

VILNIAUS UNIVERSITETAS

CHEMIJOS FAKULTETAS

**P. Kadziauskas**

**STEREOCHEMIJOS SAŲVOKOS**

VILNIUS 1999

Apsvarstė ir rekomendavo spausdinti Chemijos fakulteto Taryba (1997 11 05; protokolo Nr.4).

Recenzavo: prof. E. Butkus (VU Organinės chemijos katedra)  
doc. Z. Mačionis (VU Polimerų chemijos katedra)

---

P e t r a s   K a d z i a u s k a s

S T E R E O C H E M I J O S   S A V O K O S

Redaktorė *Jolanta Storpirštienė*  
Korektorė *Valentina Vitkauskienė*  
Viršelio dailininkas *Gediminas Markauskas*

---

1999 06 16. 5,5 leidyb. Aspk. L. Užsakymas  
Išleido Vniaus universiteto leidykla.  
Spausdino VU spaustuvė. S. Skapo g. 7, 2734 Vilnius

Kaina sutartinė

TURINYS

Pratarmė	3
Stereochemijos sąvokos ir jų aiškinimai	4
Stereochemijos sąvokos anglų kalba	83
Literatūra	89

## PRATARMĖ

Stereochemija (chemija trimatėje erdvėje) svarbi ne tik studijuojantiems organinę chemiją, bet ir biochemiją, stambiamolekulių junginių chemiją arba neorganinę chemiją. Pagrindiniai stereochemijos teiginiai bei dėsniai yra palyginti paprasti ir aiškūs. Tačiau, nagrinėjant tuos pačius dalykus, dažnai vartojami skirtingi terminai arba tas pats terminas suprantamas skirtingai. Tai pasakytina ne tik apie lietuvių kalboje vartojamus terminus. Netgi ir pasaulinėje literatūroje vartojami apibūdinimai suprantami nevienodai.

Nors IUPAC (Tarptautinės teorinės ir taikomosios chemijos sąjungos) įvairios komisijos siūlo griežtus sąvokų apibūdinimus (kartais gana sudėtingus ir iš pirmo žvilgsnio sunkiai suprantamus), vadovėliuose, o ir kasdieniniuose pokalbiuose svarstant stereochemines problemas, dažnai ne visais atvejais naudojamos tikslios sąvokos.

Pavyzdžiui, iki dabar nevienodai vartojamas terminas "struktūra" ir su šiuo terminu susiję "struktūrinė formulė", "struktūriniai izomerai" ir pan. Taip yra todėl, kad verčiant iš anglų, vokiečių ar rusų kalbų terminų "sandara" ir "struktūra" prasmė sutapatinama. Geriausias pavyzdys - nesenai pasirodęs "Chemijos terminų aiškinamasis žodynas" [13]. Čia sandara pateikiama kaip *rus.строение* bei *angl.structure* ir *constitution(!)* atitikmuo, o struktūra - tik *angl.structure*, tačiau *rus.структура* ir *строение (!)* (abu pastarieji termiai yra *vok.Konstitution* vertimai). Kad išvengtume painiavos tiek vienoje kalboje, tiek verčiant šiuos terminus į kitas kalbas, reiktų priimti, kad "sandara" (*angl.constitution*, *vok.Konstitution*, *rus. строение*) apibūdina atomų prigimtį ir ryšius tarp jų, o "struktūra" (*angl.structure*, *vok.Struktur*, *rus. структура*) ne tik sandarą, bet ir visų atomų išsidėstymą erdvėje, t.y. ir molekulės konfigūraciją bei konformaciją [10-12].

Sėkmingas stereochemijos terminų bei sąvokų taikymas labai priklauso nuo kiekvieno juos naudojančio supratimo bei taisyklingo molekulės pavaizdavimo erdvėje individualių sugebėjimų. Tai geriausiai lavina savarankiškas darbas. Tačiau ne visada lengva gauti naujausius stereochemijos vadovėlius, kuriuose būtų pateikti paaiškinimai, o anksčiau išleistuose vadovėliuose kai kurie vartoti terminai ar sąvokos šių dienų požiūriu yra nebevertotini, nes jie netikslūs ir kartais nevienareikšmiški.

Leidiny "Stereochemijos sąvokos" yra pirmasis mėginimas vienoje vietoje pateikti vartotus, vartojamus arba vartotinus stereochemijos terminus, juos trumpai apibūdinti tiek žodžiais, tiek pavyzdžiais. Greta IUPAC rekomenduojamų privalomų terminų pateikiamos ir tos sąvokos, kurios dėl savo paprastumo ar aiškumo prigijo ir vis dar plačiai naudojamos visame pasaulyje. Pavyzdžiui, daug paprasčiau vartoti trumpą terminą "goš-konformacija" arba šiek tiek tokios informacijos suteikiantį terminą "dalinai sustabdytoji konformacija" nei šiek tiek dar neįprastą "sin-klininė konformacija"

Aišku, kad čia pateikti ne visi vadovėliuose, monografijose ar naujausioje periodinėje literatūroje pasitaikantys terminai. Kai kurie gal ir nėra absoliučiai priimtini, todėl autorius iš anksto dėkoja visiems, kas kritiškai įvertins darbą ir pareikš pastabų bei pasiūlymų.

Nuoširdžiai dėkoju recenzentams prof. E.Butkui ir doc. Z.Mačioniui bei kolegoms - Organinės katedros darbuotojams, kurių geranoriškos pastabos ir patarimai padėjo šiam darbui išvysti šviesą.

## STEROCHEMIJOS SĄVOKOS IR JŲ PAAIŠKINIMAI

Terminai pateikiami abėcėlės tvarka, o skliausteliuose nurodomi atitikmenys anglų kalba. Tais atvejais, kai prieš terminus yra simboliai, dėmenys ar kitokie sutrumpinimai, sąvokos pateikiamos pagal šių nuorodų pirmąsias raides. Pavyzdžiui, termino “**M-konfigūracija**” apibūdinimas pateikiamas prie raidės **M**, sąvokų “**eritro-izomeras**” ir “**treo-izomeras**” paaiškinimai - atitinkamai prie **E** ir **T** raidžių ir pan. Kartais paaiškinimai baigiami nuorodomis “Žr.” arba “palyginimui Žr.”. Pirmuoju atveju nukreipiama į sąvokas, kurių paaiškinimai papildo nagrinėjamą terminą, antruoju atveju pateikiama tos sąvokos priešingybė (pavyzdžiui, *cis*- ir *trans*-, ašinis ir ekvatorinis ir pan.).

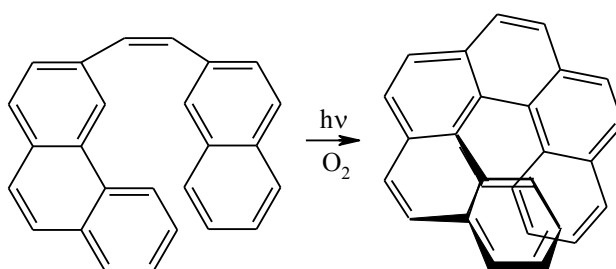
Sudurtiniai lietuviški terminai, pavyzdžiui, apibūdinantys konformacijas pagal Klaino-Prelogo sistemą, rašomi su brūkšneliu (*sin-peri*-planarinė arba *anti*-klininė konformacija), nes šių sąvokų pradžioje esantys žodeliai rodo konkrečią grupės padėtį [13]. Tiesa, šie terminai užsienio kalbomis rašomi nevienodai - su brūkšneliu ar be jo.

Leidinio pabaigoje pateikiami aptartų stereocheminių sąvokų atitikmenys anglų kalba ir sutrumpinimai bei nuorodos į lietuviškus terminus.

### A

**A1 a** - ašinio ryšio arba pakaito ašinėje padėtyje pavadinimo sutrumpinimas. Žr. ašinis ryšys.

**A2 Absoliučioji asimetrinė sintezė** (absolute asymmetric synthesis) - reakcija, kai dėl asimetrinių fizikinių faktorių (katalizatorių ant enantiomorfinių kristalų, apskritimiškai poliarizuotos šviesos ir pan.) poveikio iš prochiralinės molekulės enantiomerai susidaro nevienodu santykiu.

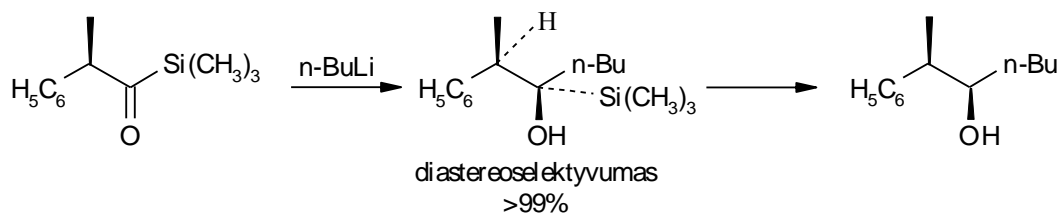


dešinėn apskritimiškai poliarizuota šviesa → kairiojo sukimo helicenas  $[\alpha] = -7,5^\circ$   
 kairėn apskritimiškai poliarizuota šviesa → dešiniojo sukimo helicenas  $[\alpha] = +7,5^\circ$

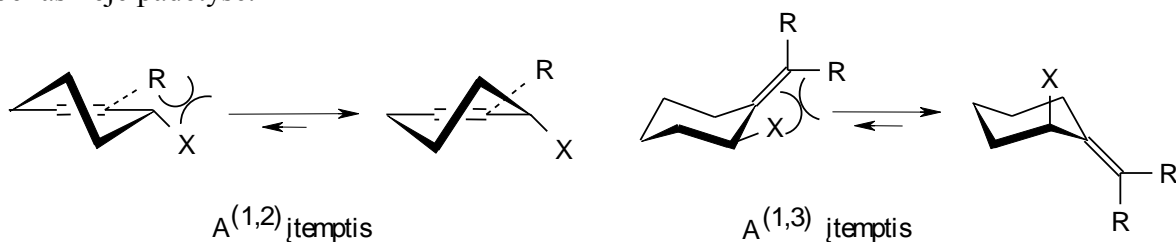
**A3 Absoliučioji konfigūracija** (absolute configuration) - realusis atomų (grupių) erdvinis išsidėstymas chiralinėje molekulėje, kuris ir skiria molekulę nuo jos veidrodinio atspindžio vaizdo. Nustatoma rentgenostruktūrinės analizės,  $^1\text{H}$  BMR spektroskopijos metodais. Nurodoma *R* arba *S*, *M* arba *P* konfigūracija.

**A4 Absoliučioji konformacija** (absolute conformation) - terminas pabrėžia, kad Kotono efektas apibūdina ir chiralinio centro konfigūraciją, ir analizuojamos chiralinės molekulės konformaciją.

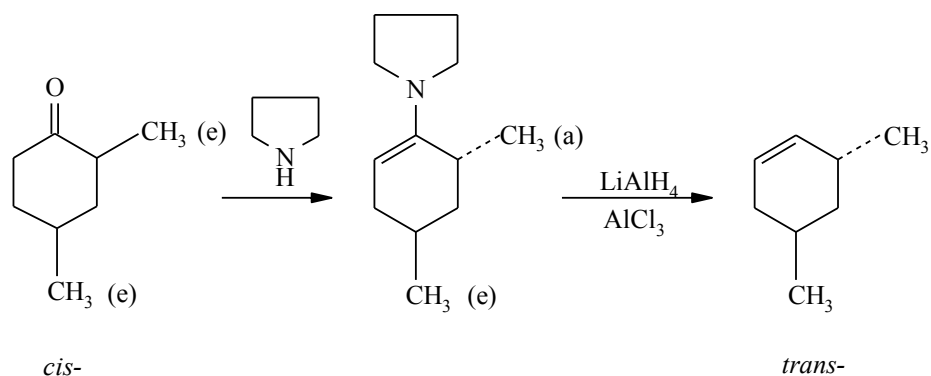
- A5 Absoliutusias sukimas** (absolute rotation) - gryno enantiomero didžiausia savitojo (specifinio) sukimo vertė  $[\alpha_{\max}]^t_{\lambda}$ .
- A6 Achiralinė molekulė** (achiral molecule) - simetrinė molekulė, turinti simetrijos centrą, simetrijos plokštumą (plokštumas), simetrijos ašį (ašis). Molekulė ir jos veidrodinis atspindys sutampa, tai optiškai neaktyvi molekulė.
- A7 Achiraliniai pagalbininkai** (achiral auxiliaries) - papildomai įterpiamos (po reakcijos pašalinamos) į junginio molekulę achiralinės grupės, kurios nulemia reakcijos diastereoselektyvumą, t.y., įvykdžius reakciją, iš reakcijos mišinio išskiriama vieno iš dviejų galimų diastereomerų daugiau.



- A8 Achiralinis** (achiral) - sutampantis su savo veidrodiniu atspindžiu.
- A9 Achiralishkumas** (achirality) - objekto geba sutapti su savo veidrodiniu atspindžiu, atlikus keletą perstatymų (transliacijų) ir (arba) pasukimų (posūkių).
- A10 Aduktas** (adduct) - molekulinis kompleksas arba junginys, susidarantis susijungiant kelioms molekulėms, tačiau neprarandant jokių jose buvusių atomų (pavyzdžiui, furano ir maleino rūgšties anhidrido aduktas - dieninės sintezės rezultatas). Aduktas gali susidaryti nebūtinai santykiu 1:1 (galimas pavyzdžiui, bis-adiuktas - 2:1).
- A11 A įtempis** (A strain) - įtempis, atsirandanti dėl erdvinės sąveikos tarp pakaitų, esančių 1,6-padėtyse cikloheksenuose ar pakaitų 2-pakeistuose metilencikloheksanuose. Molekulės vidinė energija yra mažiausia, jei grupės (X) prie  $sp^3$  atomo yra atitinkamai tariamai ašinėje bei ašinėje padėtyse.

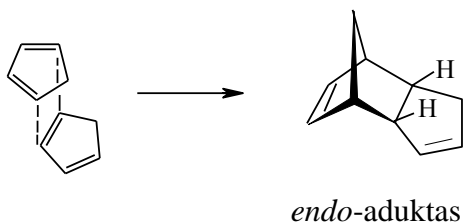
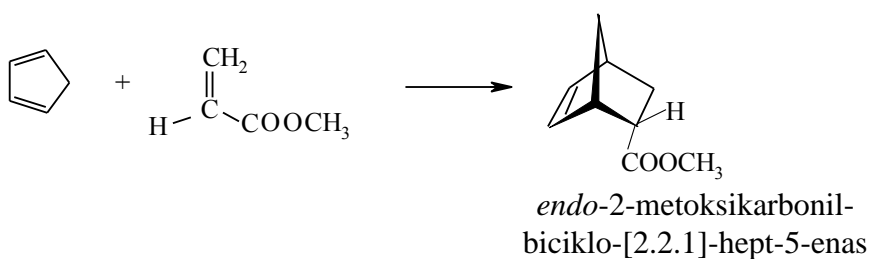


A<sup>(1,3)</sup>-įtempis ypač įdomi taikomojoje požiūriu, kai kitokie enaminų arba ketonų dariniai (iminai, hidrazonai ir pan.) naudojami sintetinant organinius junginius.

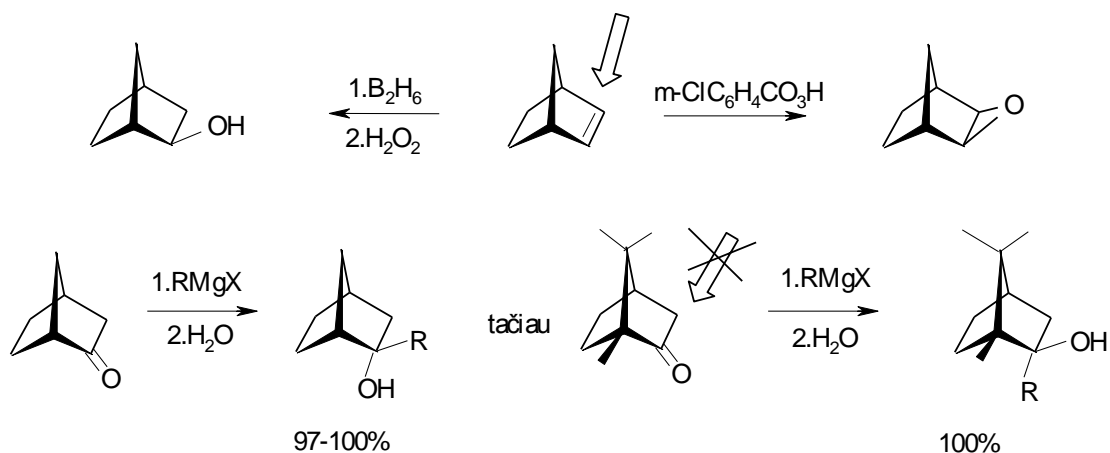


**A12 Alderio taisyklės** (Alder's rules) - empiriškai nustatytos taisyklės:

a) dieninės sintezės metu susidaro *endo*-aduktas (po reakcijos išskiriamas *egzo*-aduktas dažniausiai yra izomerizacijos į termodinamiškai stabilesnį junginį rezultatas);



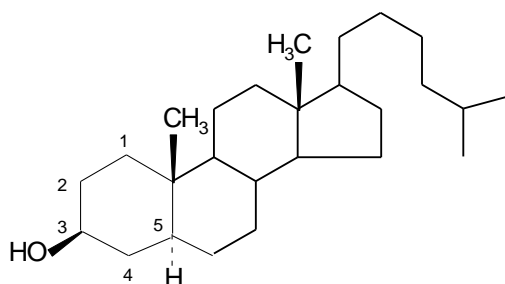
b) norborneno darinių neekranuotą  $sp^2$  anglies atomą reagentas atakuoja iš *egzo* pusės.



**A13  $\alpha$  (alpha)** - simbolis, reiškiantis:

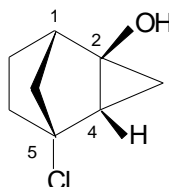
a) optinio sukimo kampo vertę. Žr. optinis sukimas; savitasis (specifinis) sukimas;  
b) stereogeninių centrų santykinę konfigūraciją

- steroiduose. Jei junginio žiedai suprojektuoti plokštumoje, tai atomai arba grupės, sujungtos su žiedu ir esančios šios plokštumos apačioje, žymimos  $\alpha$ , o virš jos -  $\beta$ . Metilo grupės prie C(18) ir C(19) atomų įprasta žymėti  $\beta$ .



cholesterolis  
5 $\alpha$ H-cholestan-3 $\beta$ -olis

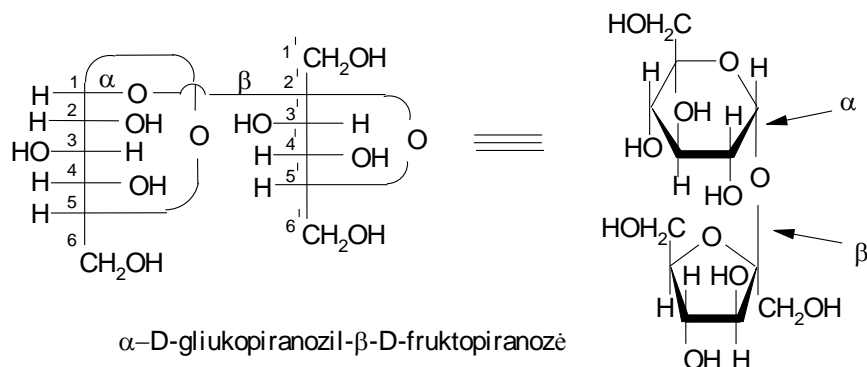
- cikliniuose (kai kuriuose policikliniuose) junginiuose. CA tarnyba (Chemical Abstracts Service)  $\alpha$ - ir  $\beta$ -simbolius vartoja keletą stereogeninių centrų turinčių junginių konfigūracijai nurodyti.



tricyclo[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]oktan-2-olis, 5-chloro, (1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,5 $\beta$ )-

- angliavandeniuose. Simbolis nurodo anomerinio atomo ir angliavandenių *D*- ar *L*-eilę nusakančio atomo (heksozių atveju C-5 atomo) santykinę konfigūraciją. Jei prie anomerinio atomo esanti grupė (nebūtinai OH) ir hidroksigrupė prie C-5 atomo yra vienoje Fišerio projekcinės formulės pusėje, tai toks junginys vadinamas  $\alpha$ -anomeru, o grupę jungiantis ryšys  $\alpha$ -glikozidiniu ryšiu.  $\beta$ -Anomeruose minėtos grupės yra priešingose Fišerio projekcinės formulės pusėse.

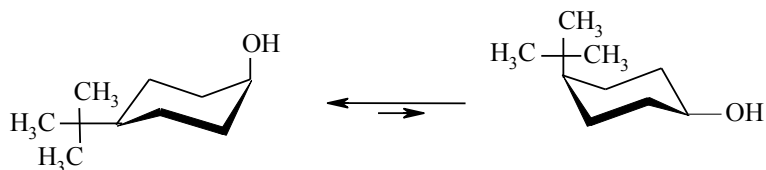
Vaizduojant *D*-eilės angliavandenius Hauversio projekcinėmis formulėmis,  $\alpha$ -anomeruose grupė (ryšys) yra formulės plokštumos apačioje, o  $\beta$ -anomeruose - viršuje.



**A14 Aksialinis** (axial) - nenaudotinas terminas. Žr.ašinis.

**A15 Anankomerinis** (anancomeric) - fiksuotas vienintelėje konformacijoje. Pavyzdžiui, tret-butilo grupė cikloheksano dariniuose paprastai yra ekvatorinėje padėtyje: dėl didelės jos

konformacinės energijos žiedo inversija nevyksta. Taigi, *cis*-4-*tret.*-butilcikloheksanolis atveju ryškiai dominuoja kaip vienas konformerai.



**A16 Anizochroniniai branduoliai** (anisochronous nuclei) - nevienodais cheminiais poslinkiais BMR spektruose besiskiriantys branduoliai ( $^1\text{H}$  BMR spektruose - protonai).

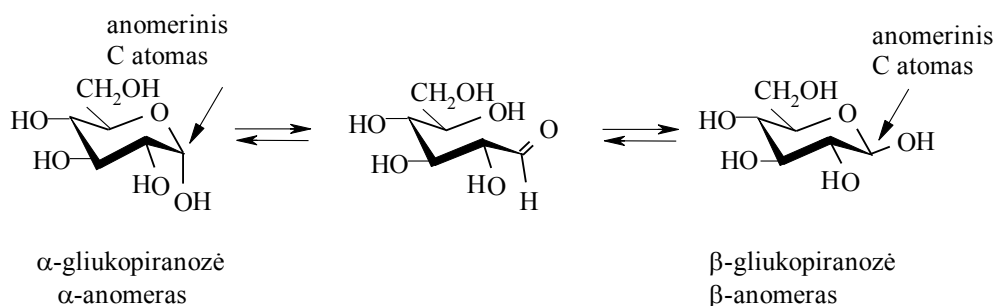
**A17 Anizotropija** (anisotropy) - medžiagos fizikinių savybių (mechaninių, optinių, elektrinių ir kt.) priklausomybė nuo krypties. Tai būdinga kristalų savybė, susijusi su jų simetrija.

**A18 Anizotropinis** (anisotropic) - nesimetrinis erdvėje arba nevienodas pagal kryptį.

**A19 Anomalioji optinio sukimo dispersijos kreivė** (anomalous optical rotatory dispersion curve) - turinti ekstremumus (pikus ir įdubas) optinio sukimo dispersijos kreivė, keičianti sukimo ženklą taške, beveik sutampančiame su chromoforo absorbcijos maksimumu UV spektre. Žr. optinio sukimo dispersija.

**A20 Anomerai** (anomers) - glikozidų, pusiau acetalinės formos cukrų ar jų darinių diastereomerai, turintys priešingą konfigūraciją prie anomerinio anglies atomo C(1) aldozėse ar C(2) ketozėse. Žr.  $\alpha$ - ir  $\beta$ -.

**A21 Anomerinis anglies atomas** (anomeric carbon atom) - pusiau acetalinis anglies atomas ciklinės formos monosachariduose arba gimininguose ciklinės formos cukruose bei jų dariniuose.



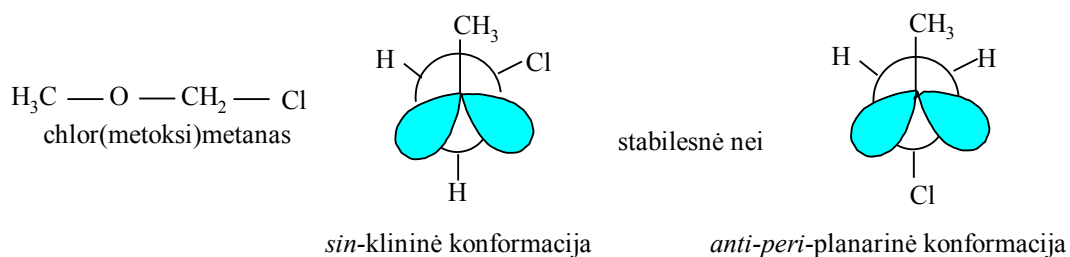
**A22 Anomerinis efektas** (anomeric effect) - konformacinis efektas:

a) šešianariuose sočiuosiuose heterocikluose stabilesnės tokios konformacijos, kai greta heteroatomo (O, S, NR) esantys elektroneigiami pakaitai (OR, SR, Hal) yra ašinėje padėtyje;





b) anglies atomų grandinėje heteroatomą turinčioms molekulėms X-C-Y-C, kur X ir Y yra laisvasis elektronų poras turintys heteroatomai, C-Y ryšio atžvilgiu yra naudingesnė *sin*-klininė konformacija (*goš*-konformacija).



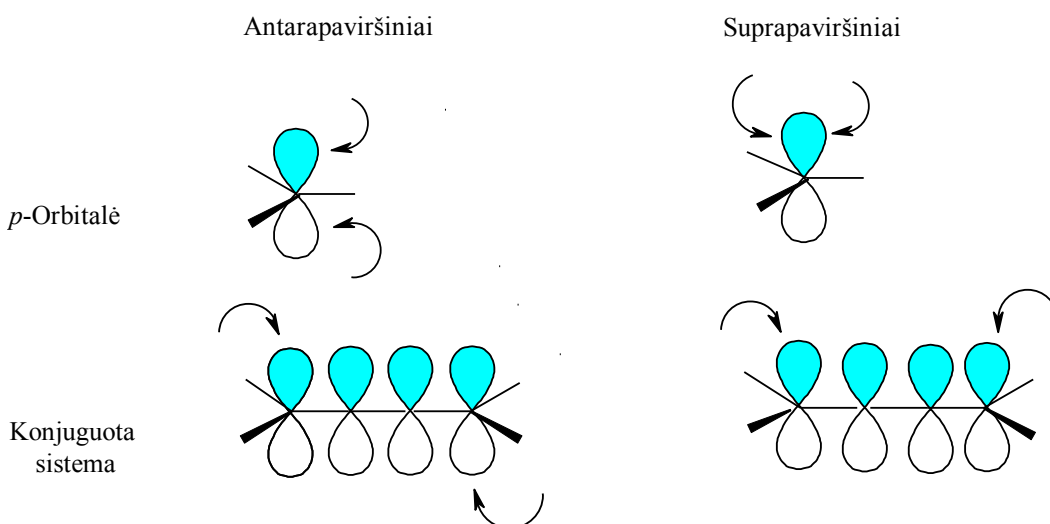
**A23 Anomerizacija** (anomerization) -  $\alpha$ - ir  $\beta$ -anomerų tarpusavio virsmas.

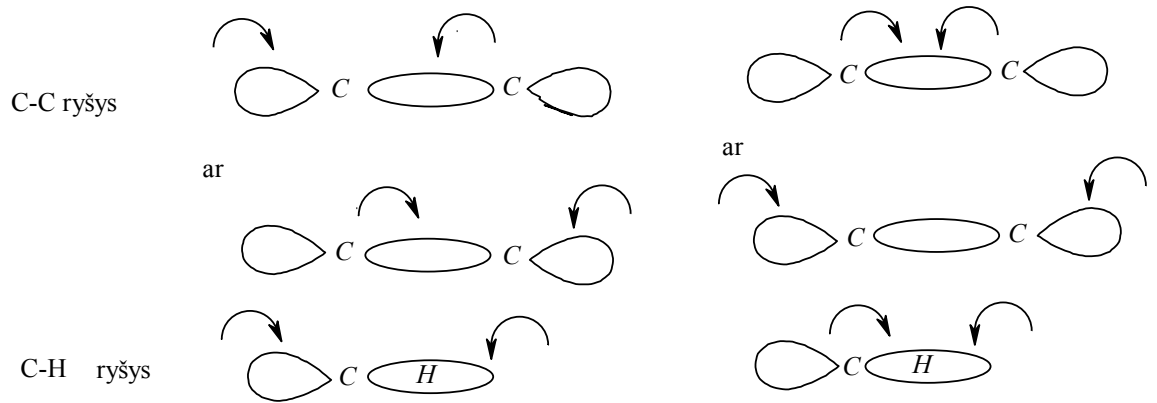
**A24 Antarapaviršiniai (antarafacialiniai) procesai** (antarafacial processes) - reakcijos, kurioms vykstant susidaro ar nutrūksta ryšiai prie vieno arba dviejų sujungtų centrų priešingose fragmentų pusėse.

Tais atvejais, kai ryšiai susidaro arba nutrūksta toje pačioje fragmento pusėje, tokie procesai vadinami “**suprapaviršiniais (supafacialiniais) procesais**” (suprafacial processes).

Tai gerai matyti esant plokščioms (arba artimoms plokščiai) struktūroms t.y., kai *p* orbitalė izoliuota arba  $\pi$  sistema konjuguota.

Terminai “antarapaviršinis” bei “suprapaviršinis” taikomi ir tais atvejais, kai pagrindinė pakitimuose dalyvaujanti fragmento dalis yra du  $\sigma$  ryšiu sujungti atomai. Jei ryšių pokyčiai vyksta tą patį banginės funkcijos ženklą turinčių orbitalių srityse, tokie procesai vadinami suprapaviršiniais, o jei orbitalių banginių funkcijų ženklai yra priešingi - antarapaviršiniais.

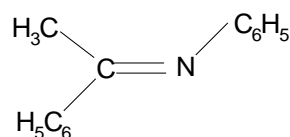




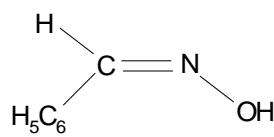
Suprapaviršinių procesų metu, kai dalyvauja  $\sigma$  ryšiai tarp dviejų sočiųjų anglies atomų, konfigūracija prie abiejų atomų išlaikoma arba pasikeičia. Įvykus antarpaviršiniams procesams, konfigūracija pasikeičia tik prie vieno atomo, o prie kito lieka nepakitusi.

**A25** *anti* (*anti*-) - dėmuo pažymintis priešingybę ir nurodantis:

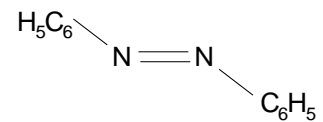
a) izomerus, kai junginiuose yra  $>C=N-$  ir  $-N=N-$  ryšiai (Z oksimus, E enaminus ar E azojunginius);



*anti*-enaminas  
E enaminas

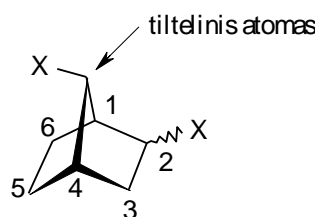


*anti*-benzoksimas  
Z benzoksimas

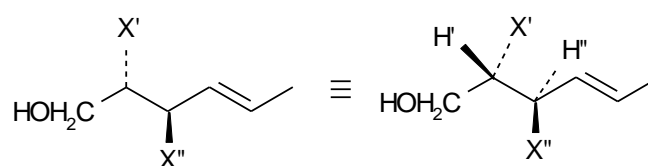


*anti*-azobenzenas  
E azobenzenas

b) pakaito prie bicikloalkanų tiltelinio atomo, nukreipto į mažiausią numerį turinčio pakaito priešingą pusę, padėtį;



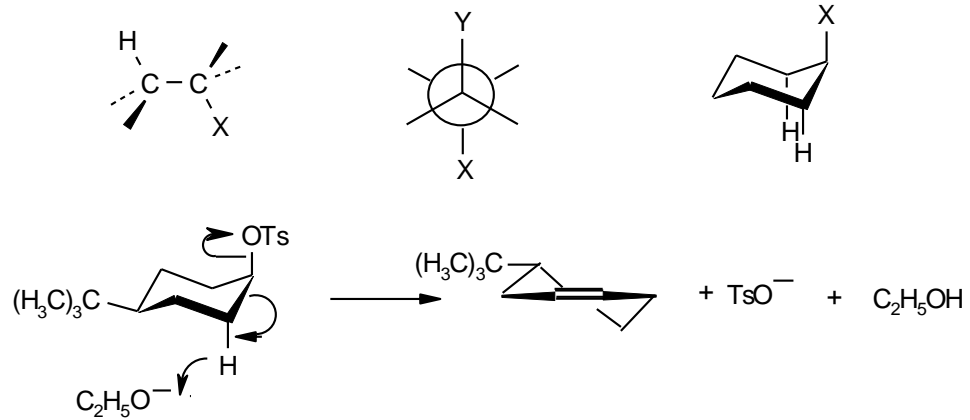
c) dviejų stereogeninių molekulės centrų santykinę konfigūraciją, kai anglies atomų grandinė plokštumoje vaizduojama zigzagine projekcija. Jei pakaitai prie stereogeninių centrų yra priešingose grandinės plokštumos pusėse (dvisienis kampas yra didesnis nei  $90^0$ ), tai tokia pakaitų santykinė konfigūracija vadinama *anti*, o esant pakaitams toje pačioje grandinės plokštumos pusėje (dvisienis kampas yra mažesnis nei  $90^0$ ) – *sin*.



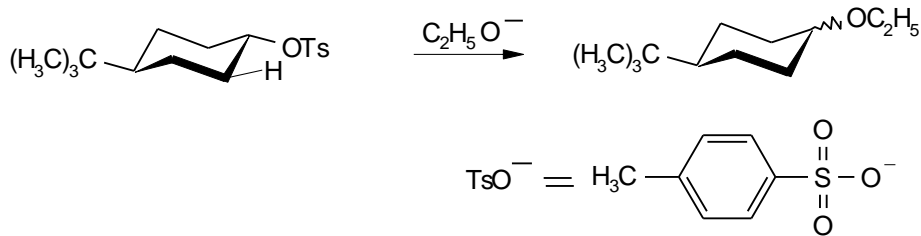
X' ir X'' bei H' ir H'' *anti*-padėtyse  
H' ir X'' bei X' ir H'' *sin*-padėtyse

- c) dviejų vicinalinių pakaitų erdvinį išsidėstymą, nurodant konformacijas pagal Klaino-Prelogo sistemą. Žr. Klaino-Prelogo sistema;  
 d) prisijungimo ar eliminavimo kryptį. Žr. *anti*-Prisijungimas, *anti*-Eliminavimas.

**A26 *anti* Eliminavimas** (*anti*-elimination)- eliminavimo reakcija, kurios metu atskyla vici-naliniai pakaitai, esantys *anti*-periplanarinėje (visiškai sustabdytoje) konformacijoje.

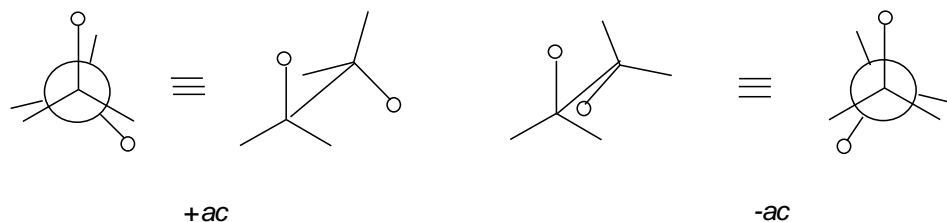


Tačiau:

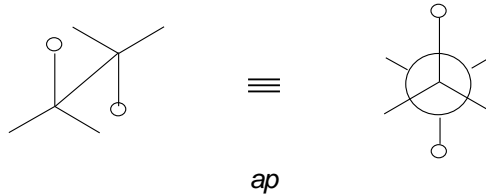


Tozilinė grupė ir jos atžvilgiu prie  $\beta$  anglies atomo esantys vandenilio atomai yra ekvatorinėse padėtyse, t.y. jie nėra *anti* padėtyse, todėl eliminavimo reakcija nevyksta.

**A27 *anti*-Klininė konformacija** (*ac*) (anticlinal conformation) - IUPAC rekomenduojamas terminas konformacijoms, kuriose dvisienis kampas  $\theta$  tarp dviejų vicinalinių pakaitų yra  $+120^\circ \pm 30^\circ$  (*+ac*) arba  $-120^\circ \pm 30^\circ$  (*-ac*), apibūdinti. 1,2-Dipakeistų etano darinių bei butano arba ilgesnės grandinės alkanų atveju šios konformacijos dažnai vadinamos dalinai užstotosiomis konformacijomis. Žr. Klaino-Prelogo sistema.



