

Glosariusz terminów stosowanych w fizycznej chemii organicznej

(Zalecenia IUPAC 1994)

Przygotowali do publikacji Osman Achmatowicz i Barbara Szechner

Tytuł oryginału

Glossary of Terms Used in Physical Organic Chemistry

Prepared for publication by

P. MÜLLER

Departement de Chimie Organique, Université de Genève, CH-1211 Genève 4, Suisse

Wstęp do wydania angielskiego

Zawartość

Członkowie Komisji

Lista ogólnych symboli

Synopsis drugiego wydania, 1994

Ogólne uwagi dotyczące poprawek z 1994 r.

Układ, skróty i symbole

Członkowie Komisji w okresie (1987 – 1993), w którym obecny dokument został sporządzony :

Przewodniczący: 1987 – 93 P. Müller (Szwajcaria), sekretarz: 1987 – 91 M. P. Doyle (USA); 1991 – 93 W. Drenth (Holandia). Członkowie tytularni: P. N. I. Ahberg (Szwecja, 1987 – 91); E. A. Halevi (Izrael, 1987 – 89); J. M. McBride (USA, 1987 – 93); V. Minkin (USSR, 1991 – 93); O. M. Nefedov (USSR, 1991 – 93); M. Oki (Japonia, 1987 – 91); J. Shorter (UK, 1989 – 93); Y. Takeuchi (Japonia, 1991- 93); Z Rapport (Izrael, 1991 – 93). Członkowie stowarzyszeni: P. N. I. Ahberg (Szwecja, 1991 – 93); T. A. Albright (USA, 1987 – 91); W. Drenth (Holandia, 1987 – 91); E. A. Halevi (Izrael, 1989 – 93); R. A. Y. Jones (UK, 1987 – 189); V. I. Minkin (USSR, 1987 – 91); O. N. Nefedov (USSR, 1991 – 93); C. Perrin (USA, 1991 – 93); D. Raber (USA, 1991 – 93); K. Schwetlick (GDR, 1987 – 89); Y. Takeuchi (Japonia, 1987 – 91); P. Van Brandt (Belgia, 1987 – 93); J. R. Zdysiewicz (Australia, 1989 – 93). Przedstawiciele narodowi: J.-L. Abboud Mas (Hiszpania, 1991 – 93); E. Baciocchi (Włochy, 1989 – 93); M. V. Bhatt (Indie, 1989 – 91); X. Jiang (Chiny, 1987 – 93); J. J. E. Humeres Allende (Brazylia, 1991 – 93); P. Laszlo (Belgia, 1987 – 91); D. J. McLennan (Nowa Zelandia, 1987 – 91); Z Rapport (Izrael, 1987 – 91); R. Sabbah (Francja, 1989 – 93); B. E. Smatt (USA, 1987 – 91); J. A. Silva Cavaleiro (Portugalia, 1991 – 93); J. Suh (Republika Korei, 1989 – 93); O. Tarhan (Turcja, 1989 – 93); T. T. Tidwell (Kanada, 1991 – 93); M. Tisler (Jugosławia, 1987 – 93); J. Zavada (Czechosłowacja, 1988 – 89); J. R. Zdysiewicz (Australia, 1987 – 89).

Członkowie grupy roboczej 1987 – 93:

Przewodniczący: P. Müller (Szwajcaria); członkowie: P. N. I. Ahberg (Szwecja), M. P. Doyle (USA), W. Drenth (Holandia), E. A. Halevi (Izrael), R. A. Y. Jones (UK), J. M. McBride (USA), V. Minkin (USSR), M. Oki (Japonia), Y. Takeuchi (Japonia), J. R. Zdysiewicz (Australia).

Lista ogólnych symboli

- A czynnik przedwykładniczy w równaniu Arrheniusa (patrz energia aktywacji)
- α rząd reakcji względem reagenta A albo współczynnik Brønsteda (patrz rząd reakcji, zależność Brønsteda)
- β rząd reakcji względem reagenta B albo współczynnik Brønsteda (patrz rząd reakcji, zależność Brønsteda)
- C_p pojemność cieplna (przy stałym ciśnieniu)
- e podstawa logarytmów naturalnych ($e = 2,718$)
- E energia aktywacji (patrz energia aktywacji)
- G energia Gibbsa
- H entalpia
- h stała Plancka
- K kelwin (jednostka temperatury termodynamicznej)
- K^0 stała równowagi
- k stała szybkości (patrz rząd reakcji)
- $\ln$ logarytm naturalny
- $\lg$ logarytm dziesiętny
- λ długość fali
- ν częstotliwość
- 0 (indeks górny) odnoszący się do standardowego stanu termodynamicznego
- P ciśnienie
- R stała gazowa
- S entropia
- s sekunda (jednostka czasu)
- Σ sumowanie
- T temperatura termodynamiczna
- t czas
- v szybkość reakcji (patrz szybkość reakcji)
- ‡ (indeks górny) odnoszący się do stanu przejściowego
- $\longleftrightarrow$ patrz delokalizacja
- $[X]$ stężenie ilościowe X

Patrz także IUPAC QUANTITIES (1988).

Wydanie drugie, 1994

Synopsis. Ten glosariusz zawiera definicje i wyjaśnienia terminów używanych w kontekście badań i publikacji z fizycznej chemii organicznej. Jego zadaniem jest przedstawienie wskazówek dotyczących terminologii fizycznej chemii organicznej w celu osiągnięcia daleko idącej zgodności co do definicji pożytecznych terminów i porzucenia terminów niezadowolających. W następstwie rozwoju fizycznej chemii organicznej i rosnącego używania terminów fizycznej chemii organicznej w innych dziedzinach chemii, poprawiony Glosariusz z 1994 roku jest znacznie rozszerzony w porównaniu do poprzedniego wydania i zawiera terminy z pokrewnych obszarów. W następstwie uwag nadesłanych ze środowisk naukowych kilka definicji wyklarowano, kilka innych całkowicie zmieniono.

WSTĘP DO POPRAWIONEGO WYDANIA Z 1994 roku

Ogólne uwagi

„Glosariusz terminów stosowanych w fizycznej chemii organicznej” został opublikowany w tymczasowej postaci w 1979 roku (IUPAC PHYSICAL ORGANIC GLOSSARY, 1979) i w wersji poprawionej w 1983 roku. Historyczna relacja procedur i postępu do tego czasu została nakreślona w tymczasowej publikacji. Poprawki z 1983 roku włączały modyfikacje uzgodnione przez IUPAC Commission III.2 (Physical Organic Chemistry) w części jako reakcja na komentarze, które napłynęły po tymczasowej publikacji. Terminy zdefiniowane w Glosariuszu z 1983 roku są włączone do IUPAC „COMPENDIUM OF CHEMICAL TERMINOLOGY” (1987) (Gold Book).

Obecną korektę podjęto z długoterminowym celem zgromadzenia kompendium terminologii chemii organicznej. Z tego powodu kryteria włączania terminów zostały znacznie rozszerzone. Kryteria dla wydania z 1983 roku były następujące. Znaczenie terminu było albo nie podane w nie naukowych słownikach albo standardowych podręcznikach albo różniło się istotnie od definicji w podstawowych pracach, albo termin powodował pewną dwuznaczność lub niepewność w odniesieniu do znaczenia. Obecne kompendium ma być wyczerpujące, ale bez włączania pospolitych terminów i bez redefiniowania terminów zatwierdzonych przez IUPAC. W szczególności, włączono z pokrewnych obszarów terminy używane w fizycznej chemii organicznej. W tym opracowaniu, za wyjątkiem niektórych terminów ze spektroskopii NMR, nie uwzględniono terminologii stosowanej w różnych metodach spektroskopowych o znaczeniu w chemii organicznej, które mogą być przedmiotem odrębnych studiów. Jako zasadę przyjęto, że imienne reakcje (takie jak Dielsa-Aldera) i symboliczne przedstawiania mechanizmów reakcji (S_N1 , etc), z kilkoma wyjątkami, są wyłączone. Ten temat jest objęty odrębnym sprawozdaniem tej Komisji (IUPAC REACTION MECHANISMS (1989), IUPAC TERMINOLOGY FOR TRANSFORMATIONS (1989)).

Praca była koordynowana z innymi Komisjami Wydziału Chemii Organicznej, które zajmują się terminologią (np. IUPAC PHOTOCHEMICAL GLOSSARY (1988) i jego poprawione wydanie (1992), Komisja III.3: IUPAC STEREOCHEMICAL TERMINOLOGY (1993), wspólny projekt Komisji III.1 i III.2 oraz Komisji I.5. Rozbieżność poglądów pomiędzy Komisjami została usunięta. Gdziekolwiek występowało nakładanie się lub niezgodność między glosariuszem z 1983 roku i

nowszyimi wydaniem, najlepsza dostępna definicja została włączona do obecnego tekstu z odniesieniem do jej pochodzenia. Poza tym obecny glosariusz nie był rozszerzany na obszary, w których inne Komisje lub grupy robocze już działają. Można mieć nadzieję, że połączone kompendium będzie opublikowane po zatwierdzeniu różnych glosariuszy.

Celem Glosariusza jest dostarczenia poradnictwa w zakresie terminologii fizycznej chemii organicznej z zamiarem osiągnięcia daleko idącej zgodności co do definicji użytecznych terminów i porzucenia niezadowolających. Komisja pragnie podkreślić, że nie może (i nie chciałaby) narzucać reguł lub ograniczeń, które mogłyby utrudniać, a nie pomagać w precyzyjnym formułowaniu nowych idei.

Ogólnie mówiąc preferowane były definicje operacyjne względem definicji redagowanych w kategoriach modeli teoretycznych. Staraliśmy się unikać zajmowania stanowiska w kwestiach rozbieżności poglądów naukowych w odróżnieniu od semantycznych.

Komisja z przyjemnością uznaje znaczny wkład wielu naukowców, którzy pomogli proponując lub definiując nowe terminy albo krytykując już istniejące. Następujące osoby wniosły wkład do tego wydania: L. P. Beletskaya, T. W. Bentley, C. F. Bernacconi, E. Buncl, C. Eaborn, J. F. Gal, S. Hoz, W.P. Jencks, N. Kallay, N. J. Leonard, R. M. Magid, P. C. Maria, R. T. Myers, C. Reichardt, J. D. Roberts, M. F. Rausse, H. Zollinger.

Komisja dziękuje Pani M. Wyss i Dr. Motallebi za ich pomoc w przygotowaniu manuskryptu Glosariusza.

Wersja do World Wide Web została przygotowana przez Charlesa L. Perrina (eperrin@ucsd.edu) i G. P. Mossa (g.p.moss@qmw.ac.uk).

WSTĘP DO DRUGIEGO WYDANIA POLSKIEGO

Pierwsze polskie tłumaczenie Glosariusza terminów stosowanych w fizycznej chemii organicznej ukazało się w 1983 roku i opierało się na opracowaniu IUPAC z roku 1979. Obecne, drugie wydanie Glosariusza jest tłumaczeniem jego poprawionej i rozszerzonej wersji opublikowanej w *Pure and Applied Chemistry* w roku 1994. Zadania jakie miało spełniać drugie wydanie są szczegółowo przedstawione we wstępie do angielskiego oryginału.

Podejmując pracę nad przygotowaniem polskiej wersji Glosariusza mieliśmy świadomość, że nie jest to nowy dokument. Jednak biorąc pod uwagę, że w porównaniu do pierwszego wydania zawiera on dużo nowych terminów i definicji, a co więcej ma być podstawą do obecnie przygotowywanego w IUPAC Glosariusza terminów stosowanych w chemii organicznej uznaliśmy, że warto jest opracować jego polską wersję. Udostępnienie jej na stronie internetowej Komisji Terminologii Chemicznej PTCh otworzy możliwość szerszej dyskusji nad proponowaną terminologią.

Konieczne są pewne dodatkowe wyjaśnienia. Po opublikowaniu drugiego angielskiego wydania Glosariusza, ukazało się w 1997 roku „*Compendium of Chemical Terminology*” (drugie wydanie, skompilowane przez Alana D. McNaughta and Andrew Wilkina, Blackwell Science,

1997), w którym wykorzystano różne dokumenty IUPAC między innymi terminy i definicje zawarte w drugim angielskim wydaniu Glosariusza. Polskie tłumaczenie tego opracowania „Kompedium terminologii chemicznej” ukazało się nakładem wydawnictwa ZamKor w 2005 roku. W obecnym, drugim wydaniu „Glosariusza terminów stosowanych w fizycznej chemii organicznej” siłą rzeczy korzystaliśmy w dużej mierze z tłumaczeń definicji zawartych w Kompedium. Wprowadziliśmy jednak szereg zmian zmierzających z jednej strony do ujednolicenia terminologii, a z drugiej do uwzględnienia terminów stosowanych w polskiej literaturze. Jeśli pojawiały się dwa tłumaczenia angielskiego terminu, zamieszczaliśmy obydwa z odesłaniem do preferowanego. Np. „orbital molekularny” $\diamond$ „orbital cząsteczkowy”, „przeniesienie” $\diamond$ „transfer”, „ograniczający szybkość” $\diamond$ „limitujący szybkość” itd.

Pragniemy zwrócić uwagę na dwa nowe terminy. Proponujemy tłumaczyć „reactant” i „reagent” na, odpowiednio, „reaktant” i „reagent”. Dotąd w obu przypadkach, mimo że mają różne znaczenie, stosowano termin „reagent”. Drugim nowym terminem, który pojawił się już w polskim przekładzie Nomenklatury Związków Organicznych i Nazw Preferowanych IUPAC 2013, jest odpowiednik „bezwodnika”, „anhydryd”. W tej propozycji byłby więc np. „anhydryd octowy” zamiast „bezwodnika octowego”.

Układ polskich terminów jest alfabetyczny, ale dla ułatwienia posługiwania się Glosariuszem, zwłaszcza podczas korzystania z tekstu angielskiego, dodaliśmy alfabetyczny spis angielskich terminów z ich polskimi odpowiednikami.

Opracowania terminologiczne IUPAC nie są dziełami zamkniętymi i podlegają ciągłej korekcie i poszerzaniu. To stwierdzenie odnosi się i do tego Glosariusza. Z tego więc względu wszelkie uwagi, zauważone błędy i poprawki jakie mogą się nasunąć przy jego czytaniu prosimy kierować na adres Komisji Terminologicznej PTChem, ul. Freta 16, 00-227 Warszawa, lub e-mail: rafal.kruszynski@p.lodz.pl

Układ, skróty i symbole

Układ jest po prostu alfabetyczny (odstęp lub myślnik są pomijane); terminy zaczynające się od greckich liter następują po zaczynających się od liter łacińskich. Słowa pisane kursywą w samej definicji a także wymieniane na końcu wskazują na istotne odniesienia. Nie ma zróżnicowania pomiędzy pojedynczym i wielokrotnym odniesieniem. Odnośniki do literatury skierują czytelnika do oryginalnej publikacji, w której termin został pierwotnie zdefiniowany albo do odpowiednich odnośników, w których termin był używany. Pojawienie się w samej definicji terminu w cudzysłowie wskazuje, że pod takim nagłówkiem nie występują dalsze informacje. W odnośnikach nazwy pisane są dużymi literami.

Krzyżyk (+) przed tytułem pozycji oznacza, że Komisja zaleca porzucenie terminu.

Zgodnie z ogólnie przyjętą praktyką w Glosariuszu zwykle do przedstawiania wzorów związków aromatycznych używane są struktury Kekulégo. Pojedynczy sześciąt z pełnym okręgiem w środku jest używany w przypadkach podkreślania delokalizacji. Pełen okrąg jest również używany w przypadku monocyklicznych aromatycznych jonów, ale skondensowane struktury aromatyczne są przedstawiane wzorami Kekulégo, ponieważ w tym przypadku każdy okrąg sugerowałby obecność 6 π elektronów w każdym sześcioku. Tak więc naftalen, z dwoma okręgami miałby 12 elektronów π , podczas gdy w rzeczywistości ma 10. Linie przerywane wskazują na delokalizację dodatniego lub

ujemnego ładunku albo spin niesparowanego elektronu. Zakrzywiona linie z pojedynczą strzałką przedstawia formalny ruch par elektronów. Linia z dwoma strzałkami umieszczona pomiędzy wzorami symbolizuje rezonans.

Zgodnie z poprzednimi zaleceniami IUPAC (IUPAC QUANTITIES (1988)) symbol $\ddagger$ do wskazania stanu przejściowego („podwójny sztylet”) jest używany jako przedrostek odpowiedniej wielkości, np. $\Delta^\ddagger G$ a nie $\Delta G^\ddagger$ jak to jest często praktykowane.

Względne położenia są wskazywane cyframi arabskimi przedzielonymi ukośnikiem. Na przykład 1/4dibromoaddycja może odnosić się do addycji w pozycjach 9 i 10 antracenu lub 2 i 5 hekso-2,4-dienu (IUPAC TERMINOLOGY FOR TRANSFORMATIONS (1989)).

Odnosiniki

*IUPAC CLASS NAMES (1993). IUPAC: Organic Chemistry Division. Glossary of Class Names of Organic Compounds and Reactive Intermediates Based on Structure, *Pure Appl. Chem.*, **67**, 1307 – 1375 (1995).

*IUPAC COMPENDIUM (1987). IUPAC: Compendium of Chemical Terminology, (GOLD, V., LOENING, K. L., MCNAUGHT, A. D., and SEHMI, P., EDS.), Blackwell, Oxford.

*IUPAC PHOTOCHEMICAL GLOSSARY (1988). IUPAC: Organic Chemistry Division: Commission on Photochemistry. Glossary of Terms Used in Photochemistry, *Pure Appl. Chem.*, **60**, 1055 – 1106.

* IUPAC PHOTOCHEMICAL GLOSSARY (1992). IUPAC: Organic Chemistry Division: Commission on Photochemistry. Glossary of Terms Used in Photochemistry. Draft 1, provisional.

IUPAC PHYSICAL ORGANIC CHEMISTRY (1979). Organic Chemistry Division: Commission on Physical Organic Chemistry, Glossary of Terms Used in Physical Organic Chemistry. Provisional. *Pure Appl. Chem.*, **51**, 1725 – 1801.

*IUPAC QUANTITIES (1988), IUPAC: Physical Chemistry Division: Commission on Physicochemical Symbols, Terminology and Units. "Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry", (MILLS, I., CIVITAS, T., HOMANN, K., KALLAY, N., and KUCHITSU, K., Eds.), Blackwell, Oxford.

IUPAC REACTION MECHANISMS (1989), IUPAC: Organic Chemistry Division: Commission on Physical Organic Chemistry, Systems for Symbolic Representation of Reaction Mechanisms, *Pure Appl. Chem.*, **61**, 23 – 56.

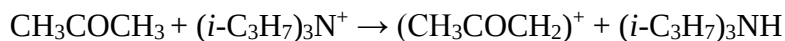
*IUPAC STEREOCHEMICAL TERMINOLOGY (1993), IUPAC: Organic Chemistry Division: Basic Terminology of Stereochemistry. (IUPAC Recommendations 1996, Ed. G. P. Moss) *Pure Appl. Chem.*, **68**, 2193 -2222.

IUPAC TERMINOLOGY FOR TRANSFORMATIONS (1989). IUPAC: Organic Chemistry Division: Commission on Physical Organic Chemistry, Terminology for Organic Chemical Transformations, *Pure Appl. Chem.*, **61**, 725 – 768.

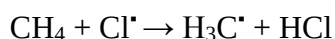
A

abstrakcja • abstraction

Reakcja chemiczna lub transformacja, których główną cechą jest bimolekularne usunięcie atomu (obojętnego lub z ładunkiem) z indywiduum molekularnego. Na przykład:



(abstrakcja protonu z acetonu)



(abstrakcja atomu wodoru z metanu)

addend • addend

Patrz *reakcja addycji*.

addukt • adduct

Nowy rodzaj chemiczny, którego każde indywiduum molekularne jest utworzone przez bezpośrednie połączenie dwóch odrębnych indywiduów molekularnych A i B w taki sposób, że zachodzi zmiana *kolejności łączenia*, ale nie ma utraty atomów w *ugrupowaniach* A i B. _Możliwa jest również stechiometria inna niż 1:1, np. bis-addukt (2:1). Może być utworzony „wewnątrzcząsteczkowy addukt” gdy A i B są grupami zawartymi w tym samym indywiduum molekularnym.

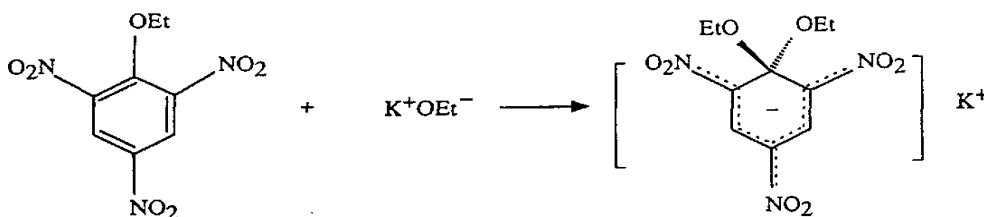
Jest to ogólny termin, który, kiedy tylko właściwe, powinien być używany zamiast mniej wyraźnego terminu *kompleks*. Jest używany specjalnie dla produktów *reakcji addycji*. Po przykłady patrz *addukt Lewisa*, *addukt Meisenheimera*, π -*addukt*

addukt Lewisa • Lewis adduct

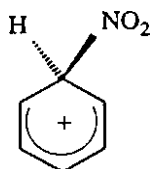
Addukt utworzony przez kwas Lewisa i zasadę Lewisa.

addukt Meisenheimera • Meisenheimer adduct

Cykloheksadienylowa pochodna, utworzona jako *addukt Lewisa* z *nukleofila* (*zasady Lewisa*) i związku *aromatycznego* albo *heteroaromatycznego*, nazywana również adduktem Jacksona-Meisenheimera. Wcześniej używany termin „kompleks Meisenheimera” był ograniczony do typowych alkoksylowych adduktów Meisenheimera nitropodstawionych aromatycznych eterów. Np.:



Analogiczne kationowe addukty takie jak:



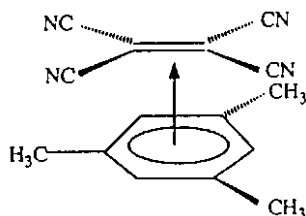
uważane za *produkty pośrednie reakcji* w *elektrofilowych reakcjach podstawienia* aromatycznego są nazywane „produktami pośrednimi Whelanda” i czasami, niewłaściwie, kompleksami σ .

JACKSON i GAZZOLO (1990); BUNCCEL, CRAMPTON, STRAUSS i TERRIER (1984).

Patrz także *addukt σ* .

addukt π (addukt π) • π -adduct (π -addukt)

Addukt utworzony w wyniku donacji pary elektronów z orbitalu π na orbital σ albo z orbitalu σ na orbital π albo z orbitalu π na orbital π . Na przykład:



Taki addukt był powszechnie znany jako *kompleks π* , ale ponieważ wiązanie nie zawsze jest słabe, zgodnie z zaleceniami tego Glosariusza lepiej jest unikać terminu *kompleks*.

Patrz również *koordynacja*.

addukt spinowy • spin adduct

Patrz *pułapkowanie spinów*.

addukt σ (addukt sigma) • σ -adduct (σ adduct)

Produkt utworzony w wyniku *przyłączenia elektrofilowej lub nukleofilowej grupy wchodzącej* albo *rodnika* do atomu węgla aromatycznego *rodzaju chemicznego* w taki sposób, że tworzy się nowe wiązanie σ , a oryginalne *sprzężenie* jest zrywane. (To ogólnie było nazywane „kompleksem σ ” ale według podanej definicji addukt jest właściwszy niż kompleks). Termin można również używać dla analogicznych adduktów do nienasyconych (i sprzężonych) układów.

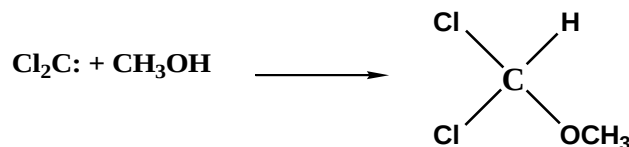
Patrz także *addukt Meissenheimera*.

addycja • addition

- (1) Odnosi się do *reakcji addycji* lub addycyjnej *transformacji*.
- (2) Nieściśle, powstawanie *adduktu* (dla przykładu patrz *kwasy Lewisa*)
- (3) Nieściśle, jakakolwiek *asocjacja* lub *więź*.

addycja α (addycja alfa) • α -addition (alpha-addition)

Chemiczna reakcja, w której z dwóch lub trzech reagujących rodzajów chemicznych powstaje jeden produkt z utworzeniem dwóch nowych wiązań chemicznych do tego samego atomu indywiduum molekularnego jednego z reagentów. Synonimem jest termin: 1/1addycja. Na przykład:



(Ten przykład może być traktowany jako reakcja insercji). W chemii nieorganicznej takie reakcje α -addycji, na ogół do metalicznego atomu centralnego, są znane jako „addycja oksydacyjna”.

α -Addycja jest odwrotnością α -eliminacji lub 1/1/eliminacji.

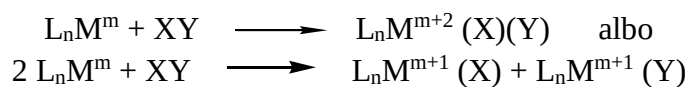
Patrz także *addycja*, *eliminacja*.

addycja anty-Markownikowa • anti-Markownikoff addition

Patrz *reguła Markownikowa*

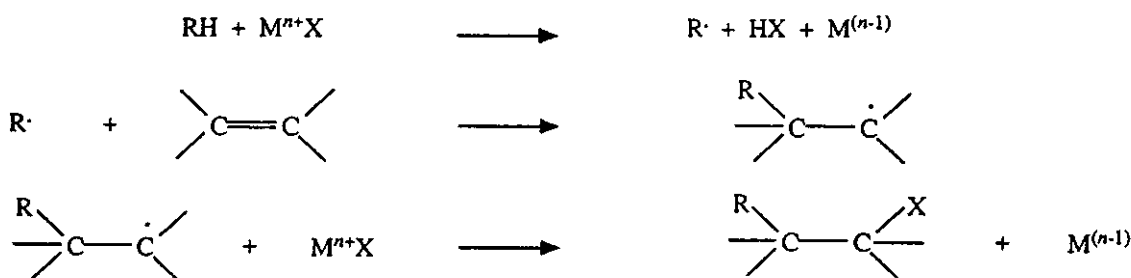
addycja oksydacyjna • oxidative addition

Insercja atomu metalu z kompleksu metalu do wiązania kowalencyjnego, formalnie obejmująca całkowitą utratę dwóch elektronów przez jeden atom metalu albo utratę jednego elektronu przez każdy z dwóch atomów metalu, tj.



W chemii wolnych *rodników* termin jest stosowany do wskazania addycji wolnego rodnika do podwójnego wiązania węgiel-węgiel w warunkach utleniających.

Na przykład:

**addycja utleniająca • oxidative addition**

Patrz *addycja oksydacyjna*.

agostyczny • agostic

Termin oznacza struktury, w których atom wodoru jest związany z obydwojoma: atomem węgla i atomem metalu. Termin jest również używany do opisu oddziaływania pomiędzy wiązaniem C-H i

nienasyconym centrum atomu metalu i do opisu podobnego wiązania atomu metalu przejściowego ze związkami Si-H. Do opisu mostkowego atomu wodoru jest również używane wyrażenie „-hydrido-mostek”.

BROOKHART i GREEN (1983); LUO i CRABTREE (1989).

akceptor elektronu • *electron acceptor*

- (1) Substancja, do której może być przeniesiony elektron; na przykład 1,4-dinitrobenzen lub dikation 1,1'-dimetylo-4,4'-bipirydylium.
- + (2) Kwas Lewisa. Nie zaleca się używania w tym znaczeniu

akceptor elektronów π , grupa donorowa elektronów π • *π -electron acceptor, π -electron donor group*

Podstawnik zdolny do efektu +R (np. NO₂) lub -R (np. OCH₃).

Patrz *efekt elektronowy, efekt polarny, stała σ* .

akceptor pary elektronów • *electron-pair acceptor*

Synonim kwasu Lewisa.

aktywacji energia • *activation energy*

Patrz *energia aktywacji*.

akwacja • *aquation*

Włączenie jednej lub więcej całkowitych cząsteczek wody do innego rodzaju chemicznego z albo bez wyparcia jednego lub więcej atomów lub grup. Na przykład włączenie wody do wewnętrznej sfery *ligandu* nieorganicznego *kompleksu* jest reakcją akwacji (uwodnienia).

Patrz także *hydratacja*.

alkoholiza • *alcoholysis*

Patrz *solwoliza*

ambidentny • *ambident*

Opis stosowany do *rodzajów chemicznych*, których każde *indywiduum molekularne* ma dwa alternatywne i silnie oddziaływujące rozróżnialne reaktywne centra. Do każdego z nich może być w reakcji utworzone *wiązanie*. Centra muszą być połączone w taki sposób, że reakcja na jednym z nich powoduje zatrzymanie lub znacznie hamuje kolejny atak na drugie położenie.

Termin jest najczęściej stosowany do *sprzężonych nukleofili*, na przykład jonów enolanowych



(które mogą reagować z *elektrofilami* albo na atomie węgla β albo na atomie tlenu) lub γ -pirydonów a także do wicynalnie ambidentnych jonów takich jak cyjanek, cyjanian, tiocyjanian, sulfonian,

azotyn i niesymetryczne hydrazyny. Przykładami ambidentnych elektrofilów są estry kwasów karboksylowych $RC(O)OCR$, które reagują z nukleofilami albo na atomie węgla karbonylu albo karboksylu.

Indywidualne molekularne takie jak dianiony kwasów dikarboksylowych zawierające dwa nie oddziaływujące (lub słabo oddziaływujące) między sobą reaktywne centra, na ogół nie są traktowane jako ambidentne i lepiej je opisywać jako „bifunkcyjne”.

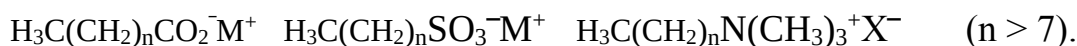
Łaciński źródłosłów tego słowa sugeruje dwa reaktywne centra, ale w przeszłości termin był, niepoprawnie, stosowany do *rodzajów chemicznych* mających więcej niż dwa reaktywne centra. Dla takich rodzajów bardziej właściwym jest istniejący termin „polidentny” (albo lepiej „multidentny”),

GOMPPER (1964); SMITH i DEWATT (1977).

Patrz także *chelatowanie*.

amfifilowy • amphiphilic

Związek zawierający duży organiczny kation albo anion i długi, nierozgałęziony węglowodorowy łańcuch. Np.



