

ΕΞΕΤΑΣΗ ΣΤΗ ΜΟΡΙΑΚΗ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ

Όνομα:

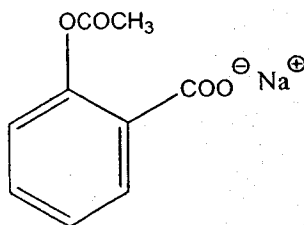
Αριθμός Μητρώου:

Διάρκεια εξέτασης 10 λεπτά (μπορείτε να χρησιμοποιήσετε τις σημειώσεις σας κατά τη διάρκεια της εξέτασης)

ΚΑΘΕ ΑΣΚΗΣΗ ΕΙΝΑΙ ΙΣΟΔΥΝΑΜΗ ΚΑΙ ΒΑΘΜΟΛΟΓΕΙΤΑΙ ΜΕ ΜΙΑ ΜΟΝΑΔΑ

Γράψετε στο αριστερό περιθώριο Σ εάν είναι ορθή η όρθές και Λ εάν είναι λανθασμένη ή λανθασμένες ή πρόταση/προτάσεις κάθε άσκησης.

1. Η λοσαρτάνη μιμείται το N-τελικό τμήμα της Αγγειοτασίνης II.
2. Η δομή της ασπιρίνης στο φαρμακευτικό σκεύασμα είναι η ακόλουθη:



3. Η Μοριακή Μοντελοποίηση βρίσκει εφαρμογές μόνο στην Οργανική και Φαρμακευτική Χημεία.
4. Η λοσαρτάνη είναι ένα μη πεπτιδομιμητικό μόριο.
5. Ο ορθολογικός σχεδιασμός επιτυγχάνεται με χρήση υπολογιστών (*in silico*).
6. Η εκρηκτική νιτρογλυκερίνη που ανακαλύφθηκε από τον Nobel αποτελεί φάρμακο για τις καρδιαγγειακές παθήσεις. Ένα ισχυρότερο εκρηκτικό από τη νιτρογλυκερίνη είναι το οκτανιτροκυβάνιο.
7. Στην ανάπτυξη του ορθολογικού σχεδιασμού συνέτεινε η πρόοδος στα πεδία της βιολογίας, βιοχημείας, βιοφυσικής, φαρμακοκινητικής και φαρμακοδυναμικής.
8. Οι υποδοχείς που είναι συζευγμένοι με τη G-πρωτεΐνη (G protein coupled receptors) είναι διαμεμβρανικοί και γι' αυτό είναι πολύ δύσκολο να κρυσταλλωθούν.
9. Τα φάρμακα είναι αμφίφιλα μόρια όπως και τα φωσφολιπίδια των βιολογικών μεμβρανών.
10. Τα πρώτα φάρμακα κατά της υπέρτασης που δρούσαν στο σύστημα ρενίνης αγγειοτασίνης (Renin Angiotensin System) ήταν πεπτίδια. Δεν έγιναν όμως εμπορικά προϊόντα γιατί υφίσταντο πρωτεόλυση στον οργανισμό.

ΚΑΛΗ ΕΠΙΤΥΧΙΑ

ΜΟΡΙΑΚΗ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ

Να κυκλώσετε στο φυλλάδιο που σας δίνεται με Ο εάν η απάντηση είναι ορθή ή με Λ εάν είναι λανθασμένη

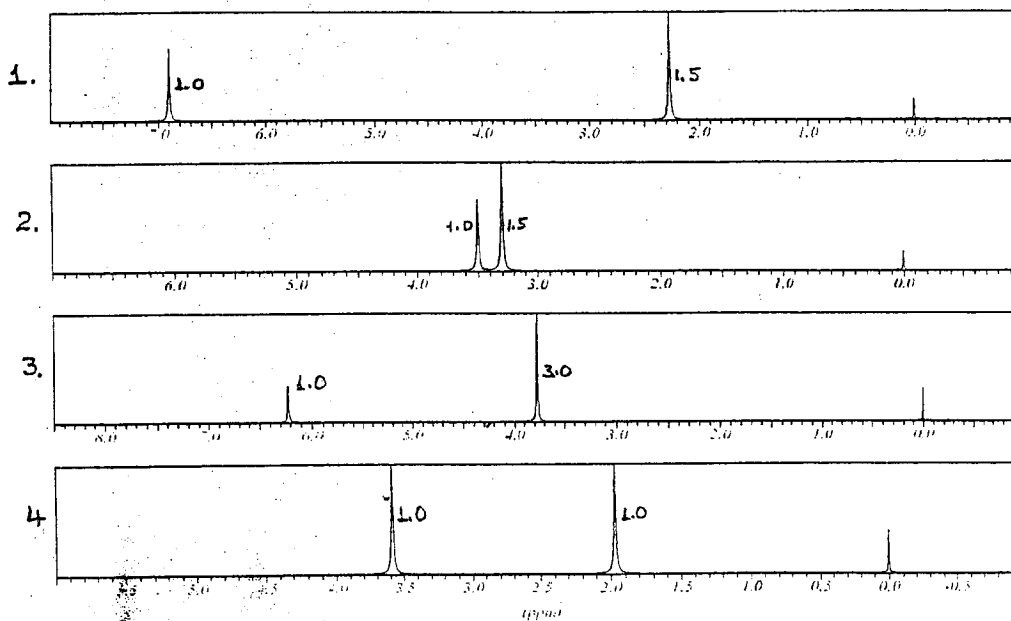
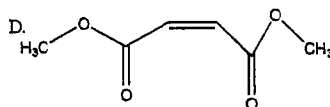
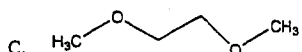
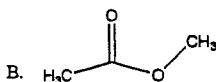
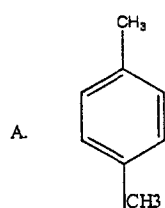
1. Η ενέργεια που λαμβάνεται μετά την ελαχιστοποίηση ενός μορίου με χρήση καθορισμένου αλγόριθμου και συγκεκριμένου αριθμού σαρώσεων εξαρτάται πάντοτε από την εναρκτήρια δομή.
2. Η μοριακή πρόσδεση ενός μορίου στο ενεργό κέντρο είναι πάντοτε αυθόρμητη διεργασία και εφικτή.
3. Στην αυθόρμητη μοριακή πρόσδεση ισχύει ότι $\Delta H < 0$ και $\Delta S < 0$.
4. Η εξονυχιστική ανάλυση εξεύρεσης διαμορφωτικού χώρου δεν εφαρμόζεται για το εικοσάνιο.
5. Η χρήση Μοριακής Δυναμικής στοχεύει στην προσομοίωση της τροχιάς ενός μορίου.
6. Το βενζόλιο, το εξάνιο και το κυκλοεξάνιο μπορούν να πάρουν άπειρες διαμορφώσεις.
7. Ένα ευέλικτο μόριο με τρεις δυνατές περιστρεφόμενες γωνίες μπορεί θεωρητικά να λάβει άπειρες διαμορφώσεις.
8. Στον αλγόριθμο glide γίνεται χρήση της μεθοδολογίας του πλέγματος (grid).
9. Το τελευταίο στάδιο της μοριακής πρόσδεσης χαρακτηρίζεται από την ελαχιστοποίηση της ενέργειας του συστήματος.
10. Η ελαχιστοποίηση της ενέργειας του συστήματος αποτελεί και το τελευταίο στάδιο σε όλες τις μεθοδολογίες εξερεύνησης του διαμορφωτικού χώρου.
11. Η Μοριακή Δυναμική περιλαμβάνει τρία βήματα. Την θέρμανση του συστήματος, την μεταφορά του σε ισορροπία και την προσομοίωση της τροχιάς του.
12. Υπάρχουν διάφοροι αλγόριθμοι ελαχιστοποίησης ενέργειας, εξερεύνησης του διαμορφωτικού χώρου και μοριακής πρόσδεσης.
13. Οι κρυσταλλογραφικές δομές δεν περιέχουν άτομα υδρογόνου.
14. Πολλές φορές στην κρυσταλλωμένη πρωτεΐνη υπάρχουν άγνωστα μόρια ή ιόντα.
15. Η κρυστάλλωση μίας πρωτεΐνης μπορεί να γίνει με ή χωρίς αναστολέα.
16. Η Μοριακή Μηχανική μπορεί να χρησιμοποιηθεί για απλά και σύνθετα μοριακά συστήματα για την εξεύρεση της ενέργειας τους.
17. Η ενέργεια που εμπεριέχει ένα μόριο οφείλεται στις διάφορες αλληλεπιδράσεις των ατόμων που το απαρτίζουν.
18. Οι Κβαντομηχανικές μεθοδολογίες δίνουν ακριβέστερα ενεργειακά αποτελέσματα συγκριτικά με αυτά της Μοριακής Μηχανικής, είναι όμως πιο αργές στην εκτέλεσή τους.
19. Η πρωτεΐνη πριν χρησιμοποιηθεί για τη Μοριακή Πρόσδεση πρέπει να προπαρασκευασθεί.
20. Η Μοριακή Δυναμική χρησιμοποιείται για να προσφέρει εναρκτήριες διαμορφώσεις πριν την εφαρμογή μοριακής πρόσδεσης.

Α' Μέρος

Ασκήσεις Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού σε Υγρή Κατάσταση σε οργανικές ενώσεις

ΑΣΚΗΣΗ 1η : Να γίνει η συσχέτιση των φασμάτων με τις αντίστοιχες δομές.

*Περιγραφή: Ταυτοποίηση Ενώσεων όταν Δίνεται η Ολοκλήρωση των Κορυφών.
Επεξήγηση των χημικών μετατοπίσεων.*



ΑΣΚΗΣΗ 2^η: Συμπληρώστε τον ακόλουθο πίνακα.*Περιγραφή: Συμμετρία και Διαχωριστικότητα*♦ **Αριθμός αναμενόμενων κορυφών λόγω συμμετρίας της μελετούμενης ένωσης**

Η συμμετρία ενός μορίου καθορίζει τον αριθμό των κορυφών που παρατηρούνται σε ένα μόριο. Για παράδειγμα, το φάσμα πρωτονίου και άνθρακα του βενζολίου αποτελείται από μια μόνο κορυφή.

♦ **Διαχωριστικότητα**

Η διαχωριστικότητα αυξάνεται με την ένταση του μαγνητικού πεδίου που χρησιμοποιείται. Τα μεγάλα μαγνητικά πεδία χρησιμοποιούνται για να διαχωριστούν σήματα που συντονίζονται σε πολύ γειτονικές περιοχές συντονισμού.

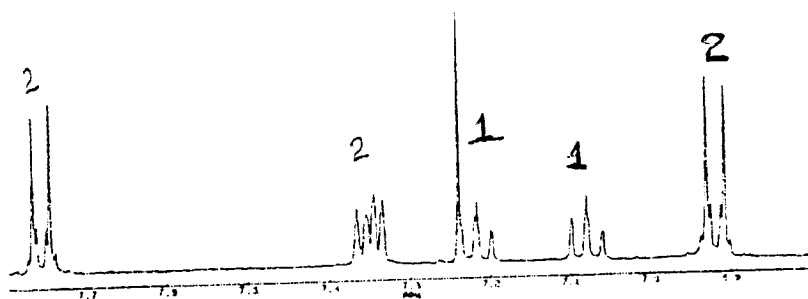
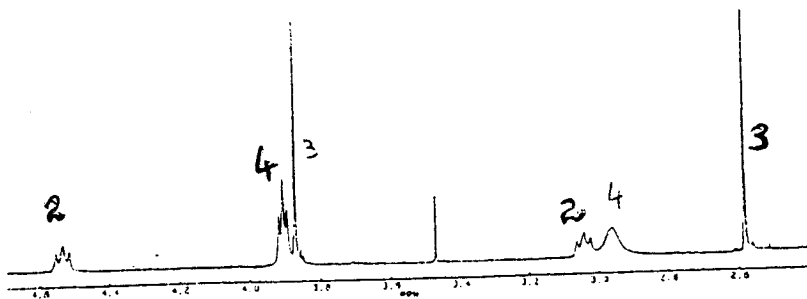
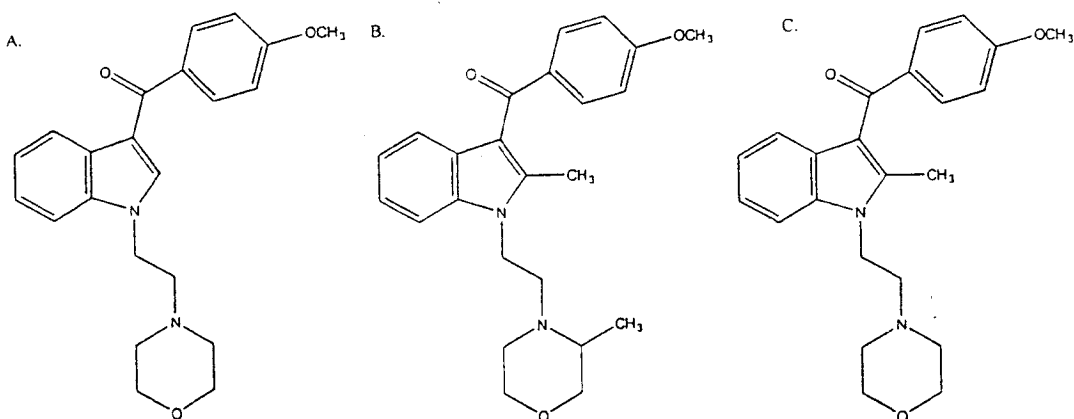
Ας δούμε ένα παράδειγμα. Δύο σήματα εμφανίζονται στα 2.1 και 2.3 ppm σε ένα φάσμα ^1H και χρησιμοποιώντας φασματογράφο πουν 200 MHz. Έχουν δηλαδή διαφορά 2.3 - 2.1 = 0.2 ppm σε χημική μετατόπιση. Αν θέλουμε αν την εκφράσουμε σε Hz θα είναι $0.2 \times 200 = 40$ Hz. Αν χρησιμοποιήσουμε φασματογράφο 600 MHz η διαφορά αυτή θα ήταν $0.2 \times 600 = 120$ Hz. Τριπλάσιαση της διαφοράς.

Αν θέλο να τριπλασιάσω τη διαφορά στη χημική μετατόπιση δύο σημάτων, το οποίο διαφέρουν σε φασματογράφο 200 MHz 0.1 ppm, ποια συχνότητα συντονισμού στο πρωτόνιο θα πρέπει να έχει ο φασματογράφος;

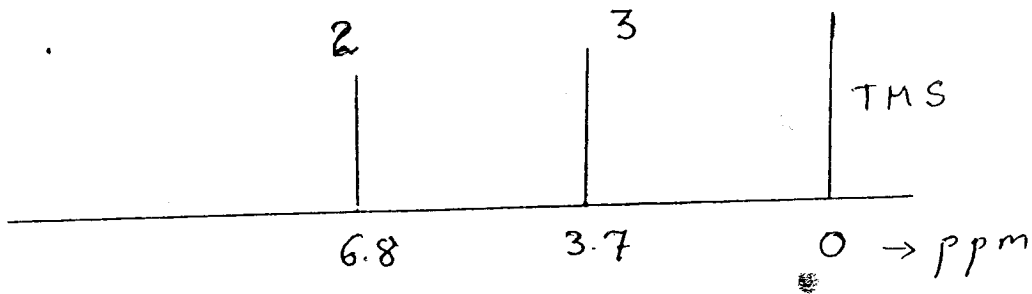
Χημική Ένωση	Αριθμός Κορυφών		
	^1H	^{13}C	^{31}P ή ^{29}Si
$(\text{CH}_3)_2\text{CHBr}$	2	2	-
$(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$	1	2	-
$(\text{CH}_3)_4\text{C}$			
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{PO}$			
$(\text{CH}_3)_3\text{SiSi}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$			

ΑΣΚΗΣΗ 4^η: Με βάση τις ολοκληρώσεις που δίνονται (άνω του φάσματος) να αποφανθείτε ποια από τις παρακάτω τρεις οργανικές ενώσεις αντιστοιχεί το λαμβανόμενο φάσμα πρωτονίου.

Περιγραφή: Πολλαπλότητα κορυφών - Χημικές Μετατοπίσεις



1. Σε ποια ένωση αντιστοιχεί το ακόλουθο φάσμα;



- (α) CH3O-C6H5 (β) CH3O-C6H4-OCH3 (γ) CH3-C6H5 (δ) CH3-C6H4-Cl

2. Να ταξινομήσετε τις ακόλουθες ενώσεις κατά σειρά αυξανόμενης χημικής μετατόπισης (χημικής) των υπογεγραμμένων πρωτονίων.

- (α) c1ccccc1Br (β) c1ccccc1C(=O)H (γ) c1ccccc1C(=O)O
 (δ) c1ccccc1CC(=O)O (ε) c1ccccc1C=C (ς) c1ccccc1CC

3. Να ταξινομήσετε τις ακόλουθες ενώσεις κατά σειρά αυξανόμενης χημικής μετατόπισης των υπογεγραμμένων πρωτονίων.

- (α) CH3CH2CH2Cl (β) CH3CH2CH2Cl (γ) CH3CH2CHCl2
 (δ) CH3CH2CH2Cl

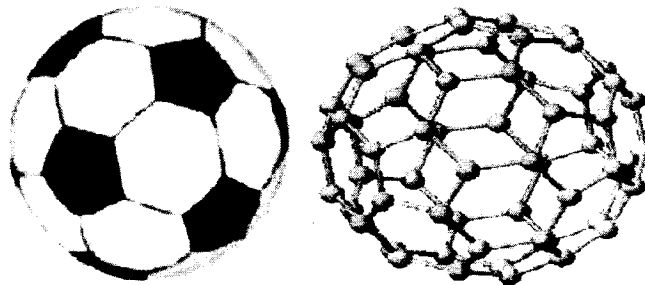
Όνομα:

Κυκλώστε την ορθή/ ορθές απαντήσεις

1. Ενεργοί πυρήνες στο NMR είναι:

$^{13}_6\text{C}$, $^{14}_6\text{C}$, $^{12}_6\text{C}$, ^1_1H , ^2_1H , ^3_1H

2. Το φάσμα ^1H NMR του φουλερενίου αποτελείται από:



(α) 1 (β) 2 (γ) 3 ή (δ) 0 κορυφές

3. Το φάσμα ^{13}C NMR του φουλερενίου αποτελείται από:

(α) 1 (β) 2 (γ) 3 ή (δ) 0 κορυφές

4. Το CDCl_3 (95% καθαρότητα) αναμένεται να παρουσιάσει στο φάσμα ^1H NMR

(α) 1 (β) 2 (γ) 3 ή (δ) 0 κορυφές

5. Το NMR εφαρμόζεται σε :

(α) υγρά (β) στερεά (γ) υγρά και στερεά (δ) αέρια, υγρά και στερεά

6. Γράψετε τον πλήρη τίτλο στα ακρωνύμια:

FID:

NMR:

7. Εξηγήστε εντός των δύο γραμμών τι σημαίνει «παλμικό NMR»

.....
.....

8. Πώς επιτυγχάνεται η μετατροπή της FID σε φάσμα;

.....

9. Συμπληρώστε

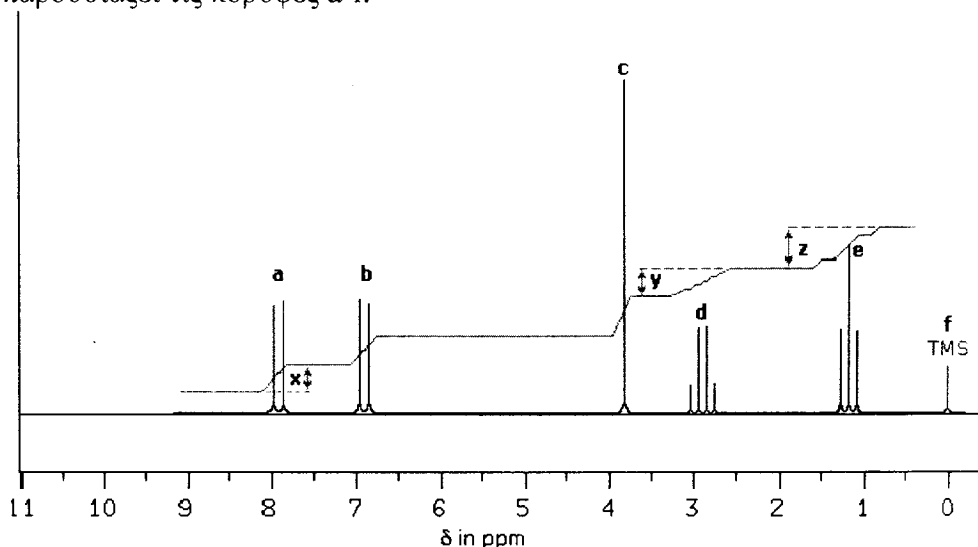
Ένας πυρήνας ^1H λαμβάνει προσανατολισμούς εκτός μαγνητικού πεδίου καιπροσανατολισμούς εντός μαγνητικού πεδίου.

10. Περιγράψετε πως επιτυγχάνεται η ομογενοποίηση του μαγνητικού πεδίου σε ένα πείραμα NMR.

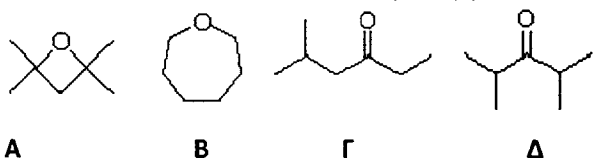
.....
.....

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΕΣ ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2019

Οι παρακάτω ερωτήσεις 1-7 αναφέρονται στο φάσμα 90 MHz που δείχνεται παρακάτω. Το φάσμα παρουσιάζει τις κορυφές a-f.



- Από όλα τα σήματα ποια είναι η πολλαπλότητα του σήματος στο χαμηλότερο πεδίο; (A) απλή (B) διπλή (C) τριπλή (D) τετραπλή
 - Ποιο από τα πιο πάνω σήματα εντοπίζεται στην υψηλότερη συχνότητα; (A) a (B) b (Γ) e (Δ) f
 - Πόσο απέχει από το TMS η απλή κορυφή στο c (δ 3,8 ppm); (A) 23.7 Hz (B) 23.7 MHz (Γ) 342 Hz (Δ) 342 MHz
 - Τα δύο ισχυρά σήματα που συνιστούν την a παρουσιάζουν χημικές μετατοπίσεις στα 7,82 και 7,95 ppm. Ποια είναι η σταθερά σύζευξης για τη διπλή αυτή κορυφή; (A) 0.13 MHz (B) 11.7 Hz (Γ) 11.7 MHz (Δ) 13 Hz
 - Ποια από τα παρακάτω σήματα είναι το περισσότερο προασπισμένο; (A) a (B) c (Γ) e (Δ) f
 - Αγνοώντας το σήμα του TMS ποια είναι η πολλαπλότητα του σήματος με το υψηλότερο πεδίο; (A) Απλή (B) διπλή (Γ) τριπλή (Δ) τετραπλή
 - Ο λόγος των υδρογόνων που δημιουργούν διπλή κορυφή στην χημική μετατόπιση 7.88 ppm προς αυτά που δημιουργούν τετραπλή κορυφή d μετράται σε: (A) x/y (απόσταση σε mm) (B) 7,88/2,85 (χημικές μετατοπίσεις σε ppm) (Γ) x/z (απόσταση σε mm) (Δ) καμμία από τα παραπάνω
- 8 Η ένωση με Μ.Τ. $C_7H_{14}O$ παρουσιάζει στο φάσμα 1H NMR δ 1.10 ppm (d) and δ 2.77 (m), με λόγο έντασης 6:1. Το φάσμα ^{13}C NMR παρουσιάζει τρεις κορυφές στα δ 218, 39 και 18 ppm.
 Ποια από τις ακόλουθες ενώσεις επεξηγεί τα φασματοσκοπικά δεδομένα;

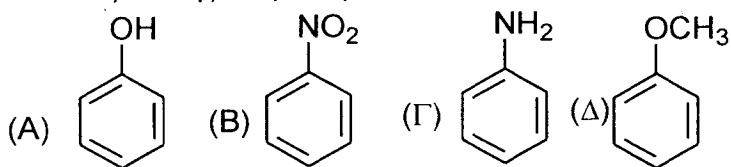


- Ενεργοί πυρήνες στη φασματοσκοπία NMR είναι οι: (α) Fe(28,58) (β) C (6,12) (γ) B (5,10) (δ) C (6,14)
- Σε μαγνητικό πεδίο 4T η συχνότητα συντονισμού του Al (13,27) είναι 20 MHz. Ποια είναι η συχνότητα συντονισμού του Al(13,27) σε μαγνήτη έντασης 5T; (α) 5 MHz (β) 10 MHz (γ) 25 MHz (δ) 15 MHz
- Τα ακόλουθα μόρια προσδένονται σε ένα υποδοχέα με τις ακόλουθες ΔG τιμές. Ποια από αυτά τα μόρια προσδένονται αυθόρμητα; Να εξηγήσετε την απάντησή σας.

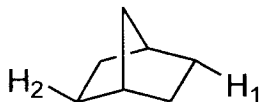
A/A	ΔG (Kcal/mol)
A	-10
B	-7
Γ	+3
Δ	+5

- Η διεύρυνση του πλάτους μιας κορυφής σε ένα φάσμα μπορεί να οφείλεται: (α) παρουσία παραμαγνητικών ουσιών (β) ομογένεια του μαγνητικού πεδίου (γ) στην κατά λάθος περιστροφή του δείγματος (δ) σε πιθανές ακαθαρσίες στο δείγμα.
- Ο ολικός χρόνος ενός φάσματος 1H NMR όταν δίνονται τα εξής δεδομένα PW=4μs, DE=30 μs, AQ=3s, RD=4s είναι: (α) 7,0034 s (β) 7,00034 s (γ) 7,000034 s (d) 7,34s
- Εάν ένα φάσμα 1H NMR επαναληφθεί 16 φορές τότε ο λόγος S/N αυξάνεται κατά: (α) 2 φορές (β) 4 φορές (γ) 8 φορές (δ) 16 φορές

15. Ποιας ένωσης τα ορθο πρωτόνια θα συντονίζονται στο χαμηλότερο πεδίο;

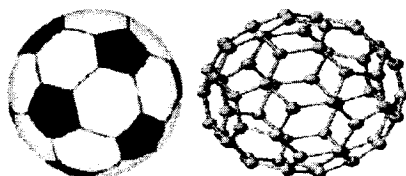


16. Η σύζευξη μεταξύ των H1 και H2 είναι: (α) 2J (β) 3J (γ) 4J (δ) 5J



17. Πόσες κορυφές θα παρατηρήσετε στο φάσμα δευτερίου του $CDHCl_2$; (α) 1 (β) 2 (γ) 3 (δ) 4

18. Το φάσμα 1H NMR του φουλερενίου αποτελείται από: (α) 1 (β) 2 (γ) 3 ή (δ) 0 κορυφές

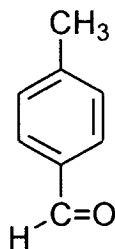


19. Το $CDCl_3$ (95% καθαρότητα) αναμένεται να παρουσιάσει στο φάσμα 1H NMR (α) 1 (β) 2 (γ) 3 ή (δ) 0 κορυφές

20. Το H2 με το δεύτερο υδρογόνο το οποίο είναι προσαρτημένο στον ίδιο άνθρακα της άσκησης 19 είναι (α) εναντιοτοπικά (β) διαστεροτοπικά (γ) ομοτοπικά (δ) κανένα από α-γ

ΑΠΑΝΤΗΣΤΕ ΣΤΟ ΦΥΛΛΟ ΕΞΕΤΑΣΕΩΣ

Να σχεδιάσετε τα φάσματα (α) 1H NMR (β) ^{13}C NMR (γ) 2D COSY (δ) 2D NOESY (ε) 2D HSQC (στ) 2D HMBC της πιο κάτω ένωσης τα οποία ελήφθησαν σε δευτεριωμένο νερό. *Χλωροφόρμιο*



ΓΙΑ ΤΟΥΣ ΟΙΝΟΛΟΓΟΥΣ

1. Σε 10 γραμμές εξηγήστε τη χρησιμότητα του SNIF NMR.
2. Σε 10 γραμμές εξηγήστε τον όρο μεταβολομική;
3. Η μεταβολομική βρίσκει εφαρμογή μόνο στην οινολογία; Εξηγήστε σε 4 γραμμές.
4. Απαντήστε χωρίς εξήγηση (ναι ή όχι). Το μεταβολομικό προφίλ εξετάζεται μόνο με φασματοσκοπία NMR;

ΚΑΛΗ ΕΠΙΤΥΧΙΑ

Σε ποιο σύστημα σπιν ανήκουν οι παρακάτω ενώσεις:

(α) θειοφαίνιο

(β) αιθόξυμεθάνιο

(γ) αιθένιο

(δ) 1,3 διβρωμοβενζόλιο

(ε) 1,2 διβρωμοβενζόλιο

(στ) 1,4 διβρωμοβενζόλιο

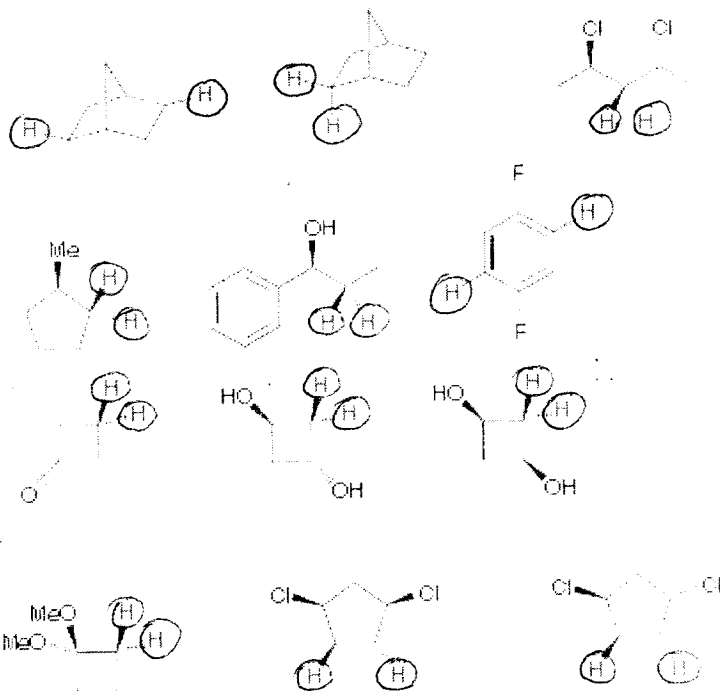
(ζ) 4 βρωμοτολουόλιο

(η) ο-ξυλόλιο

(θ) *cis* 1,2 χλωρο κυκλοπροπάνιο

(ι) *trans* 1,2 χλωρο κυκλοπροπάνιο

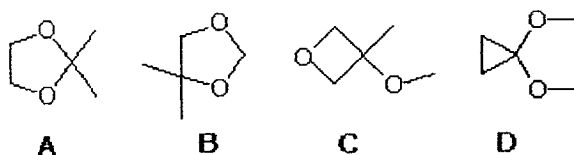
Για κάθε μία από τις ακόλουθες ενώσεις συγκρίνετε τα δύο πρωτόνια που είναι κυκλωμένα και να προσδιορίσετε εάν αυτά είναι εναντιοτοπικά, ομοτοπικά ή διαστερεοτοπικά:



$^1\text{H NMR}$: δ 1.4 & 3.9 ppm (λόγος εντάσεων 3:2)

$^{13}\text{C NMR}$: δ 108, 64 & 25 ppm,

Από τα παραπάνω δεδομένα να κυκλώσετε τις πιθανές ενώσεις.



12. Ποια από τις ακόλουθες δηλώσεις δεν είναι ορθή για το TMS;

- (A) Το TMS είναι το τετραμεθυλοπυρίτιο
- (B) Όλα τα υδρογόνα του TMS έχουν την ίδια χημική μετατόπιση
- (Γ) Το TMS είναι σχετικά αδρανές με τις περισσότερες λειτουργικές ομάδες
- (Δ) Το TMS έχει υψηλό σημείο ζέσεως και είναι δύσκολο να χαθεί όταν χειρίζεται κάποιος το δείγμα.

13. Η ένωση $\text{C}_2\text{H}_2\text{BrCl}$ δίνει φάσμα $^1\text{H NMR}$ το οποίο αποτελείται από δύο ίσες διπλές κορυφές με $J=16\text{ Hz}$. Η ένωση είναι:

- (A) Z-1-βρωμο-2-χλωροαιθέριο (B) E-1-βρωμο-2-χλωροαιθέριο (C) 1-βρωμο-1-χλωροαιθέριο (D) κανένα από τα παραπάνω

14. Το φάσμα $^1\text{H NMR}$ του διαιθυλαιθέρα αποτελείται

- (A) δύο κορυφές, μία τριπλή και μία τετραπλή (B) δύο κορυφές, μία τριπλή και μία διπλή (C) τέσσερις κορυφές, όλες διπλές (D) τέσσερις κορυφές, όλες τριπλές

15. Το φάσμα $^1\text{H NMR}$ του υδρογονάνθρακα C_6H_6 παρουσιάζει ένα απλό ισχυρό σήμα. Το φάσμα $^{13}\text{C NMR}$ έχει δύο σήματα συντονισμού. Ποια από τις ακόλουθες ενώσεις μπορεί να προσαρμοστεί στα δεδομένα;



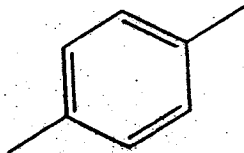
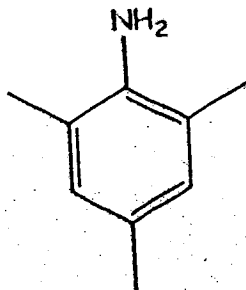
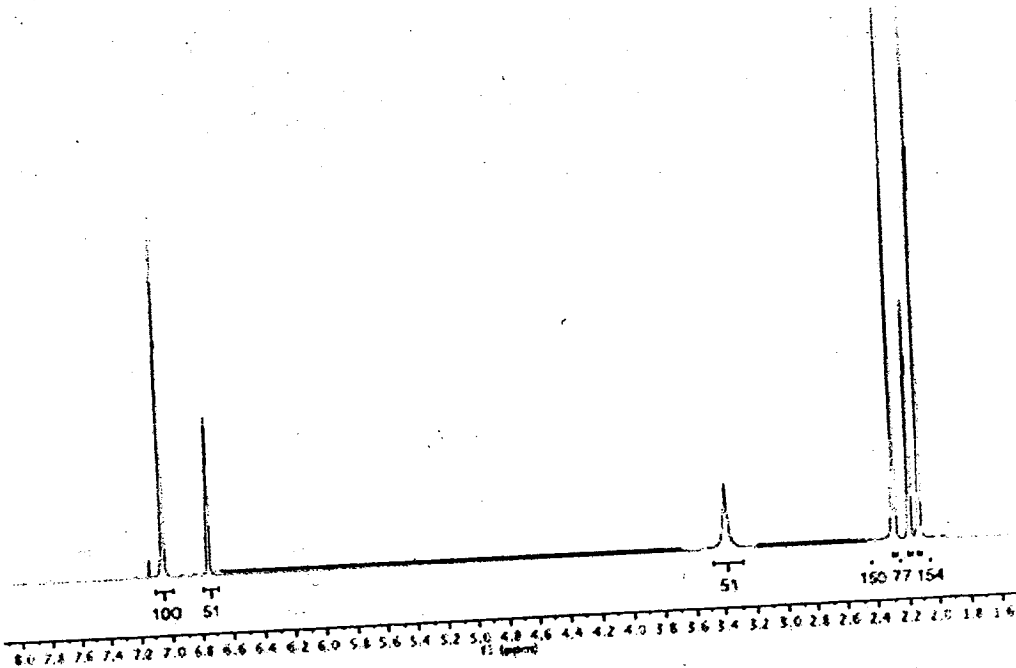
16. Δίνονται τα παρακάτω τέσσερα ισομερή του $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_3$. Ποιο δίνει δύο απλές κορυφές στο φάσμα $^1\text{H NMR}$ και τρεις κορυφές στο φάσμα $^{13}\text{C NMR}$;

QUIZ

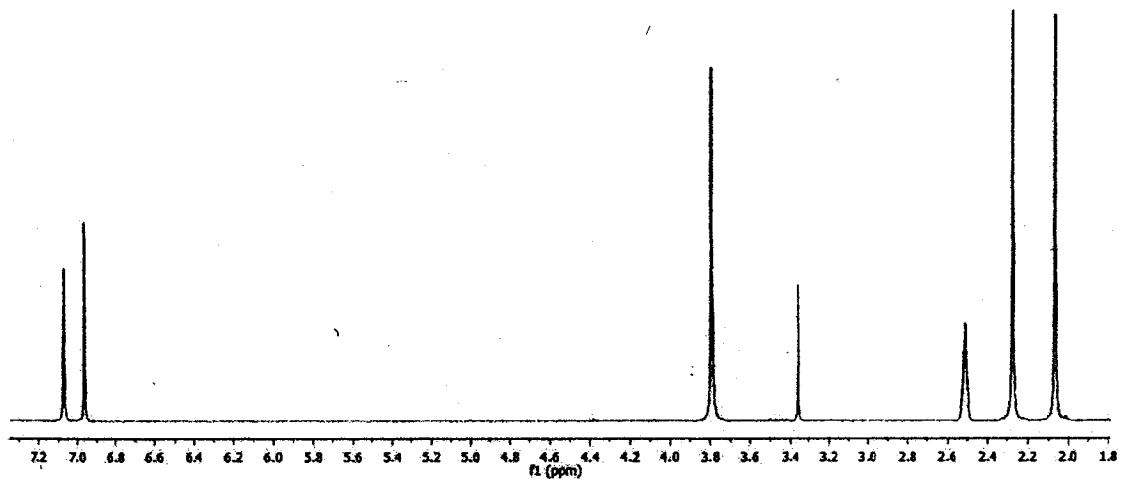
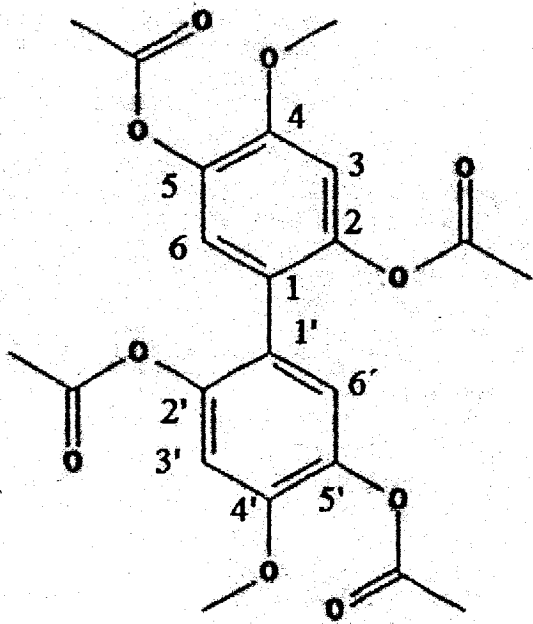
Όνομα:

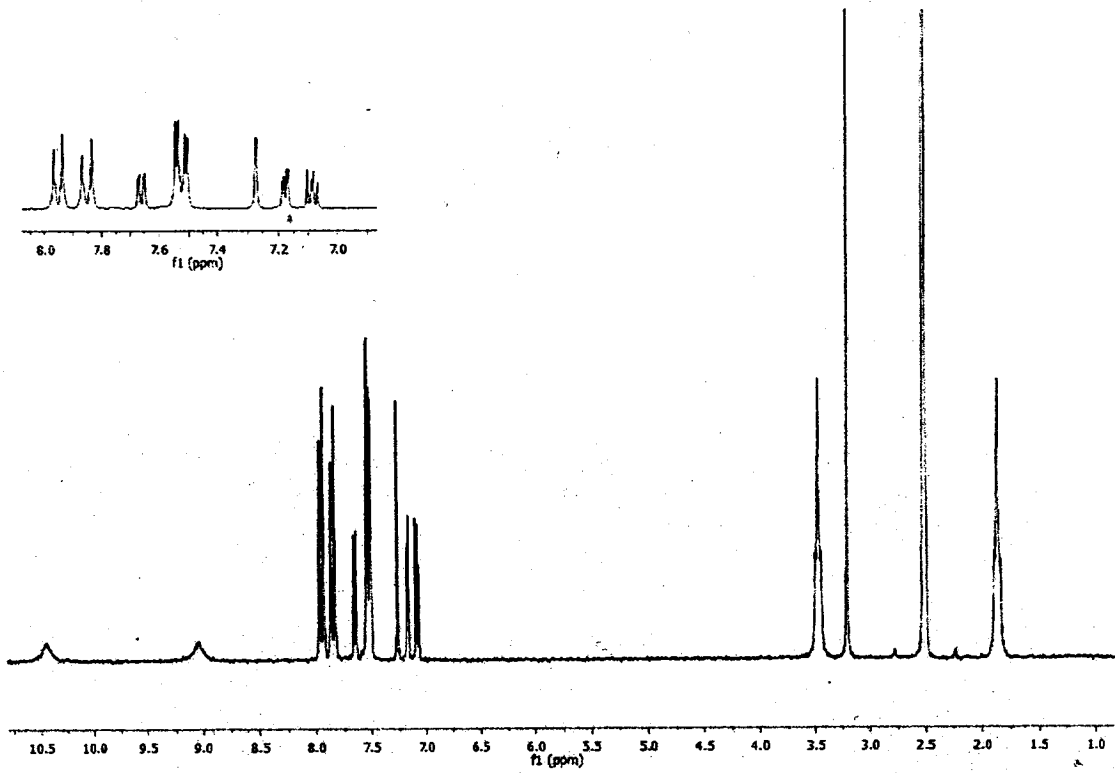
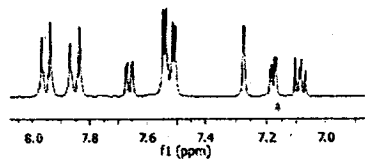
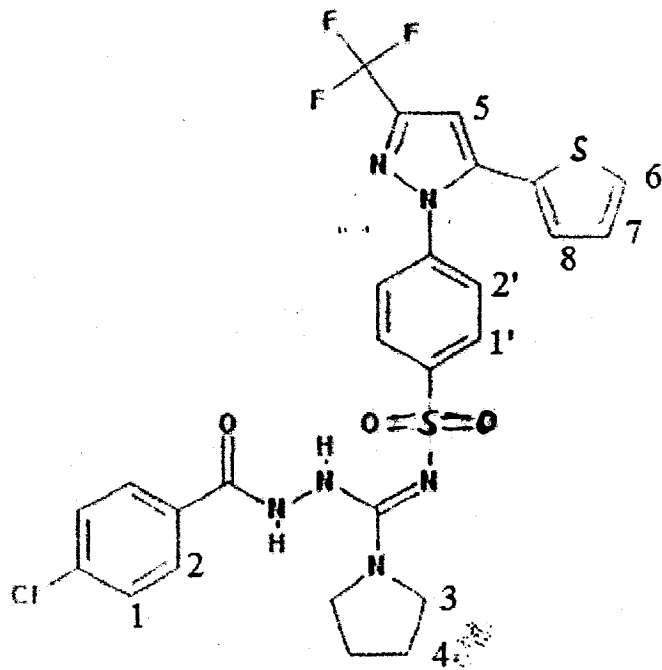
Αριθμός Μητρώου:

Το ακόλουθο φάσμα NMR αποτελείται από ένα μίγμα μεσιτυλαμίνης και p-ξυλενίου. Ποιος είναι ο μοριακός λόγος της μεσιτυλαμίνης προς το p-ξυλένιο; Οι σχετικές ολοκληρώσεις δίνονται κάτω από κάθε σήμα. Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.