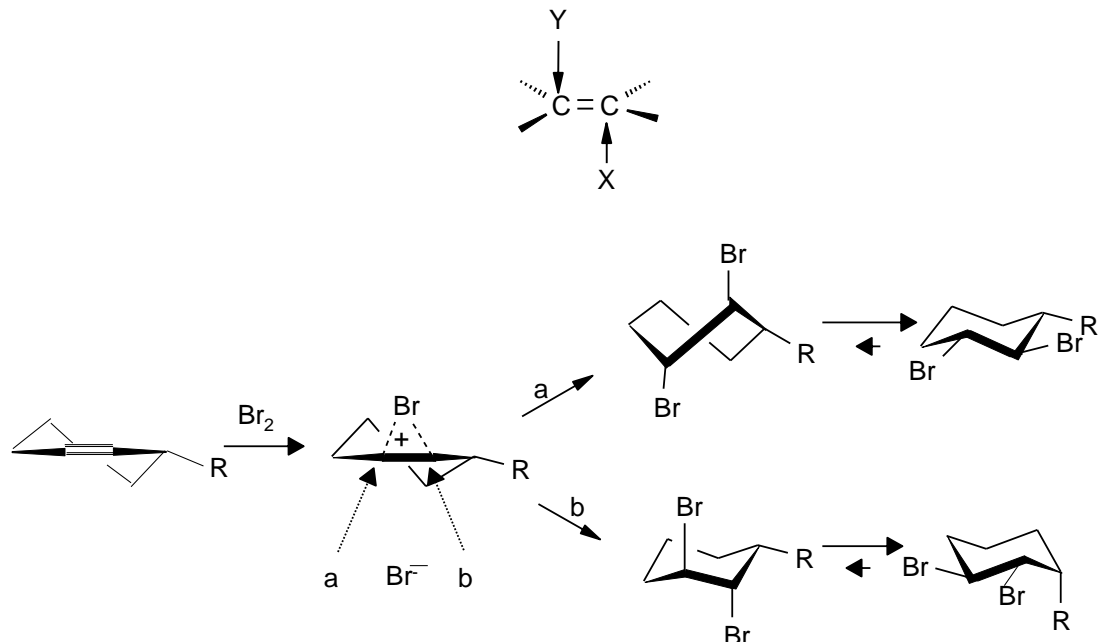
**A28 anti-*peri*-Planarinė konformacija (*ap*)** (antiperiplanar conformation) - IUPAC rekomenduojamas terminas konformacijoms, kuriose dvisienis kampas  $\theta$  tarp dviejų vicinalinių pakaitų yra  $180^\circ \pm 30^\circ$ , apibūdinti. 1,2-Dipakeistų etano darinių bei butano ar ilgesnės grandinės alkanų atveju šios konformacijos dažnai vadinamos visiškai sustabdytosiomis arba transoidinėmis konformacijomis. Žr. Klaino-Prelogo sistema.



**A29 anti-*peri*-Planarinis eliminavimas** (antiperiplanar elimination) - *anti* eliminavimas.

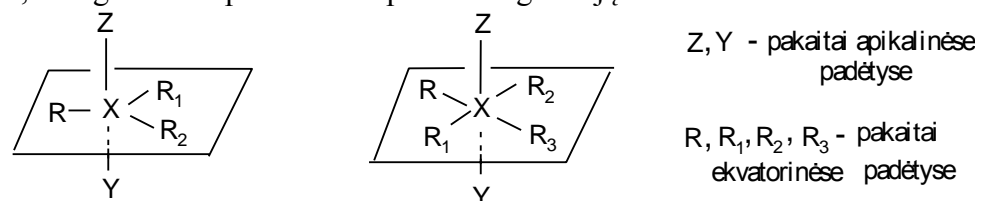
**A30 anti-*peri*-Planarinis prisijungimas** (antiperiplanar addition) - *anti* prisijungimas.

**A31 anti Prisijungimas** (*anti*-addition) - abiejų molekules fragmentų prisijungimas iš skirtingų  $\pi$  ryšio plokštumos pusių.



**A32 Antipodai** (antipodes) - priešingi vienas kitam objektai. Žr. optiniai antipodai.

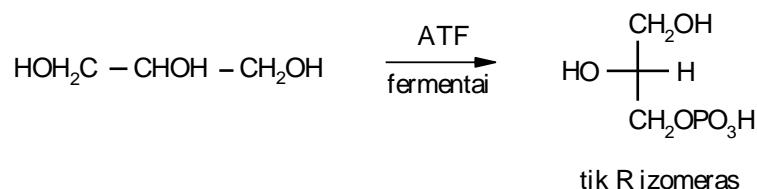
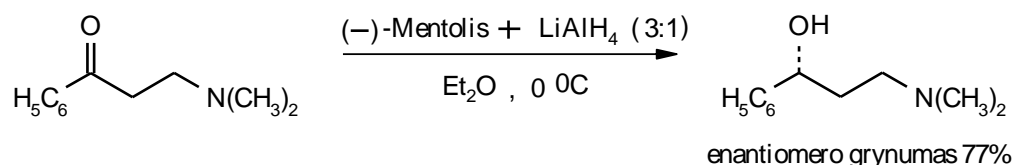
**A33 Apikalinė padėtis** (apical position) - atomų arba grupių, nesančių plokštumoje, kurioje yra dauguma kitų molekules atomų, padėtis. Būdinga trigoninės dipiramidės, tetragoninės piramidės, tetragoninės dipiramidės ir pan. konfigūraciją turinčioms molekulėms.



**A3 Apskritimiškai poliarizuota šviesa** (circularly polarized light) - tokia šviesos elektromagnetinių bangų spinduliuotė, kai elektrinio lauko vektoriaus viršūnė brėžia spiralę apie

spinduliavimo krypties ašį, t.y. į kairę pusę (kairėn apskritimiškai poliarizuota šviesa) arba į dešinę pusę (dešinėn apskritimiškai poliarizuota šviesa).

- A35 Apskritiminis dichroizmas** (circular dichroism, CD) - enantiomerų geba nevienodai sugerti dešinėn ir kairėn apskritimiškai poliarizuotą šviesą, t.y. vienas enantiomeras stipriau sugeria vieną iš dviejų apskritimiškai poliarizuotos šviesos komponentų.
- A36 Asimetrija** (asymmetry) - simetrijos nebuvimas (objektas neturi jokių kitų simetrijos elementų, išskyrus pirmos eilės simetrijos ašį  $C_1$  bei tapatų tašką E). Terminai "asimetrija" bei "asimetrinis" buvo laisvai vartojami veidrodinio posūkio simetrijos ašies neturinčioms (t.y. chiralinėms) molekulėms nurodyti ir įprotis vartoti šiuos terminus išliko tradicinėse sąvokose asimetrinis anglies atomas, asimetrinė sintezė, asimetrinė indukcija ir pan.
- A37 Asimetrinė indukcija** (asymmetric induction) - tradicinis terminas, nurodantis, kad cheminės reakcijos metu vieno enantiomero arba diastereohero susidaro daugiau negu kito dėl substrato, reagento, katalizatoriaus ar aplinkos chiralizmo įtakos.
- 1,2-Asimetrinė indukcija** - chiralinio centro pakaitų, esančių šalia reaguojančio atomo, erdvinio išsidėstymo įtaka reakcijos metu susidariusio vyraujančio stereoizomero konfigūracijai. Pavyzdžiui, Kramo taisyklė.
- 1,3-Asimetrinė indukcija** - tokia pat įtaka, kai minėti centrai atskirti dviem viengubaisiais ryšiais.
- 1,4-Asimetrinė indukcija** - tokia pat įtaka, kai minėti centrai atskirti trimis viengubaisiais ryšiais. Pavyzdžiui, Prelogo taisyklė.
- A38 Asimetrinė katalizė** (asymmetric catalysis) - stereoselektyvioji reakcija, vykstanti dėl chiralinių katalizatorių poveikio.
- A39 Asimetrinė molekulė** (asymmetric molecule) - neturinti jokių kitų simetrijos elementų, išskyrus pirmos eilės simetrijos ašį  $C_1$  bei tapatų tašką E, molekulė. Gali būti chiralinė.
- A40 Asimetrinė sintezė** (asymmetric synthesis) - tradicinis terminas optiškai aktyvių junginių sintezei apibūdinti. Reakcijos metu pradiniam junginyje atsiranda chiralinis centras (paprastai asimetrinis atomas) ir susidaro nevienodi enantiomerų ar diastereohero kiekiai. Pastaruoju metu vietoje šio termino siūloma vartoti enantioselektyvioji ar diastereoselektyvioji sintezė (bendrai - stereoselektyvioji sintezė).

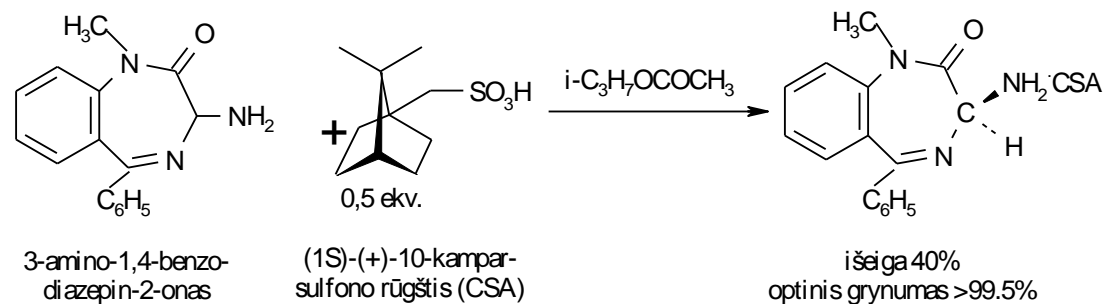


**A41 Asimetrinės sintezės laipsnis** (degree of asymmetric synthesis) - stereoselektyviosios reakcijos metu susidarančio vieno enantiomero ar epimero išėigos perteklius procentais, palyginti su kito izomero išėiga.

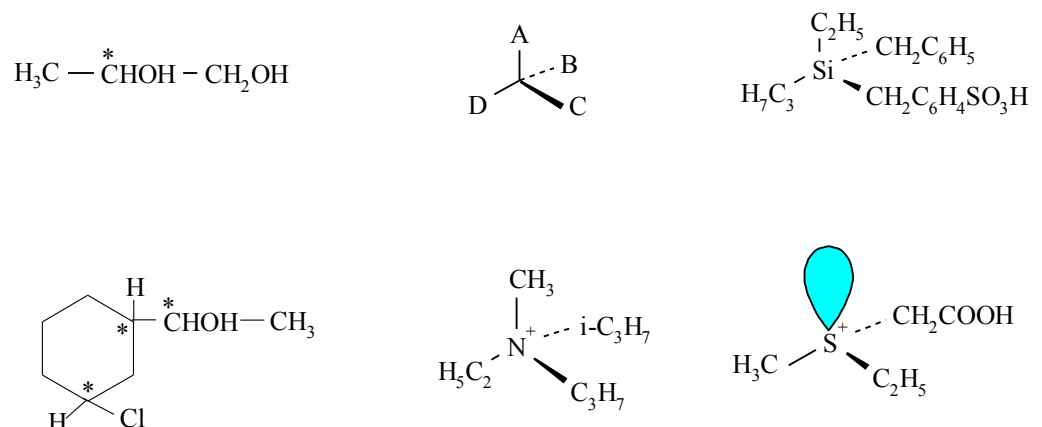
**A42 Asimetriniai virsmai** (asymmetric transformations) - pusiausvyroje esančio stereo-izomerų mišinio (dažniausiai 1:1, t.y. racemato) virsmas vienu grynu enantiomeru ar diastereomeru, arba jų santykio pasikeitimas (vieno stereoizomero atsiranda daugiau). Tokie asimetriniai virsmai kartais vadinami **deracemizacija** (deracemisation).

**Pirmos rūšies** (first kind) **asimetriniai virsmai** (kartais neteisingai vadinami pirmo laipsnio asimetriniais virsmais - first-order asymmetric transformations) - asimetriniai virsmai, kai tirpale arba lydale nusistovi pusiausvyra, kurioje vyrauja termodinamiškai stabilesni stereoizomerai. Enantiomerų virsmams būtina chiralinė aplinka (Pavyzdžiui, chiralinis tirpiklis).

**Antros rūšies** (second kind) **asimetriniai virsmai** - procesai, kai iš tirpale ar lydale pusiausvyroje esančių stereoizomerų išsikristalizuoja vienas grynas (ar beveik grynas) enantiomeras ar diastereomeras. Šios rūšies asimetriniai virsmai kartais vadinami kristalizacijos nulemtais asimetriniais virsmais (crystallization-induced asymmetric transformations).

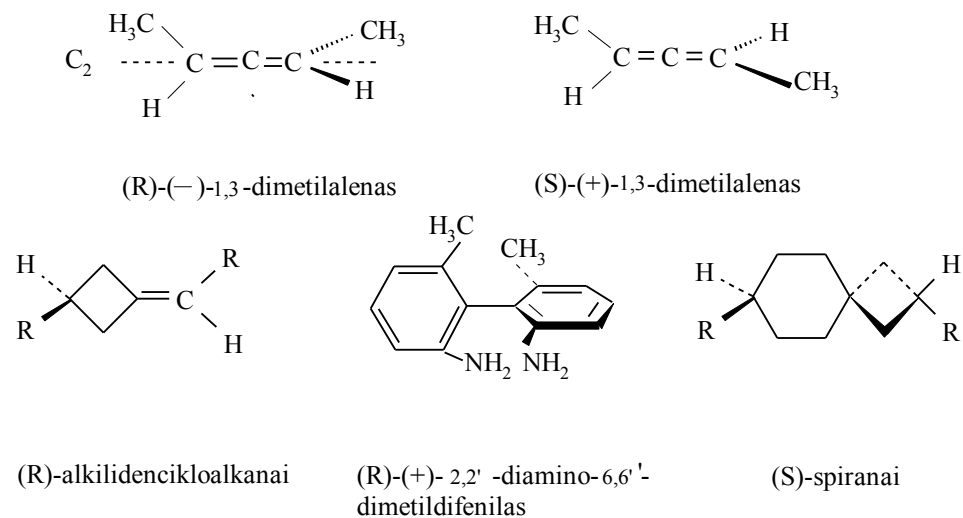


**A43 Asimetrinis atomas** (asymmetric atom) - tradicinis (vant'Hoff) tetraedrinio atomo, sujungto su keturiais skirtingais atomais ar skirtingomis atomų grupėmis apibūdinimas. Vietoje vieno pakaito gali būti laisva elektronų pora. Asimetrinis atomas gali būti žymimas žvaigždute \*.

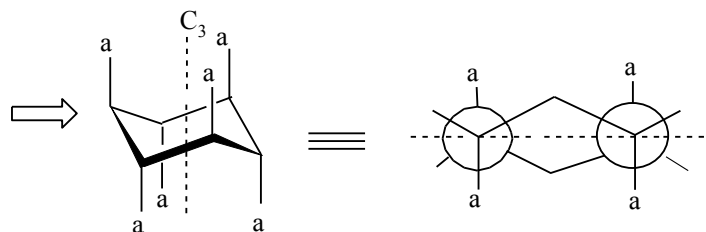


**A44 Asimetrinis centras** (asymmetric center) - nevartotinas chiralinio centro sinonimas.

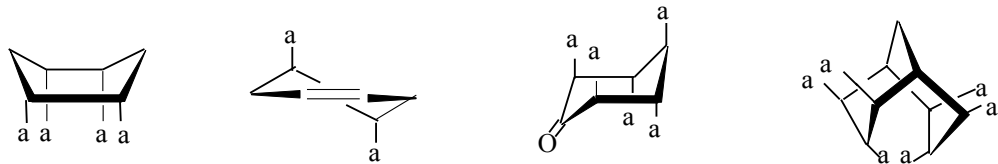
- A45 Asimetrinis skilimas** (asymmetric decomposition) - procesas, kai dėl asimetrijos faktoriaus (Pavyzdžiui, apskritimiškai poliarizuotos šviesos) poveikio racematas skyla į enantiomerus nevienodu greičiu.
- A46 Ašinė simetrija** (axial symmetry) - objekto, pasukto apie simetrijos ašį, savybė sutapti su pačiu savimi.
- A47 Ašinis** (axial) - terminas, nurodantis erdvinę ryšio arba pakaito padėtį cikloheksane bei giminiuose junginiuose.
- A48 Ašinis chiralitetas** (axial chirality) - chiralitetaus pasižymintį simetrinių molekulių (turi **chiralinę ašį** - chiral axis) tipas. Pavyzdžiui,  $C_2$  simetrijos ašies (chiralinės ašies) atžvilgiu keturi pakaitai (po porą skirtingų) yra skirtingose ašies kertančiose plokštumose (alenuose - statmenose).



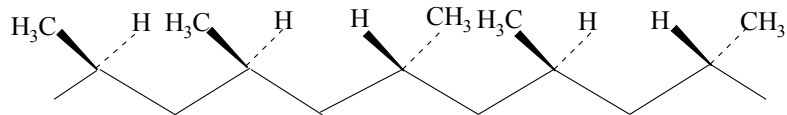
- A49 Ašinis pakaitas** (axial ligand) - atomas ar atomų grupė sujungta su žiedu ašiniu ryšiu. Ašiniai pakaitai ir ašiniai ryšiai žymimi raide *a*.
- A50 Ašinis ryšys** (axial bond) - kovalentinis pakaito ir cikloheksano žiedo kėdės konformacijoje ryšys, nukreiptas išilgai  $S_6$  arba  $C_3$  simetrijos ašies. Palyginimui Žr. ekvatorinis ryšys.



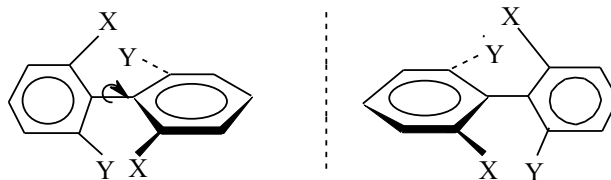
Bendroju atveju visi ryšiai, beveik statmeni plokštumai, kurioje yra dauguma cikloheksano žiedą sudarančių molekulių atomų, yra vadinami ašiniais.



**A51 Ataktinis polimeras** (atactic polymer) - reguliarusis polimeras, kurio molekulėje yra vienodas skaičius galimų konfigūracinių grandžių, atsitiktinai išsidėsčiusių grandinėje. Chiralinių centrų santykinė konfigūracija polimero grandinėje yra atsitiktinė.



**A52 Atropoizomerija** (atropoisomerism) - optinė izomerija, kai molekulės asimetriją nulemia jos fragmentų ribotas sukimasis apie viengubąjį ryšį.



Konformaciniai enantiomerai, esamomis sąlygomis nevirstantys vienas kitu dėl sustabdyto sukimosi apie viengubąjį ryšį, vadinami **atropoizomerais** (atropoisomers).

**A53 Auerso-Skito taisyklė** (Auwers - Skita rule) - dipakeistų cilkoheksano darinių, turinčių ekvatorinius pakaitus, virimo temperatūros, lūžio rodiklio bei tankio reikšmės yra mažesnės nei atitinkamų darinių, turinčių ašinius pakaitus.

**A54 A vertė** (A value) - pakaito konformacinės energijos skaitinė išraiška kJ/mol. Žr. konformacinę pakaito energija.




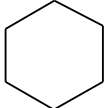
Pakaitas	A, kJ/mol	Pakaitas	A, kJ/mol
-HgBr	0	-CH <sub>3</sub>	7,1
-CN	0,63	-COOH	5,65
-Cl	1,8	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	< 18,42

## B

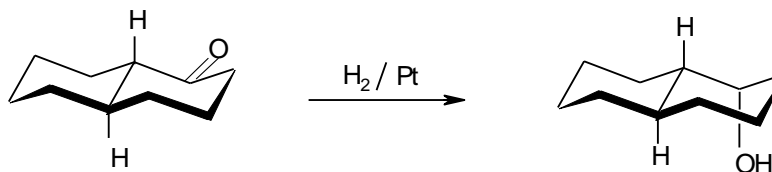
**B1 Bajerio įtemptis** (Baeyer strain) - Bajerio pasiūlytas aliciklinių junginių stabilumo (gebėjimo susidaryti arba atsidaryti) priklausomybės nuo žiedo dydžio priežasties paaiškinimas. Bajerio įtemptis (dažnai vadinama kampine įtemptimi) remiasi prielaida, kad žiedą sudarantys atomai yra plokštumoje, todėl įtemptis yra lygi  $\frac{1}{2}(109^{\circ}28' - x)$ , kur x - taisyklingo daugiakampio vidinis kampas..



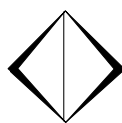
Sočiųjų žiedų Bajerio įtępties energija - papildoma molekulės energija, atsirandanti dėl valentinių kampų nuokrypio, yra proporcinga tetraedrinio kampo ir nagrinėjamos molekulės, įsivaizduojamos kaip plokščiasis daugiakampis, vidinio kampo reikšmių skirtumo kvadratui. Dažniausiai Bajerio įtępties energija pateikiama perskaičiuota vienai  $-\text{CH}_2-$  grupei.

				
$24^{\circ}44'$	$9^{\circ}44'$	$0^{\circ}44'$	$-5^{\circ}16'$	kampinė įtęptis nuokrypis nuo tetraedrinio kampo įtępties energija vienai $-\text{CH}_2-$ grupei (kJ/mol)
$49^{\circ}28'$	$19^{\circ}28'$	$1^{\circ}28'$	$-10^{\circ}32'$	
38,4	27,5	5,19	0	

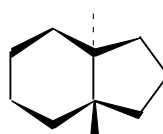
- B2 Bartono taisyklė** (Barton's rule) - redukuojant turinčius pakaitų cikloheksanono darinius rūgščioje terpėje esant katalizatoriams, hidroksigrupė susidaro ašinėje padėtyje, o naudojant natrį alkoholyje - ekvatorinėje. Taisyklė nusako tik selektyviojo proceso tendenciją ir nėra absoliučiai griežta. Ji plačiai taikoma steroidinių bei terpenoidinių ketonų, o taip pat oksimų redukcijos erdvinę kryptį nusakyti.



- B3  $\beta$  (beta)** - simbolis, vartojamas steroidų, angliavandenių, ciklinių junginių chiralinio centro santykinai konfigūracijai apibūdinti. Palyginimui žr.  $\alpha$ .
- B4 Biciklinis junginys** (bicyclic compound) - junginys, turintis du žiedus su dviem arba daugiau bendrų atomų.



biciklo[1.1.0]butanas

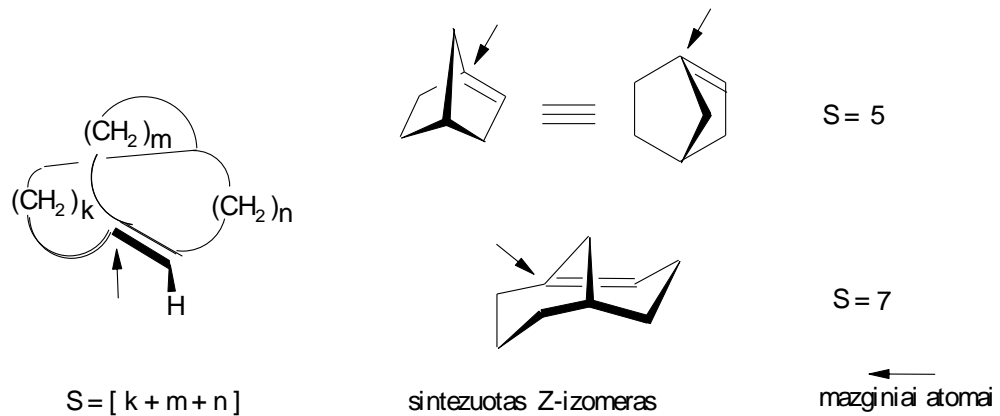


trans-biciklo[4.3.0]nonanas

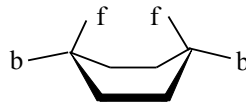


biciklo[2.2.2]oktanas

- B5 Bredto taisyklė** (Bredt's rule) - dvigubasis ryšys biciklinėse sistemose negali susidaryti prie **mazginio** (bridgehead) atomo (1924m.). Vėliau (pradedant 1967m.) nustatyta, kad tai nėra absoliuti taisyklė. Stabilūs junginiai, kuriuose dvigubasis ryšys yra prie mazginio atomo biciklinėse sistemose, gali būti išskirti, jei tiltelinių atomų suma  $S \geq 7$ . Tačiau nestabilūs tarpiniai junginiai su dvigubuoju ryšiumi gali susidaryti, kai  $S = 5$  ar  $6$ .

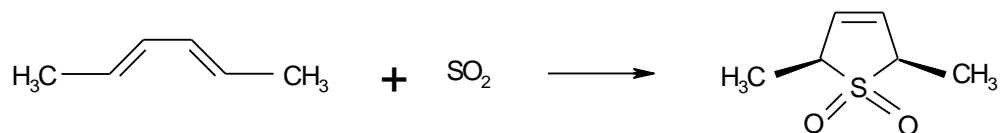


- B6 Briusterio metodas** (Brewster's method) - chiralinių organinių junginių tiesiškai poliarizuotos šviesos sukimo kampo dydžio bei ženklo apskaičiavimo metodas pagal ryšių tarpatominius ilgius ir grupių gebėjimą poliarizuotis. Molekulė įsivaizduojama kaip spiralinis puslaidininkis, kuriame juda elektronai.
- B7 Bušprito padėtis** (bowsprit position) - pakaitų (b), prijungtų prie dviejų nesančių toje plokštumoje kaip valtės konformacijoje esančio cikloheksano žiedo likusieji keturi anglies atomai, padėtis. Prie cikloheksano žiedo šioje padėtyje esantys pakaitai yra prijungti ryšiais, kurie yra lygiagretūs minėtai plokštumai. Kiti du pakaitai (f) prie šių dviejų anglies atomų yra "vėliavos stiebo" (flagpole) padėtyse.



C

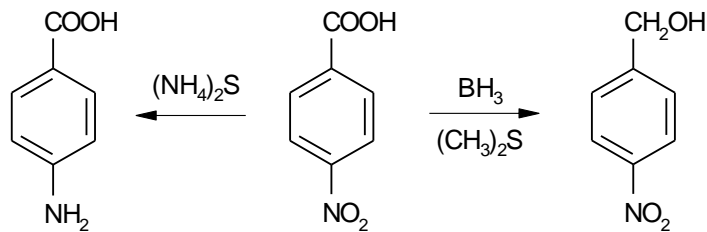
- C1 Centrinis chiralishkumas** (central chirality) - asimetrija, atsirandanti dėl molekulės chiralinio centro.
- C2 Cheletropinė reakcija** (cheletropic reaction) - cikloprisijungimo reakcija, kai konjuguotos sistemos kraštiniai atomai sudaro du naujus  $\sigma$  ryšius su tuo pačiu reagento atomu.



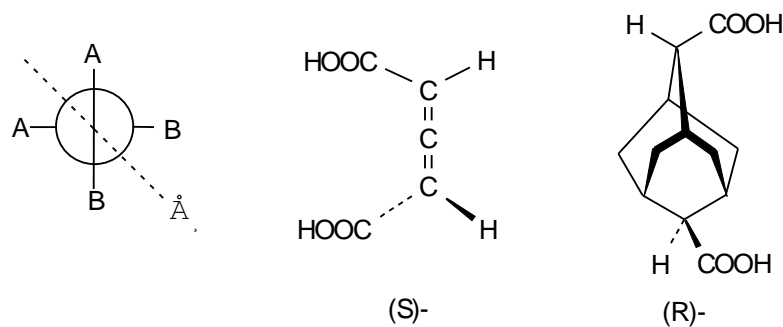
- C 3 Chemoselektyvumas** (chemoselectivity) - skirtinga reagento geba sąveikauti daugiausia su viena iš dviejų ar kelių molekulės funkcinų grupių. Reagentas pasižymi dideliu selektyvumu, jei jis reaguoja tik su kai kuriomis funkcinėmis grupėmis.

Terminas taip pat naudojamas ir tais atvejais, kai skirtingi reagentai pasirinktinai reaguoja su skirtingomis funkcinėmis grupėmis.

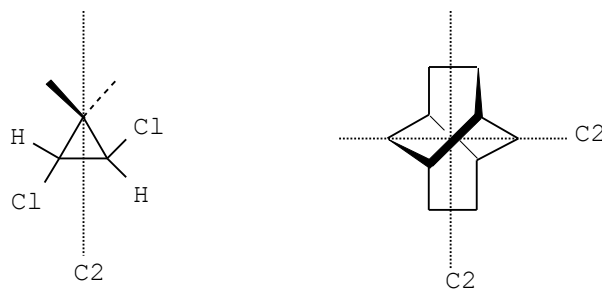
- C4 Chemoselektyviosios reakcijos** (chemoselective reactions) - reakcijos, kuriose dalyvauja tik viena iš kelių vienodų ar skirtingų pradinio junginio funkcinių grupių.



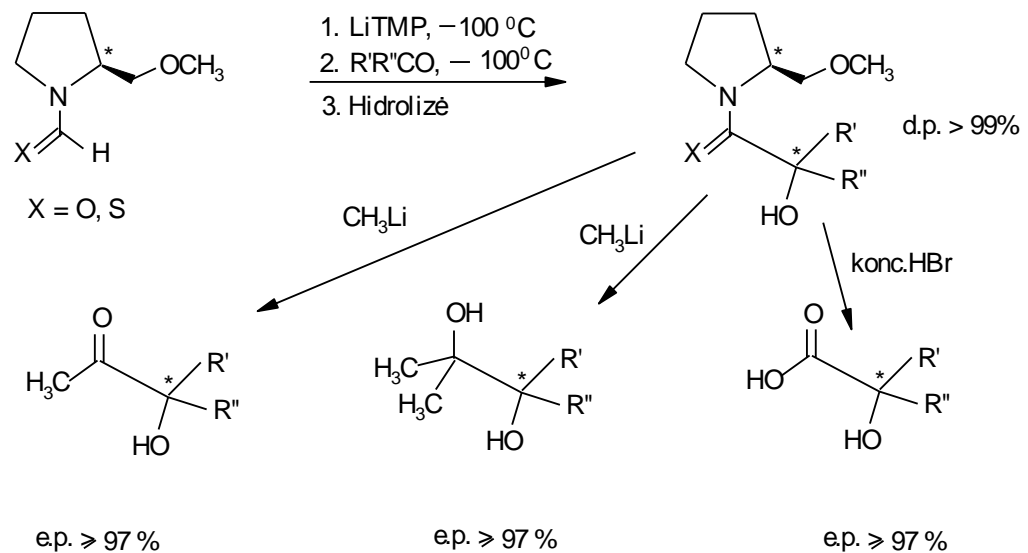
- C5 Chiralinė ašis** (chiral axis, axis of chirality) -  $C_n$ -eilės simetrijos ašis, kurios atžvilgiu pakaitai yra taip išsidėstę, kad molekulė nesutampa su savo veidrodiniu atspindžiu. Pavyzdys gali būti alenų arba adamantanų  $C_2$  simetrijos ašis, kur statmenose plokštumose yra po porą skirtingų pakaitų. Žr. ašinis chiraliskumas.



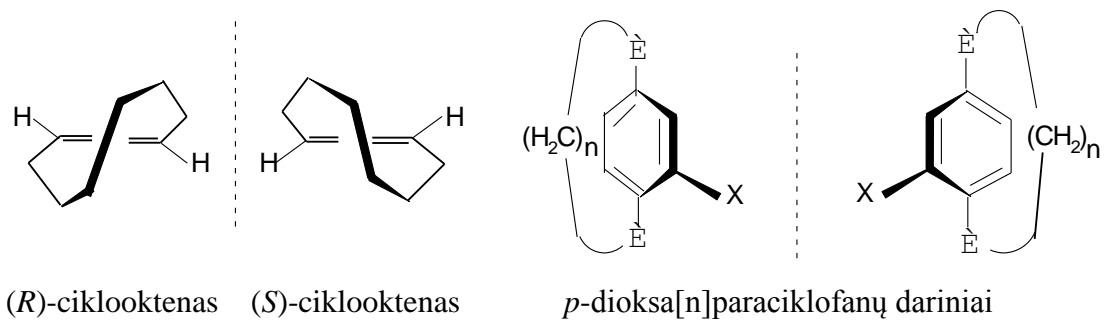
- C6 Chiralinė molekulė** (chiral molecule) - asimetrinė, veidrodinio posūkio ašies  $S_n$  neturinti molekulė. Gali turėti  $C_n$ -eilės simetrijos ašis.



- C7 Chiraliniai pagalbininkai** (chiral auxiliaries) - junginiai, su reaguojančiaja molekule sudarantys laikinus chiralinius darinius. Jie nulemia vieną ar daugiau diastereoselektyviųjų stadijų ir todėl tokių chiralinių pagalbininkų naudojimas gali būti viena iš galimų enantioselektyviosios sintezės strategijų. Pavyzdžiui, panaudojant (*S*)-2-metoksimetilpirolidino darinius (formamidą ar tioformamidą) bei įvairius ketonus ir chroma-tografiškai atskyrus susidariusius diastereomerus, geromis išėigomis sintetinami grynai (enantiomero perteklius  $\geq 97\%$ ) enantiomeriniai  $\alpha$ -hidroksiketonai,  $\alpha$ -hidroksirūgštys, vicinaliniai dioliai ir kiti junginiai.

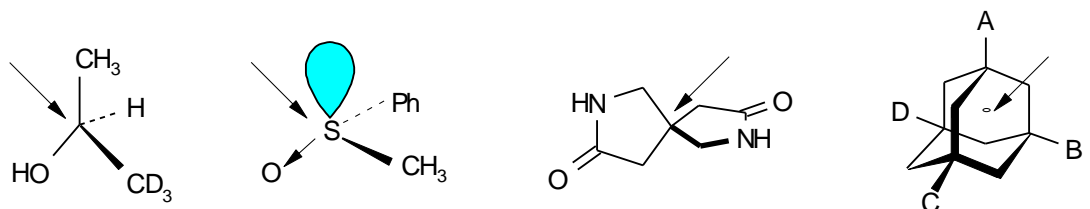


**C8 Chiralinė plokštuma** (chiral plane) - daugumą molekules atomų kertanti plokštuma, kurios atžvilgiu likusieji molekules atomai yra išsidėstę asimetriškai. pavyzdžiui, (*E*)-ciklookteno chiralinėje plokštumoje yra du  $\text{sp}^2$  anglies atomai ir keturi su jais sujungti kiti atomai. Žr. plokštuminis chiraliskumas.



**C9 Chiralinis** (chiral) - terminas, vartotinas vietoje ankstesnių sąvokų - “asimetrinis” ir “disimetrinis”.

**C10 Chiralinis centras** (chiral center) - tam tikras atskaitos taškas molekulėje, kurio atžvilgiu atomų ar grupių išsidėstymas erdvėje nulemia molekules chiraliskumą. Dažniausiai tai asimetrinis atomas.



**C11 Chiraliskumas** (chirality, handedness) - geometrinė objekto savybė nesutapti su savo atvaizdu idealiaame plokščiame veidrodyje. Chiraliskumu pasižymi molekules ar kiti objektai neturintys veidrodinio posūkio ašies  $S_{2n}$  (simetrijos plokštumos  $\sigma = S_1$  bei simetrijos centro  $i = S_2$ ).

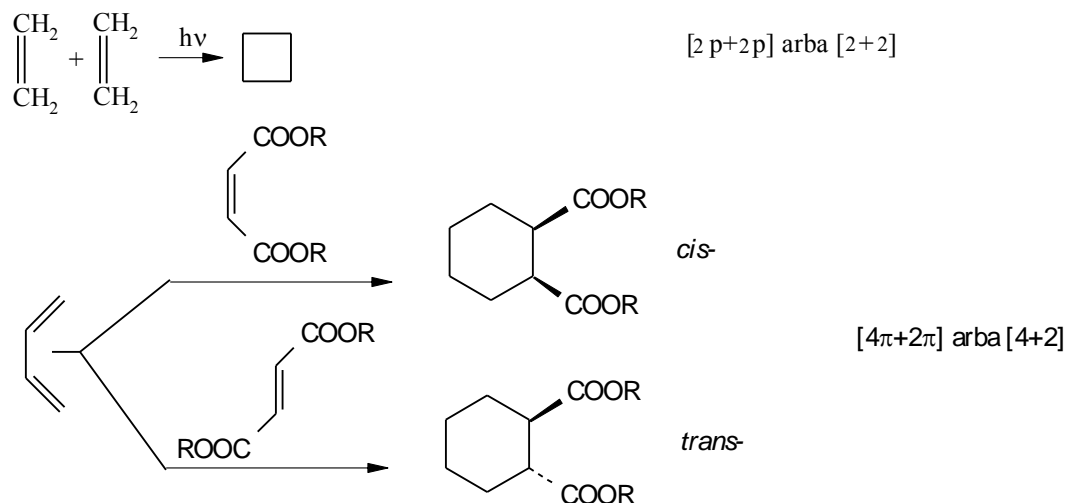
**C12 Chiroptiniai metodai** (chiroptical methods) - optiniai metodai - poliarimetrija, optinio sukimo dispersija, emisijos apskritinė poliarizacija (circular polarization of emission)

apskritiminis dichrozimas, charakterizuojantys chiralines (neracemines) medžiagas ir padedantys atpažinti abu chiralinio junginio enantiomerus.

**C13 Chiroptiniai reiškiniai** (chiroptical phenomena) - reiškiniai, stebimi sąveikaujant chiralinei aplinkai ir tiesiškai ar apskritimiškai poliarizuotai šviesai.

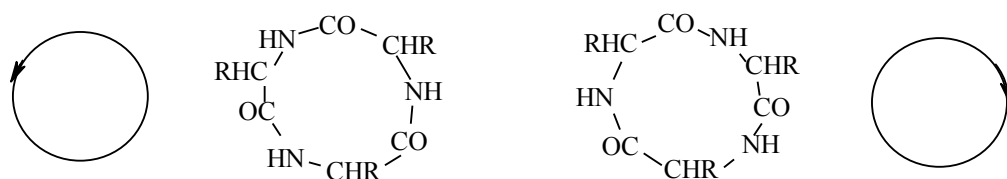
**C14 Cikloprisijungimas** (cycloaddition) - reakcija, kurios metu vienos, dviejų ar daugiau nesočiųjų junginių molekulių galiniai atomai susijungia ir susidaro ciklinis aduktas, atsirandant naujiems  $\sigma$  ryšiams, bet nevykstant jokioms eliminavimo reakcijoms.