Występowanie zdecydowanie polarnego (hydrofilowego) i niepolarnego (hydrofobowego) obszaru w cząsteczce sprzyja tworzeniu się miceli w rozcieńczonych roztworach wodnych.

amfiprotowy (rozpuszczalnik) • amphiprotic (solvent)

Samojonizujący rozpuszczalnik mający właściwości zarówno *kwasów* jak i *zasad Brønsteda*, na przykład H_2O i CH_3OH , w przeciwieństwie do *rozpuszczalnika aprotowego*.

amfoteryczny • amphoteric

Amfoterycznym nazywany jest *rodzaj chemiczny*, który zachowuje się zarówno jak kwas i zasada. Ta właściwość zależy od środowiska, w którym ten rodzaj jest badany: H_2SO_4 badany w wodzie jest kwasem, ale staje się amfoteryczny w *superkwasach*.

analiza korelacyjna • correlation analysis

Użycie empirycznej korelacji odnoszącej jeden zbiór danych eksperymentalnych do innego, w celu znalezienia ilościowych oszacowań czynników leżących u podstaw zaangażowanych zjawisk. Analiza korelacyjna w chemii organicznej często używa *liniowej zależności swobodnej energii* dla szybkości lub równowag reakcji, ale termin obejmuje również podobne analizy fizycznych (najczęściej spektroskopowych) właściwości i aktywności biologicznej.

CHAPMAN i SHORTER (1972, 1976).

Patrz również *ilościowa zależność struktura-aktywność*, *Quantitative Structure-Activity Relationships (QSAR)*.

analiza kształtu linii • line –shape analysis

Określenie stałych szybkości wymiany chemicznej na podstawie kształtu linii spektroskopowych w dynamicznych procesach. Metoda jest najczęściej stosowana w spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego.

analog stanu przejściowego • transition state analogue

Substrat zaprojektowany tak, aby naśladował właściwości lub geometrię *stanu przejściowego* reakcji.

anionorodnik • anion radical

Patrz *rodnikojon*.

annelacja • annelation

Alternatywny, ale mniej pożądany termin, niż *annulacja*. Termin szeroko używany w języku niemieckim i francuskim.

annulacja • annulation

Transformacja pociągająca za sobą przyłączenie nowego pierścienia do cząsteczki poprzez dwa nowe wiązania.

annulen • annulene

Mancude (oznacza monocykliczny węglowodór bez łańcuchów bocznych, który ma formalnie „**maximum number of noncumulative double bonds**”, ogólny wzór C_nH_n (n liczba parzysta) lub C_nH_{n+1} (liczba nieparzysta). Zauważ, że w nomenklaturze systematycznej annulen mający siedem lub więcej atomów węgla może być nazwany $[n]$ annulenem, gdzie n jest liczbą atomów węgla, np. $[9]$ annulen zamiast cyklonona-1,3,5,7-tetraen.

IUPAC CLASS NAMES (1993).

Patrz *aromatyczny*, *reguła $(4n + 2)$ Hückela*.

antarafacjalny, suprafacjalny • antarafacial, suprafacial

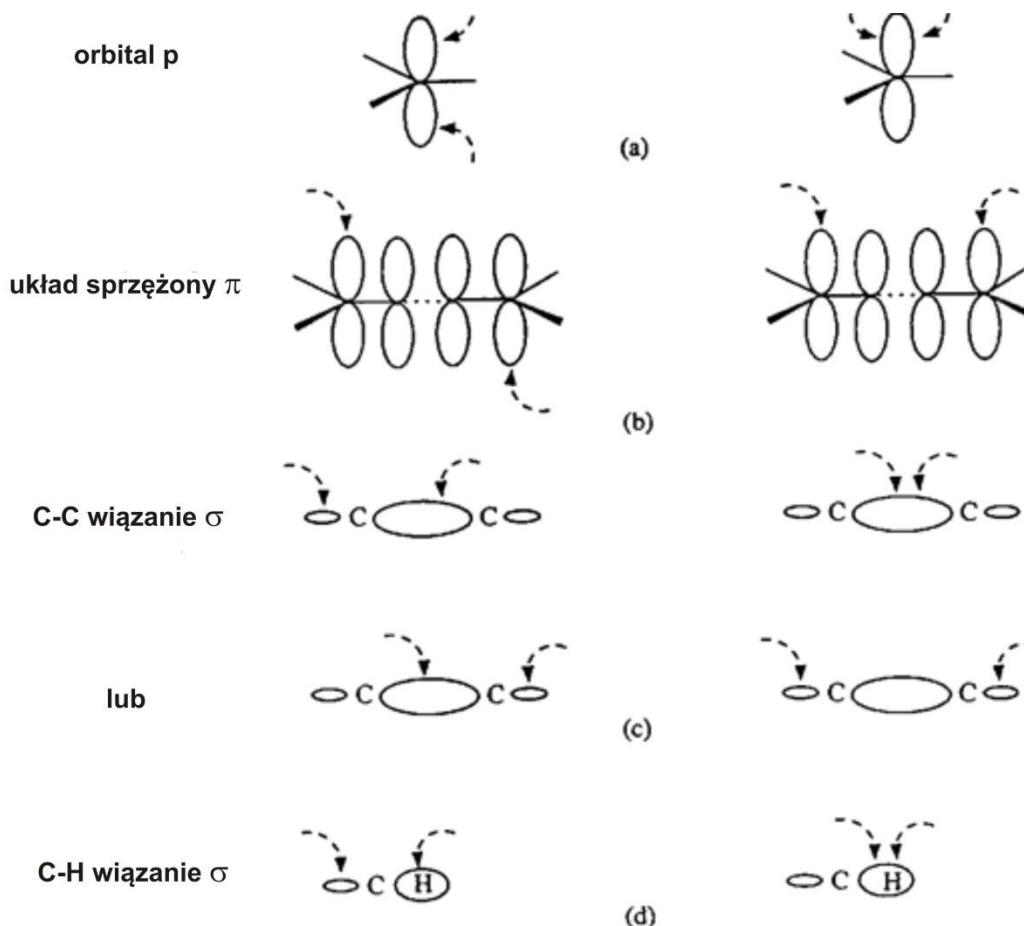
Kiedy część cząsteczki („fragment molekularny”) podlega jednocześnie dwóm zmianom wiązalności (tworzenie wiązania lub rozrywanie wiązania), albo do wspólnego centrum albo do dwóch związanych centrów, wzajemnie zewnętrznych, te zmiany wiązalności mogą być połączone z jednym z dwóch przestrzennie różnych sposobów. Określa się je jako „antarafacjalne” jeżeli dotyczą przeciwnych stron (lic) fragmentu cząsteczki i „suprafacjalne” jeżeli obie zmiany występują po tej samej stronie (licu). Pojęcie „strona” (lico) jasno wynika z diagramów w przypadkach planarnych (lub w przybliżeniu planarnych) struktur z izolowanymi lub oddziaływującymi ze sobą orbitalami p (rys. a i b poniżej).

Jednakże terminy antarafacjalny i suprafacjalny są również stosowane w przypadkach, w których istotna część molekularnego fragmentu podlegającego zmianom wiązalności obejmuje dwa atomy połączone tylko wiązaniem σ . W tych przypadkach zwyczajem jest odwoływanie się do faz lokalnego wiążącego orbitalu σ : wystąpienie dwóch zmian wiązania w miejscach o tych samych fazach jest uznawane jako suprafacjalne, podczas gdy na dwóch miejscach o przeciwnych fazach jako antarafacjalne. Te możliwości są pokazane dla wiązań σ C-C i C-H na rys. c i d. Suprafacjalny proces obejmujący wiązanie σ pomiędzy nasyconymi atomami węgla może mieć dwa odrębne i

alternatywne stereochemiczne rezultaty, to znaczy albo nastąpi retencja albo inwersja na obu centrach. Wynikiem procesu antarafacialnego jest inwersja na jednym centrum i retencja na drugim.

Po przykłady użycia tych terminów patrz *cykloaddycja*, *przegrupowanie sigmatopowe*.

Patrz także *anti*, *sigma*, *pi*.



anti • anti

W przedstawianiu relacji *stereochemicznych* „anti” oznacza „po przeciwnej stronie” płaszczyzny odniesienia, w przeciwieństwie do „syn”, które oznacza „po tej samej stronie”, jak w następujących przykładach.

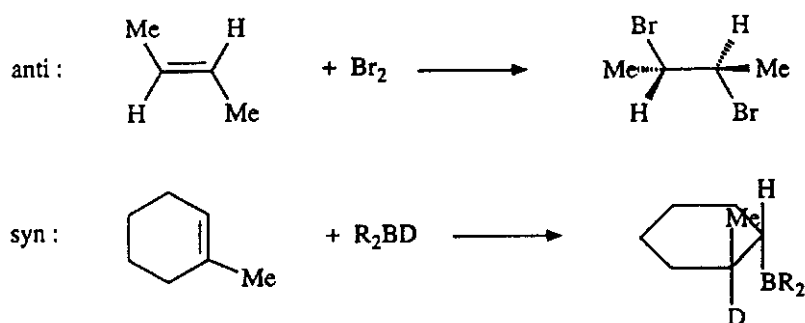
(A) Dwa podstawniki przyłączone do atomów złączonych pojedynczym *wiązaniem* są anti jeżeli kąt torsyjny (kąt dwuścienny) pomiędzy wiązaniami do podstawników jest większy niż 90° albo syn jeżeli jest mniejszy niż 90° . (Wprowadzone są dalsze rozróżnienia pomiędzy antiperiplanarny, synperiplanarny, antyklinalny, i synklinalny).

IUPAC ORGANIC RULES (1979); IUPAC STEREOCHEMICAL TERMINOLOGY (1993); KLYNE and PRELOG (1960).

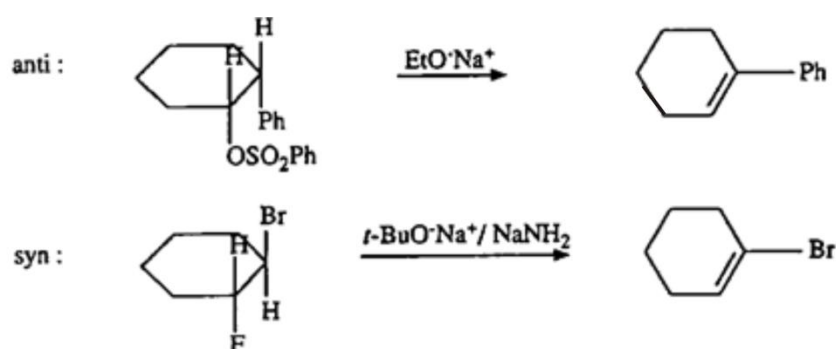
(B) W starszej literaturze terminy anti i syn były używane do określenia stereoizomerów oksymów i pokrewnych związków. To zastosowanie zostało zastąpione terminami ‘trans’ i ‘cis’ albo *E* i *Z*.

(C) W kontekście *reakcji chemicznych* albo *transformacji*, terminy te oznaczają względną orientację podstawników w substracie lub produkcie.

(1) Addycja do podwójnego wiązania węgiel-węgiel:



(2) Eliminacja z utworzeniem alkenu:



IUPAC ORGANIC RULES (1979).

W przykładach pokazanych w (1) i (2) procesy anti są zawsze *antarafacjalne* a procesy syn są *suprafacjalne*.

Patrz także IUPAC STEREOCHEMICAL TERMINOLOGY (1993) - inne znaczenie terminów

antyaromatyczny • antiaromatic

Patrz *aromatyczny*.

aprotonowy (rozpuszczalnik) • aprotic (solvent)

Nie *protogeniczny* (w danych warunkach). (Z wyjątkowo silnymi *kwasami* lub *zasadami* Brønsteda rozpuszczalniki, które zwykle są aprotonowe mogą przyjąć lub utracić proton. Na przykład acetonitryl w większości przypadków jest rozpuszczalnikiem aprotonowym, ale staje się *protofilowym* w obecności stężonego kwasu siarkowego i *protogenicznym* w obecności *tert*-butoksylanu potasu. Podobne rozważania stosują się do benzenu, trichlorometanu, itd.).

Patrz także *rozpuszczalnik dipolarny aprotonowy*.

aromatyczność Möbiusa • Möbius aromaticity

Monocykliczne uporządkowanie orbitali, w którym występuje pojedyncze niezgodne w fazie nakładanie (bądź bardziej ogólnie, nieparzysta liczba niezgodnych w fazie nakładów), prowadzi do charakteru *aromatycznego* przeciwnego do układów Hückela; układy z $4n$ elektronami π są stabilizowane (aromatyczne), podczas gdy z $4n + 2$ elektronami π są destabilizowane

(antyaromatyczne). Nieznane są przykłady układów π Möbiusa dla stanów podstawowych, ale koncepcję tą stosuje się do *stanów przejściowych reakcji pericyklicznych* [patrz *aromatyczność* (3)]. Nazwa ta pochodzi od analogii takiego rozmieszczenia orbitali do wstęgi Möbiusa.

HEILBRONNER (1964); ZIMMERMAN (1971).

Patrz także *reguła* $(4n + 2)$ *Hückela*.

aromatyczny, aromatyczność • aromatic, aromaticity

(1) W tradycyjnym znaczeniu "chemiczne właściwości charakterystyczne dla benzenu".

(2) O cyklicznie *sprężonym indywiduum molekularnym* o stabilności (dzięki *delokalizacji*) znacząco większej niż hipotetyczna struktura ze zlokalizowanymi wiązaniami (np. *struktura Kekulé'go*) mówi się, że ma charakter aromatyczny. Jeżeli struktura ma wyższą energię (mniej stabilna) niż taka hipotetyczna klasyczna struktura, indywiduum molekularne jest „antyaromatyczne”.

Najszerzej stosowaną metodą do określenia aromatyczności jest obserwacja efektu diatropowego w widmie ^1H NMR.

ATKINS (1974); GARRATT (1986).

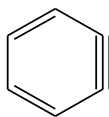
(3) Zastosowanie terminów aromatyczny i aromatyczność została rozszerzona do opisu stabilizacji lub destabilizacji *stanów przejściowych reakcji pericyklicznych*. W tym wypadku hipotetyczna struktura odniesienia nie jest jasno zdefiniowana i użycie terminu jest oparte na zastosowaniu *reguły* $(4n + 2)$ *Hückla* i uwzględnieniu topologii nakładania się orbitali w stanie przejściowym. Reakcje cząsteczek w *stanie podstawowym* angażujące antiaromatyczny stan przejściowy zachodzą znacznie trudniej lub wcale, niż angażujące aromatyczny stan przejściowy.

DEWAR (1971); ZIMMERMANN (1971).

aryn • aryne

Węglowodór wywodzący się z arenu w wyniku usunięcia dwóch atomów wodoru od sąsiadujących atomów węgla, jest więc 1,2-didehydroarenem. Aryny zwykle są przedstawiane z formalnie potrójnym wiązaniem. Analogiczne związki heterocykliczne są nazywane heteroarynami lub hetarynami.

np. benzyn



Aryny na ogół są rodzajami przejściowymi.

IUPAC CLASS NAMES (1993).

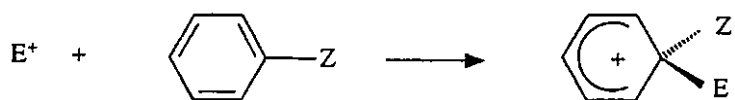
asocjacja • association

Złożenie odrębnych *indywidiów molekularnych* w jakikolwiek agregat, zwłaszcza jonów o przeciwnych ładunkach w *pary jonowe* albo większe, niekoniecznie dobrze zdefiniowane grupy jonów trzymane razem przyciąganiem elektrostatycznym. Termin oznacza odwrotność *dysocjacji*, ale nie jest zwykle używany do tworzenia określonych adduktów w wyniku *koligacji* lub *koordynacji*.

atak ipso • ipso-attack

Przyłączenie grupy wchodzącej do pozycji w związku aromatycznym, przy której znajduje się już *podstawnik* inny niż atom wodoru. Grupa wchodząca może zastąpić ten podstawnik, ale również może zostać usunięta albo migrować do innej pozycji w następnym etapie reakcji. Nie stosuje się terminu „podstawienie *ipso*” ponieważ jest on synonimem podstawienia.

Na przykład:



gdzie E^+ jest *elektrofilem* i Z jest podstawnikiem (innym niż atom wodoru).

Patrz również *podstawienie cine*, *podstawienie tele* (*cine-substytucja*, *tele-substytucja*).

automeryzacja • automerization

Synonim *zdegenerowane przegrupowanie*

autoprotoliza • autoprotolysis

Reakcja *przeniesienia protonu* (hydronu) pomiędzy dwoma identycznymi cząsteczkami (zwykle rozpuszczalnika), jedną działającą jako *kwasy Brønsteda* i drugą jako *zasada Brønsteda*. Na przykład:



+ azakarben • + azacarbene

Patrz *nitren*.

+ azen • + azene

Patrz *nitren*.

+ azylen • azylene

Patrz *nitren*.

B

bariera wewnętrzna • intrinsic barrier

Energia aktywacji Gibbsa ($\Delta^\ddagger G$) w granicznym przypadku, w którym $\Delta G^0 = 0$, kiedy wyeliminowana jest termodynamiczna siła napędowa. Według *równania Marcusa*, *bariera wewnętrzna* jest związana z *energiami reorganizacji*, λ , reakcji równaniem:

$$\Delta^\ddagger G = \lambda/4$$

CANNON (1980); SCHLESNER, AMATORE i KOCHI (1986).

benzyn • benzyne

1,2-Didehydrobenzen (*aryn* wywodzący się z benzenu) i jego pochodne utworzone przez podstawienie. Terminy *m*- i *p*-benzyn czasami są używane dla, odpowiednio, 1,3- i 1,4-didehydrobenzenów.

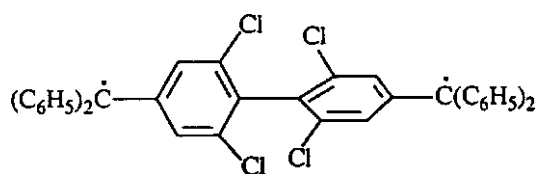
IUPAC CLASS NAMES (1993)

bimolekularny • bimolecular

Patrz *dwucząsteczkowy*.

birodnik • biradical

Indywidualne molekularne o parzystej liczbie elektronów z dwoma (mogą być zdelokalizowane) centrami rodnikowymi, które działają prawie od siebie niezależnie, np.



Rodzaje chemiczne, w których dwa centra rodnikowe znacząco na siebie oddziałują są często określane jako „biradykaloidy”. Jeżeli dwa centra rodnikowe są zlokalizowane na tym samym atomie, to bardziej właściwymi są nazwy rodzajowe: karbeny, nitreny i td.

Najniższej energii stan tripletowy birodnika leży poniżej albo – w skrajnym przypadku – tylko nieznacznie powyżej (względem $k_B T$, iloczynu stałej k_B Boltzmana i temperatury absolutnej T) jego najniższego stanu singletowego. Stany tych birodników, których centra rodnikowe oddziałują szczególnie słabo są najprościej opisywane jako pary zlokalizowanych stanów dubletów.

Teoretyczny opis niskoenergetycznych stanów birodnika wskazuje na obecność dwóch niewysyconych wartościowości (birodniki mają jedno wiązanie mniej, niż jest to dozwolone przez reguły wartościowości): dominujące struktury walencyjne mają dwa niesparowane elektrony, niskoenergetyczne konfiguracje orbitali molekularnych mają tylko dwa elektrony w dwóch, w przybliżeniu niewiążących, orbitalach molekularnych, dwa spośród naturalnych orbitali mają obsadzenie bliskie jedności i td.

Termin jest synonimem „dirodnika”.

IUPAC PHOTOCHEMICAL GLOSSARY (1993).

C**centrum karbeniowe • carbenium centre**

Trójwiązalny atom węgla w jonie karbeniowym, któremu można przypisać nadmiar ładunku dodatniego jonu (innego niż zlokalizowany na heteroatomie) to znaczy mającego jeden niezapełniony orbital p (N. B. nie zawsze jest możliwe jednoznaczne rozpoznanie takiego atomu.) To formalne przypisanie ładunku często nie odpowiada rzeczywistemu rozkładowi ładunku.

centrum (centra) rodnikowe • radical centre(s)

Atom (lub grupa atomów) w poliatomowym rodniku, na którym w dużej mierze jest zlokalizowany niesparowany elektron. Dołączenie do centrum rodnikowego jednowiązalnego atomu

daje cząsteczkę, dla której można napisać *wzór Lewisa*, w którym normalne trwałe wiązania są przypisane do wszystkich atomów.

chelatowanie • chelation

Tworzenie lub występowanie *wiązań* (lub innych przyciągających oddziaływań) pomiędzy dwoma lub większą liczbą *miejsz związania* w obrębie tego samego ligandu i jednym atomem centralnym. *Indywidualum molekularne* (i odpowiadający mu *rodzaj chemiczny*), w którym występuje chelatowanie nosi nazwę „chelatu”. Terminy bidentny (lub didentny), tridentny, tetradentny multidentny są używane do określenia liczby potencjalnych *miejsz związania* ligandu, z których co najmniej dwa muszą być użyte przez ligand przy tworzeniu „chelatu”. Na przykład bidentna etylenodiamina tworzy chelat z CuI, w którym oba atomy azotu etylenodiaminy są związane z miedzią. (Stosowanie terminu jest często ograniczane do centralnych atomów o charakterze metalu).

Określenie „odrębne miejsce związania” ma na celu wykluczenie przypadków takich jak [PtCl₃(CH₂=CH₂)], ferrocen i (benzen)trikarbonylochrom, w których, odpowiednio, eten, grupa cyklopentadienylowa i benzen uważa się, że mają pojedyncze miejsce związania z odpowiednim atomem metalu, i które zwykle nie są uznawane za chelaty (patrz *hapto*).

Patrz także *kryptand*.

chemiczna relaksacja • chemical relaxation

Patrz *relaksacja chemiczna*.

chemicznie indukowana dynamiczna polaryzacja jądrowa (CIDNP) • chemically induced dynamic nuclear polarization (CIDNP)

Patrz CIDNP.

chemoselektywny, chemoselektywność • chemoselective, chemoselectivity

Chemoselektywność jest to preferencyjna reakcja chemicznego reagenta z jedną z dwóch lub większej liczby grup funkcyjnych. Reagent ma wysoką chemoselektywność, jeżeli reakcja zachodzi tylko z ograniczoną liczbą grup funkcyjnych. Na przykład, borowodorek sodu jest bardziej chemoselektywnym środkiem redukującym niż glinowodorek litu.

Pojęcie to nie jest zdefiniowane w bardziej ilościowych kategoriach. Termin ten jest również stosowany w odniesieniu do reagujących cząsteczek albo produktów pośrednich, które wykazują selektywność wobec chemicznie różnych reagentów.

Niektórzy autorzy używają terminu *chemospecyficzność* dla 100% chemoselektywności. Jednakże takie nazewnictwo jest niezalecane.

Patrz TROST (1980).

Patrz także *regioselektywność, stereoselektywność, stereospecyficzność*.

+ chemospecyficzność • chemospecificity

Patrz *chemoselektywność*.

chromofor • chromofore

Część (atom lub grupa atomów) *indywidualnie molekularnego*, w której jest w przybliżeniu zlokalizowane przejście elektronowe odpowiedzialne za określone pasmo widma. Termin powstał w przemyśle barwnikarskim i początkowo odnosił się do grup w cząsteczce odpowiedzialnych za kolor barwnika.

WITT (1876).

CIDNP (chemicznie indukowana dynamiczna polaryzacja jądrowa) • Chemically Induced Dynamic Nuclear Polarization)

Nie-Boltzmannowski rozkład stanów spinowych jąder powstający w termicznej lub fotochemicznej reakcji, zazwyczaj na skutek *koligacji* i dyfuzji, lub *dysproporcjonacji par rodników*, obserwowany w spektroskopii NMR jako wzmocnienie sygnałów absorpcji lub emisji.

cyklizacja • cyclization

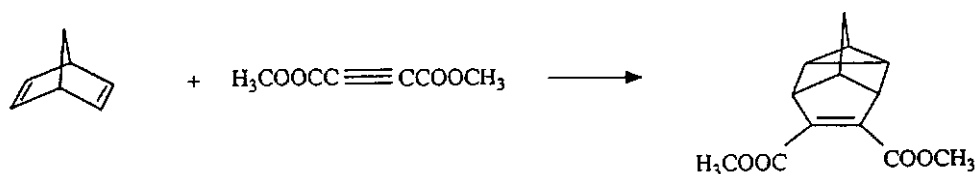
Tworzenie pierścieniowego związku z łańcuchowego przez utworzenie nowego wiązania. Patrz również *annulation*.

cykloaddycja • cycloaddition

Reakcja, w której dwie lub więcej nienasyconych cząsteczek (lub części tej samej cząsteczki) łączą się ze sobą tworząc cykliczny *addukt*, w którym zmniejszona jest krotność wiązań.

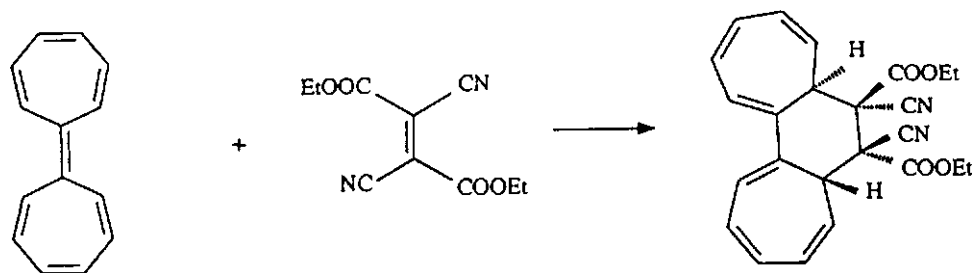
Dla dokładniejszego określenia cykloaddycji stosuje się dwa podane niżej systemy zapisu, z których preferowany jest nowszy (podany w pkt. 2):

- (1) $(i + j + \dots)$ cykloaddycją nazywa się reakcję, w której dwie lub więcej cząsteczek (lub części tej samej cząsteczki), odpowiednio, dostarczają jednostki $i, j, \dots$ liniowo połączonych atomów; jednostki te łączą się odpowiednimi końcami z utworzeniem nowego wiązania σ w taki sposób aby powstał pierścień zawierający $(j + i + \dots)$ atomów. W tym zapisie : (a) reakcja Dielsa-Aldera jest $(2 + 4)$ cykloaddycją, (b) pierwszy etap reakcji ozonu z alkenem jest $(2 + 3)$ cykloaddycją i (c) reakcja pokazana poniżej jest $(2 + 2 + 2)$ cykloaddycją. (N.B.: nawiasy okrągłe $(\dots)$ są używane do opisu opierającego się na liczbie atomów).



- (2) Zapis $[j + i + \dots]$ dla cykloaddycji określa liczbę $i, j, \dots$ w oddziaływujących jednostkach, które biorą udział w przemianie reaktantów w produkty. W tej notacji reakcje (a) i (b) z poprzedniego paragrafu opisane byłyby jako $[2 + 4]$ cykloaddycje i (c) jako $[2 + 2 + 2]$ cykloaddycja. Często dodawany jest symbol a lub s (a = antarafacjalny, s = suprafacjalny), na ogół jako subskrypt za liczbą, w celu wskazania stereochemii addycji każdego fragmentu. Subskrypt określający orbitale, mianowicie, σ, π (sigma, pi) w ich zwykłym znaczeniu albo n (dla orbitalu powiązanego tylko z pojedynczym atomem) może być dodany przed liczbą.

Także zwykła reakcja Dielsa-Aldera jest $[4_s + 2_s]$ lub $[\pi 4_s + \pi 2_s]$ cykloaddycją, podczas gdy reakcja:



jest $[14_a + 2_s]$ albo $[\pi 14_a + \pi 2_s]$ cykloaddycją.

(N.B.: Nawiasy kwadratowe są używane do opisu opartego na liczbie elektronów).

Cykloaddycje mogą być *reakcjami pericyklicznymi (uzgodnionymi)* lub *reakcjami wieloetapowymi (nieuzgodnionymi)*. Dla cykloaddycji związków 1,3-dipolarnych używany jest termin "cykloaddycja dipolarna".

HUISGEN (1968); HUISGEN, GRASHEY i SAUER (1964); WOODWARD i HOFFMANN (1969).

Patrz także *reakcje chelotropowe*.

cykloaddycja dipolarna • dipolar cycloaddition

Patrz *cykloaddycja*

cykloeliminacja • cycloelimination

Odwrotność *cykloaddycji*. Ten termin jest preferowany względem synonimów „cyklorewersja”, „retroaddycja” i „retrocykloaddycja”.

+ cyklorewersja • cycloreversion

Patrz *cykloeliminacja*.

czas życia (średni czas życia), τ • lifetime (mean lifetime), τ

Czas życia rodzaju *chemicznego*, rozpadającego się według kinetyki procesu pierwszego rzędu, jest czasem potrzebny na to, aby stężenie tego rodzaju zmniejszyło się do $1/e$ pierwotnej wartości. Statystycznie τ przedstawia oczekiwany średni czas życia danego rodzaju chemicznego w stanie wzbudzonym. W reagującym układzie, w którym spadek stężenia danego rodzaju chemicznego zachodzi zgodnie z *prawem szybkości* pierwszego rzędu, czas życia jest równy odwrotności sumy jednocząsteczkowych (lub pseudojednocząsteczkowych) stałych szybkości wszystkich procesów powodujących rozpad. Kiedy termin stosuje się do procesów, które nie są pierwszego rzędu, czas życia zależy od początkowego stężenia danego rodzaju albo wygasaacza i wtedy powinien być nazywany pozornym czasem życia.

Patrz także *relaksacja chemiczna, okres półtrwania, szybkość reakcji*.

cząsteczka (molekuła) • molecule

Elektrycznie obojętne indywiduum, zawierające więcej niż jeden atom ($n > 1$). W rygorystycznym ujęciu cząsteczka, w której $n > 1$ musi odpowiadać wgłębieniu na powierzchni energii potencjalnej, które jest na tyle głębokie, aby mogło ograniczyć jeden stan oscylacyjny.

Patrz także *indywiduum molekularne*.

cząsteczkowość • molecularity

Patrz *molekularność*.

cząstkowy czynnik szybkości • partial rate factor

Szybkość podstawienia w jednej określonej pozycji w związku *aromatycznym* w stosunku do szybkości podstawienia w jednej pozycji w benzenie. Na przykład cząstkowy czynnik szybkości f_p^Z dla podstawienia *para* w monopodstawionym benzenie C_6H_5Z jest związany ze stałymi szybkości $k(C_6H_5Z)$ i $k(C_6H_6)$, odpowiednio, dla całkowitej reakcji (to znaczy we wszystkich położeniach) C_6H_5Z benzenu i % *para* (procent podstawienia *para* w całkowitym produkcie utworzonym z C_6H_5Z) określa zależność:

$$f_p^Z = \frac{6k(C_6H_5Z)}{k(C_6H_6)} \frac{\% para}{100}$$

Podobnie dla podstawienia *meta*:

$$f_m^Z = \frac{6k(C_6H_5Z)}{2k(C_6H_6)} \frac{\% meta}{100}$$

(Używane są również symbole p_f^Z , m_f^Z , o_f^Z). Ten termin stosuje się również do położenia *ipso* i może być rozszerzony na inne *substraty* podstawienia ulegające równoległym reakcjom w różnych pozycjach z tym samym reagentem według tego samego *prawa szybkości*.