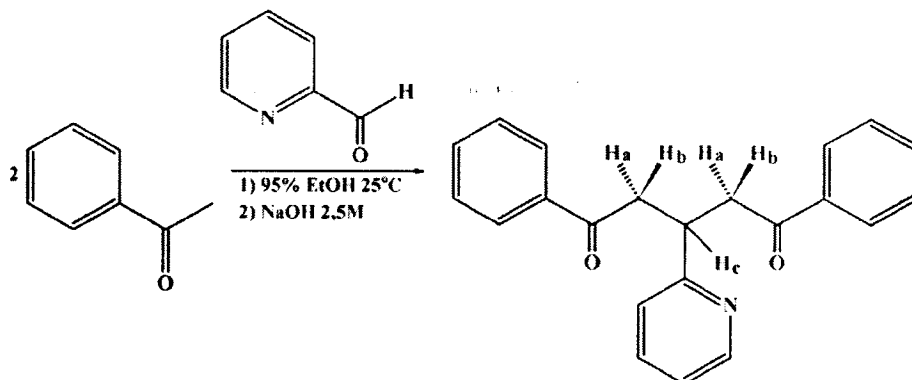
Απάντηση:





Ασκησης

1) Δίνεται η ακόλουθη αντίδραση:



Να ταυτοποιήσετε τα πρωτόνια H_a-H_c λαμβάνοντας πληροφορίες από το φάσμα 1H NMR της παρασκευαζόμενης ένωσης.

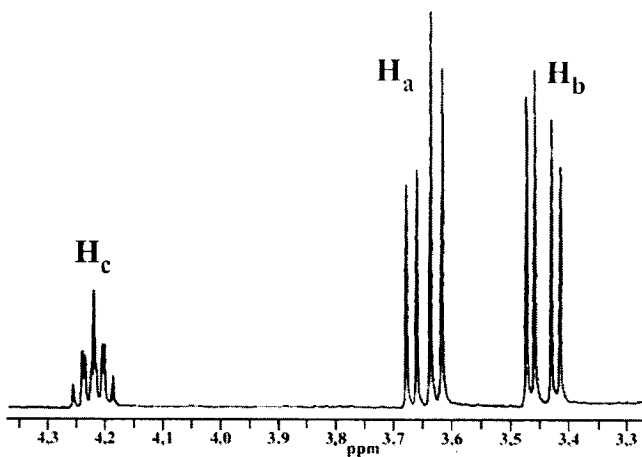
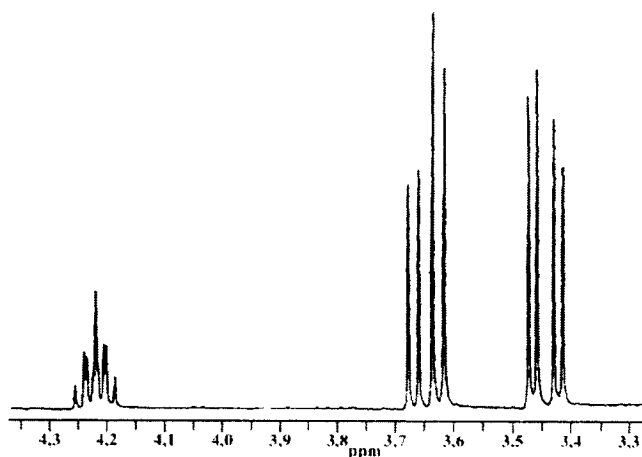
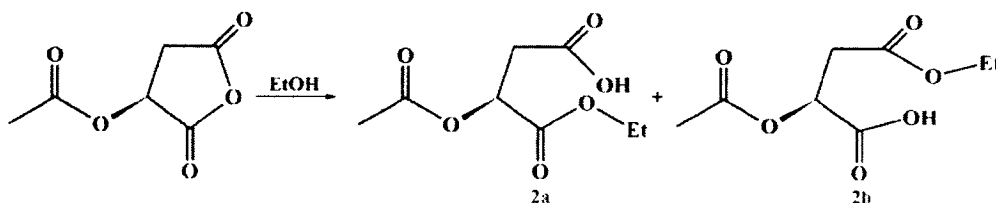
Απάντηση

Τα H_a και H_b είναι διαστερεοτοπικά και αναμένεται να απορροφούν σε διαφορετική χημική μετατόπιση. Θα δίνουν dd. Το H_c θα δίνει tt και εύκολα διακρίνεται. Η ταυτοποίηση δίνεται στο φάσμα του σχήματος ΑΣ.9.1.

Για περισσότερες λεπτομέρειες μπορείτε να συμβουλευθείτε τη βιβλιογραφική παραπομπή:

N. Wachter-Jurcsak, K. Reddin. Discovery-Oriented Approach to Organic Synthesis: Tandem Aldol Condensation-Michael Addition Reaction. Identifying Diastereotopic Hydrogens in an Achiral Molecule by NMR Spectroscopy. J. Chem. Educ. 78(9), 1264-1265 (2001).

2) Ο 2-(S)-ακετοξυηλεκτρικός ανυδρίτης (1) μπορεί να μετατραπεί από την αιθανόλη σε δύο ισομερείς α- και β-ακετόξυ εστέρες (2a και 2b) σύμφωνα με την αντίδραση:



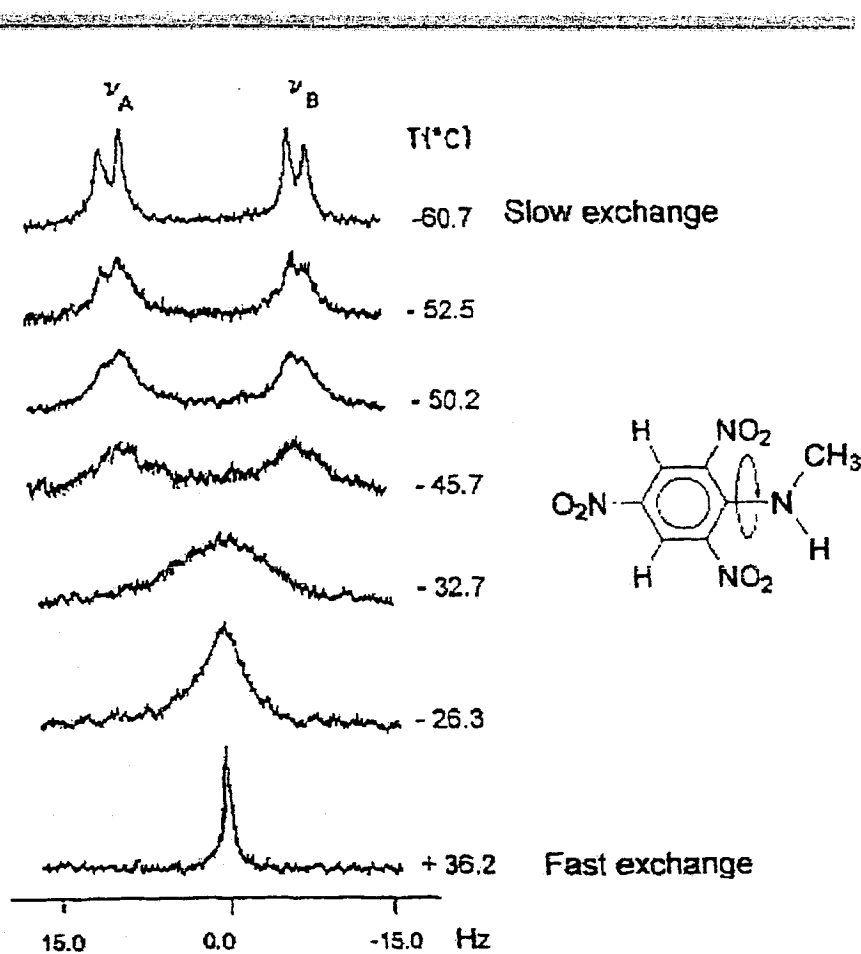
Σχήμα ΑΣ.9.1. Περιοχή 1H NMR η οποία περιέχει τα πρωτόνια H_a-H_c .

Άσκηση 16^η: Η αρωματική περιοχή του φάσματος ^1H της N-μέθυλο-2,4,6-τρινιτροανιλίνης φαίνεται στο παρακάτω σχήμα για τις διάφορες θερμοκρασίες που αναγράφονται. Να αιτιολογήσετε την εμφάνιση των φασματικών γραμμών σε σχέση με το ρυθμό ανταλλαγής (exchange rate) στο μόριο. Στους -32.7°C ο ρυθμός ανταλλαγής δίνεται από τη σχέση

$$k = \pi \Delta\nu / 2^{1/2}$$

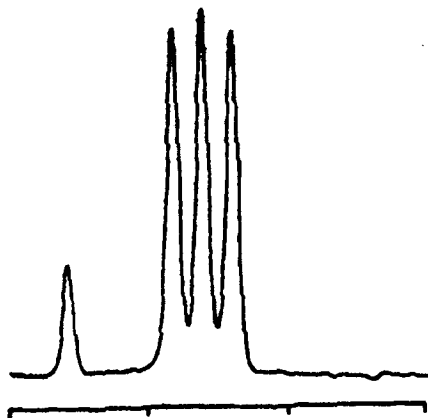
$\Delta\nu$ είναι η διαφορά στη χημική μετατόπιση $\nu_\alpha - \nu_\beta$. Μπορείτε να την υπολογίσετε;

Περιγραφή: Χημική Δυναμική



Άσκηση 18^η: Το φάσμα ^1H του διαλύτη CD_2Cl_2 φαίνεται παρακάτω. Αφού ο φασματογράφος συντονίζεται στο πρωτόνιο για τη λήψη του φάσματος πως εξηγείται η παρουσία των κορυφών που παρουσιάζει το φάσμα:

Περιγραφή: Ετεροπυρηνικός Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός

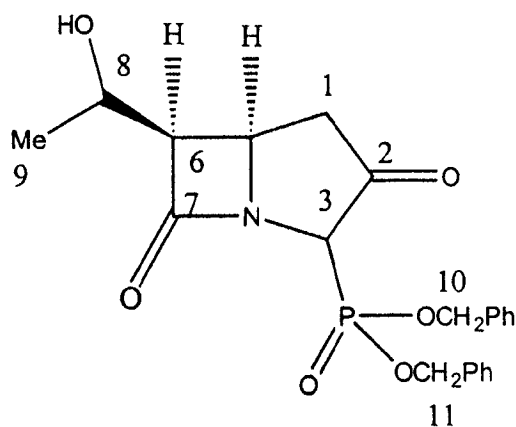


Άσκηση 11^η: Να ταυτοποιήσετε τους μη αρωματικούς άνθρακες της παρακάτω ενώσεως συμπληρώνοντας τον Πίνακα 2. Οι πολλαπλότητες στον Πίνακα αναφέρονται σε συζεύξεις C-H.

Περιγραφή: Ετεροπυρηνικά πειράματα $^{13}\text{C}-^1\text{H}$

Πίνακας 1

Χημικές μετατοπίσεις	Σχόλια
21.9 q	
41.3 t	
51.8 d	
61.0 d	$J_{\text{CP}}=161 \text{ Hz}$
65.8 d	ο άνθρακας είναι συνδεδεμένος με ^1H το οποίο συντονίζεται στους $\delta=4.19 \text{ ppm}$ ($q_d=6.5 \text{ Hz}$)
68.5 d	ο άνθρακας είναι συνδεδεμένος με ^1H το οποίο συντονίζεται στα 4.01 ppm (dt, 2 και 7 Hz)
69.0 t	$J_{\text{CP}}=7 \text{ Hz}$
69.3 t	$J_{\text{CP}}=7 \text{ Hz}$
173.2 s	
207.3 s	

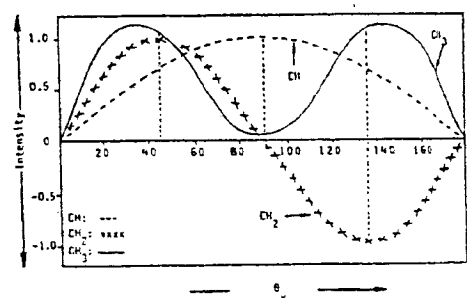
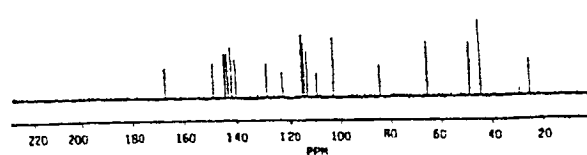
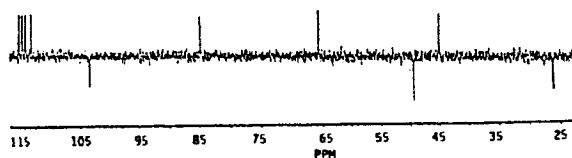
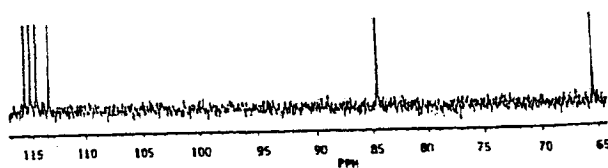
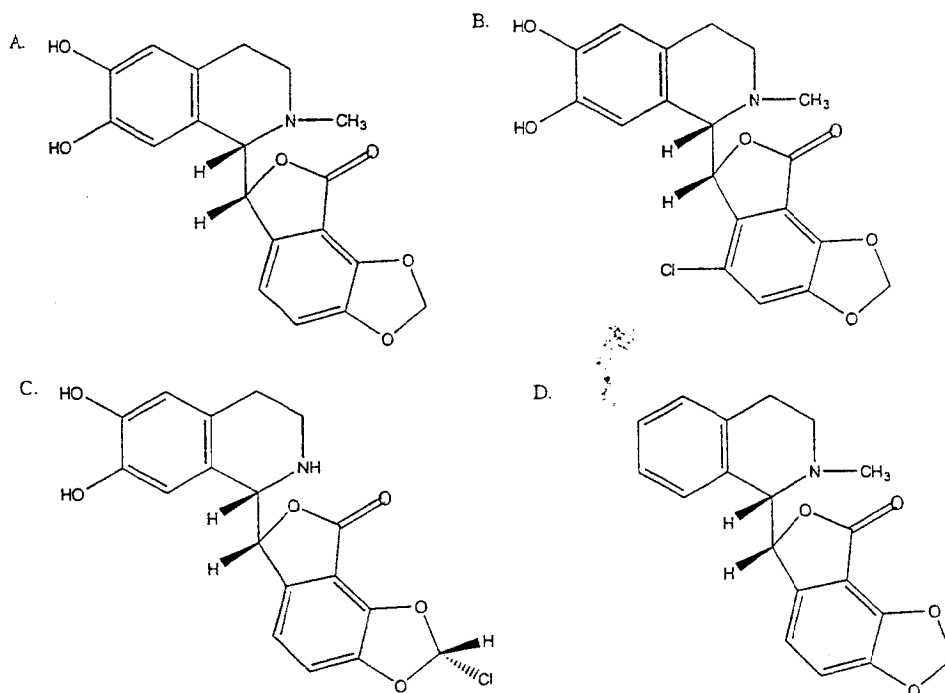


Πίνακας 2

Άνθρακες	Χημικές Μετατοπίσεις
C-1
C-2
C-3
C-5
C-6
C-7
C-8
C-9
C-10,11

ΑΣΚΗΣΗ 5^η: Ποια από τις παρακάτω ενώσεις αντιστοιχεί με τα δεδομένα του πειράματος DEPT:

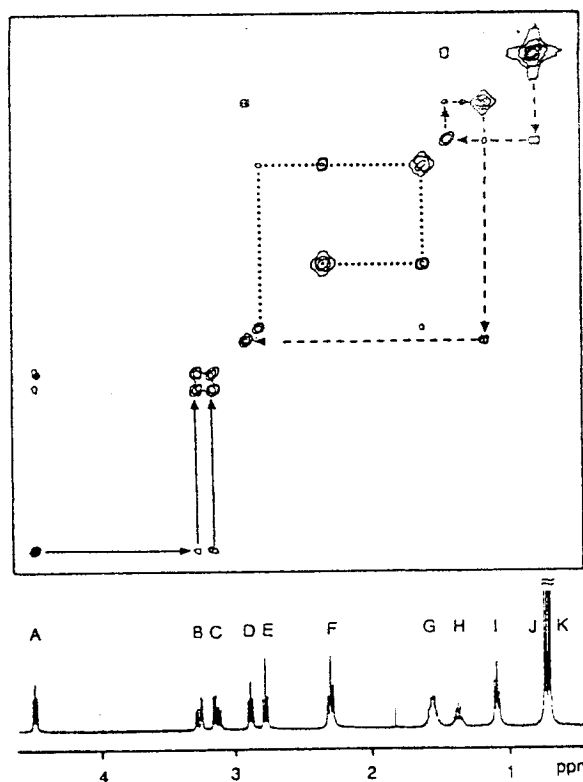
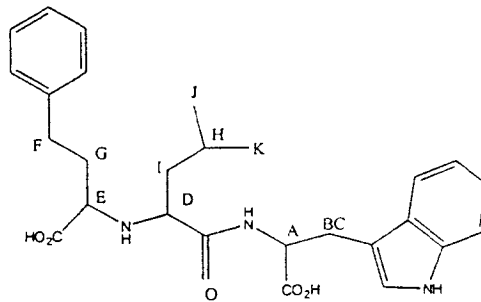
Περιγραφή: Πείραμα DEPT



Άσκηση 8η: Το παρακάτω φάσμα COSY αναφέρεται στην αλειφατική περιοχή ενός τριπεπτιδίου αναλόγου το οποίο έχει ληφθεί σε φασματογράφο 400 MHz σε D₂O (magnitude spectrum) χωρίς δηλαδή ν' ενδιαφέρουν οι συζεύξεις μεταξύ των πρωτονίων.

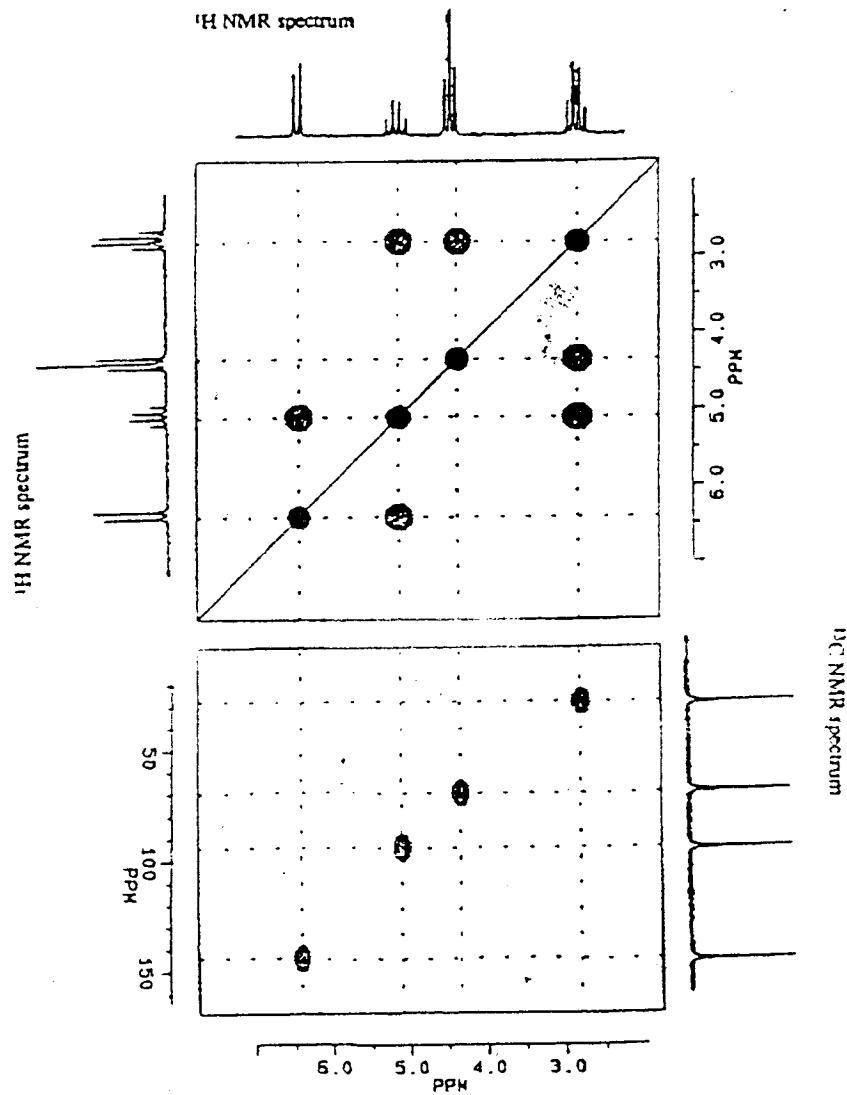
Το φάσμα έχει αναλυθεί σε τρεις περιοχές (βέλη με συνεχείς, διακεκομμένες και εστιγμένες συσχετίσεις) για βοήθεια σας. Μπορείτε να το ταυτοποιήσετε σημειώνοντας στις κορυφές της διαγωνίου της αντίστοιχα γράμματα που παριστάνονται στην πιο κάτω δομή;

Περιγραφή: Πείραμα COSY πεπτιδίου



Άσκηση 13^η: Να εξηγήσετε πως με χρήση των COSY και ^{13}C - ^1H φασμάτων θα ταυτοποιήσετε τις φασματικές κορυφές συντονισμού των κορυφών που παρατηρούνται σ' αυτά για το μόριο του 2,3 διυδροφουρανίου.

Περιγραφή: Συνδυασμός ομοπολητικών και ετεροπολητικών φασμάτων δύο διαστάσεων.

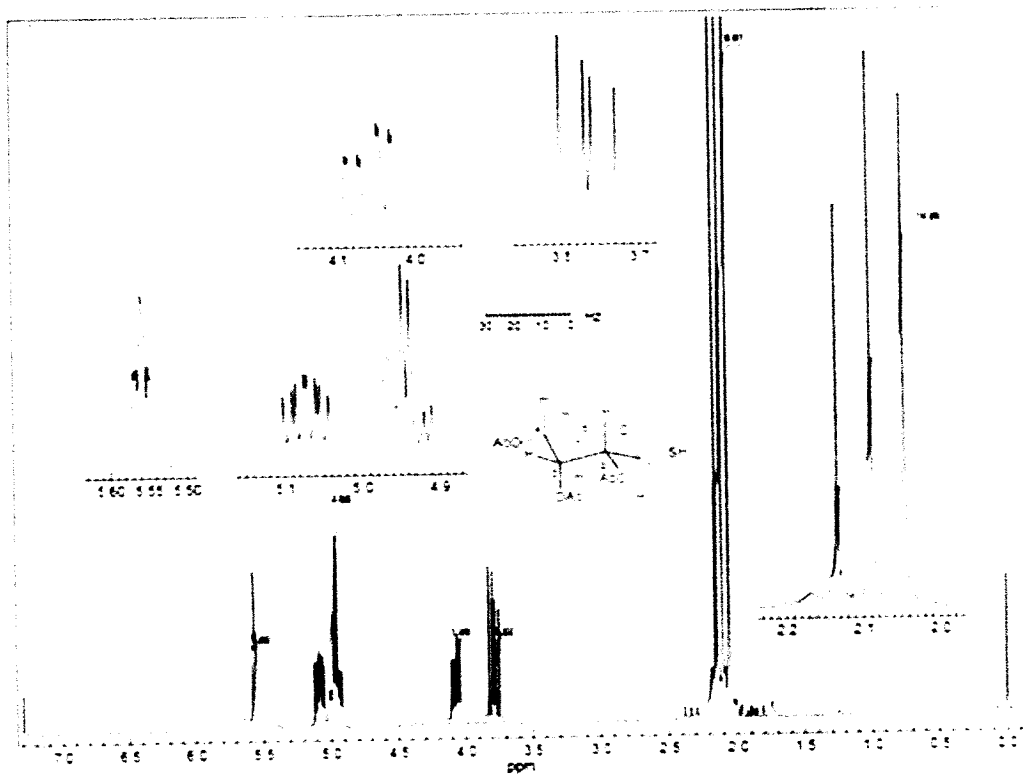


QUIZ

Όνομα:

Αριθμός Μητρώου:

Να ταυτοποιήσετε τα πρωτόνια της ένωσης. Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.



Απάντηση

22

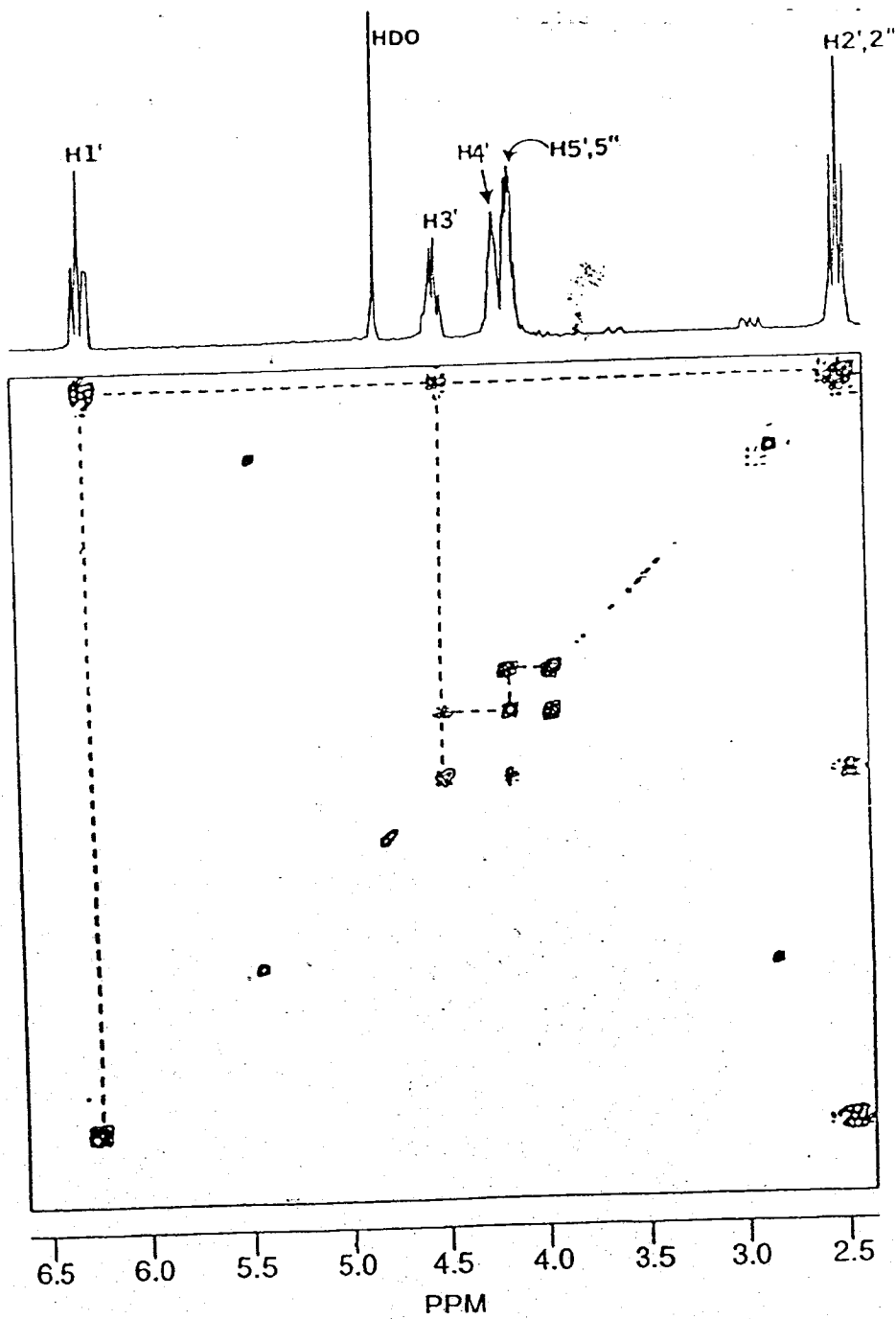
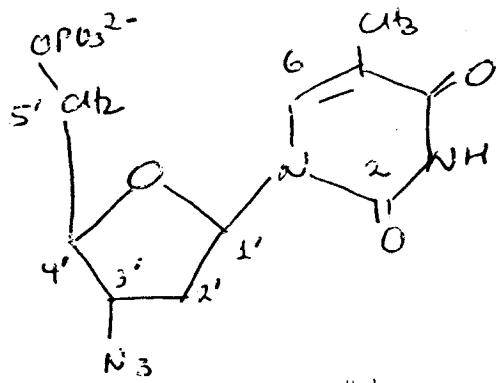


Figure 2. 200-MHz COSY spectrum of AZTMP.

Exercise 4

The COSY spectrum and the one-dimensional ^1H NMR spectrum at the top of it have been recorded from glutathione (γ -L-glutamyl-L-cysteinylglycine, 17) in D_2O . Assign the signals as far as possible. Why do the signals at $\delta = 2.3 - 2.4$ and $\delta = 2.6 - 2.7$ appear as strongly split multiplets?

