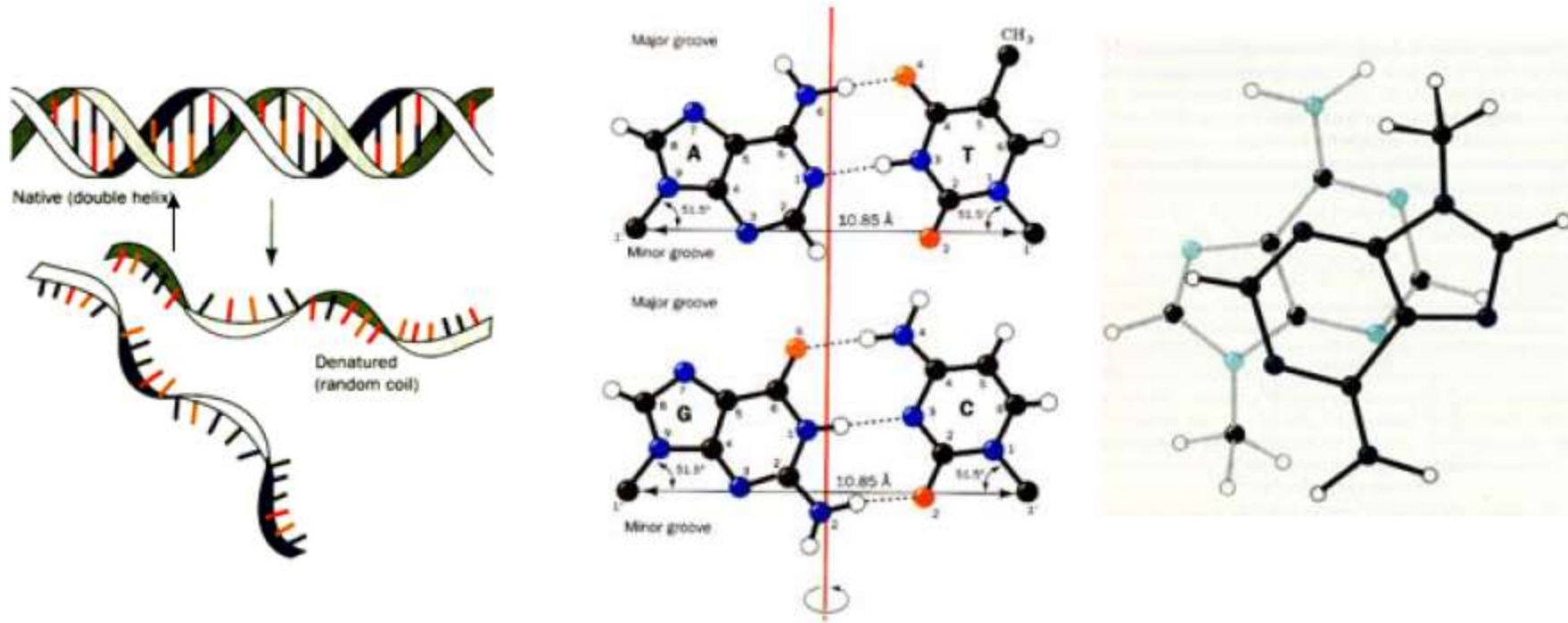


# I. ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΥΠΕΡΜΟΡΙΑΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

## Παραδείγματα σημαντικών Υπερμοριακών Συστημάτων

### I. DNA

Η δομή της διπλής έλικας προκύπτει από το συνδυασμό των δύο αντιπαράλληλων ελικοειδών πολυνουκλεοτιδικών αλυσίδων οι οποίες συνδέονται με δεσμούς υδρογόνου μεταξύ ζευγών βάσεων



# I. ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΥΠΕΡΜΟΡΙΑΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

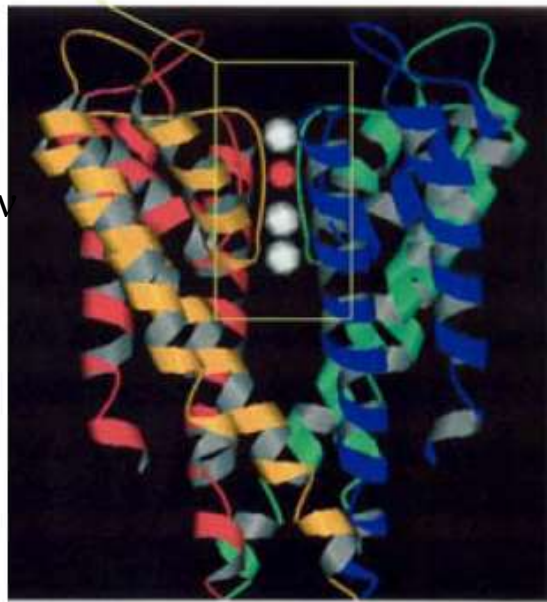
## Παραδείγματα σημαντικών Υπερμοριακών Συστημάτων

### II. $K^+$ κανάλια

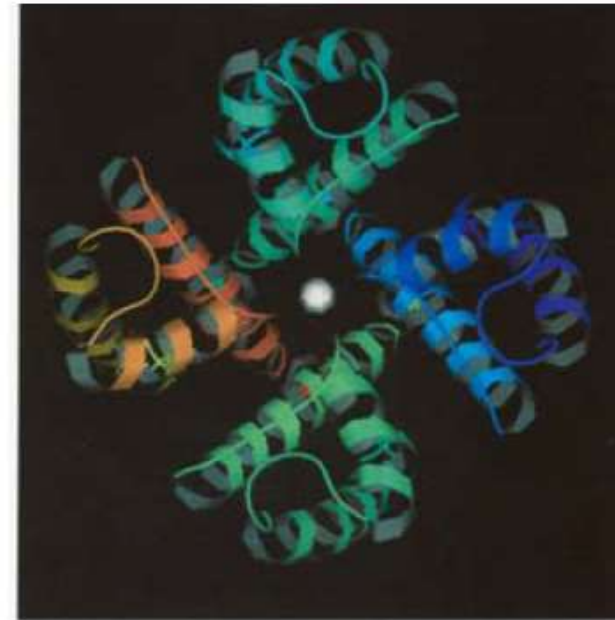
Ο ρόλος των καναλιών κατιόντων είναι να δημιουργούν και να κατευθύνουν τα ηλεκτρικά σήματα που γίνονται αιτία π.χ. να συστέλλονται οι μύες, να χτυπά η καρδιά και να σκέφτεται το μυαλό...

Οι ολοκληρωμένες πολυμερείς μεμβρανικές πρωτεΐνες που ρυθμίζουν την ταχύτατη και με εκλεκτικότητα κίνηση των ιόντων  $K^+$  από το κυτταρόπλασμα στο εξωκυτταρικό μέσο. Ο σχηματισμός κατάλληλων «πόρων» μεγέθους που να ταιριάζει αποκλειστικά σε αυτό των  $K^+$  είναι αποτέλεσμα μιας αυτο-οργάνωσης (self-assembly process) σε ένα υπερμοριακό σύστημα

Extracellular  
media  
↑  $K^+$  out



↑  $K^+$  in  
cytoplasm

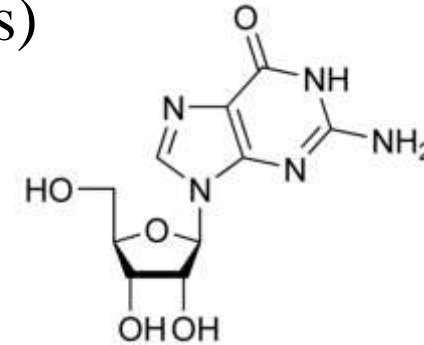


# I. ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΥΠΕΡΜΟΡΙΑΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

## Παραδείγματα σημαντικών Υπερμοριακών Συστημάτων

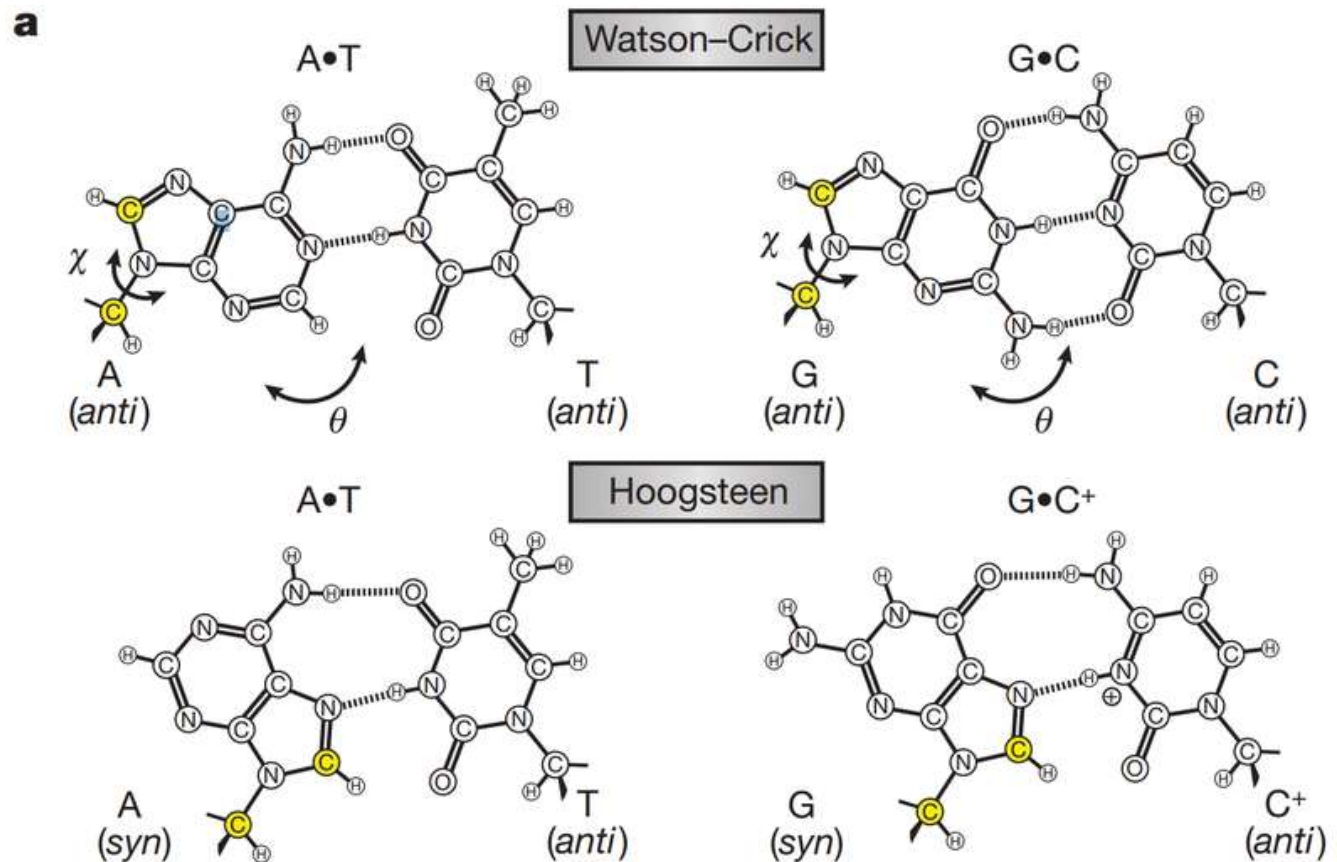
### III. Τετράδες γουανοσίνης (G-quartets)

Κατάλοιπα γουανοσίνης μπορούν να συνδυαστούν (με Hoogsteen H-bonding) προς σχηματισμό κυκλικών τετραμερών γνωστών ως G-Τετράδες (G-quartets).