INGOLD (1953); STOCK i BROWN (1963).

Patrz także *selektywność*.

czynnik A • A- factor

Patrz *energia aktywacji*

czynnik przedwykładniczy • pre-exponential factor

Patrz *energia aktywacji, entropia aktywacji*.

czynnik selektywności • selectivity factor

Ilościowe przedstawienie *selektywności* w reakcjach podstawienia w związkach *aromatycznych* (zwykle *elektrofilowego* dla monopodstawionych pochodnych benzenu). Jeżeli *cząstkowy czynnik szybkości*, f , przedstawia reaktywność określonej pozycji w związku *aromatycznym* PhX w stosunku do pojedynczej pozycji w benzenie, wówczas czynnik selektywności S_f (określający różnicę pomiędzy pozycjami p i m w PhX) jest zdefiniowany jako:

$$S_f = \log (f_p^X / f_m^X)$$

STOCK i BROWN (1963).

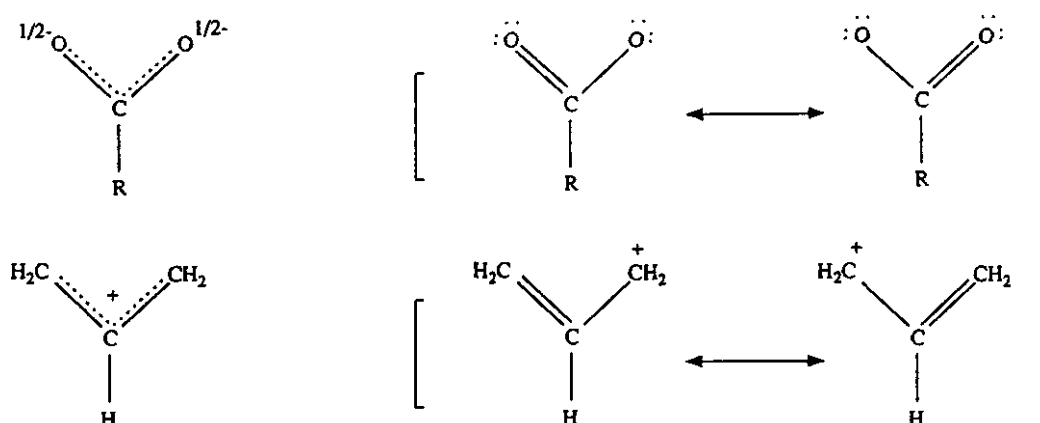
D

+ deelektronowanie • *de-electronation*

Patrz *utlenianie* (1).

delokalizacja • *delocalization*

Pojęcie z mechaniki kwantowej stosowane najczęściej w chemii organicznej do opisu wiązań π w *układach sprzężonych*. Wiązania takie nie są zlokalizowane pomiędzy dwoma atomami, natomiast każde z nich ma „częściowo podwójny charakter” lub *rzqd wiązania*. Istnieje odpowiednia „energia delokalizacji” utożsamiana ze stabilizacją układu sprzężonego w porównaniu z hipotetycznym układem zawierającym formalnie (zlokalizowane) wiązania pojedyncze i podwójne. Pewien stopień delokalizacji zawsze występuje i może być oszacowany za pomocą obliczeń kwantowo-mechanicznych. Efekty sprzężenia są szczególnie widoczne w układach aromatycznych oraz w symetrycznych *indywiduach molekularnych*, w których wolna para elektronów lub pusty orbital p jest sprzężony z podwójnym wiązaniem (np. jony karboksylanowe, związki nitrowe, enaminy, kation allilowy). Delokalizację w tego typu rodzajach można przedstawiać za pomocą wiązań cząstkowych lub jako rezonans (symbolizowany dwugrotową strzałką) *struktur granicznych*.



Przedstawione przykłady ilustrują również delokalizację ładunku w jonowych układach sprzężonych. Podobna delokalizacja spinu niesparowanego elektronu ma miejsce w sprzężonych rodnikach.

Patrz również *mezomeria*.

delokalizacja $n-\sigma^*$ (lub rezonans bezwiązaniowy $n-\sigma^*$) • $n-\sigma^*$ delocalization (or $n-\sigma^*$ no bond resonance)

Delokalizacja wolnej pary elektronowej (n) na antywiązy orbital σ (σ^*).

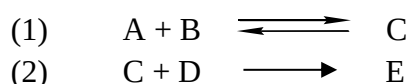
Patrz *hiperkoniugacja*, *rezonans*.

diagram energii Gibbsa • *Gibbs energy diagram*

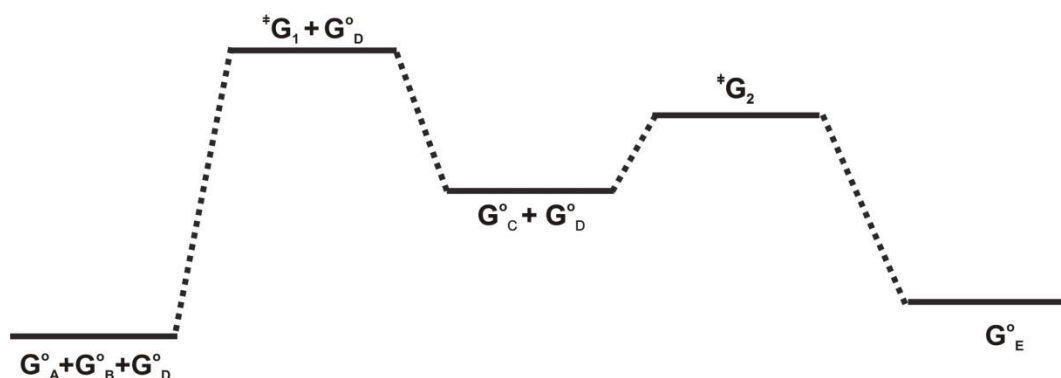
Diagram ilustrujący względne wartości standardowych energii Gibbsa reaktantów, *stanów przejściowych*, *produktów pośrednich reakcji* i produktów w takiej kolejności w jakiej się one pojawiają w reakcji chemicznej. Wymienione punkty łączy się zazwyczaj linią prostą („profil energii

Gibbsa”, powszechnie określany jako „profil energii swobodnej”), jednakże obserwacje doświadczalne dostarczają jedynie informacji o względnych wartościach standardowej energii Gibbsa w maksimach i minimach krzywej nie mówiąc nic o konfiguracjach pośrednich. Wartości na osi odciętych wyrażają kolejność reaktantów, produktów, produktów pośrednich i stanów przejściowych i zwykle są niezdefiniowane lub zdefiniowane niejasno przez *współrzedną reakcji* (stopień rozrywania i tworzenia wiązań). Jednak w niektórych opracowaniach odcięte są wyraźnie zdefiniowane jako wykładniki Brønsteda itd.

Wbrew często spotykanym stwierdzeniom podręcznikowym, najwyższy punkt na diagramie Gibbsa niekoniecznie odpowiada stanowi przejściowemu *etapu ograniczającego szybkość*. Na przykład, w *reakcji wieloetapowej* składającej się z dwóch etapów reakcji



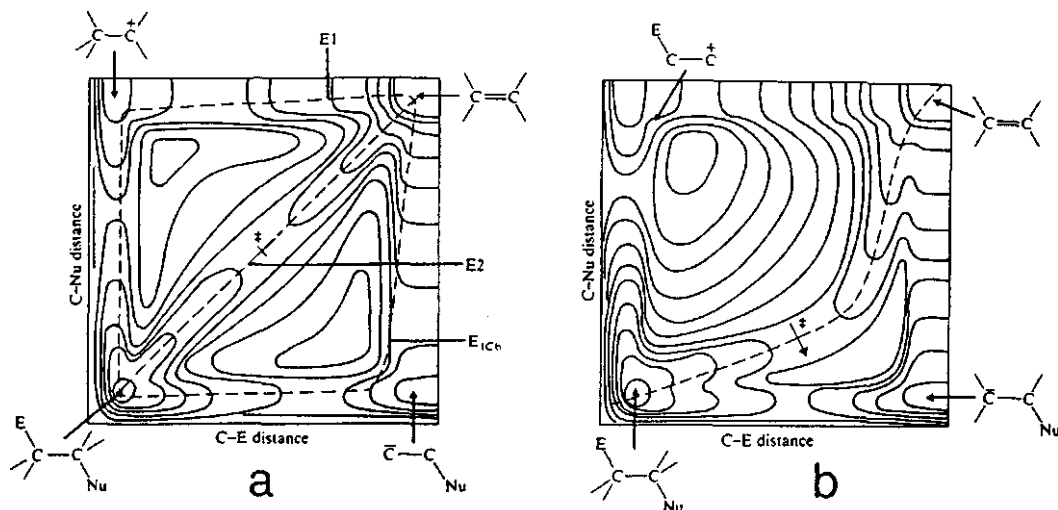
jeden ze stanów przejściowych musi (ogólnie biorąc) mieć wyższą energię standardową Gibbsa niż drugi, niezależnie od stężenia D w układzie. Jednakże wielkość tego stężenia będzie określała, który z etapów reakcji jest ograniczającym szybkość. Jeżeli rozważane konkretne stężenia, które mogą być różne, są wybrane jako stany standardowe, wówczas etapem ograniczającym szybkość jest ten o najwyższej energii Gibbsa.



Patrz również *profil energii potencjalnej, powierzchnia energii potencjalnej (reakcji), współrzedna reakcji*.

diagram More O’Ferralla-Jencksa • *More O’Ferrall-Jencks diagram*

Przedstawienie wizualne powierzchni energii potencjalnej reagującego układu jako funkcji dwu wybranych współrzędnych. Diagram ten jest szczególnie użyteczny przy dyskusji wpływów strukturalnych na geometrię stanu przejściowego w reakcjach wieloetapowych albo w procesach uzgodnionych. Stosowanie tych diagramów zaproponowano najpierw dla reakcji eliminacji (MORE O’FERRALL (1970)), później rozszerzono na katalizę kwasowo-zasadową i pewne inne reakcje (JENCKS (1972, 1980)).



Rysunek. Diagramy More O'Ferralla konturów energii dla reakcji β -eliminacji jako funkcji długości dwóch przerwanych wiązań. Współrzędne reakcji postępują zgodnie z przerywanymi liniami. a: mechanizm E_2 o „centralnym” charakterze, wiązania $C_a\text{-Nu}$ i $C_b\text{-H}$ ulegają jednoczesnemu rozszczepieniu. b: wynik stabilizacji karboanionu Nu-C-C^- ; następstwem kontynuacji tego kierunku byłoby przejście do mechanizmu $E1_{cb}$. (Reprodukowane z N. S. ISAACS „Physical Organic Chemistry”, Longman Scientific, Essex, UK, (1987), za zgodą Longman Scientific).

Zmiany strukturalne wpływające na rodzaje oscylacji stanu przejściowego powodują zmiany w geometrii stanu przejściowego. Zmiany w kierunku współrzędnej reakcji (czynniki stabilizujące lub destabilizujące reaktanty lub produkty) powodują zmiany zgodne z *zasadą Hammonda*. Zmiany strukturalne prostopadłe do współrzędnej reakcji (efekty anty-Hammonda, efekty prostopadłe) powodują zmiany przeciwne do zachowania Hammonda, to znaczy, im łatwiejszy będzie proces związany ze zmianami strukturalnymi tym bardziej będzie on zaawansowany w stanie przejściowym. Patrz WINEY i THORNTON (1975).

diamagnetyk • diamagnetic

Substancje mające ujemną podatność magnetyczną są diamagnetykami. Są one wypychane z pola magnetycznego.

Patrz również *paramagnetic*.

diastereoizomeria • diastereoisomerism

Stereoizomeria inna niż *enancjomeria*. Diastereoizomery (albo diastereomery) są stereoizomerami, między którymi nie występuje relacja odbicia lustrzanego. Diastereoizomery odznaczają się różnymi właściwościami fizycznymi i pewnymi różnicami w chemicznym zachowaniu w stosunku do achiralnych jak i chiralnych reagentów.

IUPAC STEREOCHEMICAL TERMINOLOGY (1993).

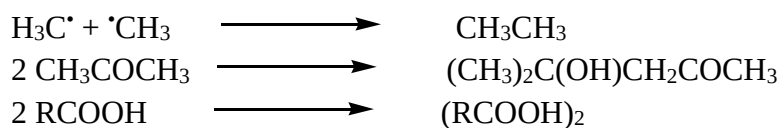
dienofil • dienophile

Olefinowy składnik reakcji Dielsa-Aldera.

Patrz *cykloaddycja*.

dimeryzacja • dimerization

Transformacja indywiduum molekularnego A dająca indywiduum molekularne A₂. Na przykład:



Patrz także *asocjacja*.

dirodnik • diradical

Patrz *birodnik*.

donor elektronu • electron donor

- (1) Indywiduum molekularne, które może przenieść elektron do innego indywiduum molekularnego albo do odpowiednich *rodzajów chemicznych*.
- + (2) Zasada Lewisa. Nie zaleca się używania w tym znaczeniu.

donor pary elektronów • electron-pair donor

Synonim *zasady Lewisa*.

dół pola • downfield

Patrz *przesunięcie chemiczne*.

droga reakcji • reaction path

- (1) Synonim *mechanizmu*.
- (2) Trajektoria na *powierzchni energii potencjalnej*.
- (3) Sekwencja etapów syntetycznych.

drugorzędowy efekt kinetyczny elektrolitu • secondary kinetic electrolyte effect

Patrz *efekt kinetyczny elektrolitu*.

drugorzędowy efekt kinetyczny izotopowy • secondary kinetic isotope effect

Patrz *efekt izotopowy*.

dwucząsteczkowy • bimolecular

Patrz *cząsteczkowość*.

dysocjacja wiązania • bond dissociation

Patrz *heteroliza, homoliza*.

(W zwykłym użyciu termin odnosi się tylko do homolizy).

dysproporcja • imbalance

Sytuacja, w której parametry *reakcji* charakteryzujące różne procesy tworzenia i rozrywania wiązań w tej samej reakcji rozwinęły się w różnym stopniu przy zbliżaniu do *stanu przejściowego* wzdłuż pewnej arbitralnie wybranej współrzędnej reakcji. Na przykład, w przypadku anomalii

nitroalkanów, wykładnik β Brønsteda dla usuwania protonu jest mniejszy niż α Brønsteda dla nitroalkanów, ponieważ w stanie przejściowym występuje dysproporcja pomiędzy stopniem zrywania wiązania i delokalizacją rezonansową. Dysproporcja jest powszechna w reakcjach takich jak eliminacja, addycja i inne złożone reakcje dotyczące przenoszenia protonu (hydronu).

BERNASCONI (1992)

Patrz także efekt batochromowy

dwucząsteczkowy • *bimolecular*

Patrz *cząsteczkowość*.

dysmutacja • *dismutation*

Patrz *dysproporcjonacja*.

dysocjacja • *dissociation*

(1) Rozdział *indywidualnego* molekularnego na dwa lub większą liczbę indywiduów molekularnych (albo podobny rozdział wewnątrz poliatomowego molekularnego indywiduum). Przykłady dysocjacji obejmują *jednocząsteczkową heterolizę* i *homolizę*, a także rozdział składników *pary jonowej* na wolne jony.

(2) Rozdział dowolnego agregatu indywiduów molekularnych na składniki.

W obu znaczeniach dysocjacja jest odwrotnością *asocjacji*.

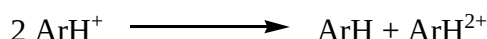
dysocjacja wiązania • *bond dissociation*

Patrz *heteroliza*, *homoliza*.

(W zwykłym użyciu termin odnosi się tylko do homolizy).

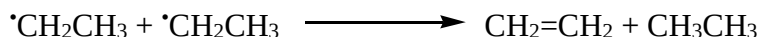
dysproporcjonacja • *disproportionation*

Każda *reakcja chemiczna* typu $A + A \longrightarrow A' + A''$ gdzie A, A' i A'' są różnymi rodzajami *chemicznymi*. Na przykład:

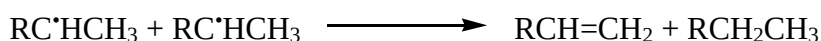


Odwrotność dysproporcjonacji nazywa się *komproporcjonacją*.

Specjalnym przypadkiem dysproporcjonacji (albo dysmutacji) jest „dysproporcjonacja rodników”, na przykład:



Reakcje ogólniejszego typu:



są również, mniej ściśle, określane jako dysproporcjonacja rodników.

W chemii nieorganicznej dominuje nieco bardziej ściśle używanie tego terminu.

dysrotacyjny • disrotatory

Patrz *reakcje elektrocykliczne*

dystoniczny kationorodnik • distonic radical cation

Kationorodnik, w którym miejsca ładunku i rodnika są rozdzielone.

YATES, BOUMA and RADOM (1986).

E**+ edukt • + educt**

Termin używany głównie w literaturze niemieckiej dla wyjściowego materiału (reaktanta). W języku angielskim należy go unikać, ponieważ oznacza „coś co wychodzi na zewnątrz” a nie „coś co wchodzi do środka”. Niemieckie używanie terminu w rzeczywistości jest także niepoprawne.

efekt α • α -effect

Dodatknie odchylenie α -nukleofila (nukleofil niosący wolną parę elektronów na atomie sąsiadującym z nukleofilowym miejscem) od wykresu typu Brønsteda $\log k_{\text{nuk}}$ vs. $\text{p}K_{\text{a}}$ utworzonego dla serii pokrewnych zwykłych nukleofili. Bardziej ogólnie, jest to wpływ atomu z wolną parą elektronów na reaktywność sąsiedniego miejsca.

HOZ i BUNCEL (1985)

Patrz także *zależność Brønsteda*

Użycie tego terminu zostało rozszerzone i obejmuje każdy efekt podstawnika na sąsiadujące reaktywne centrum, na przykład „efekt α -krzemowy”.

efekt anty-Hammonda • anti-Hammond effect

Patrz *diagram More O’Ferralla- Jencsa*.

efekt bezpośredni • direct effect

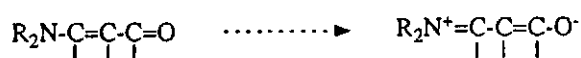
Patrz *efekt pola*.

efekt elektromeryczny • electromeric effect

Efekt polaryzowalności cząsteczkowej występujący w następstwie *wewnątrzcząsteczkowego* przemieszczenia elektronów (czasami nazywany „mechanizmem sprzężenia” a poprzednio „mechanizmem tautomerycznym”) charakteryzujący się zastąpieniem jednej pary elektronów przez inną w obrębie tego samego atomowego oktetu elektronów, tak jak w



co przedstawia hipotetyczne przesunięcie elektronu



INGOLD (1953)

Termin jest uważany za wychodzący z użycia, a nawet przestarzały (patrz *efekt mezomeryczny*, *efekt rezonansowy*). Od dawna było zwyczajem używanie frazy takiej jak „wzmocniony efekt

rezonansowy podstawnika”, która sugeruje działanie efektu elektromerycznego, bez użycia tego terminu. Różne nowoczesne zabiegi teoretyczne parametryzują odpowiedź podstawnika na „popyt elektronu”, co oznacza rozważanie efektu elektromerycznego łącznie z *efektem induktomerycznym*.

EHRENSON, BROWNLEE and TAFT (1973); TAFT and TOPSOM (1987); CHARTON (1987).

efekt elektronowy podstawników: symbole i znaki • *electronic effect of substituents: symbols and signs*

Efekt indukcyjny jest powszechnie przedstawiany symbolem I. Obecnie zwykle przyjmuje się, że zawiera oba sposoby przenoszenia: przez wiązania i przez przestrzeń. Ale jest również używany specjalnie dla przenoszenia przez wiązania; wówczas przenoszenie przez przestrzeń ma symbol F (*field effect*). Wpływ podstawnika wywierany przez delokalizację elektronów oznaczano różnymi symbolami M (*mezomeryczny*), E (*elektromeryczny*), T (*tautomeryczny*), C (*sprzężenia*), K (*sprzężenia*) i R (*rezonansowy*). Obecnie w modzie jest używanie terminu *efekt rezonansowy* i R jest najczęściej używanym symbolem, chociaż M jest symbolem nadal pojawiającym się często.

Obie możliwe konwencje znaku są używane. Konwencja znaku Ingolda wiąże *elektroujemność* (względem atomu wodoru) ze znakiem ujemnym, elektrododatniość ze znakiem dodatnim. A zatem grupa nitrowa jest opisywana jako wyciągająca elektrony na mocy jej efektów $-I$ i $-M$; grupa chloro jest opisywana jako podstawnik $-I$, $+M$ itd. W *analizie korelacyjnej i zależnościach liniowych energii swobodnej* ta konwencja okazała się niedogodna ponieważ jest w sprzeczności z konwencją znaku dla stałych polarnych podstawników (stałe σ). Autorzy zajmujący się tymi polami często unikają tej sprzeczności przyjmując dla efektów elektronowych przeciwną konwencję, pierwotnie proponowaną przez Robinsona. To postępowanie jest prawie zawsze związane z użyciem R dla efektu delokalizacji elektronowej: a zatem grupa nitro jest podstawnikiem $+I$, $+R$; grupa chloro podstawnikiem $+I$, $-R$ itd.

efekt indukcyjny • *inductive effect*

W ścisłej definicji, obserwowany eksperymentalnie wpływ (na szybkości reakcji itp.) przeniesienia ładunku poprzez łańcuch atomów, drogą indukcji elektrostatycznej. Można dokonać teoretycznego rozróżnienia pomiędzy *efektem pola* i efektem indukcyjnym jako modeli dla oddziaływań kulombowskich pomiędzy danym miejscem wewnątrz *indywiduum molekularnego* i odległym biegunem albo dipolem wewnątrz tego samego *indywiduum molekularnego*. Zazwyczaj zmiany strukturalne w cząsteczce wpływają w tym samym kierunku na efekt indukcyjny i efekt pola i rozróżnienie ich nie jest jasne. Ta sytuacja skłoniła wielu autorów do włączenia efektu pola do terminu „efekt indukcyjny”. Tak więc rozdzielenie wartości σ na składniki indukcyjne i *rezonansowe* nie implikuje wyłączenia drogi przez wiązania dla przenoszenia części nie koniugacyjnej efektu podstawnika. Dla wskazania obejmującego wszystko terminu indukcyjny, czasami używany jest zwrot „tak zwany efekt indukcyjny”. Pewne współczesne podejścia teoretyczne sugerują, że „tak zwany efekt indukcyjny” odzwierciedla raczej efekt pola a nie transmisję przez wiązania.

EHRENSON, BROWNLEE i TAFT (1973); TAFT i TOPSOM (1987).

efekt induktomeryczny • *inductomeric effect*

Efekt *polaryzowalności* cząsteczkowej powstający w wyniku indukcyjnego mechanizmu przemieszczenia elektronów. Rozważanie takiego efektu i opisowy termin były uznawany jako

wychodzący z użycia lub nawet przestarzały. Jednak w ostatnich latach podejścia teoretyczne przywróciły *polaryzowalność* podstawnika jako czynnik regulujący reaktywność itd. i została zaproponowana jej parametryzacja.

Patrz TAFT i TOPSOM (1987); INGOLD (1953).

efekt izotopowy • isotope effect

Wpływ składu izotopowego jednego lub więcej poza tym identycznych składników na stałą szybkości lub stałą równowagi reakcji nazywa się, odpowiednio, kinetycznym efektem izotopowym (patrz *efekt izotopowy, kinetyczny*) i termodynamicznym (lub równowagowym) efektem izotopowym (patrz *efekt izotopowy, termodynamiczny*).

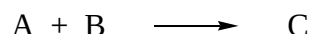
efekt izotopowy, ciężkiego atomu • isotope effect, heavy atom

Efekt izotopowy wywołany izotopami innymi niż izotopy wodoru.

efekt izotopowy, kinetyczny • isotope effect, kinetic

Wpływ podstawienia izotopowego na stałą szybkości określa się jako kinetyczny efekt izotopowy.

Na przykład w reakcji:



efekt podstawienia izotopowego w reaktancie A wyraża się stosunkiem stałych szybkości k^l/k^h , gdzie indeksy górne l i h reprezentują reakcje, w których cząsteczki A zawierają, odpowiednio, lekkie i ciężkie izotopy (ang. **light** i **heavy**).

W ramach teorii *stanu przejściowego*, zgodnie z którą reakcja jest zapisana jako



i przy zaniedbaniu wpływu masy izotopowej na *tunelowanie* i *współczynnik transmisji*, można uważać k^l/k^h za stałą równowagi reakcji wymiany izotopowej pomiędzy stanem przejściowym $[TS]^\ddagger$ i podstawionym izotopowo reaktantem A. Z częstości oscylacyjnych tych form oblicza się k^l/k^h , podobnie jak w przypadku *efektu izotopowego termodynamicznego* (patrz *efekt izotopowy termodynamiczny*).

Efekty izotopowe, takie jakie opisano powyżej, obejmujące bezpośrednie lub pośrednie porównanie szybkości reakcji *izotopologów*, nazywa się „międzycząsteczkowymi” w przeciwieństwie do efektów izotopowych wewnątrzcząsteczkowych (patrz *efekt izotopowy wewnątrzcząsteczkowy*), w których reaguje pojedynczy substrat, tworząc niestatystyczny rozkład izotopomerycznych produktów.

Patrz WOLFSBERG (1972).

efekt izotopowy kinetyczny odwrotny • inverse kinetic isotope effect

Patrz *isotope effect*.

efekt izotopowy, odwrotny • isotope effect, inverse

Efekt izotopowy kinetyczny, w którym $k^l/k^h < 1$, to znaczy cięższy substrat reaguje szybciej niż lżejszy, w przeciwieństwie do częściej spotykanego „normalnego” efektu izotopowego, w którym $k^l/k^h > 1$. Efekt izotopowy zazwyczaj będzie „normalny” gdy różnice częstotliwości pomiędzy izotopowymi *stanami przejściowymi* są mniejsze niż w reaktantach. Przeciwnie, odwrotny efekt izotopowy może stanowić dowód wzrostu odpowiednich stałych siłowych przy przejściu od reaktantu do stanu przejściowego.

efekt izotopowy, pierwotny • isotope effect, primary

Efekt izotopowy kinetyczny przypisywany izotopowemu podstawieniu atomu, z którym zostaje utworzone lub zerwane wiązanie w etapie kontrolującym szybkość reakcji albo w etapie równowagi wstępnej określonej reakcji. Odpowiedni efekt izotopowy wpływający na stan równowagi reakcji, w której dochodzi do zerwania jednego lub więcej wiązań utworzonych z atomami izotopów jest zwany „pierwotnym równowagowym efektem izotopowym”.

Patrz także *efekt izotopowy wtórny*.

efekt izotopowy, rozpuszczalnika • solvent isotope effect

Efekt izotopowy kinetyczny lub *efekt izotopowy równowagowy*, powstający w wyniku zmiany składu izotopowego rozpuszczalnika.

Patrz *efekt izotopowy*.

efekt izotopowy, równowagowy • isotope effect, equilibrium

Patrz *efekt izotopowy*

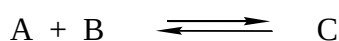
efekt izotopowy, steryczny • isotope effect, steric

Efekt izotopowy wtórny przypisywany różnym amplitudom drgań oscylacyjnych *izotopologów*. Na przykład zarówno średnie amplitudy, jak i średnie kwadraty amplitud drgań związanych z wiązaniami C-H są większe niż odpowiednie wartości dla wiązań C-D. Większy efektywny rozmiar cząsteczek w pierwszym przypadku może wywołać wpływ *efektu sterycznego* na stałą szybkości lub stałą równowagi.

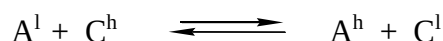
efekt izotopowy, termodynamiczny • isotope effect, thermodynamic

Wpływ podstawienia izotopowego na stałą równowagi jest zwany efektem izotopowym termodynamicznym (lub równowagowym).

Na przykład efektem podstawienia izotopowego w reaktancie A, który uczestniczy w równowadze:



jest stosunek K^l/K^h stałej równowagi reakcji, w której A zawiera lekki izotop do stałej równowagi, w której A zawiera ciężki izotop. Stosunek ten może być wyrażony jako stała równowagi reakcji wymiany izotopowej:



w której reaktanty izotopowo niepodstawione, takie jak B, nie występują.

Powierzchnie energii potencjalnych cząsteczek izotopowych są w wysokim stopniu zbliżone, tak, że termodynamiczny efekt izotopowy może powstać tylko z wpływu masy izotopu na ruchy jądrowe reaktantów i produktów i może być ilościowo wyrażony przez stosunki funkcji podziału dla ruchów jądrowych:

$$\frac{K^l}{K^h} = \frac{(Q_{\text{nuc}}^l/Q_{\text{nuc}}^h)_C}{(Q_{\text{nuc}}^l/Q_{\text{nuc}}^h)_{A-}}$$

Chociaż jądrowa funkcja podziału jest iloczynem funkcji podziału translacyjnej, rotacyjnej i oscylacyjnej, efekt izotopowy jest określony niemal wyłącznie przez człon oscylacyjny, a w szczególności przez tryby oscylacyjne dotyczące ruchu izotopowo różnych atomów. W przypadku lekkich atomów (to jest protu, deuteru i trytu) w umiarkowanych temperaturach, efekt izotopowy jest zdominowany przez różnice energii punktu zerowego.

WOLFSBERG (1972).

Patrz także *czynnik frakcjonowania*.

efekt izotopowy, wewnątrzcząsteczkowy • isotope effect, intramolecular

Kinetyczny efekt izotopowy obserwowany gdy pojedynczy substrat, w którym atomy izotopowe zajmują równoważne pod względem reaktywności miejsca, reaguje wytwarzając niestatystyczny rozkład *izotopomerycznych* produktów. W takich przypadkach efekt izotopowy będzie faworyzował ścieżkę o niższych stałych siłowych w *stanie przejściowym* dla zastąpienia jąder izotopowych.

efekt izotopowy, wtórny • isotope effect, secondary

Kinetyczny efekt izotopowy dający się przypisać izotopowemu podstawieniu atomu, z którym wiązania nie zostały utworzone ani zerwane w *etapie kontrolującym szybkość* albo w *etapie równowagi wstępnej* określonej reakcji (stąd nie jest to *efekt izotopowy pierwotny*) jest nazywany efektem izotopowym wtórnym. Znane są wtórne efekty izotopowe typu α , β (i tp.), gdzie α , β (i tp.) wskazują pozycję izotopowego podstawienia w stosunku do centrum reakcji. Odpowiedni efekt izotopowy dotyczący stałej równowagi reakcji jest zwany „wtórnym równowagowym efektem izotopowym”.