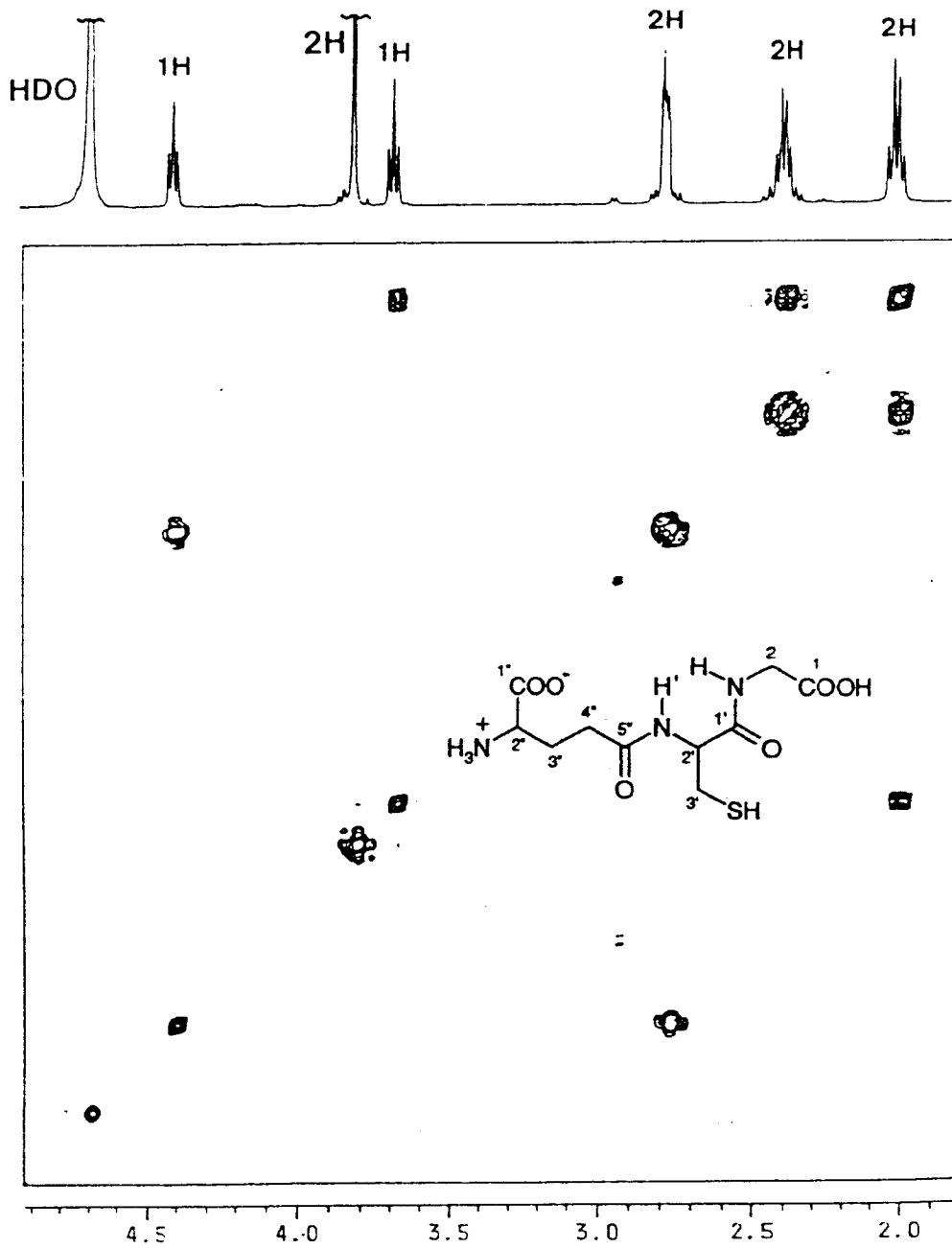
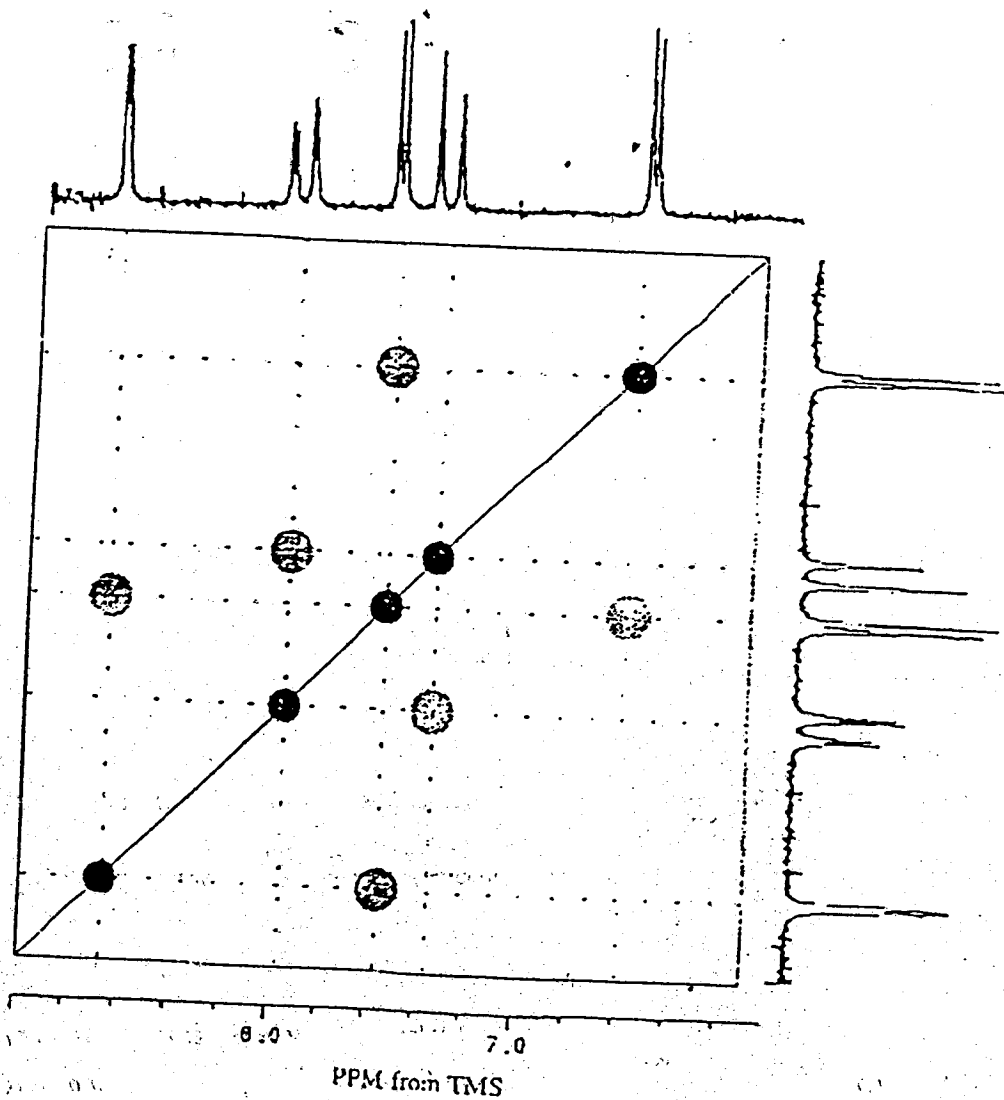
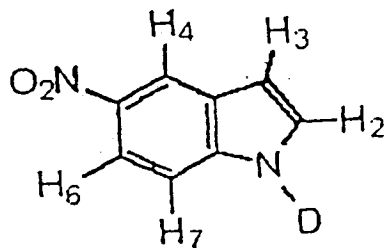


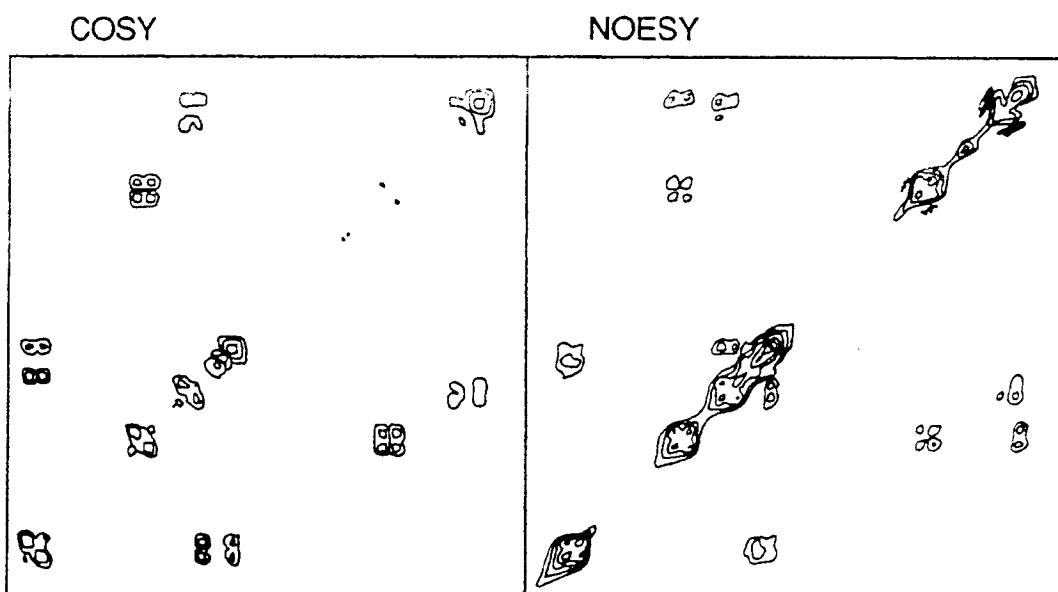
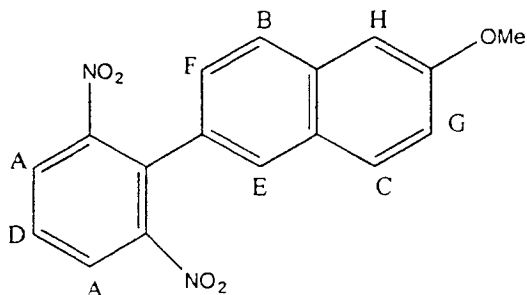
Fig. 4.4. ^1H NMR and COSY spectrum of glutathione (17) in D_2O . Acetone- d_3 in D_2O ($\delta = 2.04$) has been used as external standard, i.e., measured in a separate sample tube.

24



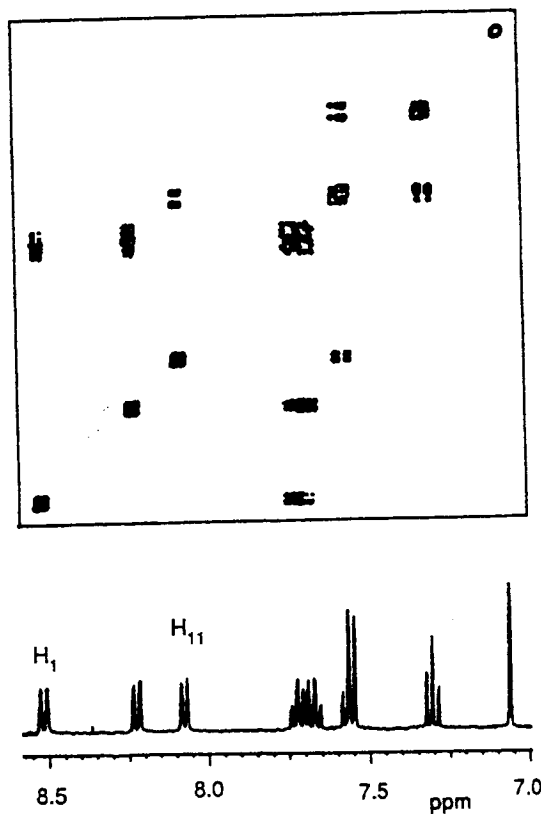
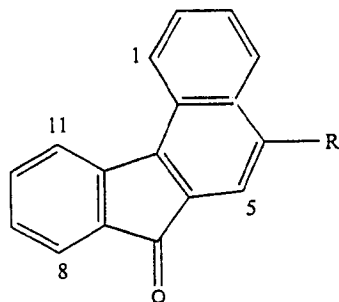
Άσκηση 10^η: Δίνονται τα φάσματα COSY και NOESY της παρακάτω αρωματικής ένωσης. Μπορείτε να ταυτοποιήσετε τις κορυφές A-G:

Περιγραφή: Συνδυασμός πειραμάτων δύο διαστάσεων COSY και NOESY



ΑΣΚΗΣΗ 7^η: Δίνεται η αρωματική περιοχή COSY της παρακάτω ενώσεως και το φάσμα με επισημασμένα τα υδρογόνα H1 και H11. Μπορείτε να ταυτοποιήσετε τα υπόλοιπα αρωματικά υδρογόνα στο φάσμα;

Περιγραφή: Πείραμα COSY με γνώση επιλεγμένων χημικών μετατοπίσεων

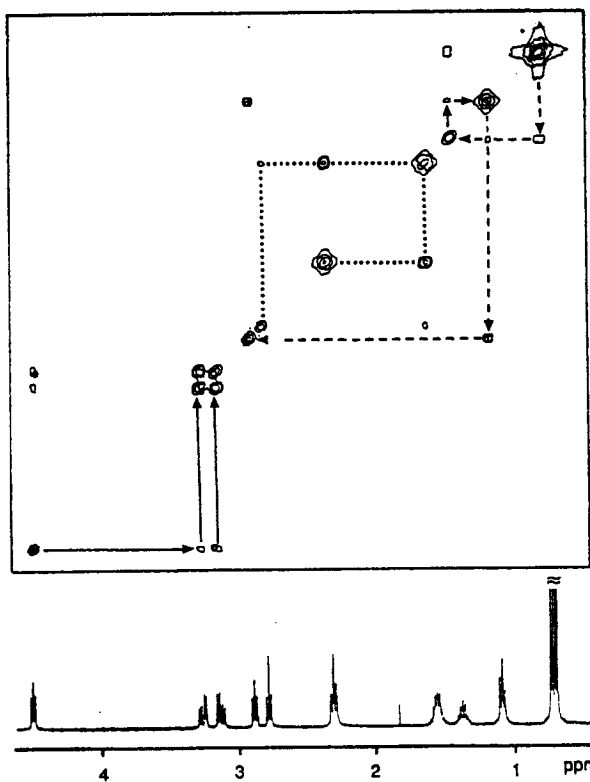
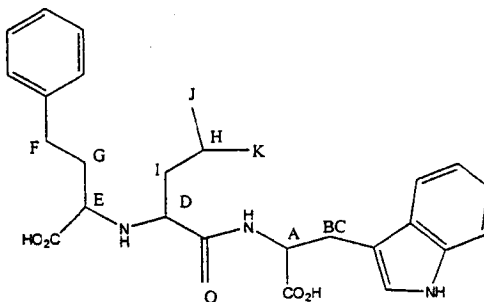


23

Άσκηση 8η: Το παρακάτω φάσμα COSY αναφέρεται στην αλειφατική περιοχή ενός τριπεπτιδίου αναλόγου το οποίο έχει ληφθεί σε φασματογράφο 400 MHz σε D₂O (magnitude spectrum) χωρίς δηλαδή ν' ενδιαφέρουν οι συζεύξεις μεταξύ των πρωτονίων.

Το φάσμα έχει αναλυθεί σε τρεις περιοχές (βέλη με συνεχείς, διακεκομμένες και εστιγμένες συσχετίσεις) για βοήθεια σας. Μπορείτε να το ταυτοποιήσετε σημειώνοντας στις κορυφές της διαγωνίου τα αντίστοιχα γράμματα που παριστάνονται στην πιο κάτω δομή:

Περιγραφή: Πείραμα COSY πεπτιδίου

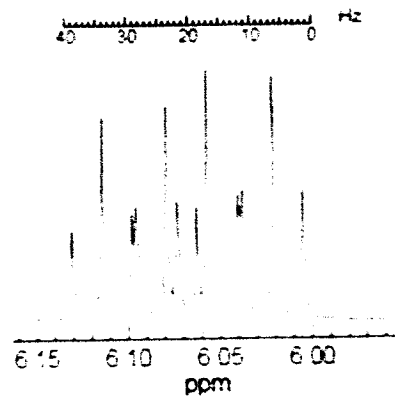


QUIZ

Όνομα:

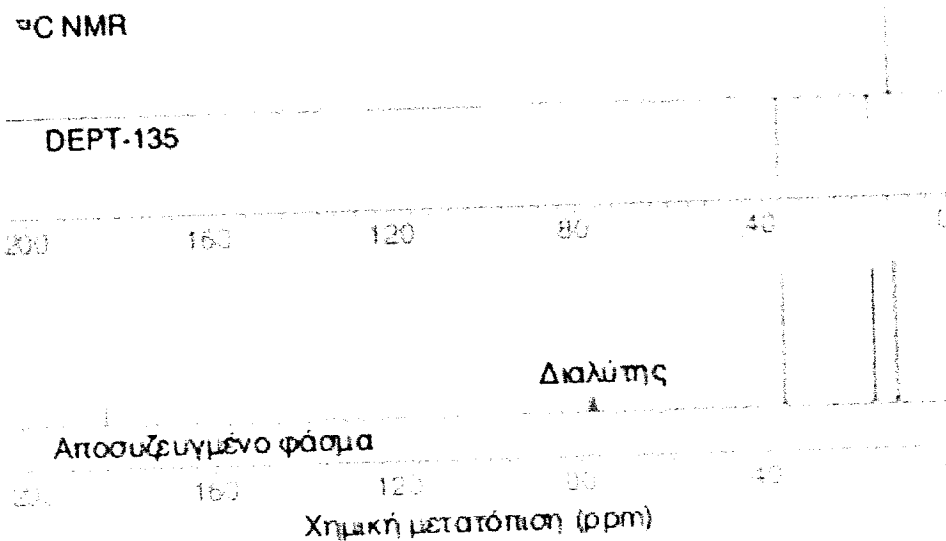
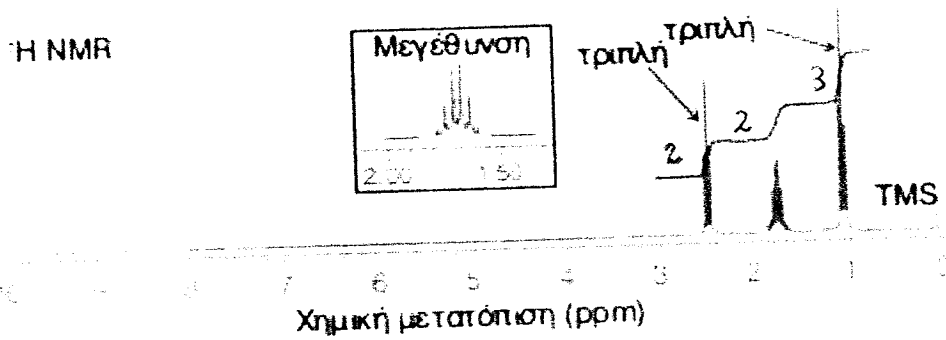
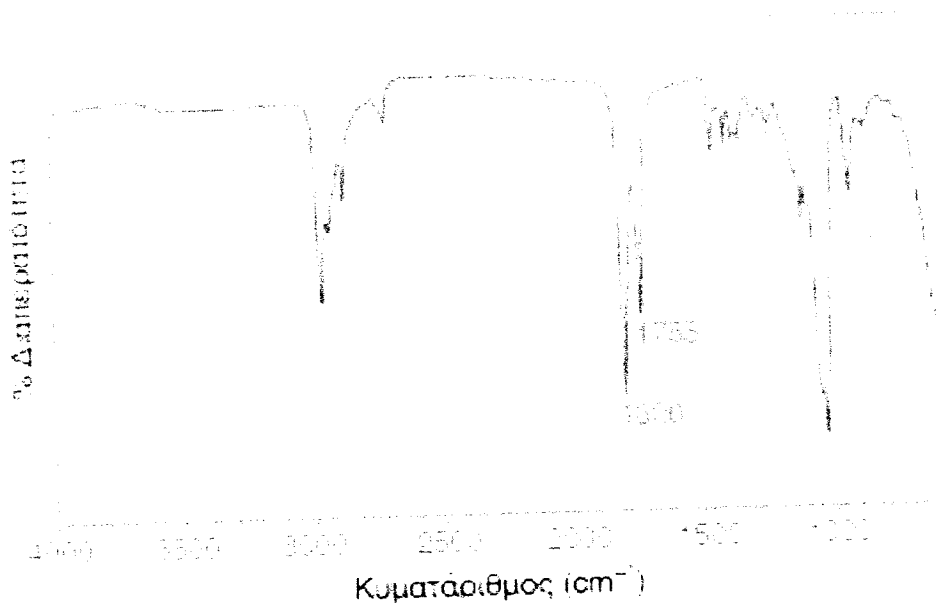
Αριθμός Μητρώου:

Δίνεται το παρακάτω μοτίβο πολλαπλότητας για ένα πρωτόνιο. Αναγνωρίστε το πρωτόνιο το οποίο μπορεί να παρουσιάζει το μοτίβο αυτό . Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας δημιουργώντας το κατάλληλο δενδρόγραμμα.



Απάντηση

Ταυτοποιήστε τη δομή μιας ένωσης με μοριακό τύπο $C_8H_{14}O_3$, η οποία παρουσιάζει τα ακόλουθα φάσματα IR, 1H NMR και ^{13}C NMR:

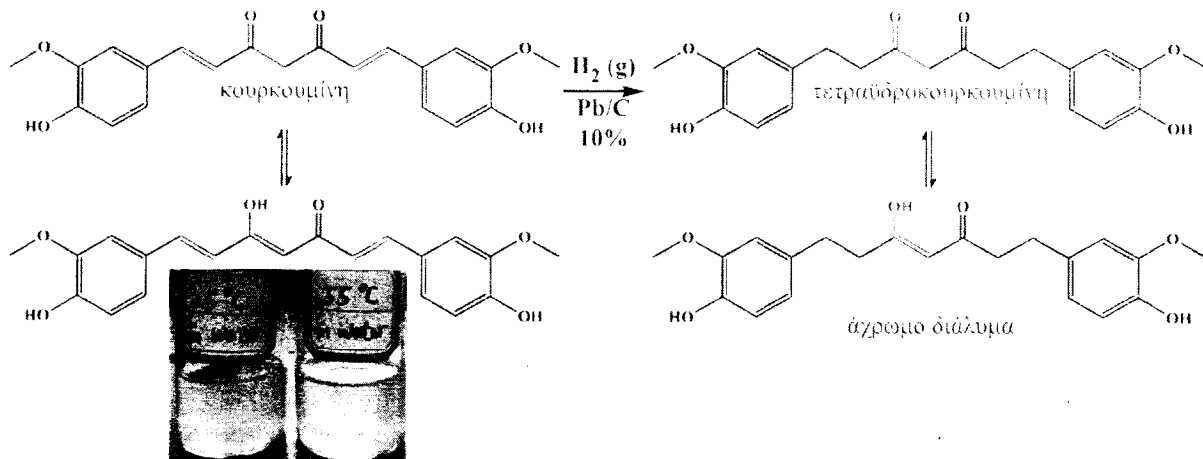
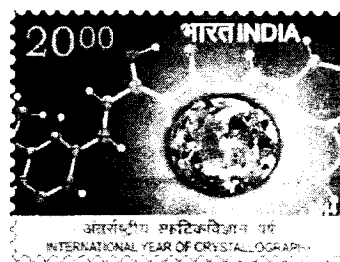


9.1 Σε υγρή κατάσταση

Η πρώτη αντίδραση αναφέρεται στην υδρογόνωση της κουρκουμίνης.



Ο κουρκουμάς προέρχεται από το ρίζωμα (υπόγειος βλαστός) του Τουρμέρικ (*Curcuma longa*) (θαγενούς φυτού της νοτιοανατολικής Ασίας. Η κουρκουμίνη είναι το ενεργό συστατικό του κουρκουμά, ένα μόριο το οποίο χαρακτηρίζεται από πληθώρα φαρμακολογικών και βιολογικών δράσεων (π.χ. χημειοπροστατευτικό, αντιοξειδωτικό, αντιικό και αντιφλεγμονώδες).

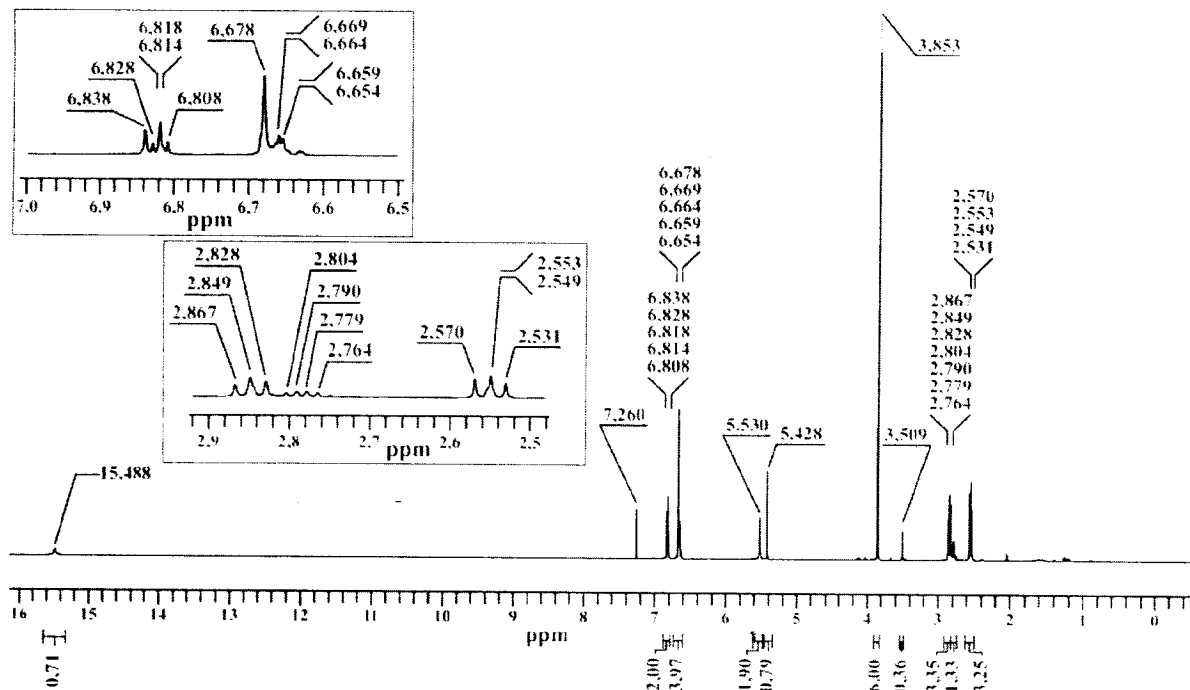


9.1.1 Φάσμα ^1H NMR του αντιδρώντος

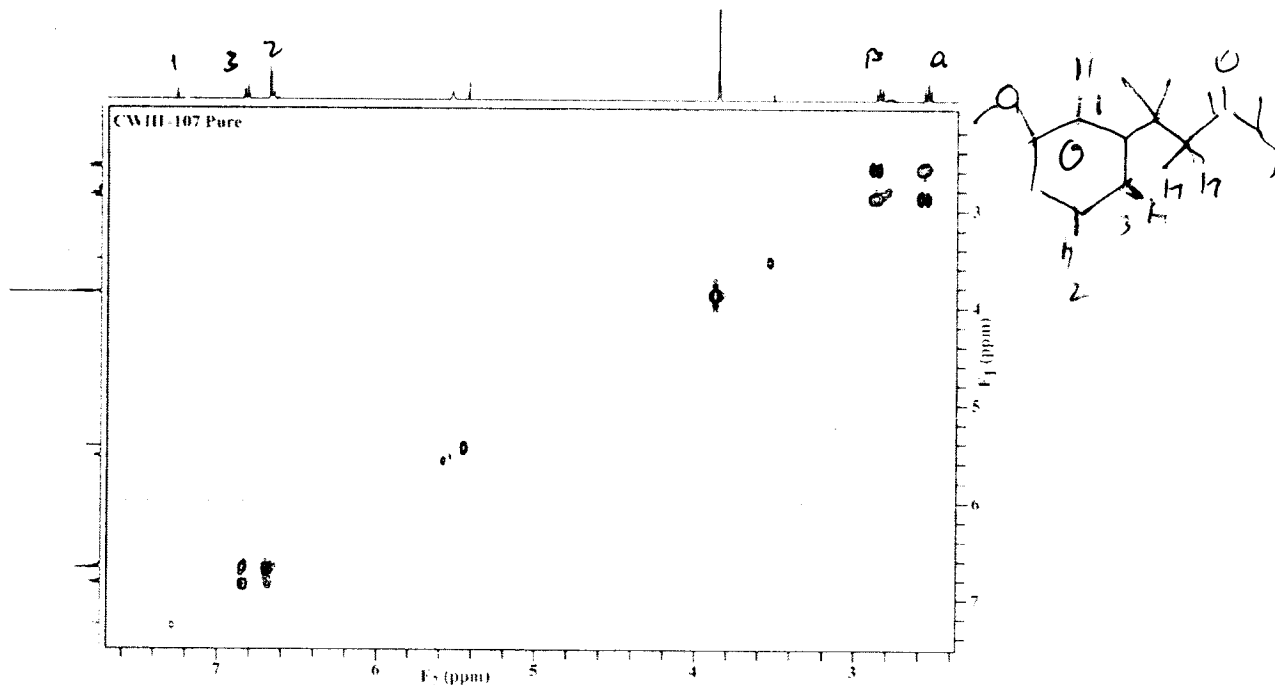
Καταρχήν το γεγονός ότι το αντιδρών υφίσταται στο διάλυμα σε δύο μορφές, την κετονική και ενολική μπορεί να διαπιστωθεί αμέσως από την κορυφή συντονισμού γύρω στα 16.04 ppm. Αυτή υποδηλώνει ενολικό πρωτόνιο το οποίο αλληλεπιδρά μέσω υδρογονικού δεσμού με το κετονικό καρβονύλιο. Στα 9.68 ppm εμφανίζεται μία πλαταιά μικρής έντασης κορυφή η οποία οφείλεται στο φαινολικό υδροξύλιο. Τα *trans* αλκενικά υδρογόνα ($J=16$ Hz) εντοπίζονται ως διπλές κορυφές οι οποίες συντονίζονται στα 6.74, 6.78 (d), (κέντρο 6.76 ppm) και 7.53, 7.57 (d), (κέντρο 7.55 ppm). Το πρωτόνιο με τη μεγαλύτερη χημική μετατόπιση θα είναι το πλησιέστερο στο φαινυλικό δακτύλιο (επίσης λόγω συντονισμού αποκτά θετικό φορτίο το οποίο οδηγεί σε αποπροστασία). Το μεθύλιο της μεθόξυ ομάδας συντονίζεται στα 3.84 ppm. Το ενολικό αλκένιο συντονίζεται στα 6.05 ppm. Από τα αρωματικά υδρογόνα αυτό που συντονίζεται ως διπλή κορυφή με κορυφές 6.82 και 6.84 είναι το ορθο- στη μεθόξυ ομάδα. Παρουσιάζει μόνο W σύζευξη με το υδρογόνο σε μετα- θέση ως προς αυτό. Το ορθο- υδρογόνο στο φαινολικό υδροξύλιο θα συντονίζεται ως διπλή κορυφή στα 7.33 και 7.34 ppm. Το εναπομένον μετα-υδρογόνο, ως προς το φαινολικό υδροξύλιο, θα συντονίζεται ως διπλή επί διπλή κορυφή στις κορυφές 7.14, 7.15, 7.16, 7.17 (dd). Παρουσιάζει δηλαδή W σύζευξη με το μετα-υδρογόνο και ορθο- σύζευξη. Το φάσμα 2D COSY επιβεβαιώνει την ταυτοποίηση του μορίου.

9.1.2 Φάσμα ^1H NMR του προϊόντος

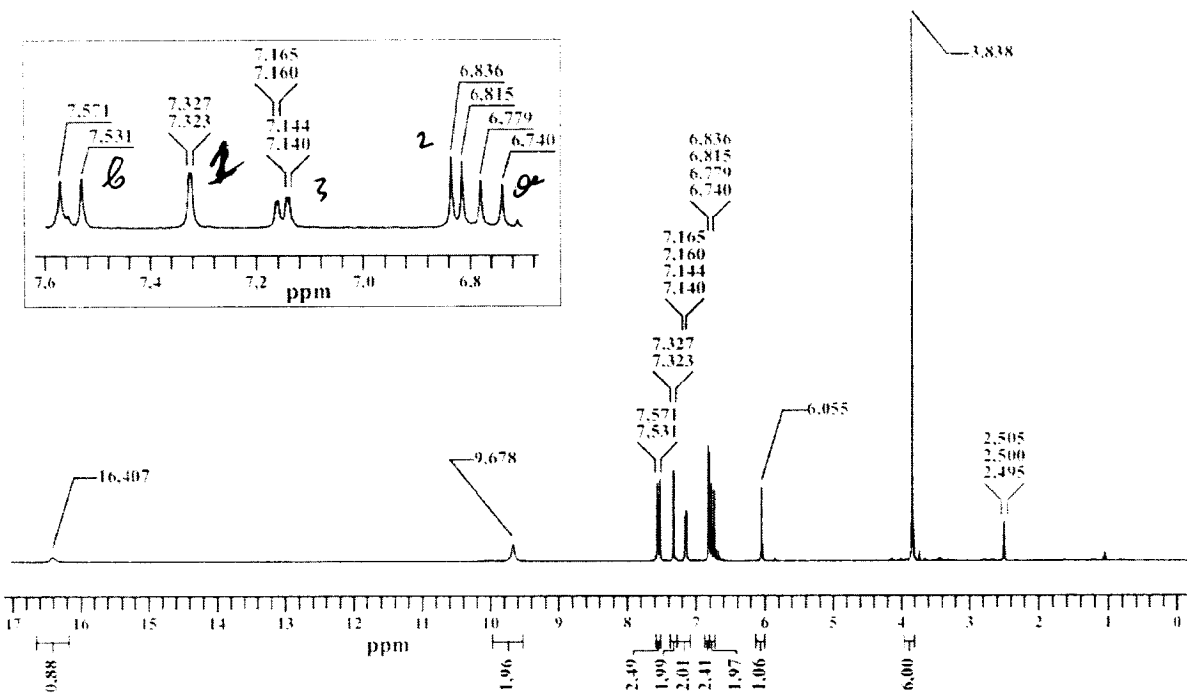
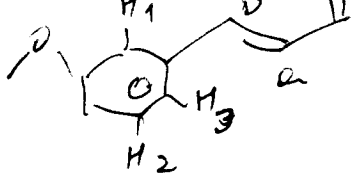
Το προϊόν ταυτοποιείται αμέσως από τις τριπλές κορυφές οι οποίες εμφανίζονται μεταξύ 2.52–2.84 ppm. Η πολλαπλότητα των υδρογόνων της φαινυλικής περιοχής έχει μεταβληθεί λόγω της μη επίδρασης πια του διπλού δεσμού και δεν παρατηρούνται W συζεύξεις.



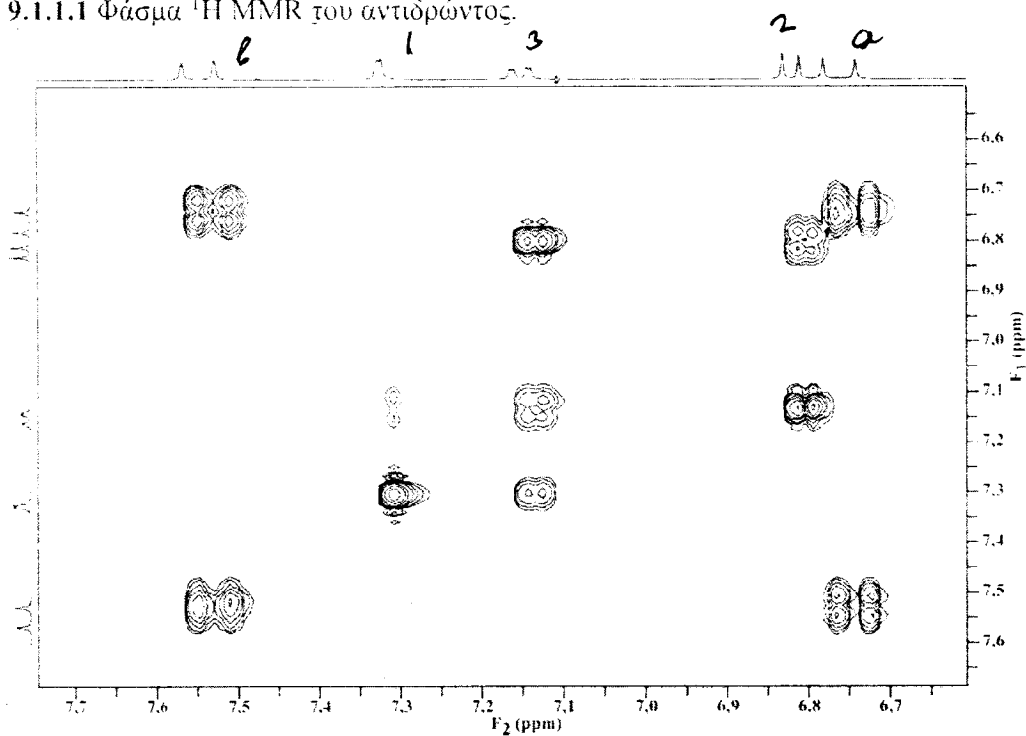
Σχήμα 9.1.2.1 Φάσμα ^1H MMR του προϊόντος.



Σχήμα 9.1.2.2 Φάσμα δύο διαστάσεων COSY του ~~αντιδρώντος~~
Προϊόντος

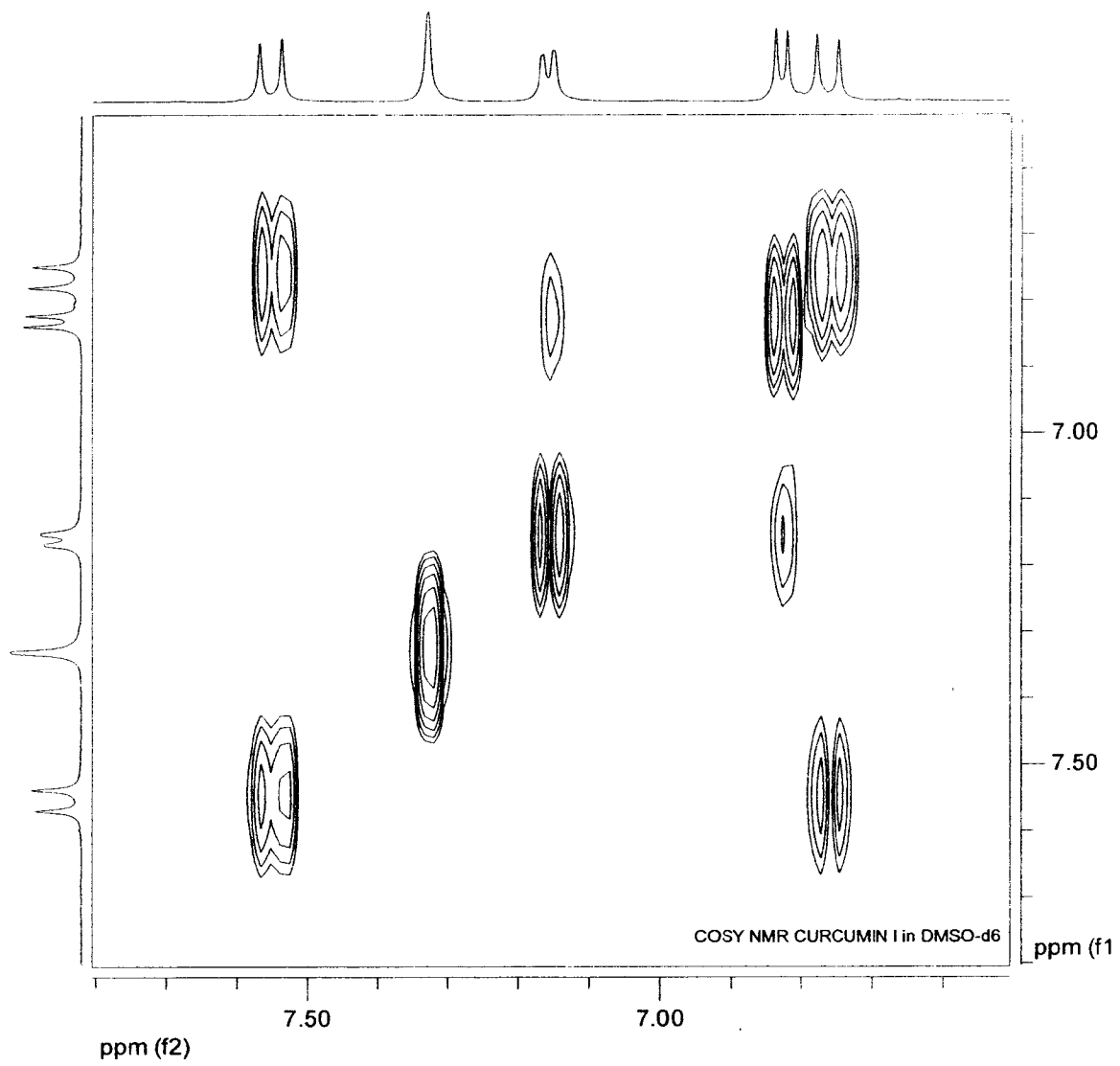


Σχήμα 9.1.1.1 Φάσμα ¹H MMR του αντιδρώντος.

