Ονομάζονται α-, β-, και γ-κυκλοδεξτρίνη, αντίστοιχα.

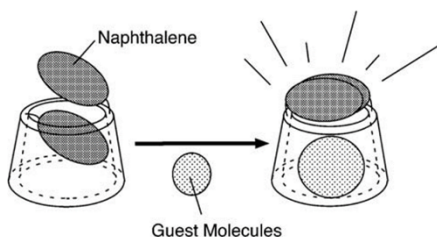


Καθώς οι πρωτοταγείς υδροξυλομάδες βρίσκονται στην είσοδο της στενής εισόδου και οι δευτεροταγείς στην άλλη είσοδο της ανοικτής κυλινδρικής δομής, το εσωτερικό των κυκλοδεξτρινών δε διαθέτει υδροξυλομάδες και είναι υδρόφοβο. Συνεπώς, κυκλοδεξτρίνες που βρίσκονται σε υδατικό διάλυμα μπορούν να φιλοξενούν στο εσωτερικό τους υδρόφοβα μόρια όπως πολυαρωματικούς υδρογονάνθρακες. Και εδώ, η συσχέτιση του μεγέθους ξενιστή/ξενιζομένου μορίου είναι απαραίτητη προϋπόθεση για ικανοποιητική μοριακή αναγνώριση.

Οι υδροξυλομάδες των κυκλοδεξτρινών μπορούν να παραγωγιοποιηθούν κατά βούληση ώστε να αποκτήσουν τις επιθυμητές τροποποιημένες ιδιότητες (στερεοχημικές, ηλεκτρονικές, επιπλέον χαρακτηριστικές ομάδες για μοριακή αναγνώριση, κλπ)

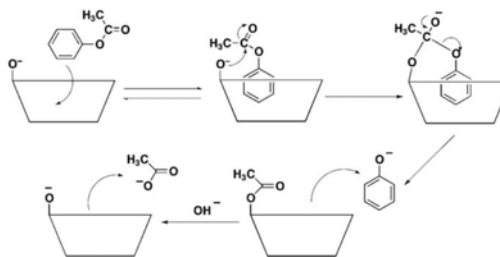
K. Ariga & T. Kunitake, *Supramolecular Chemistry – Fundamentals and Applications*, Springer, 2006.

## Μοριακή Αναγνώριση



Παράδειγμα μοριακής αναγνώρισης κάνοντας χρήση κυκλοδεξτρινών: όταν η  $\beta$ -κυκλοδεξτρίνη βρίσκεται σε υδατικό διάλυμα σε αναλογία 1/2 με ναφθαλένιο, δεν παρατηρείται φθορισμός. Με την εισαγωγή στο διάλυμα ενός ξενιζομένου μορίου με μεγαλύτερη συγγένεια για την κυκλοδεξτρίνη από το ναφθαλένιο, το ναφθαλένιο εξωθείται από την κυκλοδεξτρίνη σχηματίζοντας διμερή τα οποία φθορίζουν ισχυρά στα 400nm.

Οι κυκλοδεξτρίνες, όταν είναι διαλυμένες σε υδατικά μέσα, διαθέτουν μία μικρή υδρόφοβη κοιλότητα ανάλογη με αυτή των ενζύμων. Συνεπώς, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ενζυμικοί μίμοι. Στο παράδειγμα παρουσιάζεται η καταλύμενη από κυκλοδεξτρίνη αλκαλική υδρόλυση φαινυλεστέρων.



Σημειώνεται, ότι λόγω της ύπαρξης δεσμών υδρογόνου μεταξύ των γειτονικών δευτεροταγών υδροξυλομάδων των κυκλοδεξτρινών, αυτές αποπρωτονιώνονται σε χαμηλότερα pH (ευκολότερα) από ότι οι κοινές δευτεροταγείς αλκοόλες.

K. Ariga & T. Kunitake, *Supramolecular Chemistry – Fundamentals and Applications*, Springer, 2006.

Στο παράδειγμα της καταλύμενης από κυκλοδεξτρίνη αλκαλικής υδρόλυσης των φαινυλεστέρων: Το φαινύλιο, λόγω υδρόφοβων αλληλεπιδράσεων, εισέρχεται στο εσωτερικό της κυκλοδεξτρίνης, με την εστερική ομάδα να μένει εκτεθειμένη για πυρηνόφιλη προσβολή από μία δευτεροταγή υδροξυλομάδα της κυκλοδεξτρίνης. Αποχώρηση του φαινοξειδίου και υδρόλυση του οξικού εστέρα της κυκλοδεξτρίνης ολοκληρώνουν τον καταλυτικό κύκλο, αναγεννώντας την αποπρωτονιωμένη, καταλυτικά ενεργή μορφή της κυκλοδεξτρίνης.

## Μοριακή Αναγνώριση

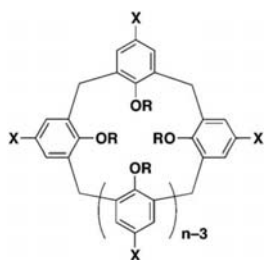
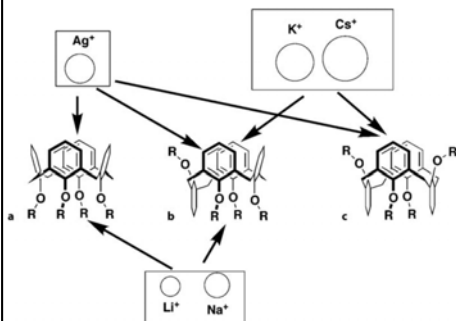


Figure 2.16. Calix[n]arene

Τα καλιζαρένια (calix[n]arene) αναπτύχθηκαν και μελετήθηκαν αργότερα από τις κυκλοδεξτρίνες και τους αιθέρες στέμματος. Είναι μακροκυκλικά μόρια με υδρόφοβες κοιλότητες, αποτελούμενα από φαινολικές ομάδες συνδεδεμένες με μεθυλενικές γέφυρες. Τα δομικά χαρακτηριστικά των καλιζαρενίων (υδροξυλομάδες των φαινολών, αρωματικοί δακτύλιοι, μεθυλενικές γέφυρες) επιτρέπουν δομικές τροποποιήσεις κατά βούληση. Έχουν συντεθεί καλιζαρένια διαφόρων μεγεθών, καθένα εκ των οποίων έχει διαμορφωτικά ισομερή.

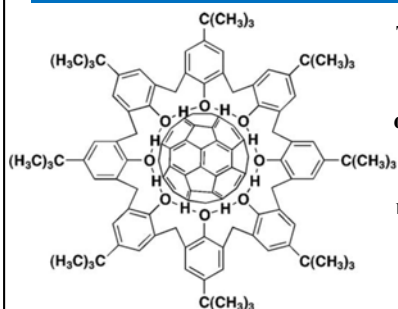


Ο αριθμός n στο όνομα τους δείχνει πόσες φαινολικές ομάδες περιλαμβάνουν στη δομή τους. Όταν στη μεθυλενική ομάδα-γέφυρα (meso position,  $R_b$ ) υπάρχει κάποιος υποκαταστάτης, αυτός δηλώνεται στην αρχή του ονόματος του καλιζαρενίου με το πρόθεμα C (πχ C-methylcalix[6]arene). Εδώ, παρουσιάζονται τα τρία διαμορφωμερή (a,b,c) του καλιζαρενίου που διαθέτει τέσσερις φαινολικές ομάδες. Τα ισομερή αυτά έχουν διαφορετική εκλεκτικότητα για φιλοξενία μεταλλικών ιόντων στο πάνω και το κάτω μέρος της κοιλότητας τους, όπως παρουσιάζεται στο σχήμα.

K. Ariga & T. Kunitake, *Supramolecular Chemistry – Fundamentals and Applications*, Springer, 2006.

Το πρώτο συνθετικό του ονόματος «καλιζαρένια» (calix) προέρχεται από τη λέξη chalice, δηλαδή ένα κοντό φαρδύ κύπελλο (πχ όπως αυτά που χρησιμοποιούνται στις εκκλησιαστικές τελετές).