Wtórne efekty izotopowe są omawiane w kategoriach konwencjonalnych *efektów elektronowych* fizycznej chemii organicznej, np. *efektu indukcyjnego*, *hiperkoniugacji*, *hybrydyzacji* i tp. gdyż efekty te zależą od rozkładu elektronów, który z kolei zależy od oscylacyjnie uśrednionych długości i kątów wiązań zmieniających się nieznacznie przy podstawieniu izotopowym. Podczas gdy powyższe zastosowanie jest uzasadnione, unikać należy terminu „elektronowy efekt izotopowy”, ze względu na mylną implikację, że efekt ten jest raczej pochodzenia elektronowego niż oscylacyjnego.

Patrz także *efekt izotopowy steryczny*.

efekt kaptodatywny • captodative effect

Wpływ na stabilność *rodnika* ulokowanego na atomie węgla uwarunkowany połączonym działaniem podstawników porywających (wyciąganie elektronów) i dostarczających (zwalnianie elektronów), obu przyłączonych do centrum rodnikowego. Termin jest także używany w przypadku pewnych związków nienasyconych.

BORDWELL i LYNCH (1989); SUSTMANN i KORTH (1990); VIEHE, JANOUSEK, MERENY, i STELLA (1985).

efekt kinetyczny elektrolitu (efekt kinetyczny siły jonowej) • kinetic electrolyte effect (kinetic ionic-strength effect)

Ogólny wpływ danego elektrolitu (tzn. efekt różny od (lub dodatkowy do) działania elektrolitu jako reaktanta lub katalizatora) na obserwowaną stałą szybkości reakcji w roztworze. Przy małych stężeniach, (gdy należy uwzględnić tylko siły kulombowskie dalekiego zasięgu) wpływ na daną reakcję jest określony tylko przez siłę jonową roztworu i nie zależy od chemicznego rodzaju jonów.

Do celów praktycznych ten zakres stężenia jest w przybliżeniu taki sam, jak zakres ważności ograniczający prawo Debye-Hückela dla współczynników aktywności. Przy większych stężeniach wpływ dodanego elektrolitu zależy również od chemicznego rodzaju jonów. Takie specyficzne działanie można zwykle interpretować jako pojawienie się *ścieżki reakcji* zachodzącej z udziałem jonu elektrolitu jako reaktanta lub katalizatora. Takie działanie nie może być uznane jako efekt kinetyczny elektrolitu.

Efekty kinetyczne elektrolitu są zazwyczaj (w sposób zawężony a przez to nieprawidłowy) nazywane „kinetycznymi efektami solnymi”.

Efekt kinetyczny elektrolitu przypisywany wyłącznie wpływowi siły jonowej na współczynniki aktywności reaktantów jonowych i stany przejściowe nazywa się „pierwotnym efektem kinetycznym elektrolitu”.

Efekt kinetyczny elektrolitu powstający w wyniku wpływu siły jonowej roztworu na stężenie jonowego rodzaju w *równowadze wstępnej*, który bierze udział w kolejnym *etapie ograniczającym szybkość* jest nazywany „wtórnym efektem kinetycznym elektrolitu”. W praktyce często spotykanym przypadkiem jest wpływ na stężenie jonów wodorowych (działających jako katalizator) tworzących się w wyniku jonizacji słabych kwasów w roztworze buforowym.

Patrz także *efekt wspólnego jonu, rząd reakcji*.

efekt kinetyczny izotopowy • kinetic isotope effect

Patrz *efekt izotopowy*.

efekt kompensacji • compensation effect

W znacznej liczbie przypadków wykresy $T\Delta^\ddagger S$ vs. $\Delta^\ddagger H$, dla serii reakcji, na przykład dla reakcji w zakresie różnych rozpuszczalników, są liniami prostymi, w przybliżeniu o jednakowym nachyleniu. W związku z tym, wyrażenia $\Delta^\ddagger H$ i $T\Delta^\ddagger S$ częściowo się kompensują i $\Delta^\ddagger G = \Delta^\ddagger H - T\Delta^\ddagger S$ często jest znacznie prostszą funkcją zmian rozpuszczalnika (lub innego czynnika) niż $\Delta^\ddagger H$ lub $T\Delta^\ddagger S$ oddzielnie.

CONNOR (1991).

Patrz także *zależność izokinetyczna*.

efekt mezomeryczny • mesomeric effect

Wpływ (na szybkości reakcji, równowagi jonizacji itd.) przypisywany nakładaniu się orbitali p lub π podstawnika z orbitalami p lub π pozostałej części *indywidualnego molekularnego*. Prowadzi to do powstania lub zwiększenia *delokalizacji*, a ładunek może płynąć od albo do podstawnika. Efekt jest symbolizowany literą M. W ścisłym znaczeniu efekt zachodzi w elektronowym stanie podstawowym

cząsteczki. Gdy cząsteczka ulega wzbudzeniu elektronowemu lub jej energia wzrasta na drodze do *stanu przejściowego reakcji chemicznej*, efekt mezomeryczny może być zwiększony przez *efekt elektromeryczny* (ten termin jest mało używany). Efekty mezomeryczny i elektromeryczny bywają sumowane, a określa to termin *efekt rezonansowy podstawnika*.

Patrz także *efekt elektronowy, efekt pola, efekt indukcyjny*.

efekt pierwiastka • element effect

Stosunek stałych szybkości dwóch reakcji, które różnią się tylko tożsamością pierwiastka atomu w grupie opuszczającej, np. $k_{\text{Br}}/k_{\text{Cl}}$. Co się tyczy *efektów izotopowych* stosunek równy jedności uznaje się za „efekt zerowy”.

efekt pola • field effect

Obserwowany doświadczalnie wpływ, symbolizowany przez F (na szybkości reakcji itd.), *wewnątrzcząsteczkowych* oddziaływań kulombowskich pomiędzy rozważanym centrum cząsteczki i oddległym biegunem lub dipolem, wynikający z bezpośredniego oddziaływania raczej przez przestrzeń niż przez wiązania. Wielkość efektu pola (lub „efektu bezpośredniego”) zależy od momentu biegun ładunek/dipol, orientacji dipola, najkrótszej odległości pomiędzy rozważanym centrum i oddalonym biegunem lub dipolem i od efektywnej stałej dielektrycznej. Podejście do jego obliczania zostało opisane przez KIRKWOODA i WESTHEIMERA (1938) i zostało opracowane w ostatnich latach.

Patrz także *efekt elektronowy, efekt indukcyjny, efekt polarny*.

efekt polarny • polar effect

Dla cząsteczki reaktanta RY, polarny efekt grupy R obejmuje wszystkie procesy, w wyniku których podstawnik może modyfikować siły elektrostatyczne działające na centrum reakcji Y, w porównaniu do wzorca $R^{\circ}Y$. Siły te mogą być kreowane przez rozdział ładunków powstających wskutek różnic w *elektroujemności* atomów (prowadzących do powstawania dipoli), przez obecność pojedynczych biegunów (unipoli) lub przez *delokalizację* elektronów. Termin efekt polarny jest synonimem *efektu elektronowego* lub „efektu elektrycznego” w odróżnieniu od innych efektów podstawnikowych np. *efektu sterycznego*.

Czasami, jednakże, termin „efekt polarny” jest stosowany w odniesieniu do wpływu, innego niż steryczny, jaki nieskonjugowane podstawniki wywierają na szybkość reakcji, co oznacza, że wyklucza się efekty związane z delokalizacją elektronów pomiędzy podstawnikiem a szkieletem cząsteczki, do której jest on dołączony. Efekt polarny nie jest wówczas synonim efektu elektronowego.

Patrz także *efekt indukcyjny, efekt mezomeryczny, efekt pola*.

efekt prostopadły • perpendicular effect

Patrz *diagram More O’Ferralla-Jencksa*.

efekt rezonansu • resonance effect

Jest to termin powszechnie używany do opisu wpływu (na reaktywność, widma, itd.) *podstawnika* poprzez *delokalizację* elektronów do lub od podstawnika. Użycie tego terminu zapobiega potrzebie rozróżnienia pomiędzy operowaniem *efektu mezomerycznego* i *efektu*

elektromerycznego. (Alternatywnym terminem o praktycznie takim samym znaczeniu jest „*efekt sprzężenia*”. Kiedyś używano także terminu „*efekt tautomeryczny*” ale porzucono go, ponieważ *tautomeria* sugeruje reorganizację jąder atomowych.) Symbolem efektu jest R.

+ efekt solny • + salt effect

Patrz *efekt kinetyczny elektrolitu*.

efekt steryczny • steric effect

Wpływ wprowadzenia podstawników mających różne wymagania steryczne na właściwości fizyczne lub chemiczne, takie jak struktura, stała szybkości lub stała równowagi. Efekt steryczny jest przypisywany różnicy energii sterycznej pomiędzy, z jednej strony, reaktantami a z drugiej strony *stanem przejściowym* (albo produktami). Wpływ efektu sterycznego na szybkość procesu może powodować wzrost szybkości („przyspieszenie steryczne”) lub zmniejszenie szybkości („steryczne hamowanie”). Przymiotnik „steryczny” nie powinien być mylony z określeniem „*stereochemiczny*”.

Efekty steryczne powstają w wyniku *napięcia*, które przypisuje się sumie udziałów, (1) odpychaniom bezwiązaniowym, (2) napięciu kątów wiązań i (3) rozciąganiom lub kompresji wiązań.

Do celów *analizy korelacyjnej* lub *zależności liniowej energii swobodnej* zaproponowano różne skale parametrów sterycznych, z których na uwagę zasługują *wartości A* oraz skala E_s Tafta i skala ρ Chartona.

W cząsteczce reaktanta RY i odpowiedniej cząsteczce wzorca R^0Y , „pierwotny efekt steryczny” R jest bezpośrednim wynikiem różnic w kompresji, która występuje ponieważ R różni się od R^0 w pobliżu centrum reakcji Y. „Wtórny efekt steryczny” obejmuje zróżnicowane ograniczenie delokalizacji elektronów przez bezwiązaniową kompresję.

Niektórzy autorzy wprowadzają różnicę pomiędzy efektami „sterycznymi” przypisywanymi wyłącznie odpychaniom *van der Waalsa* i efektom „napięcia” przypisywanym odchyleniom kątów wiązań od „idealnych” wartości.

CHARTON (1987).

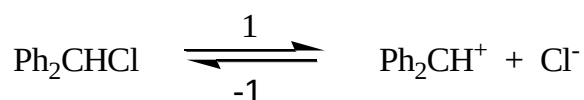
Patrz *równanie Tafta, siły van der Waalsa*.

efekt tautomeryczny • tautomeric effect

Patrz *efekt elektromeryczny*.

efekt wspólnego jonu (na szybkość) • common-ion effect (on rates)

Zmniejszenie szybkości pewnych reakcji *substratu* RX w roztworze [na drodze, która obejmuje *wstępną równowagę* z utworzeniem jonów R^+ (lub R^-) jako produktów pośrednich], wywołane przez dodanie do mieszaniny reakcyjnej elektrolitu zawierającego „wspólny jon” X^- (lub X^+). Na przykład szybkość reakcji solwolizy chlorku difenylometylu w wodnym acetonie obniża się przez dodanie soli wspólnego jonu Cl^- , która powoduje zmniejszenie w quasi-równowadze stężenie kationu difenylometylowego w schemacie:



(wolne jony, nie pary jonowe)

To zjawisko jest bezpośrednim następstwem *prawa działania mas* na równowagę jonizacji w roztworze elektrolitu. Bardziej ogólnie, efekt wspólnego jonu jest wpływem „wspólnego jonu” na reaktywność w następstwie przesunięcia równowagi dysocjacji. Może także prowadzić do zwiększenia szybkości reakcji.

efekt wyrównujący • levelling effect

Tendencja rozpuszczalnika do wyrównywania właściwości kwasowych wszystkich *kwasów Brønsteda*, których kwasowość przekracza pewną wartość. Występuje on dzięki całkowitemu przeniesieniu hydronu do *protofilowego* rozpuszczalnika od rozpuszczonego kwasu, który jest silniejszy od sprzężonego kwasu rozpuszczalnika. We wszystkich takich roztworach jedynym kwasem występującym w znaczącym stężeniu jest *jon lioniowy*. Na przykład, woda jako rozpuszczalnik wywiera efekt wyrównujący na kwasowość HClO_4 , HCl , i HI ; wodne roztwory tych kwasów przy tych samych (umiarkowanych) stężeniach mają te same kwasowości. Analogiczny efekt wyrównujący ma miejsce w odniesieniu do silnych zasad w *protogennych* rozpuszczalnikach.

efektywna molarność (lub efektywne stężenie) • effective molarity (or effective concentration)

Stosunek *stałej szybkości* pierwszego rzędu *wewnętrzcząsteczkowej* reakcji dotyczącej dwóch grup w tym samym *indywidualnym* molekularnym do *stałej szybkości* drugiego rzędu analogicznej *międzycząsteczkowej reakcji elementarnej*. Ten stosunek ma wymiar stężenia.

Termin może być stosowany do stałej równowagi.

Patrz także *kataliza wewnętrzcząsteczkowa*.

ekranowanie • shielding

Patrz *przesłanianie*.

ekscymer • excimer

Wzbudzony dimer, „nie wiążący” w stanie podstawowym. Na przykład, kompleks utworzony przez wzajemne oddziaływanie wzbudzonego *indywidualnego* molekularnego z jego odpowiednikiem w stanie podstawowym.

IUPAC PHOTOCHEMICAL GLOSSARY (1992).

Patrz również *ekscypleks*.

ekscypleks • excipleks

Elektronicznie wzbudzony kompleks o określonej stechiometrii, „nie wiążący” w stanie podstawowym. Na przykład, kompleks utworzony przez wzajemne oddziaływanie wzbudzonego *indywidualnego* molekularnego z odpowiednikiem o innej strukturze, w stanie podstawowym.

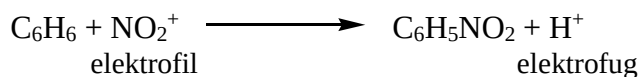
IUPAC PHOTOCHEMICAL GLOSSARY (1992).

Patrz także *ekscymer*.

elektrofil, elektrofilowy • electrophilic

Elektrofil (lub reagent elektrofilowy) jest reagentem, który tworzy *wiązanie* z partnerem reakcji (*nukleofilem*) przyjmując od niego oba wiążące elektrony.

„Reakcja podstawienia elektrofilowego” jest reakcją *heterolityczną*, w której reagent dostarczający grupę wchodzącą działa jako elektrofil. Na przykład:



Reagenty elektrofilowe są *kwasami Lewisa*. „Kataliza elektrofilowa” jest katalizą kwasami Lewisa.

Termin „elektrofilowy” jest również używany do wskazania oczywistego polarnego charakteru pewnych *rodników*, jak można wnioskować z ich wyższej względnej reaktywności z miejscami reakcji o wyższej gęstości elektronowej.

Patrz także *elektrofilowość*.

elektrofilowość • electrophilicity

- (1) Właściwość bycia *elektrofilowym* (patrz *elektrofil*).
- (2) Względna reaktywność reagenta elektrofilowego. (Czasami nazywana „zdolnością elektrofilową”). Jakościowo pojęcie to jest spokrewnione z *kwasowością Lewisa*. Jednakże, podczas gdy kwasowość Lewisa mierzy się porównując odpowiednie stałe równowagi to miarą elektrofilowości jest stosunek odpowiednich *stałych szybkości* reakcji różnych elektrofilowych reagentów z tym samym *substratem* (zwykle dotyczy ataku na atom węgla).

Patrz również *nukleofilowość*.

elektrofug • electrofuge

Grupa opuszczająca, która nie porywa wiążących elektronów. Na przykład, w nitrowaniu benzenu przez NO_2^+ elektrofugiem jest H^+ . Formą przymiotnikową elektrofuga jest elektrofugowy.

Patrz także *elektrofil*, *nukleofug*.

elektronowanie • electronation

Patrz *przyłączenie elektronu*, *redukcja*.

elektroujemność • electronegativity

Miara zdolności atomu albo grupy atomów do przyciągania elektronów z innych części tego samego *indywidualium molekularnego*. Pojęcie to zostało ujęte ilościowo przez kilku autorów, w szczególności Paulinga i Mullikena.

Patrz ATKINS (1974).

elektroujemność podstawnika • substituent electronegativity

Patrz *elektroujemność*.

eliminacja • elimination

Odwrotność *reakcji addycji* lub *transformacji*.

W eliminacji utracone są dwie grupy (nazywane eliminandami) najczęściej z dwóch różnych centrów (1/2/eliminacja lub 1/3/eliminacja itd.) z towarzyszącym utworzeniem w cząsteczce nienasycenia (podwójne wiązanie, potrójne wiązanie) albo utworzeniem nowego pierścienia. Jeżeli grupy są tracone z pojedynczego centrum (α -eliminacja, 1/1/eliminacja) powstający produkt jest *karbenem* albo „analogiem karbenu”.

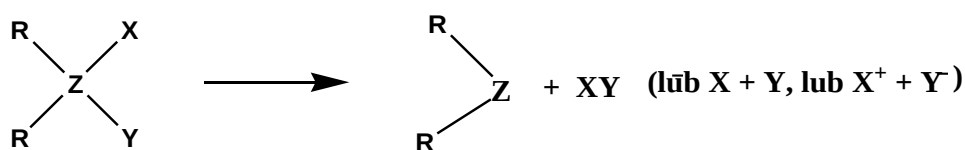
Patrz także α -eliminacja

eliminacja redukcyjna • reductive elimination

Proces odwrotny do *addycji oksydacyjnej*.

eliminacja α • α -elimination

Transformacja ogólnego typu:



gdzie centralny atom Z zwykle jest atomem węgla. Odwrotna reakcja jest nazywana α -addycją.

enancjomer • enantiomer

Jeden z pary *indywidualów molekularnych*, które są swymi nie nakładającymi się odbiciami lustrzanymi.

enancjoselektywność • enantioselectivity

Patrz *stereoselektywność*.

energia aktywacji (energia aktywacji Arrheniusa; aktywacji energia), E_a (jednostka SI: kJ mol^{-1})

• *energy of activation (Arrhenius energy of activation; activation energy) E_a* (SI unit: kJ mol^{-1})

Operacyjnie zdefiniowana wielkość wyrażająca zależność stałej szybkości od temperatury, zgodnie z równaniem:

$$E_a + RT^2(\delta k / \delta T)_P$$

Zależność wyprowadzona z równania Arrheniusa, $k = A \exp(-E_a / RT)$, gdzie A (jednostka SI jak dla odpowiedniej stałej szybkości) nazywa się „czynnikiem preeksponencjalnym”.

Patrz także *entalpia aktywacji*.

energia aktywacji Gibbsa (standardowa swobodna energia aktywacji), $\Delta^\ddagger G$ (jednostka SI: kJ mol^{-1}) • *Gibbs energy of activation (standard free energy of activation), $\Delta^\ddagger G$* (SI unit: kJ mol^{-1})

Różnica standardowej energii Gibbsa pomiędzy *stanem przejściowym* reakcji (elementarnej lub wieloetapowej) i stanem podstawowym reaktantów. Można ją obliczyć z eksperymentalnej stałej szybkości k stosując konwencjonalną formę równania na bezwzględną szybkość reakcji:

$$\Delta^\ddagger G = RT[\ln(k_B/h) - \ln(k/T)]$$

gdzie k jest stałą Boltzmana i h jest stałą Plancka ($k_B/h = 2,08358 \times 10^{10} \text{ K}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Wartości stałych szybkości i pośrednio energii aktywacji Gibbsa zależą od wyboru jednostek stężenia (lub standardowego stanu termodynamicznego).

Patrz również *entalpia aktywacji, entropia aktywacji*.

energia dysocjacji wiązania • bond-dissociation energy

Entalpia (na mol) potrzebna do rozerwania danego *wiązania* w określonym *rodzaju chemicznym* na drodze *homolizy*, np. dla $\text{CH}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{C}^\bullet + \text{H}^\bullet$, symbolem jest $D(\text{CH}_3\text{-H})$ (porównaj *energia heterolitycznej dysocjacji wiązania*).

Patrz również *energia wiązania*.

energia heterolitycznej dysocjacji wiązania • heterolytic bond-dissociation energy

Energia potrzebna do rozerwania danego wiązania w pewnym określonym związku w wyniku *heterolizy*. Dla *dysocjacji* obojętnej cząsteczki AB w fazie gazowej na A^+ i B^- energia heterolitycznej dysocjacji wiązania, $D(\text{A}^+\text{B}^-)$ jest sumą energii dysocjacji wiązania $D(\text{A-B})$ i energii adiabaticznej jonizacji rodnika $\text{A}^\bullet$ minus powinowactwo elektronowe rodnika $\text{B}^\bullet$.

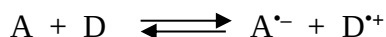
energia jonizacji, E_i (jednostka SI: kJ mol^{-1} albo J na cząsteczkę) • ionization energy, E_i (SI unit: kJ mol^{-1} or J per molecule)

Minimalna energia potrzebna do usunięcia elektronu z izolowanego *indywiduum molekularnego* (w jego podstawowym stanie wibracyjnym) w fazie gazowej. Jeżeli stan tworzącego się indywiduum molekularnego uznaje się za jego podstawowy stan wibracyjny to energię tę określa się jako „adiabaticzną energię jonizacji”. Jeżeli wytworzone indywiduum molekularne ma energię wibracyjną określoną zasadą Francka-Condon (zgodnie, z którą wyrzucenie elektronu odbywa się bez towarzyszących zmian w geometrii cząsteczki), to jego energię nazywa się „wertykalną energią jonizacji”. Nazwa energia jonizacji jest preferowana względem nieco mylącej nazwy „potencjał jonizacji”.

Patrz również *jonizacja*.

energia reorganizacji • reorganization energy

W reakcji przeniesienia jednego elektronu



energia reorganizacji λ jest energią potrzebną dla wszystkich strukturalnych przystosowań (w reaktantach i otaczających cząsteczkach rozpuszczalnika) potrzebnych aby A i D przyjęły konfigurację wymaganą dla przeniesienia elektronu.

Patrz *bariera wewnętrzna, równanie Marcusa*.

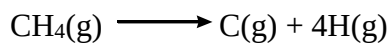
energia rezonansu • resonance energy

Różnica energii potencjalnej pomiędzy aktualnym *indywiduum molekularnym* i strukturami granicznymi o najniższej energii potencjalnej. Energia rezonansu nie może być mierzona, tylko szacowana, ponieważ składowe struktury nie są obserwowalnymi *indywiduami molekularnymi*.

Patrz *rezonans*.

energia wiązania (średnia energia wiązania) • bond energy (mean bond energy)

Średnia wartość *energii dysocjacji wiązań* w fazie gazowej (zwykle w temperaturze 298 K) danego typu **wiązań** w tym samym rodzaju *chemicznym*. Na przykład średnia energia wiązania dla metanu równa się 1/4 entalpii reakcji



Stabelaryzowane energie wiązań są na ogół wartościami średniej energii wiązań, otrzymanymi przez uśrednienie wyników dla pewnej liczby wybranych typowych cząsteczek zawierających ten typ wiązania.

enofil • enophile

Patrz *reakcja enowa*.

entalpia aktywacji (standardowa entalpia aktywacji), $\Delta^\ddagger H^\circ$ (jednostka SI: kJ mol⁻¹) • enthalpy of activation (standard enthalpy of activation), $\Delta^\ddagger H^\circ$ (SI unit: kJ mol⁻¹)

Różnica standardowej entalpii pomiędzy *stanem przejściowym* i stanem podstawowym reaktantów w tej samej temperaturze i pod tym samym ciśnieniem. Jest ona powiązana ze współczynnikiem temperaturowym stałej szybkości zgodnie z równaniem:

$$\begin{aligned}\Delta^\ddagger H &= RT^2(\delta \ln k / \delta (1/T))_p - RT = E_a - RT \\ &= -R(\delta \ln (k/T) / \delta (1/T))_p\end{aligned}$$

gdzie E_a jest *energiją aktywacji*, pod warunkiem, że stałe szybkości reakcji innych niż pierwszego rzędu wyrażone są w jednostkach stężenia niezależnych od temperatury (np. mol · dm⁻³, mierzonych w stałej temperaturze i pod stałym ciśnieniem). Jeżeli $\ln k$ wyrazić jako

$$\begin{aligned}\ln k &= (\alpha/T) + b + c \ln T + dT \\ \text{to } \Delta^\ddagger H &= -\alpha R + (c - 1)RT + dRT^2.\end{aligned}$$

Jeżeli założyć, że entalpia aktywacji i *entropia aktywacji* są niezależne od temperatury, wówczas

$$\Delta^\ddagger H = -\alpha R$$

Jeżeli jednostkami stężenia są mol · dm⁻³ wówczas prawdziwe i pozorne entalpie różnią się o $(n - 1) / (\alpha RT^2)$, gdzie n jest *rzędem reakcji*, a α rozszerzalnością termiczną.

Patrz również *entropia aktywacji*, *energia Gibbsa aktywacji*.

entropia aktywacji, (standardowa entropia aktywacji), $\Delta^\ddagger S^\circ$ (jednostka SI: J mol⁻¹ K⁻¹) • entropy of activation, (standard entropy of activation), $\Delta^\ddagger S^\circ$ (SI unit: J mol⁻¹ K⁻¹)

Różnica standardowej entropii pomiędzy *stanem przejściowym* i stanem podstawowym reaktantów w tej samej temperaturze i pod tym samym ciśnieniem.

Jest ona powiązana z *energiją Gibbsa aktywacji* i *entalpią aktywacji* równaniem:

$$\Delta^\ddagger S = (\Delta^\ddagger H - \Delta^\ddagger G) / T$$

$$= \Delta^\ddagger H/T - R \ln (k_B/h) + R \ln (k/T)$$

albo, jeżeli $\ln k$ wyrazić jako $\ln k = \alpha/T + b + c \ln T + dT$, to

$$\Delta^\ddagger S = R[b - \ln (k_B/h) + (c - 1)(1 + \ln T) + 2 dT]$$

pod warunkiem, że stałe szybkości reakcji innych niż pierwszego rzędu są wyrażone w jednostkach stężenia niezależnych od temperatury (np. $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, mierzonych w stałej temperaturze i pod stałym ciśnieniem). Wartości liczbowe $\Delta^\ddagger S$ zależą od stanu standardowego (a zatem od wybranych jednostek stężenia). Jeżeli założyć, że entropia aktywacji i *entalpia aktywacji* są niezależne od temperatury to

$$\Delta^\ddagger S = R[b - \ln(k_B/h)]$$

Ściśle mówiąc zdefiniowana wartość jest entropią aktywacji przy stałym ciśnieniu, z której można wyprowadzić wartość entropii aktywacji w stałej objętości.

Informacje, które można uzyskać na podstawie entropii aktywacji można alternatywnie przekazać za pomocą czynnika preeksponancjalnego A patrz *energia aktywacji*).

epimer • epimer

Diastereoizomer, który ma przeciwną *konfigurację* na tylko jednym, z dwóch lub większej liczby, tetraedrycznych „stereogenicznych” centrów, występujących w odpowiednim *indywiduum molekularnym*.

IUPAC STEREOCHEMICAL GLOSSARY (1993).

epimeryzacja • epimerization

Interkonwersja *epimerów* przez odwrócenie konfiguracji na jednym ze „stereogenicznych” centrów.

etap determinujący produkty • product-determining step

Etap *reakcji wieloetapowej*, który decyduje o dystrybucji produktów. Etap determinujący produkty może być identyczny z *etapem kontrolującym szybkość* lub występować później na współrzędnej reakcji.

etap determinujący szybkość, etap limitujący szybkość • rate-determining step, rate-limiting step

Patrz *etap określający szybkość*, *etap ograniczający szybkość*.

etap kontrolujący szybkość • rate-controlling step

Kontrolujący szybkość (określający szybkość lub limitujący szybkość) etap w reakcji będącej sekwencją złożonych reakcji jest *reakcją elementarną*, której stała szybkości wywiera silny efekt – większy niż jakakolwiek inna stała szybkości – na wypadkową szybkość. Zaleca się, aby wyrażenia kontrolujący szybkość, *określający szybkość* i *ograniczający szybkość* były traktowane jako synonimy. Specjalne znaczenie nadawane czasem ostatnim dwóm wyrażeniom jest uwzględnione w innym hasle.

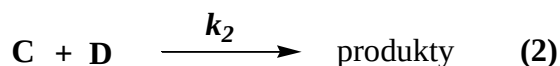
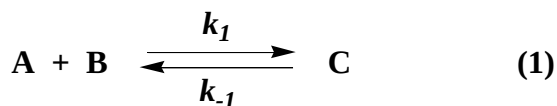
Etap kontrolujący szybkość można formalnie zdefiniować na bazie funkcji kontrolnych (lub czynnika kontroli) CF, identyfikowanym dla elementarnej reakcji o stałej szybkości k_i jako

$$CF = (\partial \ln v / \partial \ln k_i)_{K_j, k_j}$$

gdzie v jest wypadkową szybkością reakcji. W przeprowadzaniu częściowego rozróżnienia wszystkie stałe równowagi K_j i wszystkie stałe szybkości z wyjątkiem k_j są stałe. Reakcja elementarna o największym czynniku kontroli wywiera największy wpływ na szybkość v , a etap mający CF znacznie większy niż inne etapy można określić jako etap kontrolujący szybkość.

Etap kontrolujący szybkość zdefiniowany w sposób zalecany tutaj ma tę przewagę, że jest bezpośrednio powiązany z interpretacją *kinetycznych efektów izotopowych*.

Taka formuła zakłada, że wszystkie współczynniki szybkości mają takie same wymiary. Rozważmy jednak reakcje A i B prowadzące do związku przejściowego C, który następnie reaguje z D dając produkty:



Przy założeniu, że C osiąga *stan stacjonarny* obserwowaną szybkość przedstawia wzór

$$v = \frac{k_1 k_2 [A][B][D]}{k_{-1} + k_2 [D]}$$

Jeżeli $k_2 [D]$ jest stałą szybkości pseudo-pierwszego rzędu, to $k_2 [D] \gg k_{-1}$ i obserwowana szybkość

$$v = k_1 [A][B] \text{ i } k_{\text{obs}} = k_1$$

Etap [1] uważa się za etap kontrolujący szybkość.

Jeżeli $k_2 [D] \ll k_{-1}$ to obserwowana szybkość

$$\begin{aligned} v &= \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [A][B][D] \\ &= K k_2 [A][B][D] \end{aligned}$$

gdzie K jest stałą równowagi dla równowagi wstępnej i jest równa k_1/k_{-1} a $k_{\text{obs}} = K k_2$.

Etap (2) uważa się za etap kontrolujący szybkość.

Patrz także *diagram energii Gibbsa*, *kontrola dyfuzją mikroskopową*, *kontrola mieszaniem*, *etap ograniczający szybkość*, *etap kontrolujący szybkość*.

etap określający szybkość, etap ograniczający szybkość • rate-determining step, rate-limiting step

Terminy te najlepiej traktować jako synonimy *etapu kontrolującego szybkość*. Jednakże należy wspomnieć nadane im inne znaczenia, i aby uniknąć chaosu, należy mieć świadomość ich istnienia.