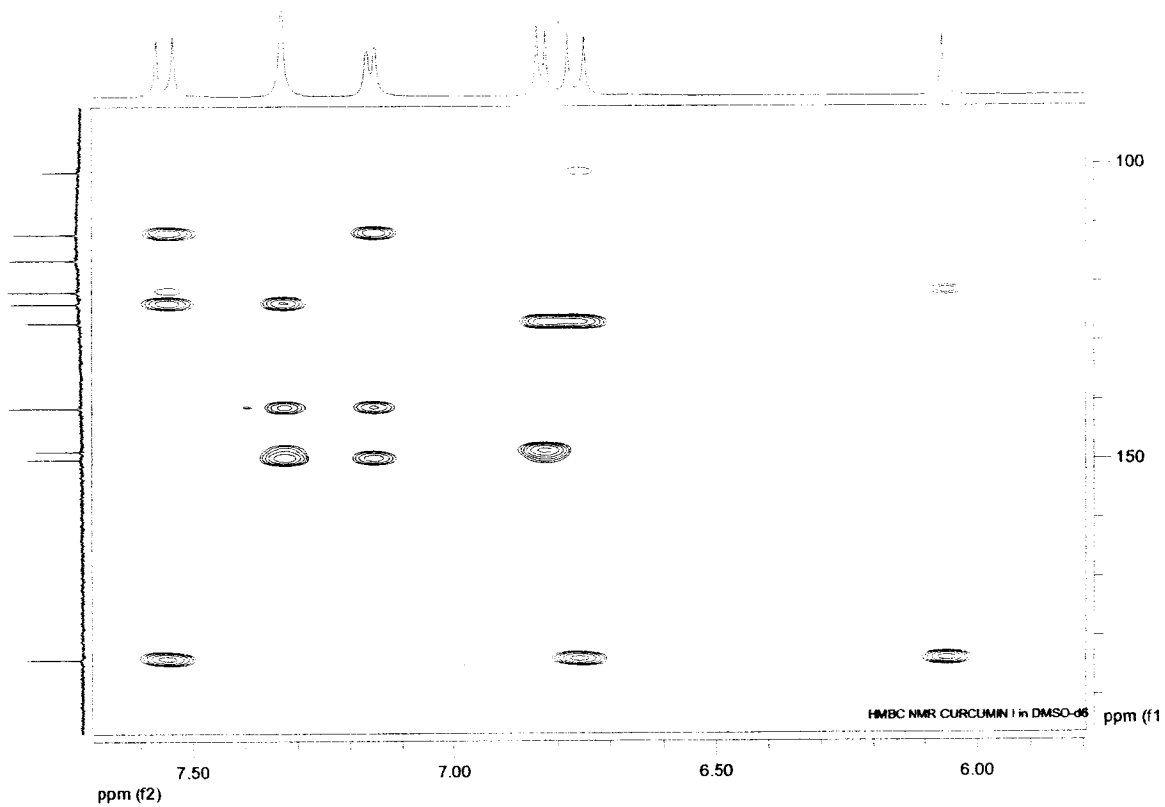
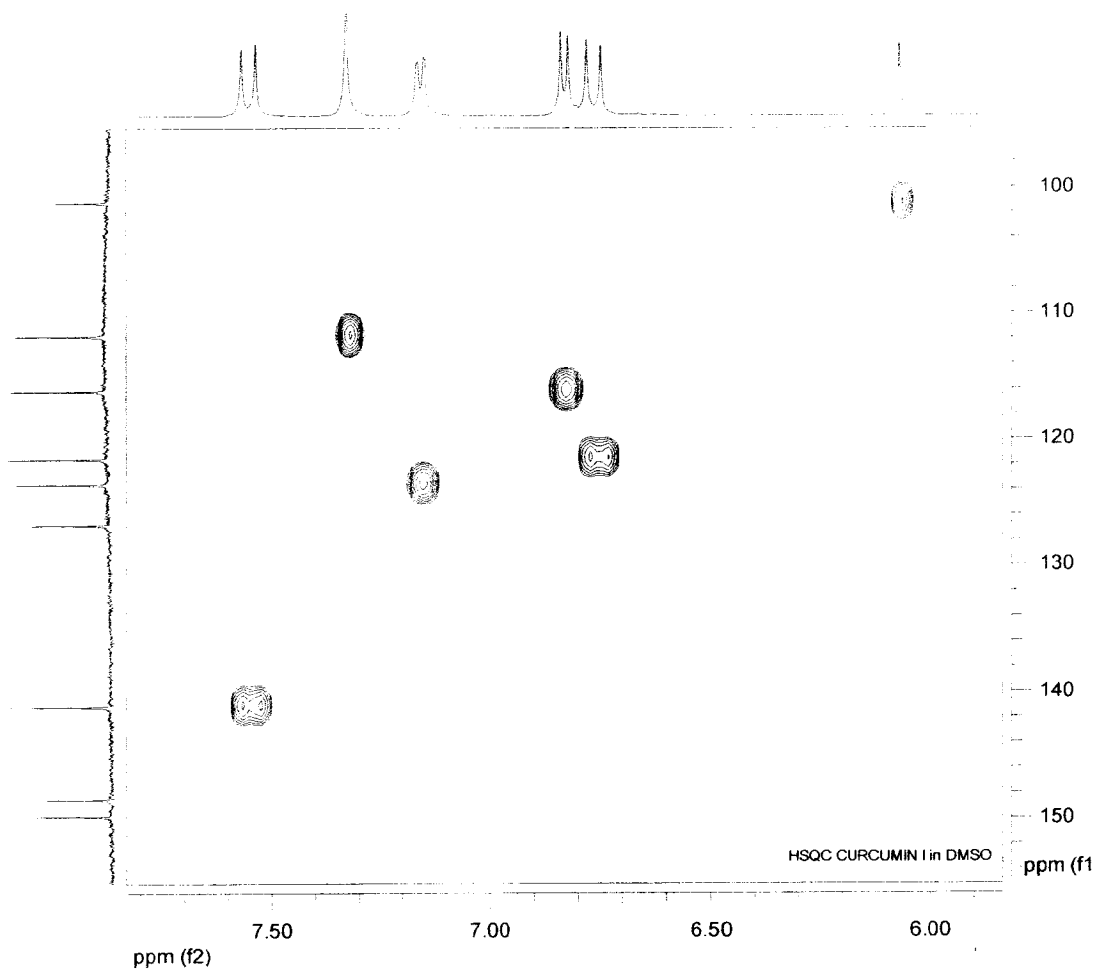


Σχήμα 9.1.1.2 Φάσμα δύο διαστάσεων COSY του αντιδρώντος.

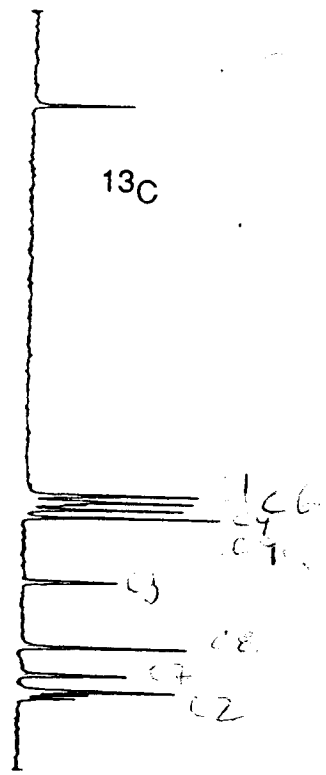
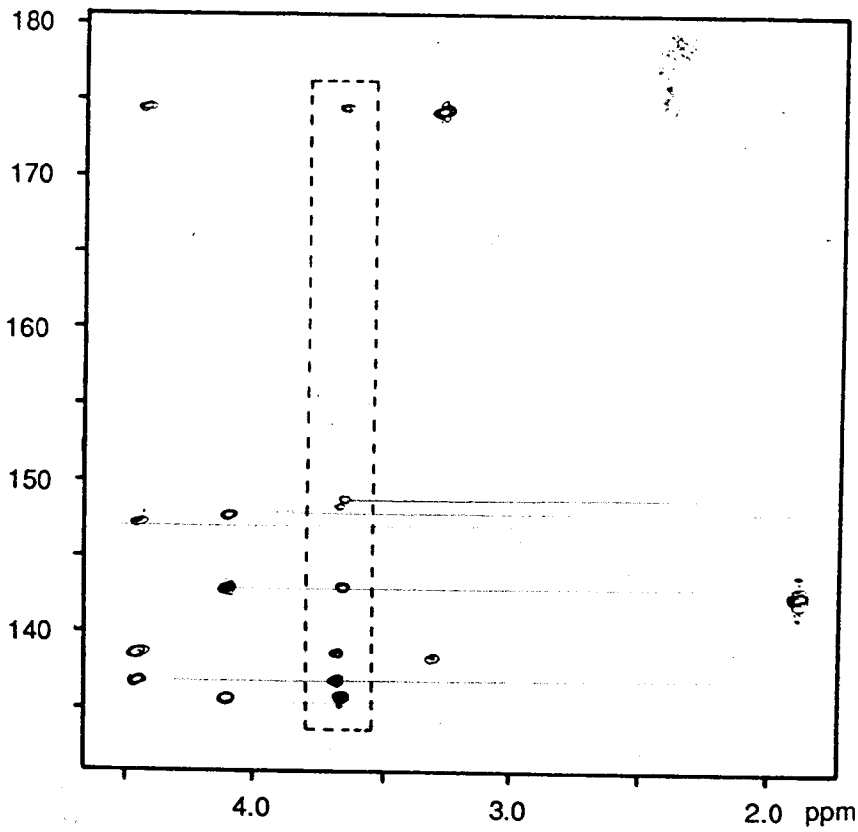
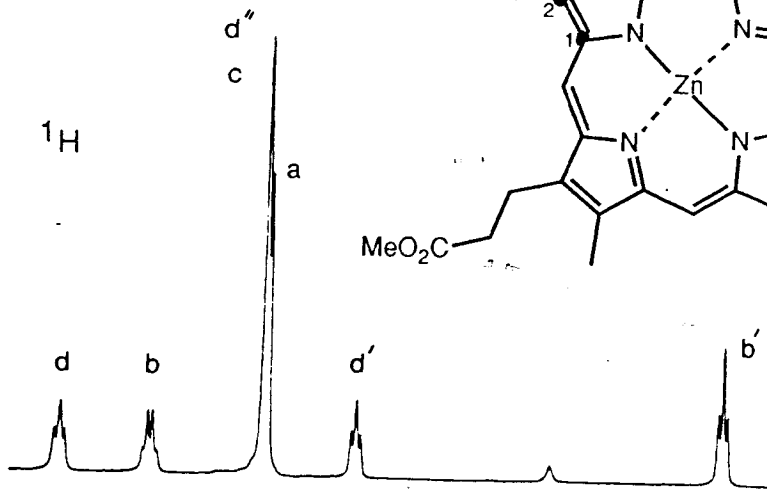
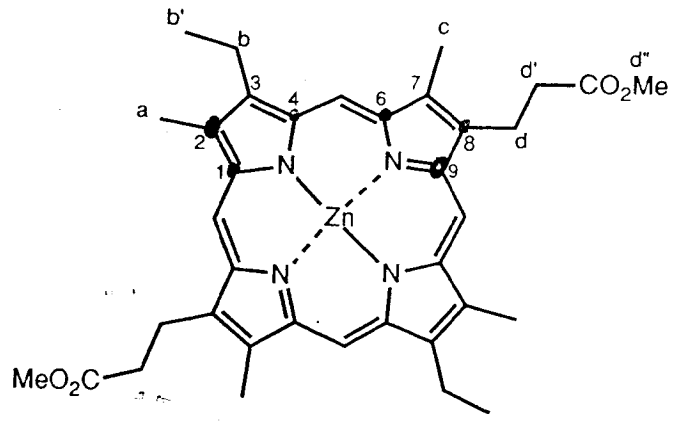
32



34



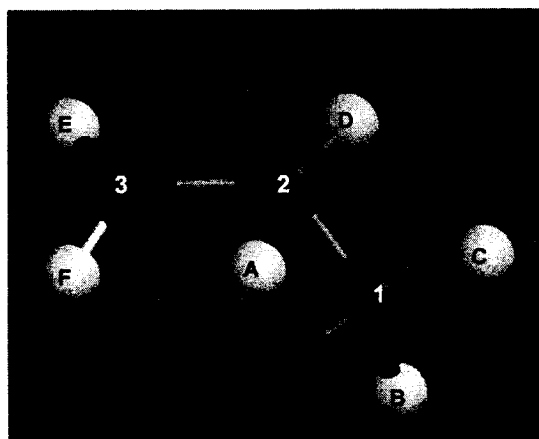
35



36

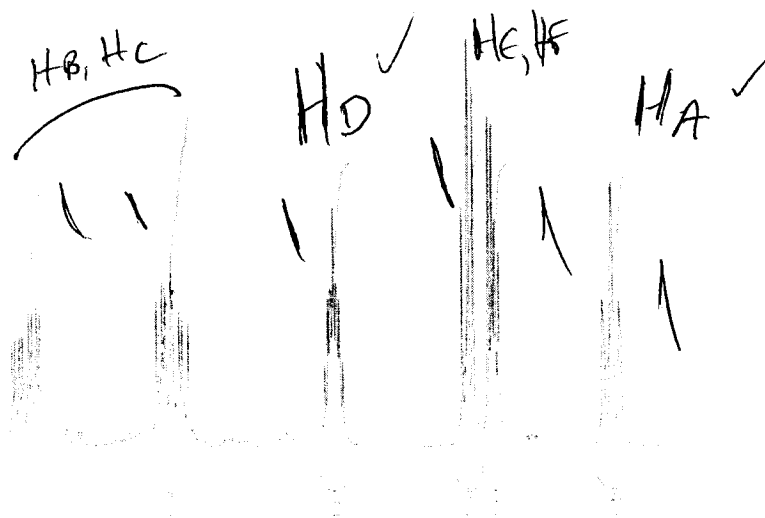
ΓΡΑΠΤΕΣ ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΥ 2018

1. Δίνεται η σε χαμηλότερη ενέργεια διαμόρφωση της 2,3 επόξυ-1-προπανόλης (γλυκιδόλη). Οι 1,2,3 είναι οι άνθρακες της ένωσης και τα A-E τα υδρογόνα της ένωσης. Τα οξυγόνα δεν είναι επισημασμένα.



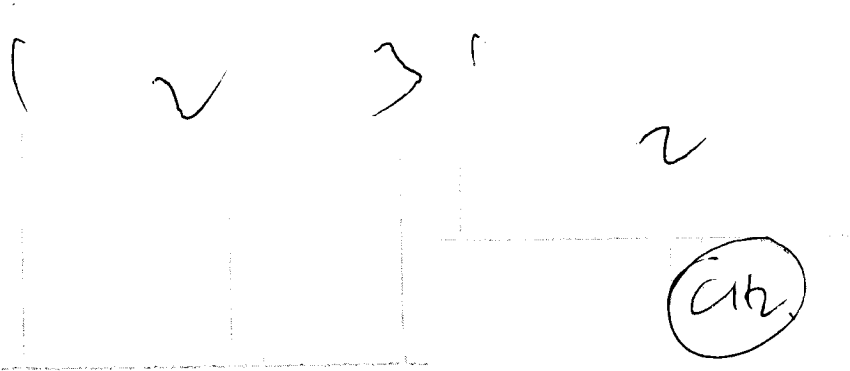
Γιατί νομίζετε ότι το HA προσανατολίζεται προς το οξυγόνο του εποξειδίου; (1 μονάδα)

2. Πιστεύετε ότι τα HB και HC είναι μαγνητικά ισοδύναμα; Πώς ονομάζονται αυτά τα υδρογόνα; (1 μονάδα)
3. Πιστεύετε ότι τα HE και HF είναι μαγνητικά ισοδύναμα; Πώς ονομάζονται αυτά τα υδρογόνα; (1 μονάδα)
4. Να ταυτοποιήσετε τις κορυφές των φασμάτων που δίνονται. Κάτω από τις κορυφές δίνονται τα ολοκληρώματα κάθε πολλαπλής κορυφής. Όπως παρατηρείτε κάθε πολλαπλή κορυφή αντιστοιχεί με ένα υδρογόνο. (6 μονάδες)
5. Να εξηγήσετε την πολλαπλότητα των κορυφών HB και HC. (1 μονάδα)

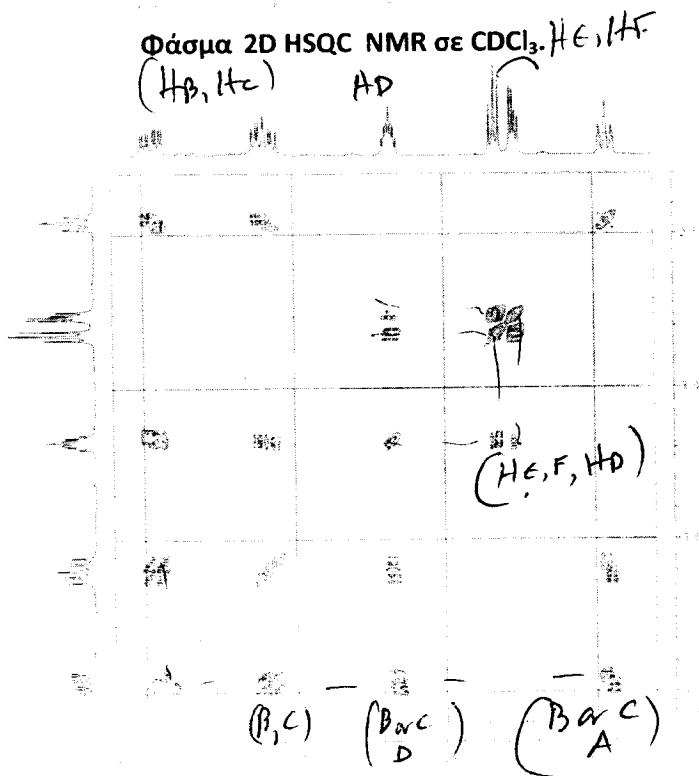
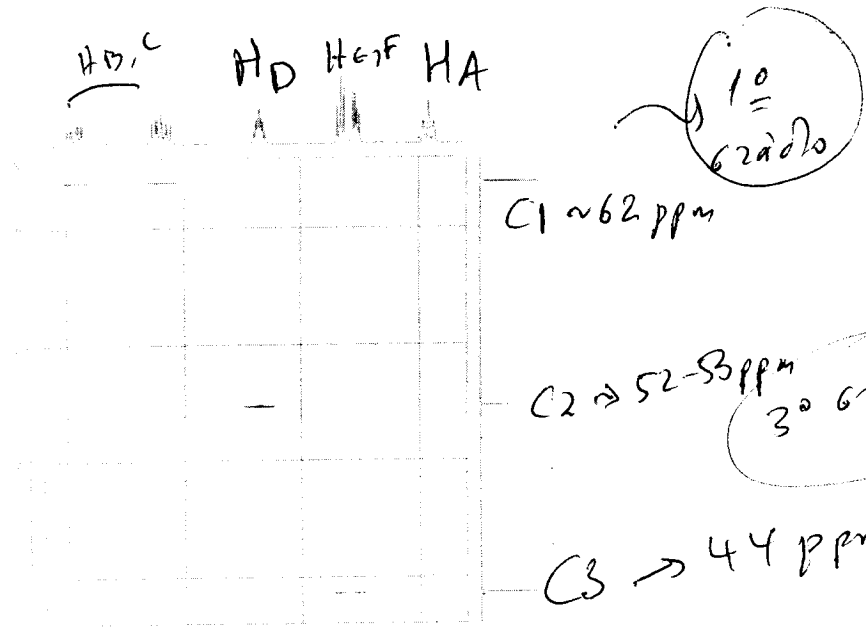


Φάσμα ^1H NMR της γλυκιδόλης σε CDCl_3 .

27



(αριστερά) Φάσμα ^{13}C NMR της (δεξιά) Φάσμα DEPT NMR της γλυκιδόλης σε CDCl_3 .



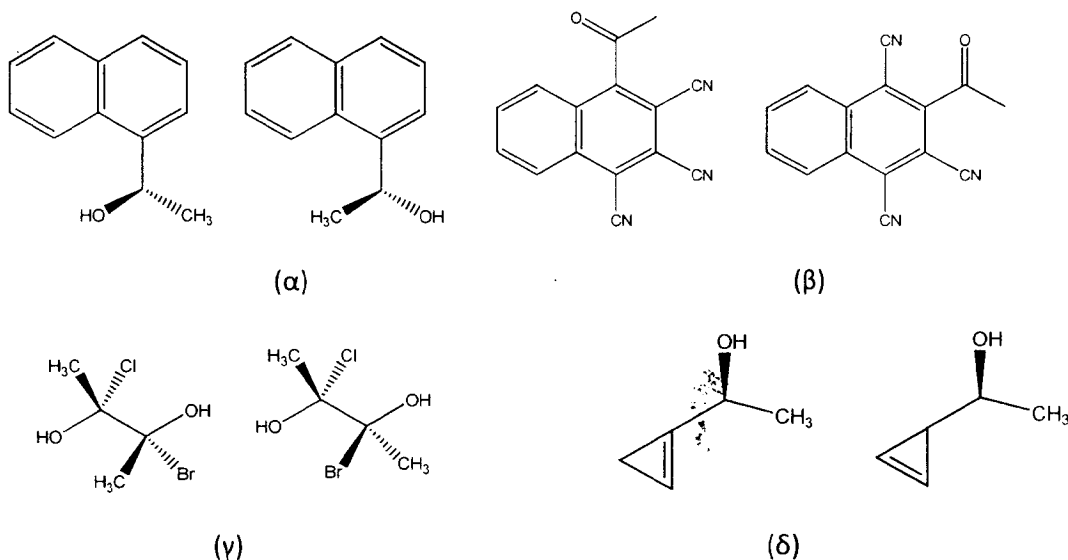
Φάσμα 2D COSY NMR σε CDCl_3 .

$2^\circ = 62 \alpha \lambda \kappa \omicron$

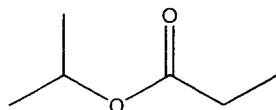
Α' ΠΡΟΟΔΟΣ- ΑΠΡΙΛΙΟΣ 2018

Όλες οι ερωτήσεις είναι ισοδύναμες και βαθμολογούνται με μία μονάδα

1. Θα μπορούσατε να διακρίνετε τα ακόλουθα ζεύγη ενώσεων με χρήση φασματοσκοπίας NMR; Να εξηγήσετε λεπτομερώς την απάντησή σας.



2. Να σχεδιάσετε το φάσμα ^1H NMR του ισοπροπυλικού προπανοϊκού εστέρα. Στο φάσμα να δείξετε τις διασχίσεις λόγω των spin συζεύξεων. Θα θεωρήσετε ότι ισχύουν οι δύο κανόνες πρώτου βαθμού στη σύζευξη.



Να λάβετε υπόψη ότι τα πρωτόνια τα οποία είναι πλησίον στο οξυγόνο αποδίδουν μεγαλύτερη χημική μετατόπιση από αυτά τα οποία είναι πλησίον στο καρβονύλιο.

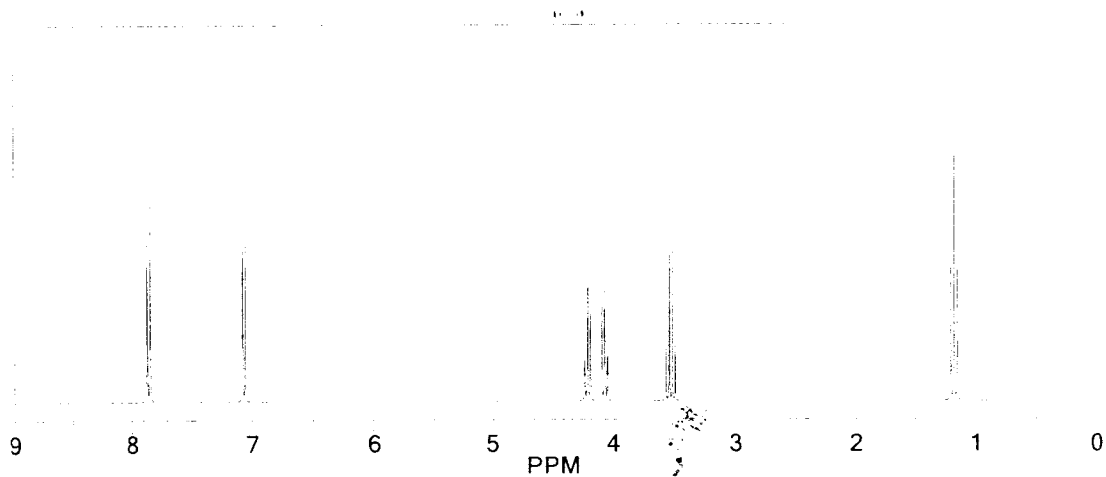
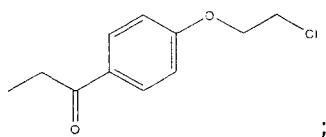
3. (α) Ποια από τα δύο βινυλικά πρωτόνια της ένωσης $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_3$ θα συντονίζεται σε χαμηλότερο πεδίο; Να εξηγήσετε την απάντησή σας. (β) Να προβλέψετε τις χημικές μετατοπίσεις των δύο ειδών πρωτονίων με χρήση πινάκων. (γ) Συμφωνούν τα αποτελέσματα των πινάκων με την αιτιολόγησή σας;

4. Να προταθεί δομή με μοριακό τύπο C_8H_6 η οποία παρουσιάζει φάσμα ^{13}C με χημικές μετατοπίσεις στα 77,4, 83,8, 122,4, 128,7 και 132,2 ppm. Με χρήση πινάκων να υπολογίσετε τις προβλεπόμενες τιμές για τους παρατηρούμενους άνθρακες.

5. Σε ποια ή ποιες από τις παρακάτω ενώσεις θα εφαρμόζατε εξονυχιστική έρευνα (grid scan) για να υπολογίσετε πιθανά το ολικό ελάχιστο; Να εξηγήσετε την απάντησή σας.

(α) n-δεκάνιο (β) 1,2,2 τριχλωροπροπάνιο (γ) n-εικοσανόλη (δ) χλωροφόρμιο

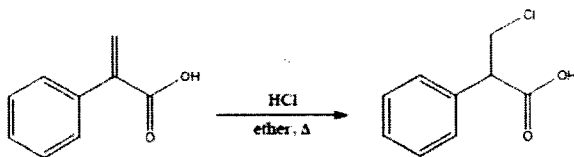
6. Θα μπορούσε το παρακάτω φάσμα να οφείλεται στην ένωση



Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

7. Να γράψετε τον συντακτικό τύπο μίας ένωσης η οποία παρουσιάζει δύο σήματα στο φάσμα ^1H και έχει μοριακό τύπο C_9H_{20} και της ένωσης η οποία παρουσιάζει δύο σήματα στο φάσμα ^{13}C και έχει μοριακό τύπο C_9H_{18} .

8. (α) Να γράψετε τον μηχανισμό της αντίδρασης. (β) Πώς θεωρητικά μπορείτε να δικαιολογήσετε τον μηχανισμό που προτείνετε; (γ) Πώς με φασματοσκοπία NMR θα μπορούσατε να διακρίνατε τα πιθανά προϊόντα; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.



9. (α) Από πόσες κορυφές θα αποτελείται το φάσμα δευτερίου της ένωσης D_2CH_2 ; (β) Από πόσες κορυφές θα αποτελείται το φάσμα ^1H NMR της ένωσης; Ποια θα είναι η αναλογία έντασης των κορυφών στα δύο φάσματα;

10. Να σχεδιάσετε το φάσμα ^1H NMR του δευτεριωμένου διχλωρομεθανίου το οποίο περιέχει επίσης τις ενώσεις CH_2Cl_2 και CHDCl_2 .

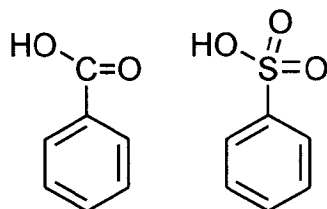
ΚΑΛΗ ΕΠΙΤΥΧΙΑ

40

ΣΥΝΤΟΜΟ ΔΙΑΓΩΝΙΣΜΑ

ΟΝΟΜΑ:

1. Ποιας ένωσης τα ορθο πρωτόνια θα συντονίζονται στο χαμηλότερο πεδίο; Εξηγήστε την απάντησή σας.



ΑΠΑΝΤΗΣΗ

6. (α) Εξηγήστε πως θα διακρίνετε με φασματοσκοπία NMR (α) την α- από τη β-D πεντακετυλογλυκόζη. (β) Ποιο πρωτόνιο στις ενώσεις θα συντονίζεται στο χαμηλότερο πεδίο;

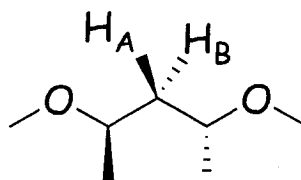
ΑΠΑΝΤΗΣΗ

ΜΑΘΗΜΑ ΤΟΥ ΠΥΡΗΝΙΚΟΥ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΥ ΚΑΙ ΜΟΡΙΑΚΗΣ
ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗΣ

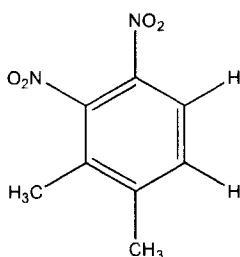
ΙΟΥΝΙΟΣ 2021

ΝΑ ΑΠΑΝΤΗΣΕΤΕ ΟΛΕΣ ΤΙΣ ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ.

1. Αποφανθείτε εάν τα πρωτόνια H_A και H_B είναι ομοτοπικά, εναντιοτοπικά ή διαστερεοτοπικά (1 μονάδα).



2. Σε ποιο spin σύστημα ανήκει η πιο κάτω ένωση; (1 μονάδα)



3. Να σχεδιάσετε το φάσμα 1H NMR της ένωσης. (1 μονάδα)
4. Να σχεδιάσετε το φάσμα ^{13}C NMR της ένωσης. (1 μονάδα)
5. Να σχεδιάσετε το φάσμα 2D COSY της ένωσης. (1 μονάδα)
6. Να σχεδιάσετε το φάσμα 2D HSQC της ένωσης. (1 μονάδα)
7. Να σχεδιάσετε το φάσμα 2D HMBC της ένωσης. (1 μονάδα)
8. Ποιος είναι ο ρόλος της Μοριακής Πρόσδεσης στον Ορθολογικό Σχεδιασμό Φαρμάκων; (1 μονάδα)
9. Ποια παράμετρο χρησιμοποιούμε για να αποφανθούμε εάν μια μοριακή πρόσδεση είναι αυθόρμητη ή όχι; (1 μονάδα)
10. Αναφέρατε μια μεθοδολογία διαμορφωτικής ανάλυσης με την οποία μπορεί να ανιχνεύσετε το απόλυτο ενεργειακό ελάχιστο μιας ένωσης (1 μονάδα)

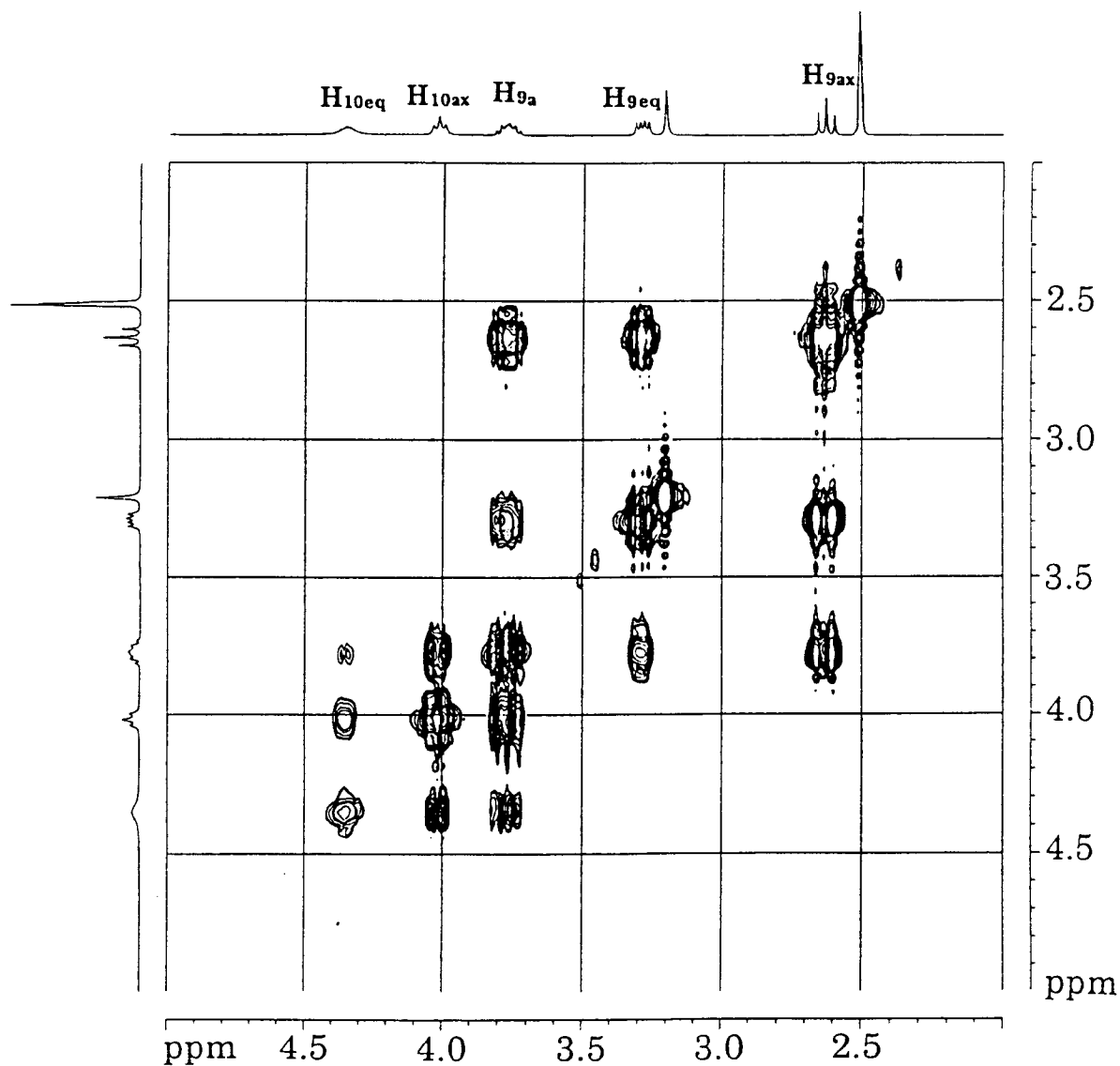
ΚΑΛΗ ΕΠΙΤΥΧΙΑ

42

ΑΣΚΗΣΗ 4: Συσχετισμοί μέσω δεσμών

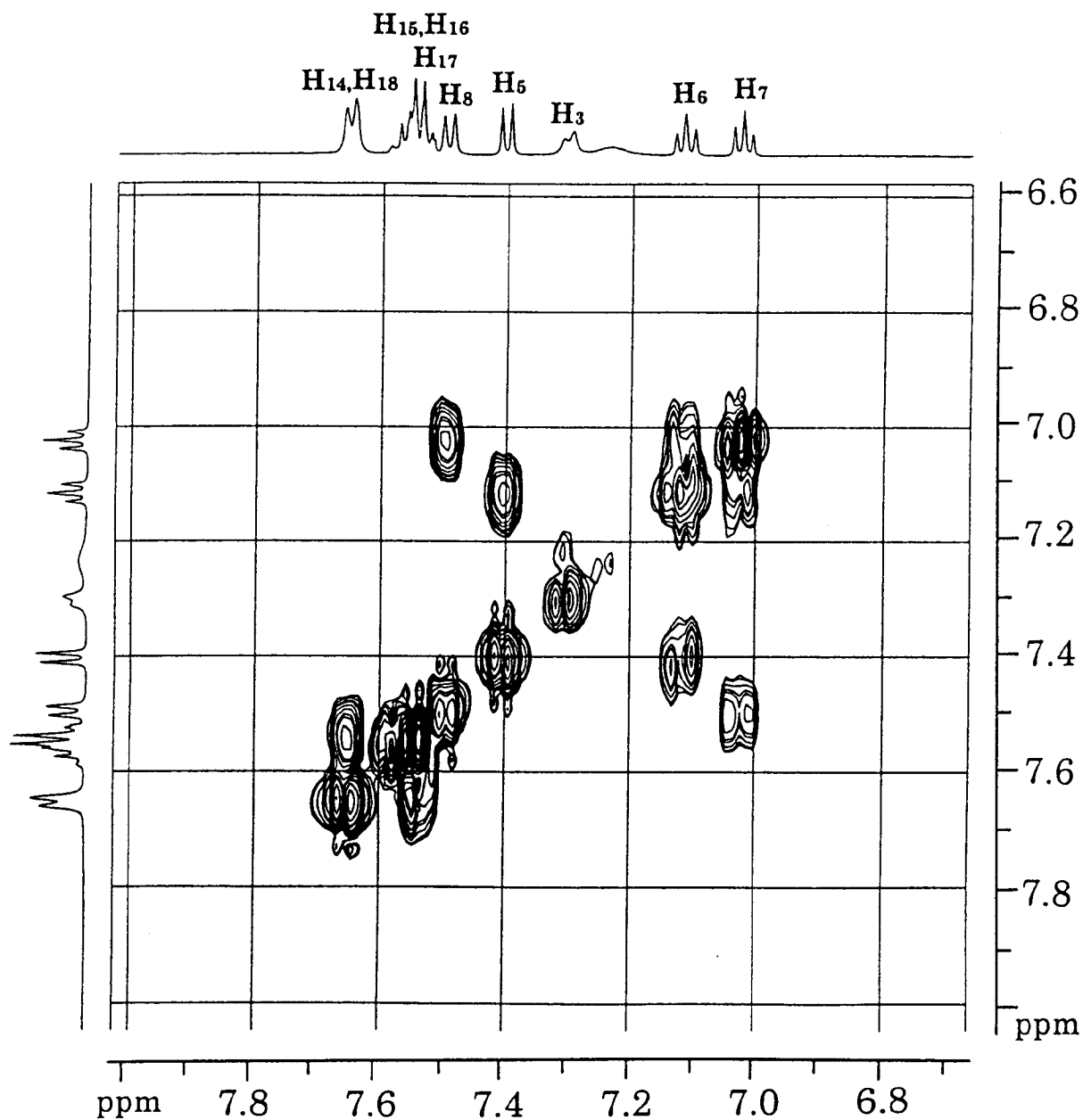
Δίδονται περιοχές ενός φάσματος COSYGS του 11-βενζοϋλικού-9,9a,10,11-τετραϋδρο-4H-ινδολο [4,3-ab] καρβαζολίου (Σχήματα 7 και 8). Αυτό είναι ένα πείραμα συσχετισμού όπου χρησιμοποιείται βαθμιδωτό πεδίο (gradient) και έτσι είναι πιο γρήγορο από το συνηθισμένο λαμβανόμενο απλό COSY.

Γράψετε τους συσχετισμούς που παρατηρούνται μέσω δεσμών. Ελέγξατε εάν συμφωνούν με τη δομή του 11-βενζοϋλικού-9,9a,10,11-τετραϋδρο-4H-ινδολο [4,3-ab] καρβαζολίου.



Σχήμα 7: Περιοχή φάσματος COSYGS του μορίου του 11-βενζοϋλικού-9,9a,10,11-τετραϋδρο-4H-ινδολο [4,3-ab] καρβαζολίου.

