

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΗ ΕΝΗΜΕΡΩΣΗ
ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ ΚΑΙ ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΕΙΣ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
Website : www.chem.uoa.gr

**Επιλεγμένες, Πρωτότυπες Επιστημονικές
Ανακαλύψεις και Πειράματα στη Χημεία το 2011**

Αθ. Βαλαβανίδης και Θωμαΐς Βλαχογιάννη
Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Αθηνών, Πανεπιστημιούπολη Ζωγράφου,
15784 Αθήνα
[valavanidis@chem.uoa.gr & thvlach@chem.uoa.gr]

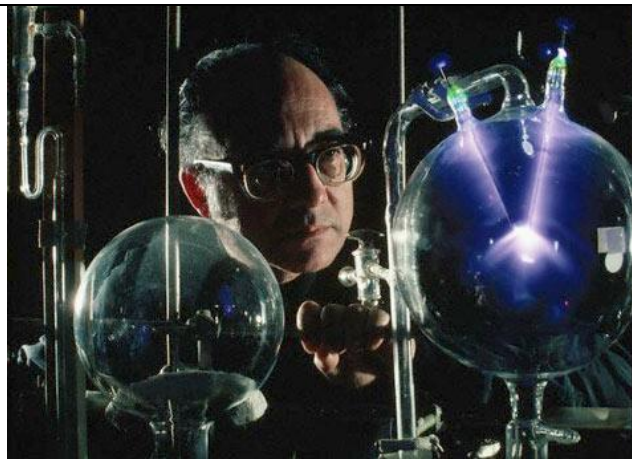
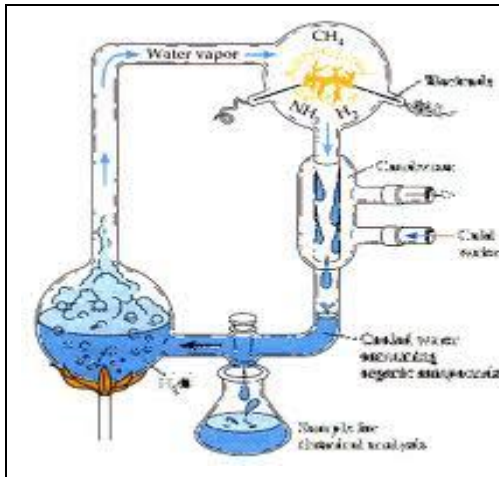
Εισαγωγή: Επιστημονικές έρευνες στη Χημεία για το 2011

Κάθε χρόνο τα σημαντικότερα επιστημονικά περιοδικά συγκεντρώνουν τις πιο εντυπωσιακές και ριζοσπαστικές ανακαλύψεις σε διάφορους τομείς της επιστήμης και προβάλλουν συνολικά τις νέες τάσεις και τις πιθανές τεχνολογικές εφαρμογές. Οι ανακαλύψεις αυτές και οι νέες ιδέες που προέκυψαν στη Χημεία περιγράφονται παρακάτω με τις αντίστοιχες βιβλιογραφικές αναφορές.

Για το έτος 2011 υπήρξαν αρκετές νέες και εντυπωσιακές ανακαλύψεις αλλά και επιστημονικές δημοσιεύσεις σε βασικά επιστημονικά ερωτήματα που επί χρόνια κυκλοφορούσαν αναπάντητα στην επιστημονική βιβλιογραφία.

Χημικές ουσίες προβιοτικής Χημείας και η προέλευση της ζωής

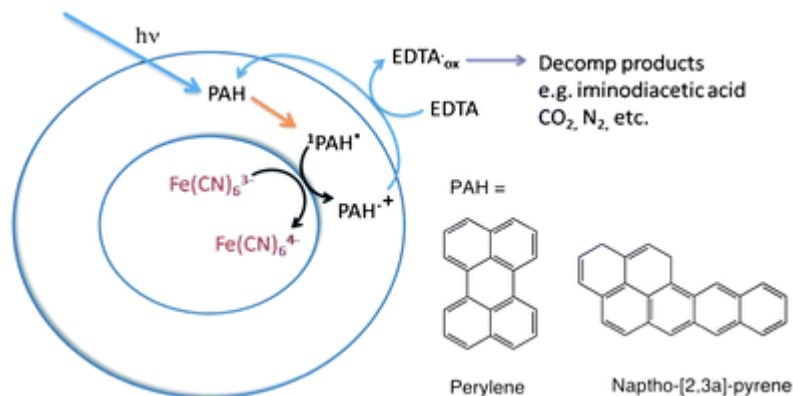
Η σημαντική πληροφορία του έτους ξεκίνησε με την ανακάλυψη ξανά των ξεχασμένων δειγμάτων από το Εργαστήριο του Stanley Miller (το 1953 είχε ανακαλύψει το περίφημο **πείραμα Miller-Urey** για τη σύνθεση αμινοξέων και άλλων οργανικών ουσιών σε προβιοτικό μίγμα αερίων με την επίδραση ηλεκτρικών εκκενώσεων). Ο Μίλλερ είχε διεξάγει πολλά πειράματα στην περίοδο μετά το 1958 σε διάφορες προβιοτικές συνθήκες (δηλαδή πριν 3-4 δισεκατομμύρια χρόνια) όταν η ατμόσφαιρα της Γης είχε διοξείδιο του άνθρακα, άζωτο, μεθάνιο και οξειδία αζώτου και άλλα αέρια. Ο μαθητής του **Jeffrey Bada** που εργάσθηκε μαζί του (Τμ. Χημείας του Πανεπιστημίου του Σικάγου) και τώρα καθηγητής στο University of California, Santa Barbara, US, βρήκε ότι στα δείγματα υπήρχαν πολλά αμινοξέα και άλλες οργανικές ουσίες. Οι ουσίες αυτές θα μπορούσαν να αποτελέσουν τις πρώτες ύλες για την εξέλιξη των βιολογικών συστημάτων και της ζωής στον πλανήτη Γη. Ο Jeffrey Bada πρότεινε, μετά από πολλά πειράματα ότι οι ατμοί και αέρια από τα πρωτόγονα ηφαίστεια θα έπαιξαν σημαντικό ρόλο στην αβιοτική σύνθεση βιολογικά σημαντικών μορίων σε πρωτόγονες συνθήκες.¹⁻³



Το Πείραμα Μίλλερ το 1953 για την προβιοτική χημεία και τη σύνθεση αμινοξέων

Stanley Miller (1953). Το πείραμά του και η ανακάλυψη τον έκανε υποψήφιο για το Βραβείο Νόμπελ σε ηλικία 25 ετών