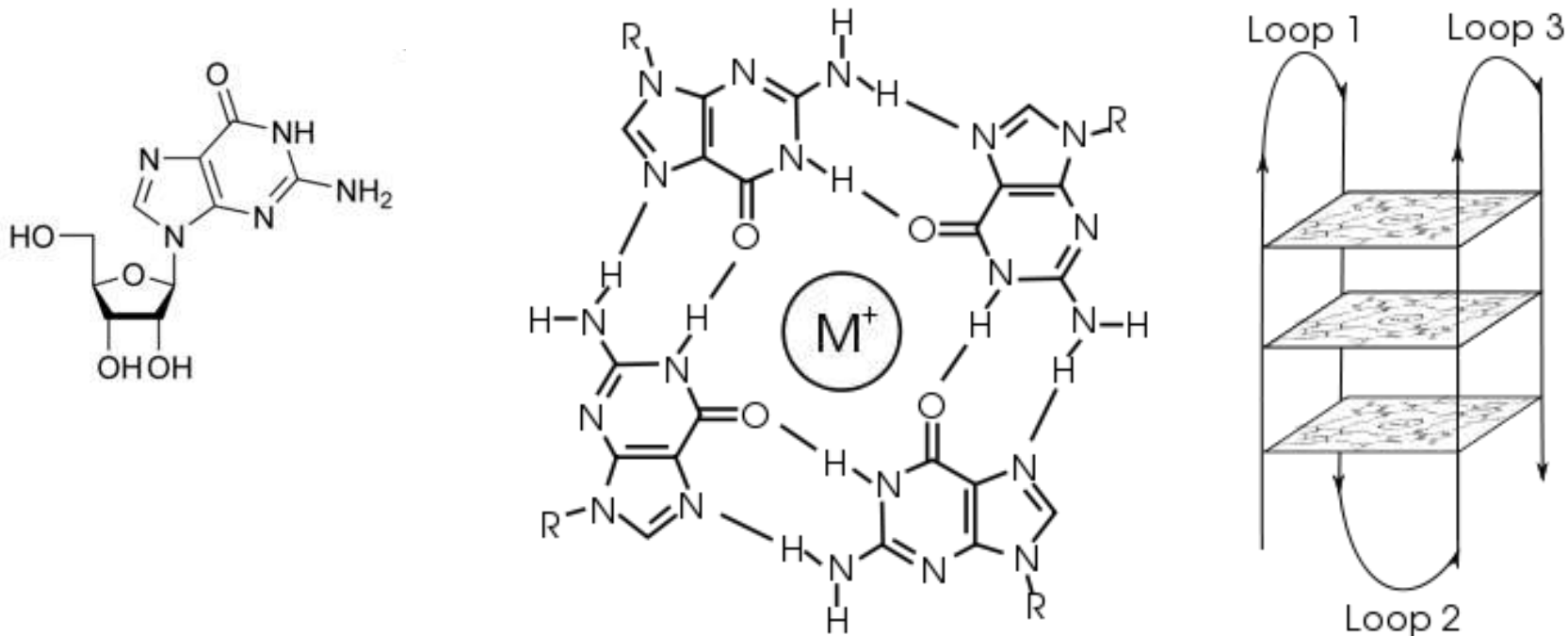
Chemical structures for Watson-Crick and Hoogsteen A•T and G•C+ base pairs. The Hoogsteen geometry can be achieved **by purine rotation around the glycosidic bond ( $\chi$ ) and base-flipping ( $\theta$ )**, affecting simultaneously C8 and C1' (yellow)

Βλέπε ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β -1



## Παραδείγματα - III. Τετράδες γουανοσίνης (G-quartets)

Κατάλοιπα γουανοσίνης μπορούν να συνδυαστούν (με Hoogsteen H-bonding) προς σχηματισμό κυκλικών τετραμερών γνωστών ως G-Τετράδες (G-quartets).

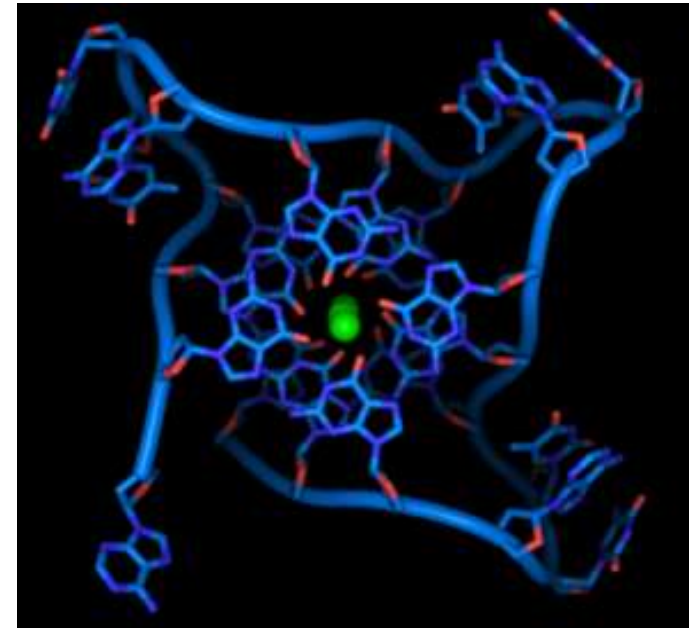
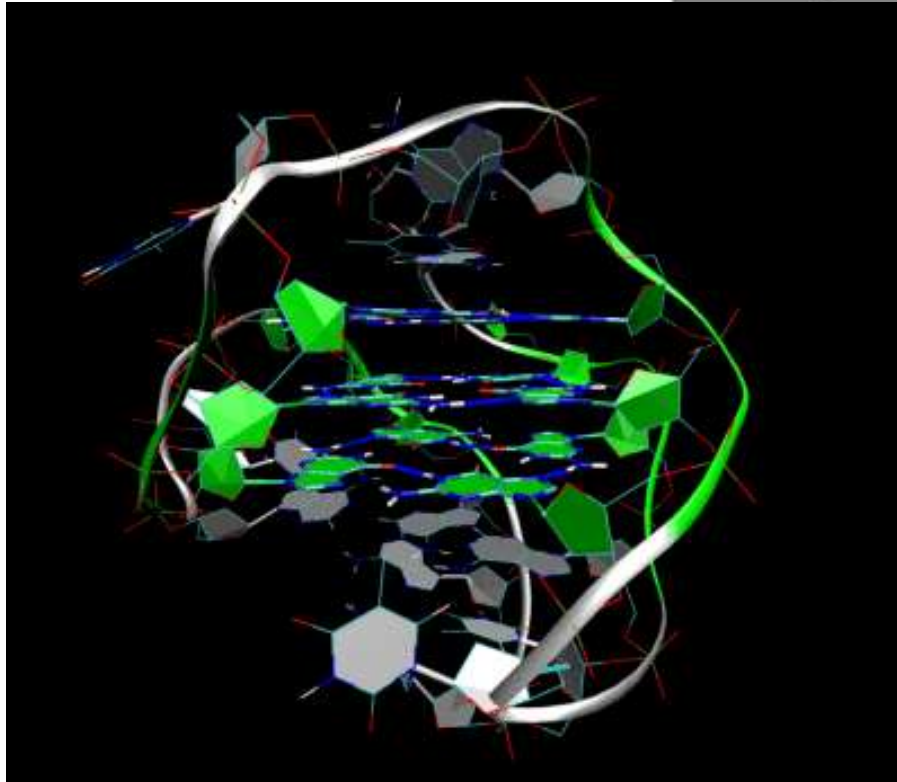
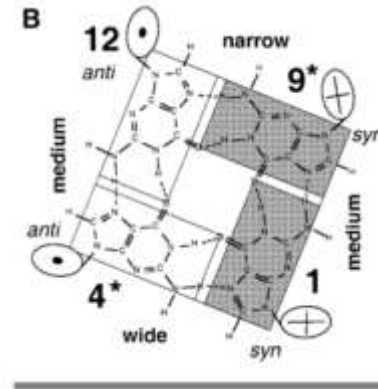
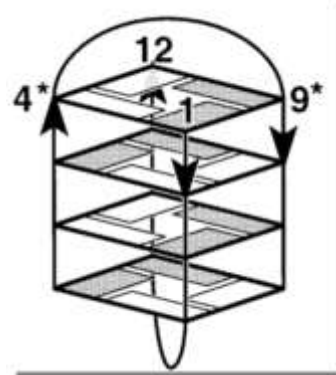


**G-quadruplexes** formed in nucleic acids by sequences that are rich in [guanine](#). These structures are four stranded helical structures and occur naturally in nature. They are normally located near the ends of the chromosomes or the better known as the telomeric regions and in transcriptional regulatory regions of multiple oncogenes.



# I. ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΥΠΕΡΜΟΡΙΑΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

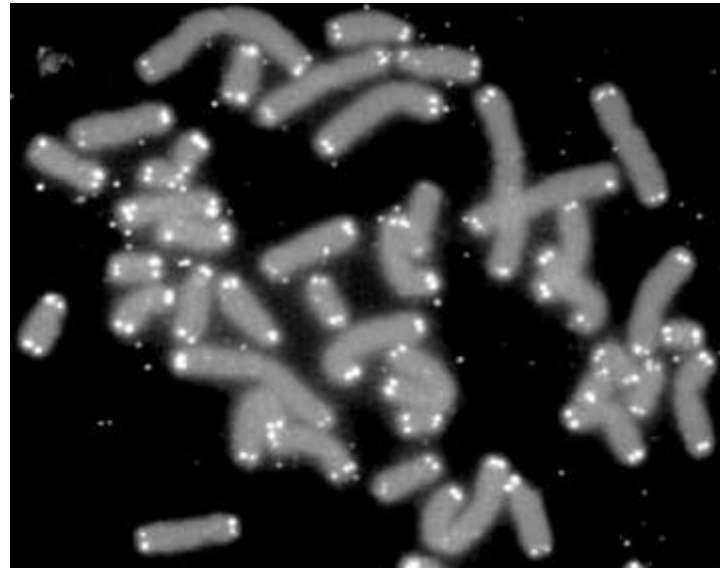
## Παραδείγματα - III. Τετράδες γουανοσίνης (G-quartets)



Structure of parallel quadruplexes that can be formed by human telomeric DNA

## Παραδείγματα - III. Τετράδες γουανοσίνης (G-quartets)

Αυτό παρατηρείται στα τελομερή. Ένα τελομερές είναι μια περιοχή επαναληπτικού DNA στο τέλος των χρωμοσώματων που προστατεύει το τελείωμα του χρωμοσώματος από την καταστροφή. Η αλληλουχία στα τελομερή διαφέρει από είδος σε είδος αλλά γενικά μια αλυσίδα τους είναι «πλούσια» σε γουανοσίνη. Αυτές οι G-rich αλληλουχίες μπορούν να σχηματίσουν four-stranded δομές ([G-quadruplexes](#)), όπου οι τετράδες των G-βάσεων συγκροτούνται σε επίπεδο και μετά στοιβάζονται η μια πάνω στην άλλη με ιόντα Na ή K ανάμεσα στα επίπεδα quadruplexes.

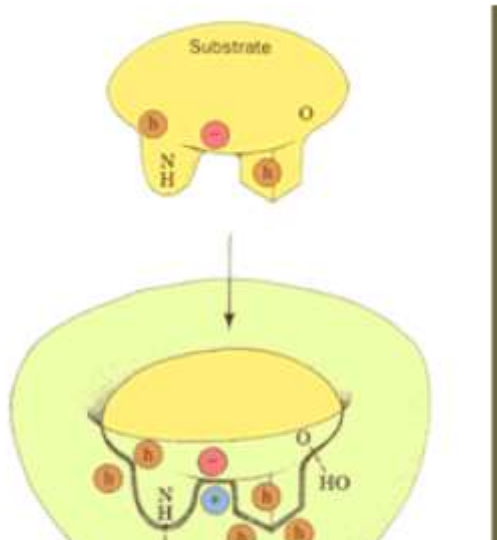


Human [chromosomes](#) (grey) capped by telomeres (white)

# I. ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΥΠΕΡΜΟΡΙΑΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

Παραδείγματα σημαντικών Υπερμοριακών Συστημάτων

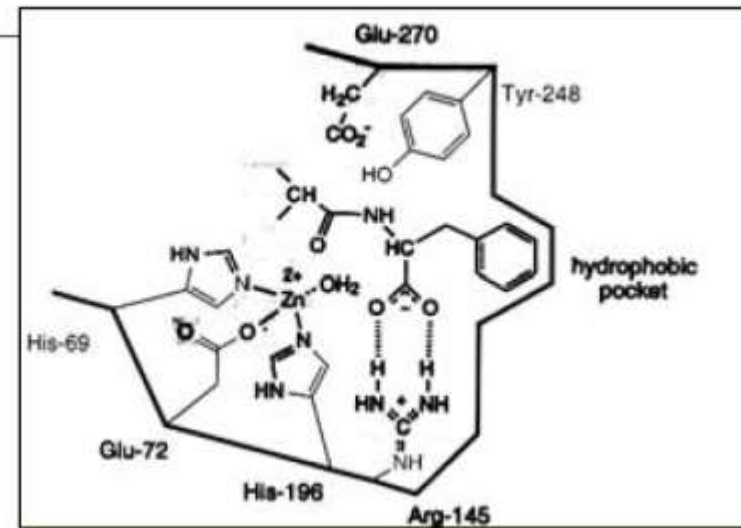
## IV. Ένζυμα



Example: Active site of carboxypeptidase-A comprises:

-{(His)<sub>2</sub>(Glu)Zn(OH<sub>2</sub>)} unit

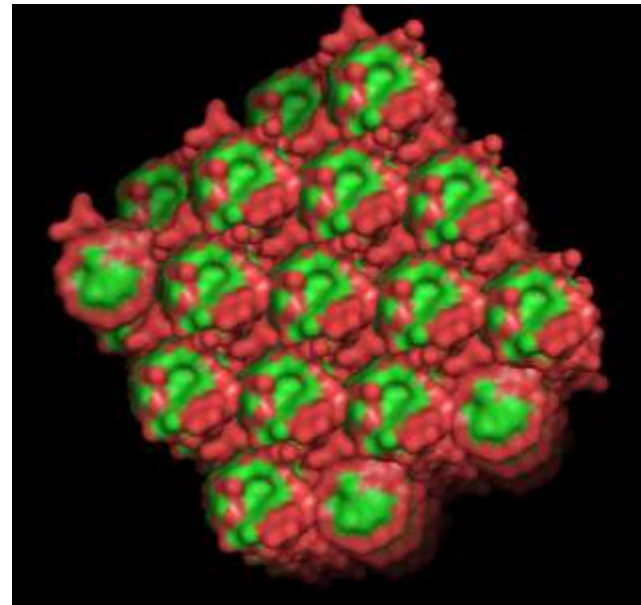
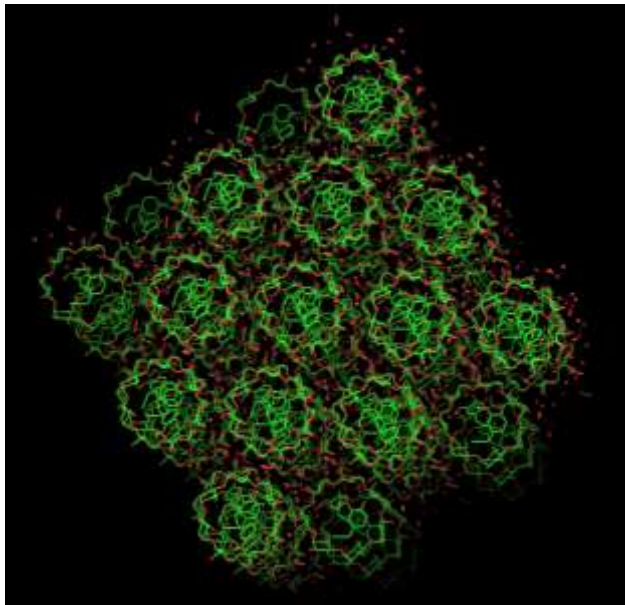
-Substrate Binding Pocket



## Παραδείγματα σημαντικών Υπερμοριακών Συστημάτων

### V. Κρύσταλλοι (υγροί, στερεοί)

Ο Κρύσταλλος είναι μια υπερμοριακή οντότητα σχηματισμένη από εκατομμύρια μορίων σε μια περιοδική διάταξη που επιτυγχάνεται μέσω των λεπτών ισορροπιών των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων



**The Single Crystal as a Super Molecule;**  
*C. Pascard.*

**Crystallography of Supramolecular Compounds**

Proceedings of the NATO Advanced Study Institute

Series: [NATO Science Series C](#), Vol. 480

Tsoucaris, Georges; Atwood, J.L;

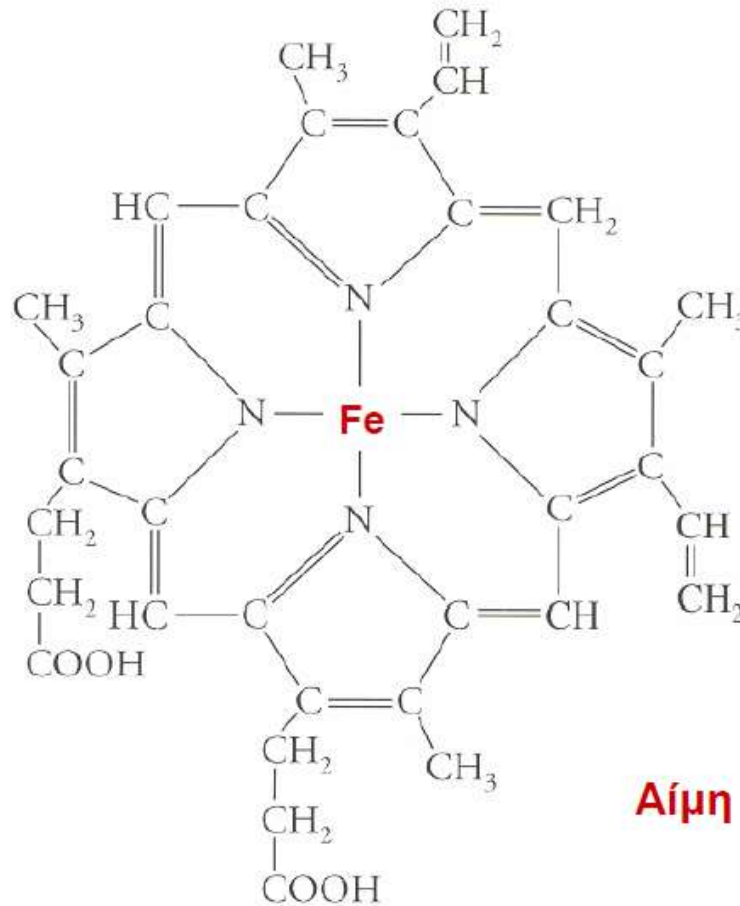
Lipkowski, Janusz (Eds.) 1996, pp.127-



Παραδείγματα σημαντικών Υπερμοριακών Συστημάτων

VI. Αιμοσφαιρίνη

Η δομή της αίμης



Η αιμοσφαιρίνη αποτελείται από την πρωτεΐνη σφαιρίνη χημικά ενωμένη με 4 μόρια αίμης

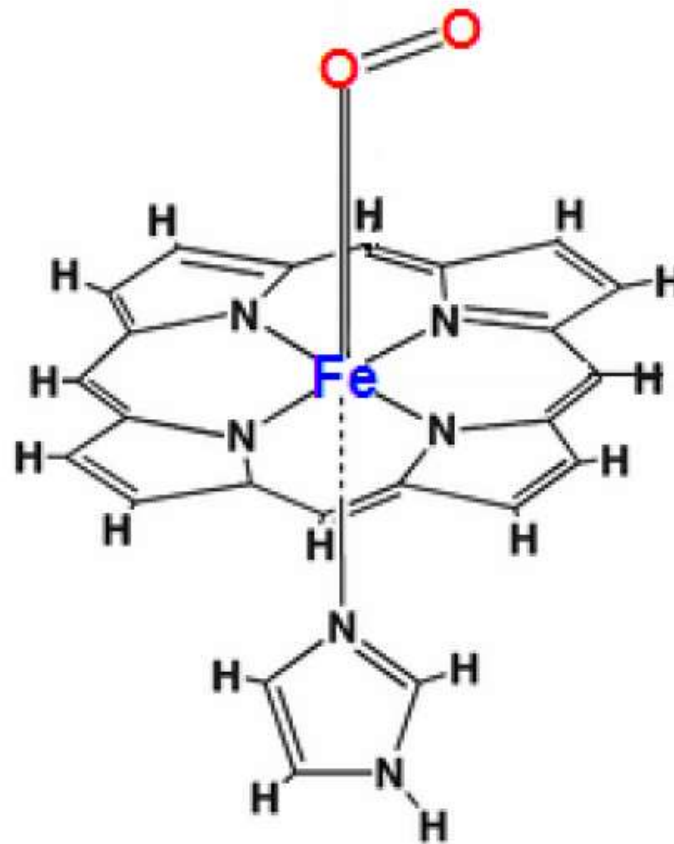
Αίμη: επίπεδο χηλικό σύμπλοκο του Fe<sup>2+</sup> με πορφυρίνη (τετραδοντικός υποκαταστάτης)

# Ι. ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΥΠΕΡΜΟΡΙΑΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

Παραδείγματα σημαντικών Υπερμοριακών Συστημάτων

## VI. Αιμοσφαιρίνη

Το σύμπλοκο Fe – O<sub>2</sub> στην αίμη

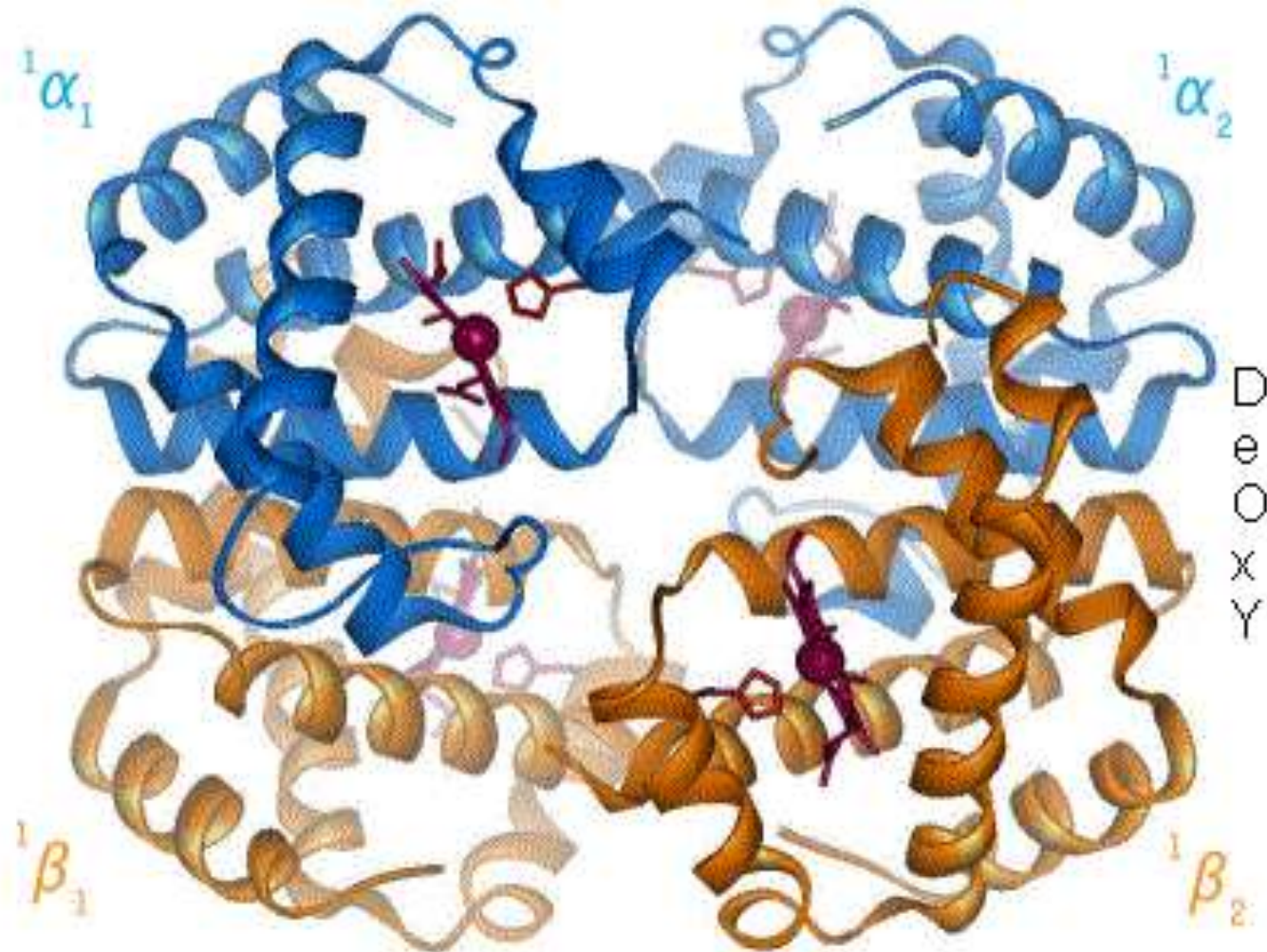


# I. ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΥΠΕΡΜΟΡΙΑΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

