

Válasz Dr. Kövér Katalinnak az MTA doktorának

Mindenek előtt megköszönöm Tisztelt Bírálómnak, hogy áttanulmányozta könnyű olvasmányának nem tekinthető disszertációm. A bírálatában feltett kérdésekre és felvetéseire az alábbiakban válaszolok.

- 1.) Egyetértek azzal az észrevétellel, hogy a dolgozat helyenként nehezen olvasható, és helyenként egyes szerkesztési pontatlanságok tovább nehezítik az olvasó dolgát. Mindezekért ezúton is elnézést kérek.
- 2.) A 38. ábrán feltüntetett **8**, **12** és **13** típusú tetraciklusos gyűrűrendszerekhez tartozó vegyületek ^1H - ^{13}C HMBC spektrumában a megfelelő keresztcsúcsok hozzárendelése a dolgozatban figyelmetlenségemnek köszönhetően valóban felcserélődtek. Tisztelt Bírálóm észrevételével összhangban helyesbítve a következő megállapítás a helytálló: az N-CH₂ protonok a C3 atommal, az S-CH₂ protonok pedig a C6 szénatommal adnak keresztcsúcsot, mely korrelációk három-kötéses heteronukleáris skaláris spin-spin csatolásokon keresztül jönnek létre.
- 3.) A hagyományos HMBC spektrum alapján elvileg valóban nem lehet megkülönböztetni a két-, három- ill. esetleg több-kötéses csatolási korrelációkat. Ugyanakkor, több száz heterociklusos vegyület szerkezetének a vizsgálata során egy elég jól általánosítható jelenségre figyeltem fel, miszerint az általam HMBC mérésekhez használt INV4GPLPLRNDQ Bruker pulzus programban a $d_6=65$ msec paraméterrel 7,7 Hz értékre optimalt ^1H - ^{13}C csatolási állandó mellett ($J=1/2d_6$) a 180° diédes szöggel jellemezhető ^3J csatolásoktól származó keresztcsúcsok intenzitása jóval nagyobb, mint az egyéb diédes szögek mentén létrejövő, szintén ^3J csatolásoktól, valamint a ^2J csatolásoktól származó keresztcsúcsoké. Az általánosítás alapjául szolgáló korrelációkban érintett ^1H - és ^{13}C -jeleket a legtöbb esetben NOE- és COSY spektrumok, illetve eltolódásokra vonatkozó egyértelmű szabályok alapján előre azonosítottam. Mikor erre nem volt lehetőség, valószínűsítettem, hogy a keresztcsúcsok intenzitására vonatkozó említett tapasztalati szabály alkalmazása lehetővé teszi néhány kérdéses jel helyes hozzárendelését. Ennek kapcsán meg kell jegyezni, hogy a legtöbb esetben pl. néhány nagyon hasonló kémiai eltolódással rendelkező jel teljes pontossággal történő hozzárendelése nem befolyásolta a molekulaszervezetre levont következtetéseket.

A két- és három kötésen keresztül közvetített ^1H - ^{13}C csatolásoktól származó koherenciák megkülönböztetésére Thomas Sprang és Peter Bigler dolgozták ki a HMBC-RELAY kombinált technikát [*Magnetic Resonance in Chemistry*, **2004**, *42(1)*, 55-60], mely a $^2\text{J}(\text{C,H})$ konnektivitásokat egy C,H,H-RELAY szekvenciával hozza létre, ami megnöveli az ezektől származó keresztcsúcsok intenzitását. A módszer lehetővé teszi, hogy a detektált koherenciák két szubspektrumban legyenek megjelenítve, melyből az egyik csak a $^2\text{J}(\text{C,H})$ csatolásoktól származó keresztcsúcsokat, a másik az egyéb típusú csatolásoktól származó keresztcsúcsokat tartalmazza. Ezt a technikát még nem használtam, hozzáférés esetén igyekszem mielőbb elsajátítani.

4.) A HMBC spektrumokban, így az ^1H - ^{15}N -HMBC felvételeken is gyakran az egy kötéson keresztül létrejövő csatolások a detektált ^1H -NMR spektrumoknak megfelelő dimenzióban az érintett proton jeléhez képest szimmetrikusan elhelyezkedő keresztcsúcsokban tükröződnek. Az ezek között lévő, frekvenciában mért távolság megfelel az $^1\text{J}(\text{X},\text{H})$ csatolási állandónak. A Tisztelt Bírálóm által említett **149a** ferroceno[d]piridazinon ^1H - ^{15}N -HMBC spektrumában az N3 szignálnak megfelelő eltolódásnál is két ilyen keresztcsúcs jelent meg a H3 jel két oldalán szimmetrikusan elhelyezkedve, melyek távolságából adódott az $^1\text{J}(\text{N},\text{H})=95$ Hz értékű csatolási állandó. Mivel a szatellitekre jellemző, hogy távolságukat egy csatolási állandó határozza meg, erre a jelenségre is ezt a kifejezést használtam.

Végezetül ismételten megköszönöm Bírálóm alapos munkáját, dicsérő szavait, tanulságos észrevételeit és kérdéseit, valamint nem utolsó sorban építő kritikai megjegyzéseit.

2012-02-06

Csámpai Antal