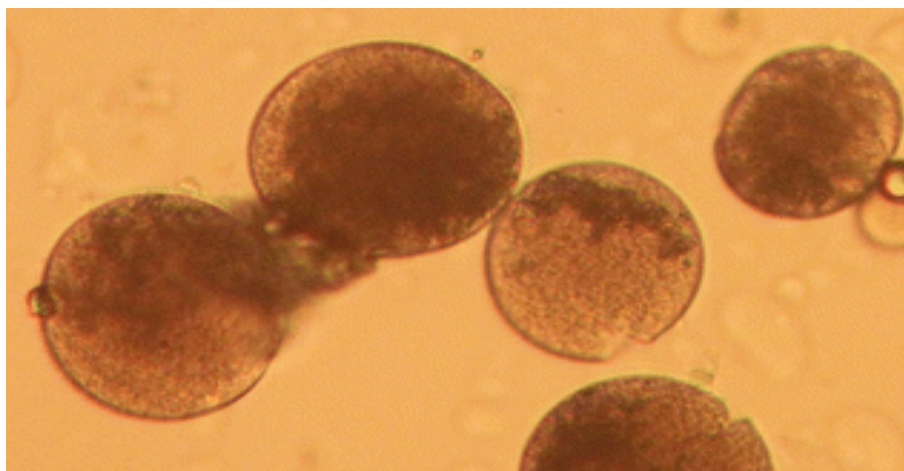
Την ίδια χρονιά επιστήμονες προσπάθησαν να πειραματισθούν με προβιοτικά μόρια που αποτελούν σημαντικά συστατικά των βιολογικών κυττάρων (protocells). Ο ερευνητής **James Boncella** (Los Alamos National Laboratory US), παρασκεύασε πρωτόγονες κύστες (vesicles) για να διερευνήσει πώς δομές που μοιάζουν με απλά κύτταρα κατάφεραν να ρυθμίσουν της ενέργεια (που φυσικά προέρχονταν από το φως του Ήλιου). Κατασκεύασαν τα κυστίδια αυτά με λιπαρά οξέα και πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (ΠΑΥ) και πρόσθεσαν ένα μεταλλικό ιόν στο κέντρο (κενό) του μορίου. Τα ΠΑΥ λειτούργησαν ως φωτοκαταλύτες, προκαλώντας αναγωγή στο μεταλλικό ανιόν πριν αναγεννηθούν από μόρια εκτός του κυττάρου, που λειτούργησε ως πηγή πρωτονίων.⁴



Πρωτοκύτταρα και προέλευση της χειρομορφίας βιολογικών μορίων

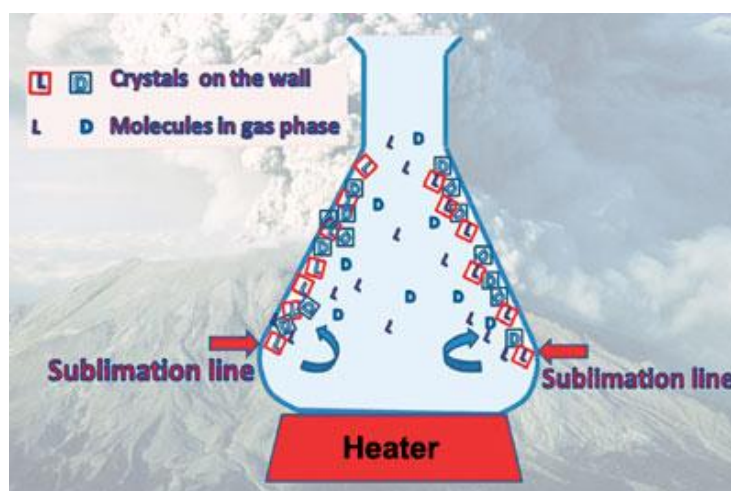
Ο επιστήμονας **Stephen Mann** (University of Bristol, UK) και η ερευνητική του ομάδα δημιούργησαν μερικά πρωτότυπα πρωτοκύτταρα με εξαιρετικές ιδιότητες. Ορισμένα κυτταρικά παρασκευάσματα αποτελούνταν από μεμβράνες που είχαν κατασκευασθεί από ανόργανο πυρίτιο. Η ερευνητική

ομάδα πρόσθεσαν ενεργό ομάδα στα νανοϋλικά αυτά με ομάδες σιλανόνης και διμεθυλοσιλανίου (silanol και dimethylsilane groups). Οι ομάδες αυτές στα νανοσωματίδια τα κατέστησαν υδρόφιλα και υδρόφοβα αντίστοιχα. Με τον τρόπο αυτό δημιούργησαν πρωτόγονα πυριτικά κυτταρικά υποκατάστατα με απλή-πρωτόγονη δομή που είναι ικανά να διεξάγουν όσμωση, διαπερατότητα και άλλες αξιόλογες κυτταρικές λειτουργίες στο εσωτερικό τους και να φιλοξενήσουν δραστικά ένζυμα.⁵



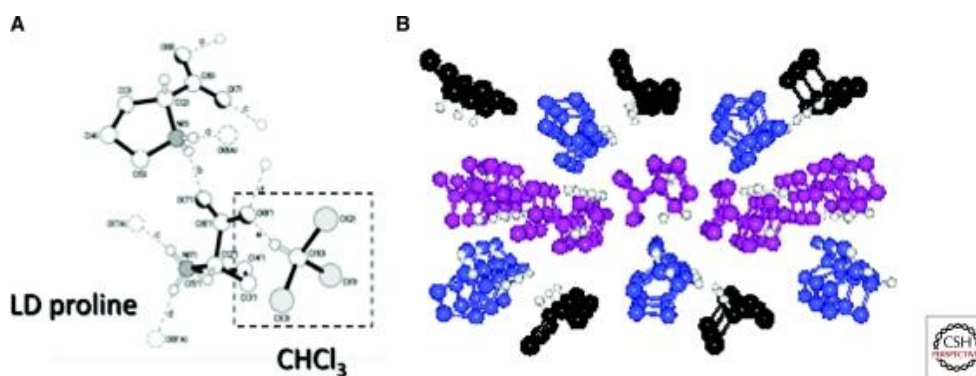
πρωτόγονα πυριτικά κυτταρικά υποκατάστατα

Το 2011 δημοσιεύθηκαν αρκετές επιστημονικές εργασίες για την ύπαρξη της χειρομορφίας ή χειραλικότητα, εναντιομορφία (chirality) στα βιολογικά μόρια στον πλανήτη Γη. Ο Ισπανός χημικός **Cristóbal Viedma** (Complutense University, Madrid), έκανε πειράματα με το αμινοξύ βαλίνη το οποίο είχε εμπλουτίσει με πολλές φάσεις εξάχνωσης (sublimating) ενός ρακεμικού μίγματος. Η κατάσταση αυτή έκανε το μόριο να αλλάξει τρόπο με τον οποίο κρυσταλλώνονταν. Επίσης ο Viedma έδειξε ότι με το βράσιμο ένα υπερκορεσμένο διάλυμα επίσης διαταράσσει την διεργασία κρυστάλλωσης, με αποτέλεσμα να δίνει τελικά την μία χειραλική μορφή.⁶⁻⁷



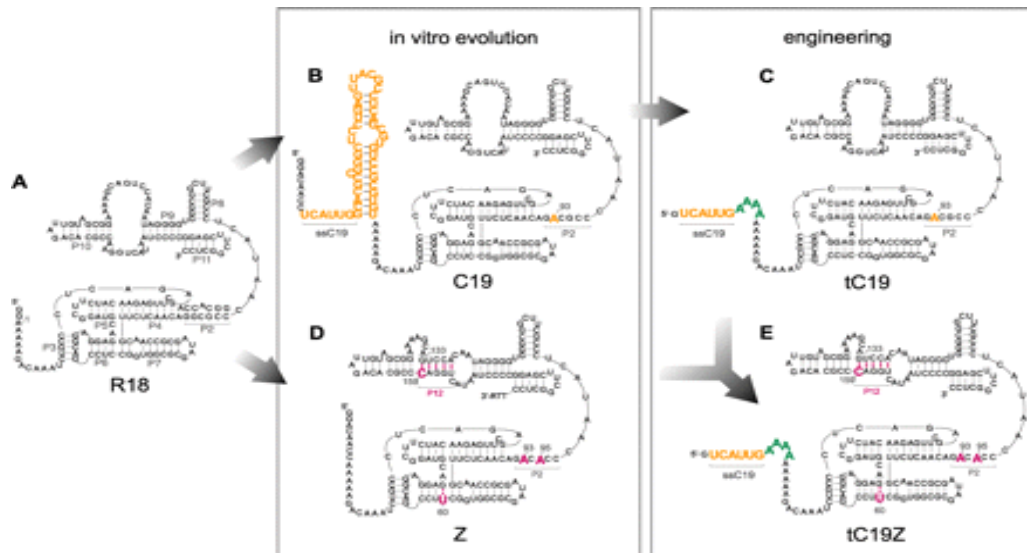
υπερκορεσμένο διάλυμα διαταράσσει την διεργασία κρυστάλλωσης