Παραδείγματα σημαντικών Υπερμοριακών Συστημάτων

## VI. Αιμοσφαιρίνη

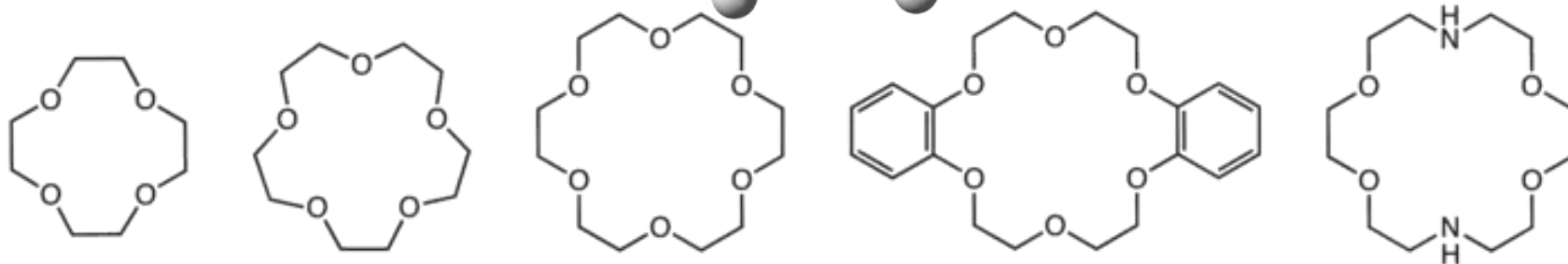
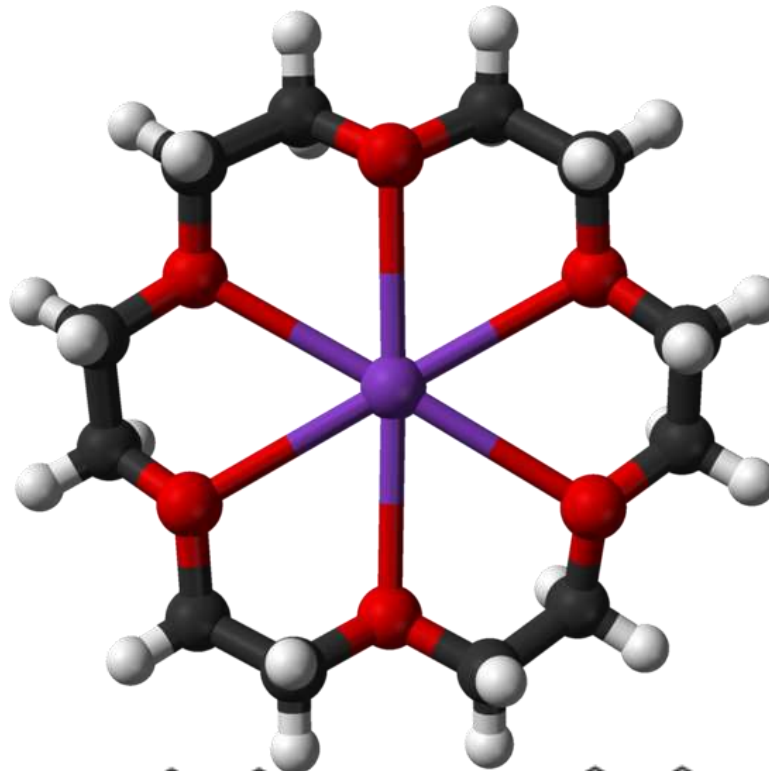
Συνεργιστική πρόσδεση οξυγόνου στην αιμοσφαιρίνη



# I. ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΥΠΕΡΜΟΡΙΑΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

Παραδείγματα σημαντικών Υπερμοριακών Συστημάτων

## VII. 18-crown-6 coordinating a $K^+$ ion

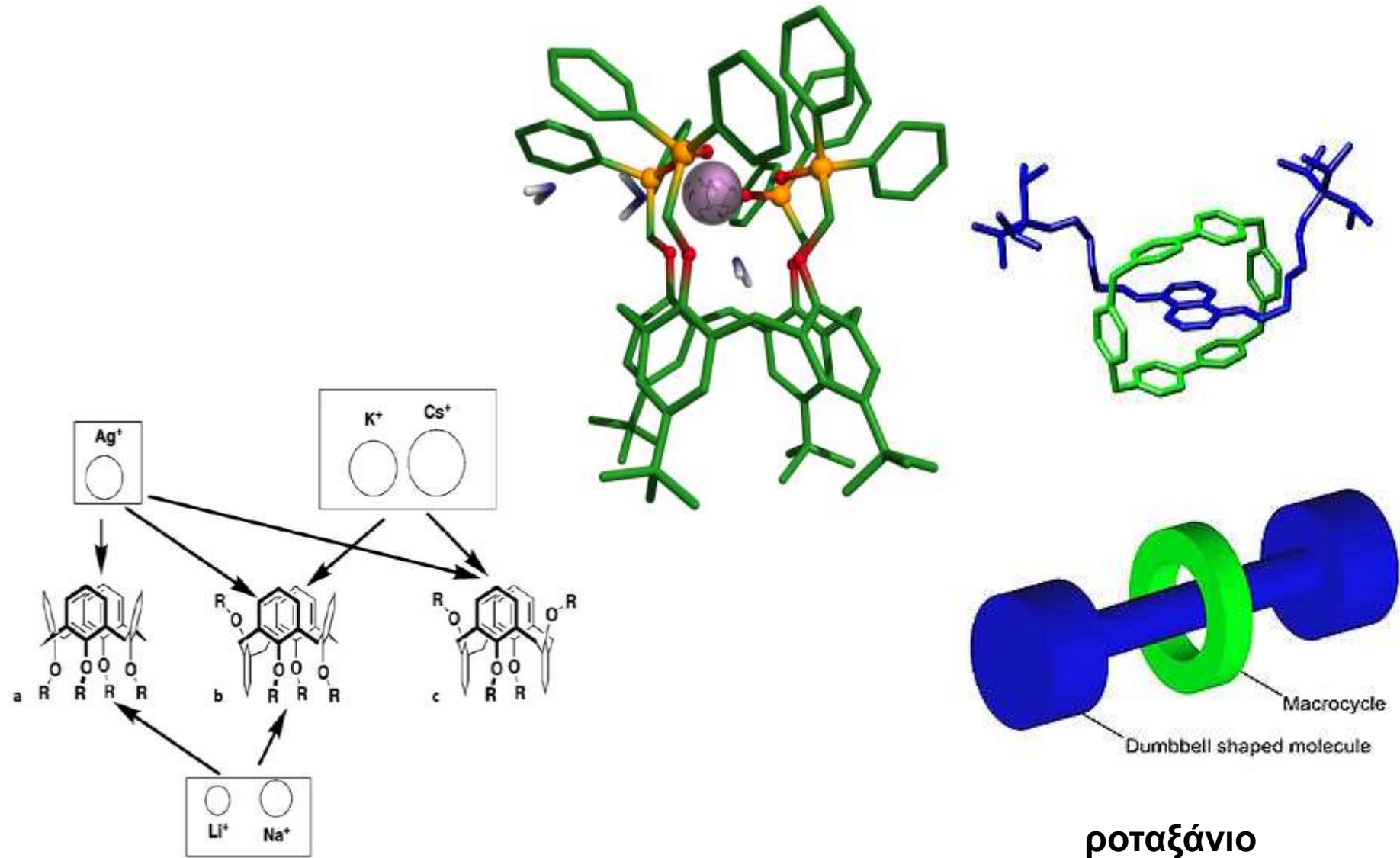


12-crown-4, 15-crown-5, 18-crown-6, dibenzo-18-crown-6, and diaza-18-crown-6

# I. ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΥΠΕΡΜΟΡΙΑΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

Παραδείγματα σημαντικών Υπερμοριακών Συστημάτων

## VIII. ΚΑΛΙΞΑΡΕΝΙΑ



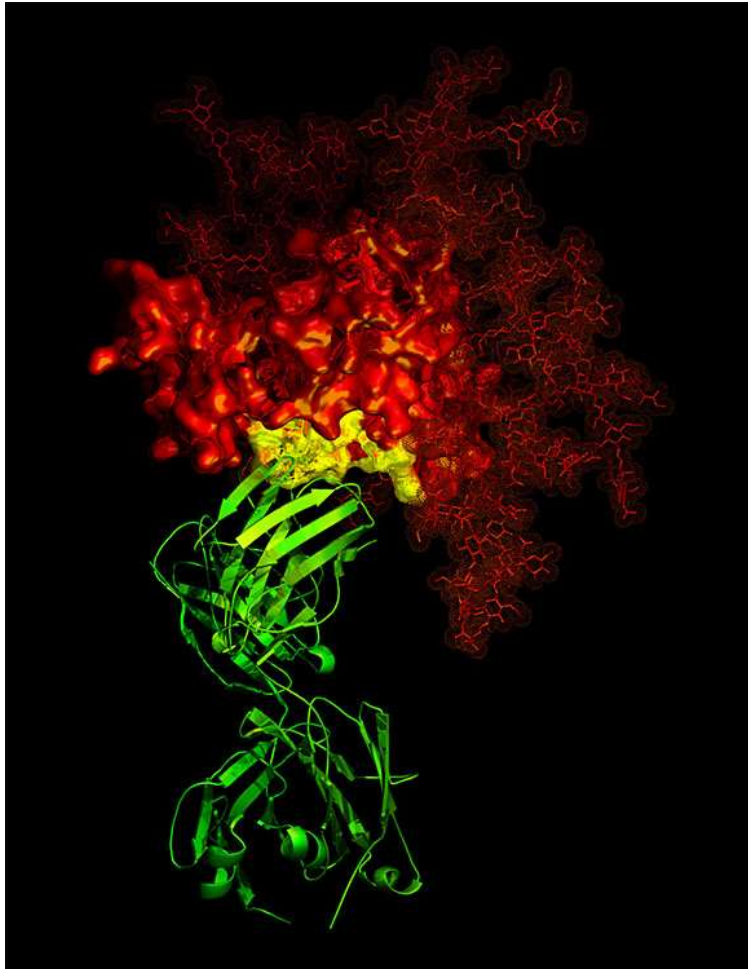
ροταξάνιο

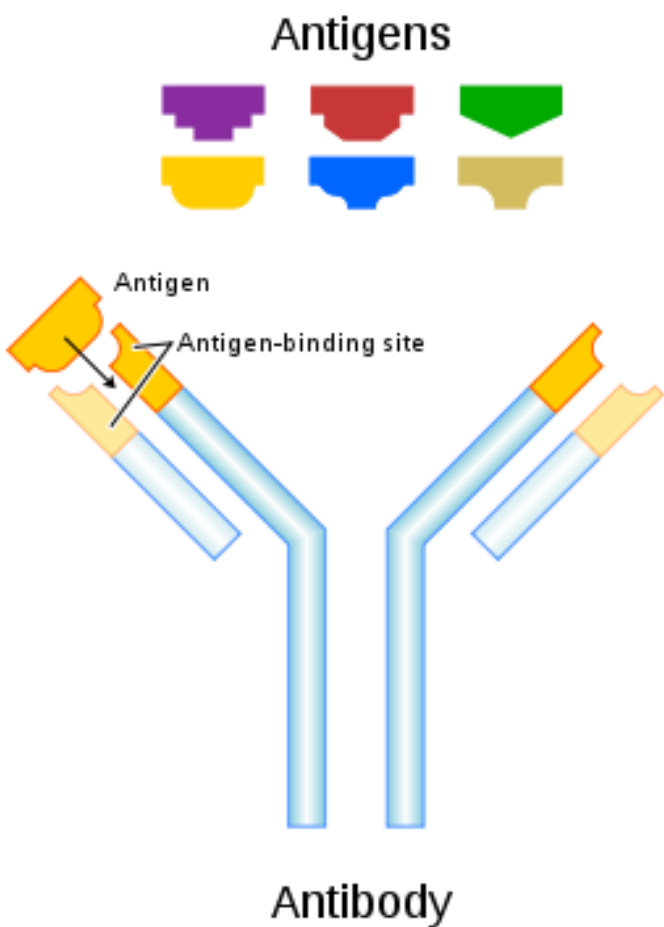


# *I. ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΥΠΕΡΜΟΡΙΑΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ*

Παραδείγματα σημαντικών Υπερμοριακών Συστημάτων

## **VII. Σύμπλοκα αντιγόνου-αντισώματος**





**Αντιγόνο:** Η ξένη ουσία που προκαλεί την ανοσοβιολογική απόκριση (ικανότητα του οργανισμού να αναγνωρίζει οποιαδήποτε ξένη προς αυτόν ουσία και να αντιδρά παράγοντας εξειδικευμένα κύτταρα και κυτταρικά προϊόντα (π.χ. αντισώματα), ώστε να την εξουδετερώσει )

Ως αντιγόνο μπορεί να δράσει:

- ένας ολόκληρος μικροοργανισμός (π.χ. ιός, βακτήριο κ.ά.),
- ένα τμήμα μικροοργανισμού
- τοξικές ουσίες που παράγονται από μικροοργανισμούς.
- η γύρη, (αλλεργικές αντιδράσεις)
- διάφορες φαρμακευτικές ουσίες,
- συστατικά τροφών,
- κύτταρα ή ορός από άλλα άτομα ή ζώα κ.ά.