Šios reakcijos klasifikuojamos pagal reakcijoje dalyvaujančių molekulių  $\pi$  elektronų (tinkamesnė klasifikacija) arba žiedą sudarančių atomų skaičių ir tai nurodoma skliausteliuose. Apibūdinant tą pačią reakciją, nurodomi skliausteliuose skaičiai gali ir nesutapti, Pavyzdžiui, trečioji schema.

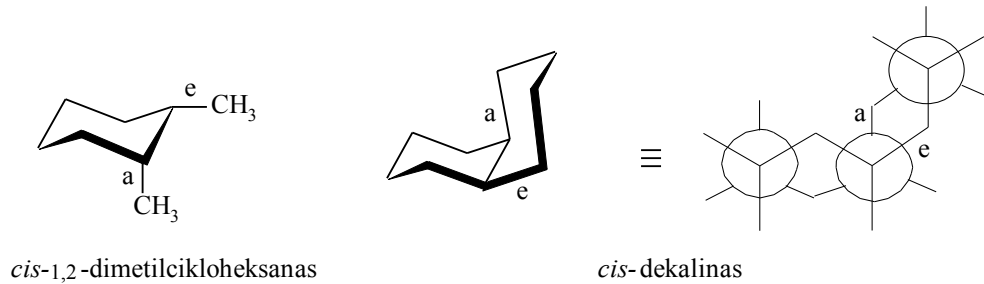


Prisijungimo stereochemijai nurodyti papildomai vartojami simboliai *a* (antarpaviršinis procesas) arba *s* (suprapaviršinis procesas). Tada įprastinė Dilso-Alderio reakcija bus žymima  $[4_s+2_s]$  arba  $[\pi 4_s + \pi 2_s]$ .

**C15 Ciklostereoizomerija** (cyclostereoisomerism) - erdvinė izomerija, kai ciklinėje sistemoje tos pačios ar skirtingos konfigūracijos chiraliniai centrai yra išsidėstę skirtinga ryšių seka.



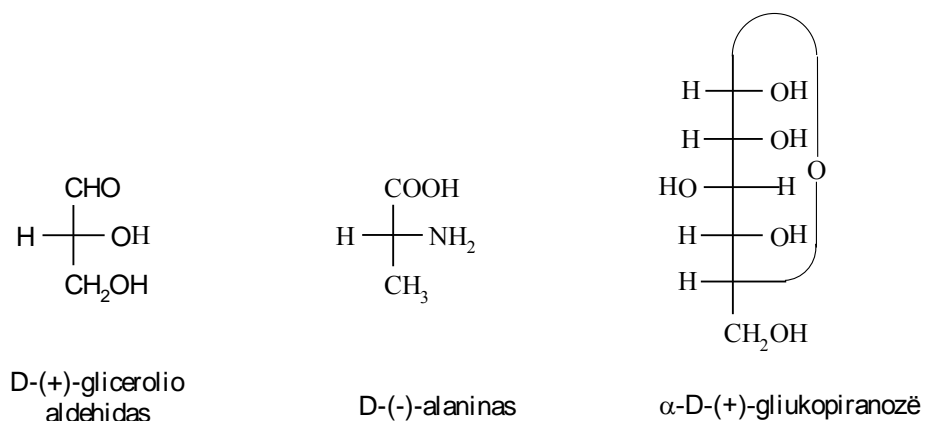
- C16 *cis* - dėmuo, nurodantis pakaitų išsidėstymą vienoje  $\pi$  ryšio ar ciklo plokštumos pusėje bei ciklų sujungimą kondensuotuose cikliniuose junginiuose. Žr. *cis* izomerai.
- C17 *cis* **Eliminavimas** - (cis-elimination) - tiksliau *sin*-eliminavimas.
- C18 *cis* **Izomerai** (*cis*-isomers) - erdviniai izomerai (diastereoizomerai), kuriuose pakaitai yra *cis* padėtyse. Alkenų atveju naudotina *E*, *Z*-nomenklaturā. Žr. *Z* alkenai.



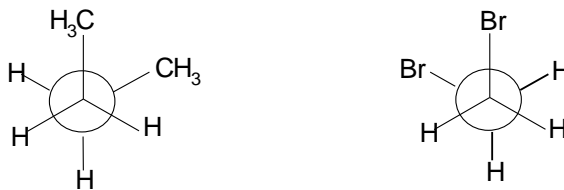
- C19 **Cisoidinė konformacija** (*cisoid* conformation) - vartotas, tačiau nerekomenduotinas, terminas *sin-peri*-planarinei (visiškai užstotajai) konformacijai apibūdinti.
- C20 *cis* **Prisijungimas** (*cis*-addition) - tiksliau *sin* prisijungimas.

## D

- D1 **D** - simbolis, nurodantis tokią asimetrinio atomo santykinę konfigūraciją, kokia yra dešiniojo sukimo glicerolio aldehido molekulėje. Pastaruoju metu šis simbolis taikomas tik  $\alpha$ -aminorūgštims ir angliavandeniams.



- D2 *d* - nevartotinas simbolis. Simbolis buvo vartojamas nurodyti optiškai aktyvią medžiagą prėjusios tiesiškai poliarizuotos šviesos pasisukimo kryptį pagal laikrodžio rodyklę. Vietoje šio simbolio reikia naudoti ženklą (+) ir tokią medžiagą vadinti dešiniojo sukimo izomeru.
- D3 **Dalinai sustabdytoji konformacija** (partially staggered conformation; gauche conformation) - alkanų ar jų darinių konformacija, kai dvisienis kampas  $\theta$  tarp dviejų didesniųjų vicinalinių pakaitų yra artimas  $+60^\circ$  ar  $-60^\circ$ .



- D4 Dalinai užstotoji konformacija** (partially eclipsed conformation) - alkanų ar jų darinių konformacija, kai dvisienis kampas  $\theta$  tarp dviejų didesniųjų vicinalinių pakaitų artimas  $+120^0$  arba  $-120^0$ .

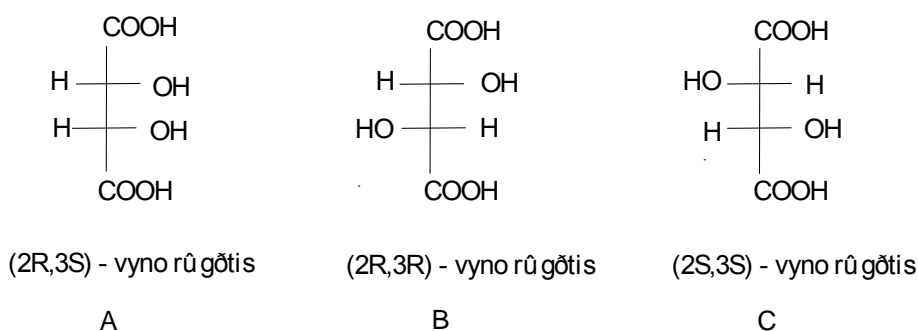


- D5 Dalinė asimetrinė sintezė** (partially asymmetric synthesis) - mažo stereoselektyvumo asimetrinė sintezė.

- D6 Diastereomerai** (diastereomers) - erdviniai izomerai, kurie nėra vienas kito veidrodinis atspindys. Diastereomerų fizikinės savybės yra skirtingos ir jiems būdingi kai kurie skirtumai reaguojant tiek su chiraliniais, tiek achiraliniais reagentais.

- D7  $\pi$  Diastereomerai** ( $\pi$ -diastereomers) - erdviniai izomerai, kuriuose du atomai ar dvi grupės prie gretimų  $sp^2$  atomų skiriasi padėtimi dvigubą ryšio atžvilgiu. Alkenų *E,Z* izomerai - yra  $\pi$  diastereomerai.

- D8  $\sigma$  Diastereomerai** ( $\sigma$ -diastereomers) - erdviniai izomerai, kuri nėra vienas kito veidrodiniai atspindžiai ir kuriuose kai kurių chiralinių centrų konfigūracija yra skirtinga.



A ir B bei A ir C - diastereomerai, o B ir C - enantiomerai

- D9 Diastereomerija** (diastereomerism) - erdvinė izomerija, kai izomerai nėra enantiomerai.

- D10  $\pi$  Diastereomerija** ( $\pi$ -diastereomerism) - alkenų erdvinė izomerija.

- D11  $\sigma$  Diastereomerija** ( $\sigma$ -diastereomerism) - erdvinė izomerija, kurią lemia skirtinga pakaitų prie  $sp^3$  anglies atomų konfigūracija, kai izomerai nėra enantiomerai.

**D12 Diastereomero perteklius (d.p.)** (diastereomer excess, diastereomeric excess, d.e.) - diastereoselektyviosios reakcijos metu susidariusio diastereomero (A ar B) pertekliaus kiekybinis įvertinimas.

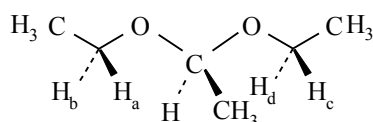
$$\text{d.p.} = \frac{[A] - [B]}{[A] + [B]} \cdot 100\%$$

Apibrėžimas vartojamas tik tada, kai diastereomerai vėliau paverčiami enantiomerais. Priešingu atveju geriau nurodyti diastereomerų santykį A/B.

**D13 Diastereoselektyvioji reakcija** (diastereoselective reaction) - chiralinio ir achiralinio objektų sąveika, kurios metu susidaro skirtingi dviejų diastereomerų kiekiai.

**D14 Diastereoselektyvumas** (diastereoselectivity) - junginio geba reakcijų metu sudaryti nevienodus diastereomerų kiekius. Diastereoselektyvumą kiekybiškai įvertina diastereomero perteklius.

**D15 Diastereotopinės grupės (pakaitai)** (diastereotopic groups, diastereotopic ligands) - grupės (pakaitai), kurios nesutampa atlikus bet kokias simetrijos operacijas. Pakeitus atskirai kiekvieną iš šių grupių kitokia grupe, susidaro diastereomerų pora.



Diastereotopiniai H

$H_a$  ir  $H_b$

$H_c$  ir  $H_d$

$H_a$  ir  $H_d$

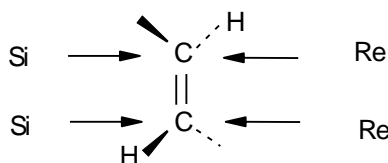
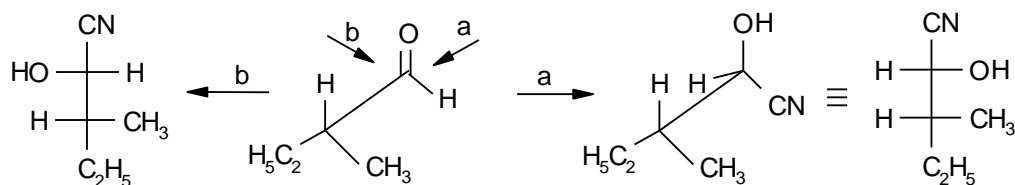
$H_b$  ir  $H_c$

Enantiotopiniai H

$H_c$  ir  $H_a$

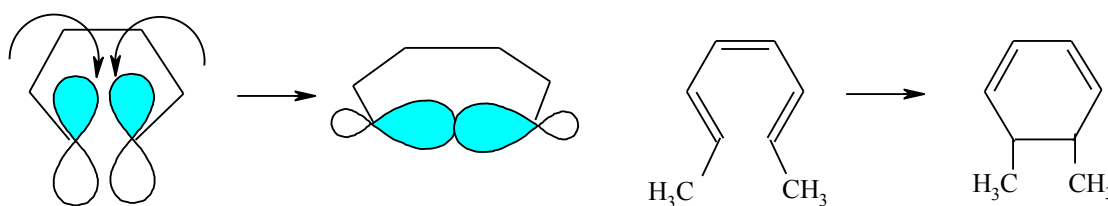
$H_b$  ir  $H_d$

**D16 Diastereotopinės pusės** (diastereotopic faces) - skirtingos molekulės plokštumos, kurioje yra reaguojantis centras ir su juo cheminiais ryšiais sujungti atomai, pusės. Reagentui iš skirtingų šios plokštumos pusių atakuojant molekulės prochiralinį centrą, susidaro du diastereomerai.

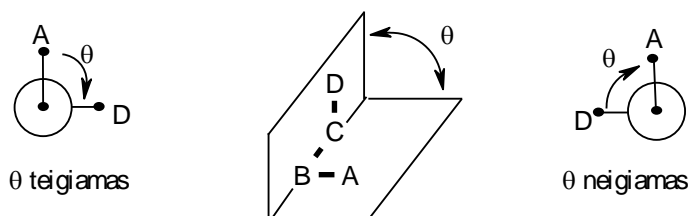




- D17 Dinaminė stereochemija** (dynamic stereochemistry) - stereochemijos dalis, nagrinėjanti molekulių erdvinės struktūros įtaką cheminių reakcijų greičiui ir kryptiai.
- D18 Disimetrija** (dissymmetry) - objekto (disimetrinio) savybė neturėti kai kurių tai simetrijos grupei būdingų simetrijos elementų.
- D19 Disimetrinis** (dissymmetric) - nevartotinas termino "chiralinis" sinonimas. Terminas nėra ekvivalentiškas terminui "asimetrinis", nes disimetriniuose objektuose gali būti  $C_n$  ( $n > 1$ ) simetrijos ašis.
- D20 Disrotatorinis procesas** (disrotatory process) - elektrociklinė reakcija, kai naują  $\sigma$  ryšį sudarančių atomų  $p$  orbitalės pasisuka į priešingas puses.



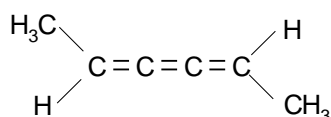
- D21 D,L** - simboliai, vartojami tik angliavandenių ir  $\alpha$ -aminorūgščių racematams apibūdinti. Jie nurodo, kad racematas sudarytas iš lygių kiekių priešingos konfigūracijos izomerų. Kitų organinių junginių klasių chiraliniams junginiams apibūdinti šie simboliai nebevartojami.
- D22 d,l** - simboliai, vartoti racematams apibūdinti. Jie tik nurodo, kad racematas sudarytas iš lygių kiekių dešiniojo ir kairiojo sukimo izomerų. Vietoje šių simbolių vartojamas žymėjimas ( $\pm$ ).
- D23 D,L-forma** (D,L- form) - nenaudotinas racemato apibūdinimas.
- D24 Dreidingo modeliai** (Dreiding models) - skeletiniai molekulių modeliai, kurie tiksliai pavaizduoja ryšių kryptį (valentinius kampus) ir santykinę jų ilgį, o ryšių susikirtimo vietos parodo tik atomų branduolius, bet ne jų bendrą tūrį. Vartojami nagrinėjant reakcijų mechanizmus bei erdvinį faktorių įtaką konformacinėje analizėje. Žr. molekulių modeliai.
- D25 Dvisienis kampas** (dihedral angle) - kampas tarp dviejų plokštumų, einančių per du kovalentiniu ryšiu sujungtus atomus ir kitus su tais atomais esančius ryšius.



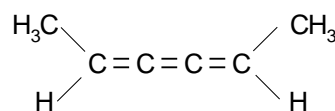
- D26 Džilespio teorija** (Gillespie theory) - postulatų ir taisyklių sistema, paaiškinanti ir nu-matanti geometrinę molekulių konfigūraciją remiantis Paulio draudimo principu ir valentinių orbitalių porų atstumimo modeliu.

## E

**E1 E** (vok.*entgegen* - priešpriešais) - simbolis, reiškiantis santykinį pakaitų išsidėstymą  $\pi$  diastereomeruose (alkenuose, nelyginių dvigubųjų ryšių skaičių turinčiuose kumulenuose, oksimuose, hidrazonuose, azojunginiuose, amiduose). Jei prie skirtingų dvigubuoju ryšiu sujungtų atomų pakaitai pagal jų vyresniškumą yra priešingose šio ryšio pusėse, tai toks išsidėstymas nurodomas simboliu *E*, jei toje pačioje pusėje – *Z* (palyginimui žr.*Z*). Šie *E* ir *Z* simboliai nevartojami pakeistų cikloalkanų izomerams apibūdinti.

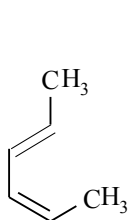


(E)-2,3,4-heksatrienas

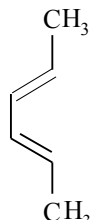


(Z)-2,3,4-heksatrienas

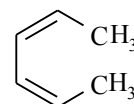
$\text{CH}_3 > \text{H}$



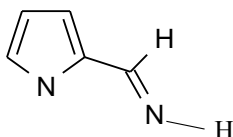
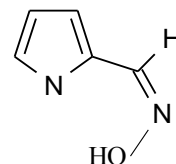
(E,Z)-2,4-heksadienas



(E,E)-2,4-heksadienas



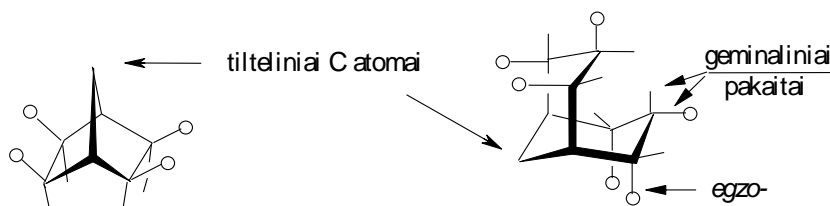
(Z,Z)-2,4-heksadienas

Pirolkarbalido (E)-oksimas  
*anti*-oksimasPirolkarbalido (Z)-oksimas  
*syn*-oksimas

**E2 e** - ekvatorinio ryšio arba pakaito esančio ekvatorinėje padėtyje sutrumpinimas. Žr. ekvatorinis ryšys.

**E 3 E Alkenai** (E-alkenes) - junginiai, kuriuose prie dvigubąjį ryšį sudarančių atomų pakaitai pagal jų vyresniškumą yra priešingose šio ryšio pusėse (IUPAC nomenklaturą).

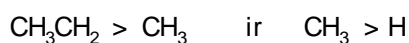
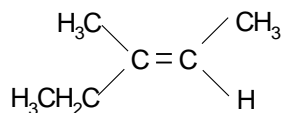
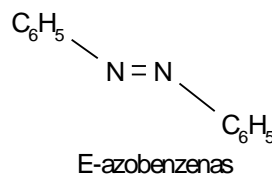
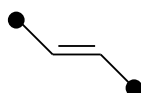
**E 4 egzo** (*exo-*) - dėmuo, nurodantis vieną iš dviejų geminalinių pakaitų, mažiausiai nutolusių nuo biciklinės sistemos tiltelinio atomo. Palyginimui žr. *endo*;



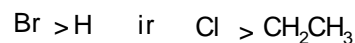
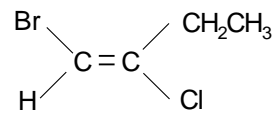
- E5 Egzociklinis ryšys** (*exo-cyclic bond*) - dvigubasis ryšys, kai tik vienas jį sudarantis  $sp^2$  anglies atomas yra žiede.



- E6 E Izomeras** (E-isomer) - stereoizomeras, kuriame du pakaitai prie skirtingų  $sp^2$  hibridinių atomų pagal jų vyresniškumą yra priešingose dvigubojo ryšio pusėse.

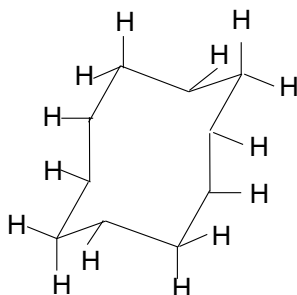


(E)-3-metil-2-pentenas



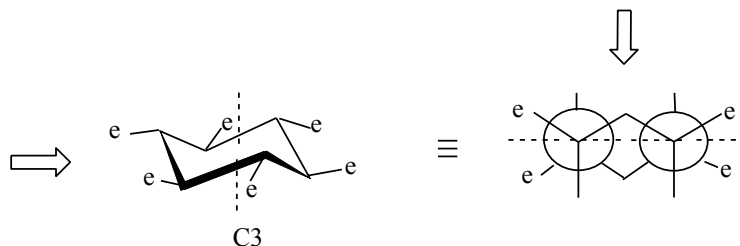
(E)-1-brom-2-chlorbutenas

- E7 Ekstranuliariniai ryšiai (pakaitai)** (extranular bonds (ligands)) - ryšiai nukreipti į vidutinio žiedo ( $C_8-C_{11}$ ) išorę. Palyginimui Žr. intranuliariniai ryšiai.

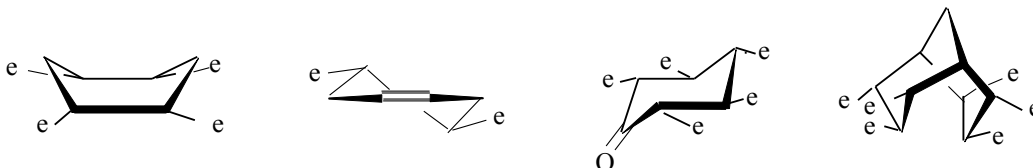


ciklodekanas

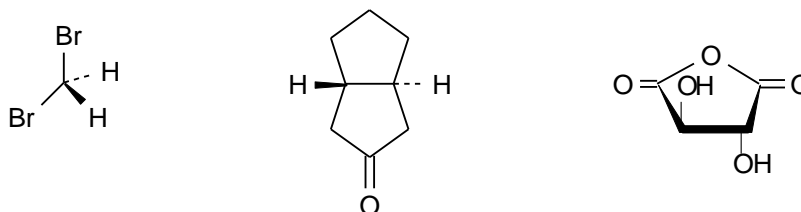
- E8 Ekvatorinis** (equatorial) - terminas, reiškiantis erdvinę ryšio kryptį ar pakaito padėtį cikloheksane bei gimininguose junginiuose.
- E9 Ekvatorinis pakaitas** (equatorial ligand) - atomas ar atomų grupė, prijungti prie žiedo ekvatoriniu ryšiu. Ekvatoriniai pakaitai žymimi raide *e*.
- E10 Ekvatorinis ryšys** (equatorial bond) - pakaito ir cikloheksano žiedo kėdės konformacijoje kovalentinis ryšys yra statmenas  $S_6$  arba  $C_3$  simetrijos ašiai. Palyginimui žr. ašinis ryšys.



Bendruoju atveju ryšiai, beveik lygiagretūs plokštumai, kurioje yra dauguma žiedą sudarančių molekulių atomų, yra ekvatoriniai.



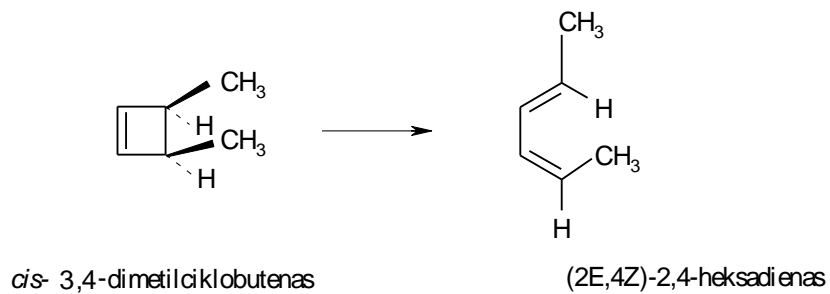
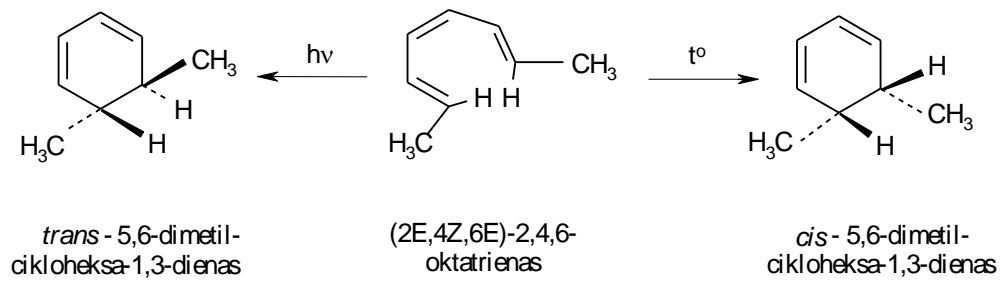
**E11 Ekvivalentinės grupės** (equivalent groups) - stereocheminiu požiūriu tokios pačios grupės. Sukant molekulę apie  $C_n$  simetrijos ašį, prie to paties ar skirtingų atomų esančios grupės sutampa. Ekvivalentinės grupės vadinamos taip pat homotopinėmis grupėmis.



**E12 Elektrociklinės reakcijos** (electrocyclic reactions) - terminiai ar fotocheminiai molekuliniai persigrupavimai, kurių metu:

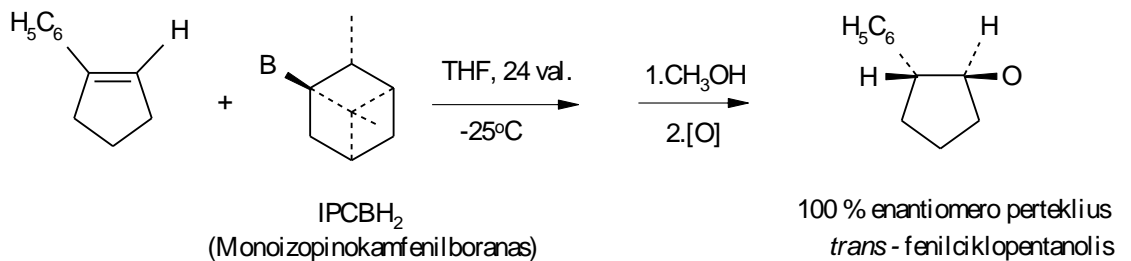
- kraštiniai linijinės konjuguotos  $\pi$  elektronų sistemos atomai susijungdami  $\sigma$  ryšiu sudaro žiedą (ciklą) ir prarandamas vienas  $\pi$  ryšį, arba
- $\sigma$  ryšiui nutrūkus - ciklas atsidaro ir susidaro naujas  $\pi$  ryšiui.

Šių reakcijų metu susidarančių junginių struktūrą lemia naują  $\sigma$  ryšį sudarančių atomų  $\pi$  orbitalių posūkio kryptis. Kaip parodyta žemiau, *trans*-5,6-dimetilcikloheksa-1,3-dienas susidaro vykstant konrotaciniam procesui, o *cis*-5,6-dimetilcikloheksa-1,3-dienas - disrotaciniam procesui. Žr. Vudvordo-Hofmano taisyklės.

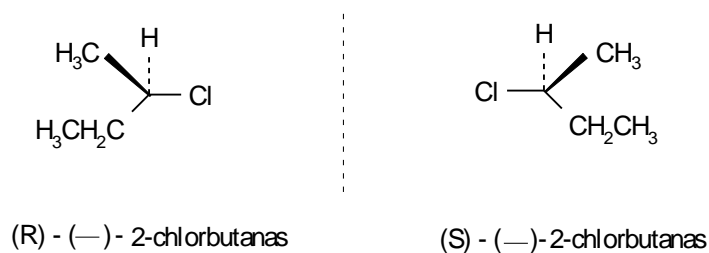


**E13 Enantiodiferencijuojančios reakcijos** (enantio-differentiating reactions) - alternatyvus arba papildantis enantioselektyviųjų reakcijų apibūdinimas (Izumi ir Tai, 1977m.). Skirs-tomos į enantiofasines, enantiomerines ir enantiotopines diferencijuojančiąsias reakcijas. Šios reakcijos vyksta tik esant chiraliniam reagentui, chiraliniam katalizatoriui arba chiralinei reakcijos aplinkai (pavyzdžiui, chiraliniam tirpikliui).

**E14 Enantiofasinės diferencijuojančios reakcijos** (enantiofase-differentiating reactions) - enantioselektyviosios prisijungimo prie alkenų arba karbonilinių junginių dvigubą ryšio reakcijos.

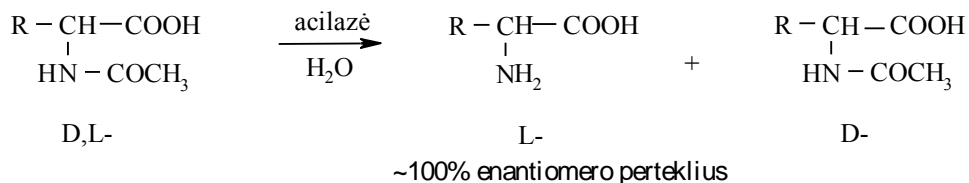


**E15 Enantiomeras** (enantiomer) - vienas iš dviejų nesutapatinamų erdvinį izomerų, kurie yra vienas kito veidrodinis atspindys.



**E16 Enantiomerija** (enantiomerism) - erdvinės izomerijos atvejis, kai junginys gali turėti enantiomeras.

**E17 Enantiomerinė diferencijuojančioji reakcija** (enantiomer-differentiating reaction) - racemato kinetinio skaidymo reakcija.



**E18 Enantiomeriškai grynas** (enantiomerically pure, enantiopure) - tik iš vieno enantiomero sudarytas optiškai aktyvus junginys.

**E19 Enantiomeriškai praturtintas** (enantiomerically enriched, enantioenriched) - turintis didesnę nei 0, bet mažesnę nei 100% enantiomero perteklių (e.p.).

**E20 Enantiomerinis santykis** (enantiomeric ratio) - enantiomerų procentinių kiekių mišinyje santykis, pavyzdžiui, 70(+) : 30(-).

**E21 Enantiomero grynumas, e.g.** (enantiomeric purity, e.p.) - terminas neturi aiškaus apibrėžimo. Vartojamas kaip enantiomero pertekliaus sinonimas. Kartais nurodoma, kad tai nepoliarimetriniais metodais (chromatografija, BMR spektroskopija ir kt.) nustatoma optiškai aktyvios medžiagos sudėtis, išreiškiama enantiomerų *d* (+) ir *l* (-) santykiu.

$$e.g. = \frac{[d - l]}{[d + l]} 100\%$$

**E22 Enantiomero perteklius, e.p.** (enantiomer excess, e.e.) - enantiomero grynumo įvertinimo rodiklis, išreiškiamas perteklinio junginio (*R* ar *S*) ir jo enantiomero (*S* ar *R*) molinių dalių santykiu (procentais). *R*-enantiomerui šis santykis išreiškiamas taip:

$$e.p. = \frac{[R] - [S]}{[R] + [S]} 100 = R\% - S\%$$

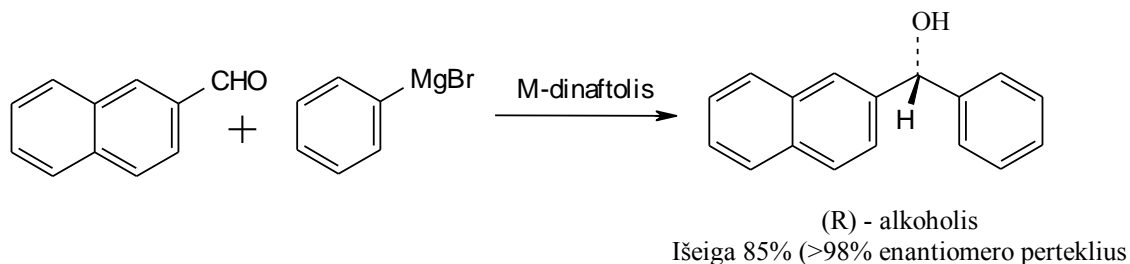
Pavyzdžiui, 50%-nis enantiomero perteklius nurodo, kad mišinyje yra 75% (*R*)-enantiomero ir 25% (*S*)-enantiomero arba, kitaip tariant, mišinys sudarytas iš 50% gryno (*R*)-enantiomero ir 50% gryno racemato.

Skaitine verte enantiomero perteklius yra lygus optiniam grynumui.

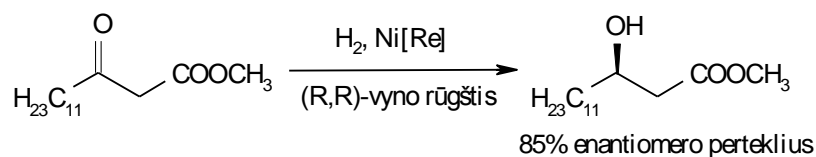
**E23 Enantiomorfizmas** (enantiomorphism) - kai kurių medžiagų kristalų savybė egzistuoti veidrodinio atspindžio modifikacijose. Pavyzdžiui, kristalizacijos metu susidaro dviejų tipų kristalai, kurie yra vieni kitų veidrodiniai atspindžiai.

**E24 Enantioselektyvioji sintezė** (enantioselective synthesis) - vieno iš dviejų galimų enantiomerų sintezė

**E25 Enantioselektyvioji reakcija** (enantioselective reaction) - stereoselektyvioji reakcija, kurios metu optiškai neaktyvus junginys, turintis enantiotopines puses arba grupes, virsta pagrindinai vienu iš dviejų galimų enantiomerų.



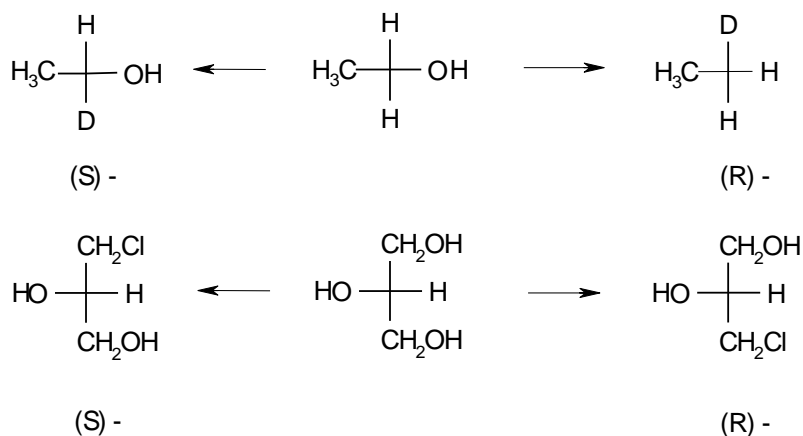
**E26 Enantioselektyvumas** (enantioselectivity) - substrato geba cheminių reakcijų metu sudaryti vieną iš galimų enantiomerų.



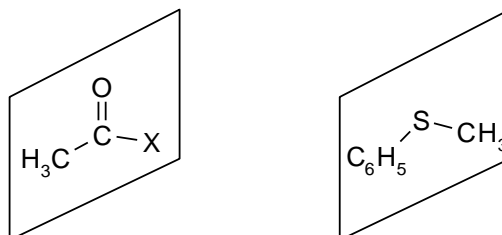
Enantioselektyvumas kiekybiškai išreiškiamas enantiomero pertekliumi.

**E27 Enantiotopinės diferencijuojančios reakcijos** (enantiotopos-differentiating reactions) - enantioselektyviosios pakaitų reakcijos.

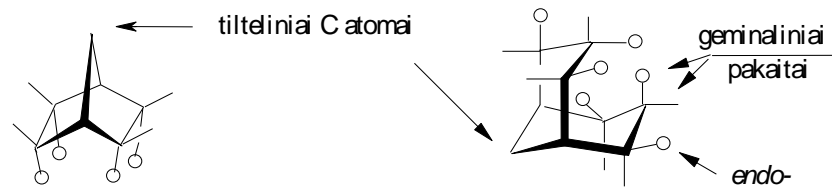
**E28 Enantiotopinės grupės** (enantiotopic groups) - dvi vienodos grupės prie to paties atomo, vieną iš kurių pakeitus kitu achiraliniu pakaitu susidaro vienas iš enantiomerų. Žr. diastereotopinės grupės.



**E29 Enantiotopinės pusės** (enantiotopic faces) - molekulės simetrijos plokštumos, kurioje nėra simetrijos ašies, dvi pusės.



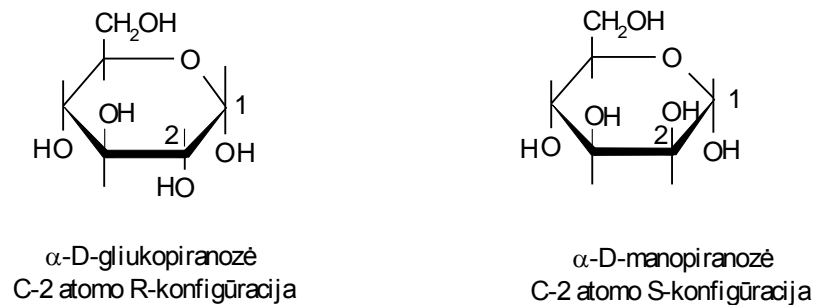
E30 **endo** (*endo-*) - dėmuo, nurodantis vieną iš dviejų geminalinių pakaitų labiau nutolusių nuo tiltelinio atomo biciklinėse sistemose. Palyginimui žr. *egzo*;



E31 **Endociklinis ryšys** (*endo-cyclic bond*) - dvigubasis ryšys, kai abu jį sudarantys  $sp^2$  anglies atomai yra žiede.



E32 **Epimerai** (epimers) - diastereoizomerai, kuriuose vieno iš kelių stereogeninių atomų konfigūracija yra skirtinga.



E33 **Epimerizacija** (epimerization) - epimerų virtimas vienas kitu, pasikeitus vieno iš kelių molekulės stereogeninių centrų konfigūracijai.