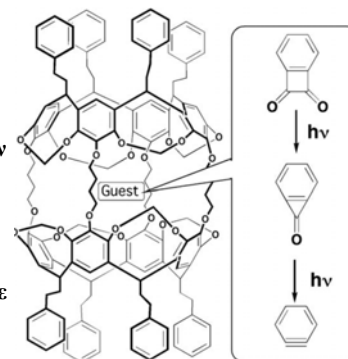
## Μοριακή Αναγνώριση



Το καλιζαρενίου του σχήματος (calix[8]arene) μπορεί να δεσμεύσει αποτελεσματικά το φουλερένιο  $C_{60}$ . Ο σχηματισμός αυτού του συμπλόκου εγκλεισμού αποτελεί μία από τις πολύ αποτελεσματικές μεθόδους διαχωρισμού του φουλερενίου  $C_{60}$  από τα μεγαλύτερα φουλερένια. Αρχικά γίνεται καταβύθιση του 1/1 συμπλόκου φουλερενίου/καλιζαρενίου με προσθήκη του καλιζαρενίου σε διάλυμα του μίγματος φουλερενίων σε τολουόλιο και ακολουθεί απομόνωση και διάλυση του συμπλόκου σε χλωροφόρμιο, η οποία οδηγεί σε διάλυση του καλιζαρενίου και καταβύθιση του καθαρού φουλερενίου  $C_{60}$ .

### Μοριακές Κάψουλες

Έχουν σχεδιαστεί τρισδιάστατες δομές που μπορούν να δημιουργήσουν έναν καλά προστατευμένο χώρο από το περιβάλλον. Οι δομές αυτές μπορεί να συγκρατούνται είτε με ομοιοπολικούς δεσμούς (όπως εδώ) είτε να σχηματίζονται in situ μέσω διαμοριακών αλληλεπιδράσεων. Τέτοιου είδους κάψουλες μπορούν να σταθεροποιούν (αύξηση του χρόνου ζωής) ακόμα και πολύ ασταθή χημικά είδη ή να λειτουργούν ως περιβάλλον για την πραγματοποίηση αντιδράσεων. Εδώ, έχουμε ένα παράδειγμα μοριακής κάψουλας που επιτρέπει την παρατήρηση του βενζυνίου με  $^1H$  και  $^{13}C$  NMR στους  $-75\text{ }^\circ\text{C}$ , κάτι που χωρίς τον εγκλεισμό του στην κάψουλα θα ήταν αδύνατο.

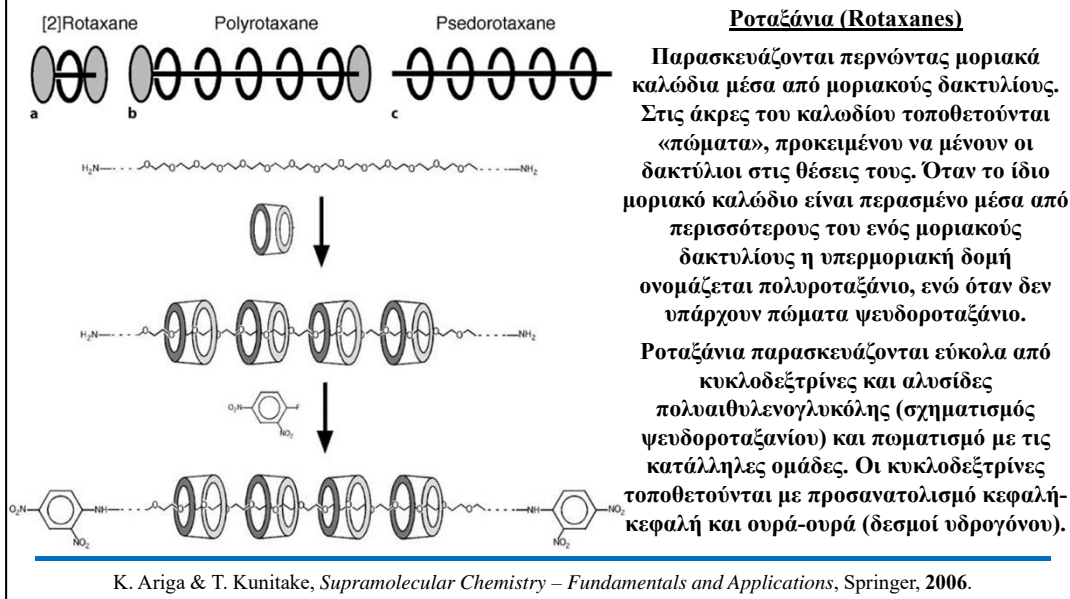


K. Ariga & T. Kunitake, *Supramolecular Chemistry – Fundamentals and Applications*, Springer, 2006.

Το βενζύνιο παράγεται με ακτινοβόληση της βενζοκυκλοβουτενοδιόνης μέσω της βενζοκυκλοπροπενόνης.

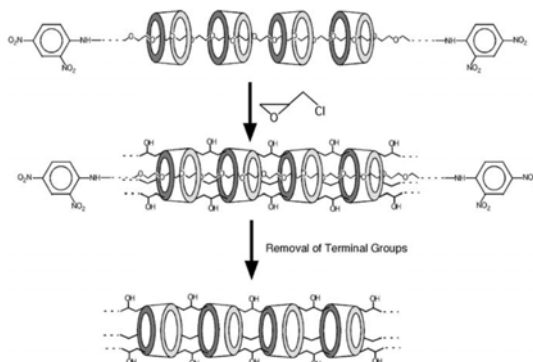
## Μοριακή Αυτοοργάνωση & Μηχανικά «Κλειδωμένες» Υπερμοριακές Αρχιτεκτονικές

Όσα είδαμε μέχρι τώρα αποτελούν παραδείγματα μοριακής αυτοοργάνωσης. Μοριακή αυτοοργάνωση είναι η αυθόρμητη κατασκευή μοριακών δομών χωρίς την καθοδήγηση από εξωτερικούς παράγοντες (εκτός του κατάλληλου περιβάλλοντος). Η αυτοοργάνωση μπορεί να είναι διαμοριακή (υπερμοριακά συστήματα) ή ενδομοριακή (π.χ. στην τρισδιάστατη δομή πρωτεϊνών).



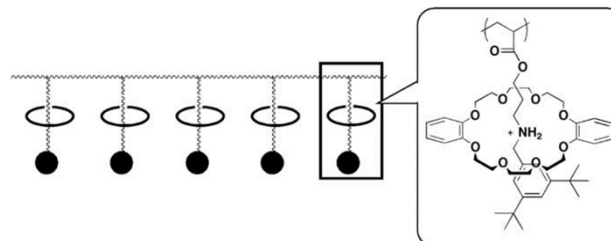
Οι μηχανικά «κλειδωμένες» υπερμοριακές αρχιτεκτονικές αποτελούνται από μόρια τα οποία είναι συνδεδεμένα ως αποτέλεσμα της τοπολογίας τους. Μεταξύ των διαφόρων τμημάτων των αρχιτεκτονικών αυτών μπορεί να αναπτύσσονται αλληλεπιδράσεις, αλλά αυτές δεν είναι ομοιοπολικής φύσης.

## Μοριακή Αυτοοργάνωση & Μηχανικά «Κλειδωμένες» Υπερμοριακές Αρχιτεκτονικές



Εάν οι κυκλοδεξτρίνες ενός ροταξανίου συνδεθούν ομοιοπολικά (π.χ. μέσω αντίδρασης με επιγλωροϋδρίνη) και στη συνέχεια αφαιρεθούν τα πόματα και τελικά το μοριακό καλώδιο του ροταξανίου, μπορεί να ληφθεί ένας μοριακός σωλήνας αποτελούμενος από κυκλοδεξτρίνες.