43

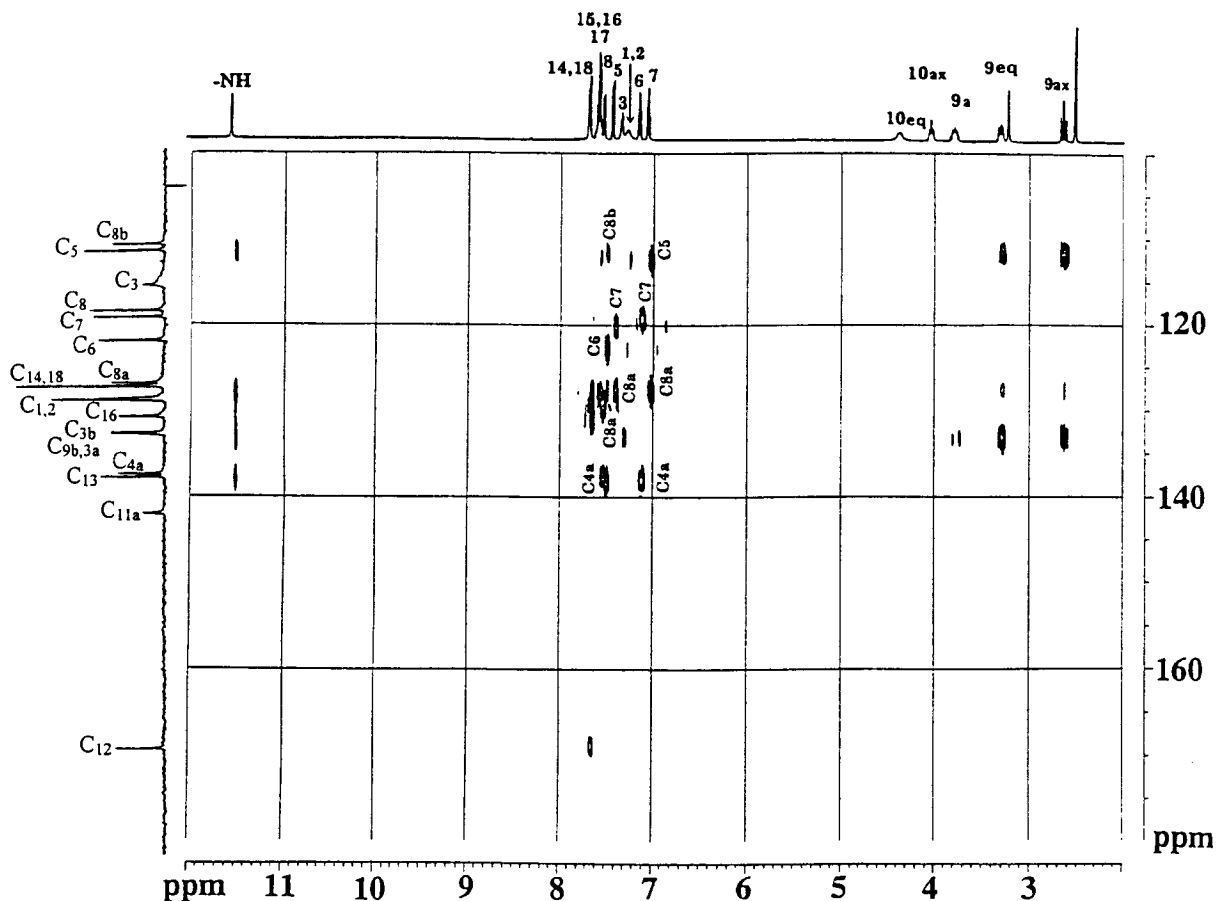


Σχήμα 8: Αρωματική περιοχή φάσματος COSYGS του μορίου του 11-βενζοϋλικού-9,9a,10,11-τετραϋδρο-4H-ινδολο [4,3-ab] καρβαζολίου (6.6-8.2 ppm).

ΑΣΚΗΣΗ 6: Ταυτοποίηση ετεροπυρηνικών φασμάτων

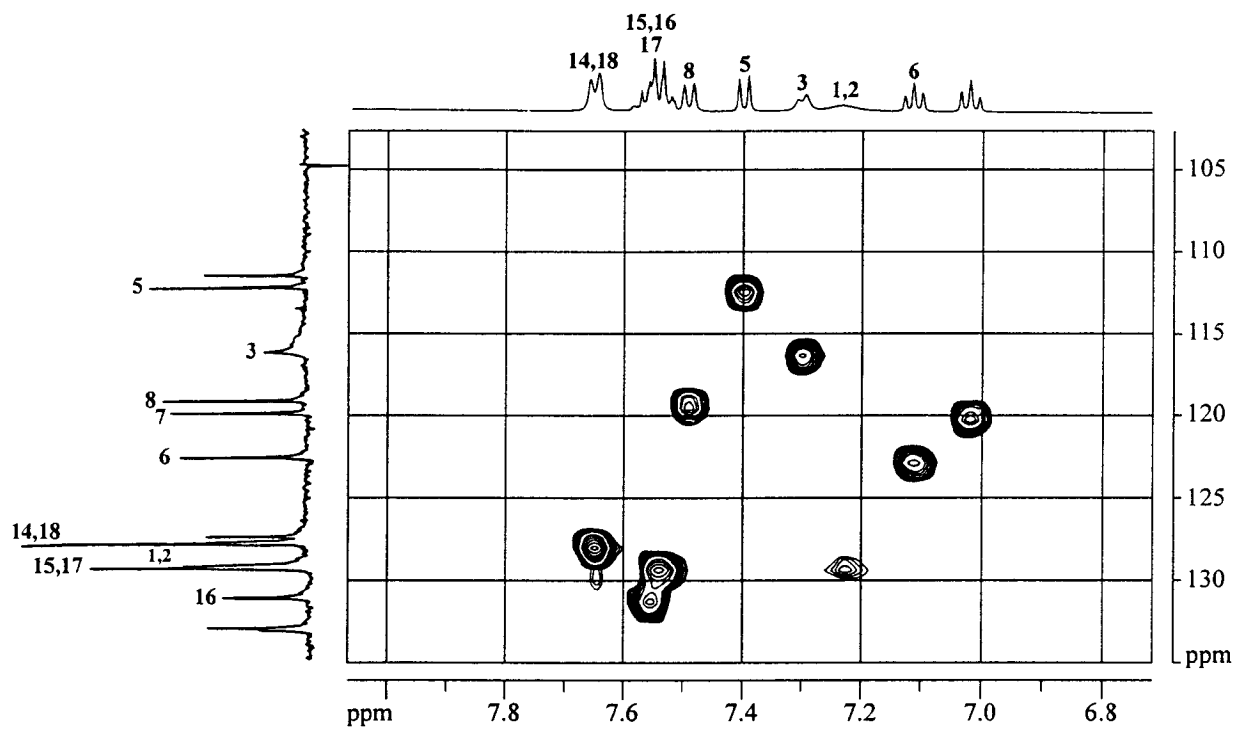
Το πείραμα COSYGS του μορίου του 11-βενζοϋλικού-9,9a,10,11-τετραϋδρο-4H-ινδολο [4,3-ab] καρβαζολίου δεν μπορούσε να επιλύσει την ταυτοποίηση των ατόμων H4, H5, H7 και H8 με αναμφισβήτητο τρόπο.

Το ετεροπυρηνικό πείραμα, όπου εμφανίζονται συζεύξεις κυρίως ^{13}C - ^1H μη γειτνιαζόντων (long range couplings), έλυσε το πρόβλημα της ταυτοποίησης των τεσσάρων αυτών υδρογόνων. Αποδείξτε το αποτιμώντας το φάσμα (Σχήμα 11).



Σχήμα 11: Ετεροπυρηνικό φάσμα ^{13}C - ^1H με συζεύξεις σε μη γειτνιαζόντες άνθρακες.

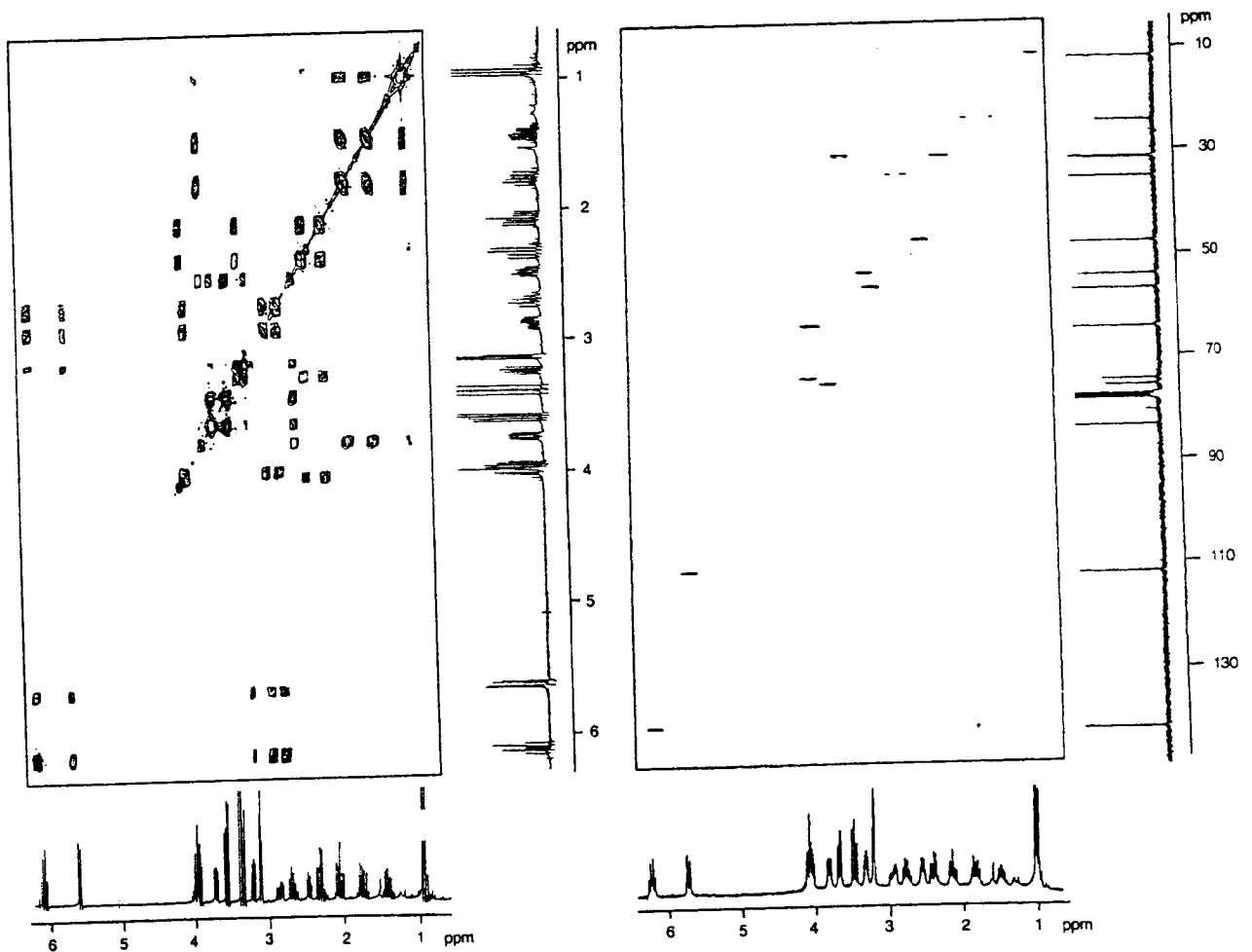
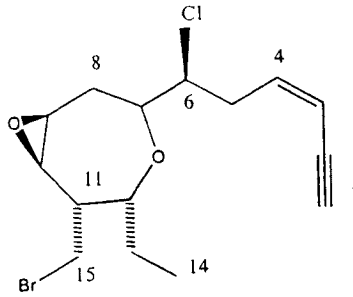
45



Σχήμα 13: Περιοχή ετεροπυρηνικού ^{13}C - ^1H φάσματος αρωματικής περιοχής του μορίου του 11-βενζοϋλικού-9,9a,10,11-τετραϋδρο-4H-ινδολο [4,3-ab] καρβαζολίου, όπου δείχνονται απευθείας συζεύξεις ανθράκων υδρογόνων.

446

Άσκηση 14^η: Να χρησιμοποιήσετε το COSY και το φάσμα δύο διαστάσεων ^{13}C - ^1H για να ταυτοποιήσετε τα πρωτόνια και τους άνθρακες της Rogiolepine A.



101

ΘΕΜΑΤΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΕΞΕΤΑΣΕΩΝ-ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2021

Ψάξετε το όνομα σας και λύστε τα θέματα που αντιστοιχούν στην εργασία σας.

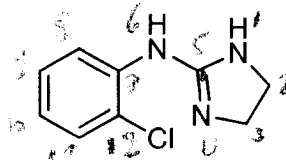
ΕΡΓΑΣΙΑ 1

Θανάσης Βαιόπουλος

1. Τα ακόλουθα μόρια προσδένονται σε ένα υποδοχέα με τις ακόλουθες ΔG τιμές. Ποια από αυτά τα μόρια προσδένονται αυθόρμητα; Να εξηγήσετε την απάντησή σας.

A/A	ΔG (Kcal/mol)
1	-10
2	-7
3	+3
4	+5

2. Να καταρτίσετε τη στρατηγική ταυτοποίησης για το ακόλουθο μόριο:

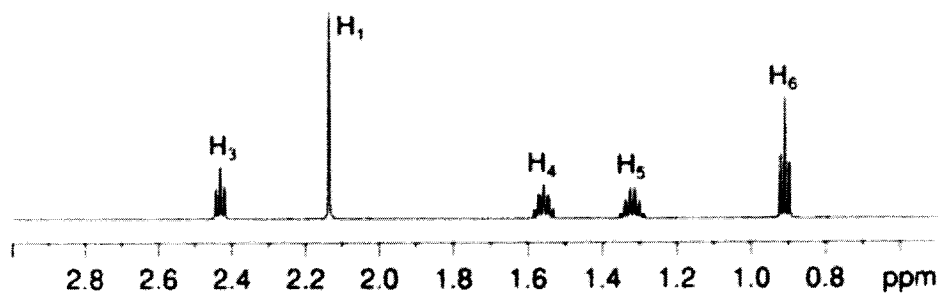


3. Δίνονται τα παρακάτω φάσματα της ένωσης με ΜΤ



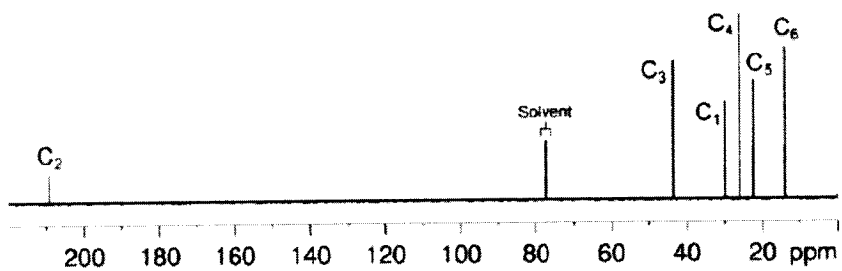
να ταυτοποιήσετε την ένωση δικαιολογώντας την απάντησή σας. Μην λάβετε υπόψη τα διάφορα χρώματα στα φάσματα. Στο φάσμα 2D HMBC παρατηρούνται 2J και 3J συσχετισμοί.

^1H NMR

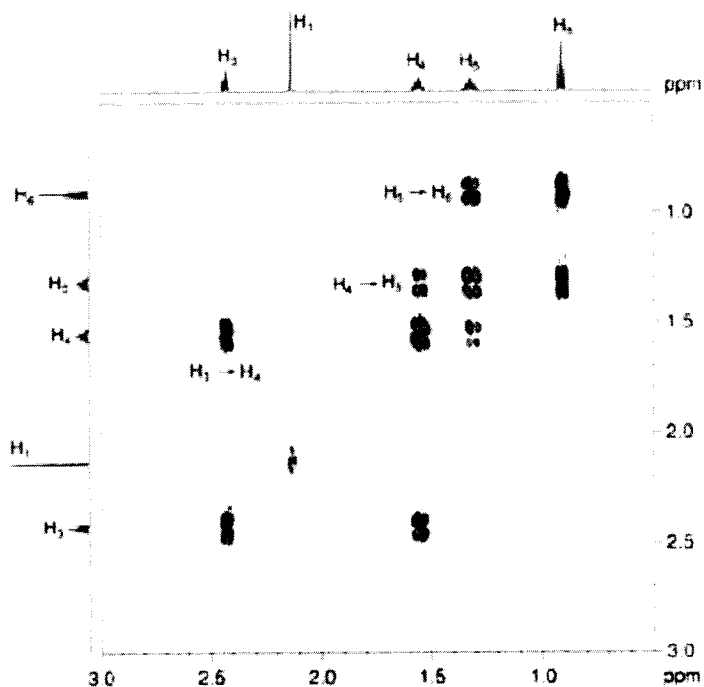


27

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR



$^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY



$^1\text{H}-^{13}\text{C}$ -HSQC

49

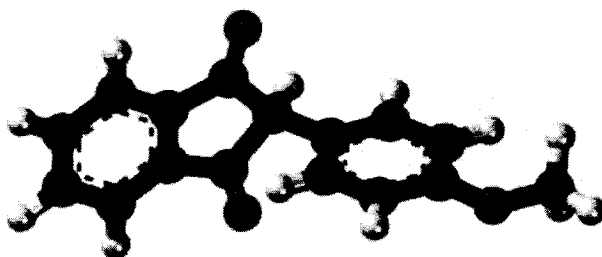
ΕΡΓΑΣΙΑ 2

Δημήτρης Αρβανίτης

1. Απαντήστε με Σ εάν η πρόταση είναι ορθή και με Λ εάν είναι λανθασμένη

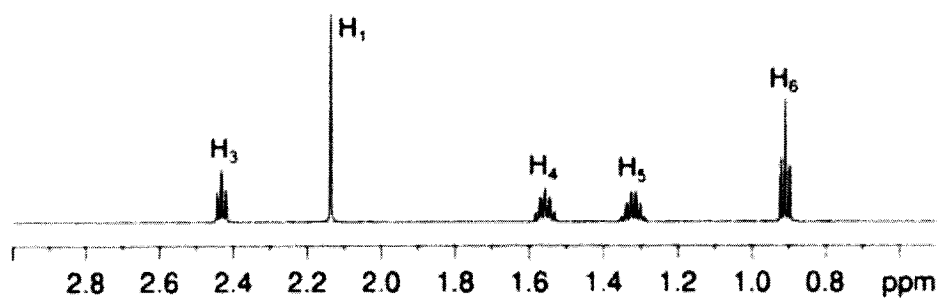
Η λοσαρτάνη συντέθηκε με χρήση ορθολογικού σχεδιασμού.

2. Να καταρτίσετε τη στρατηγική ταυτοποίησης για το ακόλουθο μόριο



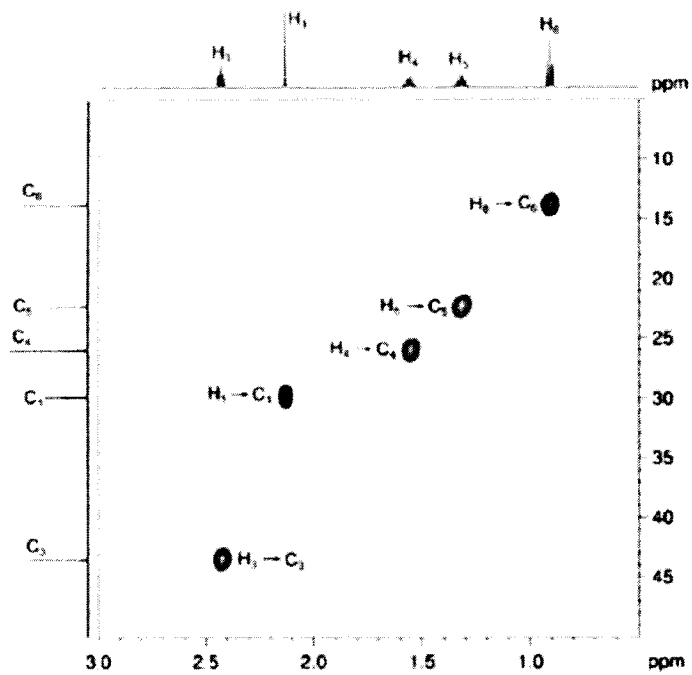
3. Θα μπορούσε τα παρακάτω φάσματα να ανήκουν στη 2-εξανόνη; Να εξηγήσετε την απάντησή σας.

^1H NMR

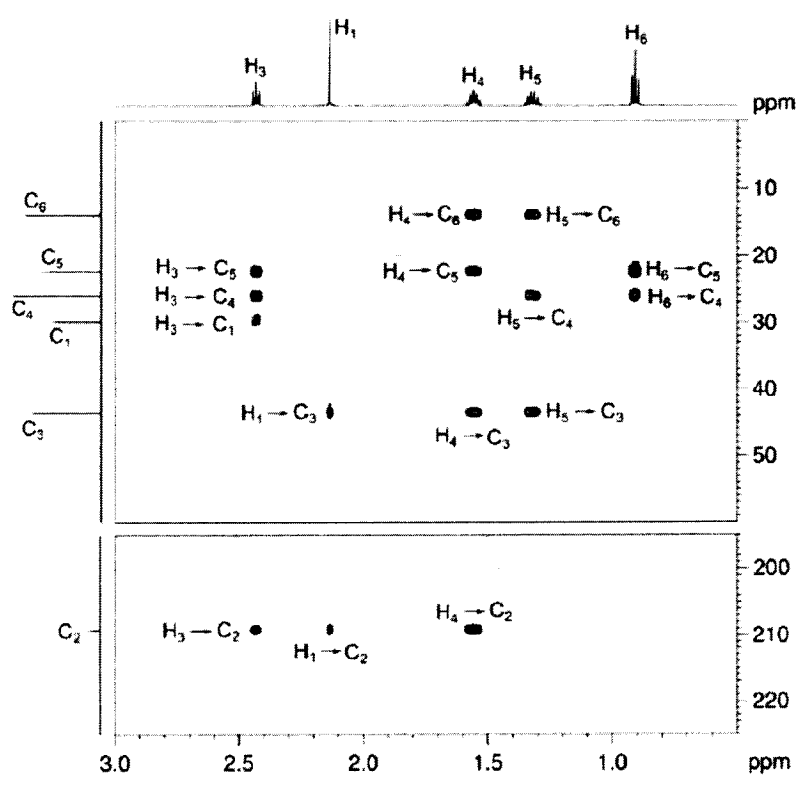


^{13}C { ^1H } NMR

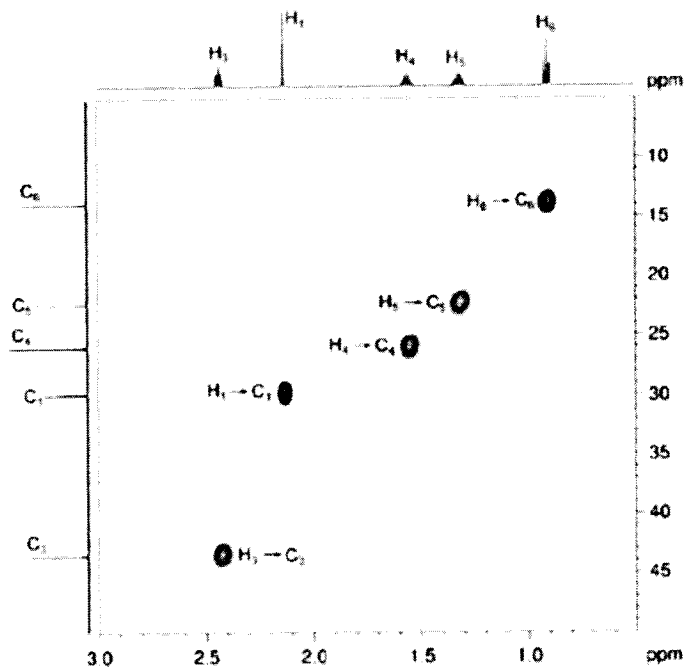
50



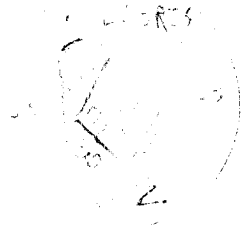
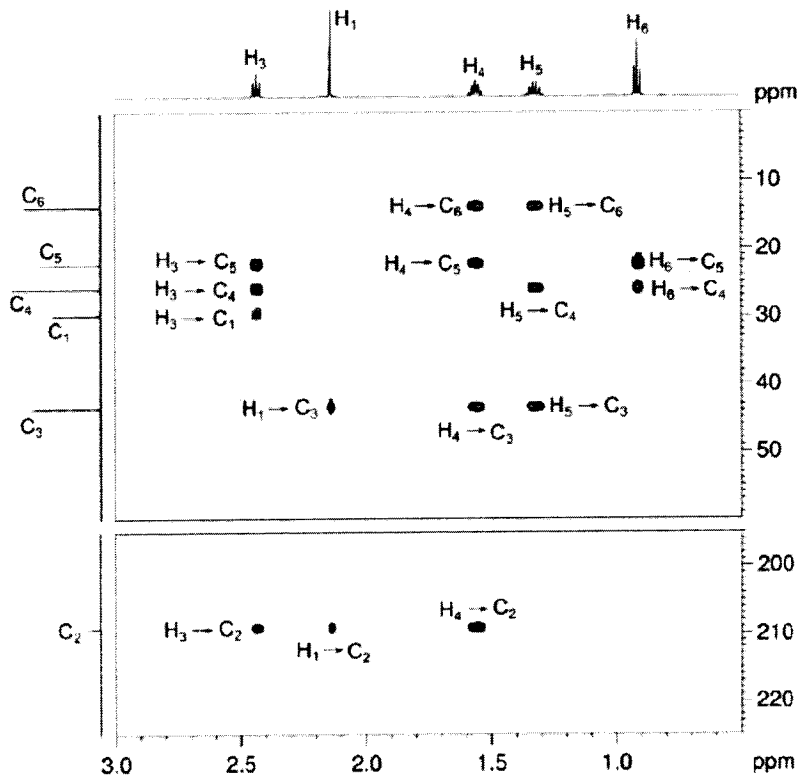
¹H-¹³C HMBC

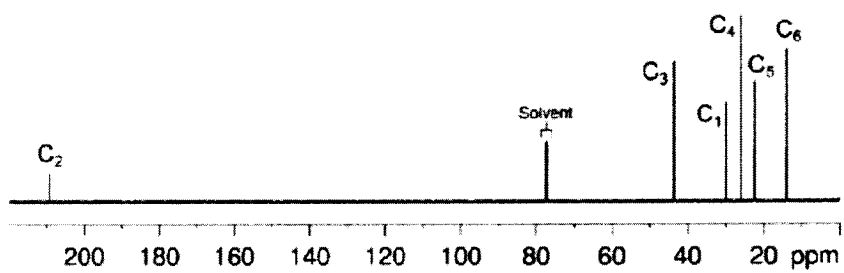


5

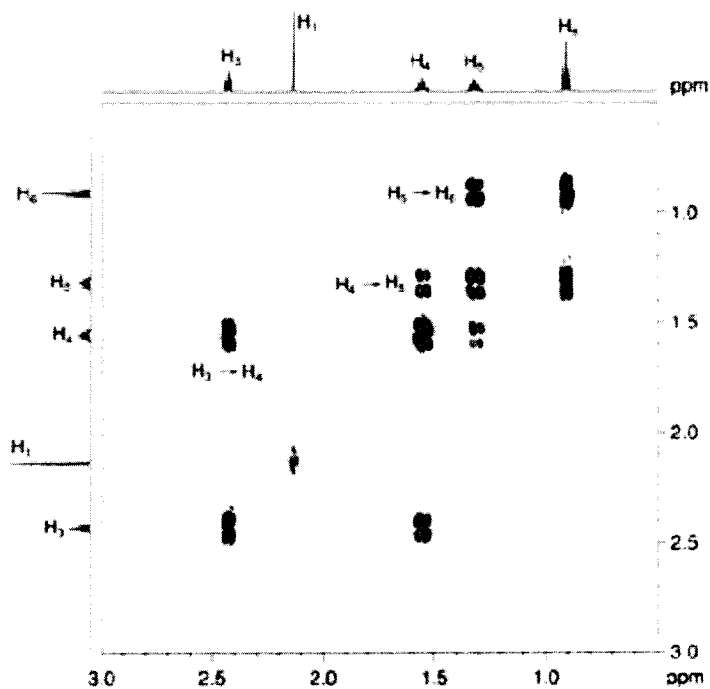


¹H-¹³C HMBC





$^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY



$^1\text{H}-^{13}\text{C}$ -HSQC

53

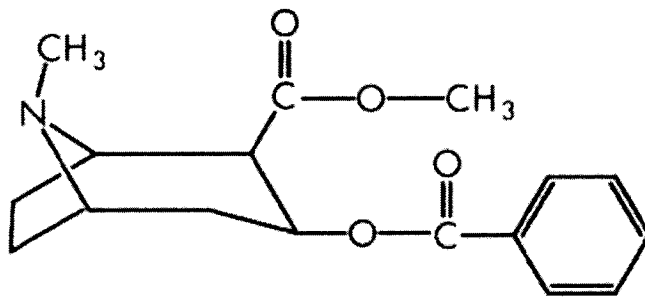
ΕΡΓΑΣΙΑ 3

Βογιατζή Αικατερίνη

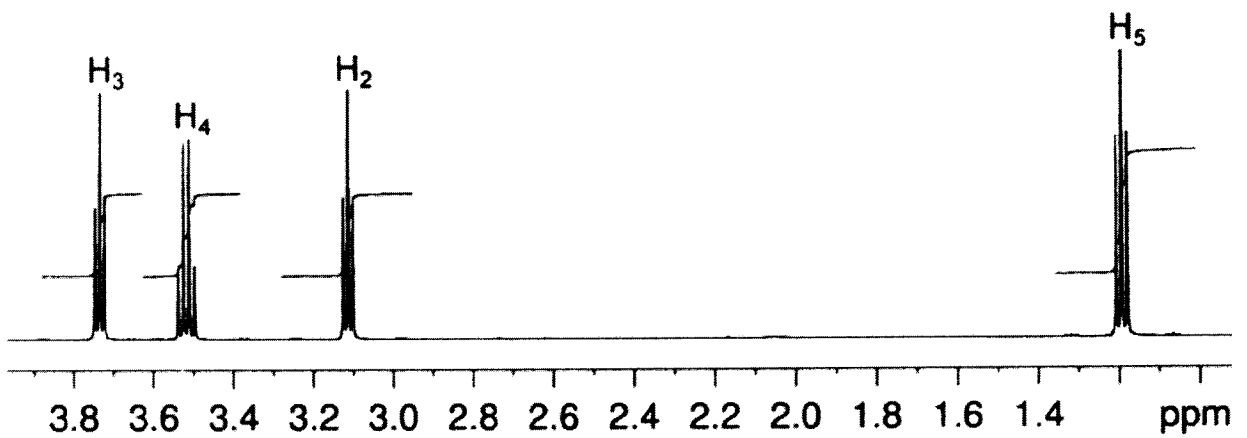
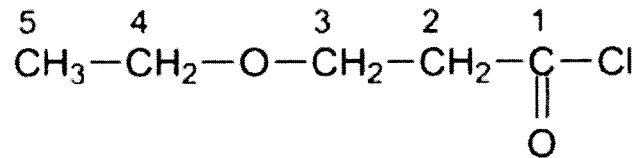
1. Απαντήστε με Σ εάν η πρόταση είναι ορθή και με Λ εάν είναι λανθασμένη.

Υπάρχουν ανόργανες, οργανικές και μεταλλοθεραπευτικές ενώσεις που αποτελούν φάρμακα.

2. Να καταρτίσετε τη στρατηγική ταυτοποίησης για το ακόλουθο μόριο



3. Μπορεί το παρακάτω φάσμα ¹H NMR να συμφωνεί με την πιο κάτω δομή;

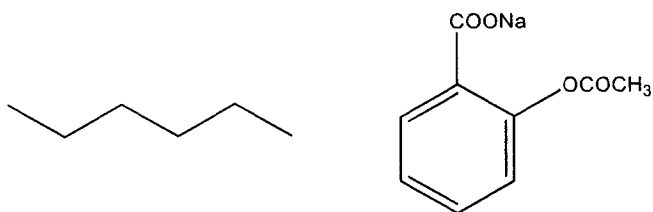


ΕΡΓΑΣΙΑ 4

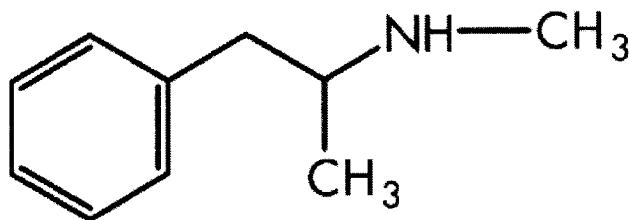
Νικήτας Γεωργίου

1. Απαντήστε με Σ εάν η πρόταση είναι ορθή και με Λ εάν είναι λανθασμένη.

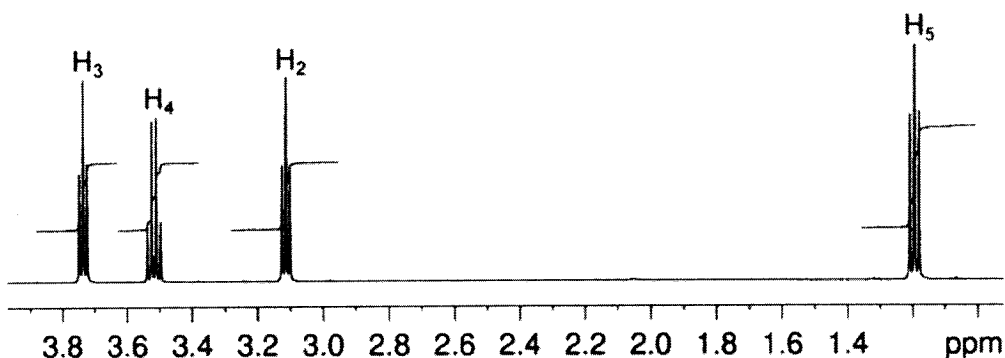
Οι πιο κάτω δύο ενώσεις μπορούν να δράσουν σε διαμεμβρανικούς υποδοχείς συζευγμένους με G- πρωτεΐνες και να αποτελέσουν φάρμακα.



2. Να καταρτίσετε τη στρατηγική ταυτοποίησης για το ακόλουθο μόριο



3. Η ένωση με μοριακό τύπο C₅H₉O₂Cl δείχνει το εξής φάσμα. Προτείνετε ένα συντακτικό τύπο για την ένωση.



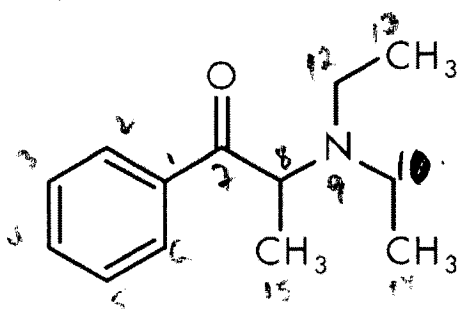
ΕΡΓΑΣΙΑ 5

Μαρία Δρυμώνα

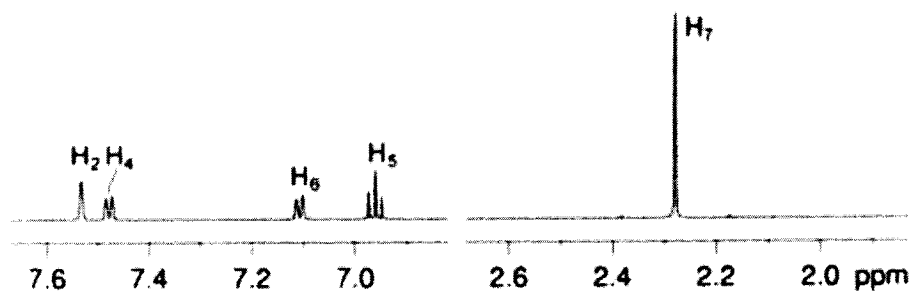
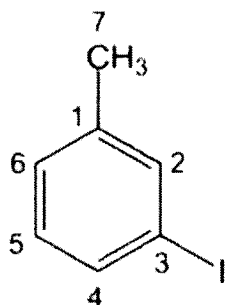
1. Απαντήστε με Σ εάν η πρόταση είναι ορθή και με Λ εάν είναι λανθασμένη

Σύμφωνα με τον ιατρικό περιοδικό πίνακα τα στοιχεία H, Na, K και Li είναι θεμελιώδη.

2. Να καταρτίσετε τη στρατηγική ταυτοποίησης για το ακόλουθο μόριο.



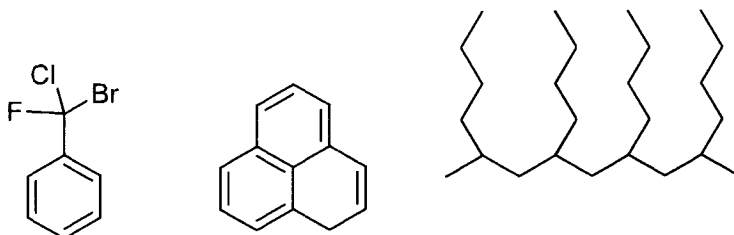
3. Μπορεί το φάσμα να αντιστοιχεί στη δοθείσα δομή;



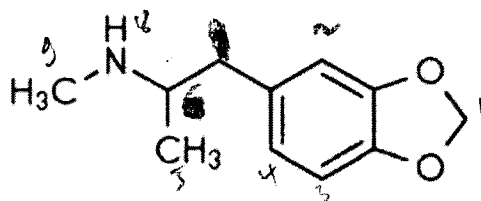
ΕΡΓΑΣΙΑ 6

Χαρά Θεοφίλου

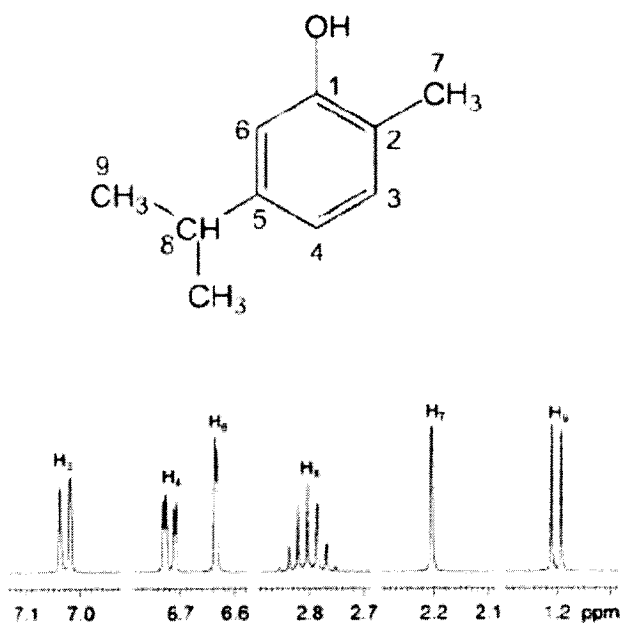
1. Σε ποια από τα ακόλουθα μόρια θα εφαρμόσετε εξονυχιστική ή συστηματική διαμορφωτική ανάλυση; Όπου δεν μπορείτε να χρησιμοποιήσετε τη συστηματική ανάλυση προτείνετε κάποιου άλλου είδους διαμορφωτική ανάλυση.