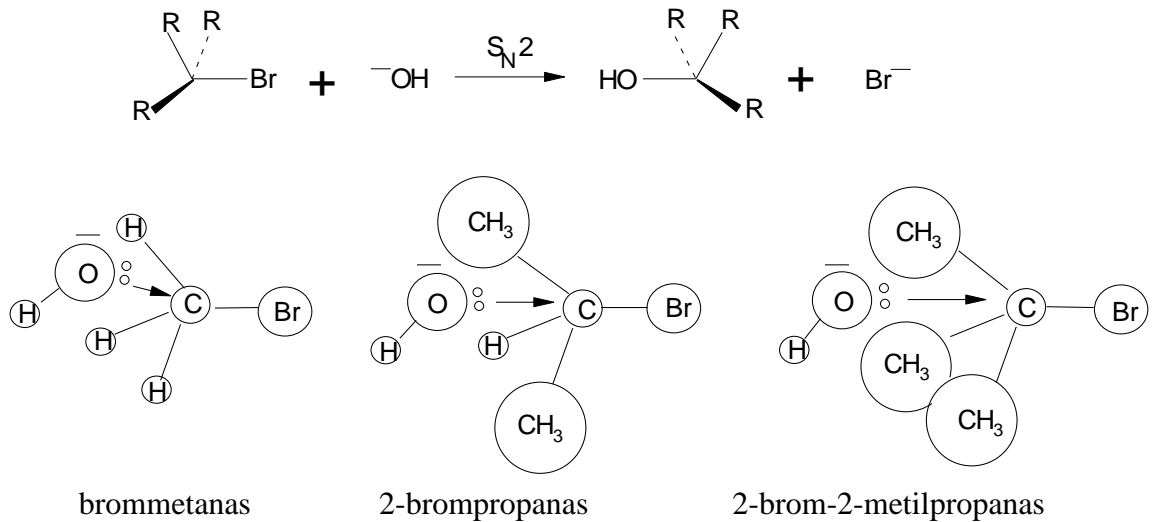
E34 **Erdvinė įtemptis** (steric strain) - įtemptis, atsirandanti, kai atstumas tarp dviejų atomų ar atomų grupių yra mažesnis nei jų van der Valso radiusų suma.

E35 **Erdvinė izomerija** (stereoisomerism) - izomerijos rūšis, kai tos pačios sandaros junginiai skiriasi atomų išsidėstymu erdvėje. Žr. enantiomerija, diastereomerija, konformacinė izomerija, ciklostereoisomerija.

E36 **Erdviniai izomerai** (stereoisomers) - stereoizomerų sinonimas. Tą pačią atomų sujungimo tvarką molekulėje, tačiau skirtingą jų išsidėstymą erdvėje turintys junginiai.

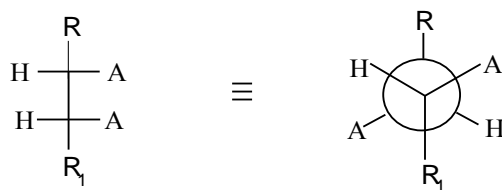
E37 **Erdviniai trukdymai** (steric hindrance) - atomų ar grupių dydžio įtaka, apsunkinanti reagento priėjimą prie reaktingojo centro ir mažinanti šio centro reaktingumą. Pavyzdžiui, erdviškai didelės, palyginti su vandenilio atomais, metilo grupės apsunkina nukleofilinio reagento priėjimą prie reaktingojo centro  $S_N2$  reakcijose. Tokio tipo reakcijos santykiniai greičiai akivaizdžiai tai parodo.





Santykiniai  $S_N2$  reakcijos greičiai:  $> 1000$  : 1 :  $< 0,001$

- E37 Erdvinis efektas** (steric effect) - pakaito (atomo ar grupių) dydžio įtaka junginio cheminėms arba fizikinėms savybėms (struktūrai, greičio ar pusiausvyros konstantoms). Skirtingo dydžio pakaitai gali keisti molekulės įtempį (o tai turi įtakos junginio savybėms) dėl atsirandančios sąveikos tarp nesujungtų atomų, kampinės įtempties ar ryšių tarp atomų ilgio pakitimo.
- E39 *eritro* (erythro-)** - dėmuo, nurodantis santykinį pakaitų išsidėstymą prie gretimų asimetrinių atomų. Dėl galimų kai kurių dviprasmybių vartojant šį, o taip pat *treo* dėmenis, rekomenduojama vietoje jų vartoti simbolius *l,u* arba  $R^*S^*$ . Žr. *eritro* izomeras.
- E40 *eritro* Izomeras (erythro-isomer)** -  $\sigma$  diastereomeras, kuriame gretimų asimetrinių anglies atomų konfigūracija yra tokia, kad vaizduojant šį diastereomerą Fišerio projekcine formule, du vienodi arba panašūs pakaitai yra toje pačioje pusėje.

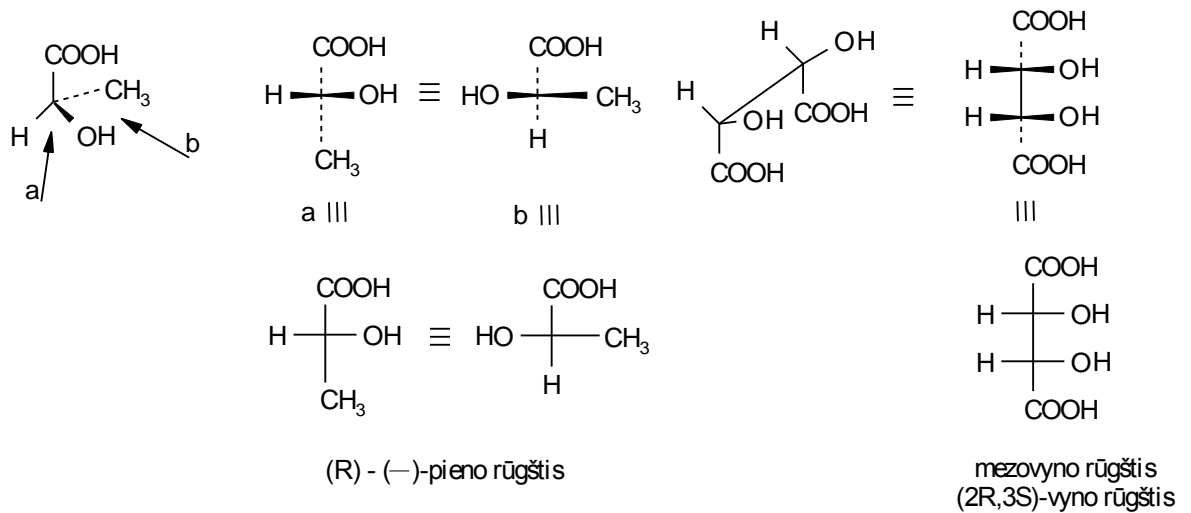


- E41 E,Z sistema** (E,Z-system) - pakaitų išsidėstymo  $\pi$  diastereomeruose apibūdinimas pagal tiesiogiai prie  $sp^2$  atomų prijungtų grupių vyresniškumą.

## F

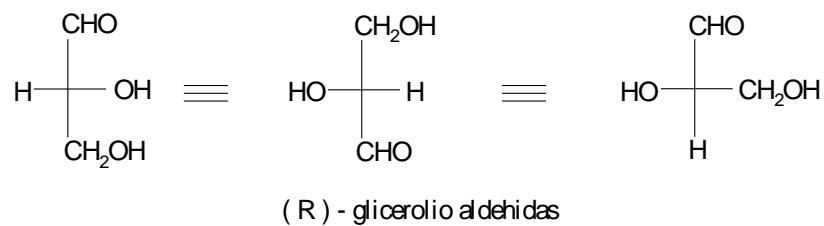
- F1 Fišerio projekcija** (Fischer projection) - chiralinio junginio projekcinė formulė. Molekulės pagrindinė grandinė yra vertikaloje tiesėje, o atomas turintis mažiausią grandinės numeracijos skaičių - Fišerio projekcijos viršuje.

Horizontaliai plokštumoje atvaizduoti pakaitai prie asimetrinio anglies atomo rodo, kad jie yra nukreipti į stebėtojo pusę, o vertikalčiai - nuo stebėtojo.

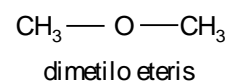
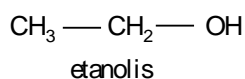


Kiekvieną enantiomerą galima pavaizduoti dvylika (!) skirtingų Fišerio projekcijų formulių.

Vaizdavimo plokštumoje (!), pasukus formulę kampu  $n \cdot 180^0$  arba prie to paties (!) stereogeninio centro lyginį kartų sukeitus vietomis du bet kokius pakaitus, pradinė ir naujoji Fišerio projekcinės formulės nurodys tą patį izomerą.

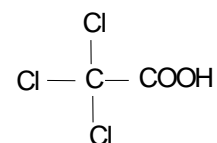
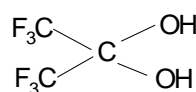
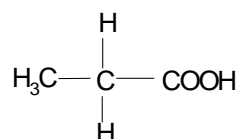


**F2 Funkciniai izomerai** (functional isomers) - izomerai, skirtingi funkcinė grupė.



G

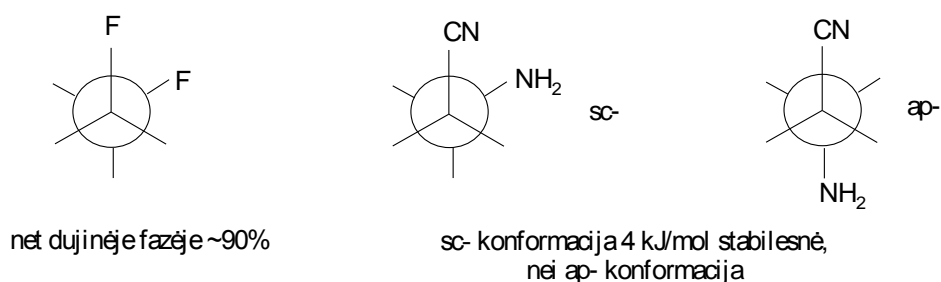
**G1 Geminalinės grupės** (geminal groups) - dvi ar trys vienodos grupės prie to paties anglies atomo.



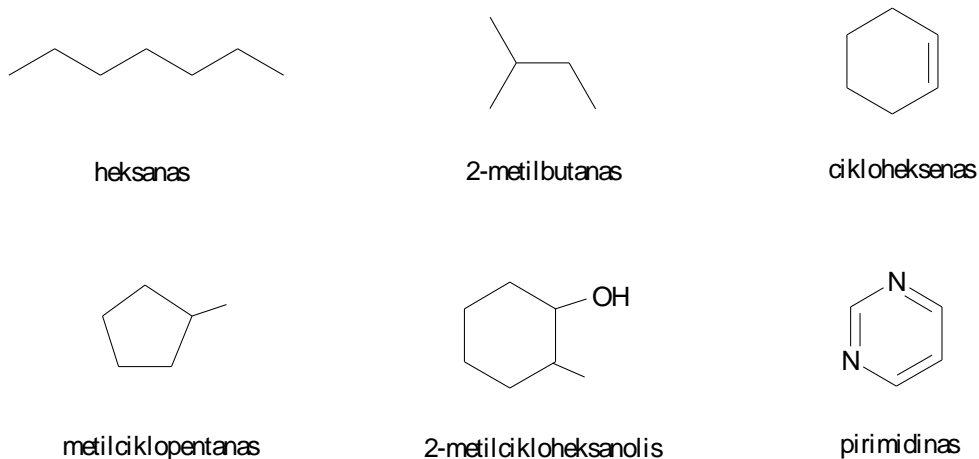
**G2 Geometrinė izomerija** (geometric isomerism) - erdvinės izomerijos rūšis, kurią lemia pakaitų, esančių prie skirtingų atomų, padėties nevienodumas dvigubąjo ryšio arba žiedo

plokštumos atžvilgiu. Šio termino siūloma atsisakyti ir vartoti  $\pi$  arba  $\sigma$  diastereomerija (*cis-trans*-izomerija).

- G3 Geometriniai izomerai** (geometric isomers) - erdviniai izomerai, kuriuose pakaitai prie gretimų dvigubuoju ryšiu sujungtų atomų arba žiedo plokštumos atžvilgiu yra toje pačioje ar priešingose pusėse. Žr. *cis* ir *trans* izomerai, *Z* ir *E* izomerai.
- G4 goš Konformacija** (gauche conformation) - dažnai vartojamas terminas *sin*-klininei konformacijai apibūdinti.
- G5 goš Efektas** (gauche effect) - tai vienas iš konformacinių efektų. Vicinalinius elektroneigiamus pakaitus turinčių junginių *sin*-klininės (goš konformacijos) dėl neri-šančiųjų elektronų porų ar polinių ryšių sąveikos yra stabilesnės.



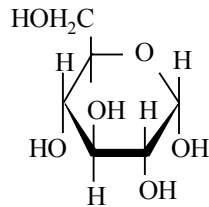
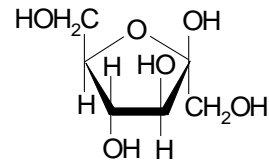
- G6 Grafinė formulė** (graphic formula) - junginio formulė, vaizduojanti atomų išsidėstymą bei jų tarpusavio sujungimo tvarką molekulėje. Cheminiai ryšiai vaizduojami linijomis, kurių susikirtimo vietose ar jų galuose yra anglies atomai. Visi kiti molekulėje esantys atomai, išskyrus anglies ir prie jos esančius vandenilio atomus, grafinėje formulėje yra nurodomi.



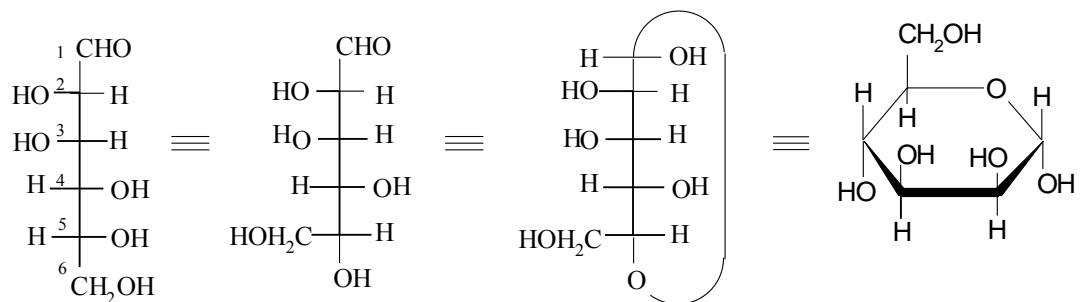
- G8 Grandinės izomerai** (chain isomers) - terminas, kartais vartojamas izomerams, besiskiriantiems anglies atomų sujungimo tvarka molekulėje, apibūdinti. Žr. skeleto izomerai.

## H

- H1 Hauverso projekcija** (Haworth projection) - plokščiais daugiakampiais vaizduojamos sacharidų formulės.

 $\alpha$ -D-gliukopiranozė $\beta$ -D-fruktofuranozė

Norint Fišerio projekcijoje pateiktą monosacharidą pavaizduoti Hauverso projekcine formule, sukeičiami du pakaitai prie C-5 atomo ir uždaromas deguoninis tiltelis tarp šio atomo ir karbonilinio anglies atomo (C-1 arba C-2). Visos grupės, esančios tokiu būdu gautos projekcinės formulės dešinėje, Hauverso projekcinėje formuluje bus piranozinio arba furanozinio ciklo, statmeno popieriaus plokštumai, apačioje, o grupės, buvusios kairėje, - projekcinės formulės viršuje.

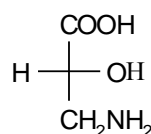


D-(+)-manozė

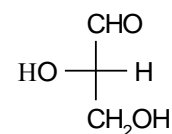
 $\alpha$ -D-(+)-manopiranozė

- H2 Hemiedrija** (hemihedry) - objekto savybė neturėti simetrijos plokštumos, simetrijos centro ar veidrodinio atspindžio ašies.

- H3 Heterochiralinės molekulės** (heterochiral molecules) - dvi panašios chiralinės molekulės, kurių absoliučiosios konfigūracijos yra skirtingos.



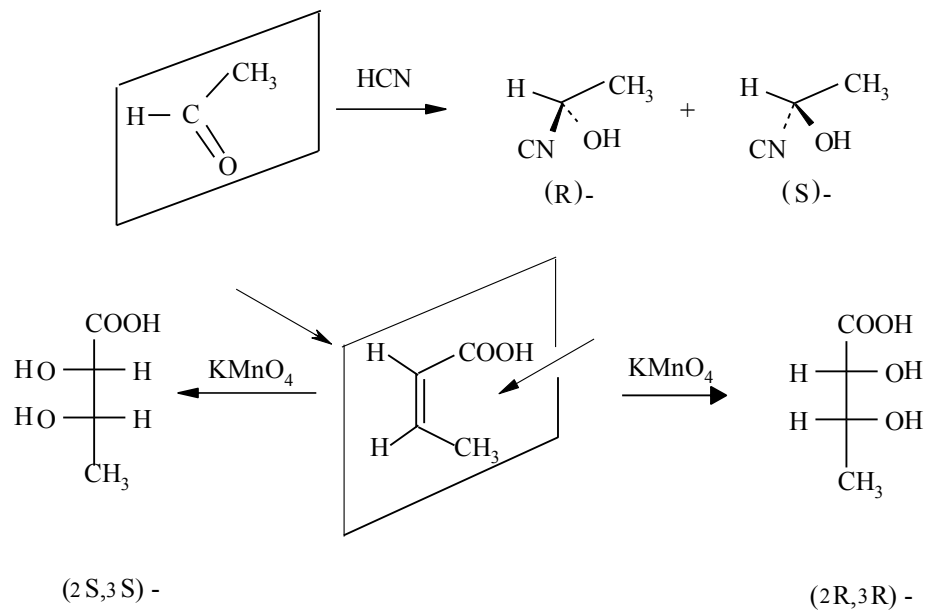
(R)-(+)-izoserinas



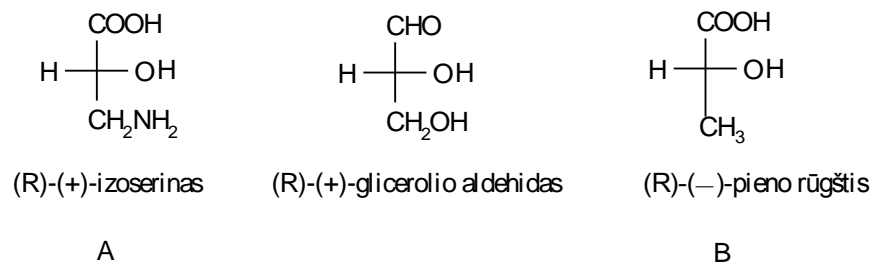
(S)-(-)-glicerolio aldehidą

- H4 Heterotopinės grupės** (heterotopic groups) - stereocheminiu požiūriu neekvivalentinės grupės. Bendras enantiotopinių ir diastereotopinių grupių pavadinimas.

**H5 Heterotopinės pusės** (heterotopic faces) - molekulės arba jos fragmentų, esančių plokštumoje, stereocheminiu požiūriu neekvivalentinės pusės. Jei toks pat reagentas prisijungia iš skirtingų plokštumos pusių, tai susidaro skirtingos konfigūracijos junginiai.

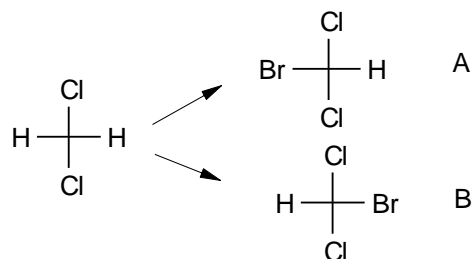


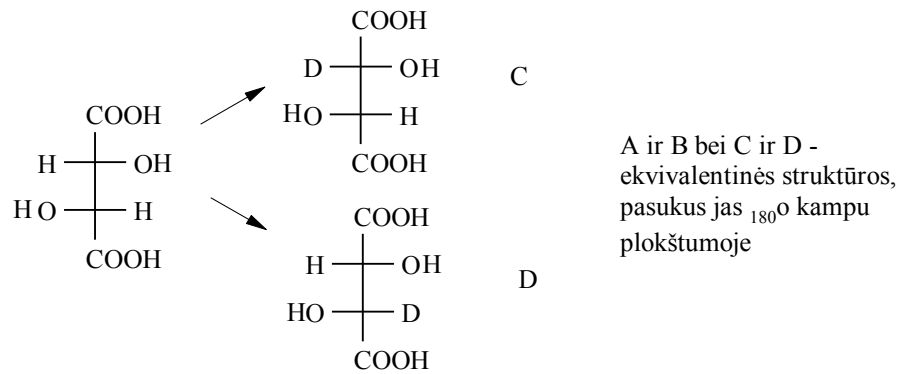
**H6 Homochiralinės molekulės** (homochiral molecules) - dvi skirtingos sudėties chiralinės molekulės (A ir B), kurių absoliučioji konfigūracija, nustatyta cheminės koreliacijos būdu, yra ta pati.



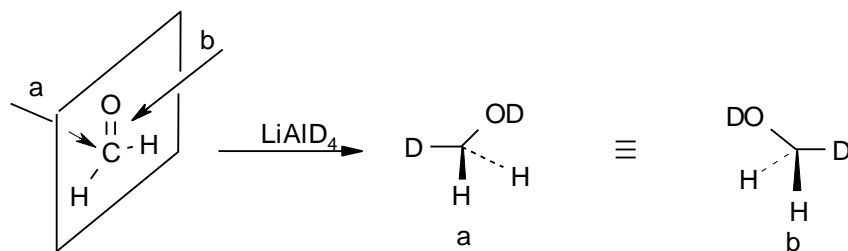
**H7 Homomerai** (homomers) - sutapatamos molekulės. Izomerų antonimas.

**H8 Homotopinės grupės** (homotopic groups) - dvi vienodos grupės (atomai) prie vieno ar kelių anglies atomų, kurios pasikeičia vietomis, pasukus molekulę apie simetrijos ašį C<sub>n</sub> (n = 2,3 ir t.t). Stereocheminiu požiūriu tai ekvivalentinės grupės.



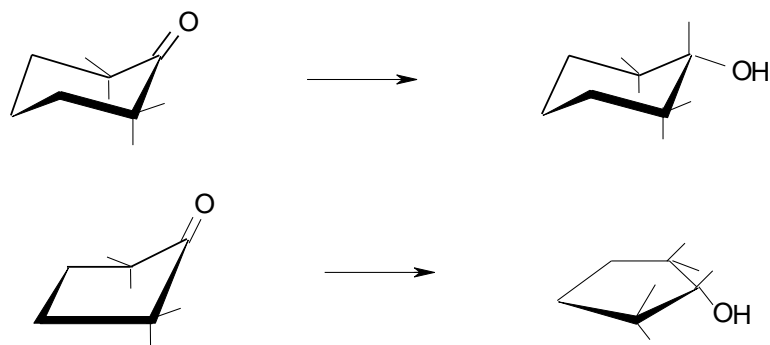


- H9 Homotopinės pusės** (homotopic faces) - molekulės, turinčios simetrijos plokštumą ir joje antros eilės simetrijos ašį ( $C_2$ ), pusės.



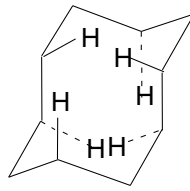
### I

- I1 I Įtemptis** (I strain) - bendra samprata, kad žiedo dydis turi įtakos reaguojančio atomo hibridizacijos  $sp^2 \rightarrow sp^3$  arba  $sp^3 \rightarrow sp^2$  pasikeitimo lengvumui. Pavyzdžiui,  $\text{NaBH}_4$  cikloheksanoną redukuoja 23 kartus greičiau negu ciklopentanoną. Manoma, kad  $sp^2$  atomui ciklopentanone pasikeitus į  $sp^3$  atomą padidėja sąveikų skaičius tarp grupių, esančių užstotose padėtyse. Tuo tarpu, įvykus analogiškiems cikloheksanono pasikeitimams, tokių sąveikų nebus.



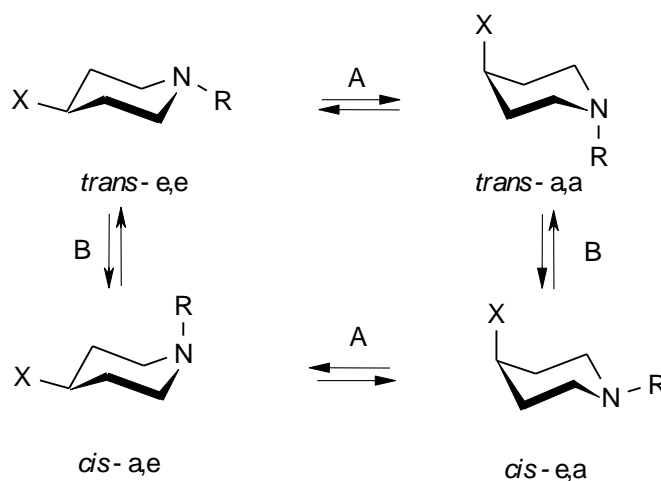
- I2 Intermolekulinis** (intermolecular) - žr. tarpmolekulinis.
- I3 Intramolekulinis** (intramolecular) - žr. vidinis molekulinis.

- I4 Intranuliariniai ryšiai (grupės)** (intrannular bonds, intrannular groups) - ryšiai (grupės) vidutiniuose cikluose (C<sub>8</sub>-C<sub>11</sub>) nukreipti į žiedo vidų. Palyginimui žr. Ekstranuliariniai ryšiai.



ciklodekanas

- I5 Inversija, apgraža (inversion)** - a) junginio perėjimas į kitą izomerinę formą. Žr. konfigūracijos inversija, Valdeno persigrupavimas, ciklo inversija, piramidinė inversija, simetrijos operacijos.



A - žiedo ir piramidinė inversijos

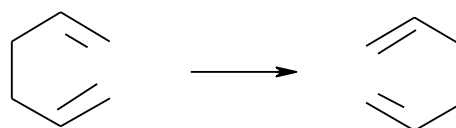
B - piramidinė inversija ir konfigūracijos inversija

b) simetrijos operacija - atspindys simetrijos centre *i*.

- I6 Iškreipta valtis (skew boat)** - nestabili cikloheksano konformacija, kurioje priešpriešais 1,4-padėtyse esantys vandenilio atomai yra daugiau nutolę vienas nuo kito nei valtės konformacijoje, o aštuoni šoniniai vandenilio atomai nėra *sin-peri*-planarinėse (už-stotose) konformacijose. Tai nėra simetrinė cikloheksano tvist-konformacija.



- I7 Išsigimęs persigrupavimas (degenerate rearrangement)** - molekulinis persigrupavimas, kurio metu susidaręs galutinis junginys, jei nėra izotopinės žymės, nesiskiria nuo pradinio.



Terminas apibūdina tiek vidinius, tiek tarpmolekulinius persigrupavimus.

Šio termino sinonimai - “**automerizacija**” (automerization), “**izodinaminė transformacija**” (isodinamic transformation), “**topomerizacija**” (topomerization), “**izomerija sukeičiant**” (permutational isomerism) - mažiau tinkami.

- I8 Įtemptis** (strain) - molekulės vidinės energijos padidėjimas dėl valentinių kampų, dvisienio kampo, ryšio ilgio pakitimų palyginti su idealios (neįtemptos) molekulės parametrais. Kiekybiškai įtemptis įvertinama nagrinėjamo junginio ir tokius pat atomus bei jų sujungimo tvarką turinčios neįtemptos (realios ar hipotetinės) molekulės susidarymo entalpijų skirtumu.



Ciklopropano susidarymo entalpija lygi 53,6 KJ/mol, o tris “normalias” metileno grupes turinčių junginių susidarymo entalpija, apskaičiuota pagal modelinių aciklinių junginių duomenis, yra lygi –62 KJ/mol. Taigi ciklopropano molekulė yra įtempta (destabilizuota) arba, kitaip tariant, turinti apie 115 KJ/mol energijos perteklių.

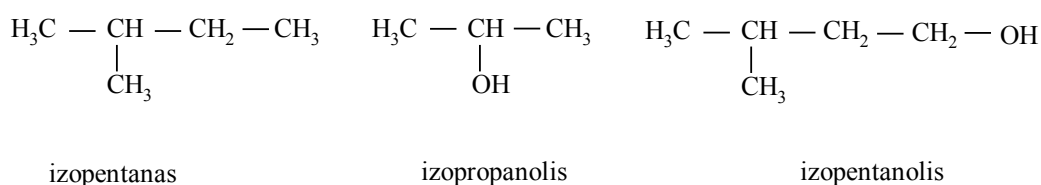
- I9 Įtempties efektai** (strain effects) - efektai, susiję su molekulės geometrija (atomų dydžiu, ryšių ilgiu, valentinių bei dvisienių kampų vertėmis) ir jos įtaka molekulės reaktinumui.
- I10 Įtempties energija** (strain energy) - molekulės vidinės energijos dalis, kuri lygi energijų dėl nukrypimo nuo idealių ryšio ilgio ( $E_r$ ), valentinių kampų reikšmių ( $E_\varphi$ ), o taip taip dvisienio kampo įtampos ( $E_\theta$ ), nesujungtų atomų van der Valso sąveikos ( $E_v$ ), vidinės molekulinės elektrosstatinės energijos ( $E_E$ ) sumai, atėmus molekulės (skystos fazės) solvatacijos energiją ( $E_s$ ):

$$E = E_r + E_\varphi + E_\theta + E_v + E_E - E_s$$

Molekulė stengiasi igauti tokią formą, kad šių dydžių suma būtų mažiausia.

Kalbant apie molekulės įtempties energiją, svarbu ne absoliuti šios energijos vertė, bet izomerinių konfigūracijų ar konformacijų energijų skirtumai.

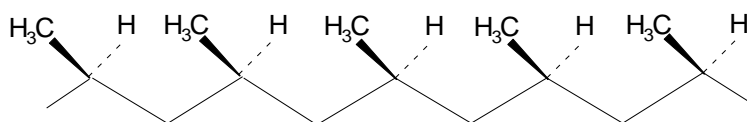
- I11 *izo-*(*iso-*)** - organinių junginių pavadinimo sudėtinė dalis, nurodanti šakotą angliavandenių grandinę, kai metilo grupė yra prie antro, o jų dariniuose - prie priešpaskutinio anglies atomo. IUPAC nomenklatūroje nenaudojama.



- I12 Izochroniniai branduoliai** (isochronous nuclei) - vienodą cheminį poslinkį BMR spektruose turintys branduoliai.
- I13 Izomerai** (isomers) - vienodos sudėties ir molekulinės masės, tačiau skirtingą atomų sujungimą (sandarą) arba jų išsidėstymą erdvėje (struktūrą) ir kartu skirtingas fizikines bei chemines savybes turintys junginiai. Žr. sandaros, erdviniai, valentiniai, topologiniai izomerai.



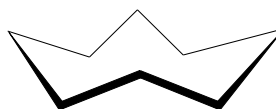
- I14 Izomerija** (isomerism) - vienodos sudėties ir molekulinės masės junginių gebėjimas turėti izomerus.
- I15 Izomerizacija** (isomerization) - cheminė reakcija, kurios metu susidaręs junginys yra pradinio junginio izomeras. Vidinė molekulinė izomerizacija vyksta nutrūkstant arba susidarant ryšiams ir yra atskiras molekulinio persigrupavimo atvejis.
- I16 Izomorfinės molekulės** (isomorphous molecules) - kvazienantiomerai, dėl struktūros bei krūvių pasiskirstymo molekulėse panašumo galintys pakeisti vienas kitą kristalinėje gardelėje.
- I17 Izotaktinis polimeras** (isotactic polymer) - reguliarusis polimeras, kurio molekulės visos grandys yra vienodos erdvinės struktūros (gali turėti achiralinius ar vienodos konfigūracijos chiralinius centrus).



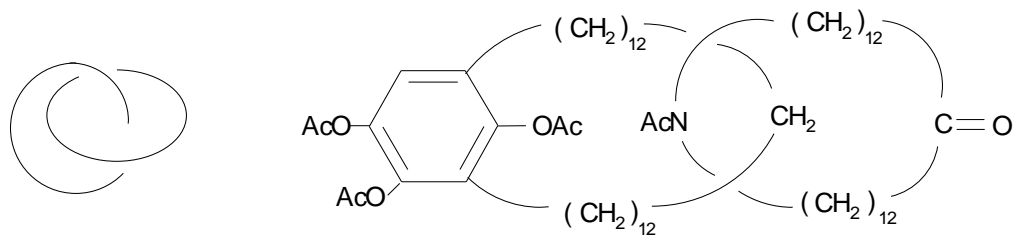
- I18 Izotopomerai** (isotopomers) - tą pačią izotopinių atomų skaičių, bet skirtingose molekulėse juos turintys izomerai. Gali būti sandaros izomerai ( $\text{CH}_2\text{DCH}=\text{O}$  ir  $\text{CH}_3\text{CD}=\text{O}$ ) arba izotopiniai stereoizomerai (*(R)*- ir *(S)*- $\text{CH}_3\text{CHD}(\text{OH})$  arba *(Z)*- ir *(E)*- $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHD}$ ).

## K

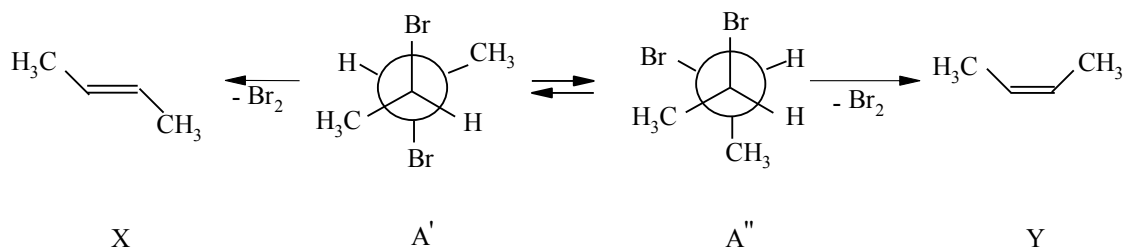
- K1 Kampinė įtęptis** (angle strain) - papildoma molekulės energija, atsirandanti dėl valentinių kampų nuokrypio nuo idealių dydžių. Ji proporcinga nuokrypio kvadratui, ir kartais vadinama Bajerio įtęptimi.
- K2 Kano-Ingoldo-Prelogo sistema** (Cahn-Ingold-Prelog system, CIP) - erdvinių izomerų žymėjimo simboliais *R* ir *S*, *M* ir *P*, *E* ir *Z*, *r* ir *s* sistema.
- K3 Karkasiniai molekulių modeliai** (Framework Molecular Models, FMM) - molekulių skeletinių modelių rūšis, leidžianti įsivaizduoti atominės orbitales. Trijų tipų metaliniai mazgai, vaizduojantys  $sp^3$ ,  $sp^2$  ar  $sp$  hibridinius atomus, sujungiami plastikiniais vamzdeliais, o likusios nepanaudotos mechaniniam mazgų sujungimui atšakos imituoja p-orbitalių išsidėstymą.
- K4 Karūnos konformacija** (crown conformation) - viena iš galimų lyginių atomų kiekį turinčių ( $\geq 8$ ) simetrinių ( $D_{4d}$  ciklooktano,  $D_{5d}$  ciklodekano ir pan.) sočiųjų ciklinių molekulių konformacijų.



**K5 Katenanai** (catenanes) - junginiai, sudaryti iš dviejų ar daugiau žiedų, sujungtų tarpusavyje ne cheminiu, bet vadinamuoju topologiniu (mechaniniu) ryšiu.

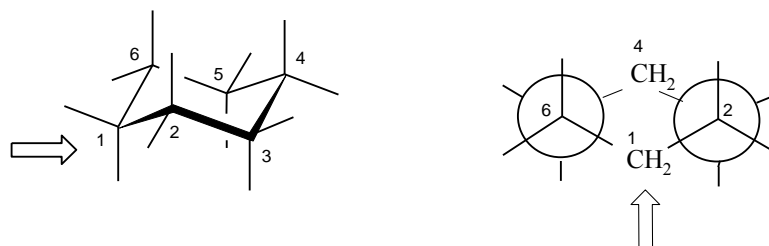


**K6 Kertino-Hammeto principas** (Curtin-Hammett principle) - jei cheminės reakcijos metu vienas produktas (X) susidaro iš vieno konformacinio izomero (A'), o kitas produktas (Y) iš kito konformacinio izomero (A'') (tariama, kad izomerai greičiau virsta vienas kitu, nei susidarę vienas į kitą nevirstantys produktai), tai susidariusių junginių X ir Y santykis nepriklauso nuo substrato konformerų koncentracijos. Jų santykis priklauso tik nuo atitinkamų pereinamųjų būsenų standartinių laisvųjų energijų ( $\delta\Delta^\ddagger G$ ) skirtumo.

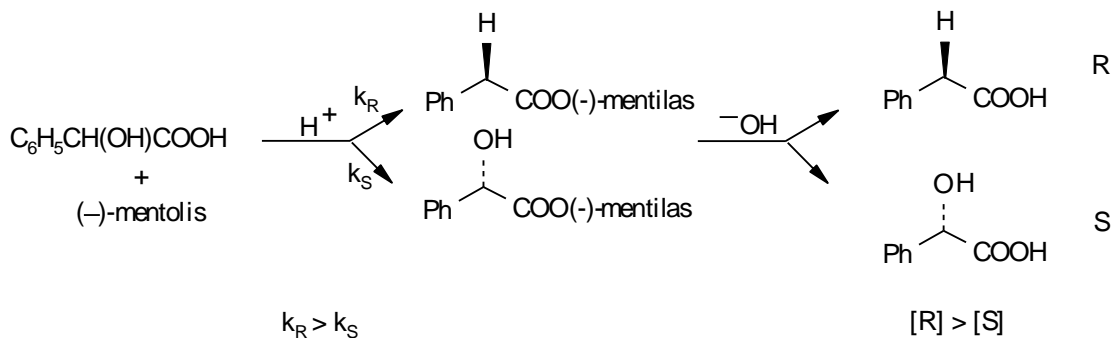


**K7 Kėdės forma** (chair form) - cikloheksano molekulės galima erdvinė forma, kai 1, 2, 4 ir 5 anglies atomai yra plokštumoje, o 3 ir 6 anglies atomai yra skirtingose šios plokštumos pusėse. Žr. kėdės konformacija.

**K8 Kėdės konformacija** (chair conformation) - nelanksti  $D_{3d}$  cikloheksano, jo darinių ir heteroanalogų žiedo forma, kai visi pakaitai prie bet kokių gretimų anglies atomų yra *anti-peri-planarinė* (visiškai sustabdytose) konformacijose.