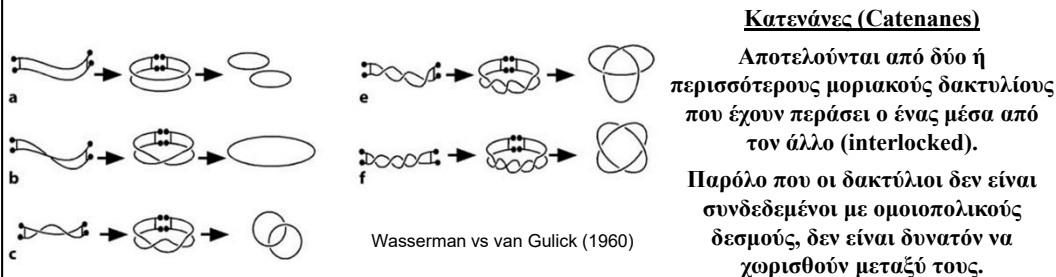
Στο σχηματισμό ροταξανίων μπορεί να χρησιμοποιηθεί οποιοδήποτε κυκλικό μόριο παρουσιάζει θετική υπερμοριακή αλληλεπίδραση με ένα μοριακό καλώδιο. Εδώ, έχουμε σχηματισμό πολλών παράλληλων ροταξανίων μέσω της αλληλεπίδρασης αιθέρων στέμματος με αμμωνιακά κατιόντα.



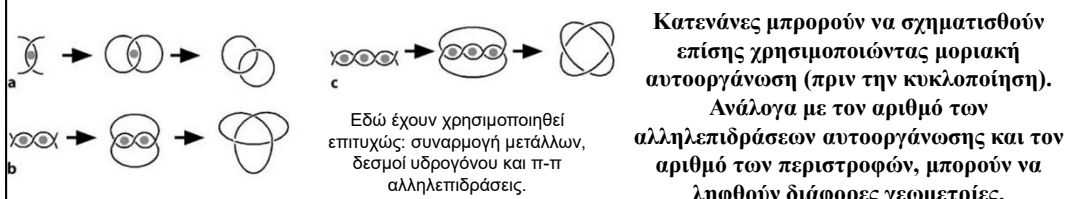
K. Ariga & T. Kunitake, *Supramolecular Chemistry – Fundamentals and Applications*, Springer, 2006.



## Μοριακή Αυτοοργάνωση & Μηχανικά «Κλειδωμένες» Υπερμοριακές Αρχιτεκτονικές



Στο επάνω σχήμα παρουσιάζονται οι στρατηγικές για σχηματισμό κατενανών με διάφορες γεωμετρίες, μέσω ομοιοπολικής σύνδεσης των τερματικών ομάδων και ακολούθως ομοιοπολικής αποσύνδεσης των πρώην διαμοριακών συνδέσεων (οι δύο πρώτες προσεγγίσεις δεν οδηγούν σε κατενάνες, καθώς απαιτούνται περισσότερες από μία «περιστροφές» πριν την κυκλοποίηση). e: μοριακός κόμπος (molecular knot), f: διπλά κλειδωμένη κατενάνη (doubly-locked catenane).

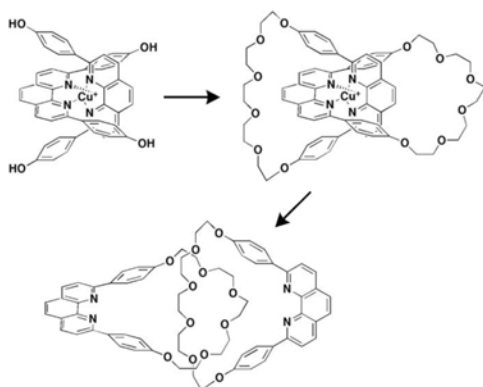


K. Ariga & T. Kunitake, *Supramolecular Chemistry – Fundamentals and Applications*, Springer, 2006.

Catena: λατινική λέξη που σημαίνει ενωμένες αλυσίδες.

Γύρω στο 1960 ο van Gulick υπέβαλε προς δημοσίευση μία επιστημονική εργασία που περιέγραφε διάφορες στρατηγικές για την αποτελεσματική παρασκευή κατενανών. Η εργασία αυτή απορρίφθηκε από τους κριτές και το επιστημονικό περιοδικό, με αποτέλεσμα ως επιστήμονας που ανακάλυψε και μελέτησε τις κατενάνες πρώτος να αναγνωρισθεί ο Wasserman (το 1960 είχε πράγματι παρασκευάσει κατενάνες, αλλά τυχαία και ως παραπροϊόντα με χαμηλή απόδοση σε αντιδράσεις σχηματισμού μακροκυκλικών ενώσεων). Η εργασία του van Gulick έγινε τελικά δεκτή και δημοσιεύθηκε στην αρχική της μορφή 33 χρόνια αργότερα, το 1993!

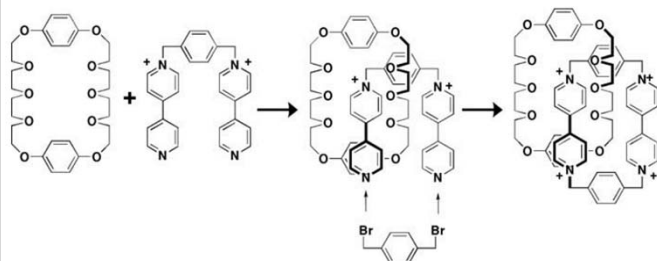
## Μοριακή Αυτοοργάνωση & Μηχανικά «Κλειδωμένες» Υπερμοριακές Αρχιτεκτονικές



Εδώ παρουσιάζονται δύο παραδείγματα παρασκευής κατενανών μέσω μοριακής αυτοοργάνωσης πριν την κυκλοποίηση.

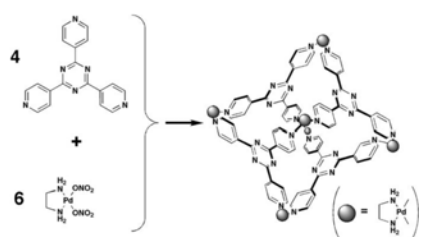
Στην πρώτη περίπτωση χρησιμοποιείται η τετραεδρική γεωμετρία συναρμογής του Cu(I) με δύο υποκαταστάτες φαινανθρολίνης, ακολουθούμενη από το κλείσιμο των δύο δακτυλίων και την αφαίρεση του Cu.

Στη δεύτερη περίπτωση χρησιμοποιούνται με παρόμοιο τρόπο οι π-π αλληλεπιδράσεις μεταφοράς φορτίου μεταξύ των κατιόντων της δι-πυριδίνης και των διοξυαρενίων (δομή μορφής sandwich).

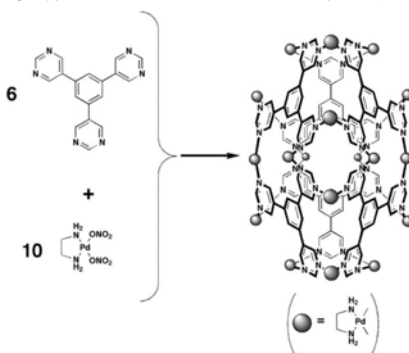
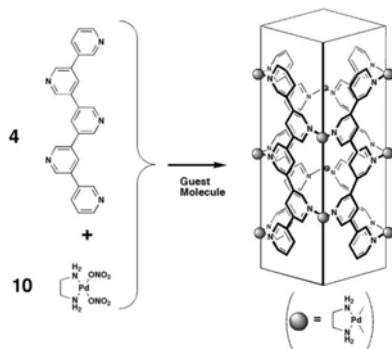