2. Να καταρτίσετε τη στρατηγική ταυτοποίησης για το ακόλουθο μόριο



3. Μπορεί το φάσμα να αντιστοιχεί στη δοθείσα δομή;



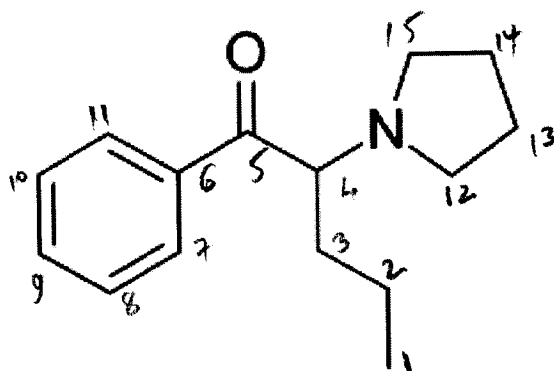
ΕΡΓΑΣΙΑ 7

Δανάη Κάρτα

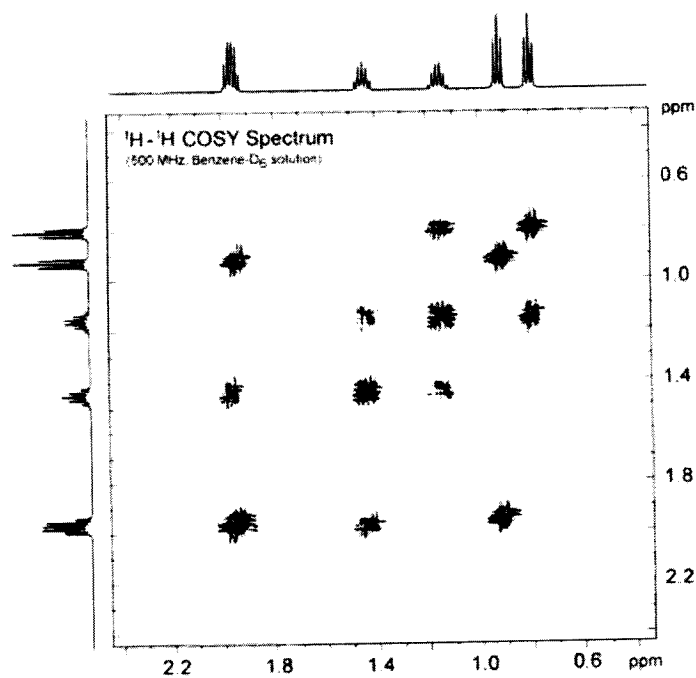
1. Απαντήστε με Σ εάν η πρόταση είναι ορθή και με Λ εάν είναι λανθασμένη.

Δεν υπάρχουν φαρμακοδιαγνωστικά μόρια.

2. Να καταρτίσετε τη στρατηγική ταυτοποίησης για το ακόλουθο μόριο



3. Σε ποιο μόριο αντιστοιχεί το φάσμα αυτό, στην 2-επτανόνη ή στην 3-επτανόνη; Να εξηγήσετε την απάντησή σας. Λάβετε υπόψη ότι η ολοκλήρωση των κορυφών που συντονίζονται σε περίπου 2,0 ppm είναι τέσσερα πρωτόνια.



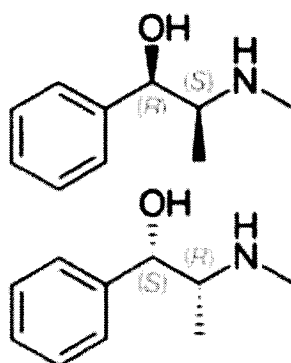
ΕΡΓΑΣΙΑ 8

Κατερίνα Κατσόγιαννου

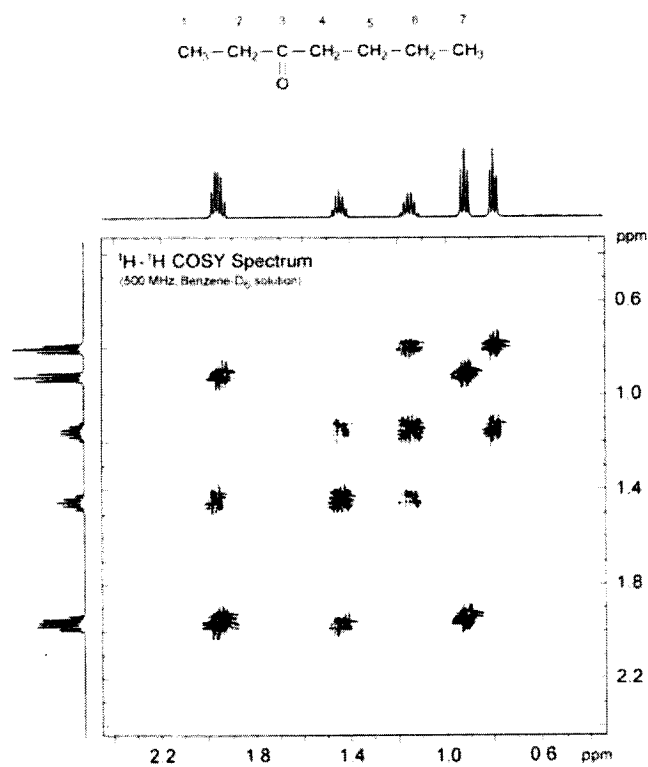
1. Απαντήστε με Σ εάν η πρόταση είναι ορθή και με Λ εάν είναι λανθασμένη.

Ο ορθολογικός σχεδιασμός γίνεται *in silico* (σε υπολογιστές).

2. Να καταρτίσετε τη στρατηγική ταυτοποίησης για τα ακόλουθα μόρια.



3. Μπορεί το φάσμα να αντιστοιχεί στη δοθείσα δομή:



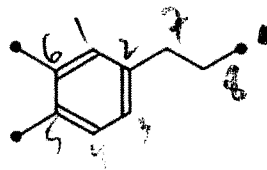
ΕΡΓΑΣΙΑ 9

Δήμητρα Κεφαλούρου

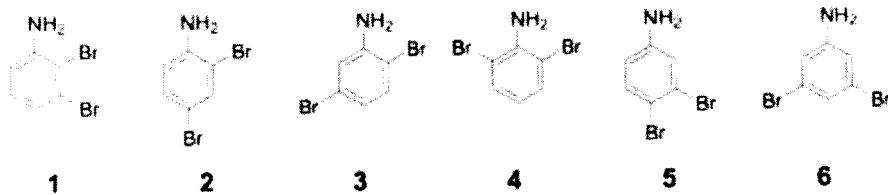
1. Απαντήστε με Σ εάν η πρόταση είναι ορθή και με Λ εάν είναι λανθασμένη.

Δεν μπορεί ένα ραδιενεργό στοιχείο να χρησιμοποιηθεί ως φάρμακο.

2. Να καταρτίσετε τη στρατηγική ταυτοποίησης για τα ακόλουθα μόριο.



3. Σε ποιο ή ποια από τα ακόλουθα ισομερή μπορεί να ανήκει το φάσμα πρωτονίου;



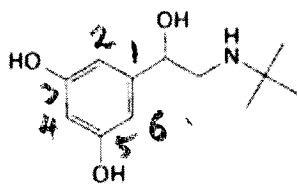
ΕΡΓΑΣΙΑ 10

Όλγα-Θωμαίς Λαγοπαναγιωτοπούλου

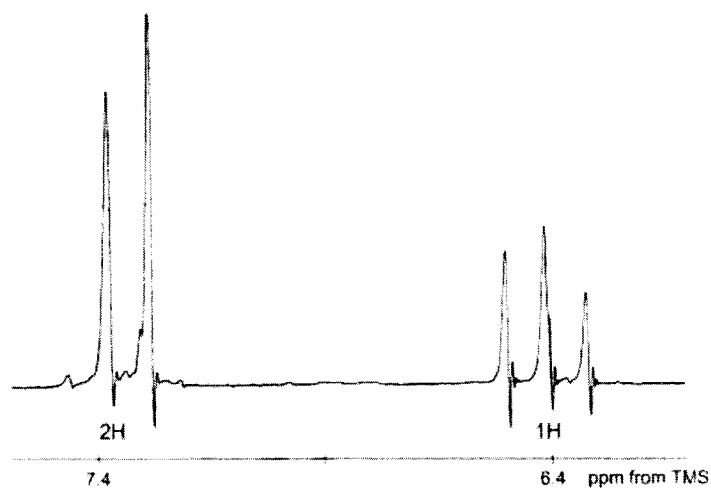
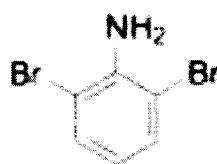
1. Απαντήστε με Σ εάν η πρόταση είναι ορθή και με Λ εάν είναι λανθασμένη

Σύμφωνα με τον ιατρικό περιοδικό πίνακα τα στοιχεία H, Na, K και Li είναι θεμελιώδη.

2. Να καταρτίσετε τη στρατηγική ταυτοποίησης για τα ακόλουθο μόριο.



4. Μπορεί το φάσμα να αντιστοιχεί στην πιο κάτω ένωση;



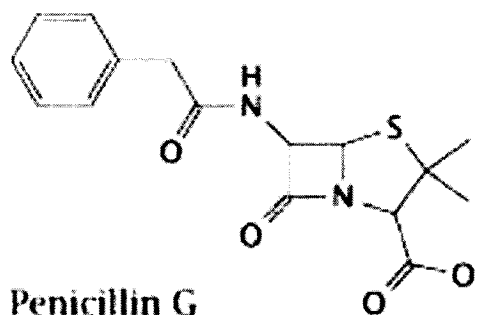
ΕΡΓΑΣΙΑ 11

Μαρία Μάη

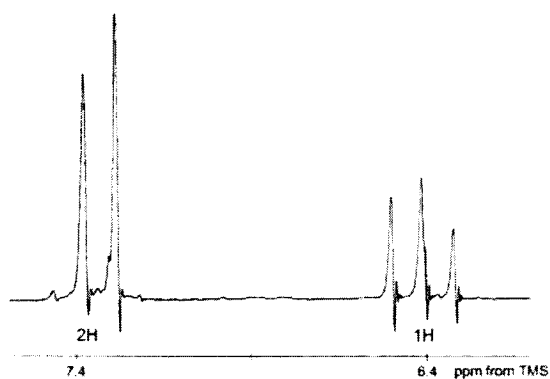
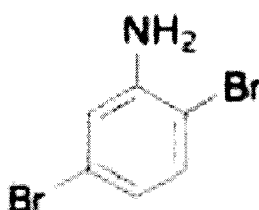
1. Απαντήστε με Σ εάν η πρόταση είναι ορθή και με Λ εάν είναι λανθασμένη

Τα αμφίφιλα μόρια δεν δρουν στις μεμβράνες γιατί τα φωσφολιπίδια δεν έχουν πολικές ομάδες.

2. Να καταρτίσετε τη στρατηγική ταυτοποίησης για τα ακόλουθο μόριο.



3. Μπορεί το φάσμα να αντιστοιχεί στην πιο κάτω ένωση;



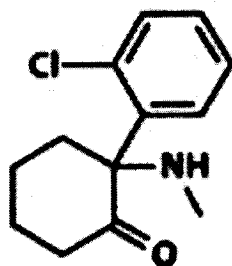
ΕΡΓΑΣΙΑ 12

Βασιλική Πάλλη

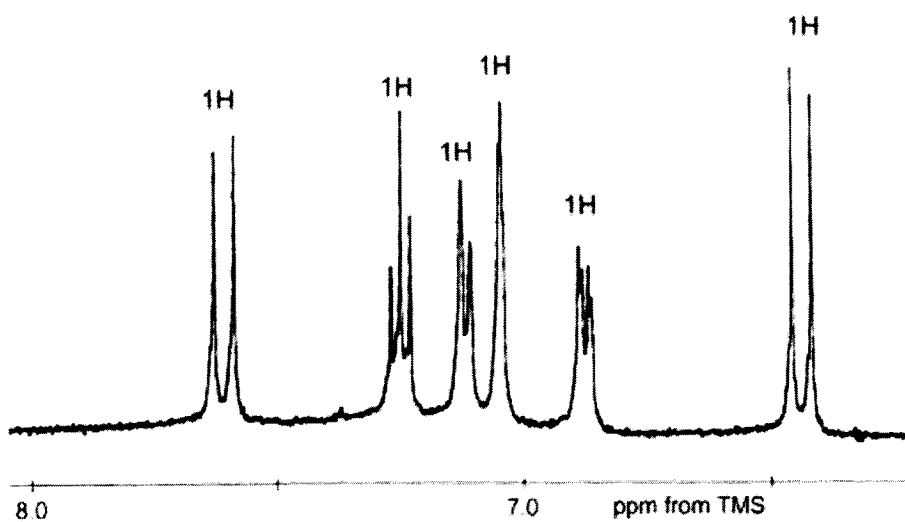
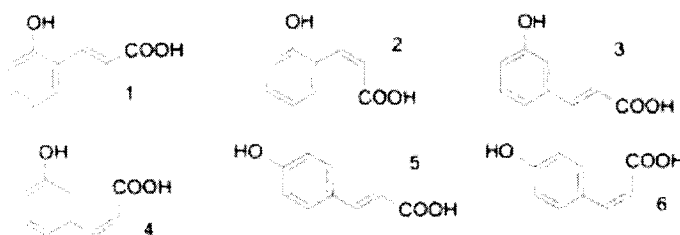
1. Απαντήστε με Σ εάν η πρόταση είναι ορθή και με Λ εάν είναι λανθασμένη.

Τα φάρμακα που δρουν στους διαμεμβρανικούς υποδοχείς είναι αμφίφιλα γιατί οι λιπιδικές διπλοστιβάδες είναι αμφίφιλες.

2. Να καταρτίσετε τη στρατηγική ταυτοποίησης για τα ακόλουθο μόριο.



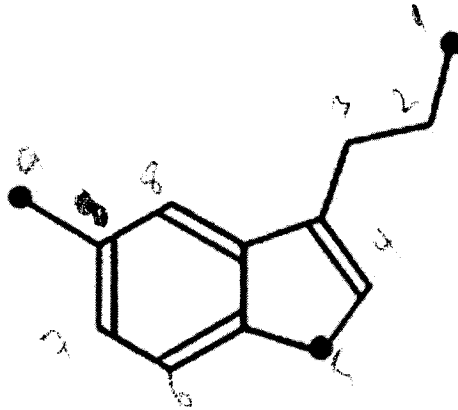
3. Σε ποιο ή ποια από τα ακόλουθα ισομερή ανήκει το φάσμα πρωτονίου;



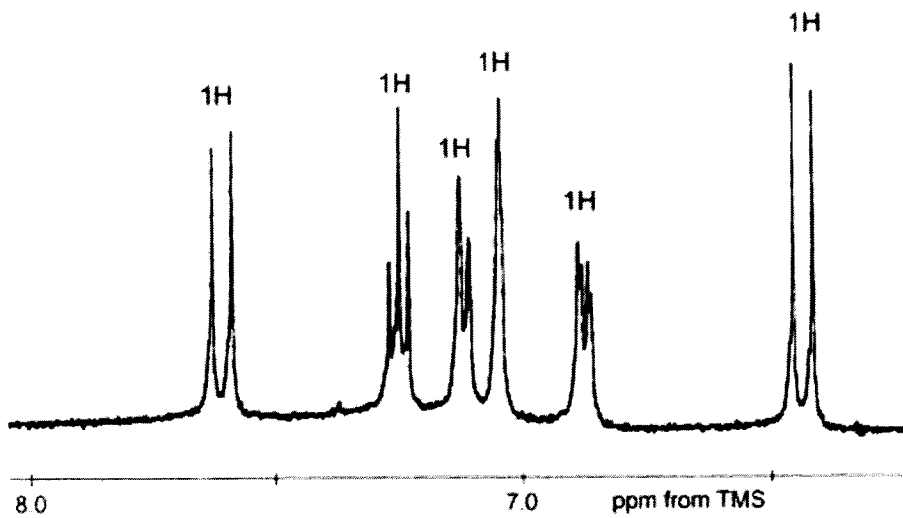
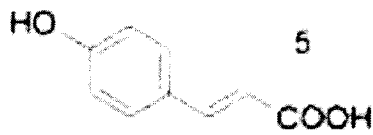
ΕΡΓΑΣΙΑ 13

Κωνσταντίνα Μπούχλα

1. Απαντήστε με Σ εάν η πρόταση είναι ορθή και με Λ εάν είναι λανθασμένη.
Η Μοριακή Δυναμική είναι μέθοδος διαμορφωτικής ανάλυσης.
2. Να καταρτίσετε τη στρατηγική ταυτοποίησης για τα ακόλουθο μόριο.



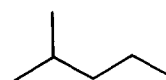
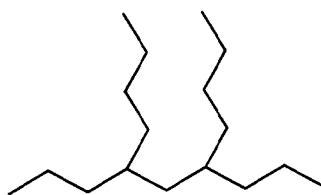
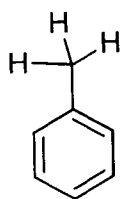
3. Αντιστοιχεί το φάσμα με το ακόλουθο μόριο;



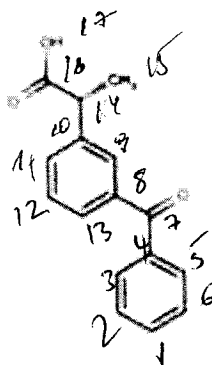
ΕΡΓΑΣΙΑ 14

Ευθύμιος-Αλέξανδρος Ρούτση

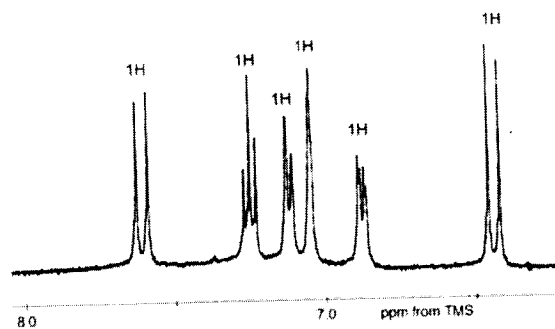
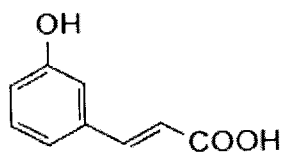
1. Σε ποια από τα ακόλουθα μόρια θα εφαρμόσετε εξονυχιστική ή συστηματική διαμορφωτική ανάλυση; Όπου δεν μπορείτε να χρησιμοποιήσετε τη συστηματική ανάλυση προτείνετε κάποιου άλλου είδους διαμορφωτική ανάλυση.



2. Να καταρτίσετε τη στρατηγική ταυτοποίησης για τα ακόλουθο μόριο.



3. Αντιστοιχεί το φάσμα με το ακόλουθο μόριο;



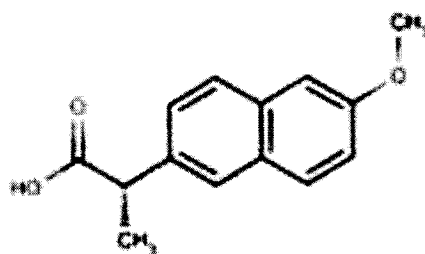
ΕΡΓΑΣΙΑ 15

Βασίλης Σαψάνης

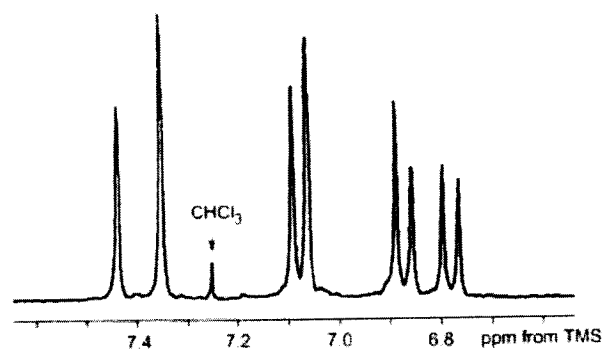
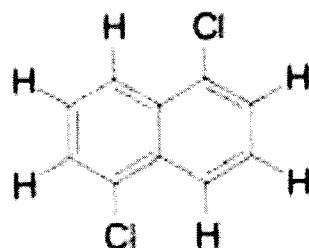
1. Τα ακόλουθα μόρια προσδένονται σε ένα υποδοχέα με τις ακόλουθες ΔG τιμές. Ποια από αυτά τα μόρια προσδένονται αυθόρμητα; Να εξηγήσετε την απάντησή σας.

A/A	ΔG (Kcal/mol)
1	-20
2	-7
3	+8
4	+20

2. Να καταρτίσετε τη στρατηγική ταυτοποίησης για τα ακόλουθο μόριο.



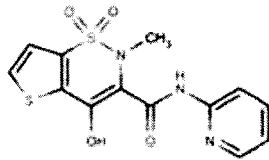
3. Γιατί το παρακάτω φάσμα δεν μπορεί να ανήκει στο πιο κάτω μόριο;



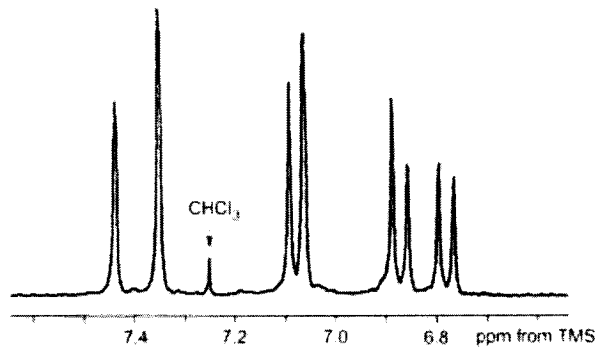
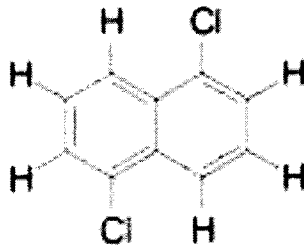
ΕΡΓΑΣΙΑ 16

Αναστασία Σελιάβο

1. Απαντήστε με Σ εάν η πρόταση είναι ορθή και με Λ εάν είναι λανθασμένη.
Το μόριο που προσδένεται στον υποδοχέα με $\Delta G -20 \text{ Kcal/mol}$, προσδένεται αυθόρμητα.
2. Να καταρτίσετε τη στρατηγική ταυτοποίησης για τα ακόλουθο μόριο.



3. Γράψετε δύο ισομερή του παρακάτω μορίου στα οποία να αντιστοιχεί το παρακάτω φάσμα.



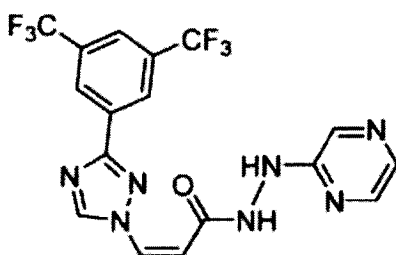
ΕΡΓΑΣΙΑ 17

Χρυσάνθη Σπυροπούλου

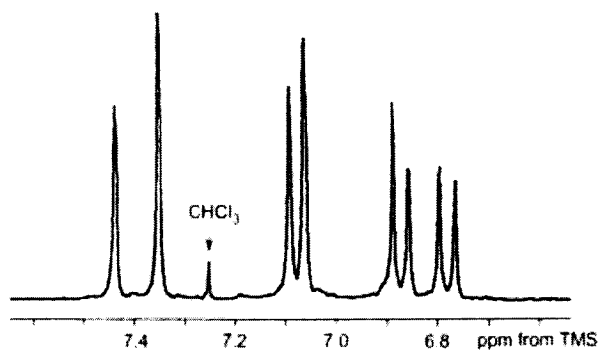
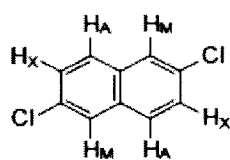
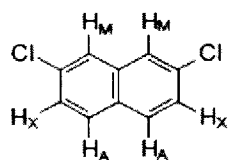
1. Απαντήστε με Σ εάν η πρόταση είναι ορθή και με Λ εάν είναι λανθασμένη.

Το μόριο που προσδένεται στον υποδοχέα με θετική μεταβολή στην εντροπία του συστήματος προσδένεται αυθόρμητα.

2. Να καταρτίσετε τη στρατηγική ταυτοποίησης για τα ακόλουθο μόριο.



3. Αποφανθείτε αν τα δύο ισομερή μπορεί να αντιστοιχούν το παρακάτω φάσμα.



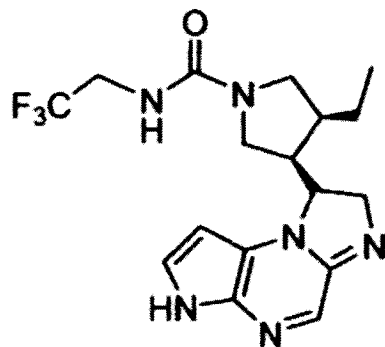
ΕΡΓΑΣΙΑ 18

Χρύσα Τσιβόλα

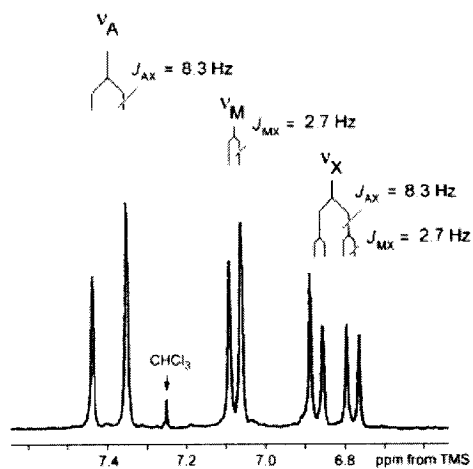
1. Απαντήστε με Σ εάν η πρόταση είναι ορθή και με Λ εάν είναι λανθασμένη.

Το μόριο που προσδένεται στον υποδοχέα με θετική μεταβολή στην ενθαλπία του συστήματος προσδένεται αυθόρμητα.

2. Να καταρτίσετε τη στρατηγική ταυτοποίησης για τα ακόλουθο μόριο.



3. Μπορεί το παρακάτω φάσμα να αντιστοιχεί σε ένα spin σύστημα AMX; Εξηγήστε την απάντησή σας.



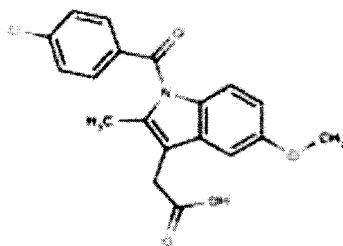
ΕΡΓΑΣΙΑ 19

Ευφροσύνη Φρούσιου

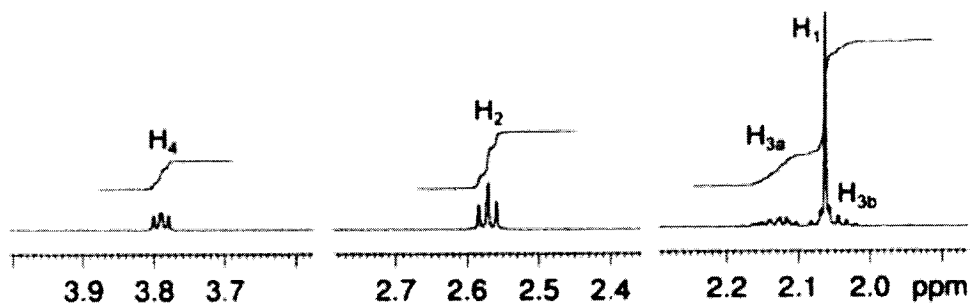
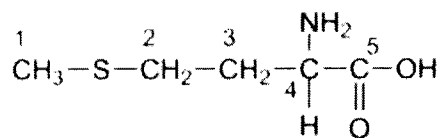
1. Απαντήστε με Σ εάν η πρόταση είναι ορθή και με Λ εάν είναι λανθασμένη.

Το μόριο που προσδένεται στον υποδοχέα με αρνητική μεταβολή στην εντροπία του συστήματος προσδένεται αυθόρμητα.

2. Να καταρτίσετε τη στρατηγική ταυτοποίησης για τα ακόλουθο μόριο.



3. Μπορεί το μόριο να αντιστοιχεί στο φάσμα; Να εξηγήσετε την απάντησή σας.



10

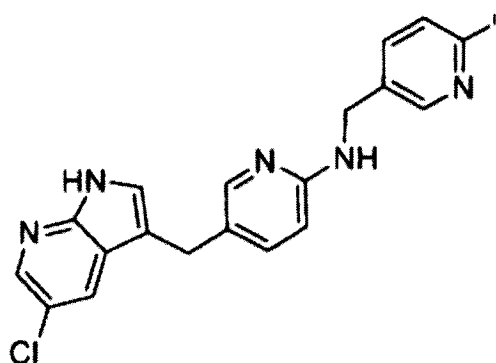
ΕΡΓΑΣΙΑ 20

Δανάη Ψαθοπούλου

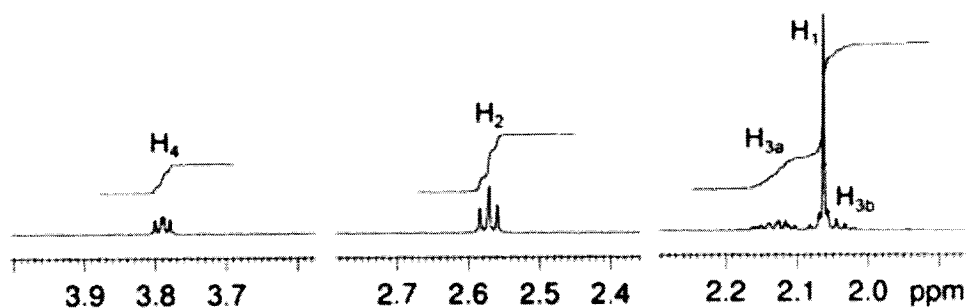
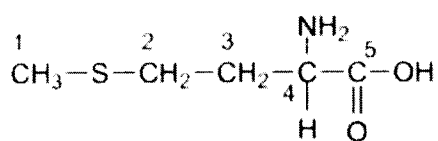
1. Απαντήστε με Σ εάν η πρόταση είναι ορθή και με Λ εάν είναι λανθασμένη.

Το μόριο που προσδένεται στον υποδοχέα με αρνητική μεταβολή στην ενθαλπία του συστήματος προσδένεται αυθόρμητα.

2. Να καταρτίσετε τη στρατηγική ταυτοποίησης για τα ακόλουθο μόριο.

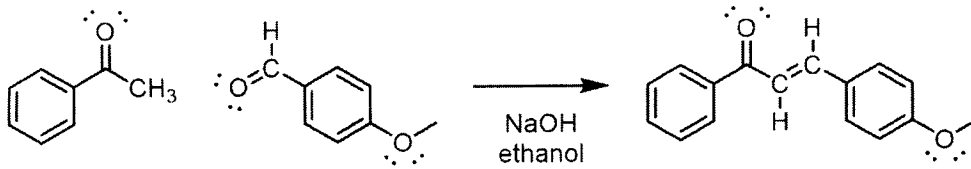


3. Να εξηγήσετε τις πολλαπλότητες των κορυφών που παρατηρούνται στο φάσμα του μορίου της μεθειονίνης.

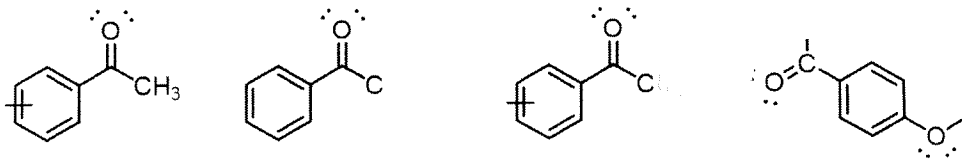


Α' Πρόδος στο Μάθημα NMR και Μοριακής Μοντελοποίησης

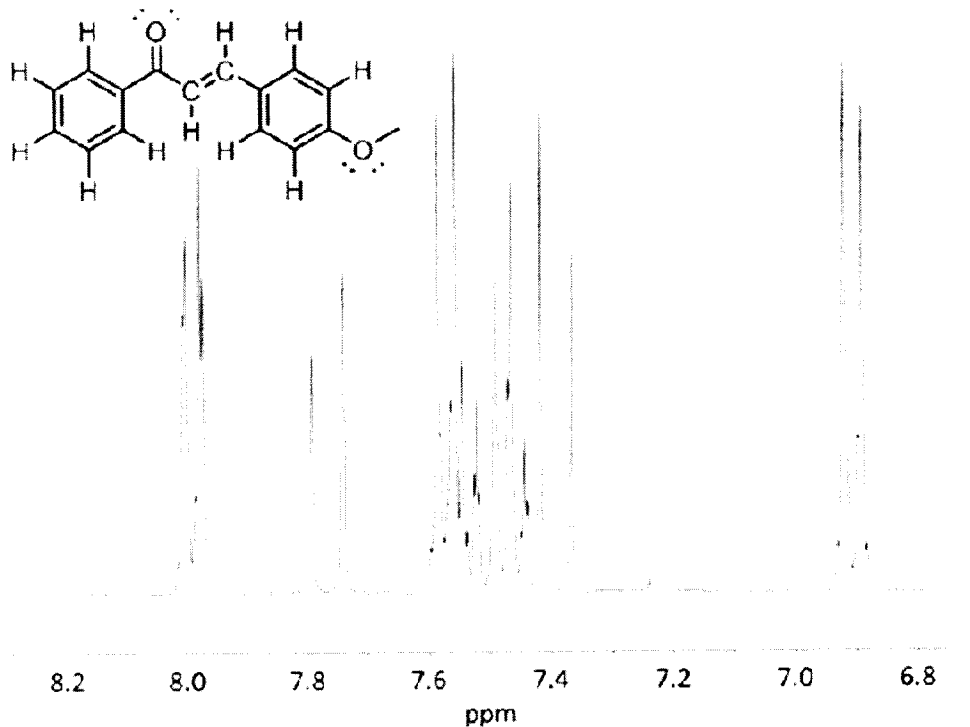
1. Η πιο κάτω αλδολική συμπύκνωση οδηγεί στο προϊόν *p*-Ανισαλακετοφαινόνη (*p*-Anisalacetophenone). Να γράψετε τον μηχανισμό της αντίδρασης.



2. Να γράψετε τα προϊόντα της αντίδρασης χωρίς μηχανισμό εάν χρησιμοποιηθούν ως αντιδρώντα οι παρακάτω δευτεριωμένες ενώσεις.



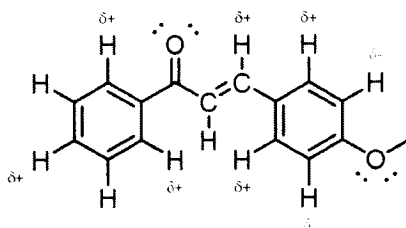
3. Το φάσμα του προϊόντος *p*-ανισαλακετοφαινόνης εμφανίζεται πιο κάτω.



Τα α και β πρωτόνια ως προς την καρβonyλομάδα συντονίζονται ως διπλές σε 7,4 και 7,8 ppm αντίστοιχα. Να δικαιολογήσετε τη χημική μετατόπιση τους μέσω δομών συντονισμού.

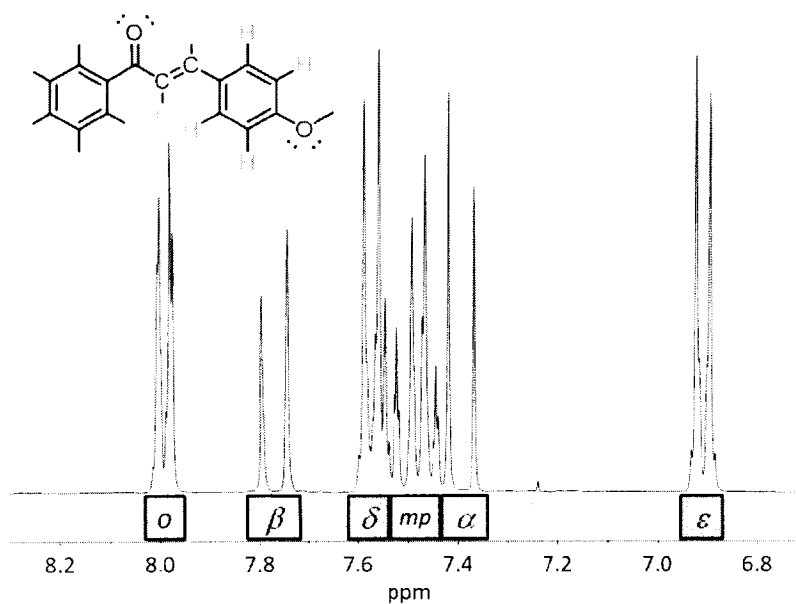
4. Γράψετε 6 δομές συντονισμού για την ένωση ώστε να καθορίσετε ποια πρωτόνια έχουν θετικό φορτίο και επομένως αναμένεται να αποπροασπίζονται και ποια αρνητικό φορτίο και να προασπίζονται.

5. Συμφωνούν οι δομές συντονισμού με τα μερικά φορτία που υποδεικνύονται στη παρακάτω δομή;



6. Πώς με τη φασματοσκοπία ^1H NMR θα διαπιστώνετε εάν ο διπλός δεσμός είναι *trans* ή *E* ή *cis* ή *Z*;

7. Προτείνεται η εξής ταυτοποίηση για την αρωματική περιοχή της ένωσης. Τα δ και ϵ αναφέρονται στον αρωματικό δακτύλιο της ανισόλης και τα σ , $m\mu$ στον αρωματικό δακτύλιο του βενζολίου. Συμφωνείτε με την ταυτοποίηση; Εξηγήστε την απάντησή σας.



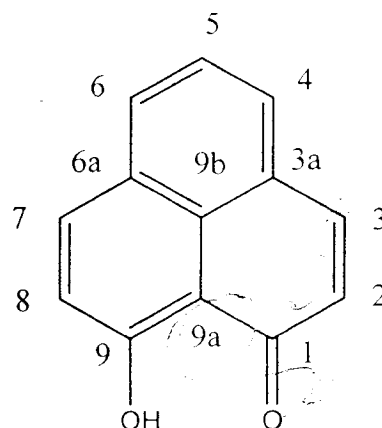
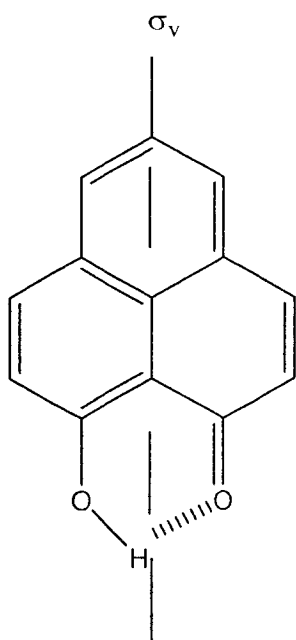
8. Ποιος είναι ο αριθμός των κορυφών που περιμένετε να παρατηρήσετε στην αλειφατική περιοχή και ποια η πολλαπλότητα τους; Ποια κατά προσέγγιση θα είναι η χημική τους μετατόπιση;

9. Μπορεί η γλυκόζη να αποτελέσει φάρμακο το οποίο να δρα στους διαμεμβρανικούς υποδοχείς; Εξηγήστε την απάντησή σας.