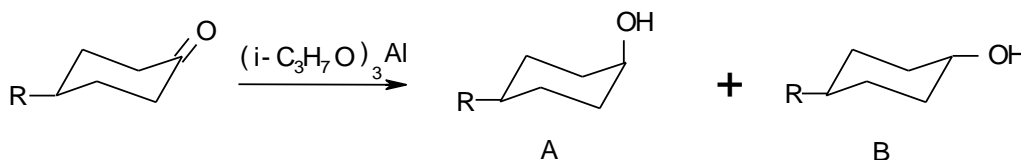


**K9 Kinetinis skaidymas** (kinetic resolution) - cheminis ar biocheminis racemato skaidymas į enantiomerus, enantioselektyviosioms reakcijoms vykstant skirtingais greičiais.



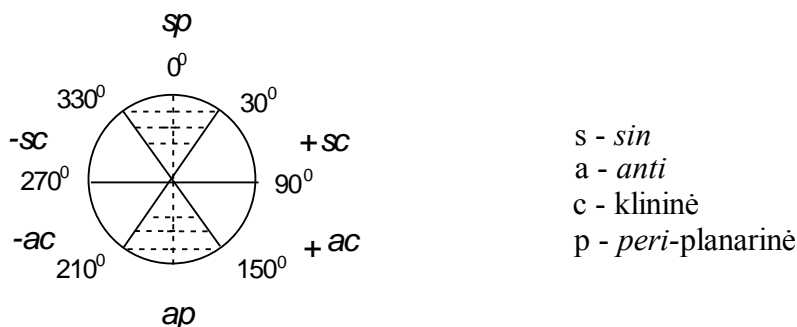
Metodas daugiausia taikomas ne enantiomerams iš racemato gauti, bet chiralinių alkoholių, aminių, karboksirūgščių absoliučiajai konfigūracijai nustatyti. Žr. Orò metodas.

**K10 Kinetinė kontrolė** (kinetic control) - įvairių faktorių visuma, lemianti reakcijos metu susidarantių junginių santykio priklausomybę nuo tų junginių susidarymo greičių.

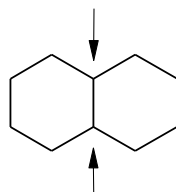


Pavyzdžiui, redukuojant cikloheksanono darinius aliuminio izopropilatu (Meerveino-Pondorfo-Verlėjaus redukcija) iš dviejų galimų alkoholių išskiriamas cikloheksanolis A, t.y., jis susidaro greičiau nei epimeras B. Tokia reakcija vadinama kinetiškai kontroliuojama reakcija. Tačiau jei redukcijos reakcija vykdoma ilgesnį laiką, tai dėl vykstančios oksidacijos-redukcijos  $A \rightleftharpoons \text{ketonas} \rightleftharpoons B$  mišinyje bus daugiau termodinamiškai stabilesnio epimero B (hidroksilo grupė - ekvatorinėje padėtyje). Tokia reakcija vadinama termodinamiškai kontroliuojama reakcija.

**K11 Klaino-Prelogo sistema** (Klyne-Prelog system) - alkanų ir jų darinių klasifikavimo į *sin-peri-planarines*, *sin-klinines*, *anti-klinines* ir *anti-peri-planarines* konformacijas sistema pagal dvisienio kampo dydžio vertę. Atskaitos taškas - vicinalinių pakaitų padėtis, kai dvisienis kampas  $\theta$  lygus nuliui. Konformacijos, kai pakaitai yra beveik vienoje plokštumoje (dvisienis kampas yra intervaluose  $0 \pm 30^\circ$  ir  $180^\circ \pm 30^\circ$ ) vadinamos *peri-planarinėmis*. Visos kitos konformacijos vadinamos *klininėmis*. Tais atvejais, kai dvisienis kampas smailus (t.y.  $0 \pm 90^\circ$ ), konformacijos vadinamos *sin*, bukas ( $\pm 90^\circ - 180^\circ$ ) – *anti*. Šių nuorodų pagalba apibūdinamos visos galimos konformacijos - *sin-peri-planarinės* (*sp*), *sin-klininės* ( $\pm sc$ ), *anti-klininės* ( $\pm ac$ ) ir *anti-peri-planarinės* (*ap*).



**K12 Kondensuoti ciklai** (fused rings) - du ar daugiau sujungtų ciklų, kuriuose gretimi anglies atomai yra bendri dviems ciklams.



dekalinas  
biciklo[4.4.0]dekanas

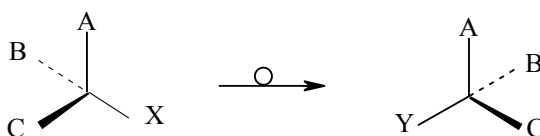
**K13 Konfigūracija** (configuration) - atomų erdvinis išsidėstymas molekulėje, atitinkantis vieną erdvinį izomerą. Taip apibūdinant konfigūraciją, nekreipiama dėmesio į atomų išsidėstymo skirtumus, atsirandančius pasisukus molekulės fragmentams apie vieną ar daugiau viengubųjų ryšių (konformacijas).

Terminas vartojamas:

a) molekulės atomų sudaromai figūrai ar daugiakampiui charakterizuoti. Pavyzdžiui, metano molekulės tetraedrinė konfigūracija,

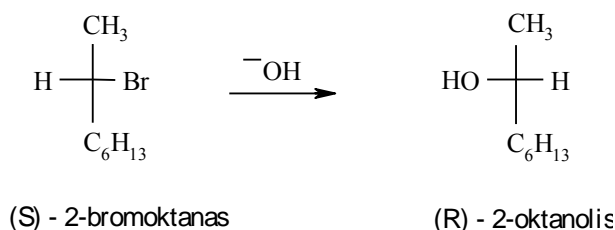
b) kartu su konkrečiais papildomais apibūdinimais ar terminais (*cis* ar *trans*, *Z* ar *E*, *R* ar *S*, *D* ar *L*, *M* ar *P*, *mezo*, *eritro* ar *treo*) specifiniam atomų išsidėstymui molekulėje nurodyti. Žr. santykinė konfigūracija; absoliučioji konfigūracija.

**K14 Konfigūracijos inversija, konfigūracijos apgrąža** (inversion of configuration) - konfigūracijos pasikeitimas - santykinio atomų ar grupių erdvinio išsidėstymo pasikeitimas molekulėje:

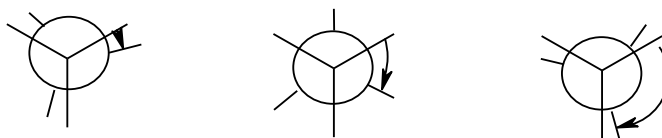


a) jei  $X=Y$ , tai įvykus konfigūracijos inversijai molekulė virsta enantiomeru, reakcijos metu nutrūkstant cheminiams ryšiams;

b) jei  $X \neq Y$ , tai reagentas Y atakuoja centrinį atomą iš priešingos nueinančiai X grupei pusės. Kartais tai vadinama Valdeno persigrupavimu.



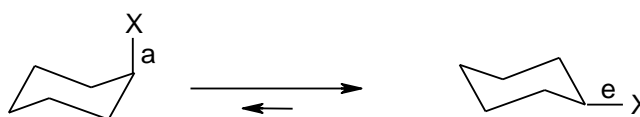




$$\theta_1 < \theta_2 < \theta_3$$

**K19 Konformacinė analizė** (conformational analysis) - molekūlės konformacijų, jų tikslių geometrinių parametrų, santykinų energijų, tarpusavio perėjimų greičių nustatymas ir šių faktorių įtakos junginio reaktingumui tyrimai.

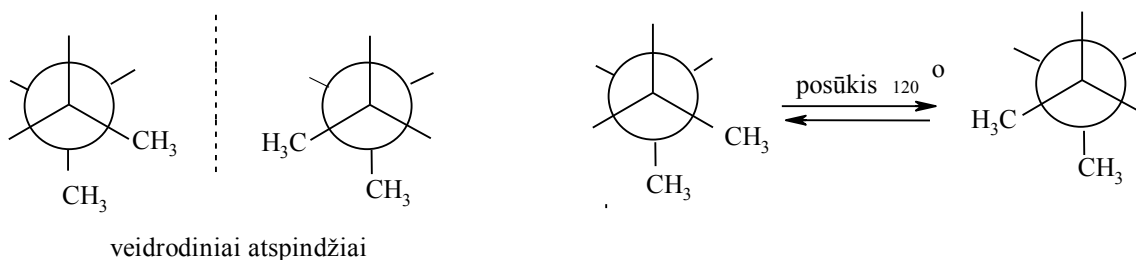
**K20 Konformacinė energija** (conformational energy) - konformacinio izomero energijos (entalpijos, laisvosios ar potencinės energijos) perteklius, palyginti su kito tos pačios konformacijos izomero minimalia energija pavyzdžiui, energijų skirtumas ( $-\Delta G_x^\circ$ ) paklaidai cikloheksane esant ašinėje ir ekvatorinėje (minimali energija) padėtyse. Žr. A vertė.



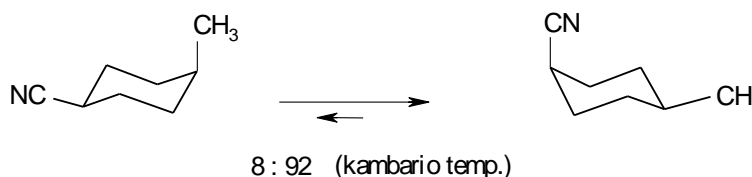
**K21 Konformacinė izomerija** (conformational isomerism) - erdvinės izomerijos rūšis, kai egzistuoja konformaciniai izomerai. Konformacinė izomerija galima dėl atomų ar atomų grupių sukimosi apie juos jungiančius ryšius.

**K22 Konformaciniai efektai** (conformational effects) - konformacijos stabilumą lemiantys faktoriai (išskyrus erdvinius efektus). Dažniausiai būdingi tam tikram molekūlės fragmentui ir turi specialius pavadinimus, pavyzdžiui, anomerinis efektas; *goš* efektas.

**K23 Konformaciniai enantiomerai** (conformational enantiomers) - enantiomerai, galintys virsti (dažnai lengvai) vienas kitu molekūlės fragmentams pasisukus apie ryšius molekūlėje. Nagrinėjamoje konformacijoje molekūlė yra chiralinė.



**K24 Konformaciniai izomerai** (conformational isomers) - skirtingų konformacijų erdviniai izomerai.

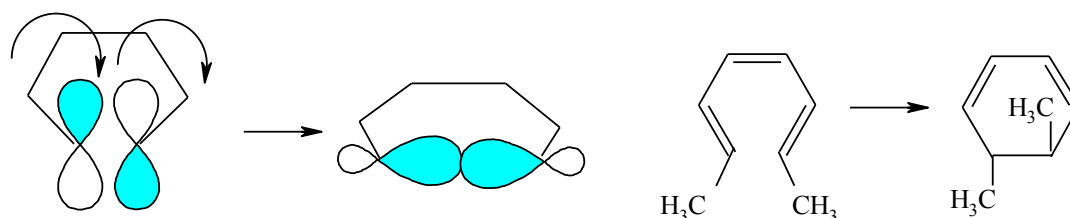


Konformerų santykį nulemia pakaitų konformacinė energija (A vertė).

**K25 Konformeras** (conformer) - galimas identifikuoti skirtingose konformacijose egzistuojantis erdvinis izomeras.

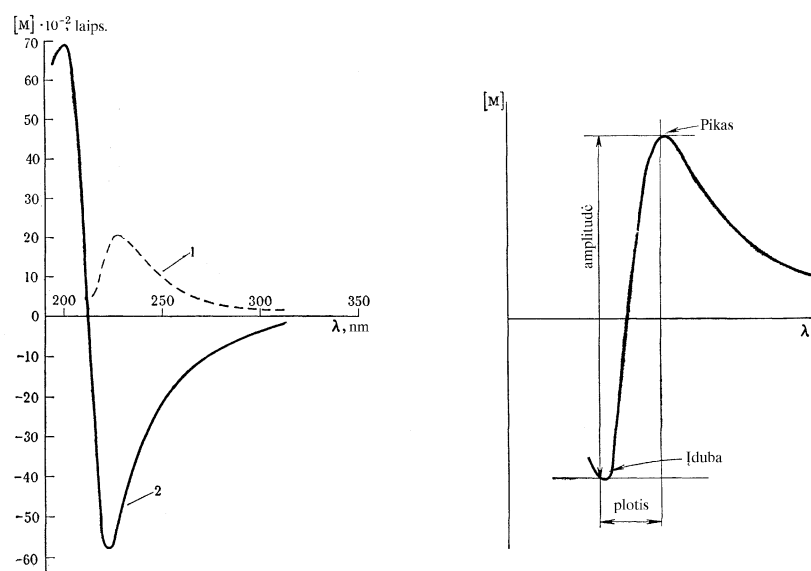
**K26 Konglomeratas** (conglomerate) - dviejų enantiomerų lygių kiekių mechaninis mišinys.

**K27 Konrotatoriniai procesai** (conrotatory process) - elektrociklinės reakcijos, kai susidarant arba nutrūkstant naujam  $\sigma$  ryšiui, jį sudarančių atomų p orbitalės pasisuka į tą pačią pusę.

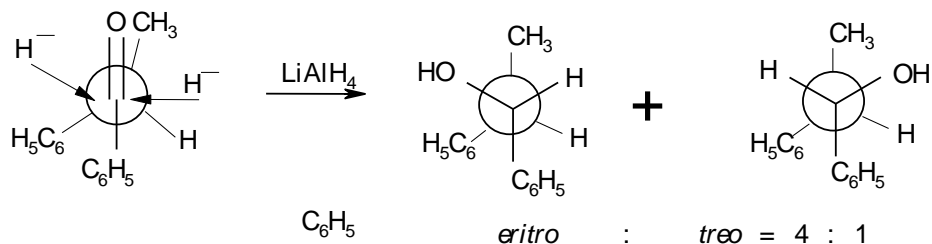


**K28 Kotonas efektas** (Cotton effect) - reiškinys, kai junginių su chromoforinėmis grupėmis, absorbuojančiomis spinduliuotę regimoje ar UV spektro srityje, optinio sukimo dispersijos arba apskritiminio dichroizmo kreivės keičia optinio sukimo ženklą, t.y., yra anomalios. Tuo atveju, kai didėjant bangos ilgiui kreivės pradžioje yra įduba, o toliau pikas - kreivė nurodo teigiamą Kotonas efektą (1 kreivė). Kai didėjant bangos ilgiui neigiamo optinio sukimo dispersijos kreivės pradžioje yra pikas, o toliau - įduba, tai ši kreivė rodo neigiamą Kotonas efektą (2 kreivė).

Taškas, kuriame anomalios kreivės keičia ženklą, paprastai sutampa su UV ir apskritiminio dichroizmo maksimumais.



**K29 Kramo taisyklė** (Cram's rule) - empirinė taisyklė, nurodanti kinetiškai kontroliuojamo nukleofilo prisijungimo prie oksogrūpės, esančios šalia chiralinio centro, reakcijos erdvinę kryptį. Jei prie chiralinio centro esantis vidutinio dydžio pakaitas ir oksogrūpė yra užstotoje konformacijoje, tai nukleofilas paprastai prisijungia iš mažiausio pakaito pusės.



**K30 Kvantinė išeiga** (quantum yield) - fotocheminės reakcijos metu susidariusios arba pa-kitusios medžiagos molekulių ir absorbuotų fotonų molekulių santykis.

**K31 Kvazienantiomerai** (quasi-enantiomers) - pora artimos sandaros, tačiau priešingos absoliučiosios konfigūracijos junginių.



(R)-2-bromgintaro rūgštis    (S)-2-chlorgintaro rūgštis

**K32 Kvazirazematas** (quasi-racemate) - dviejų kvazienantiomerų lygių kiekių molekulinis mišinys.

## L

**L1 L** - simbolis, nurodantis tokią pat asimetrinio atomo santykinę konfigūraciją, kokia yra kairiojo sukimo glicerolio aldehido molekulėje. Pastaruoju metu taikoma tik  $\alpha$ -aminorūgštims ir angliavandeniams. Palyginimui žr. *D*-.



L-glicerolio aldehydas

L-aminorūgštis

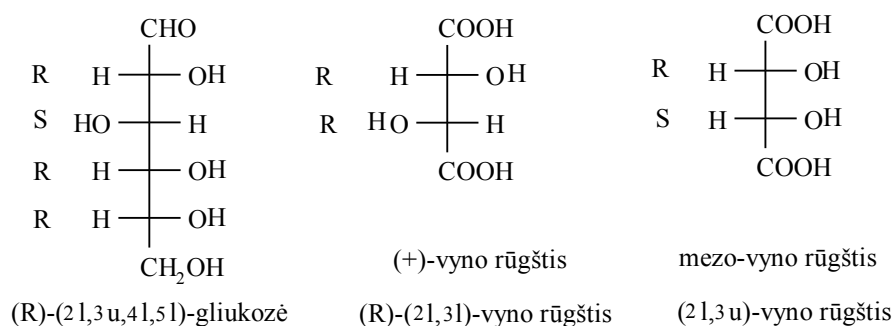
**L2 l** - nenaudotinas simbolis. Anksčiau buvo vartojamas nurodyti optiškai aktyvią medžiagą prėjusios tiesiškai poliarizuotos šviesos pasisukimo kryptį prieš laikrodžio rodyklę. Vietoje šio simbolio reikia vartoti ženklą (-), o tokią medžiagą vadinti kairiojo sukimo izomeru.

**L3 Laisvasis sukimasis** (free rotation) - molekulės fragmentų sukimasis apie cheminį ryšį, kai posūkio barjeras tarp skirtingų konformacijų yra mažas ir eksperimento sąlygomis negalima nustatyti.

**L4 Liaunosios konformacijos** (flexible conformations) - konformacijos, kurioms pereinant vienai į kitą kambario temperatūroje reikia įveikti labai mažą energetinį barjerą.



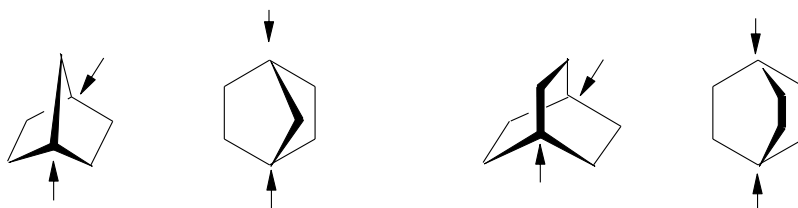
- L5 Ligandas** (ligand) - pakaitas. Atomai ar atomų grupės prie “centrinio” atomo (pavyzd-žiui, asimetrinio) stereocheminėje literatūroje dažnai vadinami ne pakaitais, bet ligandais. Tačiau terminas dažniau naudojamas molekulėms ar jonams, susijungusiems kordinaciniu ryšiu su centriniu metalo atomu, apibūdinti.
- L6 *l*** (“like”) - simbolis, naudojamas vienodų sterogeninių molekulės centrų žymėjimui (visi centrai *R* arba *S* konfigūracijos). Jei šie centrai skirtingi, naudojamas simbolis *u* (“unlike”).



- L7 Lyginės konformacijos** (even conformations) - literatūroje kartais pasitaikantis terminas dalinai ar visiškai užstotosioms konformacijoms apibūdinti. Lyginėse konformacijose dvisienio kampo tarp vicinalinių pakaitų reikšmė artima nuliui.

## M

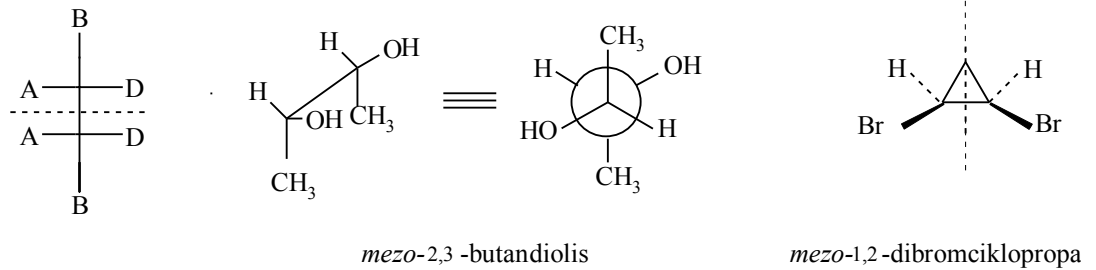
- M1 M** - simbolis, nurodantis spiralės pavidalą turinčio objekto susisukimą pagal laikrodžio rodyklę. Žr. *M* konfigūracija.
- M2 Mazginis atomas** (bridgehead atom) - tilteliniuose junginiuose žiedų susikirtimo vietoje esantis atomas.



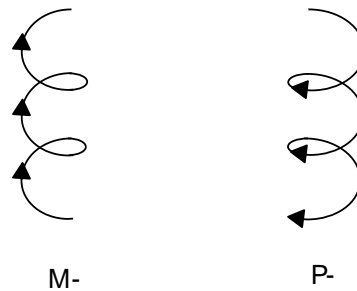
- M3 Metamerai** (metamers) - izomerai, kurie skiriasi heteroatomo padėtimi anglies atomų grandinėje.



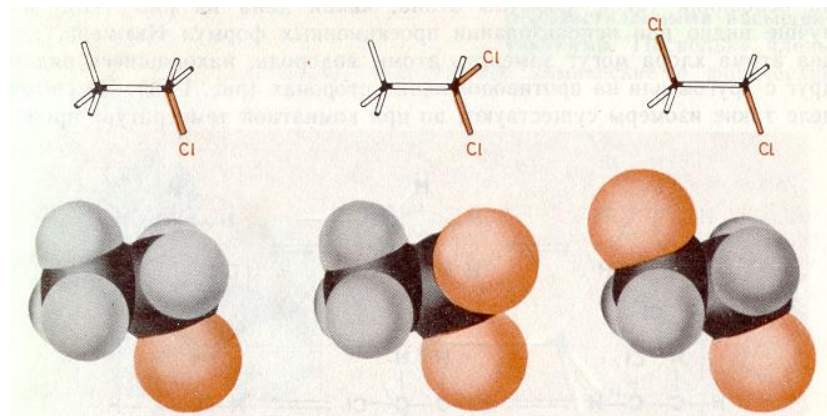
- M4 mezo Forma** (*meso*-form) - achiralinis *eritro* izomeras, turintis simetrijos plokštumą, ker-tančią ryšį tarp dviejų vicinalinių pakaitų.



**M5 M Konfigūracija** (M-configuration) - pagal laikrodžio rodyklę susisukusios spirālės pavaldalo molekulės erdvinis vaizdas.



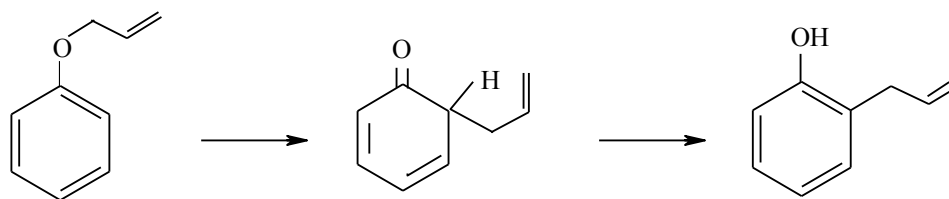
**M6 Molekulių modeliai** (molecular models) - cheminių junginių molekulių vaizdavimas, parodantis molekulės sudarančių atomų tarpusavio išsidėstymą. Molekulių modeliai yra dviejų tipų - skeletiniai ir tūriniai.



Chloretanų skeletiniai (Dreidingo) ir tūriniai (Stiuarto-Briglebo) modeliai (atinkamai viršuje ir apačioje)

**M7 Molekulinis persigrupavimas** (molecular rearrangement) - procesas, kai cheminės reakcijos metu pažeidžiamas vadinamasis “mažiausių struktūrinių pakitimų principas”. Pagal šį supaprastintą principą, cheminiai junginiai nesiizomerizuoja, jei reakcijos metu nutrūksta arba susidaro tik tie ryšiai, kurie turi keistis vykstant cheminiams pakeičiams, pavyzdžiui, pakaitų ar funkcinių grupių virsmo reakcijų metu.

Molekulinio persigrupavimo pavyzdys gali būti pirmoji Klaizeno persigrupavimo (vidinės molekulinės izomerizacijos) stadija.



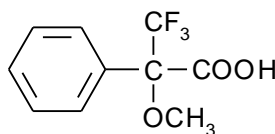
- M8 Molinis sukimas** (molar rotation) - junginio optinio sukimo dydžio įvertinimas, išreiškiamas

$$[\Phi] = M[\alpha]_{\lambda}^t / 100,$$

čia  $[\alpha]_{\lambda}^t$  - savitasis sukimas, M - molio masė.

Ankstesnio termino “**molekulinis sukimas**” (molecular rotation) ir simbolio [M] vietoje  $[\Phi]$  IUPAC vartoti nerekomenduoja.

- M9 Mošero reagentas** (Moscher reagent) -  $\alpha$ -metoksi- $\alpha$ -trifluormetilfenilactorūgštis. Chi-ralinis reagentas, naudojamas BMR spektroskopijoje enantiomerų santykiui bei jų absoliučiajai konfigūracijai nustatyti arba enantiomeriniams alkoholiams ar aminams atskirti, sudarant šiems junginiams su Mošero reagentu diastereomerus.



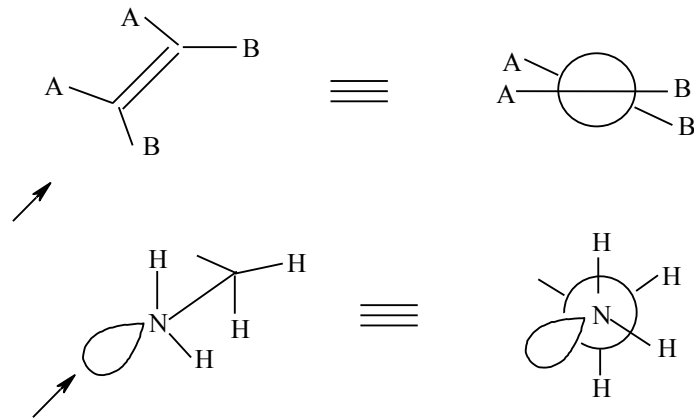
- M10 M - Spirālė** (M- helix) - M konfigūraciją turinčios spirālės pavidalo molekulė.

- M11 Mutarotacija** (mutarotation) - ką tik pagaminto optiškai aktyvaus junginio tirpalo tiesiškai poliarizuotos šviesos plokštumos savaiminis ar dėl katalizatorių įtakos sukimo kampo kitimas laikui bėgant dėl epimerizacijos prie labilaus chiralinio centro (angliavan-deniuose - prie anomerinio anglies atomo). Procesas būdingas monosacharidams, redukuojantiems oligosacharidams, laktonams.

## N

- N1 Neigiama optinio sukimo dispersijos kreivė** (negative optical rotation curve, negative Cotton-effect curve) - optinio sukimo dispersijos kreivė, parodanti kad optinio sukimo vertė, didėjant praeinančios šviesos bangos ilgiui, didėja, pereina per piką, toliau kerta bangos ilgių ašį (sukimo kampo vertė  $\alpha=0$ ) ir, pasiekusi įdubą, vėl didėja.. Žr. optinio sukimo dispersija, Kotonos efektas.
- N2 Nelyginės konformacijos** (uneven conformations, odd conformations) - terminas, kartais vartojamas dalinai ar visiškai sustabdytosioms konformacijoms apibūdinti.
- N3 Neraceminis junginys** (nonracemic compound) - enantiomerų mišinys, kuriame yra nors truputį daugiau vieno enantiomero.

- N4 Nerišančioji sąveika** (nonbonded interaction) - trauka arba stūma tarp netiesiogiai sujungtų atomų molekulėje. Kartais vadinama van der Valso sąveika.
- N5 Njumeno projekcija** (Newman projection) - pakaitų prie gretimų atomų erdvinio išsidėstymo atvaizdavimo plokštumoje būdas, kuriuo galima pavaizduoti dvisienį kampą tarp pakaitų. Njumeno projekcija gaunama projektuojant plokštumoje molekulę išilgai bet kokio ryšio. Į stebėtoją nukreipto atomo pakaitai atvaizduojami trimis (arba dviem) linijomis, o tolimesnis atomas - apskritimu, kurio išorėje nurodomi prie šio atomo esantys ryšiai.

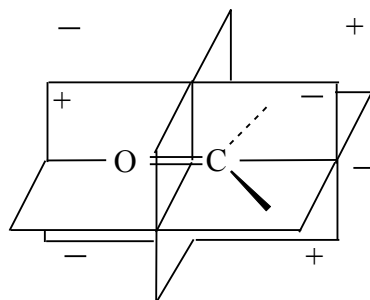


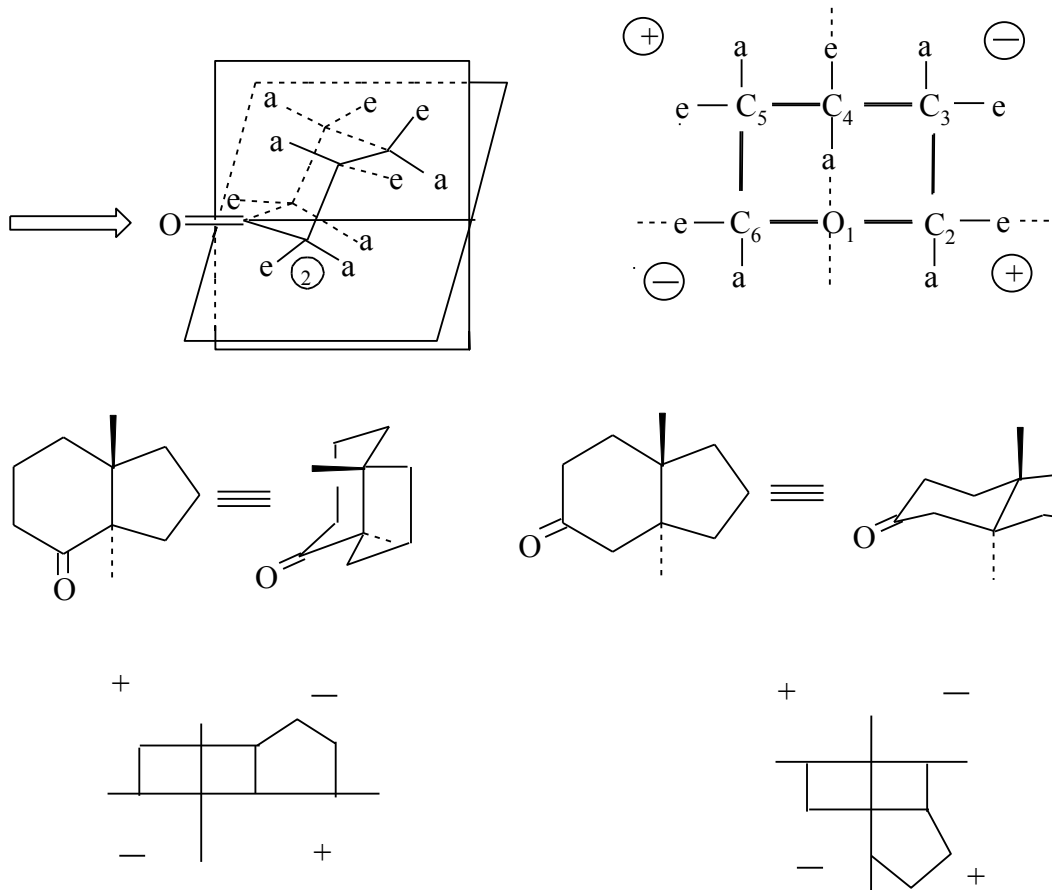
## O

- O1 Oktantų taisyklė** (octant rule) - empirinė taisyklė, nusakanti chromoforines grupes turinčių chiralinių junginių absoliučiosios konfigūracijos bei konformacijos ir optinio sukimo dispersijos ar apskritiminio dichrozmo ekstremumo (Kotono efekto ženklo) tarpusavio ryšį. Taikant šią taisyklę, turi būti žinoma junginio absoliučioji konfigūracija ar jo konformacija.

Taisyklė pasiūlyta pakeistiems cikloheksanono dariniams, tačiau bendri jos principai taikomi ir kitiems žinomos konformacijos (ar konfigūracijos) junginiams, turintiems kitus chromoforus.

Kėdės konformacijos cikloheksanono molekulė dalijama trimis plokštumomis į aštuonis oktantus (keturis artimesnius ir keturis tolimesnius kvadrantus), ir visi molekulės atomai projektuojami plokštumoje.

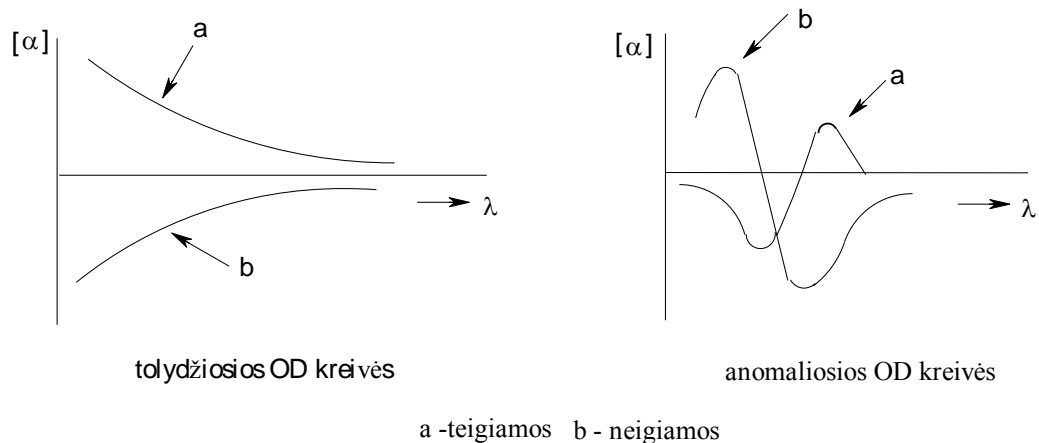




Kotono efekto ženklą nulemia daugiau molekulės atomų, esančių teigiamame ar neigiamame oktante.

- O2 Optinė anizotropija** (optical anisotropy) - medžiagos optinių savybių skirtumai, priklausantys nuo šviesos sklaidimo joje krypties.
- O3 Optinė išeiga** (optical yield) - susidariusio junginio optinio grynumo ir reakcijoje dalyvaujančio pradinio junginio, reagento ar katalizatoriaus optinio grynumo santykis procentais. Optinė išeiga yra vienas iš asimetrinės sintezės efektyvumo įvertinimo būdų. Šios sąvokos negalima painioti su enantiomero pertekliumi.
- O4 Optinė izomerija** (optical isomerism) - dviejų erdvinių izomerų, skirtingai sukančių poliarizuotos šviesos plokštumą, buvimas.
- O5 Optinio palyginimo metodas** (method of optical comparison) - optinio sukimo dėsningu-  
mais pagrįstas santykinės konfigūracijos nustatymo būdas:  
a) vienodos konfigūracijos analogiški junginiai ta pačia kryptimi keičia optinį sukimą, atlikus tas pačias chemines reakcijas;  
b) analogiški vienodos konfigūracijos junginiai panašiai keičia optinį sukimą dėl tirpiklio, temperatūros ar kitų veiksnių poveikio.
- O6 Optinio sukimo dispersija** (optical rotatory dispersion, OD) - medžiagos optinio sukimo kampo kitimo priklausomybė nuo pro ją praeinančios tiesiškai poliarizuotos šviesos bangos

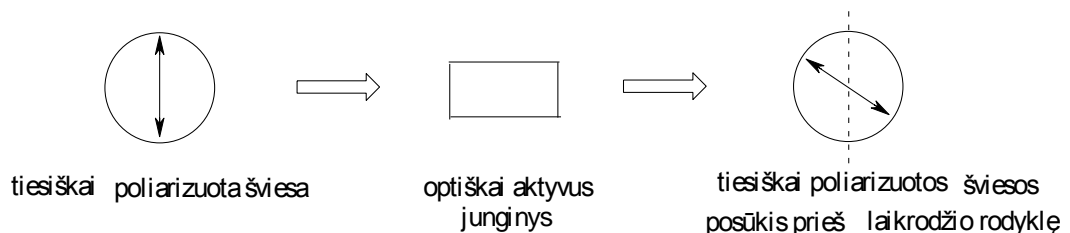
ilgio. Optinio sukimo dispersijos kreivės skirstomos į tolydžiąsias ir anomaliausias, jos gali būti teigiamos arba neigiamos



- O7 Optinis aktyvumas** (optical activity) - kietų, skystų ar dujinių medžiagų gebėjimas tam tikru kampu pasukti per jas sklindančios tiesiškai poliarizuotos šviesos plokštumą.
- O8 Optiniai antipodai** (optical antipodes) - nevertotinas enantiomerų sinonimas.
- O9 Optinis grynumas, o.g.** (optical purity, o.p.) - eksperimentiškai nustatyto optiškai aktyvaus junginio tiesiškai poliarizuotos šviesos savitojo sukimo kampo  $[\alpha]$  ir absoliučios (maksimalios) šio sukimo vertės  $[\alpha]_{\max}$  santykis procentais.

$$o.g. = \frac{[\alpha]}{[\alpha]_{\max}} \cdot 100\%$$

- O10 Optinis izomeras** (optical isomer) - nevertotinas optiniu aktyvumu pasižyminčio erdvinio izomero apibūdinimas.
- O11 Optinis sukimas** (optical rotation) - tiesiškai poliarizuotos šviesos plokštumos pasukimas kampu  $\alpha$ , praėjus tokiai šviesai pro optiškai aktyvų junginį.



Posūkio kampas teigiamas (+), jei plokštuma pasisuka pagal laikrodžio rodyklę, ir neigiamas (-), jei prieš laikrodžio rodyklę. Išmatuota optinio sukimo vertė gali būti  $(n180^\circ + \alpha)$ . Todėl optiškai aktyvūs junginiai charakterizuojami ne eksperimentiškai nustatyto posūkio verte  $\alpha$ , bet apskaičiuotu savituoju sukimu  $[\alpha]$ .