## Αντισώματα ή Ανοσοσφαιρίνες

Πρωτεΐνες μεγάλου μοριακού βάρους που παράγονται και εκκρίνονται από τα ενεργοποιημένα **B-Λεμφοκύτταρα** (πλασματοκύτταρα) ως απάντηση στην εμφάνιση ενός αντιγόνου.

### Εξειδικευμένη δράση:

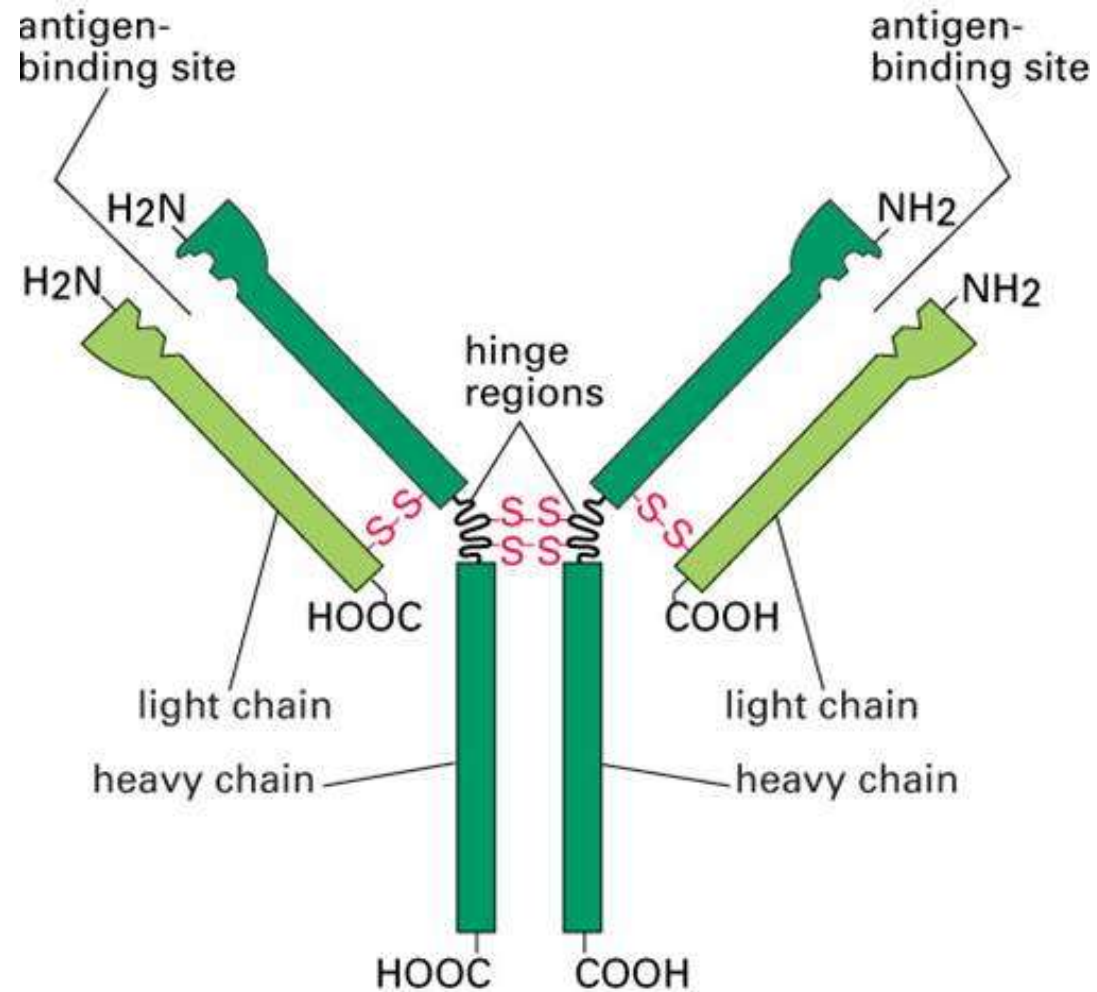
Κάθε αντίσωμα συνδέεται εκλεκτικά μόνο με το συγκεκριμένο αντιγόνο που προκάλεσε την παραγωγή του. Όπως κάθε κλειδί ανοίγει μία συγκεκριμένη κλειδαριά.

# I. ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΥΠΕΡΜΟΡΙΑΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

Παραδείγματα σημαντικών Υπερμοριακών Συστημάτων

## VII. Σύμπλοκα αντιγόνου-αντισώματος

### Δομή αντισώματος



## *Βασικές λειτουργίες των υπερμοριακών συστημάτων*

Η πρόσδεση υποστρώματος (substrate: σ) στον υποδοχέα του (receptor: ρ) οδηγεί στη δημιουργία του υπερμορίου (supermolecule: ρσ) μέσω μιας διαδικασίας *μοριακής αναγνώρισης*.

Εάν, επιπροσθέτως των περιοχών πρόσδεσης, ο υποδοχέας μπορεί να προκαλέσει *χημικό μετασχηματισμό* (chemical transformation) στο προσδεμένο υπόστρωμα λέμε ότι συμπεριφέρεται σαν ένα υπερμοριακό αντιδραστήριο ή υπερμοριακός καταλύτης.

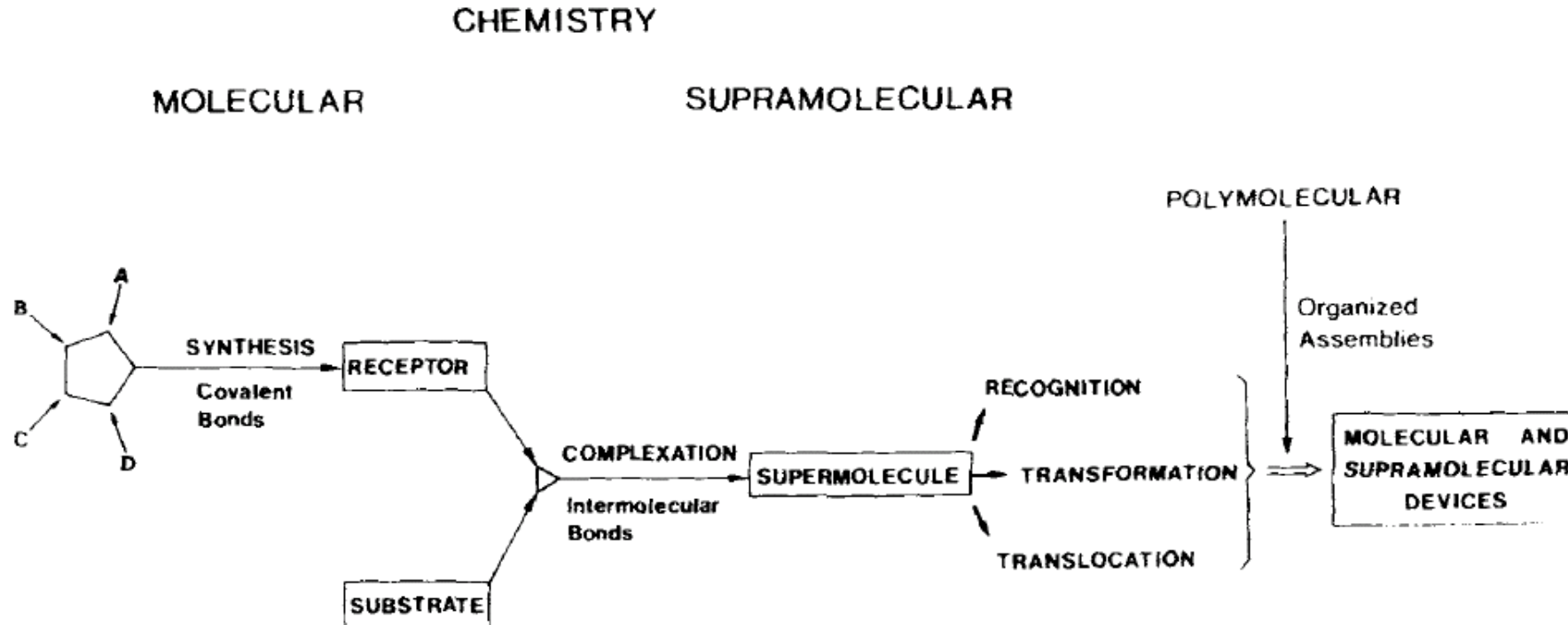
Ένας λιπόφιλος, μεμβρανο-διαλυτός (membrane-soluble) υποδοχέας μπορεί να συμπεριφερθεί ως μεταφορέας (carrier) που προκαλεί την *translocation* (μεταφορά, διαμετάθεση, αλλόθεση) του προσδεμένου υποστρώματος.

(Βλέπε ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Δ-1)

# ΜΟΡΙΑΚΕΣ ΜΗΧΑΝΕΣ

Πιο σύνθετες λειτουργίες μπορούν να προκύψουν από τη διάδραση (interplay) διαφόρων υπομονάδων πρόσδεσης ενός πολυτοπικού συνυποδοχέα (polytopic coreceptor)

Εάν ορισμένα υπερμόρια με δεδομένες λειτουργικές ικανότητες συνδυαστούν σε οργανωμένα πολυμοριακά συγκροτήματα (polymolecular assemblies) μπορούν να οδηγήσουν στην ανάπτυξη **μοριακών μηχανών** (molecular devices).