10. Ποια από τα παρακάτω μόρια αναπτύχθηκαν με ορθολογικό σχεδιασμό (χωρίς αιτιολόγηση της απάντησης): ασπιρίνη, λοσαρτάνη, καπτοπρίλη και αλισκιδίνη

ΓΡΑΠΤΕΣ ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ ΣΤΟ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ-ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2009

Δίνεται το μόριο της 9-υδροξυφαιναλενόνης. Προσέξτε ότι παρουσιάζει σν συμμετρία και ενδομοριακό δεσμό. Στο ίδιο μόριο (δεξιά) αναγράφεται η αρίθμηση των ανθράκων.



Να ταυτοποιήσετε τα φάσματα:

(α) ^1H NMR και

(β) ^{13}C NMR

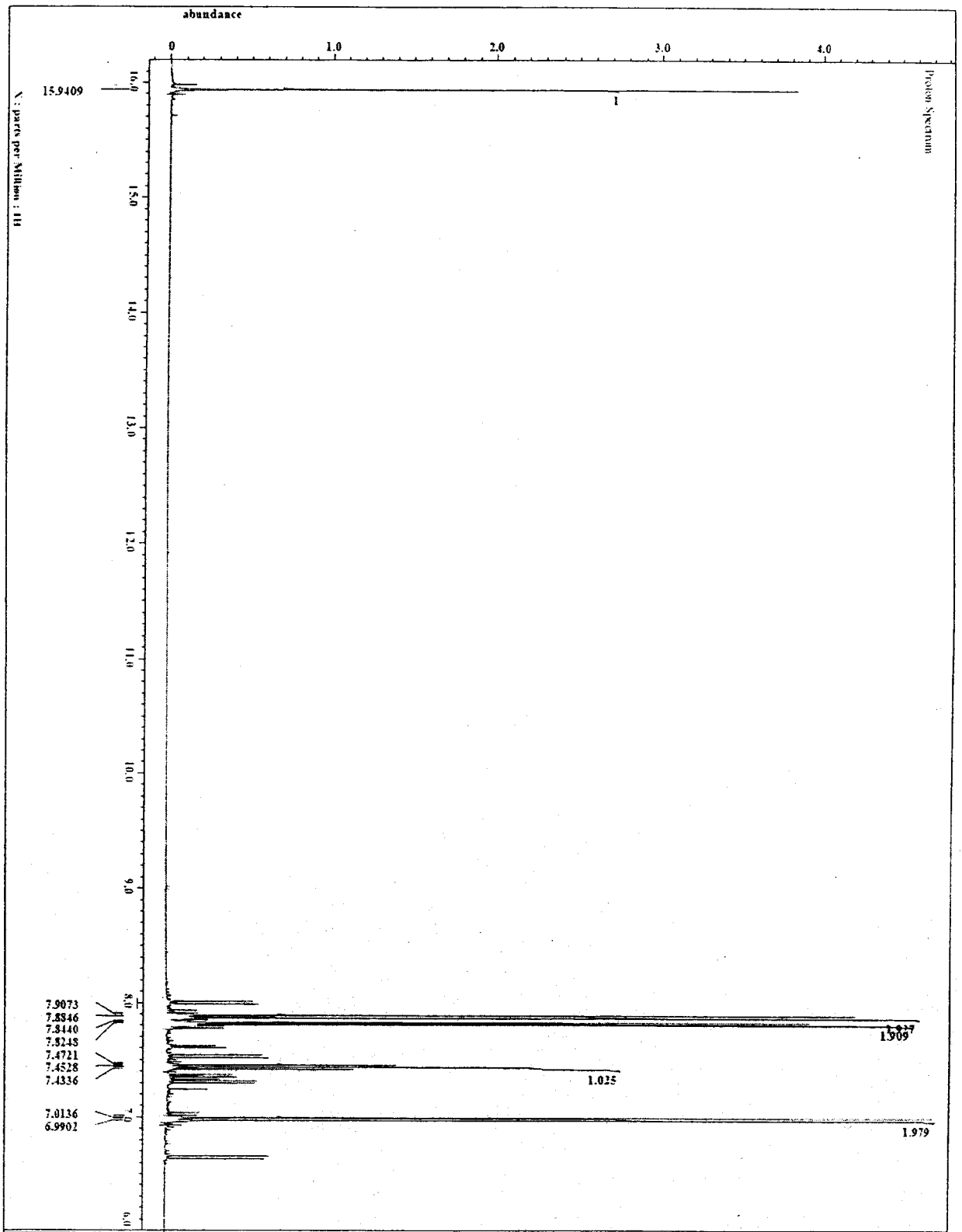
όταν σας δίνονται ως επιπλέον δεδομένα τα φάσματα

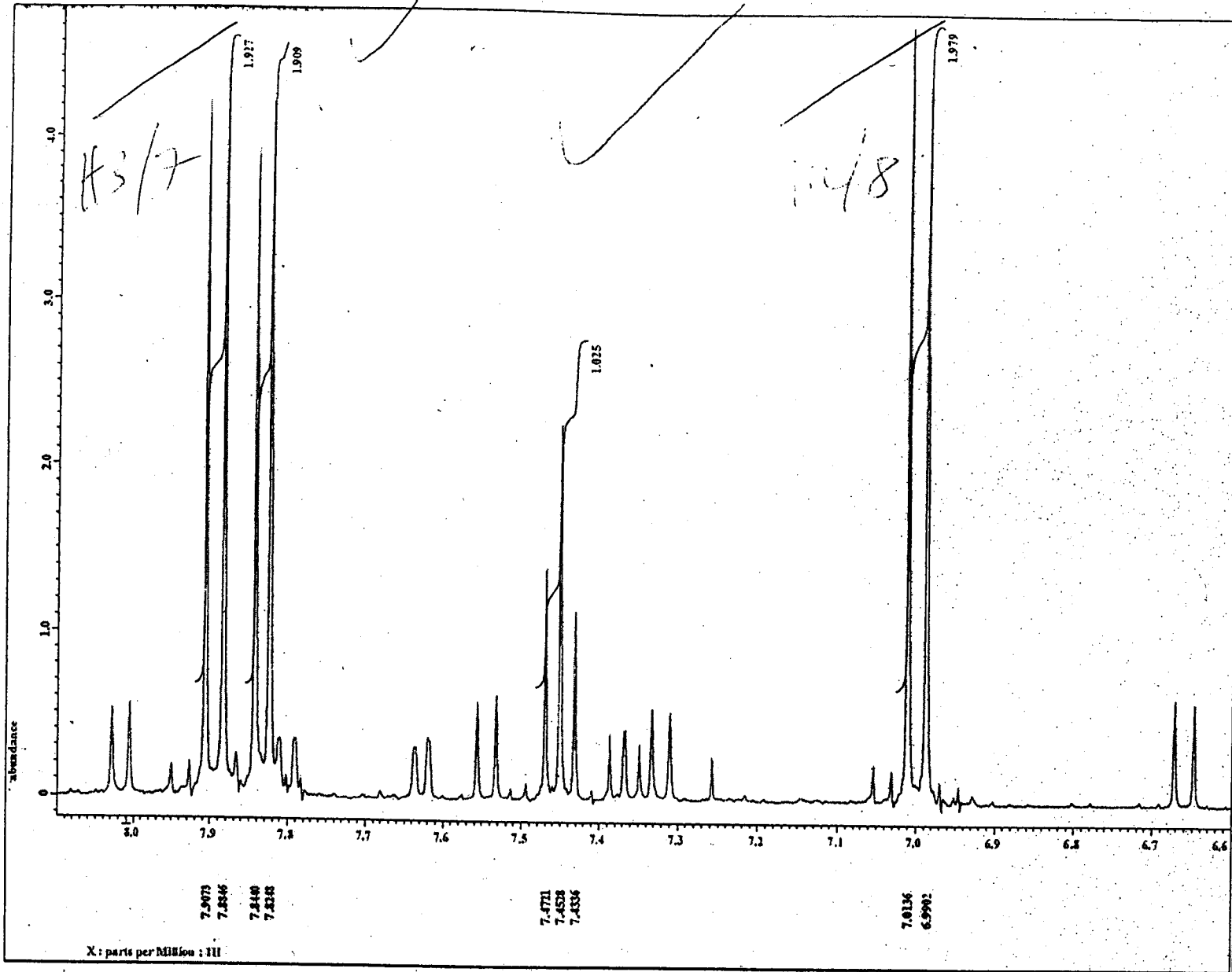
(i) 2D COSY

(ii) 2D HMQC και

(iii) 2D HMBC.

Να επεξηγήσετε τη στρατηγική που ακολουθήσατε για την ταυτοποίηση του μορίου.

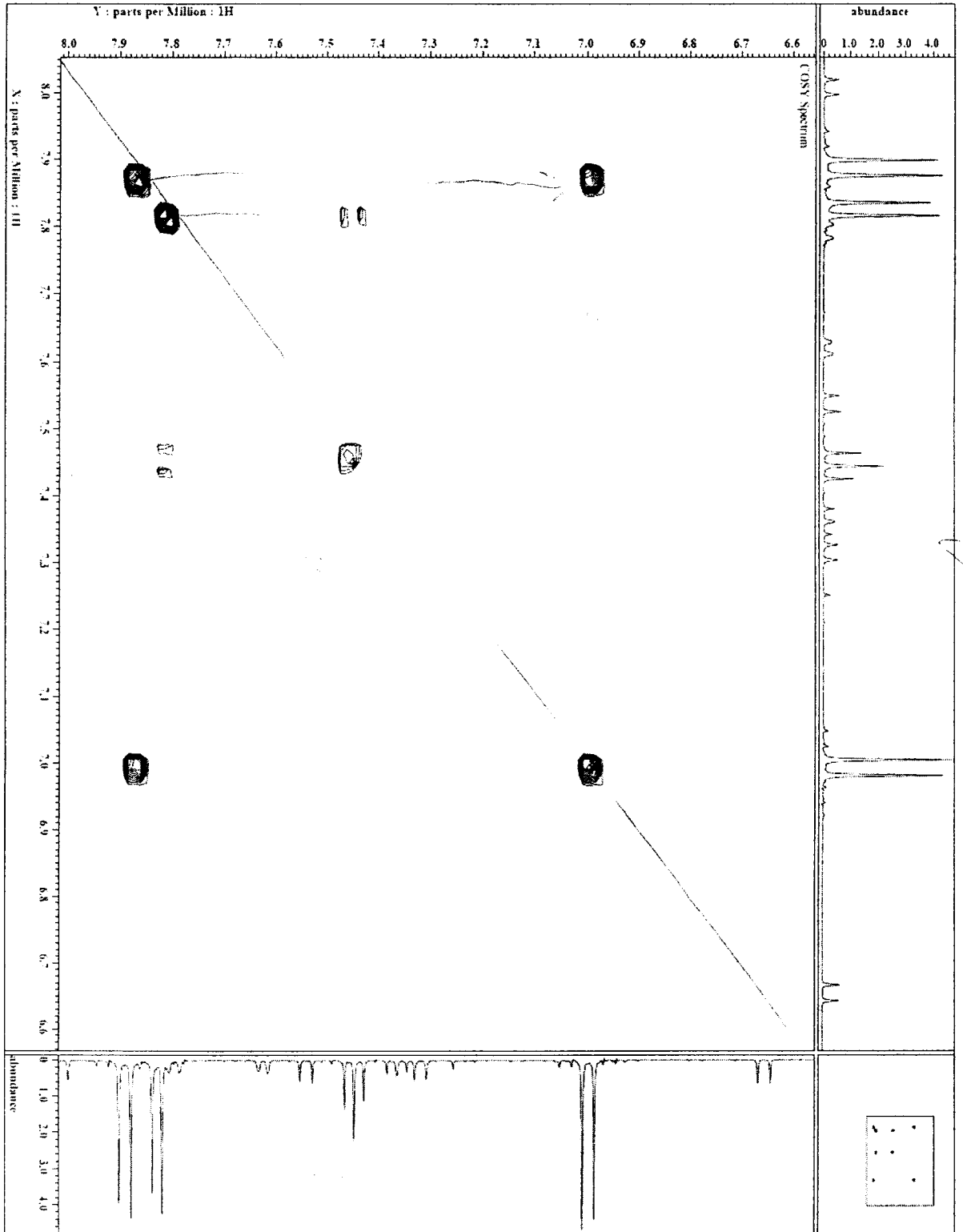




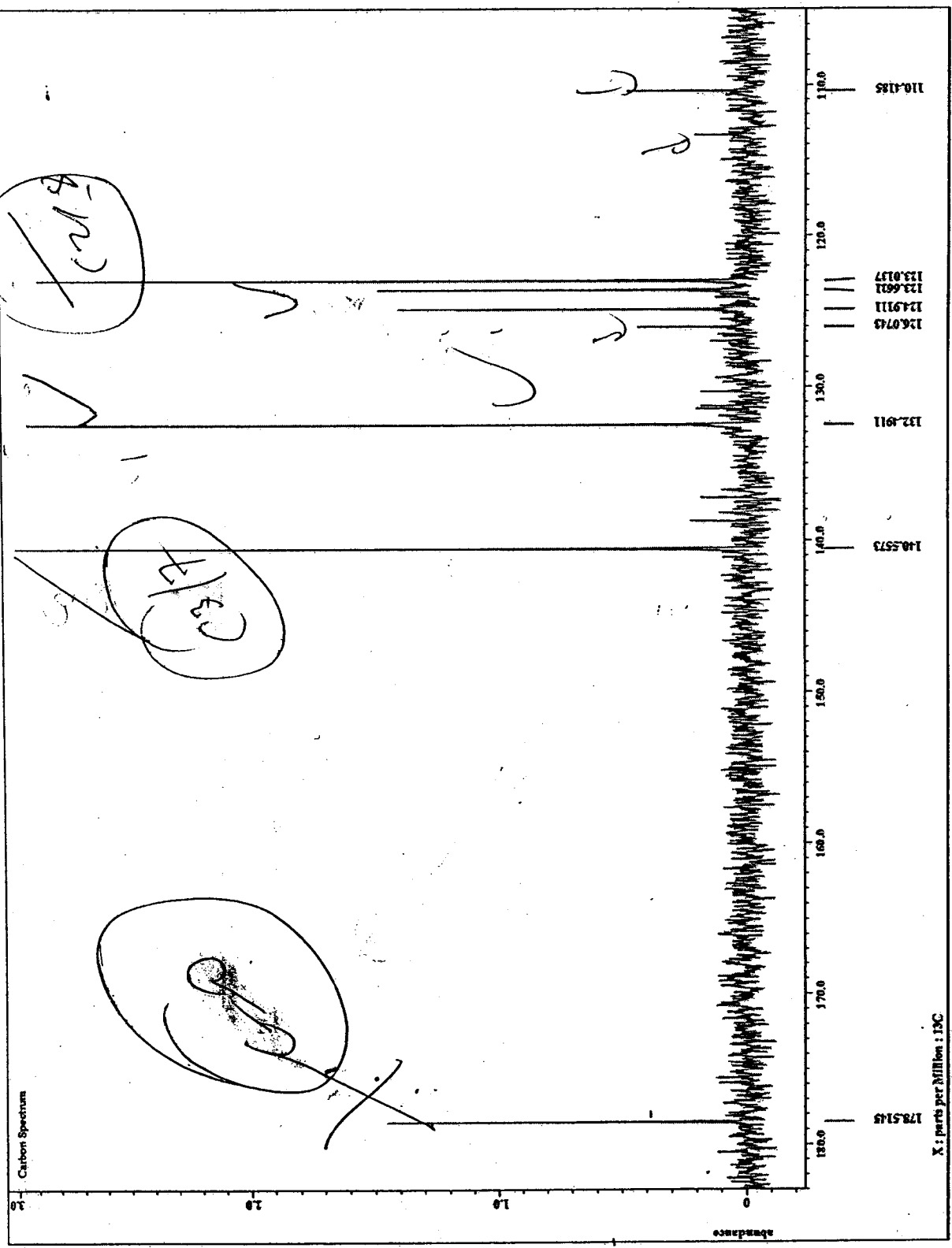
2

42

27



3



Carbon Spectrum

X: parts per Million : PPM

abundance

178.5145

148.5573

132.9111

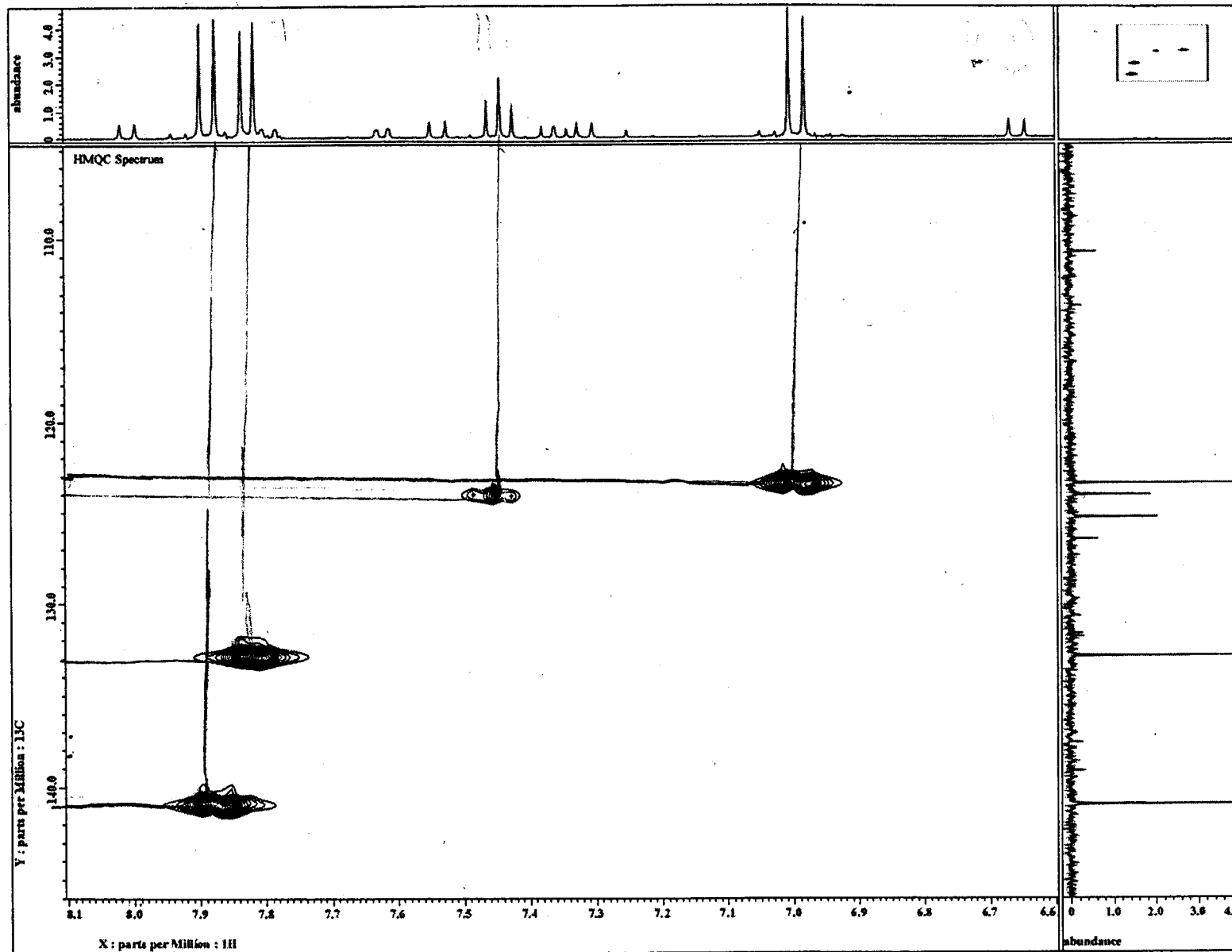
126.0745

124.9111

123.6911

123.0137

110.4185

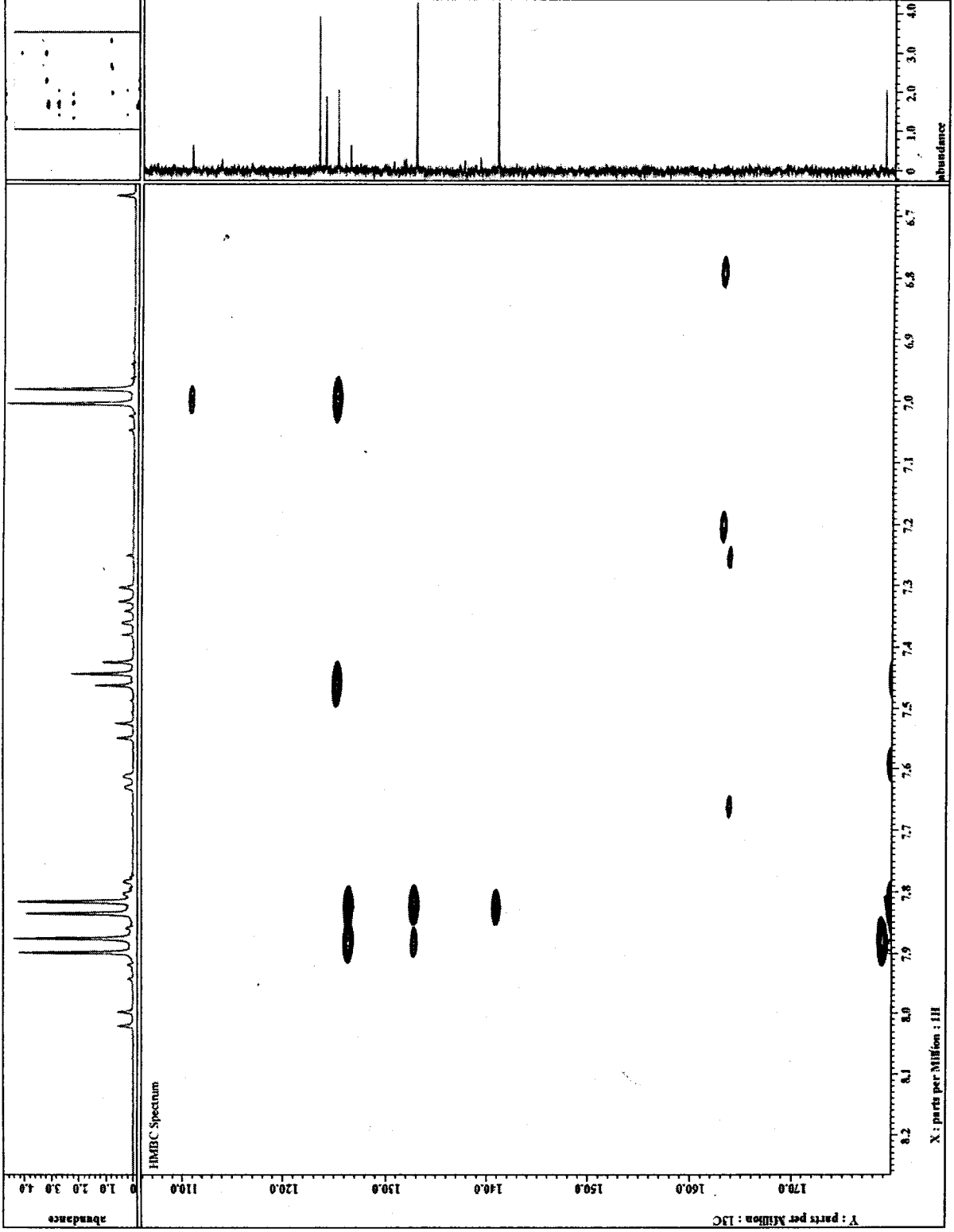


5

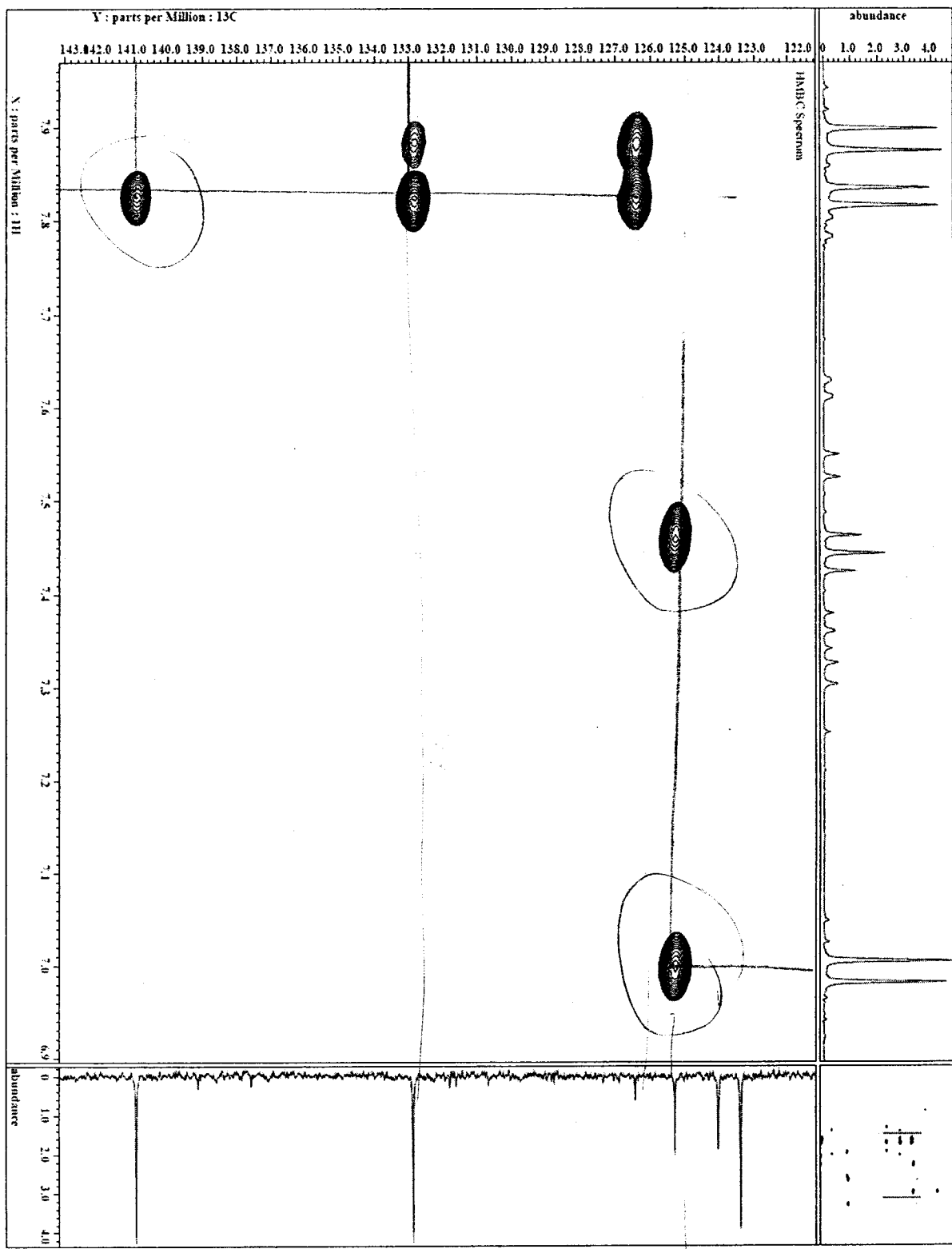
70

6

18

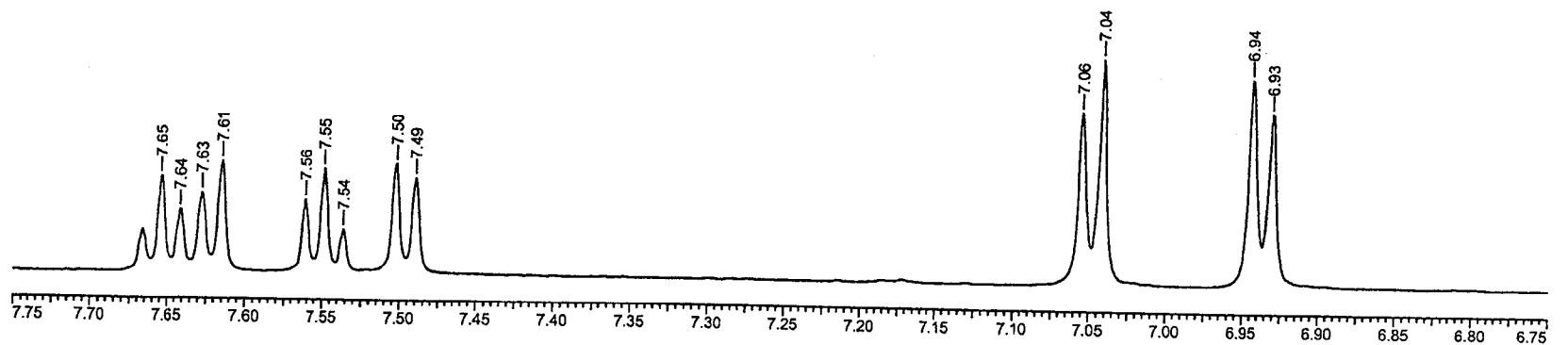
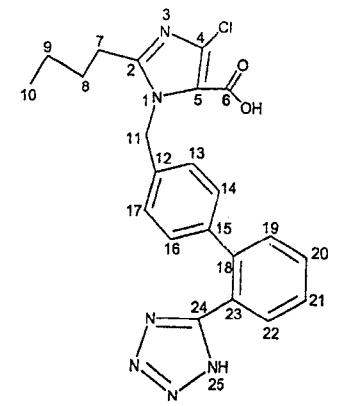
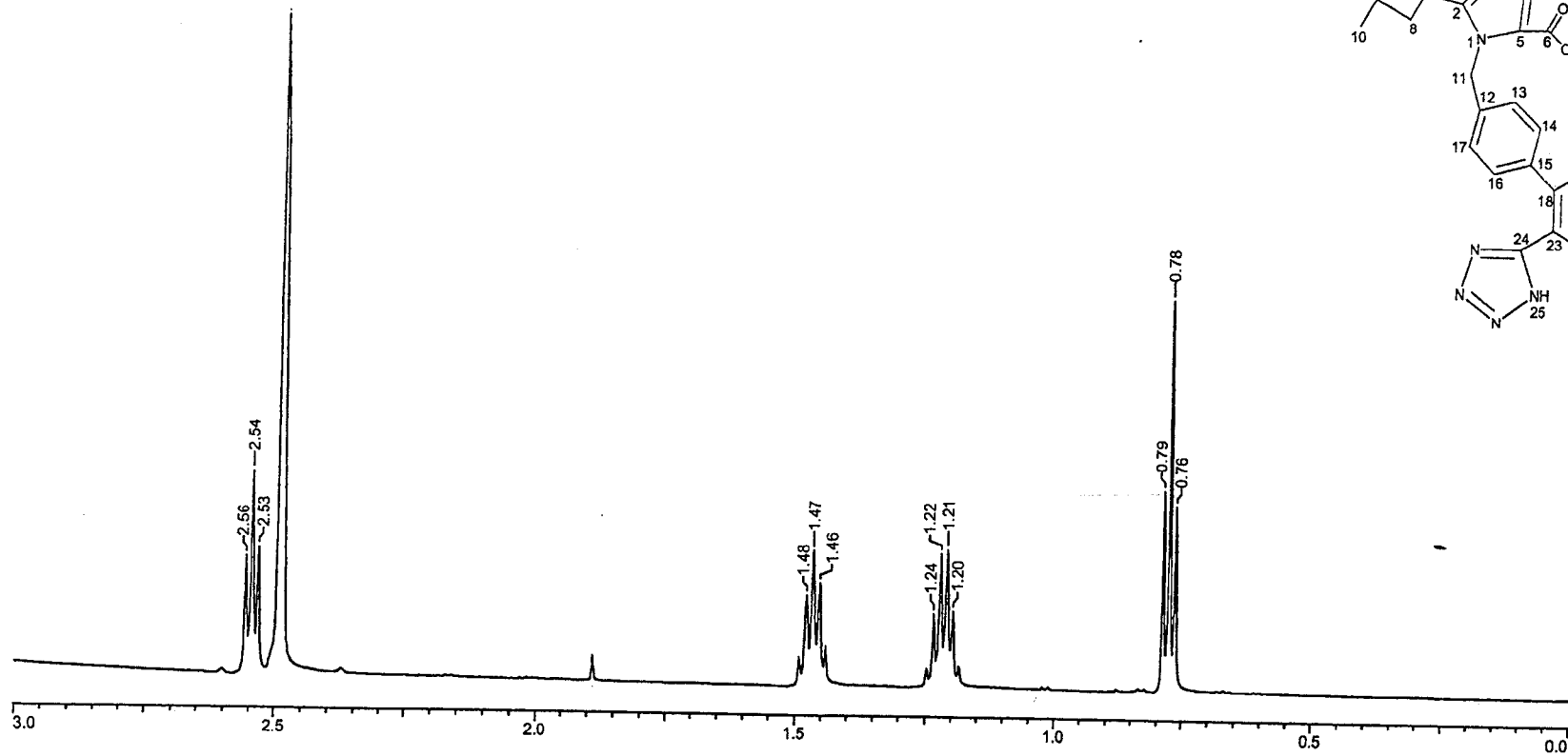


81



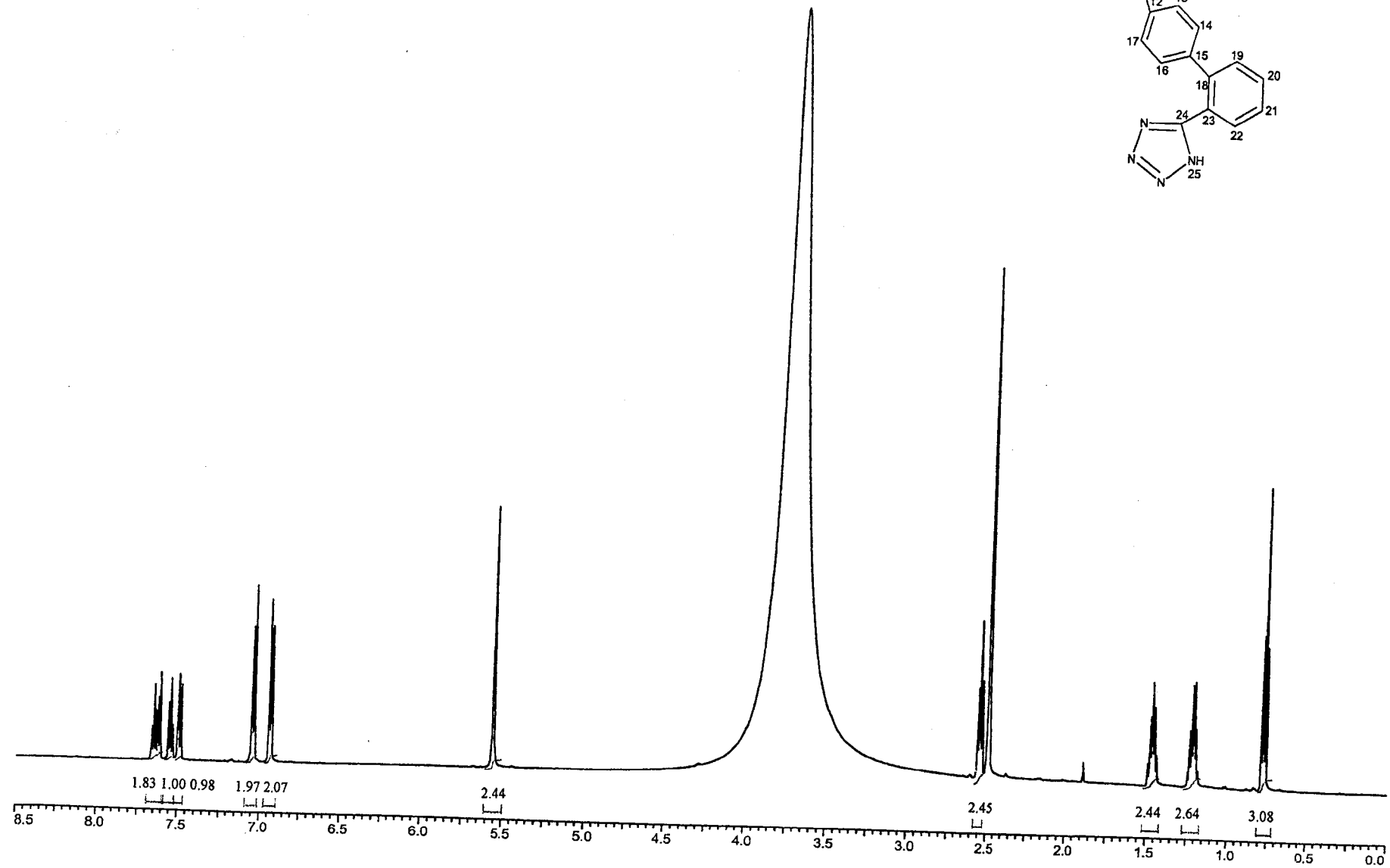
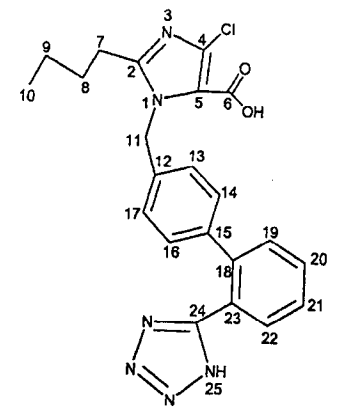
2

EXP-3174 in DMSO



¹H NMR EXP-3174 in DMSO. (top) Expanded aliphatic region. (bottom) Expanded aromatic region.