Στο Scripps Research Institute των ΗΠΑ μία ομάδα ερευνητών υπό την ηγεσία του χημικού **Donna Blackmond** τεκμηρίωσε με άλλο τρόπο και πειραματικά δεδομένα την προέλευση της χειρομορφίας στα βιολογικά μόρια. Οι ερευνητές χρησιμοποίησαν τη χημική ενίσχυση που είναι γνωστό ότι δημιουργείται σε ορισμένα εναντιομερή όταν κρυσταλλώνονται από μίγματα και ευνοούνται οι κρύσταλλοι ενός από τα εναντιομερή. Η έρευνα έδειξε ότι με την παρουσία μικρής ποσότητας επιπλέον του ενός εναντιομερούς (1%) της προλίνης, πρόδρομος ενώσεως του RNA θα προτιμήσουν να κρυσταλλώσουν το 100% του εναντιομερούς που βρίσκεται σε περίσσεια. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι μία λεπτή ανισορροπία στα εναντιομερή, η οποία θα μπορούσε να γίνει σε κάποιο κρίσιμο στάδιο της βιολογικής εξέλιξης, τότε θα ευνοούσε βιολογικά συστήματα με L-αμινοξέα και D-υδατάνθρακες (σάκχαρα).⁸⁻¹⁰



Ο «κόσμος» του RNA και DNA

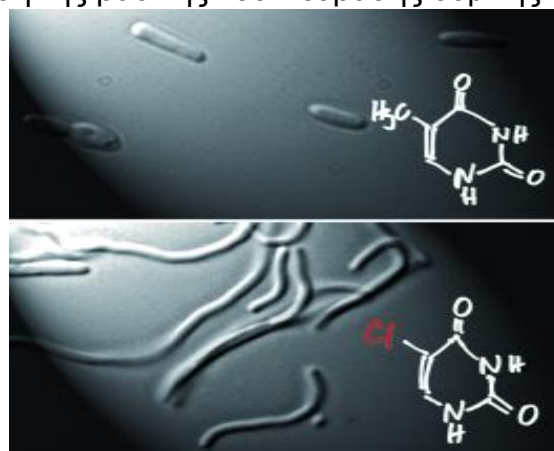
Η επιστημονική ερμηνεία που έχει επικρατήσει από πολλές δεκαετίες είναι ότι στην εξέλιξη των βιολογικών συστημάτων, πρώτα δημιουργήθηκε το RNA, που είναι μονόκλωνο και απλούστερο μόριο (~35.000 MB) από το δίκλωνο DNA (MB εκατομμύρια και άνω). Αυτό καλείται "**The RNA world hypothesis**". Η υπόθεση αυτή προτάθηκε για πρώτη φορά από τους Francis Crick και Orgel L ["the origin of genetic code", & «evolution of the genetic apparatus». *J Mol Biol* 38: 367-379 & 381-383, 1968] Η υπόθεση αυτή ενισχύθηκε το 2011 την ερευνητική εργασία της ερευνητικής ομάδας του **Philipp Holliger** (Medical Research Laboratory in Cambridge, UK). Η ερευνητική ομάδα από το 1990 και μετά, με πολλά προβλήματα, χρησιμοποίησε το RNAzyme και τελικά βρήκε ένα μόριο του RNA το οποίο θα μπορούσε να αναδιπλασιάσει τις νουκλεϊνικές αλυσίδες μέχρι 93 νουκλεοβάσεις χωρίς την ανάγκη κάποιου άλλου μηχανισμού.^{11,12}



μόριο του RNA το οποίο θα μπορούσε να αναδιπλασιάσει τις νουκλεϊνικές αλυσίδες μέχρι 93 νουκλεοβάσεις

Η επόμενη σημαντική ανακάλυψη αφορούσε το DNA, τον φορέα των κληρονομικών πληροφοριών των βιολογικών συστημάτων. Ο Γερμανός ερευνητής **Rupert Mutzel** (Free University of Berlin) ανέπτυξε ένα είδος «γενετικού φράγματος» (“genetic firewall”) το οποίο προφυλάσσει και αποτρέπει γενετικώς τροποποιημένο DNA (γενετική μηχανική) να εισχωρήσει πίσω ξανά σε φυσιολογικούς οργανισμούς (άγριου τύπου) με φαινότυπικά χαρακτηριστικά που απαντούν στη φύση (είδη) [wild type refers to the phenotype of the typical form of a species as it occurs in nature],

Η ομάδα έρευνας του Rupert Mutzel επιτάχυνε την εξέλιξη του βακτηρίου *Escherichia coli* έτσι ώστε να χρησιμοποιήσει ένα χλωριωμένο ανάλογο της θυμίνης (χλωρουρακίλη, chlorouracil), ως ένα ζεύγος από τις νουκλεοβάσεις στο DNA που θα μπορούσαν να επιβιώσουν χωρίς τη θυμίνη [νουκλεοβάσεις Γουανίνη---Κυτοσίνη (G-C), Αδενίνη---Θυμίνη (A-T)] Ο τελικός προορισμός των πειραμάτων αυτών είναι να δημιουργηθούν απλές μορφές ζωής με τις ίδιες αναπαραγωγικές ικανότητες (των άγριων τύπων) αλλά χωρίς τη χρήση της βασικής νουκλεοβάσης θυμίνης.¹³

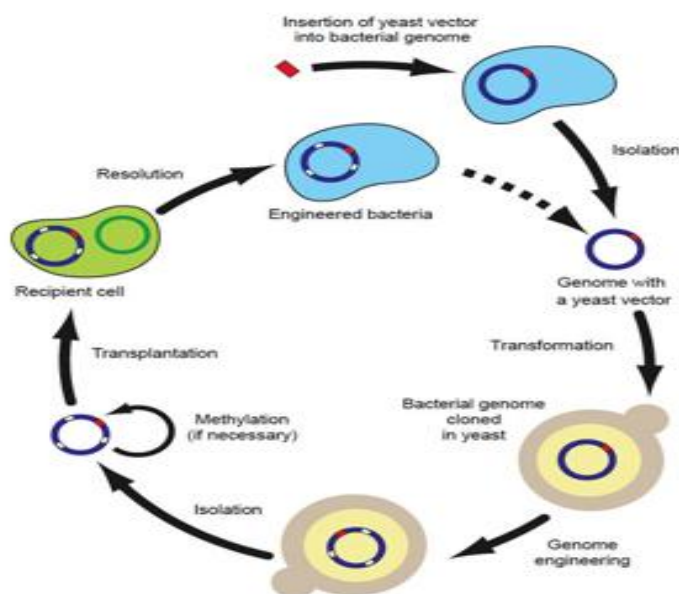


Κανονικά βακτήρια και βακτήρια *Escherichia coli* όπου έχει αντικατασταθεί με η θυμίνη με χλωρουρακίλη



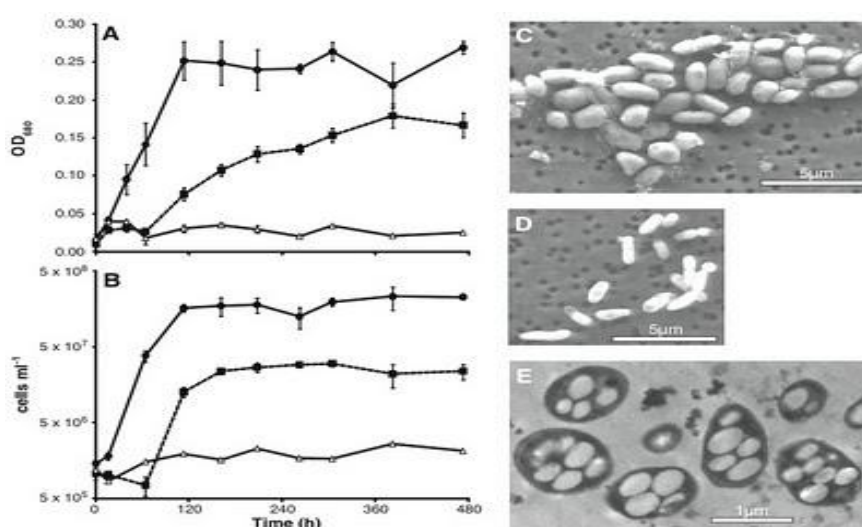
Εικόνα βακτηρίου *Escherichia coli* σε μικροσκόπιο