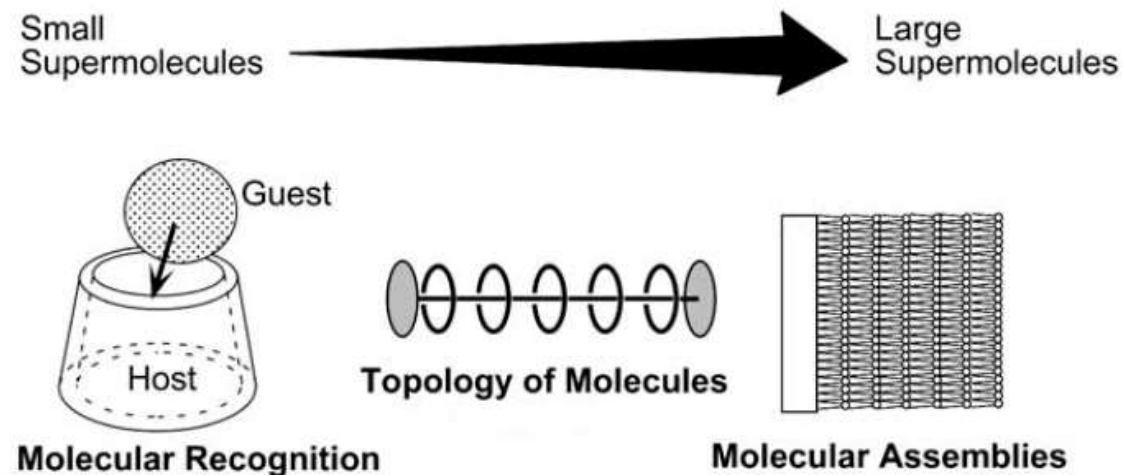




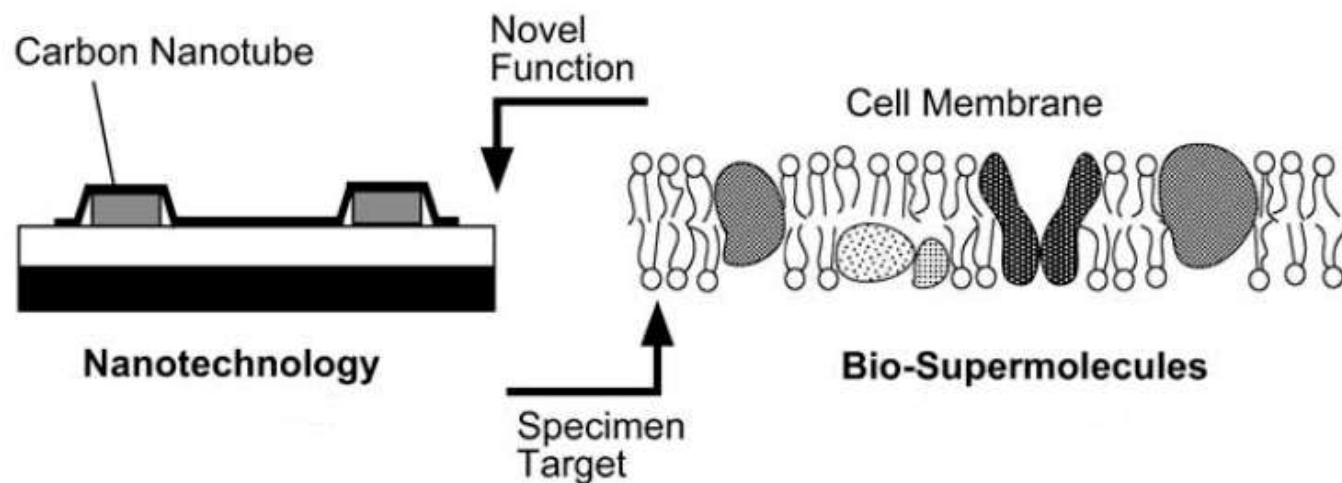
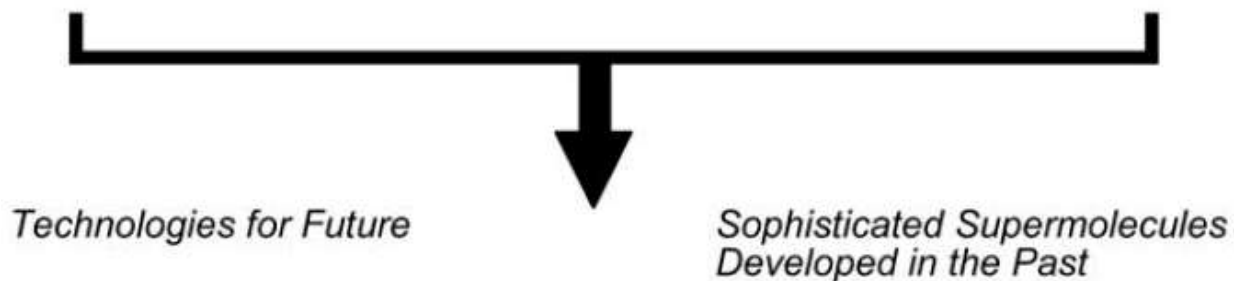
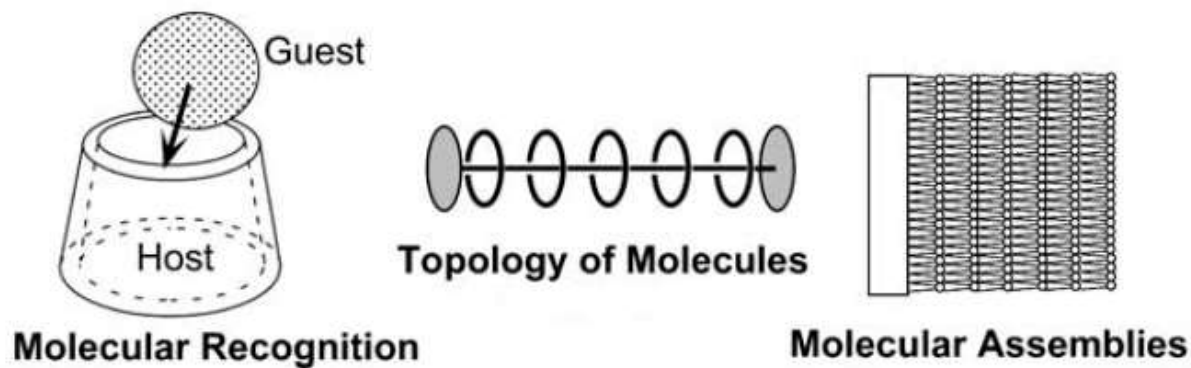
Το πεδίο της υπερμοριακής χημείας, (Lehn: the designed chemistry of the intermolecular bond) είναι τεράστιο και αναπτύσσεται διαρκώς και ταχύτατα προς όλες τις κατευθύνσεις που αφορούν στα φυσικά και βιολογικά φαινόμενα της μοριακής επιστήμης.

Θα εξετάσουμε μερικές μόνο όψεις αυτού του πεδίου ακολουθώντας μια κατηγοριοποίηση που σχετίζεται περισσότερο με το μέγεθος του τελικού υπερμοριακού συστήματος ως εξής [Ariga & Kunitake, 2006]:

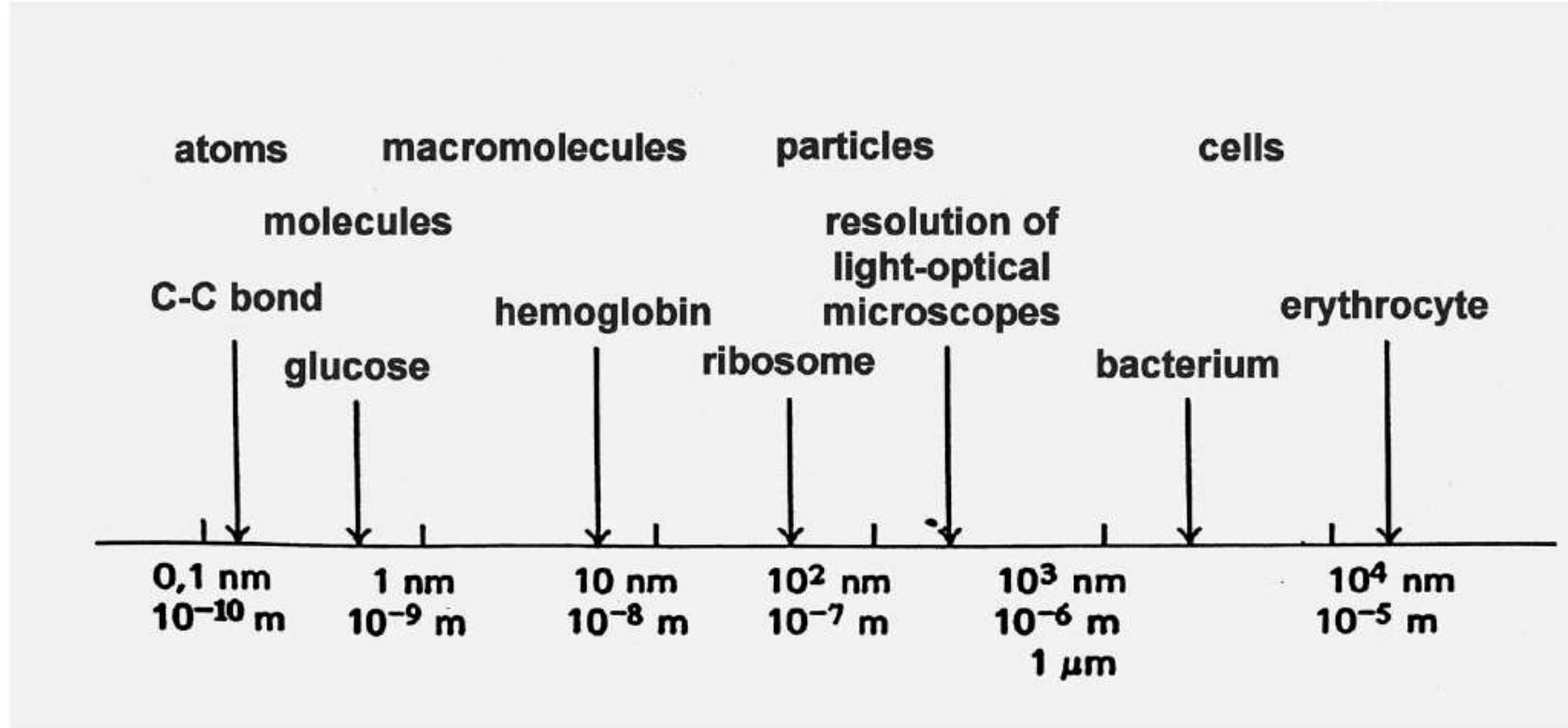
- (i) Μοριακή αναγνώριση (χημεία ξενιστή-ξενιζομένου). Εν γένει έχει να κάνει με τα μικρότερα υπερμοριακά συστήματα και περιγράφει τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ λίγων μορίων.
- (ii) Χημεία αρχιτεκτονικής υπερμορίων σε συγκεκριμένα σχήματα (μοριακές μηχανές)
- (iii) Χημεία πολυπληθών μοριακών συγκροτημάτων (molecular assemblies)

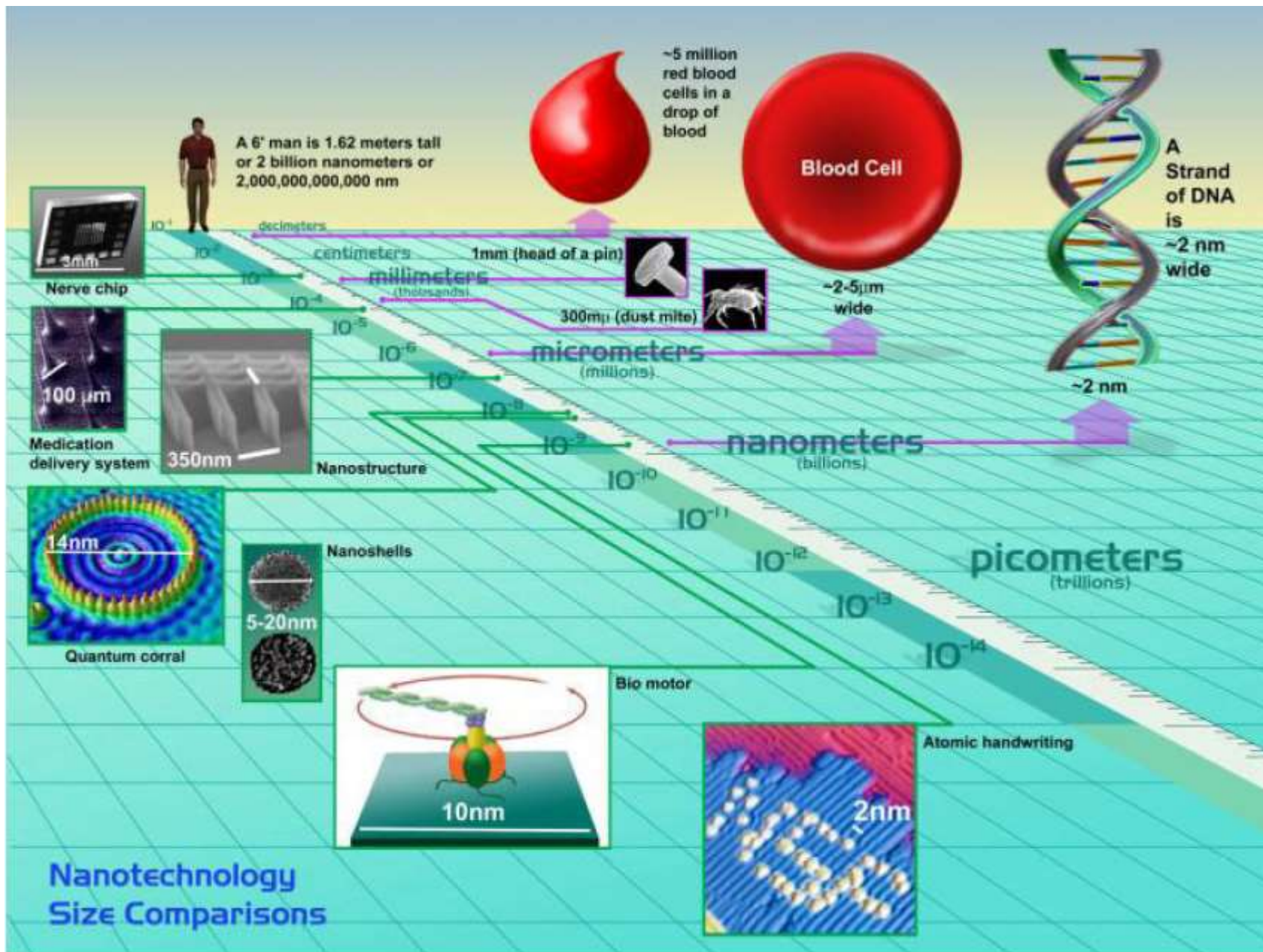


Small Supermolecules  Large Supermolecules



## Dimensions of biomolecules, particles and cells





# Νανοεπιστήμες και Νανοτεχνολογία

Κατασκευή δομών και διατάξεων νανοσκοπικών διαστάσεων

2 προσεγγίσεις

- **από πάνω προς τα κάτω (top – down)** Μικροηλεκτρονική σε νανόδιαστάσεις
  - \* Φωτολιθογραφία (photolithography), λιθογραφία δέσμης σωματιδίων (particle beam lithography)
  - \* Μοριακή επιταξία δέσμης (molecular beam epitaxy, MBE)
  - \* Εκτύπωση με ψεκασμό (inkjet printing)
  - \* Λιθογραφία ακίδας σάρωσης (scanning probe lithography)
- **από κάτω προς τα πάνω (bottom - up)**
  - \* Αυτο – συναρμολόγηση (self-assembly) δομικών στοιχείων περιγράφει την αυτόνομη οργάνωση δομικών στοιχείων σε μοτίβα ή δομές χωρίς εξωτερική παρέμβαση και μπορεί να παρατηρηθεί σε όλες τις κλίμακες μεγεθών
  - \* Αυτο – οργάνωση (self – organization) συστήματος περιγράφει εν γένει τη συλλογική συμπεριφορά δομικών στοιχείων σαν αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης μεταξύ τους



Ο σχεδιασμός τεχνητών, αβιοτικών υποδοχέων ικανών να συμμετέχουν σε διαδικασίες επιδεικνύοντας την υψηλότερη δυνατή αποτελεσματικότητα και εκλεκτικότητα απαιτεί το σωστό χειρισμό των ενεργειακών και στερεοχημικών χαρακτηριστικών των μη-ομοιοπολικών, διαμοριακών αλληλεπιδράσεων μέσα στο πλαίσιο μιας προσδιορισμένης μοριακής αρχιτεκτονικής.