Optinio sukimo vertė yra medžiagos optinio aktyvumo įvertinimo matas.

- O12 Optiškai aktyvūs junginiai** (optical active compounds) - natūraliu optiniu aktyvumu pasižymintys junginiai.

**O13 Oró metodas** (Horeau's method) - kinetiniu skaidymu pagrįstas chiralinių alkoholių santykinės konfigūracijos nustatymo metodas.

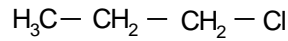
Taisyklė: įvykdžius nežinomos konfigūracijos optiškai aktyvaus alkoholio ir raceminės 2-fenilbutano rūgšties anhidrido ar jos chloranhidrido reakciją, dėl skirtingų tarpinės būsenos aktyvacijos energijų susidaro skirtingi diastereomerinių esterių kiekiai (kinetinis skaidymas). Todėl, jei po tokios esterinimo reakcijos likusio nsureagavusio 2-fenilbutano rūgšties darinio hidrolizatas dėl susidariusios (R)-(-)-2-fenilbutano rūgšties suks tiesiškai poliarizuotos šviesos plokštumą į kairę, tai optiškai aktyvaus antrinio alkoholio konfigūracija buvo kaip pavaizduota Fišerio projekcija A: projekcijos apačioje - hidroksigrupė, viršuje - vandenilio atomas, didžiausia iš likusiųjų (D ir V) dviejų grupių pagal dydį D - dešinėje.. Daugeliu atveju toks grupių išsidėstymas pagal jų vyresniškumą yra toks  $\text{OH} > \text{D} > \text{V} > \text{H}$ , todėl Fišerio projekcija A atvaizduoja S konfigūracijos antrinį alkoholį. Ir atvirkščiai, susidarius (S)-(+)-2-fenilbutano rūgščiai, antrinio alkoholio konfigūracija bus vaizduojama projekcija B, todėl pradinio antrinio alkoholio konfigūracija buvo R.



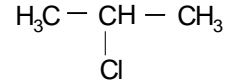
Šios koreliacijos negalima taikyti vien mechaniškai.

## P

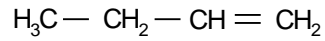
- P1** **P** - simbolis, nurodantis spiralės formą turinčio objekto susukimą prieš laikrodžio rodyklę. Žr. P konfigūracija.
- P2** **Padėties izomerai** (regioisomers, positional isomers) - tokią pačią anglies atomų grandinę, tačiau skirtingose vietose nesočiuosius ryšius ar pakaitus turintys junginiai.



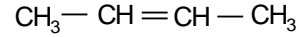
1-chloropropanas



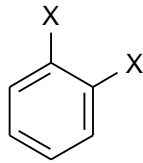
2-chloropropanas



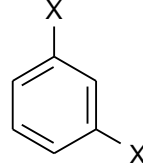
1-butenas



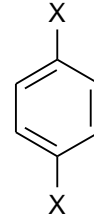
2-butenas



orto-



meta-

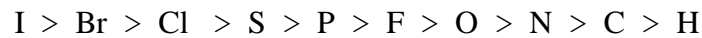


para-

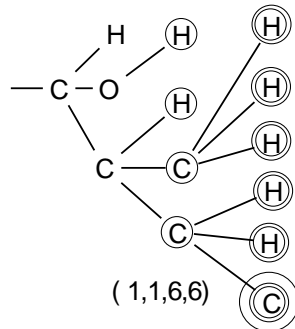
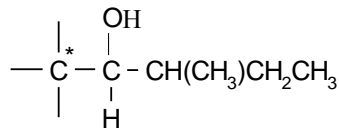
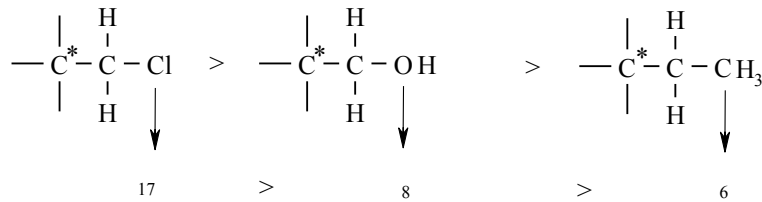
**P3 Pakaitų vyresniškumas** (priority of ligands) - pakaitų įvertinimas, apibūdinant enantiomerų ir diastereomerų konfigūraciją pagal Kano-Ingoldo-Prelogo sistemą (*R,S*-nomenklaturą).

Pakaitų vyresniškumą nulemia:

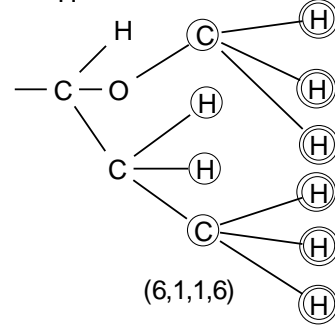
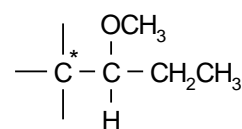
a) didesnis tiesiogiai su chiraliniu centru sujungto atomo eilės numeris periodinės elementų sistemos lentelėje;



Tais atvejais, kai tiesiogiai prijungti atomai yra vienodi, pakaito vyresniškumą nulemia prie vienodų atomų prijungtų kitų atomų didžiausias eilės numeris periodinės elementų sistemos lentelėje.



(1,1,1,1,1,6)

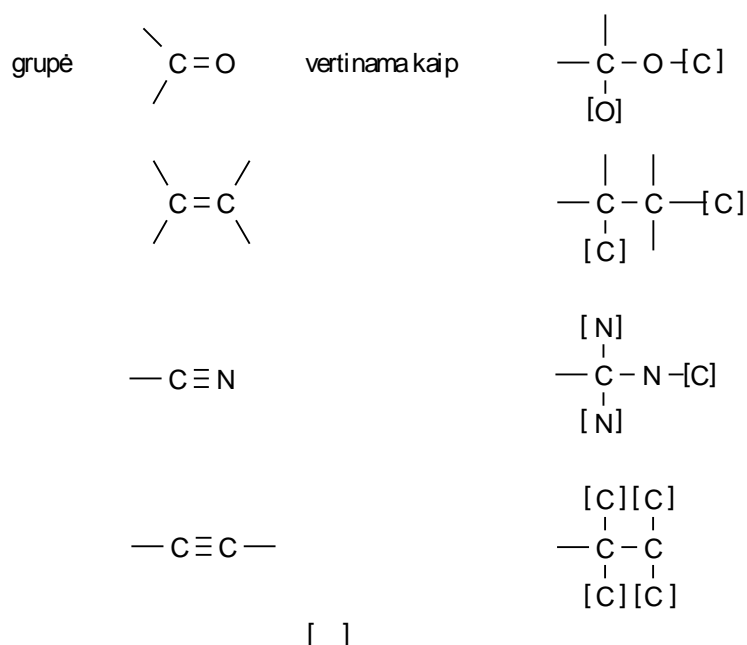


(1,1,1,1,1,1)

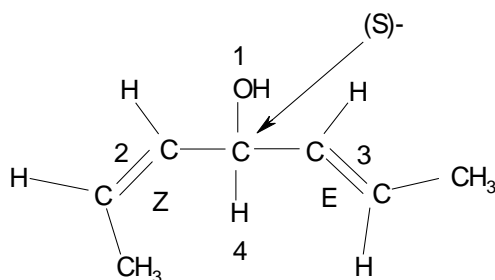
&gt;



- b) jei pakaitė yra atomai prie dvigubojų ar trigubojų ryšių, tai fragmento vyresniškumas nustatomas tariamai prijungus "menamus" vieną ar du papildomus atomus prie dvigubąjį ryšį sudarančių atomų;



- c) didesnė atomo izotopo masė -  $\text{T} > \text{D} > \text{H}$ ;  
 d) jei du pakaitai skiriasi tik konfigūracija, tai  $R > S$ ,  $Z > E$ ;

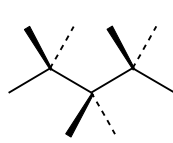


- e) pakaitai, turintys vienodos  $R,R$  ar  $S,S$  konfigūracijos fragmentus, vyresni už atitinkamai skirtingos konfigūracijos  $R,S$  ar  $S,R$  fragmentus;  
 f)  $R$  ar  $M$  konfigūracijos vyresnės nei  $S$  ar  $P$ .

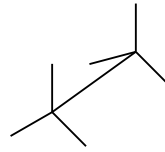
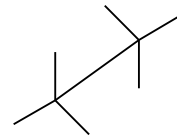
**P4 Periciklinė reakcija** (pericyclic reaction) - cheminė reakcija, kuriai būdingas sutartinis  $\pi$  ir  $\sigma$  ryšių pobūdžio reaguojančiose molekulėse pasikeitimas (nutrūksta ar susidaro). Proceso metu atomai susijungia į ciklinę sistemą per tarpinę daugiacentrę (dažniausiai šešiacentrę) visiškai konjuguotą pereinamąją būseną.

Galimi keturi šių reakcijų variantai - ciklinis prisijungimas, sigmatropinis persigrupavimas, elektrociklinė reakcija ir cheletropinė reakcija.

- P5 Perspektyvinė formulė** (perspective formula) - stereocheminių ypatumų vaizdavimas plokštumoje, žvelgiant į molekulę ar jos modelį atitinkama kryptimi. Acikliniams junginiams dažniausiai naudojamos “**pleišto**” (flying wedge) ir “**ožio**” (sawhorse) formulės.



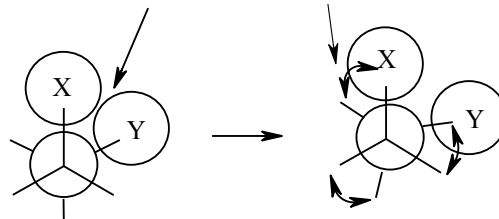
"pleišto" formulė

užstatotąją ir sustabdytąją konformacijas  
atvaizduojančios "ožio" formulės

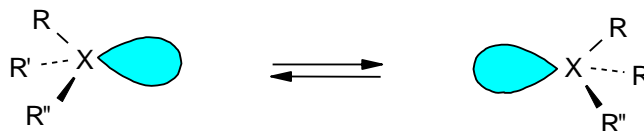
- P6 Picerio įtempis** (Pitzer strain) - entalpijos perteklius, atsirandantis dėl dvisienio kampo nukrypimo nuo mažiausiai energijos turinčios molekulės konformacijos (sočiųjų molekulių atveju optimalus kampas artimas  $60^\circ$ ). Kartais tokio tipo įtempis vadinama **torsine** (sukamąja) įtemptimi (torsional strain).

van der Valso įtempis

iššaukia Picerio įtempį



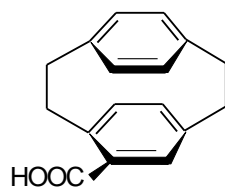
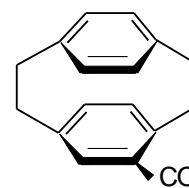
- P7 Piramidinė inversija** (piramidinė apgrąža) (pyramidal inversion) - konfigūracijos pasikeitimas molekulėje per plokščią struktūrą prie trikoordinuoto atomo, pavyzdžiui., N(III), P(III), As,  $C^-$ ,  $Si^-$ , nenutraukiant cheminių ryšių.



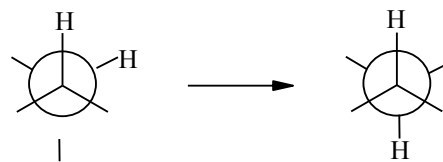
Inversijos barjero dydis priklauso nuo centrinio atomo ir pakaitų prigimties.

- P8 P Konfigūracija** (P-configuration) - prieš laikrodžio rodyklę susuktos spirалės formą turinčios molekulės konfigūracija.

- P9 Plokštuminis chiraliskumas** (planar chirality) - chiraliskumas, atsirandantis dėl asimetrinio grupių išsidėstymo chiralinės plokštumos atžvilgiu.

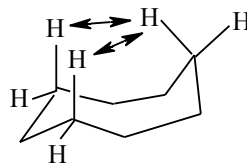
(R)-(-)-[2.2]-paraciklofan-  
karboksirūgštis(S)-(-)-[2.2]-paraciklofan-  
karboksirūgštis

- P10 Poliarimetrija** (polarimetry) - optiškai aktyvios medžiagos struktūros, savybių bei būsenos tyrimo metodai, pagrįsti poliarizuotos šviesos poliarizacijos laipsnio arba poliarizuotos šviesos plokštumos sukimo kampo toje medžiagoje matavimu.
- P11 Poliarizacijos plokštuma** (plane of polarization) - plokštuma, statmena poliarizuotos šviesos elektrinio lauko stiprumo vektorių virpesių kryptims.
- P12 Poliarizacijos plokštumos sukimas** (rotation the plane of polarized light) - tiesiškai poliarizuotos šviesos plokštumos posūkis, praėjus tokiai šviesai pro optiškai aktyvią medžiagą. Žr. optinis sukimas.
- P13 Posūkio barjeras** (rotational barrier) - energijos dydis, reikalingas vienai konformacijai pereiti į kitą, pasisukus molekulės fragmentams apie cheminį ryšį. Posūkio barjero vertė yra lygi nagrinėjamų konformacijų potencinių energijų skirtumui.

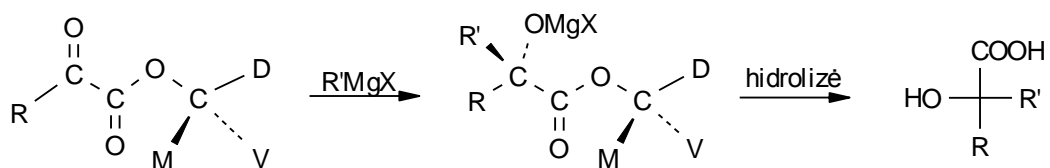


etanas  $\sim 13$  kJ/mol

- P14 Posūkio izomerija** (rotational isomerism) - konformacinės izomerijos atvejis, kai egzistuoja skirtingą formą ir savybes bei minimalią potencinę energiją turinčios konformacijos.
- P15 Prelogo įtempis** (Prelog strain) - ciklinės molekulės vidinės energijos padidėjimas dėl van der Valso atostūmio tarp intranuliarinių pakaitų



- P16 Prelogo taisyklė** (Prelog rule) - nurodo ryšį tarp 2-oksoesterių sudarančio optiškai aktyvaus alkoholio asimetrinio atomo ir reakcijos prie  $\alpha$  ketogrupės metu susidariusio vyraujančio junginio konfigūracijų.
- Taisyklė formuluojama taip: jei 2-oksoesterio abi karbonilo grupės yra *anti-peri*-planarinėje padėtyje, o prie asimetrinio atomo prijungta erdviškai didžiausia grupė (D) esterinės karbonilo grupės atžvilgiu yra sustabdytoje konformacijoje, tai nukleofiliniai reagentai prie  $\alpha$  ketogrupės lengviau prisijungia iš mažiausio (M) pakaito pusės (V - vidutinio dydžio pakaitas).



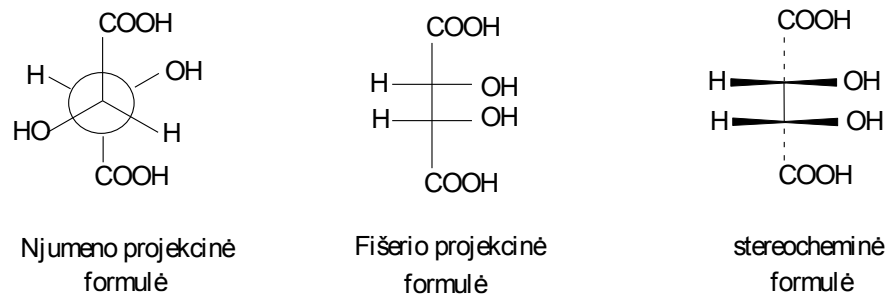
**P17 Prochiralinė molekulė** (prochiral molecule) - achiralinė molekulė, kuri cheminės reakcijos su achiraliniu reagentu metu virsta chiraline.

**P18 Prochiralinis centras** (prochiral center) - achiralinis centras, tampantis chiraliniu:

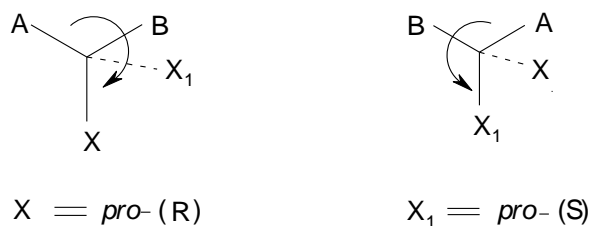
- pakeitus kita achiraline grupe vieną iš dviejų enantiotopinių pakaitų (pavyzdžiui, butan-2-olio C-3 atomas), arba
- prisijungus achiraliniam reagentui iš vienos enantiotopinės pusės (etanalio  $sp^2$  anglies atomas).

**P19 Prochiralishkumas** (prochirality) - achiralinio objekto geba tapti chiraliniu, įvykus cheminei reakcijai (prisijungimo ar pakaitų) su achiraliniu reagentu. Terminas nurodo, kad molekulėje yra heterotopiniai pakaitai arba pusės.

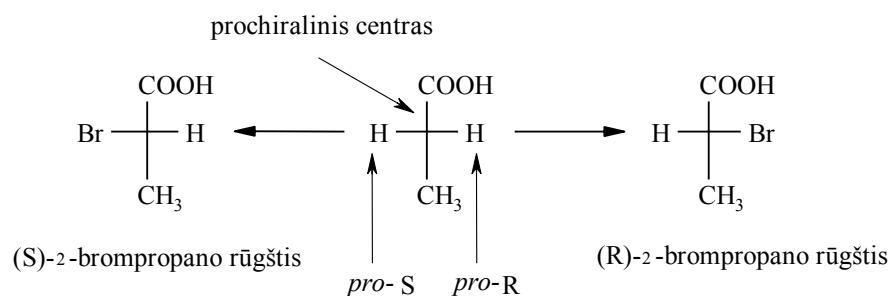
**P20 Projekcinė formulė** (projection formula) - trimačio molekulės modelio projekcija plokštumoje. Tais atvejais, kai nurodomas ryšių išsidėstymas erdvėje, projekcinės formulės vadinamos stereocheminėmis formulėmis.



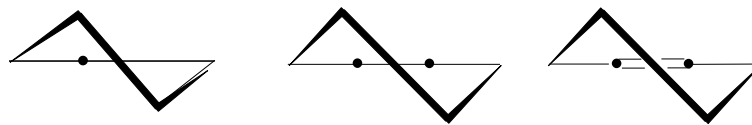
**P21 *pro-R*** (*pro-R*) - simbolis, nurodantis enantiotopinės (prochiralinės) grupės padėtį. Jei prie anglies atomo pakaitų vyresniškumas mažėja pagal laikrodžio rodyklę (vienas enantiotopinis pakaitas nutolęs nuo stebėtojo), tai šis pakaitas apibūdinamas kaip *pro-R*. Dažnai (tačiau nebūtinai) vieną iš identiškų pakaitų pakeitus kitokiu achiraliniu pakaitu susidaro *R* konfigūracijos chiralinis centras. Žr. *pro-S*.



**P22 *pro-S*** (*pro-S*) - simbolis, nurodantis enantiotopinės (prochiralinės) grupės padėtį. Žr. *pro-R*.

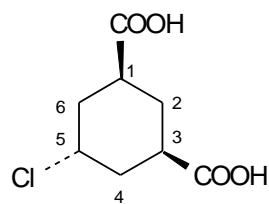


- P23 Pseudoasimetrinis atomas** (pseudoasymmetric atom) - žr. tariamai asimetrinis atomas.
- P24 Pseudoašinis ryšys** (pseudoaxial bond) - žr. tariamai ašinis ryšys.
- P25 Pseudoekvatorinis ryšys** (pseudoequatorial bond) - žr. tariamai ekvatorinis ryšys.
- P26 Pseudochiralinė molekulė** (pseudochiral molecule) - žr. tariamai chiralinė molekulė.
- P27 Pseudosukimas** (pseudorotation) - žr. tariamasis sukimas.
- P28 P Spirale** (P-helix) - *P* konfigūraciją turintis spiralės pavidalo junginys
- P29 Pusiau kėdės forma** (half-chair form) - penkianarių ar šešianarių ciklinių junginių erdvinė struktūra, kai atitinkamai trys arba keturi žiede esantys atomai yra vienoje plokštumoje, o kiti du atomai yra priešingose šios plokštumos pusėse.



## R

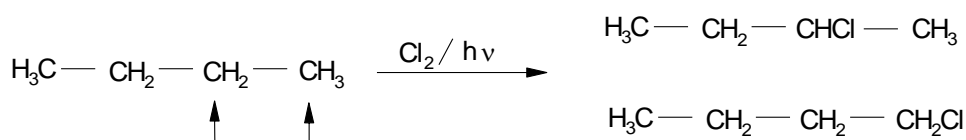
- R1 r** - simbolis, reiškiantis:  
 a) pakaitų konfigūraciją prie vieno atomo, kurio atžvilgiu nurodomas kitų molekulėje esančių pakaitų erdvinis išsidėstymas (*t* - *trans*, *c* - *cis*):



t-5-chloro-r-1,c-3-cikloheksandikarboksirūgštis

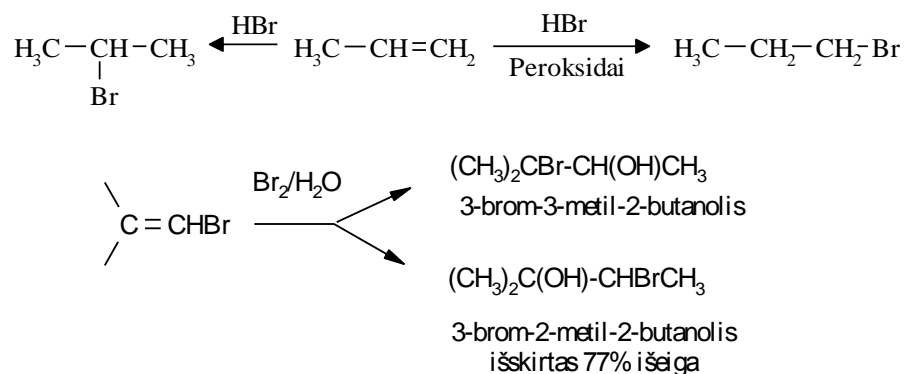
- b) tariamai asimetrinį (pseudoasimetrinį) atomą.
- R2 Racematas** (racemate) - optiškai neaktyvus dviejų enantiomerų lygių kiekių molekulinis mišinys. Gali egzistuoti kaip raceminis junginys (tikrasis racematas), konglomeratas ar kietas raceminis tirpalas (enantiomerinės formos laisvai keičiasi kristalinėje gardelėje). Racematas nurodomas prieš junginio pavadinimą ženklu ( $\pm$ ), sutrumpinimu *rac*- arba simboliais *RS* ir *SR*.
- R3 Racemato perskyrimas** (resolution of racemate) - enantiomerų išskyrimas iš racemato.
- R4 Raceminė modifikacija** (racemic modification) - seniau vartotas racemato apibrėžimas.

- R5 Raceminis junginys** (racemic compound) - kristalinis racematas, sudarytas iš lygių enantiomerinių molekulių kiekių. Jis gali būti atpažintas pagal fazinę lydymosi diagramą ar rengenostuktūrinės analizės duomenis. Raceminis junginys kartais vadinamas “**tikrasis racematas**” (true racemate).
- R6 Raceminis mišinys** (racemic mixture) - senesnėje literatūroje terminas buvo vartojamas kaip konglomerato arba racemato sinonimas. Dabar šis terminas nevertotinas.
- R7 Racemizacija** (racemization) - enantiomero virtimas racematu arba enantiomerų mišiniu, dėl cheminių reagentų, šviesos ar kitų veiksnių poveikio pakitus konfigūracijai prie chiralinio centro.
- R8 Regioizomerai** (regioisomers) - izomerai, susidarantys, kai reagentas gali atakuoti kelis molekulėje esančius reakingus centrus.



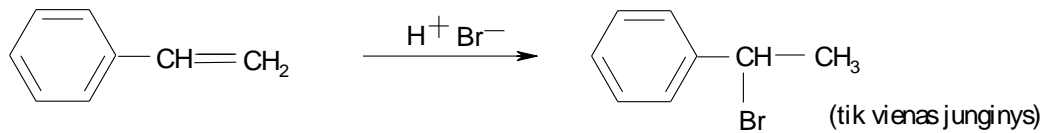
- R9 Regioselektyvioji reakcija** (regioselective reaction) - reakcija, kuriai vykstant vyrauja viena ryšių susidarymo arba nutrūkimo kryptis. Reakcija yra visiškai (100%) regioselektyvi, jei susidaro tik vienas produktas, ir dalinai (x%), jei reakcijos produkto susidaro daugiau negu kitų galimų junginių.

Šis terminas daugiausia buvo taikomas nesimetrinių reagentų ir nesimetrinių alkenų prisijungimo reakcijų rezultatams apibūdinti.

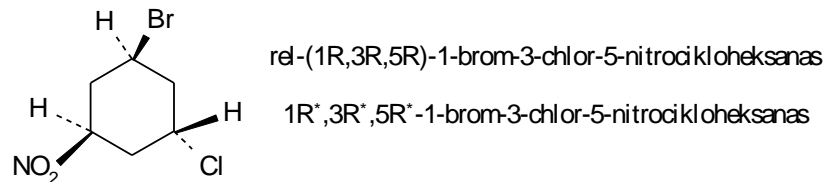


100% regioselektyvumui apibūdinti vartotą terminą “regiospecifiškumas” šiuo metu taikyti nerekomenduojama dėl prieštaravimo terminams “stereoselektyvumas” ir “stereospecifiškumas”.

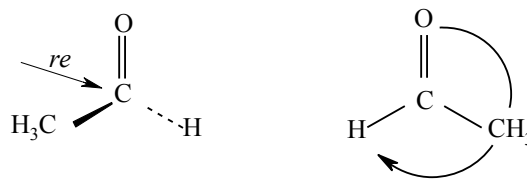
- R10 Regioselektyvumas** (regioselectivity) - vieno iš kelių galimų vienodos prigimties reakcijos centrų molekulėje dalyvavimas reakcijoje.
- R11 Regiospecifinė reakcija** (regiospecific reaction) - reakcija vadinama regiospecifine, jei neviršijant eksperimento paklaidos ribų susidaro vienas iš dviejų ar daugiau galimų regioizomerų.



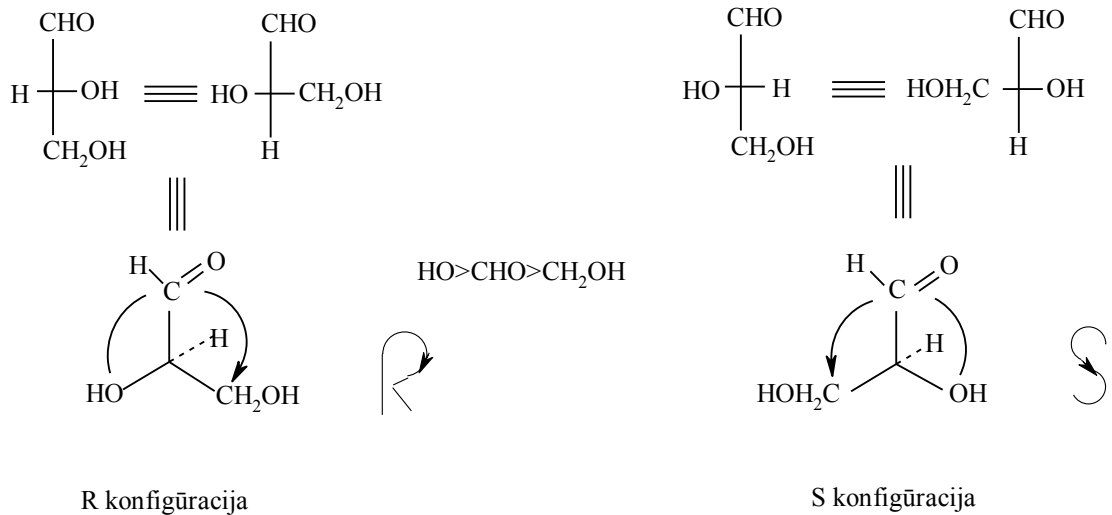
- R12** *rel* (*rel-*) - dėmuo, nurodantis santykinę, bet ne absoliučiąją *R,S* sistemoje pažymėtų chiralinių centrų konfigūraciją. Šis dėmuo nevertojamas, jei žinoma nors vieno chiralinio centro absoliučioji konfigūracija. Tais atvejais vartojami simboliai *R\** ir *S\**.



- R13** *re* Pusė (*re*-face) - molekulos simetrijos plokštumos pusė, iš kurios žiūrint prie  $sp^2$  hibridizuoto prochiralinio centro prijungtų pakaitų vyresniškumas mažėja pagal laikrodžio rodyklę.



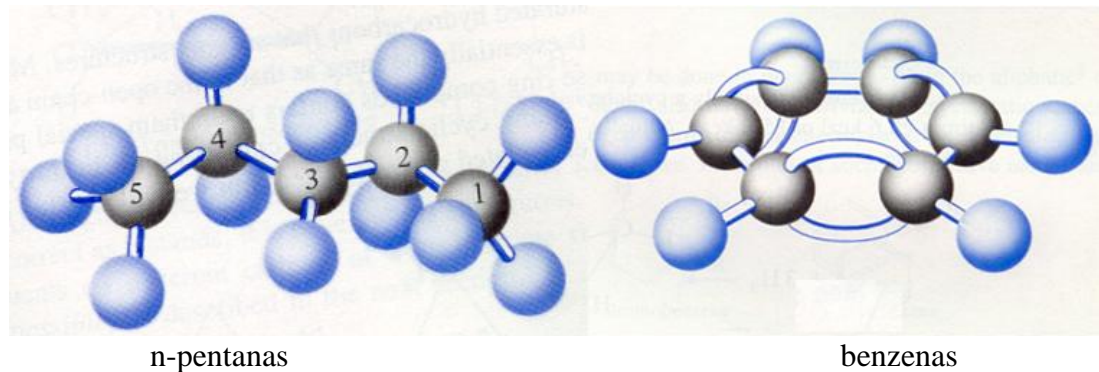
- R14** **Ribotas sukimasis** (restricted rotation) - toks sukimasis apie viengubąjį ryšį, kai eksperimentiškai galima nustatyti posūkio barjerą.
- R15** **Rotameras** (rotamer) - vienas iš konformerų, atsirandančių dėl riboto sukimosi apie viengubąjį ryšį.
- R16** ***R,S* - Nomenklatura** (*R,S* notation system) - absoliučiosios konfigūracijos apie stereogeninį centrą apibūdinimas stereosimboliais *R* ir *S*. Norint tai padaryti: a) nustomas skirtingų grupių prie stereogeninio centro vyresniškumas; b) į molekulos modelį arba jo projekcinę ar perspektyvinę formulę žiūrima taip, kad mažiausią vyresniškumą turinti grupė būtų nukreipta nuo stebėtojo. Tokiu atveju, jei trijų likusių pakaitų vyresniškumo seka mažėja pagal laikrodžio rodyklę, chiralinio centro konfigūracija yra *R*. Priešingu atveju konfigūracija yra *S*.



**R17 R\*, S\* - Nomenklatūra** ( $R^*$ ,  $S^*$ -notation system) - naudojama žinomai santykinei (tačiau ne-absoliučiajai) chiralinių centrų konfiguracijai pažymėti. Chiraliniam centrui su mažiausiu lokantu laisvai suteikiama R- konfiguracija.

**R18 Ryšio daugiagubiškumas** (multiplicity of bond) -  $\sigma$  ir  $\pi$  ryšių tarp dviejų atomų suma.

**R19 Rutuliukų-strypelių modeliai** (ball-and stick models) - kietais ar lanksčiais strypeliais sujungti nevienodo dydžio spalvoti rutuliukai, vaizduojantys skirtingus atomus ir nurodantys teisingą erdvinę kovalentinių ryšių kryptį bei jų santykinę ilgį molekulėje.



## S

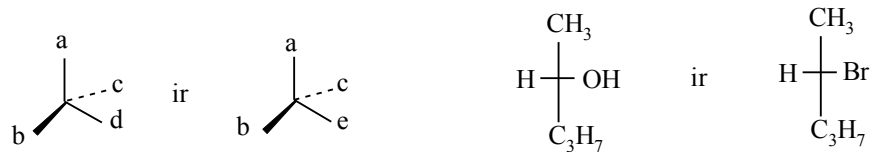
**S1 s** - simbolis, nurodantis tariamai asimetrinį (pseudochiralinį) atomą.

**S2 Sandara** (constitution) - bendras terminas cheminį junginį sudarantiems atomams ir ryšiams (tame tarpe jų daugiagubiškumui), bet ne erdviniam jų išsidėstymui (konfiguracijai, konformacijai) molekulėje nusakyti.

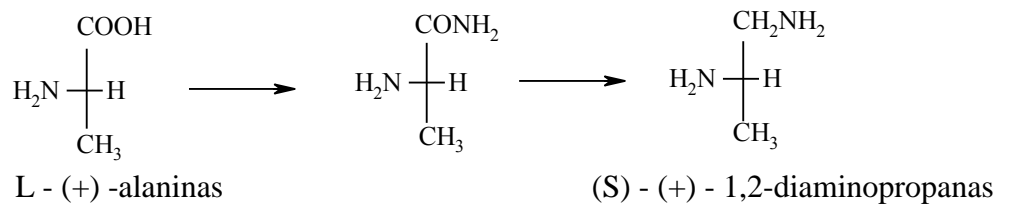
**S3 Sandaros izomerai** (constitutional isomers) - tos pačios sudėties molekulės su skirtinga atomų sujungimo tvarka.



- S4 Santykinė konfigūracija** (relative configuration) - dvi skirtingos chiralinės molekulės Cabcd ir Cabce turi tą pačią santykinę konfigūraciją, jei trys bendri pakaitai (abc) yra vienodai išsidėstę ketvirtojo pakaito (d ar e) atžvilgiu.



Santykinė konfigūracija nustatoma tiriamojo ir sutarto etalono konfigūracijos palyginimo (koreliacijos) būdu. Pavyzdžiui, *L*-(+)-alanino ir iš jo pagal pateiktą schemą susintetinto (+)-1,2-diaminopropano santykinės konfigūracijos yra vienodos.



- S5 Savaiminė racemizacija** (autoracemization) - procesas, kurio metu kieta, skysta arba tirpale esanti medžiaga praranda optinį aktyvumą.

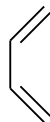
- S6 Savitasis sukimas (specifinis sukimas)** (specific rotation) - optinio sukimo monochromatinėje šviesoje įvertinimas, išreiškiamas

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{\alpha}{l \cdot d} = \frac{100 \alpha}{l \cdot c}$$

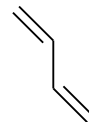
čia  $\alpha$  - nustatytas tiesiškai poliarizuotos šviesos sukimo kampas (laipsniais),  $l$  - kiuvetės ilgis (dm),  $d$  - skystio tankis (g/ml),  $c$  - koncentracija (g/100ml tirpalo),  $t$  - temperatūra ( $^{\circ}\text{C}$ ),  $\lambda$  - praėjusios medžiagą šviesos bangos ilgis (paprastai tai natrio lempos D-linija). Savitojo sukimo ne tik dydis, bet ir ženklas priklauso nuo šių parametrų bei tirpiklio prigimties, todėl savitojo sukimo vertė pateikiama visa tai nurodant, pavyzdžiui,

$$[\alpha]_{\lambda}^{25} = -40 \pm 0,3 \quad (c = 5,44, \text{H}_2\text{O})$$

- S7 *s-cis* Izomeras** (*s-cis*-isomer) - konjuguoto dieno konformeras su toje pačioje du  $\text{sp}^2$  anglies atomus jungiančio viengubąjo ryšio (*angl.s*-single) pusėse esančiais dvigubaisiais ryšiais.



*s-cis*-1,3-butadienas

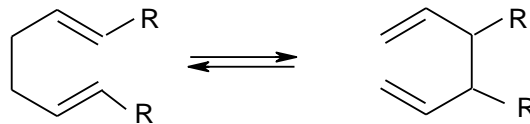


*s-trans*-1,3-butadienas

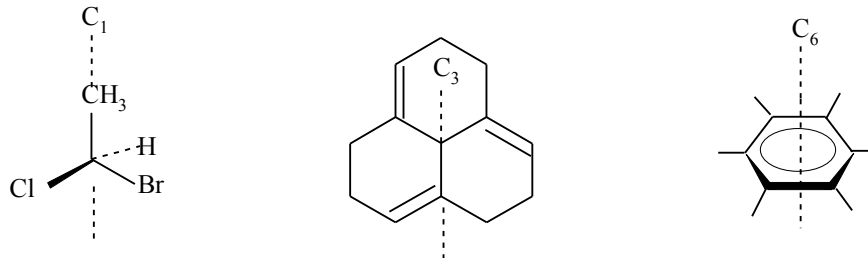
- S8 Selektyvumas** (selectivity) - reagento gebėjimo sąveikauti konkuruojančiose reakcijose su dviem ar daugiau substratų arba vieno substrato dviem ar daugiau reaktivių centrų skirtumai. Kiekybiškai šie skirtumai charakterizuojami konkuruojančių reakcijų greičio konstantų santykiu arba reakcijos metu susidariusio vieno junginio pertekliumi.

$$Se(\%) = \frac{[A]}{[B]} * 100\%$$

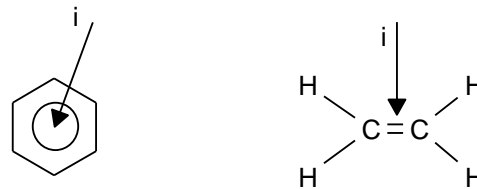
- S9 **Sigmatropinis persigrupavimas** (sigmatropic rearrangement) - nekatalizinis vidinis molekulinis persigrupavimas, kai tuo pačiu metu suyra  $\sigma$  ryšys ir susidaro naujas  $\sigma$  ryšys tarp anksčiau nesujungtų atomų. Šio persigrupavimo metu persiskirsto  $\pi$  ryšiai, o bendras  $\sigma$  ir  $\pi$  ryšių skaičius lieka toks pat.