K. Ariga & T. Kunitake, *Supramolecular Chemistry – Fundamentals and Applications*, Springer, 2006.

## Μοριακή Αυτοοργάνωση



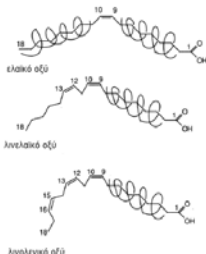
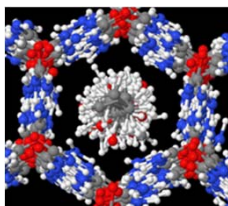
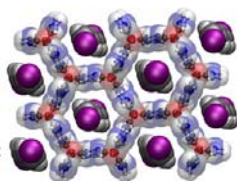
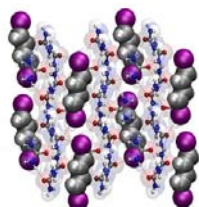
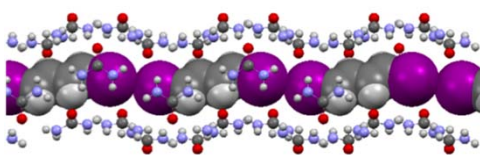
Με παρόμοια λογική μπορούν να ληφθούν εξαιρετικά πολύπλοκες δομές διαφόρων σχημάτων και αρχιτεκτονικών (μοριακοί κλωβοί/σωλήνες/κάψουλες). Σε αυτές τις περιπτώσεις, η περισσότερη δουλειά γίνεται σε επίπεδο οργανικής σύνθεσης (παρασκευή των κατάλληλων οργανικών υποκαταστατών) και φυσικοχημικού χαρακτηρισμού των υπερμοριακών δομών. Οι δομές αυτές μπορούν να έχουν διάφορες εφαρμογές, όπως την πραγματοποίηση οργανικών αντιδράσεων ειδικών στερεοχημικών απαιτήσεων ή απουσία νερού (ενώ πραγματοποιούνται σε υδατικά μέσα).



K. Ariga & T. Kunitake, *Supramolecular Chemistry – Fundamentals and Applications*, Springer, 2006.

Περισσότερο εκτεταμένη αναφορά σε τέτοιου είδους δομές, τις παρασκευές, τις μεθόδους χαρακτηρισμού και τις εφαρμογές τους γίνεται στο τμήμα του μαθήματος που διδάσκεται από το Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας.

## Μοριακή Αυτοοργάνωση: Σύμπλοκα Εγκλεισμού της Ουρίας



Στο Εργαστήριο Οργανικής Χημείας ΙΙΙ είχαμε δει το σχηματισμό συμπλόκων εγκλεισμού της ουρίας με το ελαϊκό οξύ.

Το κρυσταλλικό πλέγμα της ουρίας σχηματίζεται και συγκρατείται μέσω δεσμών υδρογόνου μεταξύ γειτονικών μορίων ουρίας. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την ελικοειδή διάταξη των μορίων της ουρίας. Στον κενό κυλινδρικό χώρο μεταξύ των ελίκων, διαμέτρου 5Å, μπορούν να εγκλεισθούν ευθύγραμμο μόρια (ή μόρια με ευθύγραμμο τμήματα στη δομή τους) δίνοντας τα αντίστοιχα σύμπλοκα εγκλεισμού. Αυτά είναι τόσο σταθερότερα, όσο μεγαλύτερο είναι το ευθύγραμμο τμήμα της αλυσίδας του μορίου, καθώς τα σύμπλοκα αυτά σταθεροποιούνται με δυνάμεις van der Waals.

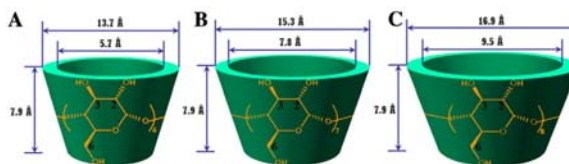
Η cis-γεωμετρία των φυσικών πολυακόρεστον λιπαρών οξέων προσδίδει στα μόρια τους κεκαμμένη μορφή και μάλιστα τόσο περισσότερο όσο περισσότερους cis δ.δ. έχουν. Όσο περισσότερο αποκλίνουν από την ευθύγραμμη γεωμετρία τα μόρια, τόσο δυσκολότερος είναι ο εγκλεισμός τους στο κρυσταλλικό πλέγμα της ουρίας.

(a) Σημειώσεις Εργαστηρίου Οργανικής Χημείας ΙΙΙ. (b) Wikipedia

Υπενθυμίζεται, ότι στο Εργαστήριο Οργανικής Χημείας ΙΙΙ κάνοντας χρήση της αυξημένης ικανότητας του ελαϊκού οξέος να σχηματίζει σύμπλοκα εγκλεισμού με την ουρία, σε σχέση με άλλα λιπαρά οξέα μεγαλύτερης ακορεστότητας (βλέπε διαφάνεια), είχαμε καταφέρει να διαχωρίσουμε και να απομονώσουμε το ελαϊκό οξύ από το εν λόγω μίγμα.

## Σύμπλοκα Εγκλεισμού & Μεταφορά Φαρμακευτικών Ουσιών

Οι κοιλότητες των  $\alpha$ -,  $\beta$ -, και  $\gamma$ -κυκλοδεξτρινών έχουν ίδιο «βάθος» αλλά διαφορετικές διαμέτρους.



Οι κυκλοδεξτρίνες μπορούν να ενσωματώνουν μικρά μόρια, ιόντα, πρωτεΐνες ή ολιγονουκλεοτίδια στην υδρόφοβη κοιλότητα τους και λόγω της χαμηλής τους τοξικότητας μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη μεταφορά φαρμακευτικών ουσιών (μέσω των αντίστοιχων συμπλόκων εγκλεισμού).

Οι εν λόγω εφαρμογές μπορούν να αφορούν την αύξηση της διαλυτότητας, σταθερότητας, και απορροφητικότητας φαρμακευτικών ουσιών, την ελεγχόμενη αποδέσμευση τους, τη μείωση της τοπικής και συνολικής τοξικότητας τους, την «κάλυψη» ανεπιθύμητης οσμής ή γεύσης, ή ακόμα και τη βελτίωση της διαπερατότητας τους διαμέσου βιολογικών φραγμών.

Χρησιμοποιούνται για χορήγηση από το στόμα, τη μύτη, τα μάτια, το έντερο, ή μέσω του δέρματος.

Προκειμένου να βελτιωθούν τα φαρμακολογικά χαρακτηριστικά των κυκλοδεξτρινών (διαλυτότητα, ικανότητα εγκλεισμού, τοξικότητα, ελεγχόμενη αποδέσμευση) αυτές μπορούν να παραγωγιστούν κατάλληλα (αύξηση υδροφοβικότητας ή διαλυτότητας, μετατροπή σε αμφίφυλα, αποτελεσματικότερη βιοαποικοδόμηση, κλπ).

Σήμερα υπάρχουν περισσότερα από 30 φαρμακευτικά προϊόντα ευρείας χρήσης που στηρίζονται σε κυκλοδεξτρίνες.

Zhang, Ma *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2013**, 65, 1215-1233

Υπενθυμίζεται ότι οι  $\alpha$ -,  $\beta$ -, και  $\gamma$ -κυκλοδεξτρίνες είναι ολιγοσακχαρίτες με 6, 7 και 8 γλυκοπυρανοζιδικές ομάδες αντίστοιχα.

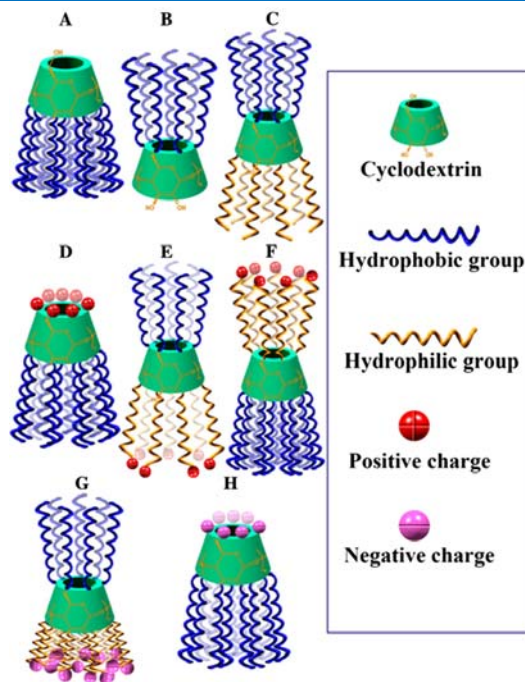
Πρέπει να σημειωθεί ότι κάποια παράγωγα των κυκλοδεξτρινών παρουσιάζουν νεφροτοξικότητα.