EXP-3174 in DMSO

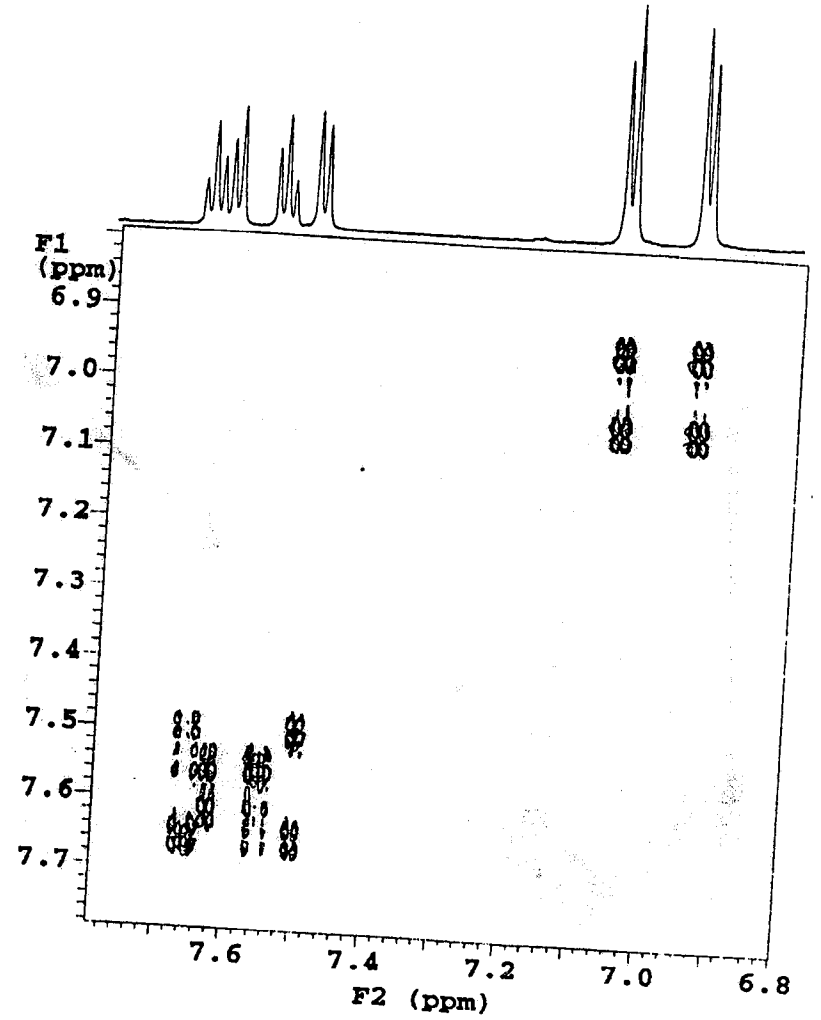
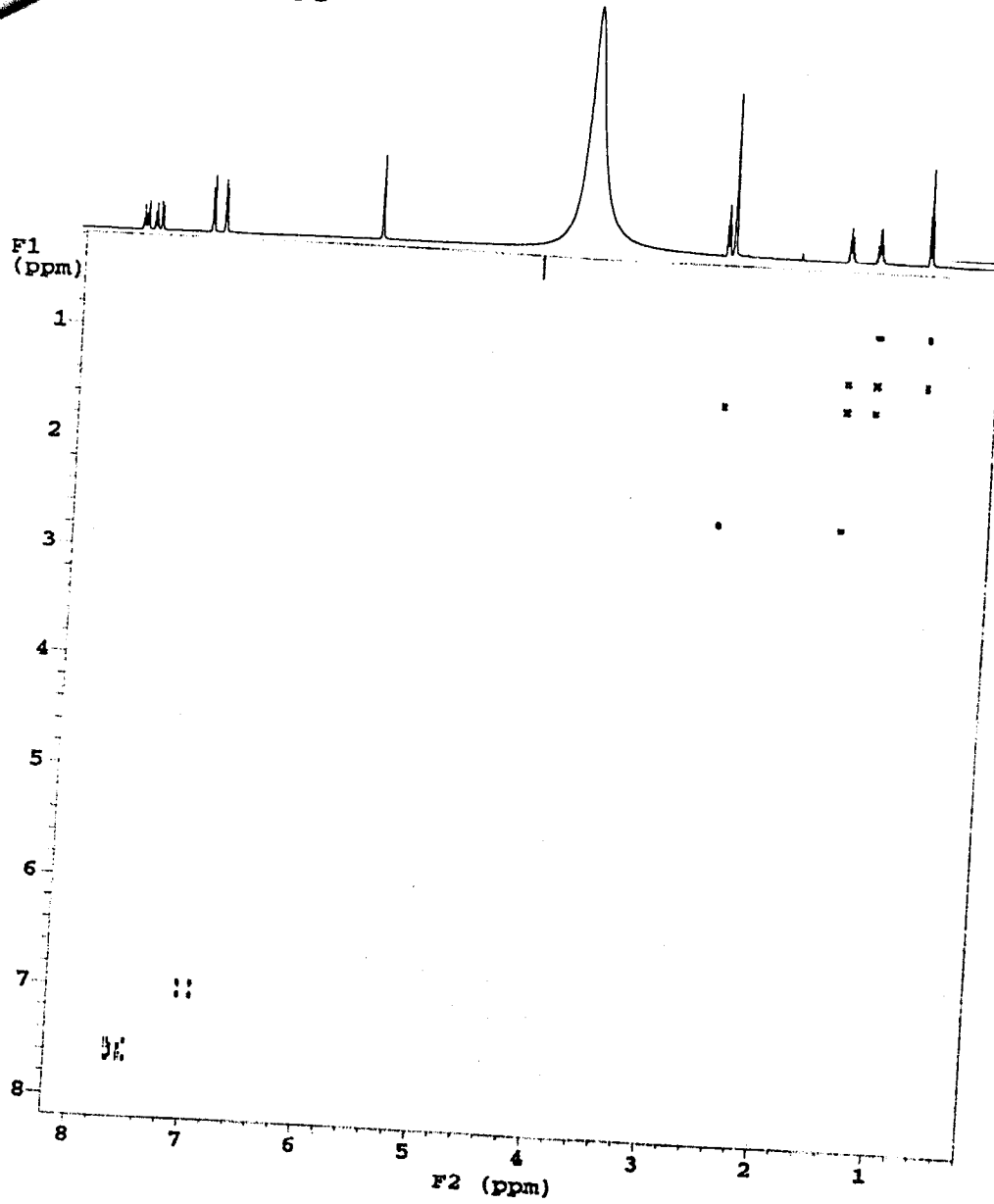
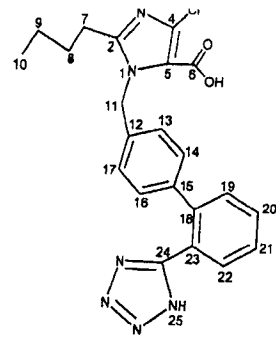


¹H NMR of EXP-3174 in DMSO.

83

EXP-3174 in DMSO

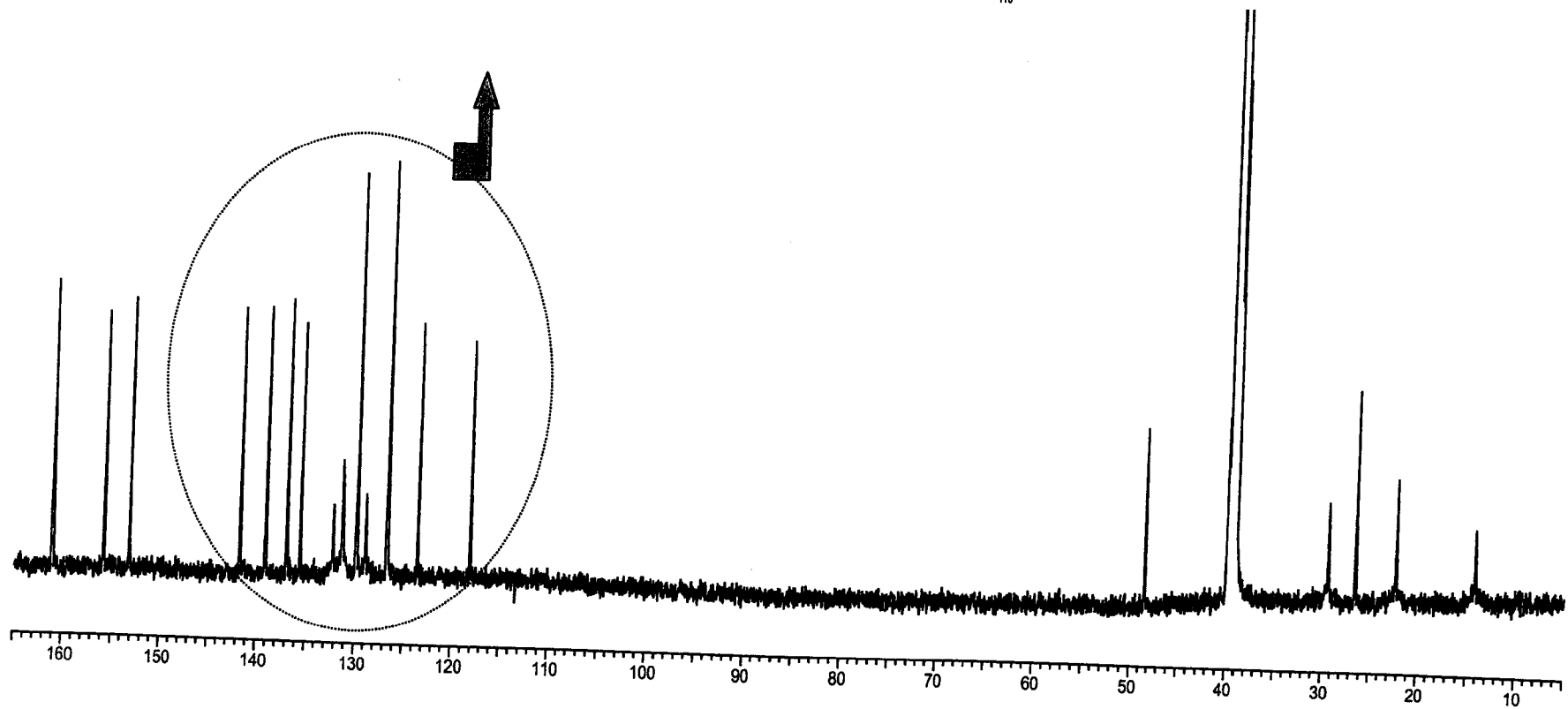
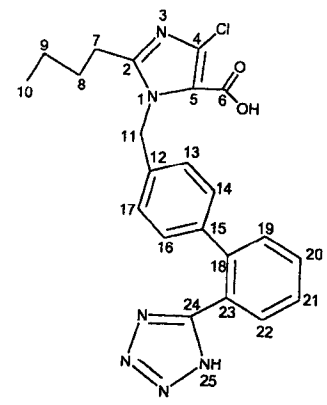
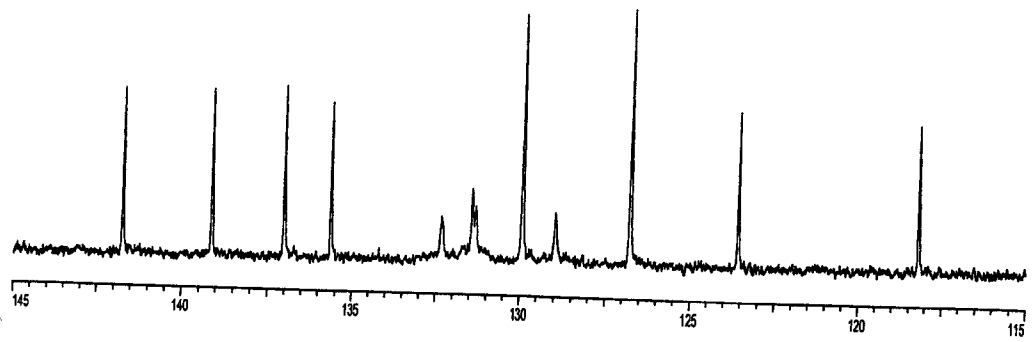
84



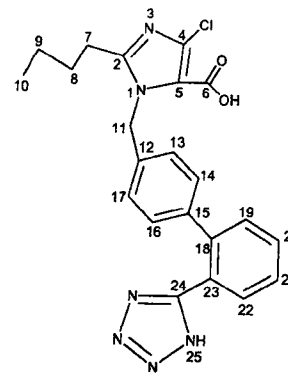
(left) 2D DQF-COSY of EXP-3174 in DMSO. (right) Aromatic region.

EXP-3174 in DMSO

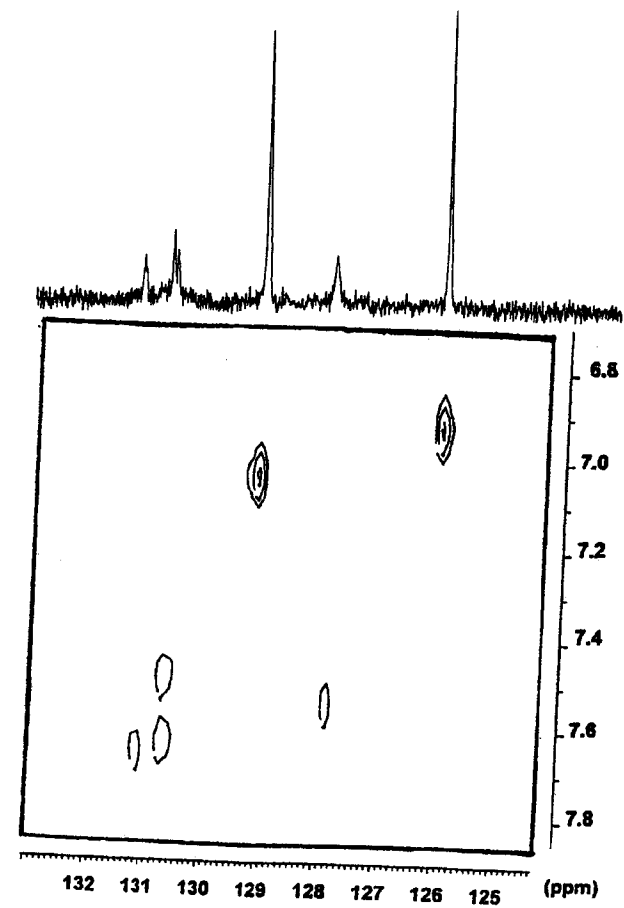
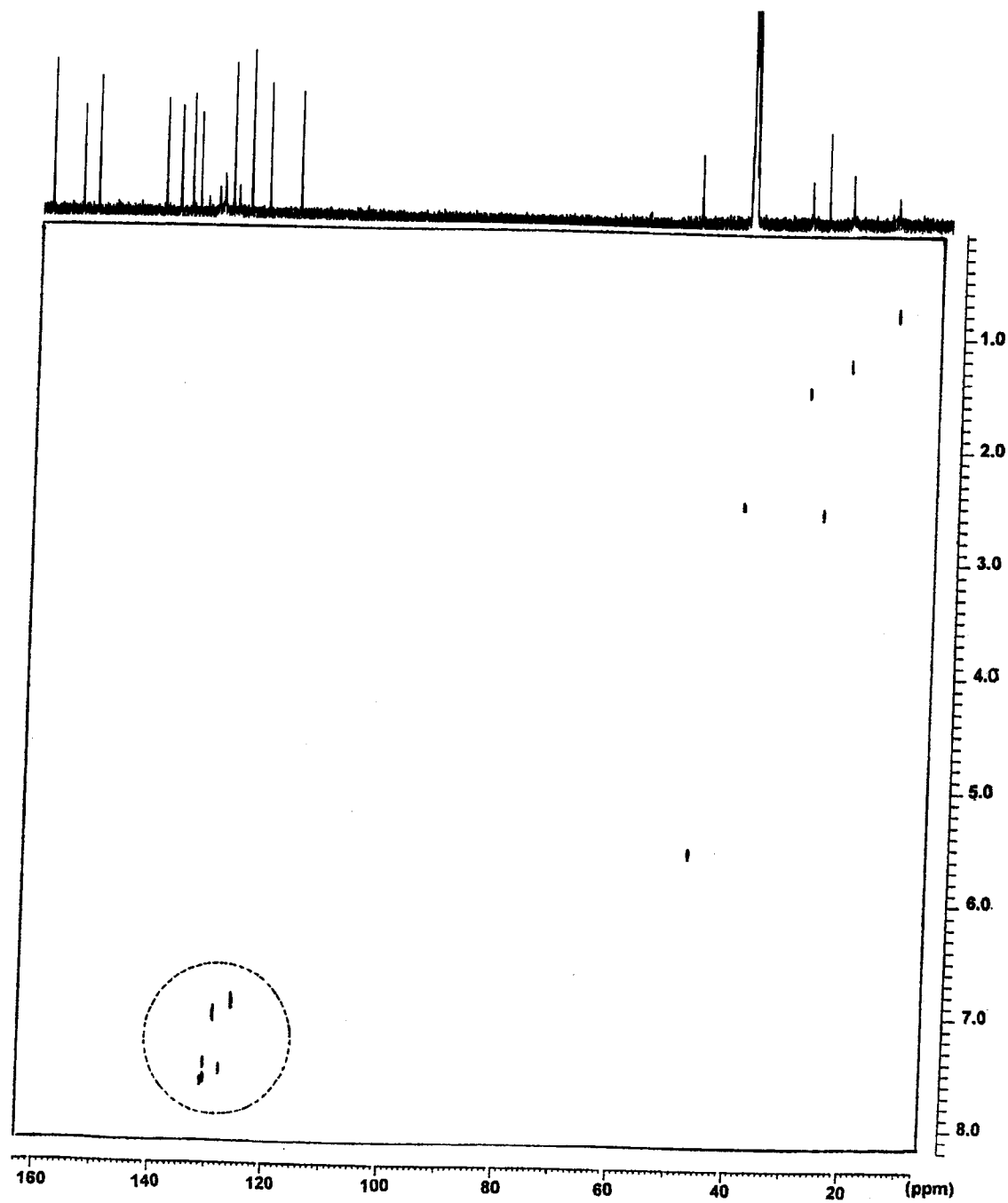
23



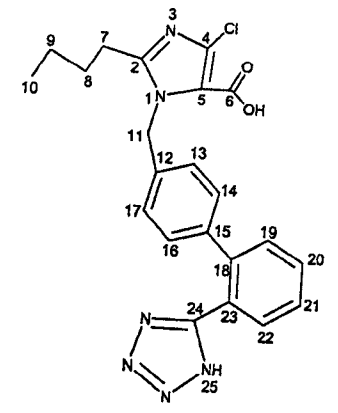
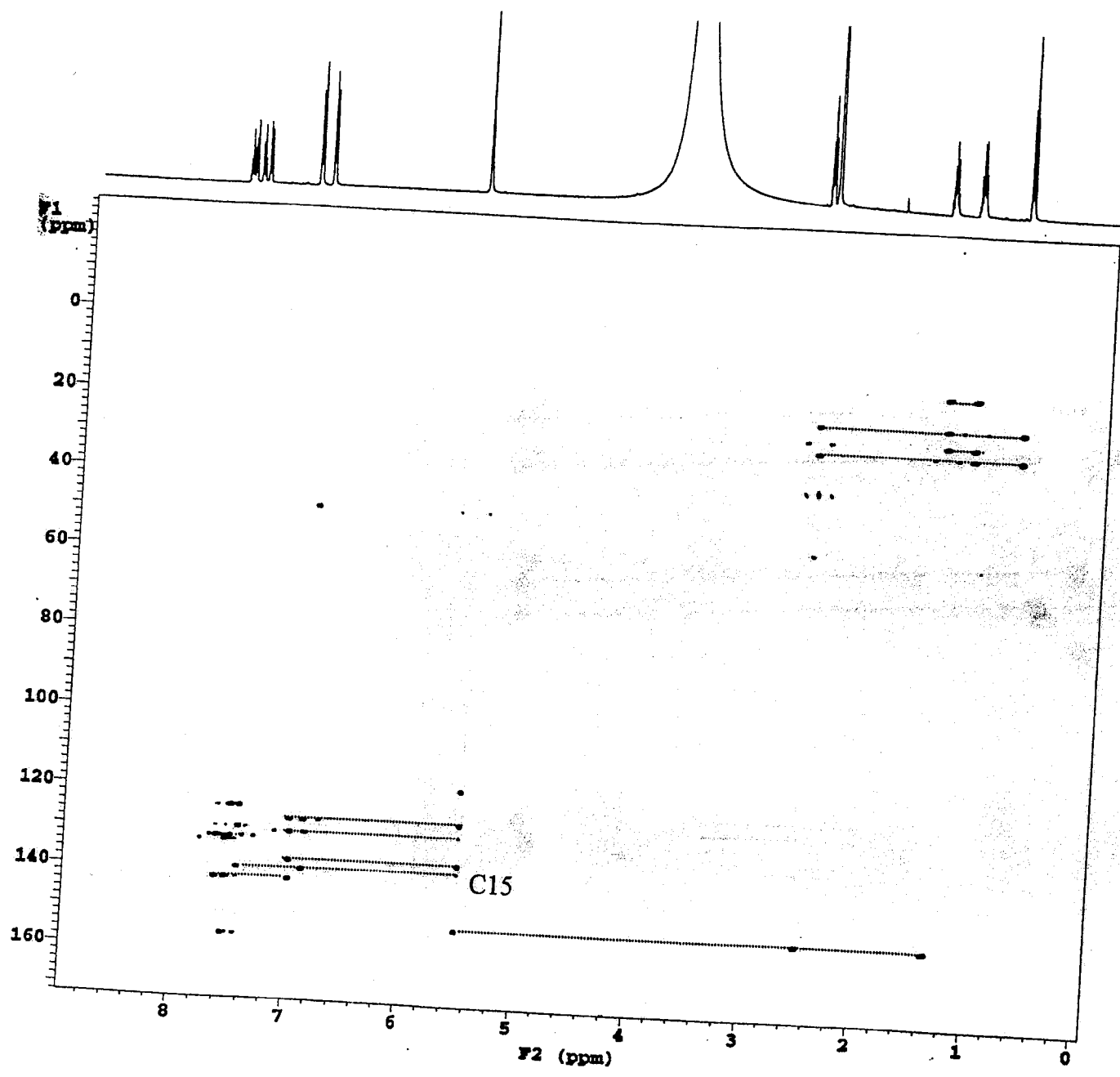
¹³C NMR of EXP-3174 in DMSO.



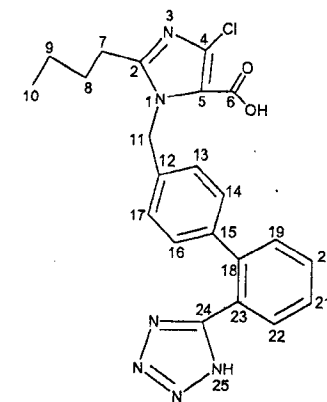
87



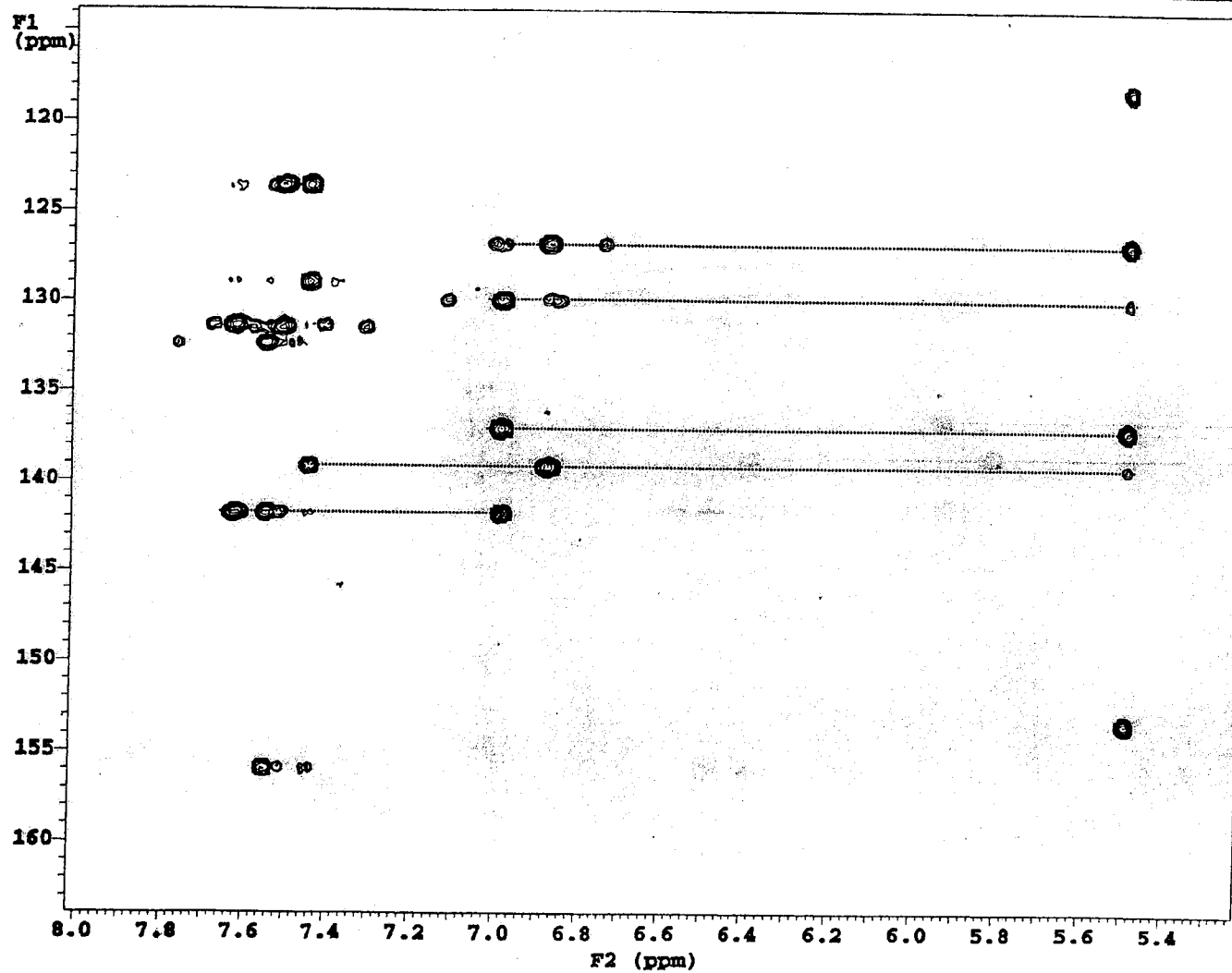
(left) 2D ^{13}C - ^1H of EXP-3174 in DMSO. (right) Aromatic region.



2D HMBC of EXP-3174 in DMSO.



89



2D HMBC
of EXP-3174 in DMSO.
Aromatic region.



Όνομα.....

*Σε γνωρίζω από την κόψι
Του σπαθιού την τρομερή
Σε γνωρίζω από την όψι
Που με βία μετράει την γη.*

*Απ' τα κόκκαλα βγαλμένη
Των Ελλήνων τα ιερά
Και σαν πρώτα ανδρειωμένη
Χαίρε ω χαίρε Ελευθεριά!*

ΣΥΧΝΑ ΑΠΑΝΤΩΜΕΝΑ ΛΑΘΗ ΚΑΤΑ ΤΗ ΣΥΓΓΡΑΦΗ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΔΙΠΛΩΜΑΤΩΝ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ ΚΑΙ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΩΝ ΔΙΑΤΡΙΒΩΝ

Χρόνος διάρκειας εξέτασης: 10 λεπτά

ΚΩΔΙΚΟΣ ΕΞΕΤΑΖΟΜΕΝΟΥ:

Να κυκλώσετε τις ορθές απαντήσεις. Κάθε ορθή απάντηση βαθμολογείται με δύο μονάδες.

- | | | |
|-----|--------------------------------------|---------------------------------------|
| 1. | διήθιση | διήθηση |
| 2. | διύλιση | διύληση |
| 3. | παρ' όλα αυτά | παρόλα αυτά |
| 4. | εργάσθηκε ως ερευνητής | εργάσθηκε σαν ερευνητής |
| 5. | κάθε ένας | καθένας |
| 6. | εισιτήριο | εισητήριο |
| 7. | συνονθύλευμα | συνοθύλευμα |
| 8. | ενέσκηψε του ερευνητικού προβλήματος | έσκυψε στο ερευνητικό πρόβλημα |
| 9. | εξοκέλλω | εξοκείλλω |
| 10. | καταχωρώ | καταχωρίζω |
| 11. | παρεισφρέω | παρεισφρύω |
| 12. | παρεπιπτόντως | παρεμπιπτόντως |
| 13. | στο διαπασών | στη διαπασών |
| 14. | δια του λόγου το αληθές | δια του λόγου το ασφαλές |
| 15. | εκ των ουκ άνευ | εκ των ων ουκ άνευ |
| 16. | εν χορδαις και οργάνοις | Εν χορδαις και οργάνω |
| 17. | όπου δεν πίπτει λόγος πίπτει ράβδος | όπου δεν πίπτει λόγος ούτε και ράβδος |
| 18. | δεν έχει που την κεφαλήν κλίνει | δεν έχει που την κεφαλή κλίνει |
| 19. | ο ασκός του Αιόλου | οι ασκοί του Αιόλου |

20.	επί δικαίων και αδίκων	επί δικαίοις και αδίκοις
21.	πνέει τα λoίσθια	πνέει τα oλίσθια
22.	την ανάγκη φιλοτιμία ποιούμενος	Την ανάγκη φιλοτιμία ποιών
23.	πλησίασε κοντά στο τζάκι	πλησίασε στο τζάκι
24.	η δημοσίευση ήταν πολύ πρωτότυπη	η δημοσίευση χαρακτηρίσθηκε πρωτότυπη
25.	υπέρ του δέοντος	υπέρ το δέον
26.	ανεξαρτήτως ηλικίας	ανεξαρτήτου ηλικίας
27.	ζωντανή μετάδοση	απευθείας μετάδοση
28.	δυνάμει αναστολέας της φωσφολιπάσης	εν δυνάμει αναστολέας της φωσφολιπάσης
29.	το λογισμικό χρησιμοποίησε τον αλγόριθμο	χρησιμοποιήθηκε ο αλγόριθμος του λογισμικού
30.	από θέση ισχύος	Από θέσης ισχύος
31.	εν πάσει περιπτώσει	εν πάση περιπτώσει
32.	επί το έργον	επί τω έργω
33.	του διεθνούς	του διεθνή
34.	υπάρχει πλήρης άγνοια στο γνωστικό αυτό αντικείμενο	υπάρχει πλήρη άγνοια στο γνωστικό αυτό αντικείμενο
35.	στο πλαίσιο	μέσα στο πλαίσιο
36.	κομμάτι της διδακτορικής διατριβής	τμήμα της διδακτορικής διατριβής
37.	ανέκαθεν	απ' ανέκαθεν
38.	πόσο πολλοί;	πόσοι πολλοί;
39.	οι νέοι μέθοδοι	οι νέες μέθοδοι
40.	τους πολλούς ψήφους	τις πολλές ψήφους

41.	το κακόηθες	το κακοήθες
42.	διενεργηθέντων ερευνών	διενεργηθεισών ερευνών
43.	πριν από το τέλος	πριν το τέλος
44.	έγινε συζήτηση μετά τη διάλεξη του ερευνητή	ακολούθησε συζήτηση μετά τη διάλεξη του ερευνητή
45.	του έβαλαν χειροπέδες	του έβαλαν χειροπέδες στα χέρια
46.	αλλεργία	αλεργία
47.	διά	δια
48.	για	γιά
49.	πληροί τις προϋποθέσεις	πληρεί τις προϋποθέσεις
50.	μ' εσας	με σας

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ

Αριθμός ορθών απαντήσεων:

Βαθμολογία:

Παρατήρηση εξεταστή:



13. η κυβέρνηση εισάγει διάταξη
η κυβέρνηση εισαγάγει διάταξη
14. η κυβέρνηση θα εισάγει διάταξη
η κυβέρνηση θα εισαγάγει διάταξη
15. απαγοήτευση απογοήτευση
16. εκ των ουκ άνευ εκ των ων ουκ άνευ
17. παν μέτρον άριστον μέτρον άριστον
18. θα χρειαζόταν σελίδες θα χρειάζονταν σελίδες
19. έρχεται κατ' ευθείαν από το αεροδρόμιο έρχεται απ' ευθείας από το αεροδρόμιο
20. πηγαίνει απ' ευθείας στο Πανεπιστήμιο πηγαίνει κατ' ευθείαν στο Πανεπιστήμιο
21. απεκατέστησε αποκατέστησε
22. ανταπεξέρχομαι αντεπεξέρχομαι
23. μεγέθυνση μεγένθυση
24. αποτάνθηκε αποτάθηκε
25. ρωτείστε ρωτήστε
26. τον επικεφαλή τον επικεφαλής
27. υπέρ τα δέοντα υπέρ το δέον
28. ως αναφορά το όσον αφορά το
29. οι μέθοδες οι μέθοδοι
30. όπως καταχωρήθηκε στον τύπο όπως καταχωρίσθηκε στον τύπο
31. η άποψη μου είναι λάθος η άποψη μου είναι λαθεμένη
32. παρέστη ως φοιτήτρια του Χημικού παρέστη σαν φοιτήτρια του Χημικού
33. τα κόστη των έργων το κόστος των έργων
34. εξερευνεί εξερευνά
35. αποστρατικοποίηση αποστρατιωτικοποίηση
36. ανημέρωτος ανενημέρωτος
37. ανεξαρτοποίηση ανεξαρτητοποίηση

38. να βαθμολογούμε τους φοιτητές επεικικά να βαθμολογούμε τους φοιτητές επεικώς
39. είναι μείζων θέμα είναι μεγάλο θέμα
40. σουτ φωτοβολίδα σουτ βολίδα
41. χειρούργος χειρουργός
42. έγινε επισταμένος έλεγχος έγινε επιστάμενος έλεγχος
43. θρέφω τρέφω
44. αρχής γενομένης αρχής γινομένης
45. ανέβαινε και ανέσαινε ανέβαινε και ανάσαινε
46. αν αποδεκτώ να αποδεχθώ
47. κοινοτυπία κοινοτοπία
48. παρεισφρύει παρεισφρέει
49. παρεπιπτόντως παρέπιπτόντως
50. περιθάλπτουν περιθάλπουν
51. Κυρία Πρόεδρος Κυρία Πρόεδρε
52. ο Σεφέρης διαπραγματεύτηκε το θέμα της γλώσσας ο Σεφέρηςπραγματεύτηκε το θέμα της γλώσσας
53. το κουτί της Πανδώρας ο πίθος της Πανδώρας
54. περιπτεριούχος περιπτερούχος
55. 3 βαθμοί υπό του μηδενός 3 βαθμοί υπό του μηδέν
56. εν μία νυκτί εν μιά νυκτί
57. του φυγά του φυγάδα
58. στύλοι Ολυμπίου Διός στήλες Ολυμπίου Διός
59. διεμείφθη διημείφθη
60. οι γονείς μας μας κληρονόμησαν οι γονείς μας μας κληροδότησαν
61. συνίσταται συνιστάται
62. ενήργησε στα πλαίσια των αρμοδιοτήτων
ενήργησε στο πλαίσιο των αρμοδιοτήτων
63. οι ασκοί του Αιόλου ο ασκός του Αιόλου

Ἐξαποστειλάριον
Ἦχος γ' Αὐτόμελον

Ἐπεσκέψατο ἡμᾶς ἐξ ὕψους ὁ Σωτὴρ ἡμῶν, ἀνατολὴ
ἀνατολῶν· καὶ οἱ ἐν σκότει καὶ σκιᾷ
εὔρομεν τὴν ἀλήθειαν· καὶ γὰρ ἐκ τῆς Παρθένου ἐτέχθη ὁ
Κύριος

- Ὁ οὐρανὸς καὶ ἡ γῆ σήμερον ἠνώθησαν, τεχθέντος τοῦ Χριστοῦ. Σήμερον Θεὸς ἐπὶ γῆς παραγένονε καὶ ἄνθρωπος εἰς οὐρανοὺς ἀναβέβηκε (Ἰδιόμελα τῆς λιτῆς Ἰωάννου τοῦ μοναχοῦ).
- Σὲ προσκυνεῖν, τὸν Ἥλιον τῆς δικαιοσύνης, καὶ σὲ γινώσκειν ἐξ ὕψους Ἀνατολῆς (Ἀπολυτίκιον Χριστουγέννων)
- Ἰδὼν ὁ Κτίστης ὀλλύμενον τὸν ἄνθρωπον χερσὶν ὄν ἐποίησε κλίνας οὐρανοὺς κατέρχεται. Τοῦτον δὲ ἐκ Παρθένου θείας ἀγνῆς ὄλον οὐσιούται ἀληθεῖα σαρκωθείς, ὅτι δεδόξασται (Τροπάριο Κανόνος Κοσμᾶ Χριστουγέννων)
- Μέγα καὶ παράδοξον θαῦμα τετέλεσται σήμερον! Παρθένος τίκει, καὶ μήτρα οὐ φθείρεται. Ὁ Λόγος σαρκούται, καὶ τοῦ Πατρὸς οὐ κεχώρισται (Στιχηρὸ ἰδιόμελο, Γερμανοῦ)
- Μήτραν ἀφλέκτως, εἰκονίζουσι Κόρης
Οἱ τῆς παλαιᾶς πυρπολούμενοι νέοι,
Ἵπερφυῶς κύουσιν, ἐσφραγισμένην.
(Ὀγδὴ ὦδὴ Ἰαμβικοῦ κανόνος Χριστουγέννων)
- Οὐ φέρει τὸ μυστήριον ἔρευαν. πίστει μόνῃ τοῦτο πάντες δοξάζομεν (Ἀνδρέου Ἱεροσολυμίτου, αἴνους Χριστουγέννων)
- Ὅπου Θεὸς γὰρ βούλεται, νικᾶται φύσεως τάξις, ὡς γέγραπται. Χριστὸς ἐτέχθη ἐκ τῆς Παρθένου ἐν Βηθλεὲμ τῆς Ἰουδαίας (Κάθισμα Χριστουγέννων)

Ὡσπερ πελεκάν την πλευράν σου τετρωμένος, Λόγε, σούς θανόντας παίδας εζώσας,
επιστάξας ζωτικούς αυτοίς κρουνοῦς.



Ἐκστηθι φρίττων οὐρανέ, καί σαλευθήτωσαν τὰ θεμέλια τῆς γῆς, ἰδοὺ γάρ
ἐν νεκροῖς λογίζεται, ὁ ἐν ὑψίστοις οἰκῶν, καὶ τάφῳ σμικρῷ ξενοδοχεῖται, ὄν
Παῖδες εὐλογεῖτε, Ἱερεῖς ἀνυμνεῖτε, λαὸς ὑπερυψοῦτε, εἰς πάντας τοὺς
αἰῶνας.