- S10 **Simetrijos ašis,  $C_n$  (n-eilės)** (axis of symmetry) - per molekulės centrą einanti ašis apie kurią pasuktos  $2\pi/n$  kampu struktūros tampa ekvivalentinės.



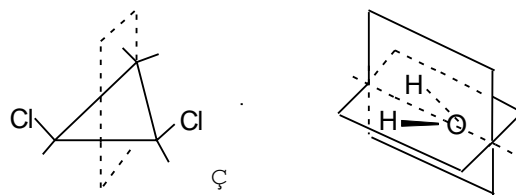
- S11 **Simetrijos centras, i** (center of symmetry) - molekulės centre esantis geometrinis taškas, per kurį nubrėžtose linijose vienodu atstumu nuo jo yra vienodi molekulės atomai.



- S12 **Simetrijos elementai** (symmetry elements) - linija, taškas arba plokštuma, kurių atžvilgiu atliekamos simetrijos operacijos.

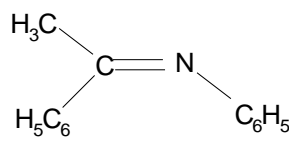
- S13 **Simetrijos operacija** (symmetry operation) - objekto posūkis apie simetrijos ašį arba atspindys simetrijos elemento atžvilgiu, susidarant ekvivalentiškai struktūrai.

- S14 **Simetrijos plokštuma,  $\sigma$**  (symmetry plane) - plokštuma, dalijanti molekulę į dvi veidrodinio atspindžio dalis.

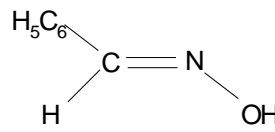


- S15 **sin-** (*syn-*) - dėmuo, reiškiantis:

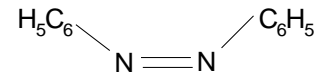
- a) izomerus, kai junginiuose yra  $>C=N-$  ir  $-N=N-$  ryšiai (*E* oksimus, *Z* enaminus ar *Z* azojunginius);



*sin*-enaminas  
Z enaminas

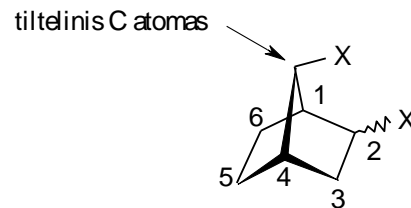


*sin*-benzoksimas  
E benzoksimas



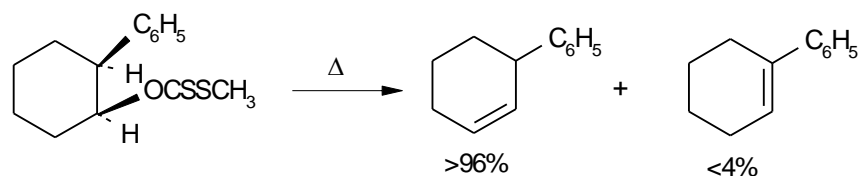
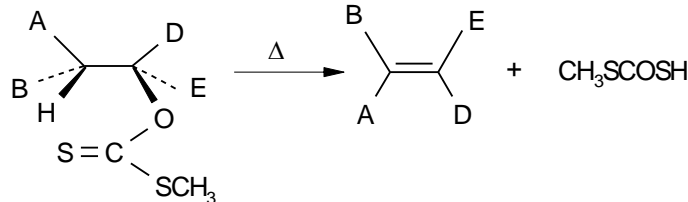
*sin*-azobenzenas  
E azobenzenas

- b) pakaito prie bicikloalkanų tiltelinio atomo, nukreipto į pakaito su mažiausia numeracija pusę, padėti.

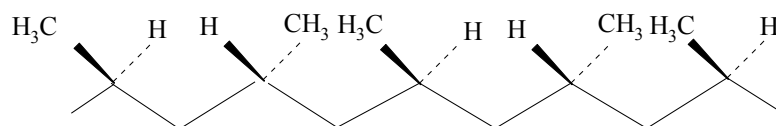


- c) dviejų vicinalinių pakaitų erdvinį išsidėstymą, nurodant konformacijas pagal Klaino-Prelogo sistemą. Žr. Klaino-Prelogo sistema.  
d) dviejų stereogeninių molekulės centrų santykinę konfigūraciją. Žr. *anti*.  
e) prisijungimo ar eliminavimo kryptį. Žr. *sin* prisijungimas, *sin* eliminavimas

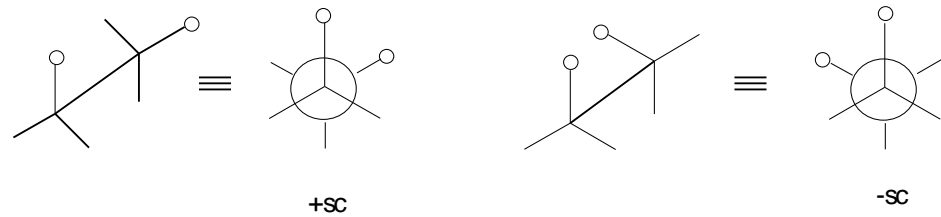
**S16 *sin* Eliminavimas** - (*syn*-elimination) - eliminavimo reakcijos, kurių metu atsikyla *sin* padėtyse esantys vicinaliniai pakaitai.



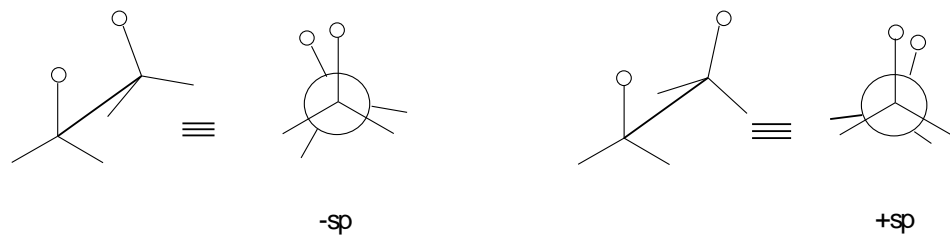
**S17 Sindiotaktinis polimeras** (syndiotactic polymer) - polimeras, kurio molekulės sekoje pagrindinių grandžių konfigūracija yra priešinga, t.y. pagrindinė grandis yra enantiomerinė gretimai sujungtai.



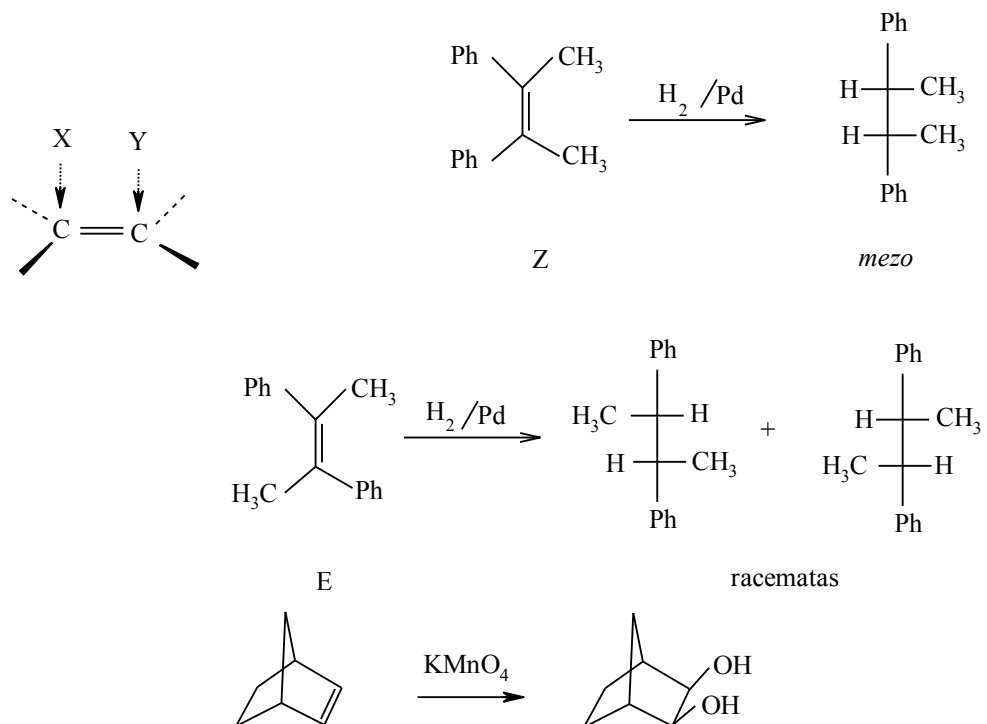
**S18 *sin*-Klininė konformacija, sc** (synclinal conformation) - IUPAC rekomenduojamas terminas alkanų ar jų darinių konformacijai, kurioje dvisienis kampas  $\theta$  tarp dviejų vicinalinių pakaitų yra  $+60^\circ \pm 30^\circ$  ar  $-60^\circ \pm 30^\circ$ , apibūdinti. Dažnai ši konformacija vadinama dalinai sustabdytąja arba goš konformacija.



**S19** *sin-peri-Planarinė konformacija, sp* (synperiplanar conformation) - IUPAC rekomenduojamas terminas alkanų ar jų darinių konformacijai, kurioje dvisienis kampas  $\theta$  tarp dviejų vicinalinių pakaitų yra  $0 \pm 30^\circ$ , apibūdinti. Dažnai ši konformacija vadinama visiškai užstotąja konformacija arba cisoidine konformacija.



**S20** *sin Prisijungimas* (*syn-addition*) - abiejų reaguojančios molekulės fragmentų prisijungimas iš vienos  $\pi$  ryšio ar žiedo plokštumos pusės.



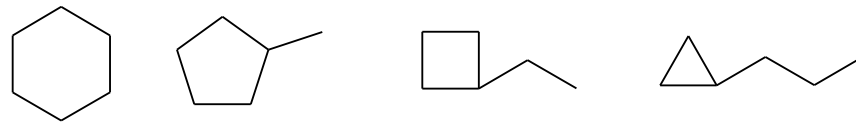
**S21** *si Pusė* (*si-face*) - molekulės simetrijos plokštumos pusė, kurioje pakaitų prie  $sp^2$  hibridizuoto prochiralinio centro vyresniškumas mažėja prieš laikrodžio rodyklę.



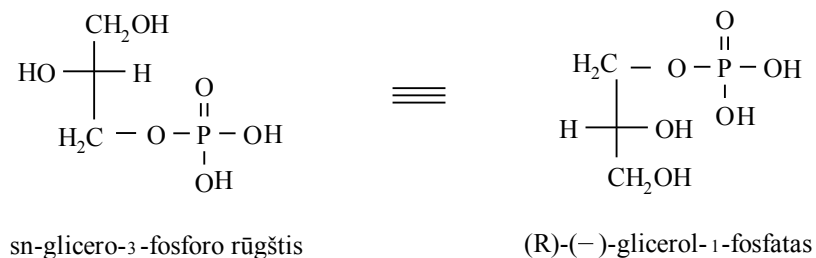
**S22 Skeletiniai molekulių modeliai** (skeletal molecular models) - molekulių modeliai parodantys cheminių ryšių (kartais ir orbitalių) erdvinį išsidėstymą, tačiau neatvaizduojantys molekulę sudarančių atomų santykinio dydžio. Dažniausiai vartojami rutuliukų-strypelių, karkasiniai, Dreidingo modeliai.

**S23 Skeleto izomerai** (skeletal isomers) - izomerijos variantas, kai izomerai skiriasi junginių sudarančių atomų grandine, t.y. atomų sujungimo (connectivity) molekulėje tvarka. Skeleto izomerai vadinami grandinės izomerais.

Kai kurie cikloalkano  $C_6H_{12}$  skeleto izomerai pateikti grafinėmis formulėmis.



**S24 sn** - simbolis, reiškiantis L eilės glicero-3-fosforo rūgšties ar jos darinių konfigūraciją.

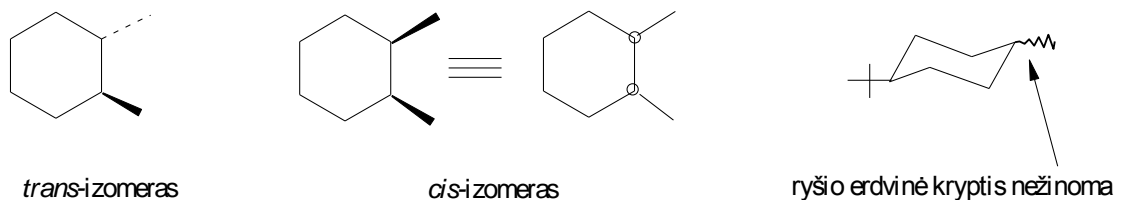


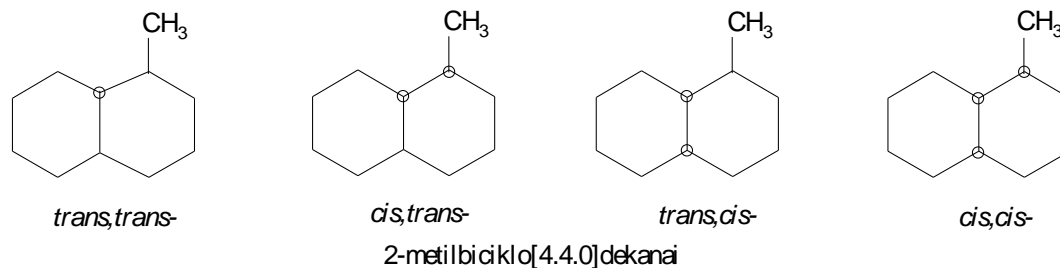
**S25 Spiralinis chiraliskumas** (helix chirality) - spiralės formą turinčio junginio geba turėti enantiomerus dėl jo spiralės susukimo į priešingas puses.

**S26 Stereochemija** (stereochemistry) - mokslas, nagrinėjantis erdvinį atomų išsidėstymą molekulėse ir jo įtaką junginių fizikinėms ir cheminėms savybėms.

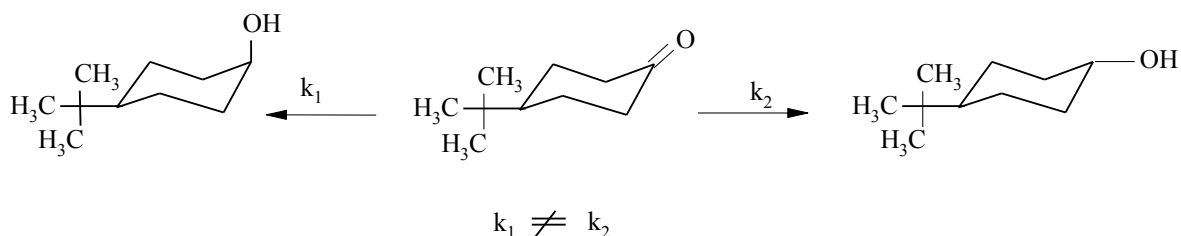
**S27 Stereocheminė formulė** (stereochemical formula) - molekulės ar jos atskirų dalių trimatė perspektyva ar projekcija plokštumoje. Vaizdavimo plokštumoje esanti cheminė ryšį nurodo paprasta tiesi linija (—), ryšį, nukreiptą į stebėtoją, - tamsus pleištas (▬), o nuo stebėtojo - punktyrinė linija (----). Jei erdvinė kryptis nežinoma, ryšys atvaizduojamas vingiuota linija (~~~~).

Cikliniuose junginiuose ryšių išsidėstymas erdvėje kartais vaizduojamas grafine formule, ryšių susikirtimo vietas žymint (arba ne) juodais taškais.





- S28 Stereodestrukcinė reakcija** (stereodestruction reaction) - reakcija, kuriai pasibaigus joje dalyvavusių stereoizomerų skaičius sumažėja (pavyzdžiui, iš dviejų ar daugiau stereoizomerų susidaro vienas galutinis junginys).
- S29 Stereodiferencijuojančioji reakcija** (stereodifferentiating reaction) - reakcija, kurios metu susidariusio produkto konfigūraciją nulemia pradinio junginio arba reagento struktūra.
- S30 Stereogeninis centras** (stereogenic center) - atomas (paprastai anglies), turintis tokius pakaitus, kuriuos sukeitus vietomis gali egzistuoti dvi neekvivalentinės konfigūracijos. Pavyzdžiui, sukeitus a ir b vietomis prie tetraedrinio anglies atomo Cabcd, trigonalinio atomo alkenuose  $abC=Cab$  ar alenuose  $abC=C=Cab$  gaunamas stereoizomeras. Terminas "stereogeninis centras" siūlomas kaip pamažu nykstančių, tačiau dar plačiai naudojamų terminų "chiralinis atomas", "asimetrinis atomas" pilnaverčiu (šiuolaikiniu požiūriu) pakaitas. Kai kuriuose naujausiuose organinės chemijos vadovėliuose sutinkamas stereogeninio centro sutrumpinimas "stereocentras".
- S31 Stereoizomerai** (stereoisomers) - erdviniai izomerai.
- S32 Stereoizomerija** (stereoisomerism) - erdvinė izomerija.
- S33 Stereoreguliarusis polimeras** (stereoregular polymer) - polimeras, kurio molekulėje kartojasi tokią pat erdvinę struktūrą turinti pagrindinė grandis. Stereoreguliarusis polimeras gali būti sindiotaktinis ar izotaktinis.
- S34 Stereoselektyvioji reakcija** (stereoselective reaction) - termodinamiškai arba kinetiškai kontroliuojama reakcija, kurios metu susidaro daugiau vieno iš kelių galimų erdvinių izomerų.



Naudojant  $LiAlH_4$ , susidariusių izomerų *cis:trans* santykis – 1:9.

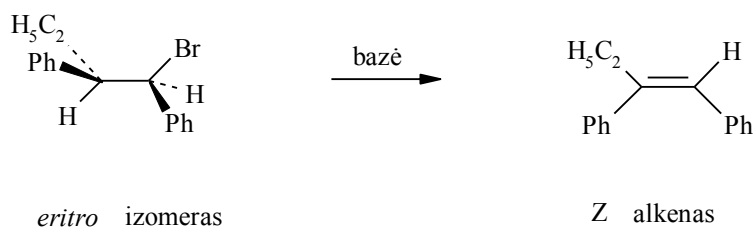
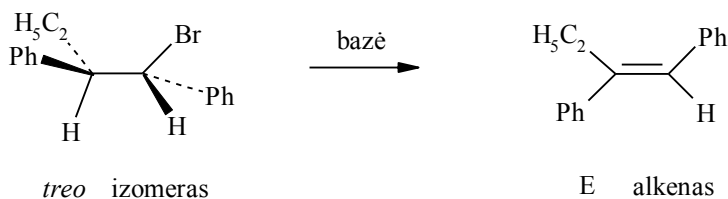
- S35 Stereoselektyvumas** (stereoselectivity) - reiškinys, kai cheminės reakcijos metu vieno stereoizomero susidaro daugiau negu kito. Reakcija yra 100% stereoselektyvi, jei susidaro tik

vienas izomeras ir dalinai stereoselektyvi (x%), jei vieno izomero susidaro daugiau. Žr. enantioselektyvumas; diastereoselektyvumas.

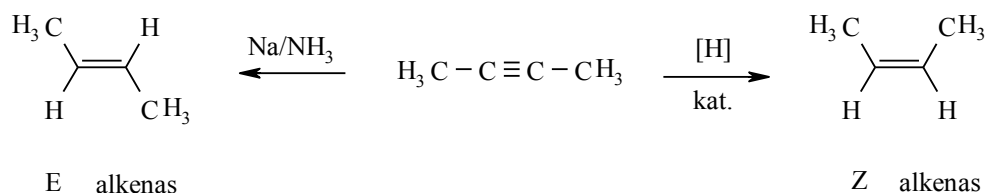
**S36 Stereosimboliai** (stereodescriptors) - santykinę ar absoliučiąją konfigūraciją bei konformaciją apibūdinantys simboliai. Pavyzdžiui, *R,S*; *r,s*; *P,M*; *E,Z*; *ap,sp* ir pan.

**S37 Stereospecifinė reakcija** (stereospecific reaction) - reakcija, kurios metu, esant toms pačioms sąlygoms, skirtingi erdviniai izomerai susidaro:

a) reaguojant skirtingos konfigūracijos junginiams su tuo pačiu reagentu;



b) tam pačiam junginiui reaguojant su skirtingais reagentais;

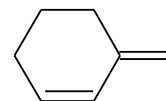
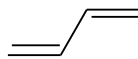


**S38 Stereospecifiškumas** (stereospecificity) - reiškinys, kai tik konfigūracija besiskiriantys pradiniai junginiai, cheminės reakcijos metu virsta stereoizomerais. Stereospecifinis procesas būtinai yra ir stereoselektyvus, tačiau ne visi stereoselektyvūs procesai yra stereospecifiniai. Stereospecifiškumas gali būti 100% arba dalinis.

Terminas "stereospecifinis" buvo taikomas labai stereoselektyvioms reakcijoms apibūdinti, tačiau dabar tai nerekomenduojama.

**S39 Stiuarto-Briglebo modeliai** (Stuart-Brigleb models) - žr. tūriniai modeliai.

**S40 *s-trans* Izomeras** (*s-trans*-isomer) - konjuguotų dienų konformerai su priešingose du  $\text{sp}^2$ -anglies atomus jungiančio viengubojo (*angl.* *s*-single) ryšio pusėse esančiais dvigubaisiais ryšiais. Palyginimui žr. *s-cis* izomeras.

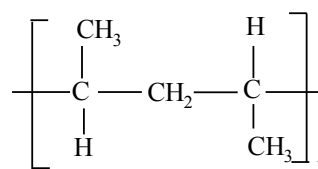
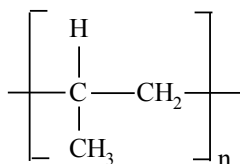


*s-trans*-1,3-butadienas

- S41 Struktūra** (structure) - visų molekulės atomų išsidėstymas erdvėje. Junginio struktūra - tai jo sandara, konfigūracija ir konformacija.
- S42 Struktūriniai izomerai** (structural isomers) - plačiai prigijęs visų izomerų, išskyrus erdvinius, apibūdinimas. Tai nėra tikslu, kadangi pagal šiuolaikinį struktūros apibrėžimą visi izomerai yra struktūriniai. Todėl visų izomerų skirstymas į struktūrinius ir erdvinčius nėra rekomenduotinas.
- S43 Struktūrinė formulė** (structural formula) - plačiai, tačiau labai nevienareikšmiškai vartojamas molekulės atvaizdavimo plokštumoje apibūdinimas. Tikslingiau būtų nevertoti šio termino, o molekulės ar jos atskirų dalių atvaizdą plokštumoje vadinti tik projekcinėmis ar perspektyvinėmis formulėmis. Šiomis formulėmis molekulės sandara ar struktūra gali būti atvaizduota tiek grafiškai (grafinės formulės), tiek pilnai nurodant visus molekulėje esančius atomus bei jų tarpusavio sujungimą.
- S44 Substratas** (substrate) - cheminis junginys, kurio reakcija su kitu cheminiu reagentu yra nagrinėjama. Terminą reikia vartoti atsargiai ir, kuris iš reakcijoje dalyvaujančių junginių yra substratas, turi būti aišku iš teksto. Jei tai nėra, konkretus atvejis turi būti iš anksto aptartas.
- S45 Suprapaviršiniai (suprafacialiniai) procesai** (suprafacial processes) - reakcijos, kurioms vykstant ryšiai susidaro arba nutrūksta prie vieno arba dviejų sujungtų reaguojančių centrų toje pačioje fragmentų pusėje. Žr. antarpaviršiniai procesai.
- S46 Sustabdytoji konformacija** (staggered conformation) - konformacija, kai dvisienis kampas tarp vicinalinių grupių yra artimas  $\pm 60^\circ$  (dalinai sustabdytoji konformacija) arba  $\pm 180^\circ$  (visiškai sustabdytoji konformacija).

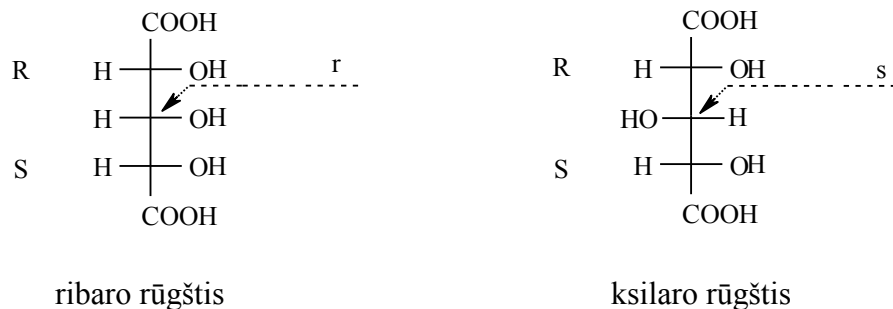
## T

- T1 Taktinis polimeras** (tactic polymer) - reguliarusis polimeras, sudarytas iš tą pačią konfigūraciją turinčių grandžių.

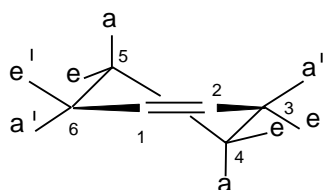


- T2 Tariamai asimetrinis atomas** (pseudoasymmetric atom) - tradicinis tetrakoordinuoto atomo, prie kurio du pakaitai skiriasi tik juose esančių chiralinių centrų konfigūracija, apibūdinimas. Tariamai asimetrinio atomo konfigūracija nurodoma *r* ar *s* simboliais.

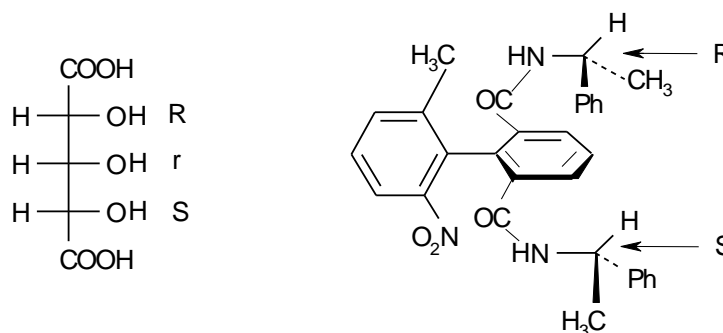




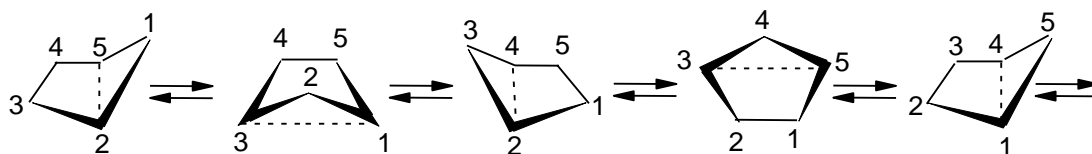
- T3 Tariamai ašinis ryšys** (pseudoaxial bond) - kovalentinis ryšys ( $a'$ ) prie alilinio ( $C_3$  ar  $C_6$ ) atomo cikloheksene ar jo heteroanaloguose, sudarantis mažesnį kampą su molekulos plokštuma negu ašinis ( $a$ ) ryšys. Dvisienis kampas tarp tariamai ašinio ir tariamai ekvatorinio ( $e'$ ) ryšių yra lygus  $45^\circ$ , vietoj  $55^\circ$  cikloheksane.



- T4 Tariamai chiralinė molekulė** (pseudochiral molecule) - achiralinė molekulė, kurioje tariamai asimetrinis atomas yra sujungtas su dviem priešingos konfigūracijos chiraliniais pakaitais. Tokia molekulė turi simetrijos plokštumą. Tariamai chiralinė (pseudochiralinė) molekulė gali būti ir molekulė, turinti pseudochiralinę ašį arba plokštumą.



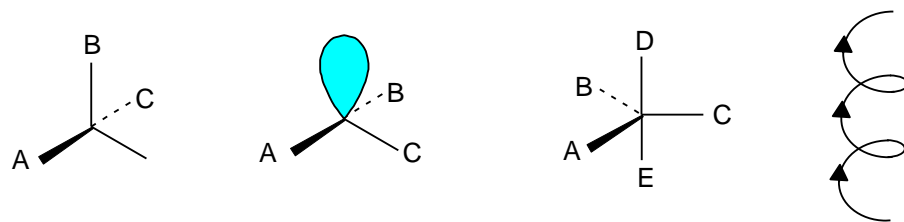
- T5 Tariamai ekvatorinis ryšys** (pseudoequatorial bond) - kovalentinis ryšys prie alilinio ( $C_3$  ar  $C_6$ ) atomo cikloheksene ar jo heteroanaloguose, sudarantis didesnę kampą su molekulos plokštuma negu ekvatorinis ryšys. Palyginimui žr. tariamai ašinis ryšys.
- T6 Tariamasis sukimasis** (pseudorotation) - ciklinės molekulės visų dalių sutartinis judesys pasikeičiant atomų erdviniam išsidėstymui (molekulės konformacijai). Ciklopentane dinaminės voko konformacijos keičiasi kiekvienai metileno grupei sutartinai judant aukštyn-žemyn.



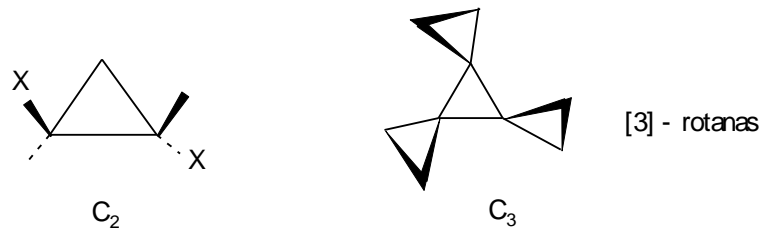
**T7 Tarpmolekulinis** (intermolecular) - bet koks procesas, kurio metu atomai, grupės, elektronai ir t.t. pernešami tarp skirtingų molekulių.

**T8 Taškinė simetrijos grupė** (symmetry point group) - visų galimų duotajai molekulei būdingų simetrijos operacijų rinkinys. Kiekvienai taškiniai simetrijos grupei priklausančiose molekulėse yra bent vienas "nepaprastas" taškas liekantis nejudrus, vykdant visas tos grupės simetrijos operacijas. Junginių molekulėms charakterizuoti naudojama Šenfliso nomenklatūra. Taškinėms grupėms  $C_1$ ,  $C_n$ ,  $D_n$ ,  $T$ ,  $O$ ,  $I$  priklausančios molekulės yra chiralinės. Jose nėra simetrijos plokštumos, simetrijos centro ar vedrodinio atspindžio ašies.

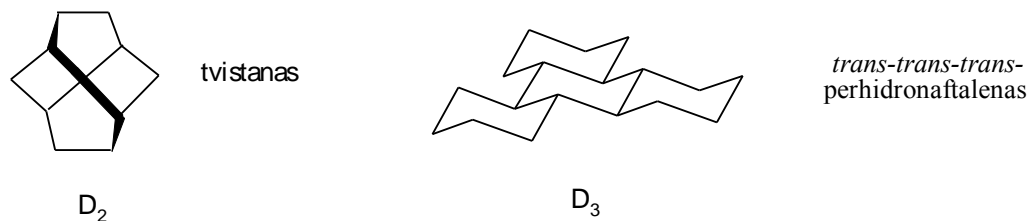
$C_1$  - molekulės neturi nei simetrijos ašies (išskyrus  $C_1$ ), nei simetrijos plokštumos, nei simetrijos centro.



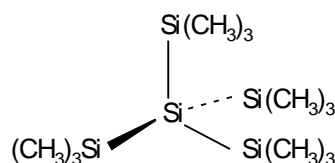
$C_n$  - molekulėje yra tik po vieną  $n$  eilės simetrijos ašį.



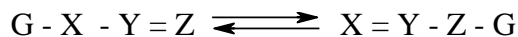
$D_n$  - molekulėje yra tik kelios statmenos simetrijos ašys. Pavyzdžiui, tvistano molekulėje yra trys statmenos  $C_2$  simetrijos ašys, o *trans-trans-trans*-perhidrotrifenileno - viena  $C_3$  ir trys jai statmenos  $C_2$  simetrijos ašys.



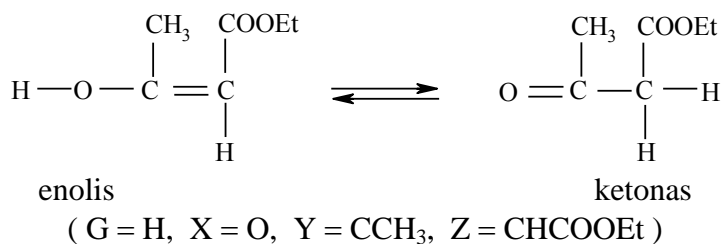
$T$  - molekulėje yra trys statmenos  $C_2$  simetrijos ašys ir keturios  $C_3$ , einančios per tetraedro viršūnę ir priešingos sienelės centrą.  $C_2$  ašys jungia tetraedro priešingų briaunų centrus.



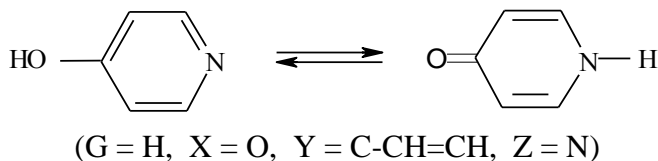
- T9 Tautomerai** (tautomers) - dinaminėje pusiausvyroje egzistuojantys funkciniai izomerai.
- T10 Tautomerija** (tautomerism) - izomerija, kai izomerai (tautomerai) lengvai virsta vienas kitu. Bendru atveju tai galima atvaizduoti taip:



Grupės X,Y,Z yra sujungtos C,H,O ar S atomais, o grupė G izomerizacijos metu migruoja. Migruojanti (nueinančioji) grupė yra vadinama elektrofugu (electrofuge), jei ji atskyla be kovalentinį ryšį sudarančios elektronų poros ir nukleofugu (nucleofuge) - jei su elektronu pora. Tais atvejais, kai elektrofugas yra protonas H<sup>+</sup>, tokia izomerizacija vadinama prototropine tautomerija. Pavyzdžiui, keto-enolinė tautomerija:

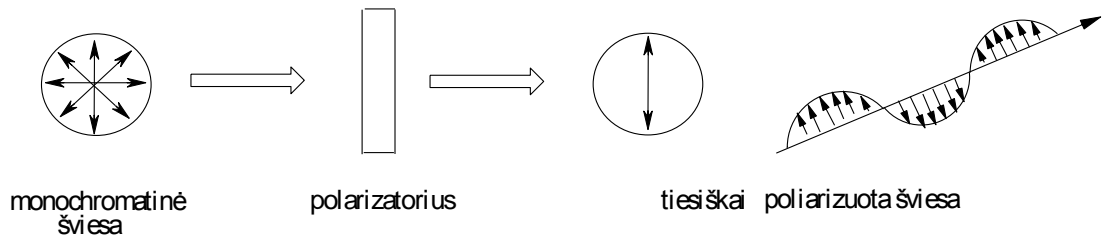


Grupė Y gali būti trijų arba penkių atomų konjuguota grandinė, pvz.,

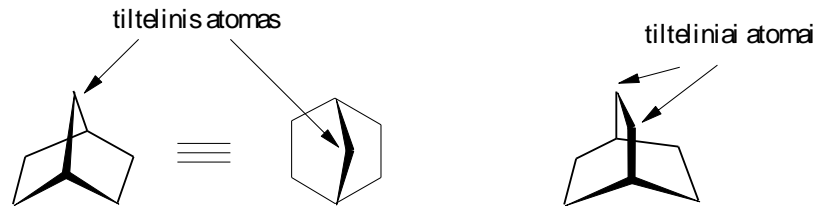


Dvigubą Y=Z ryšį galima pakeisti žiedu, tada toks izomerijos reiškinys vadinamas **žiedo-grandinės tautomerija** (ring-chain tautomerism).

- T11 Tautomerizacija** (tautomerization) - izomerizacija, kurios metu vienas tautomeras virsta kitu. Tai heterolitinis molekulinis persigrupavimas, dažnai labai greitas procesas.
- T12 Teigiama optinio sukimo dispersijos kreivė** (positive optical rotation curve; positive Cotton-effect curve) - optinio sukimo dispersijos kreivė, parodanti kad optinio sukimo vertė, didėjant praeinančios šviesos bangos ilgiui, mažėja, pereina per įdubą, toliau kerta bangos ilgių ašį (sukimo kampo vertė  $\alpha = 0$ ) ir, pasiekusi piką, vėl mažėja. +Žr.optinio sukimo dispersija, Kotonos efektas..
- T13 Termodinaminė kontrolė** (thermodynamic control) - įvairių veiksnių visuma, lemianti reakcijos metu susidarančių junginių santykio priklausomybę nuo tų junginių termodinaminio stabilumo. Palyginimui žr. kinetinė kontrolė.
- T14 Tiesiškai poliarizuota šviesa** (plane-polarized light) - tokia šviesos elektromagnetinių bangų spinduliuotė, kai elektrinio lauko vektoriaus viršūnė yra vienoje tiesėje, lygiagrečioje spinduliavimo krypties ašiai (elektrinio lauko vektorius yra vienoje plokštumoje).