## Σύμπλοκα Εγκλεισμού & Μεταφορά Φαρμακευτικών Ουσιών

Προκειμένου να αυξηθεί η αλληλεπίδραση των κυκλοδεξτρινών με τις βιολογικές μεμβράνες ή η ικανότητα τους για αυτο-οργάνωση σε υδατικά διαλύματα, έχει συντεθεί μια πλειάδα παραγωγισμένων κυκλοδεξτρινών (π.χ. με ουδέτερα, κατιονικά ή ανιονικά αμφίφυλα).

Για παράδειγμα, αμφίφυλες κατιονικές κυκλοδεξτρίνες έχουν χρησιμοποιηθεί για τη μεταφορά γονιδιακού υλικού σε γονιδιακή θεραπεία.

Υδρόφοβες κυκλοδεξτρίνες έχουν χρησιμοποιηθεί ως μεταφορείς και σύμπλοκα σταθερής ταχύτητας αποδέσμευσης φαρμακευτικών ουσιών.



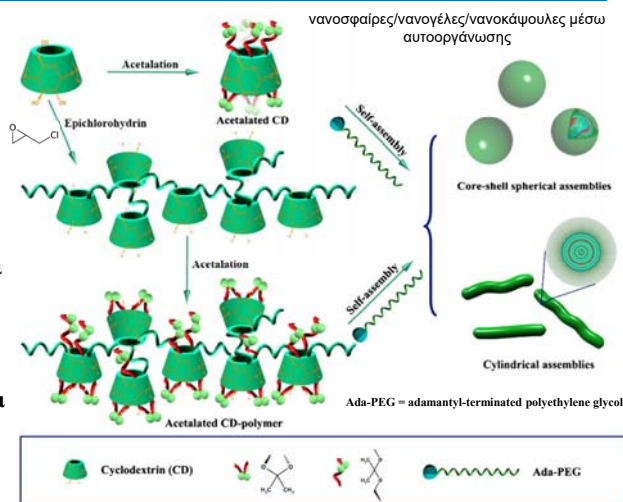
Zhang, Ma *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2013**, 65, 1215-1233

Η πλευρά της κυκλοδεξτρίνης στην οποία βρίσκονται οι πρωτοταγείς υδροξυλομάδες ονομάζεται και πρωτοταγής πλευρά (primary side/face). Αντίστοιχα, η πλευρά στην οποία βρίσκονται οι δευτεροταγείς υδροξυλομάδες ονομάζεται και δευτεροταγής πλευρά (secondary side/face).

## Σύμπλοκα Εγκλεισμού & Μεταφορά Φαρμακευτικών Ουσιών

Πολυμερή που περιέχουν κυκλοδεξτρίνες έχουν συντεθεί ως υλικά με πολλαπλές θέσεις μοριακής αναγνώρισης και δυνατότητα αυτοοργάνωσης, ή προκειμένου να αυξηθεί η βιοσυμβατότητα πολυμερών για βιοιατρικές εφαρμογές, ή να ληφθούν λειτουργικά υλικά για ελεγχόμενη αποδέσμευση φαρμακευτικών ουσιών και γονιδιώματος.

Πολυμερή κυκλοδεξτρινών μπορούν να παρασκευασθούν μέσω πολυσυμπύκνωσης με επιχλωροϋδρίνη. Οι ομάδες των κυκλοδεξτρινών μπορούν να καταστούν υδρόφοβες μέσω προστασίας των υδροξυλομάδων τους ως ακετάλες.

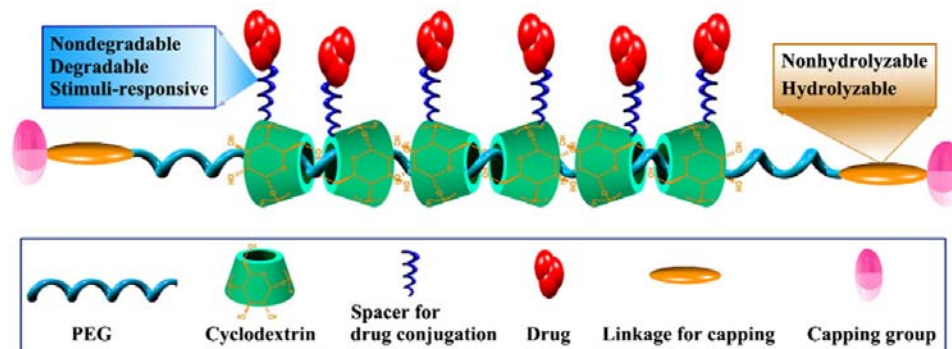


Τα πολυμερή που φέρουν υδρόφοβες κυκλοδεξτρίνες μπορούν να μεταφέρουν φαρμακευτικές ουσίες τόσο μέσω σχηματισμού συμπλόκων εγκλεισμού, όσο και μέσω υδρόφοβων αλληλεπιδράσεων. Τοποθετώντας φορτία στα πολυμερικά υλικά αυτού του είδους, μπορούν να επιτευχθούν συνεργιστικά φαινόμενα (ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις και σύμπλοκα εγκλεισμού με αντίθετα φορτισμένους φαρμακευτικούς παράγοντες).

Zhang, Ma *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2013**, 65, 1215-1233

Οι κυκλοδεξτρίνες (μονομερή) των οποίων οι υδροξυλομάδες έχουν προστατευθεί με τη μορφή ακεταλών (υδρόφοβες), σχηματίζουν με αδαμάντυλο-πολυαιθυλενογλυκόλη (Ada-PEG / adamantyl-terminated polyethylene glycol) σφαιρικά ή κυλινδρικά συσσωματώματα ανάλογα με το λόγο των μαζών των δύο συστατικών (κυκλοδεξτρίνη/Ada-PEG). Το ίδιο ισχύει και για τα αντίστοιχα πολυμερή που φέρουν υδρόφοβες κυκλοδεξτρίνες, τα οποία μπορούν να σχηματίσουν νανοσφαίρες, νανογέλες, και νανοκάψουλες μέσω αυτοοργάνωσης με υδρόφοβες φαρμακευτικές ουσίες, υδροφοβικά-τροποποιημένα υδροφιλικά πολυμερή (πχ Ada-PEG), και υδροφοβικά πολυμερή.

## Σύμπλοκα Εγκλεισμού & Μεταφορά Φαρμακευτικών Ουσιών



Για ελεγχόμενη αποδέσμευση φαρμακευτικών παραγόντων έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί πολυροταζάνια με κυκλοδεξτρίνες (υπερμοριακά προφάρμακα). Ο μεγάλος αριθμός υδροξυλομάδων δίνει τη δυνατότητα πρόσδεσης πολλών δραστικών μορίων ανά μονάδα κυκλοδεξτρίνης. Επιπλέον, μπορούν ταυτόχρονα να προσδεθούν ομάδες στόχευσης/αναγνώρισης συγκεκριμένων ιστών, κυττάρων, οργανιδίων, πρωτεϊνών, κλπ (υδαταδανθρακικά ligands, πεπτίδια, νουκλεϊκά οξέα, αντισώματα, κλπ).

Για εφαρμογές ελεγχόμενης αποδέσμευσης φαρμάκων χρησιμοποιούνται βιοαποικοδομήσιμες (π.χ. ενζυματικά) ή γενικότερα αποκρίσιμες (π.χ. στο pH ή στη θερμοκρασία) ομάδες στα «πώματα» του πολυροταζανίου (αποδέσμευση των κυκλοδεξτρινών μαζί με τους φαρμακευτικούς παράγοντες) ή στη αλυσίδα σύνδεσης του φαρμάκου με την κυκλοδεξτρίνη (αποδέσμευση του φαρμάκου).