Czasem termin „etap określający (determinujący) szybkość” stosuje się jako specjalny przypadek etapu kontrolującego szybkość i przypisuje tylko do początkowego wolnego etapu, po którym następują szybkie etapy. Taki etap nakłada górny limit szybkości i jest też nazywany etapem ograniczającym (limitującym) szybkość.

W obliczu poważnego niebezpieczeństwa powstania zamieszania w przypadku stosowania specjalnego znaczenia dla etapu określającego (determinującego) i etapu ograniczającego (limitującego) szybkość zaleca się stosowania ich jako synonimy o znaczeniu wyjaśnionym w haśle *etap kontrolujący szybkość*. Patrz *kinetyka Michaelisa-Menten*.

IUPAC CHEMICAL KINETICS (1981).

etap reakcji • reaction step

Reakcja elementarna, stanowiąca jedno ze stadiów *reakcji wieloetapowej*, w której *produkt przejściowy* reakcji (lub, w pierwszym etapie, reaktanty) jest zmieniany w produkt przejściowy następnego etapu (lub, w ostatnim etapie, produkty) w sekwencji produktów przejściowych między reaktantami i produktami.

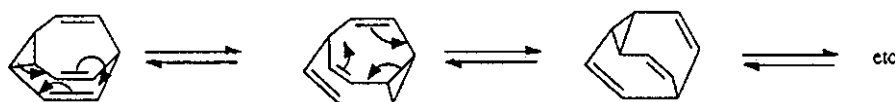
Patrz także *etap ograniczający szybkość, stadium reakcji*.

F

fluksyjny • fluxional

Rodzaj *chemiczny* uznawany za fluksyjny ulega szybkim *przegrupowaniom zdegenerowanym* (na ogół wykrywanym metodami pozwalającymi na obserwację zachowań pojedynczych jąder w przegrupowanym rodzaju chemicznym, np. NMR, analiza rentgenowska).

Przykład: bulwalen (1 209 600 wzajemnie przemiennej ułożeń dziesięciu grup CH).



Termin jest również używany do określenia zmian położenia pomiędzy ligandami związków kompleksowych i metaloorganicznych. W tych przypadkach zmiany niekoniecznie są zdegenerowane.

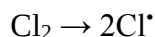
Patrz również *tautomeryzacja walencyjna*.

formy kanoniczne • canonical forms

Patrz *struktury graniczne*.

fotoliza • photolysis

Rozerwanie jednego lub większej liczby *wiązań* kowalencyjnych w *indywidualnym molekularnym* pod wpływem *absorpcji promieniowania* lub *reakcji fotochemicznej*, której istotną część stanowi zerwanie wiązania, np.:

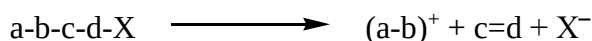


Termin ten często jest używany niepoprawnie do opisu napromieniowania próbki, natomiast takie jego użycie w połączeniu „fotoliza błyskowa” jest akceptowane.

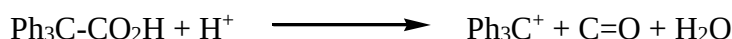
IUPAC PHOTOCHEMICAL GLOSSARY (1992).

fragmentacja • fragmentation

(1) Rozpad *heterolityczny* cząsteczki zgodnie z ogólną reakcją:

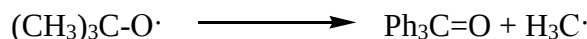


gdzie a-b jest *elektrofugiem* i X jest *nukleofugiem* (które mogą powstawać w wyniku reakcji w formie złożonej), a grupa środkowa tworzy nienasycony fragment c=d. Na przykład:

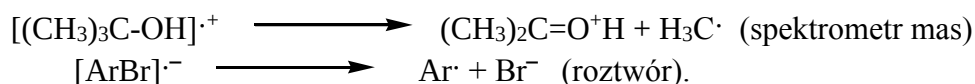


GROB (1969).

(2) Rozpad *rodnika* na cząsteczkę diamagnetyczną lub jon i mniejszy rodnik, np.:



(3) Rozpad *jonorodnika* w spektrometrze mas lub w roztworze, w wyniku czego tworzy się jon o mniejszej masie cząsteczkowej i rodnik, np.:



funkcja kwasowości • acidity function

Każda funkcja mierząca termodynamiczną hydronodawczą lub hydronobiorczą zdolność układu rozpuszczalnika lub ściśle zbliżoną do niej właściwość termodynamiczną, taką jak tendencja *jonu liatowego* układu rozpuszczalnika do tworzenia *adduktów Lewisa*. (W odniesieniu do roztworów zasadowych nie stosuje się powszechnie określenia „funkcja kwasowości”). Funkcje kwasowości nie są wyłącznie właściwością samego układu rozpuszczalnika, ale zależą od substancji rozpuszczonej (albo grupy blisko spokrewnionych substancji rozpuszczonych), względem której mierzona jest właściwość termodynamiczna. Powszechnie stosowane funkcje kwasowości odnoszą się do stężonych roztworów kwasowych lub zasadowych. Funkcje kwasowości zwykle określa się przez porównanie hydronowania (lub tworzenia adduktu Lewisa) za pomocą pomiarów w spektrometrii UV/VIS lub NMR, serii strukturalnie podobnych wskaźnikowych zasad lub kwasów o różnej mocy. Najlepiej znaną taką funkcją jest funkcja kwasowości Hammetta H_0 (dla pozbawionych ładunku wskaźnikowych zasad, którymi są pierwszorzędowe aminy aromatyczne).

Szczegółowe informacje na temat innych funkcji kwasowości, oceny funkcji kwasowości i ograniczeń stosowalności tej koncepcji

Patrz ROCHESTER (1970), COX i YATES (1983), HAMMETT (1940, 1970).

funkcja kwasowości Hammetta • Hammett acidity function

Patrz *funkcja kwasowości*.

funkcja zasadowości • basicity function

Patrz *funkcja kwasowości*.

G**gęstość elektronowa • electron density**

Jeżeli $P(x,y,z)dxdydz$ jest prawdopodobieństwem znalezienia elektronu w *indywidualnym* molekularnym w elemencie przestrzeni $dxdydz$ w punkcie o współrzędnych x,y,z to $P(x,y,z)$ jest gęstością elektronową w tym punkcie. Dla wielu celów (np. rozproszenie promieni X, sił działających na atom) układ zachowuje się właśnie tak jak gdyby elektrony były rozłożonym w sposób ciągły ładunkiem. Termin gęstość elektronowa jest często nieprawidłowo stosowany do określenia *populacji ładunku* ujemnego.

Patrz także *gęstość ładunku*.

gęstość ładunku • charge density

Patrz *gęstość elektronowa*.

gęstość spinowa • spin density

Gęstość elektronowa niesparowanego elektronu, zlokalizowana w rozważanym miejscu, zwykle na atomie węgla, w *rodniku*. Wielkość ta jest często mierzona doświadczalnie w spektroskopii *elektronowego rezonansu paramagnetycznego* [EPR, ESR (rezonansu spinu elektronu)] przez pomiar stałych sprzężenia nadsubtelnego danego atomu lub przyłączonego atomu wodoru.

Patrz także *centrum rodnikowe*.

gospodarz • host

Indywidualne molekularne, które tworzy *kompleks* z organicznym lub nieorganicznym *gościem*, albo *rodzaj chemiczny*, który może pomieścić *gości* wewnątrz wnek jego struktury krystalicznej. Przykłady obejmują *kryptandy* i *korony* (w których występuje przyciąganie jon-dipol pomiędzy heteroatomami i dodatnimi jonami), cząsteczki połączone *wiązaniem wodorowym* z utworzeniem „klatratów” (np. hydrochinon i woda) i cząsteczki gospodarza *związków inkluzyjnych* (np. mocznik lub tiomocznik). W klatratach i związkach inkluzyjnych *gościa* z cząsteczką gospodarza wiążą *siły van der Waalsa* i *oddziaływania hydrofobowe*.

gość • guest

Jon lub związek nieorganiczny lub organiczny, który zajmuje wnękę, szczelinę lub kieszeń w strukturze molekularnej *indywidualnego molekularnego gospodarza* i tworzy z nim *kompleks* albo jest uwięziony w szczelinie znajdującej się w obrębie struktury krystalicznej *gospodarza*.

Patrz także *korona*, *kryptand*, *związek inkluzyjny*.

górne pole • upfield

Patrz *przesunięcie chemiczne*.

grupa • group

Zdefiniowany połączony zbiór atomów lub pojedynczy atom w obrębie *indywidualnego* molekularnego. Definicja ta w fizycznej chemii organicznej i chemii ogólnej różni się od mającej więcej ograniczeń definicji przyjętej do celów nomenklatury związków organicznych.

[Patrz NOMENKLATURA ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH, CZĘŚĆ C PWN (1079)].

Patrz także *podstawnik*.

grupa akceptorowa/donorowa elektronów π • π -electron acceptor, π -electron donor group

Podstawnik zdolny do wywierania efektu, odpowiednio, +R (np. NO₂) lub -R (np. OCH₃).

Patrz *efekt elektronowy, efekt polarny, stała σ* .

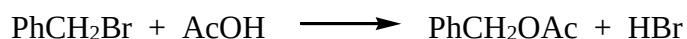
grupa funkcyjna • functional group

Uważa się, że związki organiczne składają się ze względnie niereaktywnego szkieletu, na przykład łańcucha atomów węgla o hybrydyzacji sp³, i jednej lub kilku grup funkcyjnych. Grupą funkcyjną jest atom lub grupa atomów, która ma podobne właściwości chemiczne ilekroć występuje w różnych związkach. Ona określa charakterystyczne właściwości fizyczne i chemiczne rodzin związków organicznych.

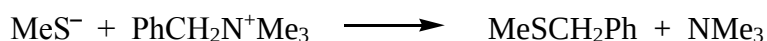
grupa opuszczająca • leaving group

Atom lub grupa (z ładunkiem lub bez), która ulega odłączeniu od atomu uważanego, w określonej reakcji, za pozostałą lub główną część *substratu*.

Na przykład w heterolitycznej *solwolizie* bromku benzylu w kwasie octowym:



grupą opuszczającą jest Br⁻; w reakcji:



grupą opuszczającą jest NMe₃; w reakcji *elektrofilowego* nitrowania benzenu grupą opuszczającą jest H⁺. Termin „grupa opuszczająca” ma znaczenie tylko w odniesieniu do określonej reakcji. Grupa opuszczająca, na ogół, nie jest tym samym co obecny w substracie *podstawnik* (np. bromo i trimetyloamonio w substratach z powyższych przykładów).

Nieco inne użycie tego terminu przeważa przy (nie mechanistycznym) nazywaniu transformacji, w którym rzeczywisty podstawnik obecny w substracie (i także w *produkcje*) jest traktowany jak grupa opuszczająca.

Patrz także *elektrofug, grupa wchodząca, nukleofug*.

grupa wchodząca • entering group

Atom lub grupa tworząca w czasie reakcji wiązanie z fragmentem uważanym za główną część *substratu*. Na przykład atakujący *nukleofil* w dwucząsteczkowej *reakcji podstawienia* nukleofilowego.

H

halochromizm • *halochromism*

Halochromizm oznacza zmianę koloru, która występuje po dodaniu kwasu (lub zasady albo soli) do roztworu związku. Reakcja chemiczna (np. powstawanie jonu) przekształca związek bezbarwny w barwny.

FALBE i REGITZ (1990); REICHARDT, ASHARIN-FORD i SCHAEFER (1993).

hapto • *hapto*

Symbol hapto, η z liczbowym indeksem górnym, dostarcza opis topologiczny wiązania węglowodorów i innych układów π elektronowych z metalami, przez wskazanie łączności pomiędzy ligandem i atomem centralnym. Na przykład, η^3 wskazuje, że trzy atomy *ligandu* są związane z atomem centralnym.

IUPAC INORGANIC NOMENCLATURE (1990).

+ hemileptyczny • *hemileptic*

Patrz *homoleptyczny*.

heterokoniugacja • *heteroconjugation*

+ (1) Asocjacja pomiędzy zasadą i sprzężonym kwasem innej zasady poprzez wiązanie wodorowe ($B' \cdots HB^+$ lub $A'H \cdots A^-$). Termin pochodzi od *sprzężonej pary kwas-zasada* i nie jest w żaden sposób związany ze *sprzężeniem orbitali*. Bardziej właściwym terminem jest heteroasocjacja.

+ (2) Niektórzy autorzy nazywają *układy sprzężone* zawierające heteroatom, np. pirydynę, „układami heterokoniugowanymi”. Nazwa tego typu powinna być zaniechana, ponieważ niewłaściwie sugeruje ona analogię z *homokoniugacją* (2), co jest niezgodne z obecnie akceptowaną definicją.

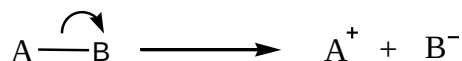
heteroleptyczny • *heteroleptic*

Związki metalu przejściowego albo grupy głównej, które mają więcej niż jeden typ *ligandu*.

Patrz także *homoleptyk*.

heteroliza, heterolityczny • *heterolysis, heterolytic*

Rozerwanie wiązania kowalencyjnego w taki sposób, że obydwie wiążące elektrony pozostają przy jednym z dwóch fragmentów pomiędzy, którymi zerwane zostało wiązanie, np.



Heterolityczne rozszczepienie wiązania jest cechą wielu *reakcji dwucząsteczkowych* w roztworze (np. podstawienie *elektrofilowe*, podstawienie *nukleofilowe*).

Patrz także *homoliza*, *energia heterolitycznej dysocjacji wiązania*.

hiperkoniugacja • *hyperconjugation*

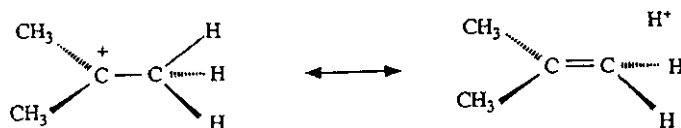
W formalizmie, który dzieli wiązania na dwa typy σ i π , hiperkoniugacja jest oddziaływaniem wiązań σ (np. C-H, C-C itd.) z układem wiązań π . Oddziaływanie to ilustruje się zwyczajowo za pomocą *struktur granicznych*, np. poniżej dla toluenu. Przykład ten czasami podawany jest jako

ilustracja „hiperkoniugacji heterowalencyjnej” albo „hiperkoniugacji ofiarnej”, tak nazywanej ponieważ struktury graniczne zawierają o jedno dwuelektronowe wiązanie mniej niż zwykle wzory Lewisa toluenu.



Obecnie nie ma dowodów na występowanie hiperkoniugacji ofiarnej w obojętnych węglowodorach.

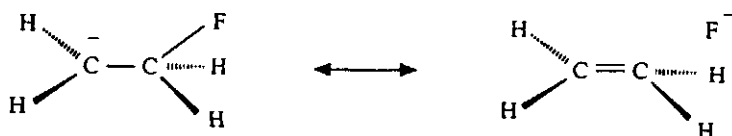
Koncepcja hiperkoniugacji jest także stosowana do *jonów karbeniowych* i *rodników*, gdzie oddziaływanie zachodzi pomiędzy wiązaniami σ i niezapełnionymi lub częściowo zapełnionymi orbitalami π lub p . Ilustrującą takie oddziaływanie dla kationu *t*-butylowego jest jedna (prawa) struktura graniczna:



Przypadek taki nazywa się czasami hiperkoniugacją „izowalencyjną” (struktura graniczna zawiera taką samą liczbę dwuelektronowych wiązań co normalny wzór Lewisa).

Obydwie struktury pokazane po prawej stronie są także przykładami „rezonansu podwójne wiązanie – bez wiązania”.

Oddziaływanie pomiędzy zapełnionymi orbitalami π lub p i sąsiadującymi orbitalami antywiązącymi σ^* określa się jako „hiperkoniugację negatywną”, na przykład w anionie fluoroetylowym:



RADOM (1982).

Patrz również *sigma*, *pi*, *delokalizacja*.

hiperkoniugacja heterowalencyjna • heterovalent hyperconjugation

Patrz *hiperkoniugacja*.

hiperkoniugacja izowalencyjna • isovalent hyperconjugation

Patrz *hiperkoniugacja*.

hiperkoniugacja ofiarna • sacrificial hyperconjugation

Patrz *hiperkoniugacja*.

hipoteza Zuckera-Hammetta • Zucker-Hammett hypothesis

Hipoteza ta stwierdza, że jeżeli w reakcji katalizowanej kwasem $\log k_1$ (stała reakcji pierwszego rzędu) zmienia się liniowo z H_0 (*funkcja kwasowości* Hammetta), to wówczas woda nie występuje w *stanie przejściowym etapu kontrolującego szybkość reakcji*. Jednakże kiedy $\log k_1$ zmienia się liniowo z $\log[H^+]$ wówczas woda występuje w stanie przejściowym. Sam Hammett wykazał, że jest to niepoprawne. [patrz HAMMETT (1970)]

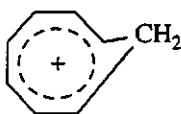
LONG i PAUL (1957).

HOMO, homo • homo

- (1) Akronim utworzony z *Highest Occupied Molecular Orbital*. Patrz *orbitale graniczne*.
- (2) Przedrostek (składający się z małych liter, homo) używany do wskazania wyższego homologu związku.

homoaromatyczny • homoaromatic

Podczas gdy w cząsteczce aromatycznej ma miejsce ciągle nakładanie się orbitali p w obrębie cyklicznego szczyku atomów, w obrębie cząsteczki homoaromatycznej istnieje formalna nieciągłość nakładania się wynikająca z obecności w pierścieniu, w jednej lub kilku pozycjach, pojedynczego atomu o hybrydyzacji sp^3 ; nakładanie się orbitali p najwyraźniej łączy te sp^3 centra i cechy związane z aromatycznością pojawiają się we właściwościach związku. Wyrażna homoaromatyczność nie jest zwykle związana z obojętnymi cząsteczkami, ale głównie z rodzajami obdarzonymi ładunkiem elektrycznym, np. kation „homotropyliowy”, $C_8H_9^+$,



W bis, tris itd. homoaromatycznych rodzajach dwa, trzy itd. pojedyncze centra o hybrydyzacji sp^3 oddzielnie przerywają układ π elektronowy.

Patrz również *homokoniugacja* (2).

homokoniugacja • homoconjugation

+ (1) Związek pomiędzy zasadą i jej *sprzężonym kwasem* poprzez *wiązanie wodorowe*



(2) Nakładanie się orbitali dwóch układów π rozdzielonych grupą niesprzęgającą się, taką jak CH_2 .

Patrz również *sprzężona para kwas zasada*, *układ sprzężony*, *homoaromatyczność*.

homoleptyczny • homoleptic

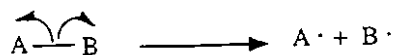
O związkach metalu przejściowego albo głównej grupy mających tylko jeden typ *ligandu* mówi się, że są homoleptyczne, np. $TaMe_5$.

Patrz również *heteroleptyczny*

homoliza • homolysis

Takie rozerwanie wiązania („rozerwanie homolityczne” lub „rozszczipienie homolityczne”), w wyniku którego każdy z molekularnych fragmentów pomiędzy którymi zerwane jest wiązanie

zatrzymuje jeden z wiążących elektronów. Reakcja *jednocząsteczkowa* polegająca na homolizie wiązania (które nie stanowi części cyklicznej struktury) w *indywiduum molekularnym* zawierającym parzystą liczbę (sparowanych) elektronów prowadzi do powstania dwóch rodników:



Jest to odwrotność *koligacji*. Homoliza jest także charakterystyczna dla *dwucząsteczkowej reakcji podstawienia* (i innych reakcji) zachodzących z udziałem rodników i cząsteczek.

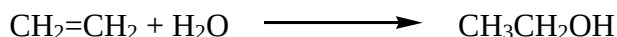
Patrz również *energia dysocjacji wiązania*, *heteroliza*.

hybrydyzacja • hybridization

Linioowa kombinacja *orbitali atomowych* atomu. Orbitale zhybrydizowane w chemii organicznej są często używane do opisu wiązań w cząsteczkach zawierających tetraedryczne (sp^3), trygonalne (sp^2) i diagonalne (sp) atomy.

hydratacja • hydration

Addycja wody lub elementów wody (to znaczy H lub OH) do *indywiduum molekularnego*. Na przykład hydratacja etenu:



Termin jest także używany w bardziej ograniczonym znaczeniu dla procesu:



Porównaj z użyciem tego terminu w chemii nieorganicznej/fizycznej do opisu stanu jonów elektrolitu w wodnym roztworze.

AHRLAND (1979).

Patrz również *akwacja (uwodnienie)*, *solwatacja*.

hydrofilowy • hydrophilic

“Kochający wodę”. Zdolność indywiduum molekularnego albo *podstawnika* do wzajemnego oddziaływania z polarnymi rozpuszczalnikami, w szczególności z wodą, lub grupami polarnymi.

hydroliza • hydrolysis

Solwoliza pod działaniem wody.

hydron • hydron

Ogólna nazwa dla jonu H^+ albo przy naturalnej zawartości albo gdy nie ma się zamiaru rozróżniania pomiędzy izotopami w przeciwieństwie do protonu dla $^1\text{H}^+$, deuteronu dla $^2\text{H}^+$ i trytonu dla $^3\text{H}^+$.

IUPAC NAMES FOR HYDROGEN ATOMS (1988).

I

✚ **imen** • + *imen*

Patrz *nitren*.

✚ **imidogen** • + *imidogen*

Patrz *nitren*.

✚ **imina** • + *imin*

Patrz *nitren*.

indeks reaktywności • *reactivity index*

Każdy liczbowy indeks wyprowadzony z obliczeń modelu kwantowo-mechanicznego pozwalający przewidzieć względne reaktywności różnych miejsc molekularnych. W użyciu jest wiele wskaźników, opartych na różnych teoriach i odnoszących się do różnych typów reakcji. Większe sukcesy osiągnięto dla *reakcji podstawienia układów sprzężonych*, w których względne szybkości są głównie określone zmianami energii elektronów π .

indukcja asymetryczna • *asymmetric induction*

Tradycyjny termin opisujący preferencyjne tworzenie się w reakcji chemicznej jednego *enancjomeru* albo *diastereoizomeru* względem innego jako rezultat wpływu chiralnej cechy w substracie, reagentach, *katalizatorze* lub środowisku. Termin odnosi się również do tworzenia się, pod takim wpływem, nowej chiralnej cechy, preferencyjnie w jednej *konfiguracji*.

IUPAC STEREOCHEMICAL TERMINOLOGY (1993).

indywiduum molekularne • *molecular entity*

Jakikolwiek strukturalnie lub izotopowo odrębny atom, *cząsteczka*, jon, *para jonowa*, *rodnik*, *jonorodnik*, *kompleks*, konformer itp. identyfikowalny jako oddzielne odróżnialne indywiduum.

Indywiduum molekularne w tym glosariuszu jest używane jako ogólny termin dla pojedynczych indywiduów, niezależnie od ich natury, podczas gdy nazwa *rodzaj chemiczny* jest stosowana dla zbiorów lub zespołu indywiduów molekularnych. Nazwa związku może się odnosić zarówno do odpowiedniego indywiduum molekularnego jak i rodzaju chemicznego, np. metan, może oznaczać biorącą udział w reakcji pojedynczą cząsteczkę CH₄ (indywiduum molekularne) albo molową ilość, niekoniecznie określoną (rodzaj chemiczny).

Stopień precyzji potrzebny do opisu indywiduum molekularnego zależy od kontekstu: np. „cząsteczka wodoru” jest wystarczającą definicją tego indywiduum molekularnego do pewnych celów, podczas gdy dla innych celów konieczne jest wyróżnienie stanu elektronowego i/lub stanu oscylacyjnego i/lub spinu jądrowego, itp. cząsteczki wodoru.

inertny • *inert*

W określonych warunkach *stabilny* i *niereaktywny*.

inhibicja • *inhibition*

Spadek *szybkości reakcji* spowodowany dodatkiem substancji (inhibitora) z racji jego wpływu na stężenie reaktanta, *katalizatora* lub *produktu pośredniego reakcji*. Na przykład, tlen cząsteczkowy i

p-benzochinon, dzięki swym zdolnościom do działania jako *zmiatacze* rodników, mogą być użyte jako „inhibitory” w wielu reakcjach, w których rodniki są *produktami pośrednimi*.

Jeżeli szybkość reakcji pod nieobecność inhibitora wynosi v_0 , a w obecności pewnej ilości inhibitora v , to stopień inhibicji (i) wyraża się jako:

$$i = (v_0 - v) / v_0$$

Patrz również *inhibicja oparta na mechanizmie*.

inhibicja oparta na mechanizmie • mechanism-based inhibition

Nieodwracalna *inhibicja* enzymu spowodowana katalizowaniem przez niego reakcji sztucznego substratu. Zwana także „*inhibicją samobójczą*”.

inhibicja samobójcza • suicide inhibition

Patrz *inhibicja oparta na mechanizmie*.

ilościowa zależność struktura-aktywność (QSAR) • quantitative structure-activity relationship (QSAR)

Budowanie modeli struktura – aktywność z użyciem analizy regresyjnej ze stałymi fizykochemicznymi, zmiennymi wskaźnikowymi lub obliczeniami teoretycznymi. Niektórzy autorzy rozszerzają to określenie tak, aby zawierało reaktywność chemiczną, czyli rozpatrują aktywność jako synonim reaktywności. Takie rozszerzenie nie jest zalecane.

Patrz CHARTON (1989)

Patrz też *analiza korelacyjna*.

inicjacja initiation

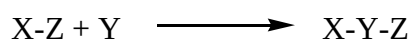
Reakcja lub proces, w którym następuje generowanie wolnych *rodników* (lub czasami *reaktywnych produktów pośrednich*), które następnie wywołują *reakcję łańcuchową*. Na przykład, w reakcji chlorowania alkanów według mechanizmu rodnikowego, etapem inicjacji jest *dysocjacja* cząsteczki chloru.

indeks reaktywności • reactivity index

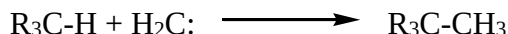
Dowolny indeks liczbowy uzyskany na drodze obliczeń w oparciu o model kwantowo-mechaniczny, który pozwala przewidzieć względne reaktywności różnych miejsc cząsteczki. W użyciu jest wiele indeksów wprowadzonych na podstawie różnych teorii i odnoszących się do różnych typów reakcji. Bardziej udane zastosowania dotyczące *reakcji podstawienia w układach sprzężonych*, w których względne reaktywności są określone głównie przez zmiany energii elektronów π .

insercja • insertion

Ogólnego typu *reakcja chemiczna* albo *transformacja*



w której łącząca *grupa* albo atom zastępuje wiązanie łączące części X i Z reaktanta X-Z. Przykładem jest reakcja insercji karbenu:

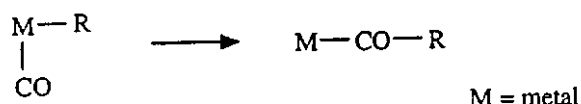


Odwrotność insercji jest nazywana *ekstruzją*.

Patrz także addycja α .

insercja migracyjna • migratory insertion

Połączenie *migracji* i *insercji*. Termin jest głównie używany w chemii metaloorganicznej.



izoelektronowy • isoelectronic

Dwa lub więcej *indywiduów molekularnych* określa się jako izoelektronowe, jeżeli mają tę samą liczbę elektronów walencyjnych i mają tę samą strukturę, tj. liczbę i łączność atomów, a różnią się zawartymi w nich pierwiastkami. Tak więc:

CO, N₂ i NO⁺ są izoelektronowe;

CH₂=C=O i CH₂=N=N są izoelektronowe;

Natomiast CH₃COCH₃ i CH₃N=NCH₃ mają tę samą liczbę elektronów ale różnią się strukturami, stąd nie są uznawane za izoelektronowe.

izoentropowy • isoentropic

Serię reakcji nazywa się izoentropową, jeżeli poszczególne reakcje tej serii mają taką samą standardową *entropię aktywacji*.

izolacja matrycowa • matrix isolation

Termin, który odnosi się do wydzielania reaktywnych lub nietrwałych rodzajów chemicznych przez rozcieńczenie w obojętnej matrycy (argon, azot, itd.), zwykle skondensowanych w niskiej temperaturze na okienku albo kuwecie optycznej, w celu zachowania ich struktury do spektroskopowej, lub innej, identyfikacji.

IUPAC ATMOSPHERIC GLOSSART (1990).

izolobalny • isolobal

Termin stosowany do porównania fragmentów molekularnych pomiędzy sobą oraz ze znanymi w chemii organicznej *rodzajami chemicznymi*. Dwa fragmenty są izolobalne, jeżeli liczba, właściwości symetrii, przybliżona energia i kształt *orbitali granicznych* oraz liczba zawartych w nich elektronów są podobne.

Patrz izoelektronowy, izoelektronowe.

izomer • isomer

Jeden z kilku *rodzajów chemicznych* (albo *indywidiów molekularnych*), które mają taki sam skład atomowy (wzór cząsteczkowy), ale różne *wzory liniowe* lub różne wzory stereochemiczne i stąd mają różne właściwości fizyczne i/albo chemiczne.

izomer walencyjny • valence isomer

Izomer konstytucyjny powiązany z innymi izomerami *reakcjami pericyklicznymi*. Na przykład benzen Dewara, pryzman i benzwalen są izomerami walencyjnymi benzenu.

izomeryzacja • isomerization

Reakcja chemiczna, której główny produkt jest izomeryczny z głównym reaktantem.
Wewnątrzcząsteczkowe przegrupowanie, w którym występuje rozrywanie i tworzenie wiązań jest szczególnym przypadkiem *przegrupowania molekularnego*.

izotopolog • isotopologue

Indywiduum molekularne, które różni się tylko składem izotopowym (liczbą podstawień izotopowych), np. CH₄, CH₃D, CH₂D₂....

izotopomer • isotopomer

Jeden z izomerów mających tę samą liczbę każdego z izotopowych atomów, ale różniących się ich pozycjami. Termin jest skróconą wersją nazwy „izomer izotopowy”. Izotopomery mogą być izomerami konstytucyjnymi (np. CH₂DCH=O i CH₃CD=O) lub izotopowymi stereoizomerami (np. (R)- i (S)-CH₃CHDOH albo (Z)- i (E)-CH₃CH=CHD).

IUPAC STEREOCHEMICAL TERMINOLOGY (1993).

J**jednocząsteczkowy • unimolecular**

Patrz *cząsteczkowość*.

jon fenoniowy (fenonium) • phenonium ion

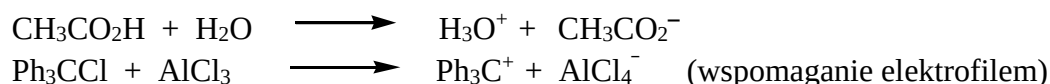
Patrz *karbokation mostkowy*.

+ jon imidoniowy • + imidonium ion

Patrz *jon nitrenium*.

jonizacja • ionization

Generowanie jednego lub większej liczby jonów. Może nastąpić np. przez utratę elektronu z obojętnego *indywidiuum molekularnego*, przez *jednocząsteczkową heterolizę* takiego indywiduum na dwa lub większą liczbę jonów albo heterolityczną *reakcję podstawienia* angażującą obojętną cząsteczkę, tak jak:





Utrata elektronu z pojedynczo, podwójnie itd. naładowanego kationu nazywa się drugą, trzecią itd. jonizacją. Terminologii tej używa się zwłaszcza w spektroskopii mas.