Εάν η αντικατάσταση μίας εκ των κλασικών νουκλεοβάσεων του DNA είναι αρκετή για να δημιουργηθεί νέα μορφή βιολογικού συστήματος, τι θα προέκυπτε εάν αντικαθίστανται δύο νουκλεοβάσεις με δύο νέα ανάλογα; Ο επιστήμονας **Steven Benner** (University of Florida, NASA's Astrobiology Institute) πρωτοστατεί στη συνθετική βιολογία. Και έχει αναπτύξει ένα ερευνητικό εργαστήριο με πολυάριθμες έρευνες για την αναζήτηση συνθετικών βιολογικών DNA. Στα πειράματα του συνέθεσε ένα νέο-ζεύγος νουκλεοβάσεων που μοιάζει με το φυσικό DNA αλλά έχει ορθογωνιακούς δεσμούς-υδρογόνου. Το νέο αυτό GATCZP DNA μπορεί να αναδιπλασθεί σε ημισυνθετικά κύτταρα και η ομάδα Benner εργάζεται για να το εισάγει στο βακτήριο *E. coli*, πράγμα που σημαίνει ένα διαφορετικό συνθετικό είδος ζωής. Οι προσπάθειες αυτές δεν πραγματοποιούνται με την ίδια έννοια της γενετικής μηχανικής αλλά με το βιολογικό υπόβαθρο της προέλευσης της ζωής στη Γη και με τις πιθανότητες για άλλα είδη ζωής (με άλλο RNA, DNA) που θα διαφέρει σε ορισμένες χημικές μονάδες.¹⁴⁻¹⁷



Η Συνθετική βιολογία διαφέρει σημαντικά από την γενετική μηχανική

Στο τομέα αυτό της συνθετικής βιολογίας υπάρχει και μία άλλη σημαντική ερευνήτρια, η **Felisa Wolfe-Simon** (Nasa Astrobiology Institute, US). Η πειραματική της ομάδα προκάλεσε σημαντική εντύπωση και δημιούργησε μεγάλες αμφιβολίες σε επιστημονικό συνέδριο. Η ομάδα της πρότεινε ότι τα βακτήρια GFAJ-1 στη λίμνη Mono (California) μπορούν να χρησιμοποιήσουν Αρσενικό (As) στον σκελετό του DNA τους αντί για φωσφόρο και να επιβιώσουν. Η προσαρμοστικότητα του οργανισμού σε εξαιρετικά δύσκολες συνθήκες (όπου ο φωσφόρος έχει περιοριστεί δραστικά και η παρουσία του αρσενικού, με παρόμοιες ιδιότητες, είναι επιθυμητή από τον οργανισμό). Τα πειράματα αυτά προκάλεσαν πολλές αμφιβολίες και αργότερα επαναλήφθηκαν αλλά δεν έσωσαν παρόμοια αποτελέσματα.^{18,19}



Βακτήρια GFAJ-1 στη λίμνη Mono (California)

Συνδυαστική Χημεία

Ένας άλλος τομέας της Χημείας που είχε σημαντικό αριθμό εργασιών και δημοσιεύσεων με ενδιαφέροντα αποτελέσματα είναι του μοριακού σχεδιασμού, πολλαπλές οργανικές συνθέσεις (συνδυαστική χημεία) με καταλυτικές δοκιμασίες. Ο χημικός **John Hartwig** (University of California, Berkley, US), χρησιμοποίησε 96 «θήκες» αντίδρασης (well plate) και συνδυασμό αέριας χρωματογραφίας-φασματομετρίας μάζας (GC-MS) για να διερευνήσουν την πιθανότητα πολλαπλών συνθετικών συνδυασμών (combinatorial chemistry).

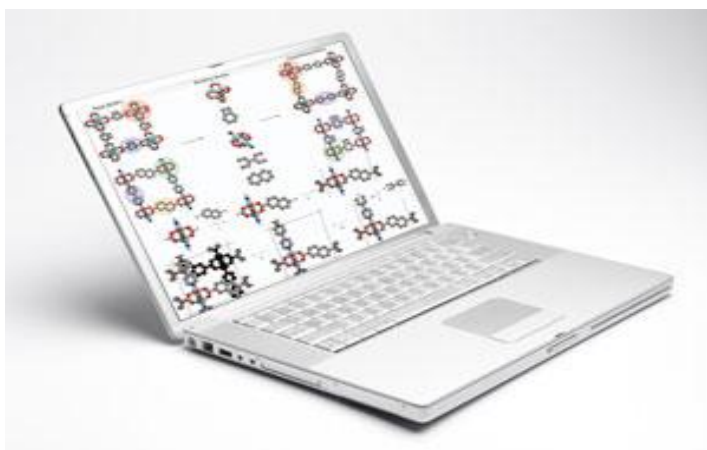
[Συνδυαστική χημεία περιλαμβάνει την ταχεία σύνθεση ή την προσομοίωση σε υπολογιστή του ένα μεγάλο αριθμό διαφορετικών, αλλά συχνά σχετίζεται με παρόμοια δομικά μόρια ή και υλικά. Σε μια συνδυαστική σύνθεση, ο αριθμός των ενώσεων αυξάνει εκθετικά με τον αριθμό των βημάτων των χημικών αντιδράσεων].

Στο εργαστήριο του John Hartwig ανακάλυψαν νέες καταλυτικές αντιδράσεις, περιλαμβανομένου καταλύτη χαλκού που καταλύει την αλκινική υδροαμίνωση (alkyne hydroamination) και δύο καταλύτες νικελίου που καταλύουν υδρο-αρυλιώσεις. Η απλότητα των φιαλών αντίδρασης και

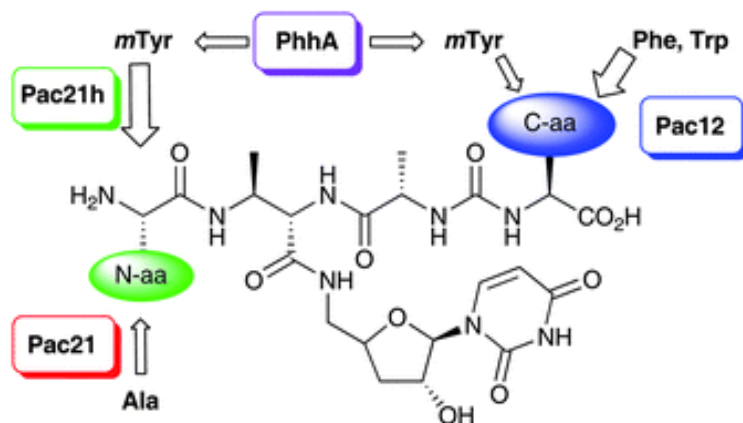
συσκευών χημικών πειραμάτων σημαίνει ότι η μέθοδος μπορεί να εφαρμοσθεί στα συνηθισμένα εργαστήρια και απλό τεχνικό εξοπλισμό.^{20,21}

Διαλογή πλήθους δειγμάτων (screening)