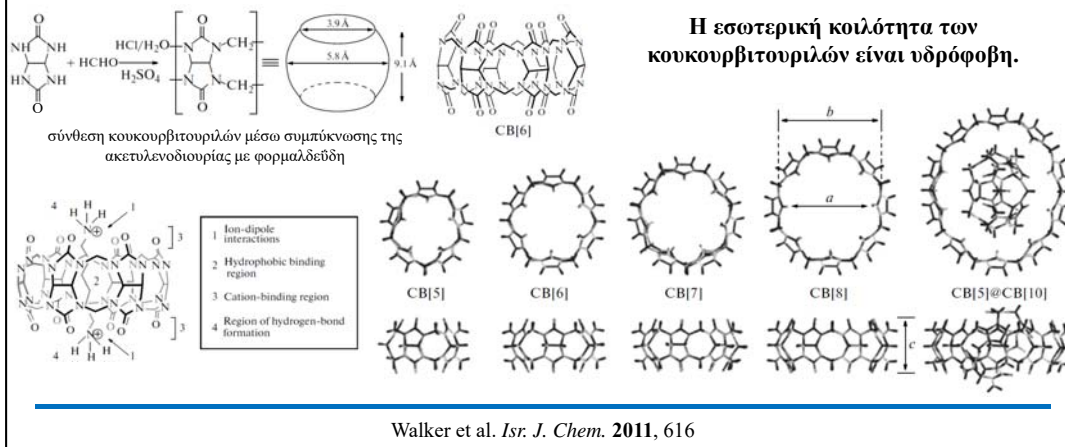
Zhang, Ma *Adv. Drug Deliv. Rev.* 2013, 65, 1215-1233



## Σύμπλοκα Εγκλεισμού & Μεταφορά Φαρμακευτικών Ουσιών

Οι κουκουρβιτουρίλες (cucurbiturils), με μοριακό τύπο  $[C_6H_6N_4O_2]_n$ , μπορούν να χρησιμοποιηθούν για εγκλεισμό και μεταφορά φαρμακευτικών ουσιών με τρόπο παρόμοιο με τις κυκλοδεξτρίνες (ως μοριακά δοχεία): προστασία του φαρμακευτικού παράγοντα από το περιβάλλον, αργή/ελεγχόμενη αποδέσμευση, ή/και στόχευση οργάνου, τύπου κυττάρων, οργανιδίου, κλπ.

Και σε αυτή την περίπτωση, κρίσιμες ιδιότητες είναι η σταθερότητα, η μη τοξικότητα, η ικανότητα σχηματισμού συμπλόκων εκλεκτικά με τον επιθυμητό φαρμακευτικό παράγοντα, η ελεγχόμενη αποδέσμευση του κατά βούληση (π.χ. με μια αλλαγή στο pH) και τελικά η αποτελεσματική βιοαποικοδόμηση και αποβολή από τον οργανισμό.

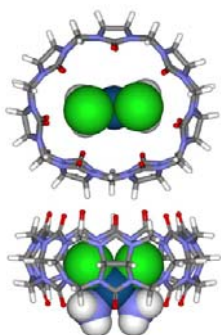


Η αλληλεπίδραση των κουκουρβιτουριλών με τα ξενιζόμενα μόρια (σχηματισμός συμπλόκου) μπορεί να συμπεριλαμβάνει αλληλεπιδράσεις ιόντος-διπόλου, σχηματισμό δεσμών υδρογόνου μεταξύ των πρωτονίων του ξενιζομένου μορίου και των καρβονυλομάδων της κουκουρβιτουρίλης, υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις μεταξύ της εσωτερικής κοιλότητας των κουκουρβιτουριλών και υδρόφοβων τμημάτων του ξενιζομένου μορίου, καθώς και τη συναρμογή κατιόντων στα άτομα οξυγόνου της εισόδου της κοιλότητας.

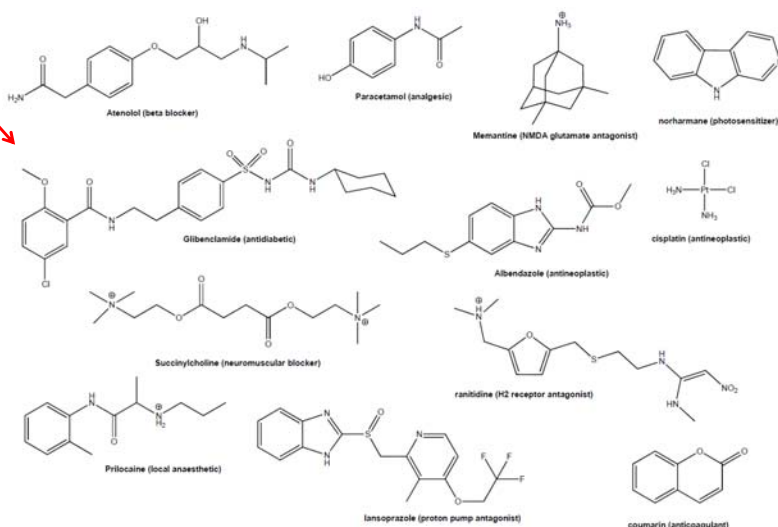
## Σύμπλοκα Εγκλεισμού & Μεταφορά Φαρμακευτικών Ουσιών

Ο αποτελεσματικός σχηματισμός συμπλόκων εγκλεισμού από τις κουκουρβιτουρίλες σε υδατικά διαλύματα εξαρτάται από: το μέγεθος της κοιλότητας της κουκουρβιτουρίλης, το pH του διαλύματος, τα τυχόν παρόντα μεταλλικά ιόντα στο διάλυμα, καθώς και το μέγεθος και τη φύση του ξενιζομένου μορίου.

Παραδείγματα φαρμακευτικών παραγόντων που σχηματίζουν σύμπλοκα εγκλεισμού με κουκουρβιτουρίλες



Δέσμευση του cisplatin από την CB[7]: προστασία από προσβολή από βιολογικά πυρηνόφιλα



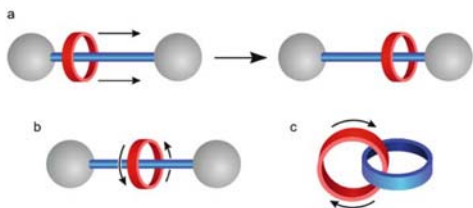
Walker et al. *Isr. J. Chem.* **2011**, 616

## Μοριακές Μηχανές (Τεχνητές)

Μόρια ή υπερμοριακές κατασκευές που μπορούν να διενεργούν λειτουργίες όπως γραμμική ή περιστροφική κίνηση, άνοιγμα-κλείσιμο, παγίδευση κάποιου μορίου στόχου, κλπ έπειτα από ένα εξωτερικό ερέθισμα (παροχή ενέργειας).

Φυσικές μοριακές μηχανές (πρωτεΐνες): μυοσίνη, κινεσίνη, κλπ (γραμμικές μοριακές μηχανές που κινούνται κατά μήκος ενός πολυμερικού υποστρώματος μετατρέποντας την ενέργεια υδρόλυσης του ATP σε μηχανικό έργο): η πρωτεΐνη κινείται δεσμευόμενη σε διαδοχικές θέσεις του πολυμερούς.

### Ροταζάνια και Κατενάρες ως Μοριακές Μηχανές



a: κίνηση μπρος-πίσω (shuttling) σε ένα ροταζάνιο,  
b: περιστροφή δακτυλίου σε ένα ροταζάνιο και μία κατενάη.