Patrz również *dysocjacja, energia jonizacji*.

jon karbeniowy • carbenium ion

Ogólna nazwa rzeczywistych lub hipotetycznych *karbokationów*, które mają przynajmniej jedną istotną *strukturę graniczną* zawierającą terwalencyjny atom węgla z niezapełnionym orbitalem p. (Nazwa wskazuje na protonowany karben lub jego podstawione pochodne).

Termin był proponowany (i odrzucony) w miejsce tradycyjnej nazwy jon karboniowy. Aby uniknąć dwuznaczności nazwa nie powinna być używana jako rdzeń w systematycznej nomenklaturze karbokationów. Wynikająca z tego trudność gmatwała przez wiele lat nomenklaturę jonów karboniowych. Na przykład, nazwa „jon etylokarboniowy” był czasami używany w odniesieniu do CH_3CH_2^+ (kation etylowy) albo (poprawnie) do $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2^+$ (kation propylowy).

Nomenklatura jonów karbeniowych patrz IUPAC NOMENCLATURE GUIDE (1993).

jon karboniowy • carbonium ion

Termin powinien być używany z wielką ostrożnością ponieważ obecnie jest używany w kilku niezgodnych znaczeniach. Nazwy tej nie należy używać jako podstawy systematycznej nomenklatury *karbokationów*.

- (1) W większości istniejącej literatury termin jest stosowany w tradycyjnym znaczeniu do określenia rodzaju, który obecnie jest definiowany jako *jon karbeniowy*.
- (2) Karbokation, rzeczywisty lub hipotetyczny, zawierający przynajmniej jeden pięciokoordynacyjny atom węgla.
- (3) Karbokation, rzeczywisty lub hipotetyczny, którego struktura nie może być odpowiednio opisana tylko dwuelektronowymi dwucentrowymi wiązaniami. (Taka struktura może zawierać atomy węgla z liczbą koordynacyjną większą niż pięć).

OLAH and SCHLEYER (1972).

jon liatowy • lyate ion

Anion powstały przez usunięcie *hydronu* z cząsteczki rozpuszczalnika. Na przykład jon hydroksylowy jest jonem liatowym wody.

jon lioniowy • lyonium ion

Kation powstały przez dołączenie *hydronu* do cząsteczki rozpuszczalnika. Na przykład CH_3OH_2^+ jest jonem lioniowym metanolu.

Patrz *jon oniowy*.

jon metalu klasy (a) • class (a) metal ion

Jon metalu preferujący łączenie się *ligandami* zawierającymi koordynujące atomy najbliższe w ich grupie okresowej.

Patrz także *jon metalu klasy (b), twardy kwas*.

jon metalu klasy (b) • class (b) metal ion

Jon metalu preferujący łączenie się *ligandami* zawierającymi koordynujące atomy inne niż najbliższe w ich grupie okresowej.

Patrz także *jon metalu klasy (a)*, *twardy kwas*.

jon nitreniowy (nitrenium) • nitrenium ion

Kation H_2N^+ i jego *N*-hydrokarbylowe pochodne R_2N^+ , w których atom azotu ma ładunek dodatni i dwa wolne elektrony. Synonimem jest nazwa jon aminyliowy (aminylium).

IUPAC CLASS NAMES (1993).

jon oniowy • onium ion

1. Kation (ze swoim przeciwjonem) pochodzący z addycji hydronu do mononuklearnego macierzystego wodorku atomów azotu, chalkogenu i rodziny halogenów, np. H_4N^+ jon amonium.
2. Pochodne utworzone przez podstawienie powyższych jonów macierzystych grupami monowalencyjnymi, np. $(\text{CH}_3)_2\text{S}^+\text{H}$ dimetylosulfonium, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{N}^+$ tetraetyloamonium.
3. Pochodne utworzone przez podstawienie powyższych jonów macierzystych przez grupy mające dwie lub trzy wolne walencyjności na tym samym atomie. Takie pochodne, gdy tylko jest to możliwe, określa się właściwymi nazwami klasowymi. Np. $\text{R}_2\text{C}=\text{NH}_2$ jon iminium.

IUPAC CLASS NAMES (1993).

Patrz także *jon karbeniowy*, *jon karboniowy*.

K**kataliza przeniesienia fazowego • phase-transfer catalysis**

Zjawisko zwiększenia szybkości reakcji pomiędzy *rodzajami chemicznymi*, znajdującymi się w różnych fazach (w nie mieszających się cieczach lub w ciele stałym i cieczy) przez dodanie małej ilości czynnika (zwanego „katalizatorem przeniesienia fazowego”), który umożliwia przebieg reakcji w wyniku ekstrakcji jednego z reagentów, najczęściej anionu, do innej fazy poprzez powierzchnię międzyfazową. Katalizatorami są sole zawierające „jony oniowe” (np. sole tetraalkiloamoniowe) lub czynniki kompleksujące nieorganiczne kationy (np. etery *koronowe*). Kation katalizatora nie zużywa się w reakcji, chociaż zachodzi wymiana anionów.

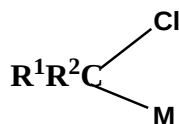
karben • carbene

Ogólna nazwa rodzaju H_2C : i jego podstawionych pochodnych, zawierających elektrycznie obojętny biwalencyjny atom węgla z dwoma niewiążącymi elektronami. Niewiążące elektrony mogą mieć spiny antyrównoległe (stan singletowy) albo równoległe (stan tripletowy). Używanie alternatywnej nazwy „metylen” jako ogólnego terminu jest nie polecane.

Patrz także *birodnik*.

karbenoid • carbenoid

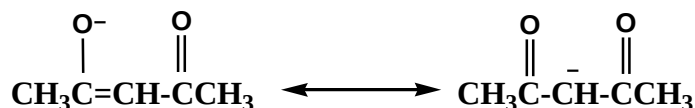
Rodzaj *chemiczny* typu *karbenu*, ale różniący się właściwościami i reaktywnością od samego *karbenu*. Na przykład:



M = metal

karboanion • carbanion

Ogólna nazwa anionów zawierających parzystą liczbę elektronów z wolną parą elektronów na tetrawalencyjnym atomie węgla (np. Cl_3C^- albo $\text{HC}\equiv\text{C}^-$) albo – jeżeli jon jest mezomeryczny (patrz *mezomeria*) – ma przynajmniej jedną znaczącą *strukturę graniczną* z wolną parą elektronów na tetrawalencyjnym atomie węgla. Na przykład:



Patrz także *rodniko-jon*.

karbokation • carbocation

Kation o parzystej liczbie elektronów, w którym znaczna część nadmiaru ładunku dodatniego zlokalizowana jest na jednym lub większej liczbie atomów węgla. Jest to ogólna nazwa obejmująca *jony karbeniowe*, wszystkie typy *jonów karboniowych*, kationy winylowe itd. Karbokationy można nazywać dodając słowo „kation” przed nazwą odpowiedniego *rodnika* [IUPAC ORGANIC RULES (1979), IUPAC NOMENCLATURE GUIDE (1993).] Te nazwy nie określają struktury. (na przykład czy występuje trójkoordynacyjny czy pięciokoordynacyjny atom węgla).

OLAH i SCHLEYER (1972).

Patrz także *karbokation mostkowy*, *rodniko-jon*.

karbokation mostkowy • bridged carbocation

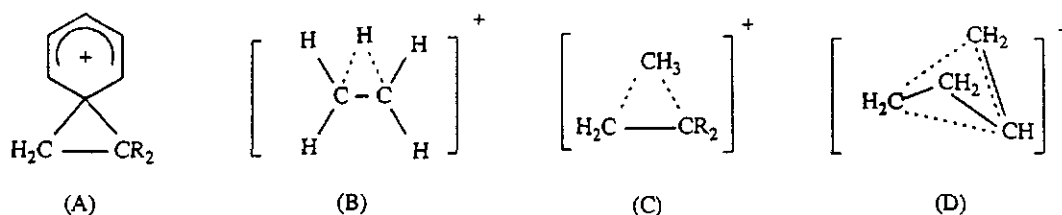
Karbokation (rzeczywisty albo hipotetyczny), w którym występują dwa (lub więcej) atomy węgla, które w alternatywnych *wzorach Lewisa* mogą być wyznaczone jako centra karbeniowe, ale zamiast tego jest przedstawiany strukturą, w której *grupa* (atom wodoru, reszta węglowodorowa, również z podstawnikami w niezaangażowanych pozycjach) tworzy mostek z potencjalnymi centrami karbeniowymi.

Można robić rozróżnienie na „elektronowo wystarczające mostkowe karbokationy” i „elektronowo niepełne mostkowe karbokationy”. Przykładami tych pierwszych są jony mostkowane fenylem (używana nazwa zwyczajowa „jon fenoniowy”) takie jak (A) na rysunku poniżej. Te jony są prosto klasyfikowane jako *jony karbeniowe*. W przypadku ostatniego typu jonu konieczne jest wiązanie trójcetrowe. Struktury (C) i (D) zawierają pięciokoordynacyjne atomy węgla.

„Mostkowany atomem wodoru karbokation” (B) zawiera dwukoordynowany atom wodoru. Hiperkoordynacja, która obejmuje dwukoordynację dla atomu wodoru i pięć i wyższą koordynację dla atomu węgla jest na ogół spotykana w karbokationach mostkowych.

OLAH, SURYA, PRAKASH, WILLIAMSON, FIELD, and WADE (1987).

Patrz także *jon karbeniowy*, *wiązanie wielocetrowe*, *udział grupy sąsiadującej*.



karbokation nieklasyczny • nonclassical carbocation

Karbokation, który w stanie podstawowym ma zdelokalizowane (mostkowe) elektrony wiążące π lub σ . (N.B. Kationy allilowe i benzytowe nie są uznawane za nieklasyczne).

BARTLETT (1965).

karbyn • carbyne

Ogólna nazwa rodzaju $\text{HC}\cdot$: i jego podstawionych pochodnych takich jak $\text{EtO}_2\text{C}-\text{C}\cdot$: zawierających elektrycznie obojętny, jednowiązalny atom węgla z trzema niewiązącymi elektronami. Nie zaleca się używania alternatywnej nazwy „metyliden” jako nazwy ogólnej.

kataliza • catalysis

Działanie katalizatora.

kataliza dwufunkcyjna • bifunctional catalysis

Kataliza (zwykle przeniesienia *hydronu*) przez dwufunkcyjny rodzaj *chemiczny*, której mechanizm polega na zaangażowaniu obu grup funkcyjnych w *etapie kontrolującym szybkość* tak, że odpowiedni *współczynnik katalizy* jest większy niż oczekiwany dla katalizy przez rodzaj *chemiczny* zawierający tylko jedną z tych grup funkcyjnych.

Termin nie powinien być używany w odniesieniu do *uzgodnionego* działania dwóch różnych katalizatorów („kataliza uzgodniona”).

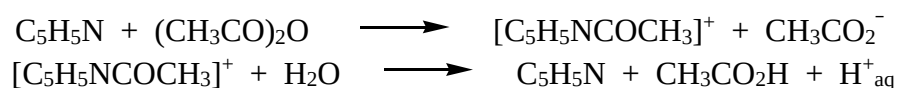
kataliza micelarna • micellar catalysis

Przyspieszenie *reakcji chemicznej* w roztworze przez dodanie surfaktanta w stężeniu wyższym od jego *krytycznego stężenia micelizacji*. Reakcja jest więc prowadzona w środowisku, w którym znajdują się agregaty surfaktanta (micele). Zwiększenie szybkości może być spowodowane, na przykład, większym stężeniem reaktantów w takim środowisku, ich bardziej korzystną orientacją i solwatacją lub zwiększeniem stałych szybkości w micelarnej pseudo-fazie agregatu surfaktanta. Tworzenie miceli może także prowadzić do zmniejszenia stałej szybkości reakcji.

Patrz także *katalizator*.

kataliza nukleofilowa • nucleophilic catalysis

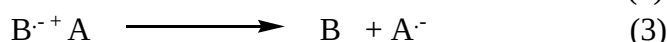
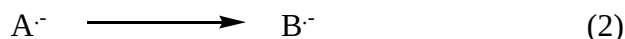
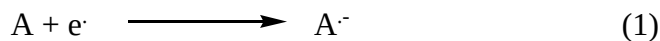
Kataliza *zasadą Lewisa*, z udziałem powstawania *adduktu Lewisa* jak *produktu przejściowego reakcji*. Na przykład, katalizowana przez pirydynę w wodnym roztworze hydroliza anhydrydu (bezwodnika) octowego.



Patrz także *elektrofilowy, nukleofilowość*.

kataliza przeniesienia elektronu • *electron-transfer catalysis*

Termin wskazuje na kolejność reakcji taką jak pokazano w równaniach (1) – (3), prowadzących od A do B:



Obserwuje się również analogiczną sekwencję przemian dotyczącą rodniko-kationów (A^+ , B^+).

Najbardziej godnym uwagi przykładem katalizy przeniesienia elektronu jest reakcja $S_{NR}1$ (albo $T + D_N + A_N$) halogenków aromatycznych.

Pochodzenie terminu wynika z sugerowanej analogii do katalizy kwasowo-zasadowej z elektronem zamiast protonu. Jednakże występuje różnica pomiędzy dwoma mechanizmami katalizy, ponieważ elektron nie jest prawdziwym katalizatorem ale raczej zachowuje się jak inicjator *reakcji łańcuchowej*. Bardziej odpowiednim terminem dla sytuacji opisanej równaniami (1) – (3) jest „reakcja łańcuchowa indukowana przeniesieniem elektronu”.

EBERSON (1987).

kataliza przeniesienia fazowego • *phase-transfer catalysis*

Zjawisko zwiększenia szybkości reakcji pomiędzy *rodzajami chemicznymi* znajdującymi się w różnych fazach (w nie mieszających się cieczach albo w ciele stałym i cieczy) przez dodanie małej ilości czynnika (nazywanego „katalizatorem przeniesienia fazowego”), który umożliwia przebieg reakcji w wyniku ekstrakcji jednego z reaktantów, najczęściej anionu, do innej fazy przez powierzchnię fazową. Katalizatorami są sole „jonów oniwowych” (np. sole tetraalkiloamoniiowe) lub czynniki kompleksujące nieorganiczne kationy (np. etery koronowe). Katalizator kationowy nie zużywa się w czasie reakcji, chociaż zachodzi wymiana anionów.

kataliza specyficzna • *specific catalysis*

Przyspieszenie reakcji wyjątkowym *katalizatorem*, a nie rodziną pokrewnych substancji. Termin jest najczęściej używany w powiązaniu ze specyficzną katalizą jonem wodorowym (jon lioniowy) lub hydroksylowym (jon liatowy).

Patrz także *ogólna kataliza kwasowa, ogólna kataliza zasadowa, pseudokataliza*.

katalizator • *catalyst*

Substancja uczestnicząca w określonej reakcji i tym samym zwiększająca jej szybkość, ale bez zmiany netto w ilości substancji w układzie. Na poziomie molekularnym katalizator jest używany i regenerowany w trakcie każdego zestawu *mikroskopowych chemicznych zdarzeń* prowadzących od indywiduum molekularnego reagenta do indywiduum molekularnego produktu.

Patrz także *reakcje autokatalityczne, kataliza bifunkcjonalna, współczynnik katalityczny, kataliza przeniesienia elektronu, ogólna kataliza kwasowa, ogólna kataliza zasadowa, kataliza wewnątrzcząsteczkowa, kataliza micelarna, kinetyka Michaelisa-Menten, kataliza przeniesienia międzyfazowego, pseudo-kataliza, szybkość reakcji, specyficzna kataliza*.

kataliza wewnątrzcząsteczkowa • intramolecular catalysis

Przyspieszenie transformacji chemicznej w jednym miejscu *indywiduum molekularnego* poprzez udział innej *grupy funkcyjnej* („katalitycznej”) pochodzącej z tego samego *indywiduum molekularnego* i pozostającej bez zmiany w produkcie reakcji. Zastosowanie tego terminu powinno być ograniczone do takich przypadków, w których możliwe jest stwierdzenie analogicznej *katalizy międzycząsteczkowej* za pomocą *rodzajów chemicznych* zawierających grupę katalityczną.

Patrz również *molarność efektywna*, *udział grupy sąsiadującej*.

kationorodnik • cation radical

Patrz *rodnikokation*.

kinetyka Michaelisa-Menten • Michaelis-Menten kinetics

Zależność początkowej *szybkości reakcji* od stężenia *substratu S*, występującego w dużym nadmiarze w stosunku do stężenia enzymu lub innego *katalizatora* (lub reagenta) *E*, w której pojawia się zjawisko nasycenia, zgodne z równaniem Michaelisa-Menten:

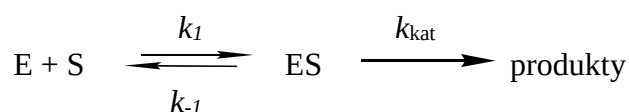
$$v = V[S]/(K_m + [S])$$

gdzie *v* jest obserwowaną szybkością początkową, *V* jest szybkością graniczną w warunkach nasycenia substratem (tzn. $[S] \gg K_m$, a K_m jest stężeniem substratu gdy $v = V/2$). Definicja ma podłoże eksperymentalne w tym sensie, że stosuje się do każdej reakcji przebiegającej zgodnie z równaniem o przedstawionej ogólnej formie. Zamiast *V* stosuje się czasem symbole $V_{\max}$ lub $v_{\max}$.

Parametry równania *V* i K_m („stałe Michaelisa”) można wyznaczyć z nachylenia i punktu przecięcia liniowego wykresu v^{-1} vs. $[S]^{-1}$ („wykres Lineweavera-Burka”) albo z nachylenia i punktu przecięcia liniowego wykresu v vs. $v/[S]$ („wykres Eadiego-Holstee’a”).

Równanie Michaelisa-Menten można również stosować do warunków gdy *E* jest obecne w dużym nadmiarze. W tym przypadku stężenie $[E]$ pojawia się w równaniu w miejscu stężenia $[S]$.

Wyrażenie to bywa czasami stosowane do opisu reakcji, które przebiegają zgodnie ze schematem:



w tym przypadku $K_m = (k_{-1} + k_{\text{kat}})/k_1$ (warunek Briggs-Haldane’a). Zazwyczaj równanie to stosuje się do szczególnego przypadku, w którym $k_{-1} \gg k_{\text{kat}}$ i $K_m = k_{-1}/k_1 = K_S$; wówczas K_m jest prawdziwą stałą dysocjacji (warunki Michaelisa-Menten).

Patrz także *etap określający szybkość*.

klatka • cage

Agregat cząsteczkowy, zazwyczaj w skondensowanej fazie, otaczający fragment utworzony, na przykład, w wyniku termicznej lub fotochemicznej dysocjacji prekursora. Ponieważ klatka utrudnia

separację fragmentów przez dyfuzję, mogą one preferencyjnie reagować ze sobą („efekt klatkowy”), ale niekoniecznie w kierunku odtworzenia prekursora, np.



Patrz także *rekombinacja geminalna*.

klatrat • clathrate

Patrz *gospodarz, związek inkluzyjny*.

koligacja • colligation

Tworzenie wiązania kowalencyjnego w wyniku kombinacji lub rekombinacji dwóch *rodników* (odwrotność *jednocząsteczkowej homolizy*). Na przykład:



kombinacja rodników • radical combination

Patrz *koligacja*.

kompleks • complex

Indywidualum molekularne utworzone przez luźną *asocjację* obejmującą dwa lub więcej składowych *indywiduów molekularnych*. Połączenie pomiędzy składowymi jest zwykle słabsze niż wiązanie kowalencyjne.

Nazwa, w zależności od kontekstu, była używana w różnych odcieniach znaczenia; z tego względu lepiej jej unikać, kiedy dostępna jest precyzyjna alternatywa. W chemii nieorganicznej zalecany jest termin „indywiduum koordynacyjne” zamiast „kompleks” (IUPAC INORGANIC NOMENCLATURE (1990)). Inne użycie w chemii nieorganicznej terminu „kompleks”, patrz IUPAC INORGANIC RULES (1970); reguła 2.24.

Patrz także *kompleks aktywny*, *addukt*, *kompleks z przeniesieniem ładunku*, *kompleks elektronodonorowy-elektronoakceptorowy*, *kompleks zderzeniowy*, *kompleks inkluzyjny*, *σ-addukt*, *π-addukt*, *stan przejściowy*.

kompleks aktywny • activated complex

Kompleks aktywny, często oznaczany symbolem ‡ w indeksie górnym, jest definiowany jako takie zgromadzenie atomów, które odpowiada arbitralnie nieskończenie małemu obszarowi w lub blisko przełęczy (punkt przełęczy) powierzchni energii potencjalnej. Patrz także *stan przejściowy*.

+ kompleks elektron-donor-akceptor • elektron-donor-acceptor complex

Termin czasami stosowany zamiast *kompleks z przeniesieniem ładunku* lub *addukt Lewisa*.

Patrz także *addukt*, *koordynacja*.

kompleks heterobimetaliczny • heterobimetallic complex

Kompleks metalu, w którym występują dwa różne atomy metalu.

kompleks-prekursor • precursor complex

Patrz *kompleks spotkaniowy*.

+ kompleks π • π -complex

Patrz *addukt π* .

kompleks spotkaniowy • encounter complex

Kompleks indywiduów molekularnych powstający z szybkością kontrolowaną spotkaniami i występujący jako produkt przejściowy w mechanizmie reakcji. Gdy kompleks tworzy się z dwóch *indywiduów molekularnych* nazywa się „parą spotkaniową”. Rozróżnienie pomiędzy parami spotkaniowymi i (większymi) kompleksami spotkaniowymi może być w niektórych przypadkach istotne, np. w przypadku mechanizmów obejmujących *preasocjację*

kompleks-sukcesor • successor complex

Para rodnikojonów, która powstała przez przeniesienie elektronu od donora D do akceptora A, po wspólnej dyfuzji tych rodzajów chemicznych, prowadzącej do utworzenia *kompleksu-prekursora* lub *kompleksu spotkaniowego*:

**kompleks z przeniesieniem ładunku • charge-transfer complex**

Addukt w stanie podstawowym, który wykazuje obserwowalne pasmo absorpcyjne przeniesienia ładunku.

IUPAC PHOTOCHEMICAL GLOSSARY (1992).

komplementarne miejsca związania • complementary binding site

Patrz *miejsce związania*.

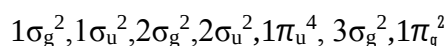
komproporcjonacja • comproportionation

Odwrotność *dysproporcjonacji*. Używany jest również termin „symproporcjonacja”.

HARTMANN, KLENKE, and METZGER (1986).

konfiguracja (elektronowa) • configuration (electronic)

Rozkład elektronów atomu lub *indywiduum molekularnego*, zgodnie z zasadą Pauliego, na zbiorze jednoelektronowych funkcji falowych zwanych *orbitalami*. Na przykład, podstawową konfiguracją elektronową cząsteczki tlenu (O_2) jest



dając multiplety $^3\Sigma_g^-, ^1\Delta_g$ i $^3\Sigma_g^+$

konfiguracja (molekularna) • configuration (molecular)

W kontekście stereochemicznym termin jest ograniczony do rozmieszczenia atomów *indywiduum molekularnego* w przestrzeni, która odróżnia stereoizomery; izomeria, która nie wynika z różnic konformacyjnych.

IUPAC STEREOCHEMICAL TERMINOLOGY (1993).

konformacja • conformation

Przestrzenne rozmieszczenie atomów dające różnice pomiędzy stereoizomerami, które ulegają interkonwersji w wyniku rotacji wokół formalnie pojedynczych wiązań. Niektórzy autorzy rozszerzają termin włączając inwersję bipiramidy trygonalnej i inne „politopowe przegrupowania”.

IUPAC STEREOCHEMICAL TERMINOLOGY (1993).

konrotacyjny • conrotatory

Patrz *reakcja elektrocykliczna*.

konstytucja • constitution

Opis tożsamości i łączności (i odpowiednich krotności wiązań) atomów w *indywidualnym* molekularnym (pomijając różnice wynikające z ich przestrzennego rozmieszczenia).

kontaktowa para jonowa • contact ion pair

Patrz *para jonowa*.

kontrola dyfuzyjna makroskopowa • macroscopic diffusion control

Patrz *kontrola mieszanym*.

kontrola dyfuzyjna mikroskopowa (kontrola spotkania) • microscopic diffusion control (encounter control)

Obserwowana konsekwencja ograniczenia polegającego na tym, że w ośrodku homogenicznym szybkość dwucząsteczkowej *reakcji chemicznej* nie może przekroczyć szybkości spotkań reagujących *indywidualnych molekularnych*.

Jeżeli przyjąć (hipotetycznie), że reakcja dwucząsteczkowa w środowisku homogenicznym zachodzi momentalnie przy spotkaniu dwóch indywiduów molekularnych reaktantów, wtedy *szybkość reakcji* powinna być *szybkością kontrolowaną spotkaniami*, określoną jedynie przez *szybkość dyfuzji* reaktantów. Taka hipotetyczna „szybkość w pełni kontrolowana przez dyfuzję” odpowiada „całkowitej mikroskopowej kontroli dyfuzyjnej” i stanowi asymptotyczną granicę szybkości reakcji, uzyskaną, gdy stała szybkości chemicznej przemiany pary spotkaniowej w produkt (lub produkty) staje się znacznie większa niż stała szybkości rozdzielania (lub dysocjacji) pary spotkaniowej.

Gdy szybkości chemicznej przemiany i rozdzielania są porównywalne, przyjmuje się, że w reakcji homogenicznej działa „częściowa mikroskopowa kontrola dyfuzyjna”. Stopień mikroskopowej kontroli dyfuzyjnej na ogół nie może być precyzyjnie określony.

Patrz również *kontrola mieszanym*.

kontrola kinetyczna (składu produktu) • kinetic control (of product composition)

Termin ten charakteryzuje warunki (łącznie z czasem reakcji), które prowadzą do produktów reakcji w proporcji sterowanej przez względne szybkości równoległych reakcji, w których tworzą się te produkty, a nie przez odpowiednie stałe całkowitej równowagi.

Patrz także *kontrola termodynamiczna*.

kontrola mieszaniem • mixing control

Eksperymentalne ograniczenie *szybkości reakcji* w roztworze przez szybkość mieszania roztworów dwóch reaktantów. Efekt ten może wystąpić również kiedy stała szybkości reakcji jest o kilka potęg 10 mniejsza od *szybkości kontrolowanej spotkaniem*. Analogiczne (a nawet jeszcze ważniejsze) efekty ograniczenia szybkości przez szybkość mieszania spotyka się w układach heterogenicznych (ciało stałe/ciecz, ciało stałe/gaz, ciecz/gaz).

Patrz także *kontrola dyfuzyjna mikroskopowa, zatrzymany przepływ*.

kontrola powstawaniem produktu • product development control

Termin stosowany do reakcji przebiegających w warunkach *kontroli kinetycznej*, w których *selektywność* jest równoległa ze względną (termodynamiczną) stabilnością produktów. Kontrola powstawaniem produktu jest zwykle związana ze *stanem przejściowym*, pojawiającym się późno na osi *współrzędnej reakcji*.

Patrz także *kontrola steryczna podejścia, kontrola termodynamiczna*.

kontrola równowagowa • equilibrium control

Patrz *kontrola termodynamiczna*.

kontrola stereoelektronowa • stereoelectronic control

Wpływ czynników *stereoelektronowych* na rodzaj produktów *reakcji chemicznej* (lub jej szybkość). Termin ten jest zwykle używany w ujęciu modelu przybliżenia orbitali. Zmiany energii *orbitali molekularnych* ze zmianą względnej geometrii jąder (wzdłuż *współrzędnej reakcji*) są wówczas uważane za następstwo zmian w nakładaniu się podstawowych orbitali.

kontrola steryczna podejścia • steric-approach control

Kontrola *stereoselektywności* reakcji przez zawadę przestrzenną w stosunku ataku odczynnika, który jest kierowany do mniej przesłanianej strony cząsteczki. Częściowe tworzenie się wiązań w *stanie przejściowym* jest dostatecznie silne do wystąpienia kontroli sterycznej. Sugeruje to, że stan przejściowy nie powinien być bliski produktom.

Patrz także *kontrola powstawaniem produktu*.

kontrola termodynamiczna (składu produktu) • thermodynamic control (of product composition)

Termin ten określa warunki, które prowadzą do utworzenia produktów reakcji w proporcjach zależnych od stałej równowagi ich wzajemnej przemiany i/albo stałej równowagi wzajemnej przemiany produktów pośrednich reakcji powstających w *etapie limitującym szybkość* lub po tym etapie. (Niektórzy badacze wolą opisywać to zjawisko jako „kontrolę równowagową”).

Patrz także *kontrola kinetyczna*.

kontrola transportem • transport control

Patrz *kontrola dyfuzyjna mikroskopowa*.

konwencja z lewa na prawo • left-to-right convention

Ułożenie wzorów strukturalnych reaktantów tak, aby wiązania, które mają powstać albo być zerwane utworzyły szereg liniowy, w którym elektrony poruszają się z lewa na prawo.

IUPAC REACTION MECHANISMS (1989).

koordynacja • coordination

Wiązanie kowalencyjne, którego dwa wspólne elektrony pochodzą tylko od jednego z dwóch fragmentów *indywidualnego molekularnego* połączonych tym wiązaniem, lub tworzenie takiego wiązania, jak w reakcji między *kwasem Lewisa* i *zasadą Lewisa* z wytworzeniem *adduktu Lewisa*. W tym ostatnim znaczeniu jest to odwrotność *jednocząsteczkowej heterolizy*. *Koordinacyjne wiązanie kowalencyjne (połączenie koordynacyjne)* są wychodzącymi z użycia synonimami. Synonim „*dative bond*” jest przestarzały.

Pochodzenie wiążących elektronów nie ma samo w sobie znaczenia dla charakteru utworzonego wiązania. Tak więc tworzenie chlorku metylu z kationu metylowego i jonu chlorkowego polega na koordynacji; powstałe wiązanie oczywiście nie różni się w żaden sposób od wiązania C-Cl w chlorku metylu powstałym na dowolnej drodze, na przykład przez *koligację* rodnika metylowego i atomu chloru.

Termin jest również używany do opisu liczby ligandów wokół centralnego atomu, niekoniecznie sugerując wiązania dwuelektronowe.