Οι επιστήμονες τα τελευταία χρόνια χρησιμοποιούν θεωρητικά μοντέλα για να προσομοιώσουν διάφορα χημικά μόρια ή χημικές δομές (framework) που να εξυπηρετούν συγκεκριμένους σκοπούς και να έχουν ορισμένες ιδιότητες. Έτσι το 2011 ο θεωρητικός χημικός **Chris Wilmer** (Northwestern University Illinois, US), έκανε διαλογή από μία βιβλιοθήκη πάνω από 100 a library of over 100 δομικές συστάδες (building blocks) διαφόρων οργανομεταλλικών δομών (metal-organic framework, MOF) για να προβλέψει την καταλληλότερη που θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για την αποθήκευση μεθανίου. Με την διαλογή αυτή δημιούργησε (ηλεκτρονικά) περίπου 140.000 θεωρητικές MOFs (έτσι δεν ήταν απαραίτητο να παρασκευασθούν ή να δοκιμασθούν, πράγμα που θα απαιτούσε πολλά χρόνια). Οι συνεργάτες του Wilmer και ιδιαίτερα ο συνθετικός χημικός **Omar Farha** επέλεξε τη καλύτερη δομή και πραγματοποίησε τη σύνθεσή της. Η MOF που παρασκευάστηκε με αυτόν τον τρόπο ήταν πράγματι η καλύτερη για την αποθήκευση μεθανίου.²²



Παρόμοιες τεχνολογικές εφαρμογές μπορούν να πραγματοποιηθούν και για την παρασκευή φαρμάκων. Η ερευνήτρια **Rebecca Goss** και η ομάδα της (University of East Anglia, UK), χρησιμοποίησε γενετική μεθοδολογία για να επιλέξει τη καταλληλότερη δομή αντιβιοτικού φαρμάκου και να πραγματοποιήσει μετά την βιοσύνθεσή του. Η βιοσύνθεση ήταν για να παρασκευάσει αντιβιοτικά, ξεκινώντας από την . χημική οικογένεια racidamycin (racidamycin family). Η τελική πρόθεση ήταν να παρασκευάσει πασινταμυσίνες (racidamycins) κατάλληλες ώστε να ξεπεράσουν την αντίσταση οργανισμών.²³



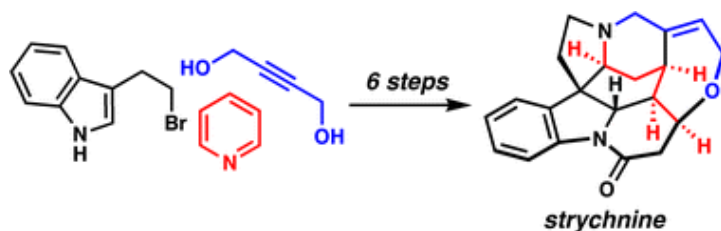
Η ερευνητική ομάδα μεταφύτευσε ένα γονιδιακό πυρήνα σειράς πασινταμυσινών για βιοσύνθεση σε *Streptomyces lividans* (στρεπτομύκητες, βακτήρια) και επιπλέον δύο εξωτερικά γονίδια που είναι απαραίτητα για δομικές παραλλαγές κλειδιά. Με τον τρόπο αυτό πραγματοποιήθηκε μία στοχευμένη βιβλιοθήκη δομών αντιβιοτικών που θα μπορούσαν να αναπτυχθούν για να αντιμετωπισθεί η αντίσταση που δημιουργείται στα αντιβιοτικά από διάφορους οργανισμούς.

[*Streptomyces* είναι το μεγαλύτερο γένος των Ακτινοβακτηρίων και το γένος είδος της οικογένειας Streptomycetaceae Υπάρχουν πάνω από 500 είδη *Streptomyces* βακτηρίων]

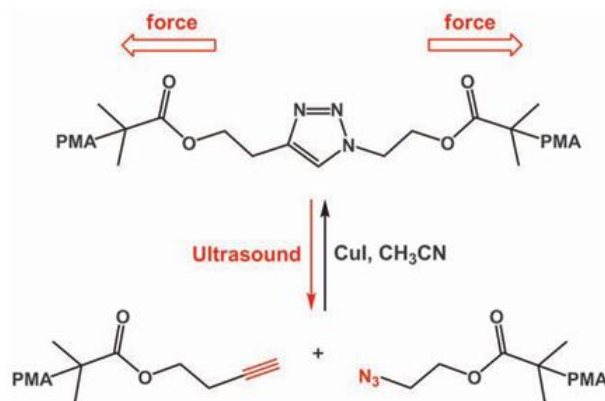
Ολικές συνθέσεις οργανικών ενώσεων

Εκτός όμως από τη βιοσύνθεση, πολλοί ερευνητές χημικοί συνεχίζουν την έρευνα για την ολική σύνθεση πολύπλοκων οργανικών μορίων με βιολογική σημασία ή και την διαλεύκανση «δύσκολων» αντιδράσεων ή σταδίων οργανικής σύνθεσης.

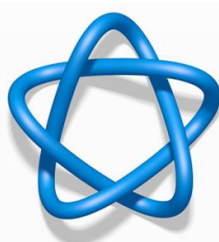
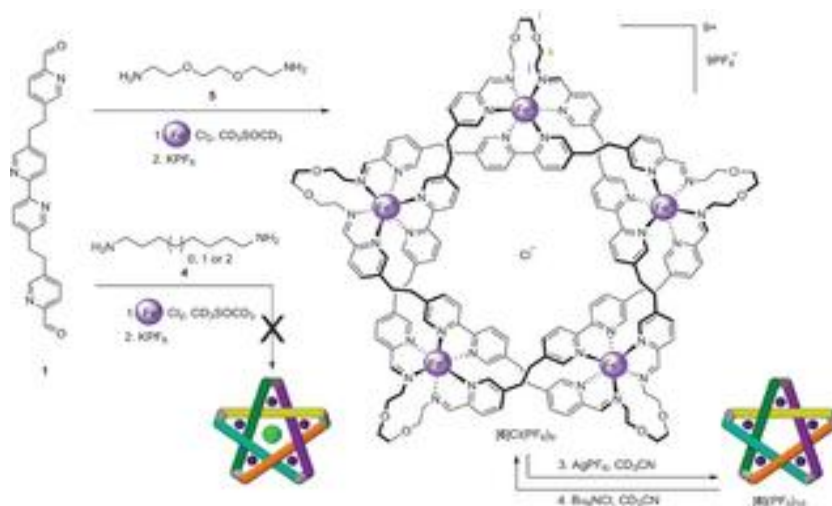
Ο χημικός **Christopher Vanderwal** (University of California, Irving, US), κατόρθωσε με την ερευνητική του ομάδα να ελαττώσουν τα στάδια της ολικής σύνθεσης της στρυχνίνης σε μόνο έξι (6) στάδια από τα 14 που ήταν η προηγούμενη ολική σύνθεση.²⁴



Σε παρόμοιο συσθετικό πείραμα, ο χημικός **Christopher Bielawski** (University of Texas at Austin) έδειξε με πειράματα πως θα μπορούσε να «ξεκλειδώσει» ένα σημαντικό στάδιο αντίδρασης, με τη θραύση της 1,2,3-τριαζόλης σε ένα αζίδιο και ένα αλκίνιο χρησιμοποιώντας υπερήχους.^{25,26}