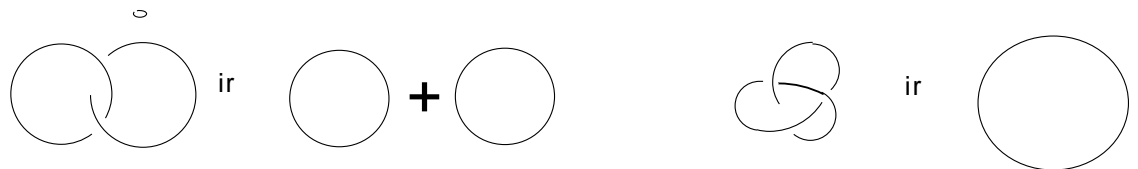


**T15 Tiltelinis junginys** (bridged compound) - ciklinis junginys, kuriame keli žiedai turi nemažiau kaip tris bendrus atomus.



**T16 Tolydžioji optinio sukimo dispersijos kreivė** (plain optical rotatory dispersion curve) - optinio sukimo dispersijos kreivė, neturinti pikų ar įdubų (apskritiminio dichrozmo kreivės - ekstremumų). Žr. optinio sukimo dispersija.

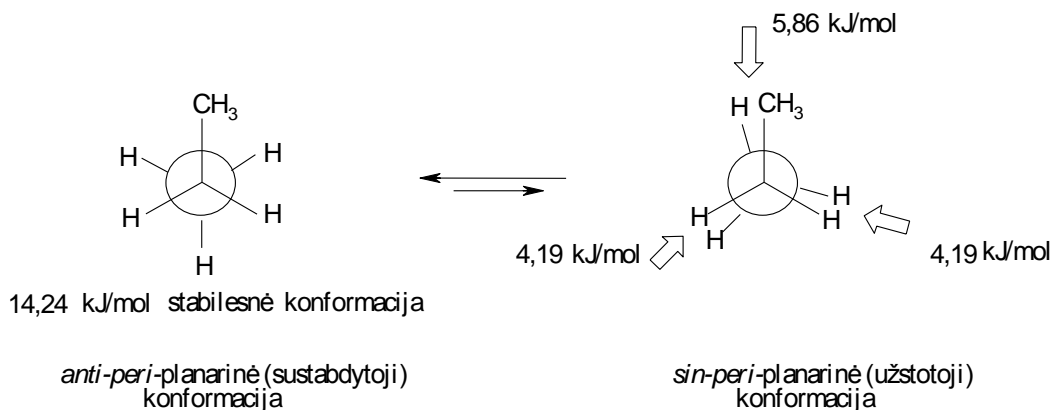
**T17 Topologinis izomeras** (topological isomer) - junginys, kuris nuo jam izomerinio skiriasi topologinio ryšio molekulėje buvimu. Pavyzdžiui, katenanas yra dviejų monociklinių junginių topologinis izomeras arba trilapis mazgas - didelio dydžio monociklinio junginio topologinis izomeras.



**T18 Topologinis ryšys** (topological bond) - necheminis (mechaninis) ryšys, jungiantis dvi arba daugiau molekulių. Pavyzdžiui, katenanai, rotaksanai (ciklinė molekulė "perverta" linijinės grandinės molekulė, galuose turinčia didelius pakaitus) ir pan.



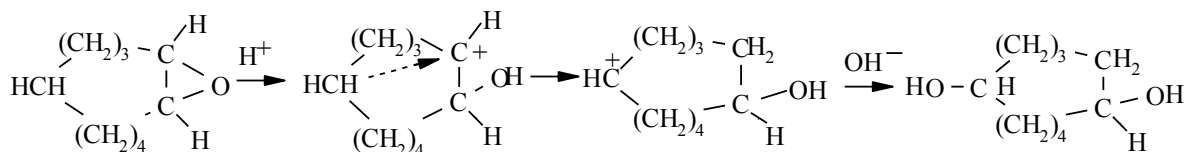
**T19 Torsinė (sukamoji) įtemptis** (torsional strain) - įtemptis, atsirandanti dėl dvisienio kampo nukrypimo nuo idealių dydžių (minimalią energiją turinčios molekulės dvisienio kampo verčių). Žr. Picerio įtemptis.



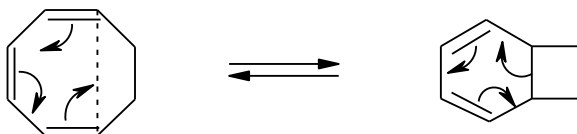
**T20 Torsinis kampas** (torsional angle) - dvisienis kampas tarp nagrinėjamos ir stabiliausią konformaciją turinčios molekulės atitinkamų ryšių.

**T21 *trans-* (*trans-*)** - dėmuo, reiškiantis pakaitų išsidėstymą skirtingose  $\pi$  ryšio bei žiedo plokštumos pusėse ar žiedų susijungimą kondensuotuose cikliniuose junginiuose. Žr. *trans* izomerai.

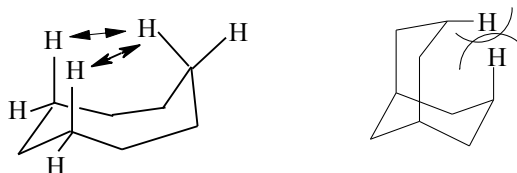
**T22 Transanuliarinė reakcija** (transannular reaction) - ciklinių junginių reakcija, vykstanti:  
a) atsirandant naujam reakingam centrui, dėl hidridinio perėjimo tarp erdvėje artimų atomų;



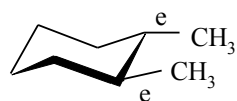
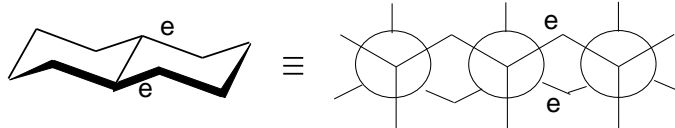
b) dėl elektronų tankio persiskirstymo molekulėje, nemigruojant kokiam nors atomui (valentinė tautomerija).



**T23 Transanuliarinė sąveika** (transannular interaction) - nutolusių vienas nuo kito atomų ciklinėje grandinėje, tačiau artimų erdvėje, tarpusavio sąveika. Dėl šios sąveikos atsiranda transanuliarinė įtęptis arba Prelogo įtęptis.



**T24 *trans* Izomerai** (*trans*-isomers) - erdviniai izomerai (diastereomerai), kuriuose pakaitai yra *trans* padėtyse. Alkenams geriau naudoti E,Z nomenklatūrą.

*trans*-1,2-dimetilcikloheksanas*trans*-dekalinas

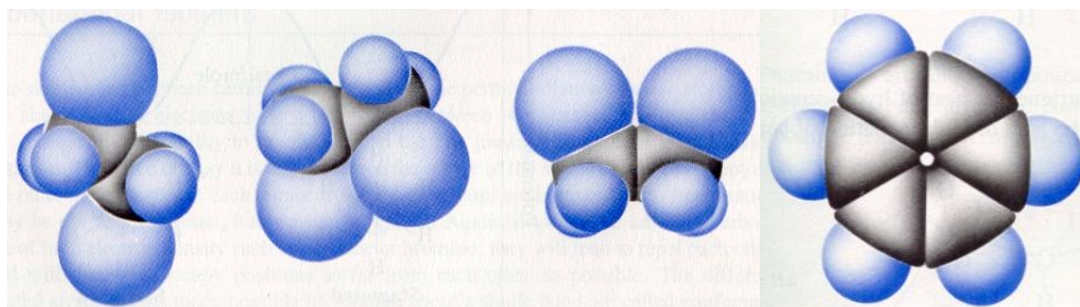
**T25 Transoidinė konformacija** (*transoid* conformation) - terminas, kartais vartojamas visiškai sustabdytai alkanų bei jų darinių konformacijai apibūdinti. Žr. *anti-peri-planarinė* konformacija.

**T26 *threo*- (*threo*-)** - dėmuo, reiškiantis santykinį pakaitų išsidėstymą prie gretimų asimetrinių atomų. Žr. *threo* izomeras.

**T27 *threo* Izomeras** (*threo*-isomer)-  $\sigma$  diastereomeras, kurio du pakaitai prie kaimyninių asimetrinių anglies atomų yra atvaizduojami priešingose Fišerio projekcinės formulės pusėse.

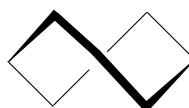


**T28 Tūriniai modeliai** (space-filing models) - pusiau rutuliniai, dažnai vadinami Stiuarto-Briglebo molekulių modeliai. Rutuliuko spindulys proporcingas atomo efektyviajam (van der Valso) spinduliui, o atstumas nuo rutuliuko centro iki pjūvio plokštumos - kovalentiniam atomo spinduliui. Skirtingai nuo rutuliukų-stripelių modelių, šie modeliai ne tik taisyklingai pavaizduoja santykinį atstumą tarp atomų centrų, bet ir parodo molekulės dydį bei formą.

*anti*-*goš*-  
1,2-dichloretanai*sin*-

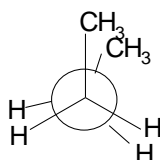
benzenas

**T29 Tvistkonformacija** (twist conformation) - cikloheksano  $D_2$  žiedo konformacija.

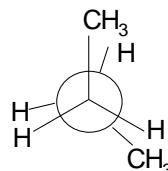


## U

- U1** *u* ("unlike") - simbolis, reiškiantis, kad du stereogeninius centrus turinčiame junginyje vieno centro konfigūracija yra *R*, o kito *S* arba atvirkščiai. Palyginimui žr. *I*.
- U2** **Užstotoji konformacija** (eclipsed conformation) - konformacija, kai dvisienis kampas tarp dviejų vicinalinių pakaitų artimas nuliui.



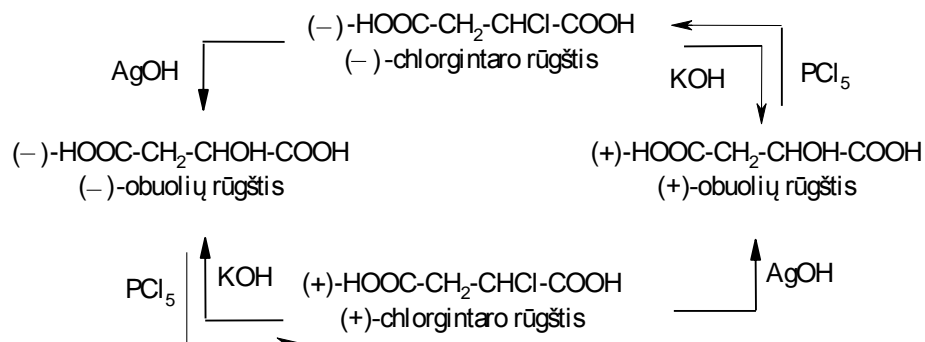
visiškai užstotoji konformacija



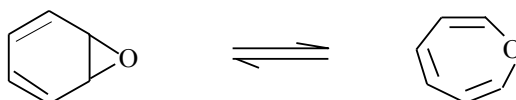
dalinai užstotoji konformacija

## V

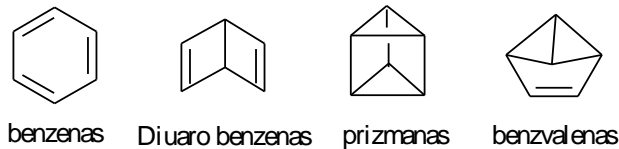
- V1** **Valdeno persigrupavimas** (Walden rearrangement, Walden inversion) - konfigūracijos inversija, įvykus bimolekulinei nukleofilinio pakeitimo reakcijai.



- V2** **Valentinė tautomerija** (valence tautomerism) - grįžtama ir dažniausiai greita izomerizacija arba išsigimęs persigrupavimas, susidarant ir nutrūkstam viengubiesiems ir (arba) dvigubiesiems ryšiams, bet nemigruojant atomams ar grupėms.

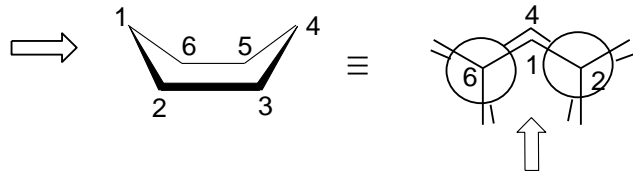


- V3** **Valentiniai izomerai** (valence bond isomers) - izomerai, kurie skiriasi atomus jungiančių ryšių tvarka ir jų laipsniu (viengubasis ar dvigubasis ryšys) ir virsta vienas kitu periciklinių reakcijų metu. Pavyzdžiui, Diuro benzenas, prizmanas ir benzvalenas yra benzeno valentiniai izomerai.



**V4 Valties forma** (boat form) - galima erdvinė ciklinės molekulės forma:

a) cikloheksano, jo darinių ar heteroanalogų  $C_{2V}$  konformacija, kai pakaitai prie dviejų priešingose žiedo pusėse esančių C–C ryšių yra *sin-peri-planarinėse* (užstotose) konformacijose;

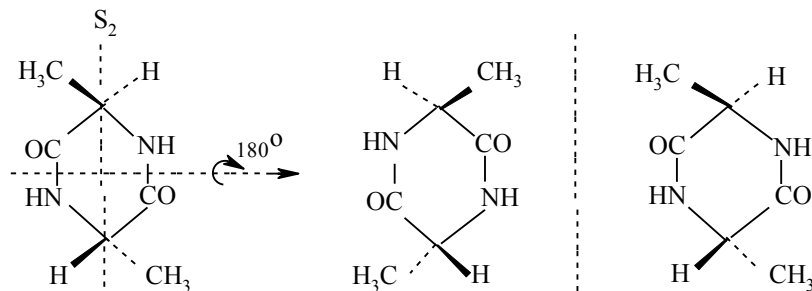


b) viena iš galimų judrių didesnių cikloalkanų, pavyzdžiui, ciklooktano konformacijų:

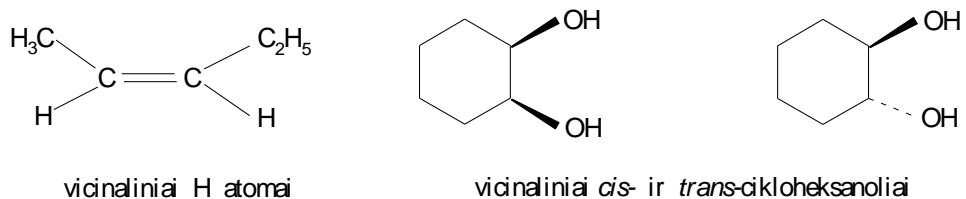


**V5 Valties konformacija** (boat conformation) - valtios formą turinčios ciklinės molekulės konformacija.

**V6 Veidrodinio posūkio simetrijos ašis,  $S_n$**  (rotation-reflection axis; alternating axis of symmetry of order  $n$  -  $S_n$ ) - simetrijos ašis, apie kurią  $2\pi/n$  kampu pasukus molekulę ir atspindėjus gautą atvaizdą statmenoje šiai ašiai plokštumoje, objektas ir jo vaizdas sutampa.



**V7 Vicinaliniai pakaitai** (vicinal substituents) - pakaitai prie gretimų molekulės atomų.



**V8 Vidinis sukimasis** (internal rotation) - molekulės fragmentų sukimasis apie juos jungiantį cheminį ryšį. Vidinis sukimasis lemia molekulės skirtingas konformacijas.



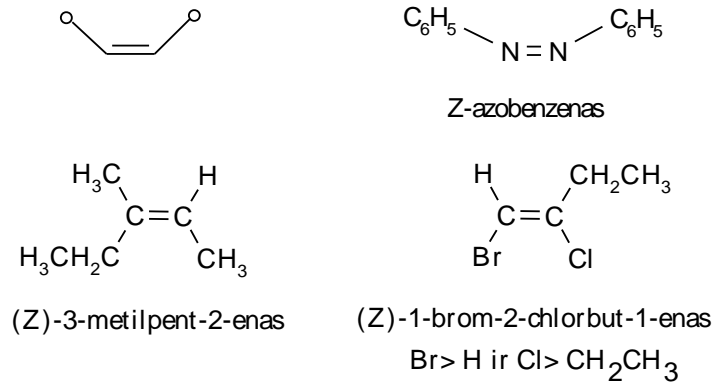
- V9 Vidinis molekulinis** (intramolecular) - bet koks procesas, kurio metu atomai, grupės, elektronai ir t.t. pernešami tarp tos pačios molekulos skirtingų dalių.
- V10 Visiškai sustabdytoji konformacija** (totally staggered conformation) - konformacija, kai dvisienis kampas  $\theta$  tarp dviejų didesniųjų pakaitų yra artimas  $180^\circ$ . Pvz., *anti-peri-planarinė n-butano konformacija*.
- V11 Visiškai užstotoji konformacija** (totally eclipsed conformation) - konformacija, kai dvisienis kampas  $\theta$  tarp dviejų didesniųjų pakaitų yra artimas 0. Pvz., *sin-peri-planarinė n-butano konformacija*.
- V12 Voko forma** (envelope form) - iškraipyto ciklopentano ar cikloheksano struktūros, kai tik vienas žiedo anglies atomas nėra toje pat plokštumoje kaip kiti likusieji anglies atomai.



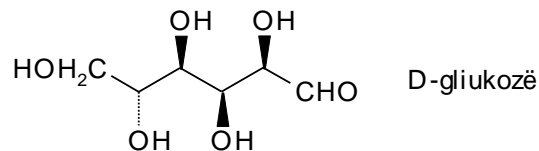
- V13 Vonios konformacija** (boat conformation) - lietuviškuose leidiniuose (pvz., “Organinė chemija”, aut.kolektyvas, Vilnius, “Žodynas”, 1995) vartojamas vienos iš galimų cikloheksano konformacijų apibūdinimas, atsiradęs šį terminą išvertus iš vokiečių arba rusų kalbų (*vok.* Wannenform, Wannenkonformation; *rus.* ванна). “Chemijos terminų aiškinamasis žodynas” rekomenduoja vonios konformaciją vadinti valtės konformacija (*angl.* boat).
- V14 Vudvordo-Hofmano taisyklės** (Woodward-Hoffmann rules) - cheminių reakcijų atrankos taisyklės pagal molekulinę orbitalių simetriją:
- Ciklinis prisijungimas. Terminė reakcija tarp dviejų molekulių galima tuo atveju, jei sistemą sudaro  $4n+2$  elektronai, o abi molekulės reaguoja suprapaviršiais arba antrapaviršiais. Tais atvejais, kai viena molekulė reaguoja suprapaviršiumi, o kita - antrapaviršiumi, terminė reakcija galima sistemoje sudarytoje iš  $4n$  elektronų.
  - Elektrociklinės reakcijos. Disrotatorinis procesas gali vykti termiškai, jei sistema sudaryta iš  $4n+2$  elektronų, o konrotatorinis procesas termiškai vyksta, jei delokalizuotų elektronų skaičius yra lygus  $4n$ .
- Fotocheminėms reakcijoms abiem atvejais galioja priešingi teiginiai.

## Z

- Z1 Z** - (*vok.* *zusammen* -kartu, greta) - simbolis, nurodantis santykinį pakaitų išsidėstymą  $\pi$  diastereomeruose. žr. *E* -.
- Z2 Z Alkenai** (Z-alkenes) - alkenų Z izomerai.
- Z3 Z Izomeras** (Z-isomer) - stereoizomeras, kurio prie skirtingų dvigubąjį ryšį sudarančių atomų esantys du pakaitai pagal vyresniškumą yra toje pačioje šio ryšio pusėje. Žr. *cis* izomerai.

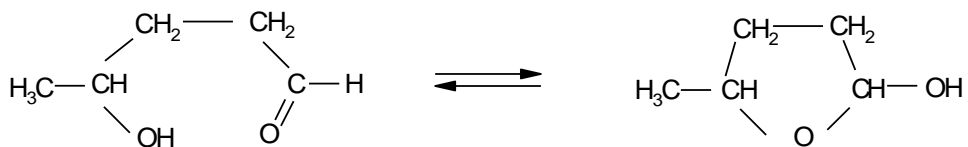


**Z4 Žigzaginė formulė** (zigzag formula) - linijinės molekulės, turinčios daugiau nei du asimetrinius atomus, konformacijų ir konfigūracijų vaizdavimas plokštumoje. Toks vaizdavimo būdas taikomas tik tais atvejais, kai prie asimetrinių atomų yra po vieną vandenilio atomą, kurie plokštumoje neparodomi.



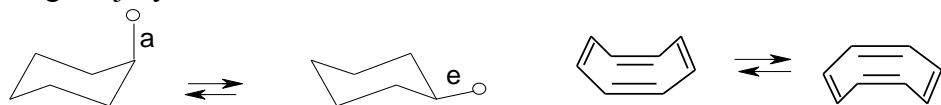
## Ž

**Ž1 Žiedo-grandinės tautomerija** (ring-chain tautomerism) - tautomerijos atvejis, kai junginys egzistuoja kaip du lengvai virstantys vienas kitu žiedo ar grandinės formos izomerai. Pavyzdžiui,  $\gamma$ - ir  $\delta$ -hidroksikarboniliniai junginiai, egzistuojantys aldehydine (grandinės) ar hemiacetaline (ciklinėje) forma.



Tokia tautomerija ypač būdinga angliavandeniams.

**Ž2 Žiedo inversija** (ring inversion) - ciklinio junginio konformacijos virtimas kita tokios pat formos konformacija dėl galimo vidinio posūkio apie viengubuosius ryšius. Šios inversijos metu viengubieji ryšiai nenutrūksta.



**Ž3 Žiedo įtempis** (ring strain) - cikloalkano vidinės energijos perteklius, palyginti su tokį pat anglies atomų turinčio stabiliausioje konformacijoje esančio alkano vidine energija, t.y.

skirtumas tarp nustatytos ir apskaičiuotos energijų. Įtempties priežastys - valentinių kampų, ryšių ilgio, dvisienių kampų verčių nukrypimas nuo įprastinių (standartinių) reikšmių.

CH <sub>2</sub> -	Susidarymo šiluma, kJ/mol	Žiedo įtemptis, kJ/mol	Įtemptis vienai - grupei,
kiklopropanas	2091.3	115.1	38.4
kiklobutanas	2745.0	110.1	27.5
kiklopentanas	3319.6	26.0	5.19
kikloheksanas	3952.9	0.5	0
kikloheptanas	4637.3	26.2	3.74
tetradekanas (C <sub>14</sub> )	9230.9	8.0	0.57

## STEREOCHEMIJOS SĄVOKOS ANGLŲ KALBA

### A

a – A1	Anomerization – A23
Absolute asymmetric synthesis – A2	Antarafacial processes – A24
Absolute configuration – A3	<i>anti</i> - – A25
Absolute conformation – A4	<i>anti</i> - Addition – A31
Absolute rotation – A5	Anticlinical conformation – A27
Achiral – A8	<i>anti</i> -Elimination – A26
Achiral auxiliaries – A7	Antiperiplanar addition – A30
Achiral molecule – A6	Antiperiplanar conformation – A28
Achirality – A9	Antiperiplanar elimination – A29
Adduct – A10	Antipode – A32
Alder's rule – A12	Apical position – A33
$\alpha$ ( <i>alpha</i> ) – A13	A strain – A11
Alternating axis of symmetry of order n	Asymmetric atom – A43
(S <sub>n</sub> ) - žr. rotation-reflection axis – V6.	Asymmetric catalysis – A38
Anancomeric – A15	Asymmetric center – A44
Angle strain – K1	Asymmetric decomposition – A45
Anisochronous nuclei – A16	Asymmetric induction – A37
Anisotropic – A18	Asymmetric molecule – A39
Anisotropy – A17	Asymmetric synthesis – A40
Anomalous optical rotatory dispersion	Asymmetric transformations – A42
curve – A19	Asymmetry – A36
Anomeric carbon atom – A21	Atactic polymer – A51
Anomeric effect – A22	Atropisomerism – A52
Anomers – A20	Atropisomers – A52
	Automerization – I7

Autoracemization – S5  
 Auwers-Skita rule – A53  
 A value – A54  
 Axial – A14, A47  
 Axial bond – A50  
 Axial chirality – A48  
 Axial ligand – A49  
 Axial symmetry – A46  
 Axis of chirality – A48, C5  
 Axis of symmetry – S10

## B

Baeyer strain – B1  
 Ball-and-stick models – R19  
 Barton's rule – B2  
 $\beta$  (*beta*) – B3  
 Bicyclic compound – B4  
 Boat conformation – V5, V13  
 Boat form – V4  
 Bowsprit position – B7  
 Bredt's rule – B5  
 Brewster's method – B6  
 Bridged compound – T15  
 Bridgehead atom – M2

## C

Cahn-Ingold-Prelog (CIP) system – K2  
 Catenanes – K5  
 Center of symmetry – S11  
 Central chirality – C1  
 Chain isomers – G8  
 Chair form – K7  
 Chair conformation – K8  
 Chain isomers – G8  
 Cheletropic reaction – C2  
 Chemoselective reactions – C4  
 Chemoselectivity – C3  
 Chiral – C9  
 Chiral auxiliaries – C7  
 Chiral axis, axis of chirality – C5, A48  
 Chiral center – C10  
 Chiral molecule – C6  
 Chiral plane – C8  
 Chirality – C11  
 Chiroptical methods – C12  
 Chiroptical phenomena – C13

Circular dichroism, CD – A35  
 Circularly polarized light – A34  
*cis*- – C16  
*cis*-Addition – C20  
*cis*-Elimination – C17  
*cis*-Isomers – C18  
*cisoid* Conformation – C19  
 Configuration – K13  
 Configurational isomers – K17  
 Configuration correlation – K16  
 Conformation – K18  
 Conformational analysis – K19  
 Conformational effects – K22  
 Conformational enantiomers – K23  
 Conformational energy – K20  
 Conformational isomerism – K21  
 Conformational isomers – K24  
 Conformer – K25  
 Conglomerate – K26  
 Connectivity – S23  
 Conrotatory process – K27  
 Constitution – S2  
 Constitutional isomers – S3  
 Cotton effect – K28  
 Cram's rule – K29  
 Crown form – K4  
 Curtin-Hammett principle – K6  
 Cycloaddition – C14  
 Cyclostereoisomerism – C15

## D

D – D1  
 d – D2  
 Degenerate rearrangement – I7  
 Degree of asymmetric synthesis – A41  
 Deracemisation – A42  
 Diastereomer excess – D12  
 Diastereomerism – D9  
 $\pi$ -Diastereomerism – D10  
 $\sigma$ -Diastereomerism – D11  
 Diastereomers – D6  
 $\pi$ -Diastereomers – D7  
 $\sigma$ -Diastereomers – D8  
 Diastereoselective reactions – D13  
 Diastereoselectivity – D14  
 Diastereotopic faces – D16

Diastereotopic groups (ligands) – D15  
 Dihedral angle – D25, T19  
 Disrotatory process – D20  
 Dissymmetric – D19  
 Dissimmetry – D18  
 D,L- – D21  
 d,l- – D22  
 D,L-Form – D23  
 Dreiding models – D24  
 Dynamic stereochemistry – D17

## E

E – E1  
 e – E2  
 E-Alkenes – E3  
 E-Izomer – E6  
 Eclipsed conformation – U2  
 Eclipsing strain (Pitzer strain) – P6  
 Electrocyclic reactions – E12  
 Enantio-differentiating reactions – E13  
 Enantioface-differentiating reactions – E14  
 Enantiomer – E15  
 Enantiomer excess – E22  
 Enantiomer-differentiating reaction – E17  
 Enantiomeric purity – E21  
 Enantiomeric ratio – E20  
 Enantiomerically enriched, enantioenriched) – E19  
 Enantiomerically pure, enantiopure – E18  
 Enantiomerism – E16  
 Enantiomorphism – E23  
 Enantioselective reaction – E25  
 Enantioselective synthesis – E24  
 Enantioselectivity – E26  
 Enantiotopic groups – E28  
 Enantiotopic faces – E29  
 Enantiotopos-differentiating reactions – E27  
*endo*- – E30  
*endo*-Cyclic bond – E31  
 Envelope form – V12  
 Epimerization – E33  
 Epimers – E32  
 Equatorial – E8  
 Equatorial bond – E10  
 Equatorial ligand – E9

Equivalent groups – E11  
*erythro*- – E39  
*erythro*-Izomer – E40  
 Even conformations – L6  
*exo*- – E4  
*exo*-Cyclic bond – E5  
 Extranular bonds – E7  
 E,Z-System – E41

## F

First kind asymmetric transformations – A42  
 First-order asymmetric transformations – A42  
 Fischer projection – F1  
 Flagpole position – B7  
 Flexible conformation – L4  
 Fluxional isomers (valence bond isomers) – V3  
 Flying wedge formula – P5  
 Framework molecular models – K3  
 Free rotation – L3  
 Functional isomers – F2  
 Fused rings – K12

## G

Gauche conformation – D3, G5  
 Gauche effect – G6  
 Geminal groups – G1  
 Geometric isomerism – G2  
 Geometric isomers – G3  
 Gillespie theory – G4  
 Graphic formula – G7

## H

Half-chair form – P29  
 Handedness (chirality) – C11  
 Haworth projection – H1  
 Helix chirality – S25  
 Hemihedry – H2  
 Heterochiral molecules – H3  
 Heterotopic faces – H5  
 Heterotopic groups – H4  
 Homochiral molecules – H6

Homomers – H7  
 Homotopic faces – H9  
 Homotopic groups – H8  
 Horeau's method – O13

### I

Intermolecular – I2, T7  
 Internal rotation – V8  
 Intramolecular – I3, V9  
 Intrannular bonds (groups) – I4  
 Inversion – I5  
 Inversion of configuration – K14  
*iso-* – I11  
 Isochronous nuclei – I12  
 Isodinamic transformation – I7  
 Isomers – I13  
 Isomerism – I14  
 Isomerization – I5  
 Isomorphous molecules – I16  
 Isotactic polymer – I17  
 Isotopomers – I18  
 I strain – I1

### K

Kinetic control – K10  
 Kinetic resolution – K9  
 Klyne-Prelog system – K11

### L

L – L1  
 l – L2  
 l (“like”) – L6  
 Ligand – L5  
 Linearly polarized light – T14

### M

M – M1  
 M-Configuration – M4  
 Metamers – M3  
 M-Helix – M10  
*meso*-Form – M4  
 Method of optical comparison – O5  
 Molar rotation – M8

Molecular models – M6  
 Molecular rearrangement – M7  
 Molecular rotation – M8  
 Moscher reagent – M9  
 Multiplicity of bond – R18  
 Mutarotation – M11

### N

Negative optical rotation curve, negative  
 Cotton-effect curve – N1  
 Newman projection – N5  
 Nonbonded interaction – N4  
 Nonracemic compound – N3

### O

Octant rule – O1  
 Odd conformations – N2  
 Optical active compounds – O12  
 Optical activity – O7  
 Optical antipode – O5  
 Optical anisotropy – O2  
 Optical isomer – O10  
 Optical isomerism – O4  
 Optical purity (o.p.) – O9  
 Optical rotation – O11  
 Optical rotatory dispersion (OD) – O6  
 Optical yield – O3

### P

P – P1  
 Partially asymmetric synthesis – D5  
 Partially eclipsed conformation – D4  
 Partially staggered conformation – D3  
 P-Configuration – P8  
 Pericyclic reaction – P4  
 Permutational isomerism – I7  
 Perspective formula – P5  
 P-Helix – P28  
 Pitzer strain – P6, T19  
 Plain optical rotatory dispersion curve  
 – T16  
 Planar chirality – P9  
 Plane of polarization – P11  
 Plane polarized light – T14  
 Plane of symmetry – S13

Polarimetry – P10  
 Positional isomers – P2  
 Positive optical rotation curve, positive  
 Cotton-effect curve – T12  
 Prelog rule – P16  
 Prelog strain – P15  
 Priority of ligands – P3  
 Prochiral center – P19  
 Prochiral molecule – P20  
 Prochirality – P21  
 Projection formula – P22  
*pro-R*- – P17  
*pro-S*- – P18  
 Pseudoasymmetric atom – P23, T2  
 Pseudoaxial bond – P24, T3  
 Pseudochiral molecule – P26, T4  
 Pseudoequatorial bond – P25, T5  
 Pseudorotation – P27, T6  
 Pyramidal inversion – P7

## Q

Quantum yield – K30  
 Quasi-enantiomers – K31  
 Quasi-racemate – K32

## R

*r* – R1  
 Racemate – R2  
 Racemic compound – R5  
 Racemic mixture – R6  
 Racemic modification – R4  
 Racemization – R7  
*re*-Face – R13  
 Regioisomers – P2, R8  
 Regioselective reaction – R9  
 Regioselectivity – R10  
 Regiospecific reaction – R11  
*rel*- – R12  
 Relative configuration – S4  
 Resolution of racemate – R3  
 Restricted rotation – R14  
 Retention of configuration – K15  
 Ring-chain tautomerism – Ž1  
 Ring inversion – Ž2  
 Ring strain – Ž3  
 Rotamer – R15

Rotation-reflection axis – V6  
 Rotational barrier – P13  
 Rotational isomerism – P14  
 Rotation the plane of polarized light –  
 P12  
 R,S Notation system – R16  
 R\*,S\* Notation system – R17

## S

*s*- – S1  
 Sawhorse formula – P5  
 Selectivity – S8  
*s-cis*-Isomer – S7  
*si*-Face – S21  
 Sigmatropic rearrangement – S9  
 Skeletal isomers – S23  
 Skeletal molecular models – S22  
 Skew boat – I6  
*sn*- – S24  
 Space-filling models – T28  
 Specific rotation – S6  
 Staggered conformation – S46  
 Stereochemical formula – S27  
 Stereochemistry – S26  
 Stereodescriptors – S36  
 Stereodestruction reaction – S28  
 Stereodifferentiating reactions – S29  
 Stereocenter – S30  
 Stereogenic center – S30  
 Stereoisomerism – E35, S32  
 Stereoisomers – E36, S31  
 Stereoregular polymer – S33  
 Stereoselective reaction – S34  
 Stereoselectivity – S35  
 Stereospecific reaction – S37  
 Stereospecificity – S38  
 Steric effect – E38  
 Steric hindrance – E37  
 Steric strain – E34  
 Strain – I8  
 Strain effects – I9  
 Strain energy – I10  
*s-trans*-Isomer – S40  
 Structure – S41  
 Structural formula – S43  
 Structural isomers – S42  
 Stuart-Brigleb models – S39

Substrate – S44  
 Suprafacial processes – S45, A24  
*syn*- – S15  
*syn*-Addition – S20  
 Synclinal conformation – S18  
 Syndiotactic polymer – S17  
*syn*-Elimination – S16  
 Synperiplanar conformation – S19  
 Symmetry axis – S9  
 Symmetry elements – S12  
 Symmetry operation – S13  
 Symmetry plane – S14  
 Symmetry point groups – T8

### T

Tactic polymer – T1  
 Tautomerisation – T11  
 Tautomerism – T10  
 Tautomers – T9  
 Thermodynamic control – T13  
*threo*- – T26  
*threo*-Isomer – T27  
 Topological bond – T18  
 Topologic isomer – T17  
 Topomerization – I7  
 Torsional angle – T20  
 Torsional strain – P6, T19  
 Totally eclipsed conformation – V11  
 Totally staggered conformation – V10  
*trans*- – T21  
 Transannular interaction – T23  
 Transannular reaction – T22  
 Transannular strain – P15, T23  
*trans*-Isomer – T24

*transoid* Conformation – T25  
 True racemate – R7  
 Twist conformation – T29  
 Twist-boat – I6

### U

u- – U1  
 Uneven conformation – N2

### V

Valence bond isomers – V3  
 Valence tautomerism – V2  
 Vicinal substituents – V7

### W

Walden rearrangement, Walden inversion – V1  
 Woodward-Hoffmann rules – V14

### Z

Z – Z1  
 Z-Alkenes – Z2  
 Zigzag formula – Z4  
 Z-Isomer – Z3



## LITERATŪRA

1. E.L.Eliel., Stereochemistry of Carbon Compounds, New York: McGraw-Hill, 1962. (vertimas į rusų kalbą 1965).
2. Rules for the nomenclature of organic chemistry (Recommendations 1974), Section E: Stereochemistry, Pure & Appl. Chem., 1976, vol. 45, pp.11-30.
3. Y.Izumi, A.Tai., Stereo-differentiating reactions, Kodansha Ltd., 1977 (vertimas į rusų kalbą 1979).
4. B.Testa., Grundlagen der Organischen Stereochemie, Verlag Chemie, 1983.
5. M.Nogrady., Stereochemistry, Basic concepts and applications, Budapest: Akademiai Kiado, 1981. (vertimas į rusų kalbą 1984).
6. A.Bassindale., The third dimension in organic chemistry, John Wiley & Sons, 1984.
7. M. Nogrady., Stereoselective synthesis, VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1987 (vertimas į rusų kalbą 1989).
8. T.W.Graham Solomons., Organic chemistry, fifth ed., John Wiley & Sons, 1992.
9. Atta-ur Rahman, Zahir Shah., Stereoselective synthesis in organic chemistry, Springer-Verlag, 1993.
10. E.L.Eliel, S.H.Wilen., L.N.Mander, Stereochemistry of Organic Compounds, John Wiley & Sons, Inc . 1994.
11. IUPAC, Commission on Physical Organic Chemistry, Glossary of Terms Used in Physical Organic Chemistry, Pure & Appl. Chem., 1994, vol.66, pp.1077-1184; ЖОрХ, 1995, т.31, вып.7, с.1097-1118; вып. 8, с.1260-1278; вып.10, с.1582-1598; вып.11, с.1733-1756; вып.12, с.1874-1885.
12. Basic terminology of stereochemistry (IUPAC Recommendations 1996), Pure & Appl. Chem., 1996, vol.168, pp.2193-2222.
13. K.Daukšas, J.Barkauskas, V.Daukšas, E.Daumantas, M.Kabailienė, A.Kareiva, Z.Mačionis, L.Naruškevičius, S.Sasnauskienė, V.Skučas., Chemijos terminų aiškinamasis žodynas, Mokslo ir enciklopedijų leidybos institutas, Vilnius, 1997.