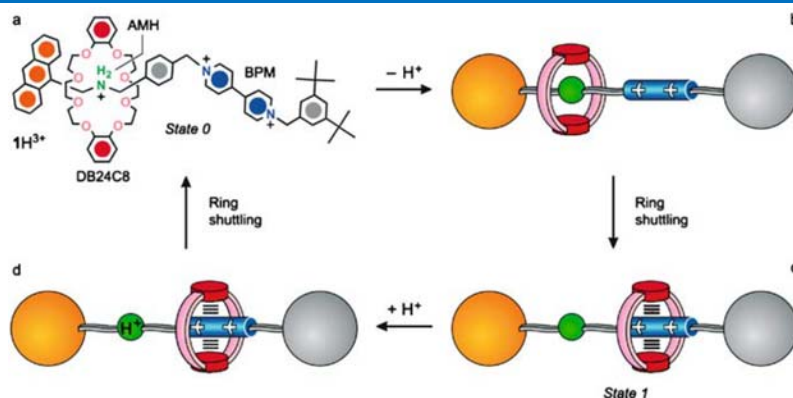
Η κίνηση σε μία κατενάη ή ροταζάνιο που στηρίζεται σε π-π αλληλεπιδράσεις μεταφοράς φορτίου προέρχεται από την αναγωγή του ηλεκτρονικά φτωχού τμήματος (κατιόντα δι-πυριδίνης) ή από την οξείδωση του ηλεκτρονικά πλούσιου τμήματος (διοξυαρενία, διαμινοαρενία, κλπ). Αυτό μπορεί να γίνει χημικά, ηλεκτροχημικά, ή φωτοχημικά και ιδανικά είναι αντιστρεπτό.

Η κίνηση σε μία κατενάη ή ροταζάνιο που στηρίζεται σε συναρμογή αμμωνιακών κατιόντων με αιθέρες στέμματος προέρχεται από οξεοβασικά εξωτερικά ερεθίσματα (χημικά, ηλεκτροχημικά, ή φωτοχημικά) τα οποία μπορούν να ενισχύσουν ή εξασθενήσουν την εν λόγω αλληλεπίδραση (δεσμοί υδρογόνου).

Balzani, Credi, Ferrer, Silvi, Venturi *Top. Curr. Chem.* **2005**, 262, 1-27.

Η ανάπτυξη μοριακών μηχανών είναι σημαντική σε επίπεδο βασικής επιστήμης αλλά και στη νανοτεχνολογία.

## Μοριακές Μηχανές



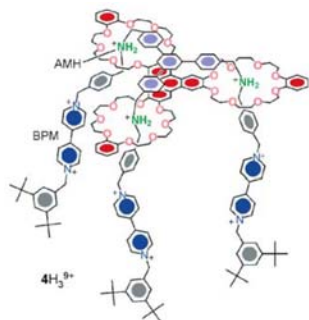
Το παρόν σύστημα αποτελείται από ένα αμμωνιακό κατιόν και ένα κατιόν δι-πυριδίνης, τα οποία μπορούν να αλληλεπιδρούν διαμοριακά με έναν αιθέρα στέμματος που φέρει δύο διοξυαρένια. Το «πώμα» που χρησιμοποιείται από τη μία πλευρά του συστήματος είναι ένα ανθρακένιο, το οποίου οι φωτοφυσικές ιδιότητες (απορρόφηση, φθορισμός, κλπ) μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παρακολούθηση της κατάστασης του συστήματος.

Η αλληλεπίδραση του αμμωνιακού κατιόντος με τον αιθέρα στέμματος είναι σαφώς ισχυρότερη από την  $\pi$ - $\pi$  αλληλεπίδραση μεταφοράς φορτίου. Μόνο μετά από αποπρωτονίωση του συστήματος ο αιθέρας στέμματος μετακινείται πάνω από το κατιόν της δι-πυριδίνης. Επαναπρωτονίωση οδηγεί πλήρως αντιστρεπτά στην προηγούμενη κατάσταση.

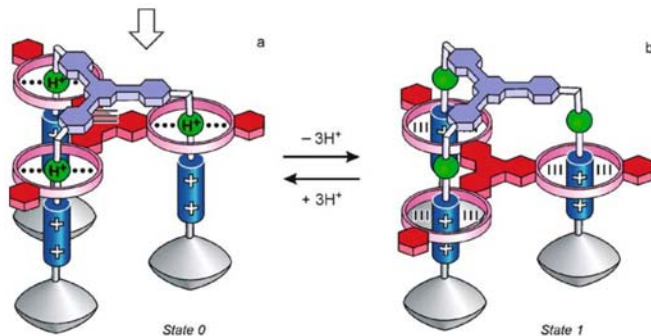
Balzani, Credi, Ferrer, Silvi, Venturi *Top. Curr. Chem.* **2005**, 262, 1-27.

Η εν λόγω κίνηση έχει μελετηθεί εκτενώς με φασματοσκοπία NMR και ηλεκτροχημικές και φωτοφυσικές μεθόδους. Επιπλέον, έχει μελετηθεί και η κινητική της μετακίνησης του δακτυλίου.

## Μοριακές Μηχανές: Μοριακά Ασανσέρ



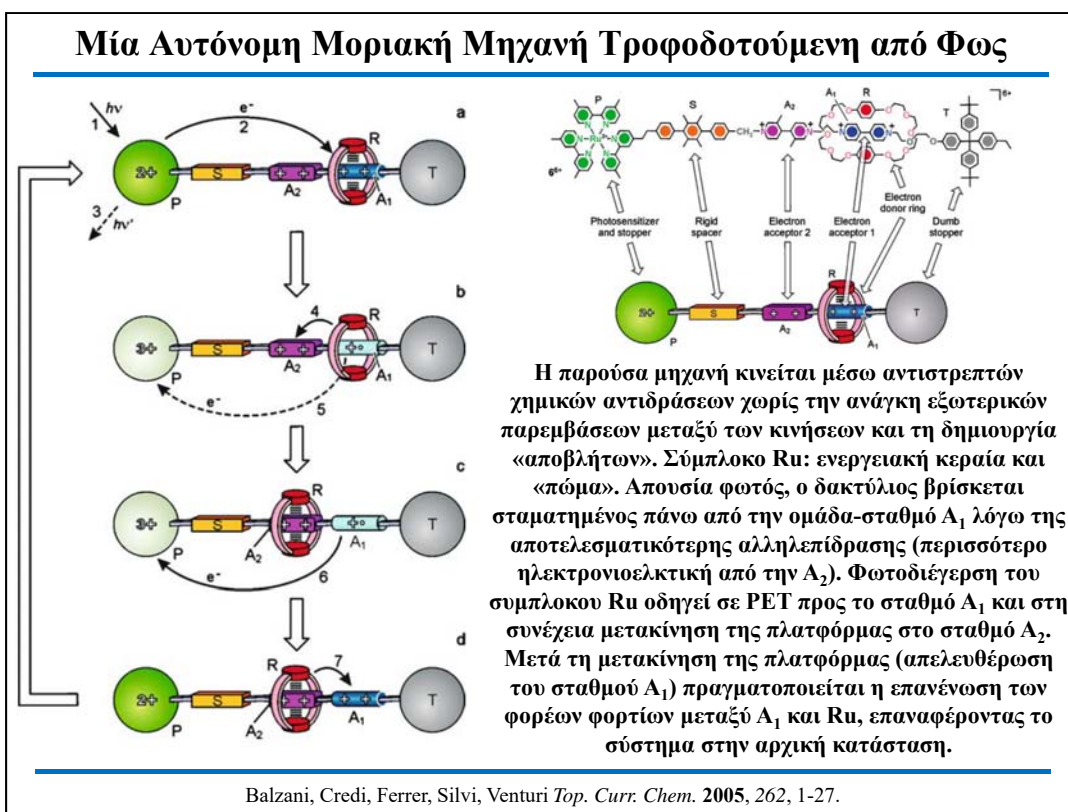
Με την ίδια ακριβώς λογική έχει συντεθεί το αντίστοιχο «μοριακό ασανσέρ» διαμέτρου περίπου 3.5 nm. Η υπερμοριακή αυτή δομή έχει μελετηθεί με μία πλειάδα φασματοσκοπικών τεχνικών, καθώς και με κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ. Εδώ έχουμε τη συνεργιστική δράση και των τριών παράλληλων διαμοριακών αλληλεπιδράσεων. Η μοριακή κίνηση μπορεί να ελεγχθεί εύκολα με τη προσθήκη οξέος ή βάσης.