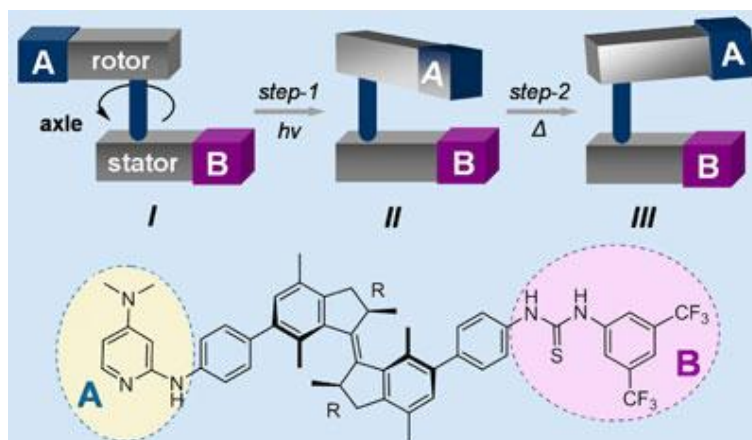


Ο χημικός **David Leigh** (University of Edinburgh, UK), διαλεύκανε ένα από δύσκολα προβλήματα, παρασκευάζοντας τον πρώτο πεντάπλευρο κόμπο (pentafoil knot), δηλαδή ένα μόριο με 5 διασταυρώσεις της ίδιας χημικής αλυσίδας. Σε αντίθεση με αυτό που θα περίμενε κανείς το πρόβλημα λύθηκε με την συγκέντρωση πέντε μικρότερων αλυσίδων γύρω από ένα κεντρικό χλώριο ιόν και μετά τα «έδεσε» όλα μαζί με τη χρήση μεταλλικών ιόντων.²⁷



Ο χημικός **Ben Feringa** (University of Groningen in the Netherlands), και η ερευνητική του ομάδα πραγματοποίησαν μία ενδιαφέρουσα πλευρά της ομοιοπολικότητας στη χημείας με τη χρήση ένα μοριακού κινητήρα σε ένα καταλυτικό σύστημα που ρυθμίζει την χειρομορφία του προϊόντος. Τα πειράματα αυτά είναι ενδιαφέρον εργαλείο στην κατάλυση όταν μπορεί να εκτελεί πολλαπλές δράσεις με τη σειρά. Η εφαρμογή αυτή είναι χρήσιμη για

μοριακούς κινητήρες (molecular motors). Η έρευνα στο τομέα αυτό του Ben Feringa κατέληξε στο να δημιουργηθεί το καλύτερο μοριακό αυτοκίνητο (molecular car) που μπορεί να πραγματοποιήσει συνθέσεις εναντιομερών.²⁸



Το μοριακό «αυτοκίνητο» μπορεί να παρασκευάσει ένα ρακεμικό μίγμα ή δύο εναντιομερή κατά παραγγελία.

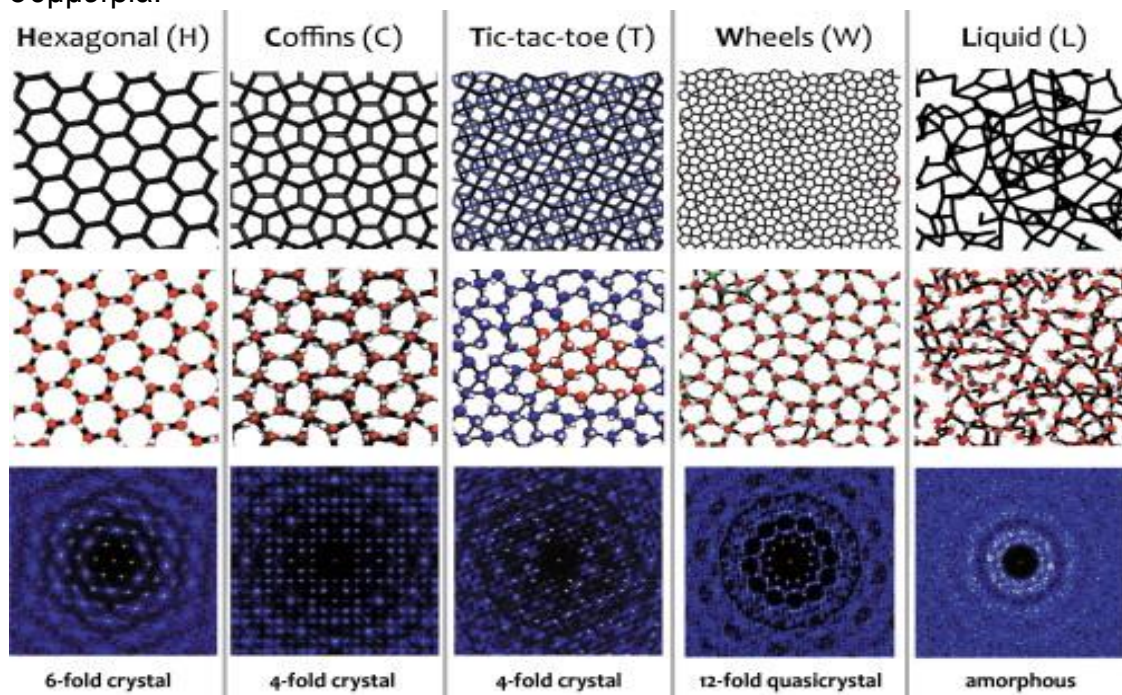
Το νανο-αυτοκίνητο που δημιούργησε ο Feringa με τους 4 κινητήρες (ως οι 4 τροχοί αυτοκινήτου) στρέφονται σε κάθε παλμό ηλεκτρικού ρεύματος, με αποτέλεσμα να ενεργοποιεί την ισομερείωση (ισομερή, τα ίδια χημικά μόρια αλλά διαφορετική διάταξη ατόμων) του κεντρικού διπλού δεσμού άνθρακα στον κινητήρα ($\text{C}=\text{C}$ double bond in the motor). Η διεργασία δεν είναι απλή και εύκολη. Οι 4 «τροχοί» δεν αλλάζουν με συντονισμένο τρόπο, αλλά μπορούν να πάνε μπροστά και πίσω. Το σύστημα παρουσιάζει εκπληκτικές ιδιότητες αλλά είναι τόσο «νανο» κατασκευή που παρουσιάζει και δυσκολίες. [Μερικές επιπλέον εξηγήσεις για το σύστημα: «*The system takes advantage of the unique dynamic stereochemical features of unidirectional molecular motors, which can be alternated by light. By integrating catalytic functional groups into a motor, the team produced a system in which a single enantiomer can be triggered in situ to produce a racemate, one enantiomer or the other enantiomer of a chiral product, on demand. By altering the rotary direction, the team can change the sequence in which the distinct catalytic states are reached*»].^{29,30}



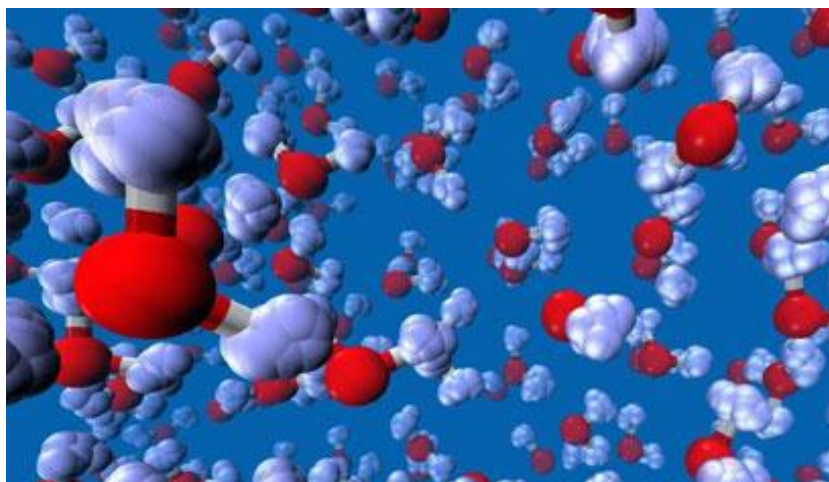
Κουασι-κρύσταλλοι (ημι-κρύσταλλοι) Quasiwater

Η έννοια των ημι-κρυστάλλων μόλις πρόσφατα επιβεβαιώθηκε και ο επιστήμονας που την πρότεινε βραβεύθηκε (quasicrystals, **D. Shechtman**, Βραβείο Νομπέλ Χημείας, 2011), δηλαδή όπου το κρυσταλλικό πλέγμα επαναλαμβάνει το μοτίβο της κρυσταλλικής δομής αλλά και μεταθέτει συγχρόνως τη δομή κατά μαθηματικό τρόπο. (quasi , πρόθεμα που σημαίνει οιονεί, κατά κάποιο τρόπο, σαν). Όταν οι επιστήμονες περιγράφουν τους ημι-κρυστάλλους του Shechtman χρησιμοποιούν την έννοια που προέρχεται από τα μαθηματικά και την τέχνη (χρυσή αναλογία ή χρυσό λόγο, golden rule).