Patrz także *wiązanie dipolarne*, *addukt π* .

koordynacyjne wiązanie kowalencyjne (koordynacyjne połączenie) • coordinate covalence (coordinate link)

Patrz *koordynacja*.

koordynacyjnie nasycony • coordinatively saturated

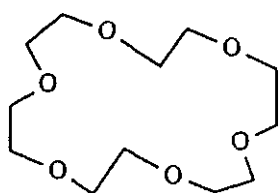
Kompleks metalu przejściowego, który formalnie ma 18 elektronów na zewnętrznej powłoce centralnego atomu metalu.

koordynacyjnie nienasycony • coordinatively unsaturated

Kompleks metalu przejściowego, który ma mniej ligandów niż występuje w koordynacyjnie nasyconym kompleksie. Te kompleksy zwykle mają mniej niż 18 elektronów na zewnętrznej powłoce centralnego atomu metalu.

korona • crown

Indywidualne molekularne stanowiące monocykliczny *ligand*, który zawiera trzy lub więcej *miejsz wiązania* utrzymywane razem wiązaniami kowalencyjnymi i zdolne do wiązania *gościa* w centralnym (lub blisko centrum) położeniu. Utworzone *addukty*, są czasami nazywane „*koronowane*”. Najlepiej znanymi składnikami tej grupy są makrocykliczne polietery, takie jak „18-korona-6”, zawierające szereg powtarzających się jednostek $-\text{CR}_2-\text{CR}_2\text{O}-$ (gdzie R jest najczęściej H) i znane są jako etery koronowe.



„18-korona-6”

PEDERSEN (1967); CRAM et al. (1986).

Patrz także *gospodarz*.

koronowany • coronate

Patrz *korona*.

kosfera • cosphere

Patrz *obszar cybotaktyczny*.

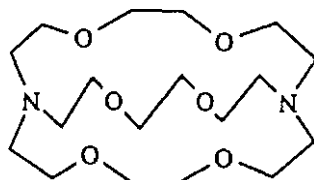
krotność wiązania • bond number

Liczba wiązań, utworzonych z par elektronów, pomiędzy dwoma jądrami w danym wzorze Lewisa. Na przykład w etenie krotność wiązania pomiędzy atomami węgla jest dwa, a pomiędzy atomami węgla i wodoru jeden.

kryptand • cryptand

Indywidualne molekularne zawierające cykliczny lub policykliczny zestaw *miejsc wiązania* zawierający trzy lub więcej *miejsc wiązania* utrzymywanych razem *wiązaniami kowalencyjnymi*, które określają granice cząsteczkowej wnęki w taki sposób, że może wiązać („ukrywać” we wnęce) inne *indywidualne molekularne, gościa* (kation, anion lub obojętny rodzaj), silniej niż części zestawu osobno (przy takim samym całkowitym stężeniu miejsc wiązania). W ten sposób utworzony addukt nazywa się „kryptat”. Termin na ogół jest ograniczany do bicyklicznych i oligocyklicznych *indywiduów molekularnych*.

Przykład



Czasami do tej grupy zaliczane są odpowiednie monocykliczne ligandy (korony), jeżeli można uznać, że określają granice wnęki, w której *gość* może się ukryć. Dla pewnych szczególnych ligandów używane są nazwy „podand” i „sferand”. Płaskie wielokleszczowe ligandy, takie jak porfiryny, nie są normalnie traktowane jako kryptandy.

DIETRICH, LEHN, and SAUVAGE (1969).

Patrz również *gospodarz*.

Wkład do rozwijającej się terminologii patrz także VÖGTLE (1980).

krytyczne stężenie micelarne (cmc) • critical micelle concentration (cmc)

Występuje stosunkowo mały zakres stężeń pomiędzy granicą, poniżej której prawie nie wykrywa się *miceli* i granicą powyżej której prawie wszystkie dodatkowe cząsteczki surfaktanta tworzą *micele*. Wiele właściwości roztworów surfaktanta, wykreślone względem stężenia, wykazują zmiany z różną szybkością poniżej i powyżej tego zakresu. Przez ekstrapolację jakiejś właściwości powyżej i poniżej tego zakresu aż do położenia ich przecięcia można otrzymać wartość znaną jako krytyczne stężenie micelizacji (krytyczne stężenie micelarne), symbol c_M , skrót cmc (lub c.m.c.). Ponieważ

wartości otrzymane w wyniku użycia różnych właściwości nie są całkowicie takie same, należy jasno określić metodę, którą cmc jest ustalane.

Patrz IUPAC MANUAL APPENDIX II (1972).

Patrz również *odwrócona micela*.

kwas • acid

Indywidualność molekularne lub *rodzaj chemiczny* zdolny do oddania hydronu (protonu) (patrz *kwasy Brønsteda*) lub zdolne do tworzenia wiązania kowalencyjnego z parą elektronów (patrz *kwasy Lewisa*). Patrz także *twardy kwas*.

kwasy Brønsteda (kwasy Brønsteda) • Brønsted acid (Brønsted acid)

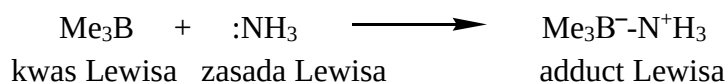
Indywidualność molekularne zdolne do dostarczania *hydronu* (protonu) do zasady, (to znaczy „donor hydronu”), lub odpowiedniego *rodzaju chemicznego*. Na przykład: H_2O , H_3O^+ , $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, H_2SO_4 , HSO_4^- , HCl , CH_3OH , NH_3 .

Patrz także *sprzężona para kwas – zasada*.

kwasy Lewisa • Lewis acid

Indywidualność molekularne (i odpowiedni *rodzaj chemiczny*), które jest akceptorem pary elektronowej i dlatego ma zdolność do reagowania z *zasadą Lewisa* z utworzeniem *adduktu Lewisa* przez uwspólnienie pary elektronowej dostarczonej przez *zasadę Lewisa*.

Na przykład:



Patrz także *koordynacja*, *wiązanie dipolarne*.

kwasy magiczne • magic acid

Patrz *superkwas*.

kwasowość • acidity

(1) Związku

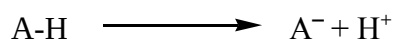
Dla *kwasów Brønsteda* oznacza skłonność związku do działania jako dawca *hydronu*. Może być wyrażona ilościowo przez kwasową stałą dysocjacji związku w wodzie lub innym określonym środowisku. Dla *kwasów Lewisa* odnosi się do stałej asocjacji *adduktów Lewisa* i π -*adduktów*.

(2) Środowiska

Użycie terminu jest głównie ograniczone do środowiska *kwasów Brønsteda* i oznacza tendencję środowiska do hydronowania określonej zasady odniesienia. Właściwość ta jest ilościowo wyrażana przez odpowiednią *funkcję kwasowości*.

kwasowość fazy gazowej • gas-phase acidity

Ujemna zmiana energii Gibbsa (ΔG_r°) dla reakcji:



w fazie gazowej

BARTMESS i MC IVER (1979).

kwasowość Lewisa • Lewis acidity

Termodynamiczna skłonność substancji do działania jako *kwasy Lewisa*. Porównywalnymi miarami tej właściwości są stałe równowagi dla tworzenia *adduktów Lewisa* serii *kwasów Lewisa* ze wspólną *zasadą Lewisa*, pełniącą rolę zasady odniesienia.

Patrz także *liczba akceptorowa (AN)*, *elektrofilowość*.

kwasowość nadmiarowa • excess acidity

Patrz *równania Bunnetta-Olsena*, *równanie Coxa-Yatesa*.

L

labilne • labile

Termin ten jest luźno stosowany do opisu stosunkowo *niestabilnych* i *przejściowych rodzajów chemicznych* albo (rzadziej) do stosunkowo *stabilnych* ale reaktywnych rodzajów. Dlatego nie może być użyty bez objaśnienia zamierzonego znaczenia.

Patrz także *inertny*, *trwały (kinetycznie)*, *reaktywny*, *niereaktywny*.

liczba akceptorowa (AN) • acceptor number (AN)

Opracowana przez GUTMANNA (1976) ilościowa miara *kwasowości Lewisa*.

liczba donorowa (DN) • donor number (DN)

Ilościowa miara *zasadowości Lewisa* opracowana przez GUTMANNA

liczba koordynacyjna • coordination number

Liczbą koordynacyjną określonego atomu w *rodzaju chemicznym* nazywa się liczbę innych atomów związanych bezpośrednio z tym atomem [patrz IUPAC INORGANIC NOMENCLATURE (1990); reguła 1-10-2.5]. Na przykład liczbą koordynacyjną atomu węgla w metanie jest cztery i jest pięć w protonowanym metanie, CH_5^+ . Terminu „liczba koordynacyjna” używa się w innym sensie w opisie krystalograficznym kryształów jonowych.

liczba stechiometryczna • stoichiometric number

Patrz *szybkość reakcji*.

liczba utlenienia • oxidation number

Patrz NOMENCLATURE OF INORGANIC CHEMISTRY (IUPAC Recommendations 2005) Reguła IR-4.6 i IR-9.1.

Patrz także *utlenianie*.

liczenie spinów • spin counting

Patrz *pułapkowanie spinów*.

ligand • ligand

Jeżeli możliwe jest wyróżnienie „centralnego atomu” w poliatomowym *indywiduum molekularnym*, to atomy lub grupy związane z tym atomem nazywa się ligandami. (Por. IUPAC INORGANIC NOMENCLATURE (1990); reguła I-10.2.3.). Termin ten używany jest zazwyczaj w połączeniu z metalicznymi „atomami centralnymi”.

W biochemii część poliatomowego *indywiduum molekularnego* może być uznana za centralną i atomy, grupy lub cząsteczki powiązane z tą częścią są uznawane za ligandy.

(Por BIOCHEMICAL NOMENCLATURE (1992)).

ligand mostkujący • bridging ligand

Ligand przyłączony do dwóch lub więcej , zwykle metalicznych, atomów centralnych.

IUPAC INORGANIC NOMENCLATURE (1990).

lipofilowy • lipophilic

Dosłownie „kochający tłuszcz”. Nazwę tę stosuje się do *indywiduów molekularnych* (lub do ich części) mających skłonność do rozpuszczania się w tłuszczopodobnych (np. węglowodorach) rozpuszczalnikach.

Patrz także *hydrofilowy, oddziaływanie hydrofobowe*.

LUMO • LUMO

Patrz *orbitale graniczne*.

luźna para jonowa • loose ion pair

Patrz *para jonowa*.

Ł**ładunek efektywny • effective charge**

Zmiana efektywnego ładunku jest wielkością otrzymaną przez porównanie *efektu polarnego* podstawników na energie swobodne szybkości lub procesów równowagowych z efektem podstawników na standardową równowagę jonizacji. Jeżeli określone są efektywne ładunki dla stanów w równowadze standardowej, to możliwy jest pomiar efektywnych ładunków dla stanów w danej reakcji lub w równowadze.

WILLIAMS (1984, 1992).

łączność • connectivity

W kontekście chemicznym, informacja zawarta we *wzorze płaskim* ale pomijająca wskazanie dotyczące krotności wiązań.

M**mechanizm • mechanism**

Szczegółowy opis procesu prowadzącego od reaktantów do produktów reakcji, zawierający możliwie pełną charakterystykę składu, struktury, energii i innych właściwości *produktów*

pośrednich reakcji, produktów i *stanów przejściowych*. Dający się zaakceptować mechanizm określonej reakcji (a może być wiele takich alternatywnych mechanizmów, nie wykluczonych przez dane doświadczalne) musi być zgodny ze stechiometrią reakcji, *prawem szybkości* i wszystkimi innymi dostępnymi danymi eksperymentalnymi, takimi jak stereochemiczny przebieg reakcji. Często w opisie mechanizmu reakcji uwzględnia się wnioski wynikające z ruchu elektronów, które dynamicznie przetwarzają kolejne *rodzaje chemiczne* wzdłuż *ścieżki reakcji*, co symbolizuje się zakrzywionymi strzałkami.

Należy zauważyć, że dla wielu reakcji wszystkie te informacje nie są dostępne, a sugerowany mechanizm jest oparty na niekompletnych danych eksperymentalnych. Niewłaściwym jest użycie terminu mechanizm do opisu prawdopodobnej kolejności w zbiorze wieloetapowych reakcji. Powinno się to nazwać następstwem reakcji a nie mechanizmem.

Patrz także *diagram energii Gibbsa*.

mechanizm graniczny • *borderline mechanism*

Mechanizm pośredni pomiędzy dwoma skrajnościami, na przykład podstawienie nukleofilowe pośrednie pomiędzy S_N1 i S_N2 , albo pośrednie pomiędzy przeniesieniem elektronu a S_N2 .

mechanizm przeniesienia pojedynczego elektronu (SET) • *single-electron transfer mechanism (SET)*

Mechanizm reakcji charakteryzowany przeniesieniem pojedynczego elektronu pomiędzy rodzajami pojawiającymi się na *współrzędnej reakcji* jednego z *elementarnych etapów*.

mechanizm reakcji • *reaction mechanism*

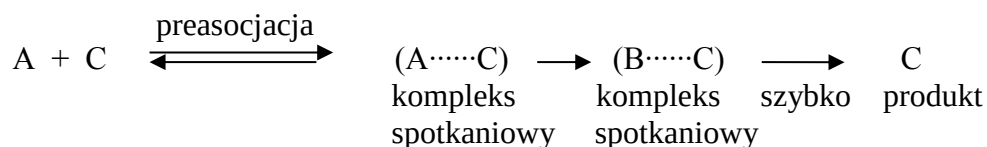
Patrz *mechanizm*.

mechanizm sprzężenia • *conjugative mechanism*

Patrz *efekt elektronowy*.

mechanizm widza • *spectator mechanism*

Mechanizm *preasocjacji*, w którym jedno z *indywidualów molekularnych*, C, jest już obecne w *parze spotkaniowej* z A w czasie tworzenia B z A, ale nie bierze udziału w tworzeniu B, na przykład:



Tworzenie B z A może być reakcją dwucząsteczkową z jakimś innym reagentem. Ponieważ C nie uczestniczy w tworzeniu A, jest opisywane jako obecne i dlatego taki mechanizm nazywa się czasem mechanizmem widza.

Patrz także *kontrola dyfuzyjna mikroskopowa*.

metal molekularny • molecular metal

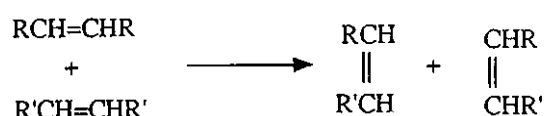
Materiał niemetaliczny, którego właściwości są podobne do właściwości metali, zazwyczaj w wyniku utleniającego domieszkowania (dopingu) np. poliacetylen w następstwie utleniającego domieszkowania jodem.

metastabilny (rodzaj chemiczny) • metastable (chemical species)

Patrz *przejściowy (rodzaj chemiczny)*.

metateza • metathesis

Proces *dwucząsteczkowy* formalnie obejmujący wymianę wiązania (lub wiązań) pomiędzy podobnymi oddziałującymi *rodzajami chemicznymi*, tak, że przynależności wiązań w produktach są identyczne (lub bardzo podobne) do wiązań w reaktantach. Na przykład:



(Termin pochodzi z chemii nieorganicznej i miał tam inne znaczenie, ale to starsze zastosowanie nie jest używane w fizycznej chemii organicznej).

metoda perturbacji izotopowej • isotopic perturbation, method of

Pomiar różnicy przesunięć w widmach magnetycznego rezonansu jądrowego wynikający z wpływu izotopu na szybką (zdegenerowaną) równowagę pomiędzy dwoma równoważnymi rodzajami, za wyjątkiem podstawienia izotopowego. Ten pomiar może być wykorzystany do rozróżnienia szybko równowagującej się mieszaniny z uśrednioną w czasie symetrią od pojedynczej struktury o wyższej symetrii.

SIEHL (1987)

+ metylen • + methylene

Patrz *karben*.

+ metylidyn • + methylidyne

Patrz *karbyn*

mezofaza • mesophase

Faza związku ciekłokrystalicznego pomiędzy fazą krystaliczną a fazą cieczy izotropowej.

mezomeria • mesomerism

W zasadzie synonim *rezonansu*. Termin szczególnie związany z obrazem elektronów π , jako mniej zlokalizowanych w rzeczywistej cząsteczce niż we wzorze Lewisa.

Termin ma sugerować, że prawidłowe przedstawienie struktury jest wypadkową dwóch lub większej liczby wzorów Lewisa.

Patrz także *aromatyczny (2)*, *delokalizacja*.

micela • micelle

Surfaktanty w roztworze są często koloidami asocjacyjnymi, to znaczy wykazują tendencję do tworzenia agregatów o rozmiarach koloidalnych. Agregaty te są w równowadze z cząsteczkami lub jonami, z których są utworzone. Takie agregaty nazywane są micelami.

Patrz także *micela odwrócona*.

IUPAC MANUAL APPENDIX II (1972).

micela odwrócona • inverted micelle

Odwracalne tworzenie się koloidów asocjacyjnych z surfaktantów w rozpuszczalnikach niepolarnych prowadzi do powstawania agregatów zwanych micelami odwróconymi (lub micelami odwrotnymi). Taka asocjacja jest często typu:



w jej wyniku nie obserwuje się zjawiska *krytycznego stężenia micelarnego*.

W miceli odwróconej polarne grupy surfaktanta są skoncentrowane w jej wnętrzu, a grupy *lipofilowe* rozciągają się w kierunku i do wnętrza rozpuszczalnika niepolarnego.

miejsce związania • binding site

Określony obszar (lub atom) w *indywiduum molekularnym* zdolny do stabilizującego oddziaływania z innym *indywiduum molekularnym*. Jako przykład może służyć oddziaływanie pomiędzy aktywnym miejscem enzymu i *substratem*. Typowymi formami oddziaływania są *wiązanie wodorowe*, *koordynacja* lub tworzenie *pary jonowej*.

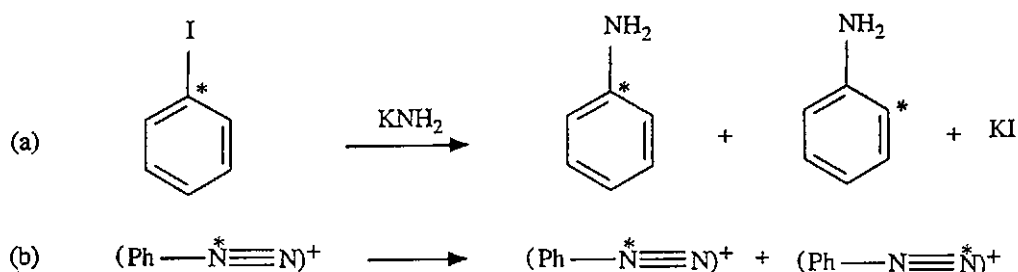
Dwa miejsca związania w dwu różnych *indywiduach molekularnych* są komplementarne, jeżeli ich oddziaływanie jest stabilizujące.

mieszanie • scrambling

Patrz *mieszanie izotopowe*.

mieszanie izotopowe • isotopic scrambling

Osiągnięcie lub proces osiągnięcia równowagi w rozkładzie izotopów w obrębie określonego zbioru atomów w *rodzaju chemicznym* lub grupie rodzajów chemicznych. Na przykład



(* wskazują pozycję izotopowo różnego atomu).

Patrz również *czynnik frakcjonowania*.

międzycząsteczkowy • intermolecular

- (1) Określenie każdego procesu, który polega na przeniesieniu atomów, *grup*, elektronów itd., lub wzajemnych oddziaływań między dwoma lub większej liczbie indywiduów molekularnych.
- (2) Odnoszący się do porównywania różnych *indywiduów molekularnych*.
Patrz również *wewnątrzcząsteczkowy*.

miękka zasada • soft base

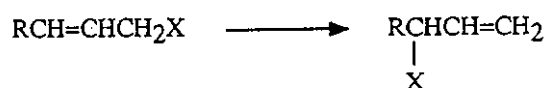
Patrz *twarda zasada*.

miękki kwas • soft acid

Patrz *twardy kwas*.

migracja • migration

- (1) Zazwyczaj *wewnątrzcząsteczkowe* przeniesienie atomu lub *grupy* w trakcie *przegrupowania cząsteczkowego*.
- (2) Przeniesienie *wiązania* do nowej pozycji w obrębie tego samego *indywiduum molekularnego* znane jest pod nazwą „migracji wiązania”.
Przegrupowanie allilowe, np.



jest przykładem obu typów migracji.

migracja wiązania • bond migration

Patrz *migracja*.

mikroskopowe zdarzenie chemiczne • microscopic chemical event

Patrz *reakcja chemiczna, cząsteczkowość*.

moc jonizacji • ionizing power

Termin oznaczający tendencję określonego rozpuszczalnika do sprzyjania *jonizacji* obojętnej, lub rzadziej, naładowanej substancji rozpuszczonej. Termin jest stosowany zarówno w kontekście kinetycznym, jak i termodynamicznym.

Patrz również parametr E_T Dimrotha-Reichardta, równanie Grunwalda-Winsteina, wartość Z .

molekularność • molecularity

Liczba indywiduów molekularnych reaktantów, które uczestniczą w „mikroskopowym zdarzeniu chemicznym”, stanowiącym reakcję elementarną. (Dla reakcji w roztworze w liczbie tej nie uwzględnia się indywiduów molekularnych, które tworzą część środowiska i których udział polega wyłącznie na solwatacji substancji rozpuszczonych). Reakcja, dla której cząsteczkowość wynosi jeden, jest nazywana jednocząsteczkową, dla cząsteczkowości dwa – dwucząsteczkową, a dla trzy – trózcząsteczkową.

Patrz także *reakcja chemiczna*, *rząd reakcji*.

molekuła • molecule

Synonim cząsteczki.

Patrz *cząsteczka*.

multidentny • multident

Patrz *ambidentny*.

μ (mu) i $\underline{\mu}$ • μ (mu) i $\underline{\mu}$

Notacja ligandu (przedrostek) mostkującego dwa lub większą liczbę centrów metalicznych. Symbol $\underline{\mu}$ jest stosowany do momentów dipolowych.

N

napięcie • strain

Napięcie występuje w *indywiduum molekularnym* lub *stanie przejściowym* w przypadku, gdy następuje podwyższenie energii z powodu niekorzystnych długości wiązań, kątów pomiędzy wiązaniami bądź kątów dwuściennych („napięcie torsyjne”), które odbiegają od typowych ich wartości w podobnych cząsteczkach. Napięcie definiuje się ilościowo jako standardową entalpię danej struktury względem struktury (rzeczywistej lub hipotetycznej) nie zawierającej napięć, utworzonej z tych samych atomów i tego samego rodzaju wiązań. (Entalpia tworzenia cyklopropanu wynosi $53,6 \text{ kJ mol}^{-1}$, podczas gdy entalpia wyliczona dla trzech „normalnych” grup metylenowych, z acyklicznych modeli, wynosi -62 kJ mol^{-1} . Wynika stąd, że cyklopropan jest destabilizowany przez energię napięcia o około 115 kJ mol^{-1}).

Patrz *obliczenia mechaniki molekularnej*.

NHOMO • NHOMO

Patrz *orbital przygraniczny*.

niejednoznaczność kinetyczna • kinetic ambiguity

Synonim *równoważności kinetycznej*.

nitren • nitrene

Ogólna nazwa dla :NH i jego podstawionych pochodnych zawierających obojętny elektrycznie monowalencyjny atom azotu z czterema niewiążącymi elektronami. Dwa z nich są sparowane, pozostałe dwa mają spiny równoległe (stan tripletowy) lub antyrównoległe (stan singletowy). Nazwa nitren jest ścisłą analogią *karbenu* i jako nazwa ogólna jest preferowana względem proponowanych licznych alternatyw („imen”, „rodnik iminy”, „azen”, „azakarben”).

Patrz LWOWSKI (1970).

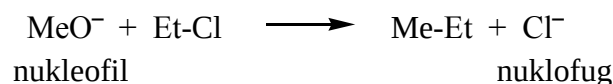
normalny kinetyczny efekt izotopowy • normal kinetic isotope effect

Patrz *efekt izotopowy*.

nukleofil, nukleofilowy • nucleophile, nucleophilic

Nukleofil (albo reagent nukleofilowy) jest reagentem, który tworzy wiązanie ze swoim partnerem (*elektrofilem*) przez dostarczenie wiążących elektronów.

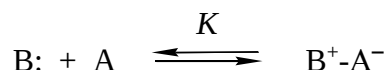
„Reakcja podstawienia nukleofilowego” jest reakcją *heterolityczną*, w której reagent dostarczający grupę wchodzącą działa jako nukleofil. Na przykład:



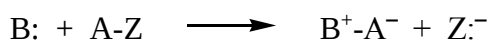
Termin “nukleofilowy” jest używany również do oznaczenia widocznego charakteru polarnego pewnych *rodników*, wywnioskowanego z ich większej względnej reaktywności z miejscami reakcji o niższej gęstości elektronowej. Reagenty nukleofilowe są *zasadami Lewisa*.

nukleofilowość • nucleophilicity

1. Wykazywanie właściwości *nukleofilowych*.
2. Względna reaktywność reagenta *nukleofilowego*. (Niekiedy jest ona także określana jako „moc nukleofilowa”). Jakościowo pojęcie jest związane z zasadowością Lewisa. Jednakże, zasadowość Lewisa mierzy się przez względne stałe równowagi:



zaś nukleofilowość zasady Lewisa mierzy się przez względne *stałe szybkości reakcji* różnych reagentów nukleofilowych ze wspólnym *substratem*, najczęściej polegających na tworzeniu wiązania z atomem węgla:



Patrz także *elektrofilowość*, *równanie Richie*, *równanie Swaina-Scotta*.

nukleofug • nucleofuge

Grupa opuszczająca, która zabiera ze sobą wiążącą parę elektronów. Na przykład, w reakcji *hydrolizy* chlorku alkilu, Cl^- jest nukleofugiem. Skłonność atomów lub grup do odchodzenia z parą wiążących elektronów nazywana jest nukleofugalnością.

Przymiotnikiem tego terminu jest nukleofugowy.

Patrz także *elektrofug*, *nukleofil*.

niereaktywny • unreactive

Nie ulegający reakcji z określonym *rodzajem chemicznym* w określonych warunkach. Termin ten nie powinien być używany w znaczeniu *stabilny*, ponieważ względnie bardziej stabilne rodzaje chemiczne niż pewne rodzaje chemiczne odniesienia mogą być bardziej *reaktywne* w stosunku do innego partnera reakcji.

niestabilny • unstable

Przeciwnieśwo *stabilnego*, co oznacza, że dany *rodzaj chemiczny* ma większą molową energię Gibbsa niż przyjęty standard. Termin ten nie powinien być używany zamiast *reaktywny* lub

przejściowy, chociaż bardziej reaktywne lub *przejściowe* rodzaje chemiczne są często także mniej stabilne.

(Bardzo niestabilne rodzaje chemiczne mają tendencję do ulegania egzotermicznemu *jednocząsteczkowemu* (*unimolekularnemu*) rozkładowi. Zmiany w strukturze tego rodzaju pokrewnych rodzajów chemicznych na ogół mają mniejszy wpływ na energię *stanów przejściowych* tych rozkładów niż na stabilność rozkładających się rodzajów chemicznych. Dlatego niska stabilność może występować równolegle z dużą szybkością rozkładu jednocząsteczkowego (*unimolekularnego*)).

O

objętość aktywacji, $\Delta^\ddagger V$ • *volume of activation, $\Delta^\ddagger V$*

Wielkość wyprowadzona z zależności *stałej szybkości* reakcji od ciśnienia (na ogół stosowana do reakcji w roztworach), zdefiniowana równaniem:

$$\Delta^\ddagger V = -RT(\partial \ln k / \partial p)_T$$

przy założeniu, że stałe szybkości wszystkich reakcji (z wyjątkiem reakcji pierwszego rzędu) są wyrażone w jednostkach stężenia niezależnych od ciśnienia, takich jak mol dm⁻³ w stałej temperaturze i ciśnieniu.

Objętość aktywacji jest interpretowana, zgodnie z teorią *stanu przejściowego* jako różnica pomiędzy molowymi objętościami cząstkowymi stanu przejściowego ($^\ddagger V$) i sumą objętości cząstkowych reaktantów w tej samej temperaturze i pod tym samym ciśnieniem, tj.:

$$\Delta^\ddagger V = ^\ddagger V - \sum ({}_r V_R)$$

gdzie r jest rzędem reakcji w odniesieniu do reaktanta R a V_R jest cząstkową objętością molową.

obliczenia mechaniki molekularnej • *molecular mechanics calculation*

Empiryczna metoda obliczeniowa stosowana do oszacowania struktury i energii dla różnych konformacji cząsteczek. Metoda ta oparta jest na założeniu „naturalnych” długości wiązań i kątów, odchylenia od których powodują napięcia, i na występowaniu oddziaływań torsyjnych oraz przyciągających i/albo odpychających sił *van der Waalsa* i dipolarnych pomiędzy niezwiązanymi atomami. Metoda jest także nazywana empirycznym obliczaniem pola sił.

obliczenia za pomocą pola siłowego • *force-field calculations*

Patrz *obliczenia mechaniki molekularnej*.

obszar cybotaktyczny • *cybotactic region*

Ta część roztworu w sąsiedztwie cząsteczki rozpuszczalnika, w której uporządkowanie cząsteczek rozpuszczalnika jest zmodyfikowane obecnością tej cząsteczki. Używa się również terminu rozpuszczalnikowa „kosfera” substancji rozpuszczonej.

KOSOWER (1968); STEWART i MORROW (1927).

Patrz również *solwatacja*.

oddziaływanie hydrofobowe • hydrophobic interaction

Tendencja węglowodorów (lub *lipofilowych* węglowodoro-podobnych grup cząsteczek substancji rozpuszczonej) do tworzenia agregatów *międzycząsteczkowych* w *środku* wodnym i analogiczne oddziaływania wewnątrzcząsteczkowe. Nazwa wywodzi się z przypisania tego zjawiska pozornemu odpychaniu się pomiędzy wodą i węglowodorem. Jednak to zjawisko należy przypisywać wpływowi grup węglowodoro-podobnych na oddziaływanie woda-woda.

Nie zaleca się stosowania mylącego alternatywnego terminu „wiązanie hydrofobowe”.

oddziaływanie dipol-dipol • dipole-dipole interaction

Międzycząsteczkowe lub wewnątrzcząsteczkowe oddziaływanie pomiędzy, odpowiednio, cząsteczkami lub grupami mającymi stały elektryczny moment dipolowy. Siła oddziaływania zależy od odległości i względnej orientacji dipoli. Termin stosuje się również do wewnątrzcząsteczkowych oddziaływań pomiędzy wiązaniami mającymi stałe momenty dipolowe.

Patrz także *siły van der Waalsa*.

oderwanie • abstraction

Patrz *abstrakcja*.

odłączenie • detachment

Odwrotność *przyłączenia*

Patrz również *przyłączenie elektronu*.

odłączenie elektronu • electron detachment

Odwrotność *przyłączenia elektronu*.

odslanianie • deshielding

Patrz *przesłanianie*.

odwrotna micela • reverse micelle (or reversed micelle)

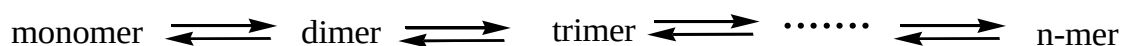
Patrz *micela odwrócona*.

odwrotny kinetyczny efekt izotopowy • inverse kinetic isotope effect

Patrz *efekt izotopowy*.

odwrócona micela • inverted micelle (or reversed micelle)

Odwracalne tworzenie się zasocjowanych koloidów z surfaktantów w niepolarnych rozpuszczalnikach prowadzi do agregatów nazywanych odwróconymi (albo odwrotnymi) micelami. Asocjacja taka jest często typu:



a w rezultacie zjawisko *krytycznego stężenia micelarnego* (lub efektu analogicznego) nie jest obserwowane.