**(*Ανάγκη ακριβούς στερεοδομής – κρυσταλλογραφία*)**

*An Introduction to the Crystallography of Supramolecular Compounds; J.L. Atwood.*

*Crystallography of Supramolecular Compounds*

Proceedings of the NATO Advanced Study Institute

Series: [NATO Science Series C](#), Vol. 480

Tsoucaris, Georges; Atwood, J.L.; Lipkowski, Janusz (Eds.) 1996, pp.1-6

Για το σκοπό αυτό, κάποιος μπορεί να αντλήσει έμπνευση από την πρωτοτυπία και την «επινοητικότητα» των βιολογικών διεργασιών καθώς και να παραδειγματιστεί από την υψηλή αποτελεσματικότητα, εκλεκτικότητα και ποικιλία που αυτές έχουν. Η χημεία, όμως, δεν περιορίζεται σε συστήματα παρόμοια με αυτά που μελετά η βιολογία αλλά είναι ελεύθερη να δημιουργήσει καινούργια είδη και να ανακαλύψει καινούργιες διαδικασίες (***Βιομιμητική***).

# Αυτο-συναρμολόγηση και αυτο-οργάνωση

Χαρακτηριστικό των διεργασιών αυτών είναι η έλλειψη κεντρικού ελέγχου πάνω στα μέρη. Αντίθετα ο 'έλεγχος' της δομής είναι διανεμημένος σε όλο το σύστημα. Όλα τα μέρη παρόλο που αλληλεπιδρούν μόνο μεταξύ τους συνεισφέρουν εξίσου στην αυτο-οργάνωση του συστήματος.

## Παράδειγμα

Η εμφάνιση αυθόρμητης μαγνήτισης των σιδηρομαγνητικών υλικών κάτω από μηδενικό μαγνητικό πεδίο σε χαμηλές θερμοκρασίες καθώς τα spin οργανώνονται μεταξύ τους.

Τα spin αλληλεπιδρούν μεταξύ τους σε περιορισμένη χωρική έκταση. Ωστόσο, το τελικό υλικό σαν 'όλον' εμφανίζει κάτω από το κρίσιμο σημείο μαγνήτιση, χαρακτηριστικό το οποίο δεν αναφέρεται σε κάποιο spin ξεχωριστά.

Επιπλέον, τα αυτο-οργανούμενα συστήματα εμφανίζουν συνολικά νέες ιδιότητες σε κάθε επίπεδο οργάνωσης εν συγκρίσει με το αμέσως προηγούμενο επίπεδο.

Η αυτοοργάνωση και αυτο-συναρμολόγηση μπορούν να παρατηρηθούν σε πολλαπλά επίπεδα. Δομές οι οποίες προκύπτουν με αυτο-οργάνωση των μερών ενός συστήματος αποτελούν τις δομικές μονάδες για εκ νέου αυτο-οργάνωση σε ανώτερο επίπεδο.

*Science, (1991), Vol 254, Issue 5036, 1312-1319*

**Molecular self-assembly and nanochemistry: a chemical strategy for the synthesis of nanostructures**

GM Whitesides, JP Mathias, and CT Seto

**Μοριακή αυτο-συναρμολόγηση** είναι η αυθόρμητη συναρμογή μορίων κάτω από συνθήκες ισορροπίας προς σχηματισμό συσσωματωμάτων που συγκρατούνται με μη-ομοιοπολικούς δεσμούς.

Η μοριακή αυτο-συναρμολόγηση είναι κυρίαρχη σε όλα τα βιολογικά συστήματα και αποτελεί τη βάση για το σχηματισμό ευρείας ποικιλίας πολύπλοκων βιολογικών δομών.

Η κατανόηση της αυτο-συναρμολόγησης και των μη-ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων που λαμβάνουν χώρα και συνδέουν συμπληρωματικές μοριακές επιφάνειες προς σχηματισμό βιολογικών συσσωματωμάτων είναι θεμελιώδους σημασίας για τη δομική βιοχημεία.

*Science, (1991), Vol 254, Issue 5036, 1312-1319*

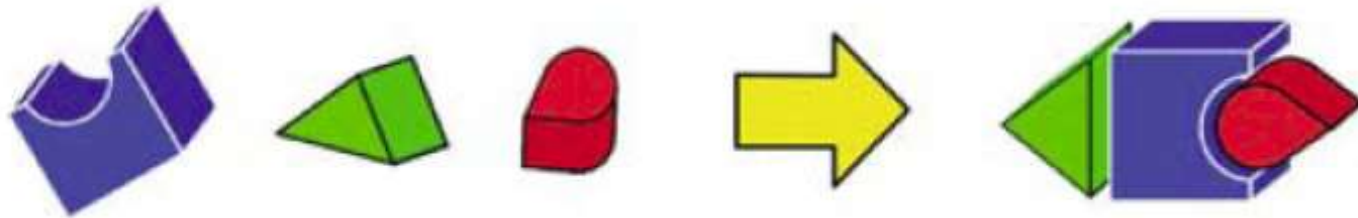
**Molecular self-assembly and nanochemistry: a chemical strategy for the synthesis of nanostructures**

GM Whitesides, JP Mathias, and CT Seto

Η αυτο-συναρμολόγηση, επίσης, αναδύεται ως μια νέα στρατηγική στη χημική σύνθεση που μπορεί να οδηγήσει σε μη-βιολογικές δομές με διαστάσεις 1 έως  $10^2$  νανόμετρα (με μοριακές μάζες  $10^4$  to  $10^{10}$  daltons). Οι μεγαλύτερες από τις δομές που ανήκουν σε αυτά τα όρια είναι απρόσιτες μέσω χημικής σύνθεσης. Επομένως, η ικανότητα παρασκευής τους ανοίγει ένα δρόμο για την προσέγγιση δομών συγκρίσιμων σε μέγεθος (και πιθανά συμπληρωματικών ως προς τη λειτουργία) με αυτές που παρασκευάζονται με μικρολιθογραφία και άλλες τεχνικές microfabrication.

## **Η μοριακή αυτο-συναρμολόγηση** (molecular self-assembly)

αναλαμβάνει το ρόλο της δημιουργίας συσσωματωμάτων μορίων που εμφανίζουν προσανατολισμό υψηλής τάξης σε μία, δύο ή τρεις διαστάσεις.



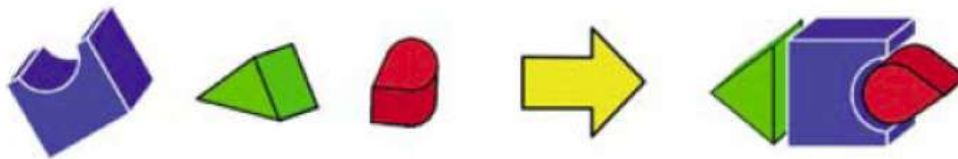
Τα συσσωματώματα (assemblies, aggregates) συγκρατούνται με ομοιοπολικούς δεσμούς  
ή κατά κανόνα με μη ομοιοπολικούς όπως  
δεσμοί υδρογόνου,  
δυνάμεις Van der Waals  
ή μέσω αλληλεπιδράσεων ηλεκτρονίων π-π.

Επιπλέον, σημαντικό ρόλο στη δημιουργία των συσσωματωμάτων παίζει και το σχήμα των μορίων τα οποία πρέπει να εμφανίζουν συμπληρωματικότητα ως προς τη γεωμετρία τους.



## Διαμοριακές αλληλεπιδράσεις

<b>Ηλεκτροστατικές Δυνάμεις</b>	Αλληλεπίδραση μεταξύ αντίθετων ηλεκτρικών φορτίων
<b>Δεσμοί Υδρογόνου</b>	άτομα υδρογόνου μοιράζονται μεταξύ ηλεκτραρνητικών ατόμων
<b>Δυνάμεις Van der Waals</b>	Αντίθετη πόλωση γειτονικών ατόμων μέσω των ηλεκτρονιακών νεφών
<b>Υδρόφοβες Δυνάμεις</b>	Απώθηση μορίων νερού μέσω της συρροής υδρόφοβων ομάδων



Τόσο οι αλληλεπιδράσεις όσο και το σχήμα μπορεί να χαρακτηρίζονται από **κατευθυντικότητα** και **εκλεκτικότητα** χωρίς, ωστόσο, αυτό να αποτελεί τον κανόνα. Γενικά ωστόσο, καμία από τις δύο αυτές περιπτώσεις δε παίζει σημαντικότερο ρόλο από την άλλη στη σταθεροποίηση του συσσωματώματος. Ο όρος **μοριακή αναγνώριση** (molecular recognition) περιγράφει την αμοιβαία αναγνώριση και αλληλεπίδραση (για το σχηματισμό συσσωματώματος στην προκειμένη περίπτωση) δύο μορίων η οποία εκρέει από τα συμπληρωματικά χαρακτηριστικά τους όσον αφορά το σχήμα και το είδος τους.

Η μοριακή αυτο-συναρμολόγηση μέσω μη ομοιοπολικών δεσμών περιγράφεται από τον όρο **υπερμοριακή αυτο-συναρμολόγηση (supramolecular self-assembly)**.

Η **αντιστρεψιμότητα** που προσφέρεται από την ασθενή φύση των μη ομοιοπολικών δεσμών επιτρέπει στα μόρια δυναμικά να βελτιστοποιήσουν τις θέσεις τους με ακρίβεια προς μία σταθερή, καλώς ορισμένη, νανοσκοπική αρχιτεκτονική. Επιπλέον, οι αυτο-συναρμολογούμενες δομές τείνουν να απομακρύνουν κάθε ατέλεια από τον όγκο τους και να αναδομούνται κατάλληλα σε αλλαγές του εξωτερικού περιβάλλοντος σε μια προσπάθεια να παραμείνουν όσο το δυνατόν πιο κοντά στο σημείο θερμοδυναμικής ισορροπίας.

Three main themes outline the *development of supramolecular chemistry*:

- (i) Molecular recognition between artificial receptors and their substrates relies on design and pre-organization and implements information storage and processing.
- (ii) The investigation of self-organization relies on design for inducing the spontaneous but controlled assembly of sophisticated supramolecular architectures. It implements programming and programmed systems.
- (iii) The third, emerging, phase introduces adaptation and evolution. It relies on self-organization through selection in addition to design, and implements chemical diversity and “informed” dynamics.

Noncovalent interactions play critical roles in the biological world. Thus, with just a few building blocks, strands of nucleic acids allow huge amounts of information to be stored, retrieved, and processed via weak hydrogen bonds.

Similarly, a large array of signaling molecules within cells recognize subtle differences in protein surfaces.