Η χημικός **Valeria Molinero** και συνεργάτες (University of Utah, US) πειραματίστηκαν με προσομοιώσεις ηλεκτρονικού υπολογιστή που δείχνουν ότι τα μόρια του νερού μπορούν να διαμορφώσουν μία «απαγορευμένη» ημι-κρυσταλλική περιοδική κατάσταση (quasiperiodic state) με 12-πλευρη συμμετρία.³¹

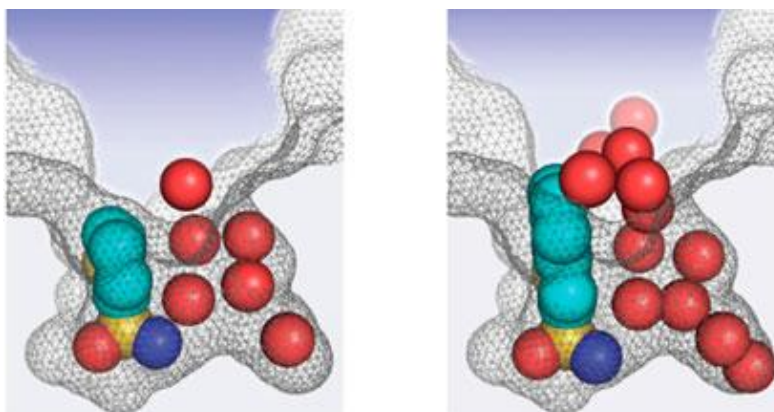


Ο χημικός **Philip Salmon** (University of Bath, UK) χρησιμοποίησε ισοτοπική υποκατάσταση του Οξυγόνου για να μπορέσει να διερευνήσει από πιο κοντά στη μοριακή δομή του νερού. Περίθλαση νετρονίων (neutron diffraction) επέτρεψε στον Salmon να μελετήσει τη θέση των ατόμων στο νερό, των οποίων οι δομές είναι ακόμη σχετικά μη κατανοητές λόγω του ρόλου τους σε κβαντικά φαινόμενα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα μόρια του νερού μπορούν να μοντελοποιηθούν με επιπλέον ελαστικότητα των δεσμών.³²



Quantum effects mean that water's structure is still something of a mystery

Η ερευνητική ομάδα του **George Whitesides** (Dpt of Chemistry, Harvard University's) έδειξε ότι η δομή των μορίων του νερού, στα σημεία όπου ενώνεται με πρωτεΐνες, μπορούν να προκαλέσουν υδροφοβικά φαινόμενα που είναι διαφορετικά από αυτά που συμβαίνουν στα φαρμακευτικά μοντέλα. Δηλαδή τα μοντέλα κλειδί-κλειδαριά μοντέλα (lock-and-key model). Σε ορισμένες περιπτώσεις δεν είναι η εντροπία που επικρατεί αλλά η ενθαλπία, και αυτό θεωρούν ότι πρέπει να ληφθεί υπόψη στα μοντέλα πρόβλεψης.³³



Water molecules (red spheres) appear ordered between ligands and the polar wall of the enzyme's binding pocket, and may mean that enthalpy changes from rearranging water structures determine the hydrophobic effect in this system

Ενέργεια από ένα συνθετικό πράσινο φύλλο και άλλες μεθόδους

Οι επιστήμονες τα τελευταία χρόνια προσπαθούν να μελετήσουν και να θέσουν σε εφαρμογή χημικές μεθοδολογίες για την παραγωγή «καθαρής» ενέργειας με τη χρήση του ηλιακού φωτός. Σε συνάντηση επιστημόνων της Αμερικανικής Χημικής Εταιρείας το 2011 (Spring ACS meeting in Anaheim, US) ο **Dan Nocera** (Massachusetts Institute of Technology, US) παρουσίασε επιστημονική εργασία για ένα συνθετικό φύλλο από λεπτά στρώματα ημιαγωγών από σιλικόνη καλυμμένα καταλύτη χρωστική ουσία που διασπά το νερό όταν εκτίθεται στο υπεριώδες φως. Η παραγωγή υδρογόνου είναι απλή και εύκολη στη συλλογή.



Artificial leaf

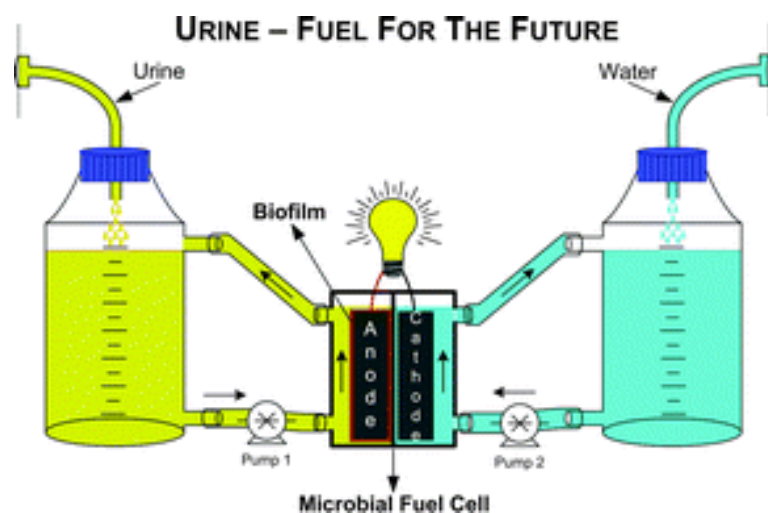
The 'artificial leaf,' a device that can harness sunlight to split water into hydrogen and oxygen without needing any external connections, is seen with some real leaves, which also convert the energy of sunlight directly into storable chemical form.

Το κόστος του συνθετικού αυτού φύλλου είναι περίπου 50 δολάρια και είναι εξαιρετικά αποτελεσματικό στη διάσπαση του νερού σε κανονικές θερμοκρασίες.³⁴

Η εφεύρεση αυτή ως πατέντα έκανε σημαντικό θόρυβο στην επιστημονική κοινότητα. Η εταιρεία Sun Catalytix (Cambridge, MA) αγόρασε τη μέθοδο και ξεκίνησε πειράματα εφαρμογής. Παρόλα τα πλεονεκτήματα της μεθόδου υπάρχουν διάφορα τεχνικά προβλήματα. Η μέθοδος βρίσκεται σε συναγωνισμό για εφαρμογή και κόστος με άλλες τεχνολογίες που παράγουν υδρογόνο.³⁵

Μία άλλη ομάδα ερευνητών με τους **Ioannis Ieropoulos and John Greenman** (Bristol Robotics Laboratory in the UK) έχει αναπτύξει μία μικροβιακή κυψελίδα καυσίμου ή ηλεκτροχημικό στοιχείο καύσης (fuel cell)