Η απόσταση που διανύει η πλατφόρμα είναι περίπου 0,7 nm και η κινητήριος δύναμη υπολογίζεται σε 200 pN (μία τάξη μεγέθους μεγαλύτερη από αυτήν που αναπτύσσεται από τη μυοσίνη και την κινεσίνη). Η κίνηση επηρεάζει και το μέγεθος της υπερμοριακής κοιλότητας κάτω από την πλατφόρμα (η άνοδος την μικραίνει).

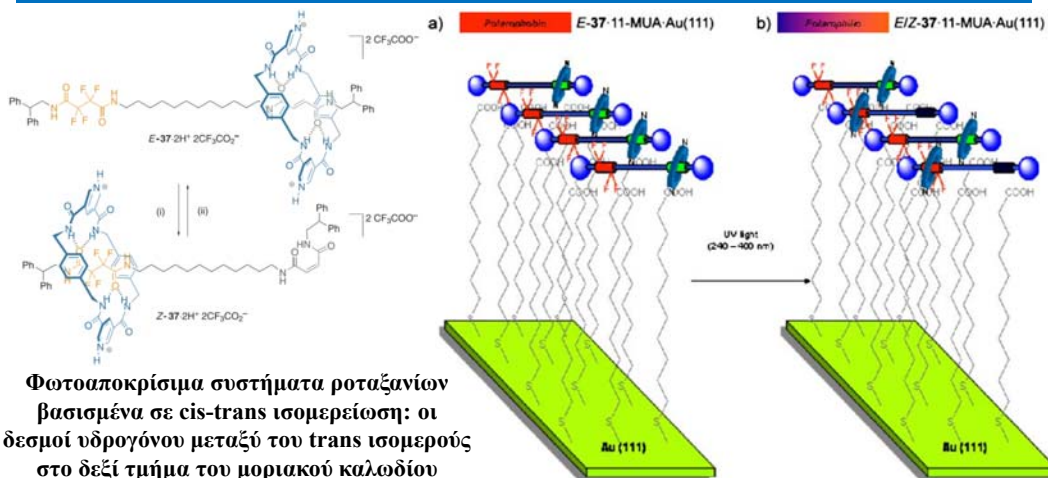
Balzani, Credi, Ferrer, Silvi, Venturi *Top. Curr. Chem.* **2005**, 262, 1-27.

## Μία Αυτόνομη Μοριακή Μηχανή Τροφοδοτούμενη από Φως



Στο σύστημα αυτό, κρίσιμης σημασίας είναι ο κινητικός συναγωνισμός της κίνησης της πλατφόρμας στο σταθμό A<sub>2</sub> σε σχέση με την επαναοξειδωση του σταθμού A<sub>1</sub> (πρέπει η κίνηση να είναι ταχύτερη της επαναοξειδωσης).

## Φωτοαποκρίσιμες Επιφάνειες και Μακροσκοπική Κίνηση μέσω Μοριακών Μηχανών

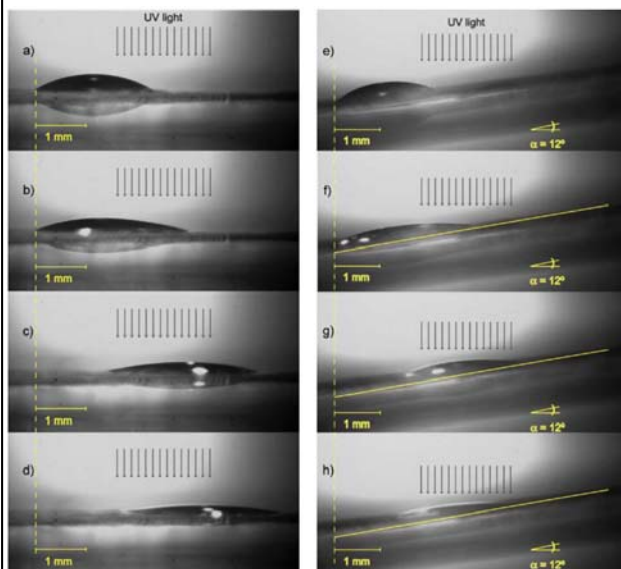


**Φωτοαποκρίσιμα συστήματα ροταζανίων βασισμένα σε cis-trans ισομερείωση: οι δεσμοί υδρογόνου μεταξύ του trans ισομερούς στο δεξί τμήμα του μοριακού καλωδίου (ιδανική χωρική διεύθυνση για σχηματισμό δεσμών) και του μοριακού δακτυλίου είναι ισχυρότεροι από αυτούς με το αριστερό τμήμα του μοριακού καλωδίου. Όταν ο διπλός δεσμός φωτοϊσομεριστεί στο cis ισομερές (254 nm, 5 min) ο σχηματισμός των δεσμών υδρογόνου είναι αδύνατος στο ακόρεστο διαμίδιο, οπότε ο μοριακός δακτύλιος μετατοπίζεται στο αριστερό μέρος του μοριακού καλωδίου. Ο επαναϊσομερισμός του ακόρεστου διαμιδίου στην trans γεωμετρία μπορεί να γίνει θερμικά ή φωτοχημικά, οπότε το σύστημα επανέρχεται. Μέσω της «απόκρυψης» ή «αποκάλυψης» του φθοριωμένου τμήματος του μοριακού καλωδίου, μπορεί να αλλάξει αντιστρεπτά η πολαροφοβικότητα της επιφάνειας (δεξί σχήμα).**

Kay, Leigh *Top. Curr. Chem.* **2005**, *262*, 133-177.

Στο δεξί σχήμα, τα φωτοαποκρίσιμα ροταζάνια είναι φυσιοροφημένα (με αυτοοργανωμένο τρόπο) στην επιφάνεια των λιπαρών οξέων λόγω της δημιουργίας δεσμών υδρογόνου μεταξύ των μοριακών καλωδίων των ροταζανίων και των καρβοξυλικών οξέων.

## Φωτοαποκρίσιμες Επιφάνειες και Μακροσκοπική Κίνηση μέσω Μοριακών Μηχανών



Εδώ παρουσιάζεται η κίνηση μίας σταγόνας διοξομεθανίου όγκου 1.25  $\mu\text{L}$  σε κλίμακα χιλιοστών (επίπεδη επιφάνεια και επιφάνεια κλίσης  $12^\circ$ ), κατά την ακτινοβολία της αυτοοργανωμένης επιφάνειας που παρουσιάζεται στην προηγούμενη διαφάνεια με υπεριώδη ακτινοβολία (ακτινοβολείται το μέρος της επιφάνειας που σημειώνεται με τα βέλη και προς τα δεξιά για αυξανόμενα χρονικά διαστήματα). Εκτός από την κίνηση της σταγόνας από την πολαρόφοβη προς την αυξανόμενης πολαροφιλικότητας επιφάνεια (κάλυψη των φθοριωμένων ανθρακικών αλυσίδων για όσο περισσότερο χρόνο η επιφάνεια ακτινοβολείται) παρατηρείται και το ταυτόχρονο «άπλωμα» της σταγόνας λόγω της αύξησης της πολαροφιλικότητας της επιφάνειας (καλύτερη συγγένεια με τον πολικό διαλύτη). Η κίτρινη διακεκομμένη γραμμή δείχνει την αρχική θέση της σταγόνας και η κίτρινη μη διακεκομμένη την επιφάνεια.

Kay, Leigh *Top. Curr. Chem.* **2005**, 262, 133-177.



## **Υπερμοριακή Χημεία**

- **Εισαγωγή, Ορισμοί, Ιστορική Αναδρομή και Βασικές Αρχές της Υπερμοριακής Χημείας**
  - **Αρχές & Τύποι Μοριακής Αναγνώρισης**
  - **Σύμπλοκα Εγκλεισμού & Μεταφορά Φαρμακευτικών Ουσιών**
  - **Μοριακές Μηχανές και άλλες Νανοδομές**