**Supramolecular chemistry** has implemented these principles of molecular information in chemistry.

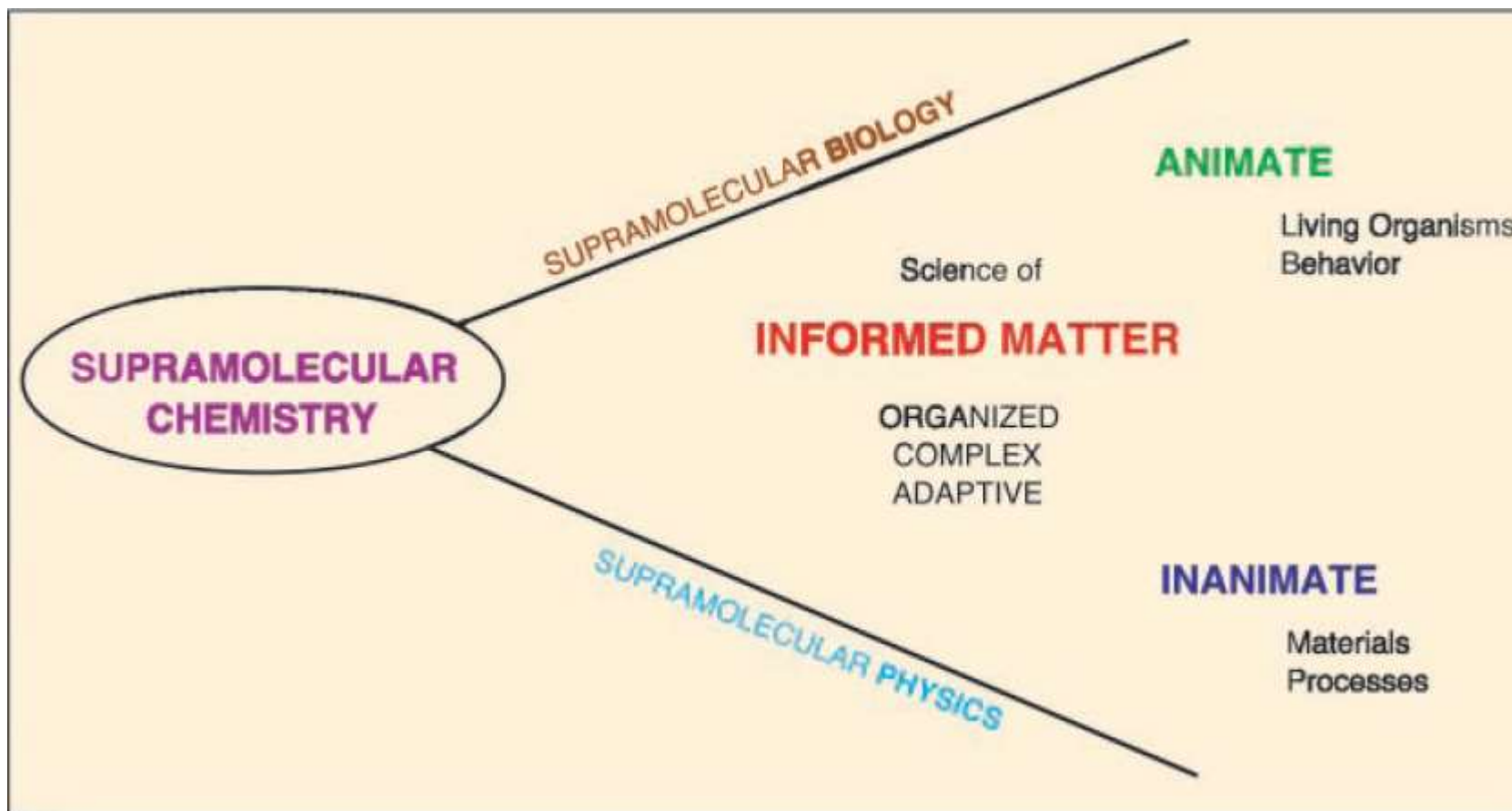
Through manipulation of intermolecular noncovalent interactions, it explores the storage of information at the molecular level and its retrieval, transfer, and processing at the supramolecular level via interactional algorithms operating through molecular recognition events based on well-defined interaction patterns (such as hydrogen bonding arrays, sequences of donor and acceptor groups, and ion coordination sites).

Its goal is to gain progressive control over the complex spatial (structural) and temporal (dynamic) features of matter through self-organization. This has first involved the design and investigation of pre-organized molecular receptors that are capable of binding specific substrates with high efficiency and selectivity.

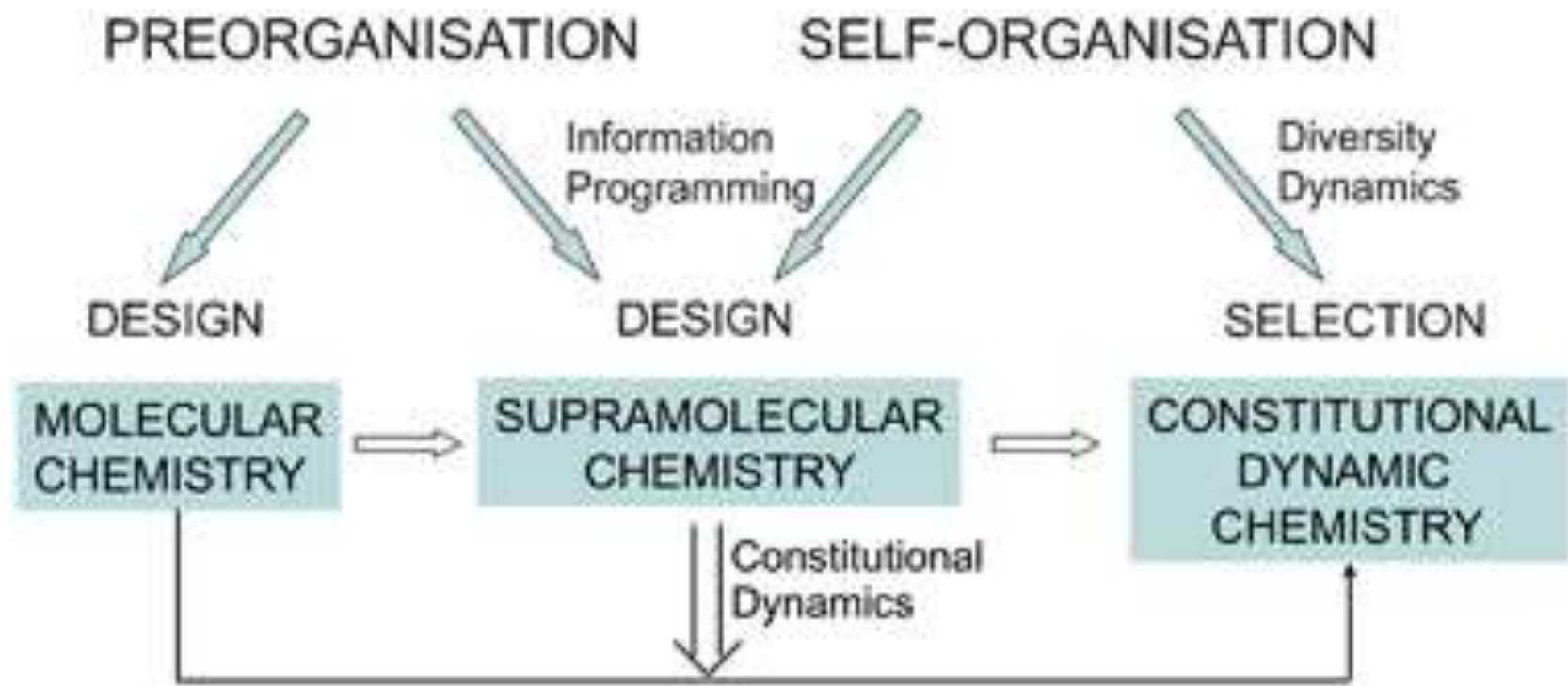
# Toward Self-Organization and Complex Matter

Jean-Marie Lehn

29 MARCH 2002 VOL 295 SCIENCE [www.sciencemag.org](http://www.sciencemag.org)







**From supramolecular chemistry towards constitutional dynamic chemistry and adaptive chemistry**

**Jean-Marie Lehn**

*Chem. Soc. Rev.*, 2007, **36**, 151 - 160, DOI: 10.1039/b616752g

Βιβλιογραφία

=====

*Review Article*

**The Driving Forces in the Inclusion Complexation of Cyclodextrins**

LEI LIU and QING-XIANG GUO

*Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* **42**: 1–14, 2002.

=====

**Jean-Marie Lehn**

**Supramolecular Chemistry -Scope and Perspectives**

**Molecules, Supermolecules, and Molecular Devices (Nobel Lecture)**

*Angew Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 89-112

=====

**Crystallography of Supramolecular Compounds**

Proceedings of the NATO Advanced Study Institute

Series: [NATO Science Series C](#), Vol. 480

Tsoucaris, Georges; Atwood, J.L; Lipkowski, Janusz (Eds.) 1996, Kluwer Academic Publishers. Printed in Netherlands.

=====

**Supramolecular Chemistry**

Jonathan W. Steed & Jerry L. Atwood

John Wiley & Sons, Ltd, 2000

=====

**Supramolecular Chemistry – Fundamentals and Applications**

Katsuhiko Ariga & Toyoki Kunitake

Springer, 2006

Βιβλιογραφία

=====

**Supramolecular Chemistry**

Paul D. Beer, Philip A. Gale and David K. Smith  
Oxford University Press, 1999

=====

**Supramolecular Chemistry  
Concepts and Perspectives**

Jean-Marie Lehn  
VCH, 1995

Συνυποδοχείς και πολλαπλή αναγνώριση

(Από βιβλίο Lehn pp.37-39)



# Παράρτημα Δ - 1



## **Molecular Recognition**

Supramolecular chemistry first harnessed preorganization for the design of tailor-made molecular receptors effecting molecular recognition, catalysis, and transport on a variety of substrates, from metal ions to anions and chiral molecular substrates (1, 2). It also opened new vistas to chemical synthesis, establishing procedures for the construction of supramolecular entities and providing supramolecular assistance to synthesis in which noncovalent positioning of the components is followed by covalent bond formation (1, 6–8). Both areas will continue to provide access to highly sophisticated noncovalent and covalent entities.

## Self-Organization

Beyond preorganization lies the design of programmed systems that self-organize through explicit manipulation of molecular recognition features, thereby directing the buildup from their components of supramolecular species and devices (*1, 9–15*). Such

molecular recognition–directed self-organization has given access to a range of supramolecular entities of truly impressive architectural complexity, making use of hydrogen bonding, donor-acceptor interactions, and metal coordination interactions for controlling the processes and holding the components together. Examples are inorganic and hydrogen-bonded multicomponent entities (*6–15*) and interlocked mechanically linked compounds (*11, 16*) that would otherwise have been too difficult to construct. In these programmed systems, the components must contain the information required for their assembly into a well-defined supramolecular entity through the operation of specific recognition algorithms. Understanding, inducing, and directing such self processes are key to unraveling the progressive emergence of complex matter. Self-organization is the driving force that led to the evolution of the biological world from inanimate matter (*4, 5*). The inclusion of dissipative nonequilibrium processes, like those present in the living world, constitutes a major goal and challenge for supramolecular chemistry.

## Self-Organization Through Selection

Supramolecular chemistry is dynamic by nature because of the lability of the interactions that connect the molecular components of a supramolecular entity. The reversibility of the associations allows a continuous change in constitution, either by internal rearrangement or by exchange, incorporation, and extrusion of components. Thus, supramolecular chemistry is a constitutional dynamic chemistry (CDC) generating constitutional diversity. It enables selection of a given constituent, made up of a well-defined set of components, from a pool of compounds with all possible constitutions, under the pressure of internal factors [intrinsic stability of the species, as in helicate self-recognition (17)] or external factors [interaction with species in the environment, as in anion binding by circular helicates (27)]. CDC may also be molecular; in this case, the components of the molecular entity are linked by covalent bonds that may form and break reversibly.

A specific expression of CDC is dynamic combinatorial chemistry (28–30). It rests on the dynamic generation of molecular and supramolecular diversity through the reversible connection of covalently or noncovalently linked building blocks, which gives access to

the full set of all combinations that may potentially exist. Addition of a receptor displaces the dynamic equilibrium toward the preferential formation of the best-binding constituent, in a target-driven selection of the fittest. This approach opens wide perspectives in a variety of areas of science and technology, such as the discovery of biologically active substances and of new materials.

CDC introduces a paradigm shift with respect to constitutionally static chemistry. The latter relies on design for the generation of a target entity, whereas CDC takes advantage of dynamic diversity to allow variation and selection (31, 32).

The implementation of selection in supramolecular chemistry introduces a fundamental change in outlook. Whereas self-organization by design strives to achieve full control over the output supramolecular entity by explicit programming, self-organization by selection operates on dynamic constitutional diversity in response to either internal or external factors to achieve adaptation in a darwinistic fashion.