που λειτουργεί με βακτήρια για να διασπάσει ούρα και να παράγει ηλεκτρισμό.³⁶



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Miller SL. Production of amino acids under possible primitive Earth conditions. *Science* **117**:528-531, 1953.
2. Bada JL, Lazcano A. Prebiotic soup-revisiting the Miller experiment. *Science* **300**: 745-746, 2003.
3. Arker ET, Cleaves HJ, Dworkin JP, Bada JL. Primordial synthesis of amines and amino acids in a 1958 Miller H₂S-rich spark discharge experiment. *Proc Natl Acad Sci USA*, **108**(14): 5526-5531, 2011.
4. .Cape JL, Pierre-Alain Monnard P-A, Boncella JM. Prebiotically relevant mixed fatty acid vesicles support anionic solute encapsulation and photochemically catalyzed trans-membrane charge transport. *Chem. Sci.*, **2**, 661-667, 2011 (DOI: 10.1039/c0sc00575d) .
5. M Li, Green DC, Anderson JLR, Binks BP, Mann S. In vitro gene expression and enzyme catalysis in bio-inorganic protocells. *Chem Sci* **2**: 1738-1745, 2011.(DOI: 10.1039/c1sc00183c).
6. Viedma C, Noorduyn WL, Ortiz JF, de Torreys J, Cintas P. Assymmetric amplification in amino acid sy\ublimation involving racemic compound to coglomerate conversion. *Chem Commun* **47**: 671-673, 2011 ; Viedma C and Cintas P, *Chem. Commun.*, **47**, 12786, 2011 (DOI: 10.1039/c1cc14857e).
7. Viedma C, Ortiz JE, de Torres J, Cintas . Enantioenrichment in sublimed amino acid mixtures. *Chem Commun* **48**: 3623-3625, 2012.
8. Hein JE, Tse E, Blackmond DG. A route to enantiopure RNA precursors from nearly racemic starting materials. , *Nature Chem.*, **3**, 704-706, 2011. (DOI: 10.1038/nchem.1108) .
9. Hein JE, Blackmond DG. On the origin of single chirality of amino acids and sugars in biogenesis. *Acc Chem Res* Febr. 2, 2012 [Epub ahead of print].

10. Blackmond DG. The origin of biological homochirality. *Philos Trans R Soc Lond B Biol* **366**: 2878-2884, 2011.
11. Wochner A., Attwater J., Coulson A. Holliger P. Ribozyme-catalyzed transcription of an active ribozyme. *Science*. **332** : 209-211. 2011.
12. Pinheiro V.B., Taylor A.I., Cozens C., Abramov M., Renders M., Zhang S., Chaput J.C., Wengel J., Peak-Chew S-Y., McLaughlin S.H., Herdewijn P. Holliger P. Synthetic Genetic Polymers Capable of Heredity and Evolution *Science*. **336** : 341-344, 2012.
13. Marliere P, Patrouix J, Doreing V, Mutzel R. Chemical evolution of a bacterium's genome. *Angewandte Chemie* **50**(31): 7109-7014, 2011. (DOI:10.1002/anie.201100535)
14. Benner SA. Redesigning genetics. *Science* **306**: 625-626, 2004.
15. Sismour AM, Benner SA. The use of thymidine analogs to improve the replication of an extra DNA base pair in a synthetic biological system. *Nucleic Acids Res* **33**(17): 5640-5664, 2005.
16. Benner SA, Sismour AM. Synthetic biology. *Nature Rev Genetics* **6**: 533-543, 2005.
17. Yang Z, Chen F, Alvarado JB, Benner SA.. Amplification mutation and sequencing of a six-letter synthetic genetic system. *J Am Chem Soc*. **133** (38):15105-12, 2011. .
18. Wolfe-Simon F, Blum JS, Kul TR, et al. A bacterium that can grow by using Arsenic instead of phosphorus. *Science* **322**: 1163-1166, 2011.
19. Benner SA. Comment on "A bacterium that can grow by using Arsenic instead of phosphorus". *Science* **332**: 1149, 2011 (3.6.2011); Schoepp-Cothenet B, et al. Comment on "A bacterium that can grow by using Arsenic instead of phosphorus". *Science* **332**: 1149, 2011; Hayden EC. Critics weigh in on arsenic life. *Nature* 27-5-2011 (DOI: 10.1038/news.2011.333).
20. Robbins DW, Hartwig JF. A simple multidimensional approach to high-throughput discovery of catalytic reactions. *Science* **333**, 1423-1427, 2011. (DOI: 10.1126/science.1207922).
21. Hartwig JF. Nickel-catalyzed asymmetric α -arylation and heteroarylation of ketones with chloroarenes: effect of halide on selectivity, oxidation state, and room-temperature reactions. *J Am Chem Soc* **133**(41):16330-3, 2011..
22. Wilmer C, Leaf M, Lee CY, Farha OK, et al. Large-scale screening of hypothetical metal-organic frameworks. *Nature Chem* **4**: 83-89, 2012 (on line 6.11.2011) (DOI: 10.1038/nchem.1192).
23. Grüşchow S, E J Rackham EJ, R J M Goss RJM. Diversity in natural product families is governed by more than enzyme promiscuity alone: establishing control of the pacidamycin portfolio. *Chem Sci* **2**: 2182-2186, 2011. (DOI:10.1039/c1sc00378j).
24. Martin DBC, Vanderwal CD. A synthesis of strychnine by a longest line sequence of six steps. *Chem. Sci.* **2**, 649-651, 2011. (DOI: 10.1039/c1sc00009h) .

25. Brantley JN, Wiggins KM, Bielawski CW. Unclicking the click: mechanically facilitated 1,3-dipolar cycloreversion. *Science* **333**: 1606-1606 (DOI: 10.1126/science.1207934) .
26. Cantrill S. Tearing apart triazoles. *Nature Chem* 3:834-835, 2011.
27. .Ayme J-F, Beres JE, Leigh DA, McBurney RT, Rissaneunk K, Schultz D. A synthetic molecular pentafoil knot. *Nature Chem* 4:15-20, , 2011 (DOI: 10.1038/nchem.1193).
28. Wang J, Feringa BL Dynamic control, of chiral space in a catalytic asymmetric reaction using a molecular motor. *Science* **331**, 1429-1432, 2011 (DOI: 10.1126/science.1199844).
29. Kudernac T, Ruangsapapichat N, Parschan M,...Feringa BL. Electrically driven directional motion of a four-wheeled molecule on a metal surface. *Nature*, **479**, 208-211, 2011 (DOI:10.1038/nature10587).
30. Weiss PS. Nanotechnology: a molecular four-wheel drive. *Nature/News* 479:187-188, 2011.
31. Johnston JC, Kastelowitz N, Molinero V. Liquid to quasicrystal transition in bilayer water. *J. Chem. Phys.* **133**, 154516-519, 2010. (DOI:10.1063/1.3499323).
32. Zeidler A, Salmon PS, Fischer HE, et al. Oxygen as a site specific probe of the structure of water and oxide materials.. *Phys. Rev. Lett.*, **107**, 145501, 2011 (DOI: 10.1103/PhysRevLett.107.145501).
33. Snyder P, Mecinovic j, Moustakas DT, Whitesides GM.. Mechanism of the hydrophobic effect in the biomolecular recognition of arylsulfonamides by carbonic anhydrase. *Proc Natl Acad Sci USA*, **109**(21): 1-4, 2011 (DOI: 10.1073/pnas.1114107108) .
34. Reece SY, Hamel JA, Nocera DG. Solar water splitting using silicon-based semiconductors and Earth-abundant catalysts. *Science* **334**:645-648, 2011.
35. Noorden RV. "Artificial leaf" hits development hurdle. *Nature/News* 23.5.2012 (E-on line, before publ)
36. Ieropoulos I, Greenman J Melhuish C. Urine utilization by microbial fuel cells: energy fuel for the future. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 94-98, 2012 .

.....

ΕΠΙΠΛΕΟΝ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΕΝΗΜΕΡΩΣΗ

www.chemistryworld.org/review2011