W odwróconej miceli grupy polarne surfaktantów są skupione wewnątrz, a grupy lipofilowe skierowane są w kierunku do rozpuszczalnika.

ogólna kataliza kwasowa • general acid catalysis

Kataliza reakcji chemicznej za pomocą różnych kwasów Brønsteda (które mogą obejmować solwatowany jon wodorowy), w której szybkość katalizowanej części reakcji określa wyrażenie $\Sigma k_{HA}[HA]$ pomnożone przez pewną funkcję stężeń substratów. (Kwasy HA nie ulegają zmianie podczas całej reakcji). Ogólną katalizę kwasową można odróżnić eksperymentalnie od specyficznej katalizy kationami wodorowymi (hydronami) przez obserwację szybkości reakcji jako funkcji stężenia buforu.

Patrz także kataliza, współczynnik katalityczny, kataliza wewnątrzcząsteczkowa, pseudo-kataliza, specyficzna kataliza.

ogólna kataliza zasadowa • general base catalysis

Kataliza reakcji chemicznej za pomocą różnych zasad Brønsteda (które mogą obejmować jon wodorowy), w której szybkość katalizowanej części reakcji określa wyrażenie $\Sigma k_B[B]$ pomnożone przez pewną funkcję stężenia substratu.

Patrz także ogólna kataliza kwasowa.

okres indukcji • induction period

Początkowa powolna faza reakcji chemicznej, która później przyspiesza. Okresy indukcji są często obserwowane w reakcjach rodnikowych, ale mogą także wystąpić w innych układach (na przykład przed osiągnięciem przez reaktanty stężenia stanu stacjonarnego).

okres półtrwania, $t_{1/2}$ (jednostka SI: s) • half-life, $t_{1/2}$ (SI unit: s)

W eksperymentach kinetycznych czas, w którym stężenie określonego reagującego rodzaju maleje do połowy początkowej wartości. (Jego zależność od początkowego stężenia zależy od rzędu reakcji. Jest niezależne od początkowego stężenia tylko w przypadku procesów pierwszego rzędu).

Patrz także czas życia.

orbital • orbital

Patrz orbital atomowy, orbital molekularny.

orbital atomowy • atomic orbital

Funkcja falowa jednego elektronu opisująca elektron w efektywnym polu wytworzonym przez jądro i inne obecne elektrony.

Patrz także orbital molekularny.

orbital cząsteczkowy • molecular orbital

Patrz orbital molekularny.

orbitale graniczne • frontier orbitals

Najbogatszy energetycznie zajęty orbital molekularny - HOMO (zapełniony lub częściowo zapełniony) i najuboższy energetycznie niezajęty orbital molekularny - LUMO (pusty lub częściowo

pusty) określonego *indywiduum molekularnego*. Analiza wzajemnego oddziaływania orbitali granicznych reagujących *indywiduów molekularnych* umożliwia interpretację przebiegu reakcji, stanowi ona uproszczenie teorii perturbacji *orbitali molekularnych* w reakcjach chemicznych.

FUKUI, YONEZAWA i SHINGU (1952); FLEMING (1976).

Patrz także *SOMO, subjacent orbital*.

orbital molekularny • molecular orbital

Funkcja falowa jednoelektronowa opisująca elektron poruszający się w efektywnym polu wytworzonym przez jądra i wszystkie inne elektrony *indywiduum molekularnego* zawierającego więcej niż jeden atom. Takie orbitale molekularne można w określony sposób transformować w funkcje składowe, aby otrzymać „zlokalizowane orbitale molekularne”. Orbitale molekularne można także opisać biorąc za podstawę liczbę jąder (lub centrów), które one obejmują, jako orbitale molekularne dwucentrowe, wielocentrowe itd.

Orbital zazwyczaj przedstawia się przez szkicowanie konturów, na których funkcja falowa ma stałe wartości (mapa konturowa), lub zaznaczając schematycznie obwiednię, w której występuje, w dowolny sposób ustalone, wysokie (powiedzmy 95%) prawdopodobieństwo znalezienia elektronów zajmujących ten orbital, podając także algebraiczny znak (+ lub –) funkcji falowej w każdej części tego obszaru.

orbital przygraniczny • subjacent orbital

Orbital sąsiedni do najwyższego zajętego orbitalu atomowego („NHOMO” nazywany również „HOMO”) i drugi najniższy niezajęty orbital molekularny (SLUMO). Stwierdzono, że orbitale przygraniczne odgrywają czasami ważną rolę przy interpretacji oddziaływań cząsteczkowych w podejściu według *orbitali granicznych*.

NHOMO – Next to the Highest Occupied Molecular Orbital;

SLUMO – Second Lowest Unoccupied Molecular Orbital.

BERSON (1972)

orbital σ (orbital sigma) • σ -orbital (sigma orbital)

Patrz *sigma, pi*.

orbital π • π -orbital

Patrz *sigma, pi*.

orbital typu Slatera • Slater-type orbital

Przybliżony orbital atomowy usiłujący dopuścić odpychanie elektron-elektron przez skalowanie ładunku nuklearnego każdego orbitalu.

P

para geminalna • geminate pair

Para *indywiduów molekularnych* w bliskiej odległości w roztworze wewnątrz klatki rozpuszczalnika powstająca w wyniku reakcji (np. rozerwanie wiązania, przeniesienie elektronu, przeniesienie grupy) prekursora, który stanowił pojedyncze indywiduum kinetyczne.

Patrz także *para jonowa, para rodnikowa*.

para jonowa • ion pair

Para przeciwnie naładowanych jonów utrzymująca się razem dzięki przyciąganiu kulombowskiemu, bez utworzenia *wiązania kowalencyjnego*. Eksperymentalnie para jonowa zachowuje się jak jednostka przy ustalaniu przewodnictwa, zachowania kinetycznego, właściwości osmotycznych itp.

Zgodnie z definicją Bjerruma przeciwnie naładowane jony, których środki znajdują się bliżej niż odległość

$$q = 8,36 \times 10^6 z^+ z^- (\epsilon_r T) \text{ pm}$$

uważa się za parę jonową („para jonowa Bjerruma”). (z^+ i z^- są ładunkami jonów a ϵ_r jest względną przenikalnością (lub stałą dielektryczną) środowiska).

Para jonów, w której jony są w bezpośrednim kontakcie (i nie są rozdzielone rozpuszczalnikiem lub innymi obojętnymi cząsteczkami) określana jest jako „zwarta para jonowa” (lub ‘intymna’ albo „kontaktowa para jonowa”). Zwartą parę jonów X^+ i Y^- przedstawia się symbolicznie jako X^+Y^- .

Dla odróżnienia, para jonowa, której jony rozdzielone są jedną lub kilkoma cząsteczkami rozpuszczalnika albo innymi obojętnymi cząsteczkami jest określana jako „luźna para jonowa”, symbolicznie przedstawianą jako $X^+ II Y^-$. Składniki luźnej pary jonowej mogą łatwo wymieniać się z wolnymi jonami lub jonami, które są składnikami innych luźnych par jonowych obecnych w roztworze. Wymianę taką można wykryć (np. przez znaczenie izotopowe) i w ten sposób eksperymentalnie odróżnić zwarte i luźne pary jonowe.

Czasami wprowadza się dalsze pojęciowe rozróżnienie pomiędzy dwoma typami luźnych par jonowych. W „parze jonowej łączonej rozpuszczalnikiem” składniki pary są rozdzielone jedną cząsteczką rozpuszczalnika, natomiast w „parze jonowej separowanej rozpuszczalnikiem” bierze udział więcej niż jedna cząsteczka rozpuszczalnika. Jednak określenie „para jonowa separowana rozpuszczalnikiem” powinno być używane i interpretowane ostrożnie, ponieważ było ono także szeroko używane jako mniej specyficzny termin dla „luźnej” pary jonowej.

Patrz także *efekt wspólnego jonu, dysocjacja, powrót pary jonowej, specyficzny efekt solny*.

para jonowa rozdzielona rozpuszczalnikiem • solvent- separated ion pair

Patrz *para jonowa*.

para jonowa ścisła • intimate ion pair

Patrz *para jonowa*..

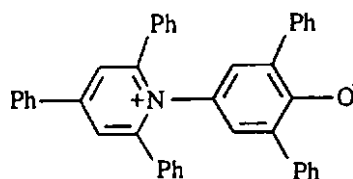
paramagnetyczny • paramagnetic

Substancja wykazująca podatność magnetyczną większą od 0 jest paramagnetyczna. Substancja taka jest wciągana do pola magnetycznego.

Patrz także *diamagnetyczny*.

parametr Dimrotha-Reichardta E_T • Dimroth-Reichardt E_T parameter

Miara *siły jonizacji* (nieściśle *polarności*) rozpuszczalnika oparta na maksimum liczby falowej pasma absorpcji elektronowej o najdłuższej długości fali związku poniżej



w danym rozpuszczalniku. E_T nazywane przez twórców $E_T(30)$, jest dane równaniem:

$$E_T = 2,859 \times 10^{-3} \gamma$$

$$= 2,859 \times 10^4 \lambda^{-1}$$

gdzie E_T jest w kcal/mol, γ w cm^{-1} i λ w nm.

Tak zwana znormalizowana skala E_T^N jest określona jako

$$E_T^N = \frac{E_T(\text{rozpuszczalnik}) - E_T(\text{SiMe}_4)}{E_T(\text{woda}) - E_T(\text{SiMe}_4)} = [E_T(\text{rozpuszczalnik}) - 30,7]/32,4$$

DIMROTH, REICHARDT, SIEPMANN i BOHLMANN (1963), REICHARDT (1988).
Patrz także *równanie Grunwalda-Winsteina, wartość Z*.

parametr rozpuszczalnika • solvent parameter

Jakościowa miara zdolności rozpuszczalnika do oddziaływania z substancją rozpuszczoną. Takie parametry bazują na licznych różnych danych fizykochemicznych, np. *stałe szybkości*, przesunięcie solwatochromowe w widmach ultrafioletowych/widzialnych, wywołane rozpuszczalnikiem przesunięcia w częstościach w podczerwieni, itd. Niektóre parametry rozpuszczalników są czysto empiryczne, to jest oparte bezpośrednio na pomiarach eksperymentalnych. Można interpretować takie parametry jako mierzące niektóre aspekty oddziaływań rozpuszczalnik- substancja rozpuszczona albo można je uważać po prostu jako miarę *polarności* rozpuszczalnika. Inne parametry rozpuszczalnika opierają się na analizie wyników eksperymentalnych. Taki parametr uważa się za określający pewne szczególne aspekty możliwości rozpuszczalnika do oddziaływań z substancją rozpuszczoną.

Patrz REICHARDT (1965).

Patrz także *parametr E_T Dimrotha-Reichardta, równanie Grunwalda-Winsteina, parametry rozpuszczalnika Kamleta-Tafta, parametry rozpuszczalnika Koppela-Palma, parametr solwofobiowości, wartość Z*.

parametry rozpuszczalnika Koppela-Palma • Koppel-Palm solvent parameters

Parametry pozwalające na oddzielne mierzenie składowych całkowitej polarności rozpuszczalnika, to znaczy zdolności rozpuszczalnika do niespecyficznego wzajemnego oddziaływania z substancją rozpuszczoną (przenikalność elektryczna ϵ i współczynnik załamania n_D)

oraz do specyficznego oddziaływania rozpuszczalnika z substancją rozpuszczoną (zasadowość albo nukleofilowość rozpuszczalnika *B* i kwasowość albo elektrofilowość rozpuszczalnika *E*).

KOPPEL i PALM (1972).

para rodników (lub para geminalna) • radical pair (or geminate pair)

Termin używany do identyfikacji dwóch *rodników* w ścisłej bliskości w roztworze, wewnątrz klatki rozpuszczalnika. Para może utworzyć się symultanicznie w wyniku jakiegoś *unimolekularnego* procesu, np. rozkładu peroksydu, lub rodniki mogą się zetknąć dzięki dyfuzji. Kiedy rodniki są razem, nie można pominąć korelacji niesparowanych spinów elektronowych dwóch rodzajów: ta korelacja odpowiada za zjawisko *CIDNP*.

Patrz także *podwójna rekombinacja*.

parametr Hildebranda • Hildebrand parameter

Parametr będący miarą kohezji rozpuszczalnika (energii potrzebnej do utworzenia wnęki w rozpuszczalniku).

CHASTRETTE, RAJZMANN, CHANON i PURCELL (1985).

parametr solwatofobii • solvophobicity parameter

Parametr rozpuszczalnika zdefiniowany jako

$$S_p = 1 - M/M(\text{heksadekan})$$

wyprowadzony z energii przeniesienia Gibbsa ($\Delta_t G^\circ$) dla serii substancji rozpuszczonych w rozpuszczalnikach od wody poprzez liczne wodno-organiczne mieszaniny do czystych rozpuszczalników:

$$\Delta_t G^\circ(\text{do rozpuszczalnika}) = MR_T + D$$

Gdzie R_T jest parametrem substancji rozpuszczonej, a M i D charakteryzują rozpuszczalnik. Wartości M służą do określenia efektu solwatofobii, tak że wartości S_p są skalowane od jedności (woda) do zera (heksadekan).

ABRAHAM, GRELLER i MCGILL (1988).

parametry rozpuszczalnika Kamleta-Tafta • Kamlet-Taft solvent parameters

Parametry Kamleta-Tafta zależności solwatochromowej, które mierzą w całkowitej polarności rozpuszczalnika oddzielne udziały właściwości rozpuszczalników pochodzące od donora wiązania wodorowego (α), akceptora wiązania wodorowego (β) oraz dipolarności lub polaryzowalności (π^*) rozpuszczalników.

KAMLET, ABOUD i TAFT (1981).

periselektywność • periselectivity

Zróznicowanie pomiędzy dwoma, dozwolonymi ze względu na symetrię, procesami, np. *cykloaddycja* [4 + 2] w stosunku do *cykloaddycji* [4 + 6] cyklopentadienu do troponu.

pierwotny efekt kinetyczny elektrolitu • primary kinetic electrolyte effect

Patrz efekt kinetyczny elektrolitu.

pierwotny efekt kinetyczny izotopowy • primary kinetic isotope effect

Patrz efekt izotopowy.

piroliza • pyrolysis

Termoliza, zwykle wiążąca się z poddaniem substancji wysokiej temperaturze.

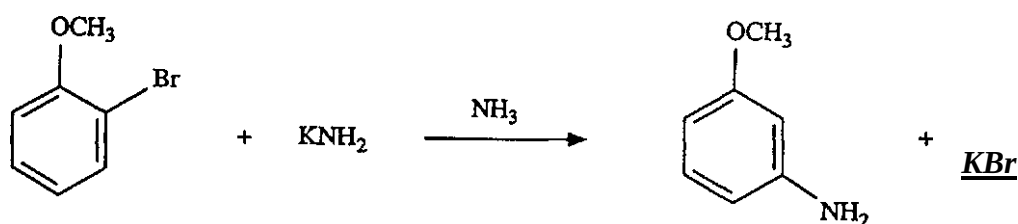
Patrz także piroliza próżniowa typu flash.

piroliza próżniowa błyskowa ('flash') • flash vacuum pyrolysis (FVP)

Reakcja termiczna molekuly przez poddanie jej krótkiemu szokowi termicznemu w wysokiej temperaturze, na ogół w fazie gazowej.

podstawienie cine • cine substitution

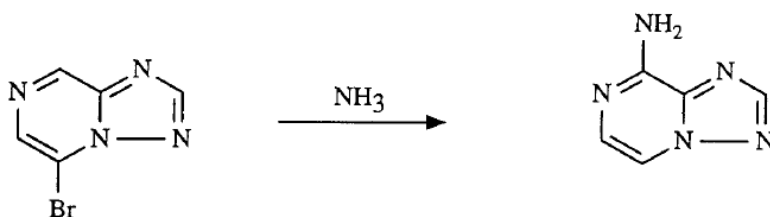
Reakcja podstawienia (na ogół aromatycznego), w której grupa wchodząca zajmuje pozycję sąsiednią do zajmowanej przez grupę opuszczającą. Na przykład:



Patrz także podstawienie tele.

podstawienie tele • tele-substitution

Reakcja podstawienia, w której grupa wchodząca zajmuje pozycję dalszą o więcej niż jeden atom od atomu z przyłączoną grupą opuszczającą.



Patrz także podstawienie cine.

podstawnik • substituent

Atom lub grupa powiązanych atomów, które można rozpatrywać jako zastępujące atom wodoru (lub dwa atomy wodoru w specjalnym przypadku dwuwiązalnych grup) w macierzystym indywiduum molekularnym (realnym lub hipotetycznym).

pojemność cieplna aktywacji $\Delta^\ddagger C_p^\circ$ (jednostka SI: $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) • *heat capacity of activation*, $\Delta^\ddagger C_p^\circ$ (SI unit: $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)

Wielkość związana ze współczynnikiem temperaturowym $\Delta^\ddagger H$ (entalpii aktywacji) i $\Delta^\ddagger S$ (entropii aktywacji) zgodnie z równaniem:

$$\Delta^\ddagger C_p = (\partial \Delta^\ddagger H / \partial T)_p = T(\partial \Delta^\ddagger S / \partial T)_p$$

Jeżeli stałą szybkości reakcji da się wyrazić w postaci $\ln k = a/T + b + c \ln T + dT$, to

$$\Delta^\ddagger C_p = (c - 1) R + 2dT$$

Patrz KOHNSTAM (1967).

polarność • polarity

W odniesieniu do rozpuszczalników, ten raczej źle zdefiniowany termin, obejmuje ich ogólną zdolność solwatacji (moc solwatacji) substancji rozpuszczonej (to jest reaktantów i produktów w przypadku równowag chemicznych, reaktantów i kompleksu aktywnego w przypadku szybkości reakcji, jonów lub cząsteczek w stanie podstawowym i w stanie wzbudzonym w przypadku absorpcji światła). Zdolność solwatacji zależy z kolei od działania wszystkich możliwych specyficznych i nie specyficznych oddziaływań międzycząsteczkowych pomiędzy jonami lub cząsteczkami substancji rozpuszczonej i cząsteczkami rozpuszczalnika z wyłączeniem oddziaływań prowadzących do określonych przemian chemicznych jonów lub cząsteczek substancji rozpuszczonej. Czasami termin polarność rozpuszczalnika jest ograniczany tylko do niespecyficznych oddziaływań substancja rozpuszczona/roztwór (np. *siły van der Waalsa*).

Patrz także parametr *Dimrotha-Reichardta* E_T , *równanie Grunwalda-Winsteina*, *moc jonizacji*, *parametry rozpuszczalnika Kamleta-Tafta*, *siły van der Waalsa*, *wartość Z*.

REICHARDT (1965, 1988).

polarność rozpuszczalnika • solvent polarity

Patrz *polarność*.

polaryzowalność • polarizability

Łatwość odkształcania chmury elektronowej *indywidualnie molekularnego* przez pole elektryczne (np. spowodowane bliskością naładowanego reagenta). Mierzy się je doświadczalnie jako stosunek indukowanego momentu dipolowego (μ_{ind}) do wielkości pola E , które go indukuje:

$$\alpha = \mu_{\text{ind}}/E$$

Jednostką α jest $\text{C}^2\text{m}^2\text{V}^{-2}$. W potocznym użyciu termin ten odnosi się do „średniej polaryzowalności”, to jest uśrednionej wartości polaryzowalności wzdłuż trzech prostopadłych osi cząsteczki. Polaryzowalność w różnych kierunkach (np. polaryzowalność wzdłuż wiązania w Cl_2 , nazywana „polaryzowalnością podłużną” i w kierunku prostopadłym do wiązania, zwana „polaryzowalnością poprzeczną”) mogą być, przynajmniej w zasadzie, rozróżnione. Polaryzowalność wzdłuż wiązania łączącego podstawnik z resztą cząsteczki jest w niektórych współczesnych podejściach teoretycznych uważana za czynnik wpływający między innymi na *reaktywność* chemiczną i zaproponowano jej parametryzację.

Patrz INGOLD (1953); TAFT i TOPSOM (1987).

polarność rozpuszczalnika • solvent polarity

Patrz *polarność*.

+polarny rozpuszczalnik aprotonowy • +polar aprotic solvent

Patrz *rozpuszczalnik dipolarny aprotonowy*.

polidentny • polydent

Patrz *ambidentny*.

populacja ładunku • charge population

Ładunek elektryczny netto danego atomu w *indywidualnym molekularnym*, ustalony za pomocą określonej definicji, na przykład MULLIKENA (1955).

Patrz także *gęstość elektronowa*.

powierzchnia energii potencjalnej (reakcji) • potential-energy (reaction) surface

Geometryczna hiperpowierzchnia, na której energia potencjalna zbioru reaktantów jest wykreślona jako funkcja współrzędnych reprezentujących molekularne geometrie układu. Dla prostych układów można wyróżnić dwie takie współrzędne (określające dwie zmienne, które ulegają zmianie podczas przejścia od reaktantów do produktów), a energia potencjalna jest wykreślana jako mapa konturowa.

Dla prostych *reakcji elementarnych*, np. $A-B + C \rightarrow A + B-C$, powierzchnia może przedstawiać energię potencjalną dla wszystkich wartości geometrycznych A, B, C, pod warunkiem, że kąt ABC jest stały. Dla bardziej złożonych reakcji czasem preferuje się inny wybór dwóch współrzędnych, np. *rzędy wiązań* dwóch różnych *wiązań*. Diagram taki jest często przedstawiany w ten sposób, że reaktanty są umieszczane w lewym dolnym rogu, a produkty w górnym prawym rogu. Jeżeli ślad reprezentatywnego punktu charakteryzującego drogę od reaktantów do produktów przebiega wzdłuż dwóch przyległych krawędzi diagramu, zmiany reprezentowane przez dwie współrzędne zachodzą odrębnie w określonym następstwie. Jeżeli ślad oddala się od krawędzi i przecina wewnątrz diagramu, dwie zmiany są *uzgodnione*. W wielu zastosowaniach jakościowych jest dogodne (choć nie dokładnie równoważne) przyjęcie jako trzecią współrzędną standardową *energię Gibbsa*, zamiast energii potencjalnej.

Użycie rzędów wiązania jest jednakże zbyt uproszczeniem, ponieważ nie są one dokładnie zdefiniowane, nawet dla stanu przejściowego. (Pewne zastrzeżenia, odnośnie użycia energii Gibbsa w tym diagramie, są podane w haśle *diagram energii Gibbsa*).

Energetycznie najłatwiejsza droga od reaktantów do produktów na mapie konturowej energii potencjalnej definiuje *profil energii potencjalnej*.

Patrz także *współrzędna reakcji*.

ALBERY (1967); MORE O'FERRALL (1970); JENCKS (1972, 1985).

powinowactwo elektronowe • electron affinity

Energia uwalniana w procesie przyłączania dodatkowego elektronu (bez nadmiaru energii) do *indywidualnego molekularnego* (zwykle elektrycznie obojętnego). Bezpośredni pomiar tej energii dotyczy indywiduów molekularnych w fazie gazowej.

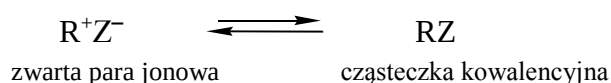
powinowactwo protonowe • proton affinity

Ujemna zmiana entalpii reakcji (rzeczywistej lub hipotetycznej) w fazie gazowej pomiędzy protonem (a ściślej *hydronem*) i rozważanym, zwykle obojętnym elektrycznie *rodzajem chemicznym* z utworzeniem *sprężonego kwasu* tego *rodzaju chemicznego*. Często, choć nieoficjalnie, stosowanym skrótem powinowactwa protonowego jest PA (proton affinity).

LIAS, LIEBMAN i LEVIN (1984).

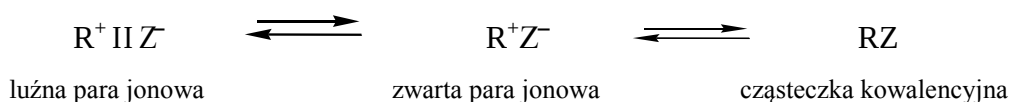
powrót pary jonowej • ion pair return

Rekombinacja pary jonów R^+ i Z^- powstałych w wyniku jonizacji RZ. Jeżeli jony są sparowane jako *zwarta para jonowa* i łączą się bez wcześniejszego rozdzielania na luźną parę jonową, proces nazywa się „wewnętrzny powrót pary jonowej”:



Jest to szczególny przypadek „*pierwszorzędowej rekombinacji geminalnej*”.

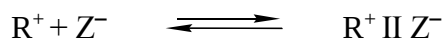
Jeżeli jony są sparowane jako luźna para jonowa i tworzą kowalencyjny *rodzaj chemiczny* poprzez *zwartą parę jonową*, proces nazywa się „zewnętrznym powrotem pary jonowej”:



Jest to szczególny przypadek „*drugorzędowej rekombinacji geminalnej*”.

W przypadku kiedy cząsteczka kowalencyjna RZ jest odtworzona bez bezpośredniego dowodu wcześniejszej częściowej racemizacji albo innego bezpośredniego dowodu wcześniejszego powstania zwartej pary jonowej, (np. bez częściowej racemizacji jeśli grupa R jest odpowiednio chiralna) wewnętrzny powrót pary jonowej jest czasami nazywany „powrót ukryty”.

Zewnętrzny (jednocząsteczkowy) powrót pary jonowej należy odróżniać od „zewnętrznego (dwucząsteczkowego) powrotu jonu”, odwracalnego procesu, w wyniku którego zdysocjowane jony są konwertowane w luźne pary jonowe:

**powrót ukryty • hidden return**

Patrz *powrót pary jonowej*.

powrót wewnętrzny • internal return

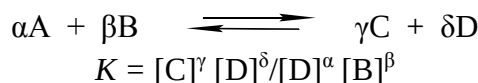
Patrz *powrót pary jonowej*.

powrót zewnętrzny • external return

Patrz *powrót pary jonowej*.

prawo działania mas • mass-law effect

W stanie równowagi, iloczyn aktywności (lub stężeń) reagujących rodzajów chemicznych jest stały. A zatem w stanie równowagi



GULDBERG i WAAGE (1879).

Patrz także *efekt wspólnego jonu, równowaga*.

prawo katalizy • catalysis law

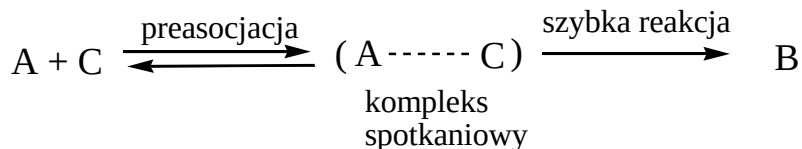
Patrz *zależność Brønsteda*.

prawo szybkości (lub doświadczalne różniczkowe równanie szybkości) • rate law (or empirical differential rate equation)

Wyrażenie na *szybkość reakcji* konkretnej reakcji tylko w kategoriach stężeń *rodzajów chemicznych* i stałych parametrów (zazwyczaj *współczynniki szybkości* i *cząstkowe rzędy reakcji*). Przykłady praw szybkości patrz równania (1) do (3) w haśle *równoważność kinetyczna* oraz (1) w haśle *stan stacjonarny*.

preasocjacja • pre-association

Etap na *drodze reakcji* niektórych *reakcji wieloetapowych*, w którym podczas tworzenia B z A *indywiduum molekularne C* jest już obecne w *parze spotkaniowej* lub w *kompleksie spotkaniowym* z A, np.:



W tym mechanizmie *rodzaj chemiczny C* może, lecz niekoniecznie musi, wspomagać tworzenie B z A, które może zachodzić jako reakcja dwucząsteczkowa z innym reagentem.

Preasocjacja odgrywa ważną rolę, gdy czas życia B jest zbyt krótki, aby umożliwić dotarcie do siebie B i C na drodze dyfuzji.

Patrz także *kontrola dyfuzją mikroskopową; mechanizm obserwacyjny*.

produkt pośredni • intermediate

Indywiduum molekularne o czasie życia znacząco dłuższym niż drgania cząsteczkowe (odpowiadające lokalnemu minimum energii potencjalnej o głębokości większej od RT), które powstaje (bezpośrednio lub pośrednio) z reaktantów i reaguje dalej dając (bezpośrednio lub pośrednio) produkty *reakcji chemicznej*; termin dotyczy również odpowiednich *rodzajów chemicznych*.

Patrz *etap reakcji, reakcja elementarna, reakcja wieloetapowa*.

produkt pośredni tetraedryczny • tetrahedral intermediate

Produkt pośredni reakcji, w którym rozmieszczenie wiązań wokół atomu węgla początkowo z wiązaniem podwójnym (zwykle atomu węgla grupy karbonylowej) zostało zmienione z trygonalnego w tetragonalne. Na przykład, aldol powstający w *reakcji kondensacji* aldehydu octowego (jednakże większość tetraedrycznych produktów pośrednich istnieje bardziej przelotnie).

produkt pośredni Whelanda • Wheland intermediate

Patrz *addukt Meisenheimera*, *adduct σ* .

profil energii • energy profile

Patrz *diagram energii Gibbsa*, *profil energii potencjalnej*.

profil energii potencjalnej • potential-energy profile

Krzywa opisująca zmianę energii potencjalnej układu atomów tworzących reaktanty i produkty reakcji, w funkcji jednej geometrycznej współrzędnej, odpowiadającej „najłatwiejszemu energetycznie przejściu” od reaktantów do produktów (tj. wzdłuż linii powstałej przez połączenie ścieżek o najbardziej stromym zejściu od *stanu przejściowego* do reaktantów i produktów. Dla reakcji elementarnej odpowiednią współrzędną geometryczną jest *współrzędna reakcji*, dla *reakcji wieloetapowej* jest to szereg *współrzędnych reakcji* dla kolejnych indywidualnych etapów reakcji. (Współrzędna reakcji jest czasem wyrażana w przybliżeniu, przez quasi-chemiczny indeks postępu reakcji, taki jak „stopień przeniesienia atomu” lub *rzęd wiązania* dla określonego wiązania).

Patrz także *diagram energii Gibbsa*, *powierzchnia energii potencjalnej(reakcji)*.

profil pH-szybkości • pH-rate profile

Wykres zależności obserwowanego współczynnika szybkości, a częściej jego dziesiętnego logarytmu, od pH roztworu, przy zachowaniu stałości innych parametrów.

promocja • promotion

Patrz *pseudokataliza*.

propagacja • propagation

Patrz *reakcja łańcuchowa*.

protonofilowy (rozpuszczalnik) • protonophilic (solvent)

Zdolny do działania jako akceptor protonów, silnie lub słabo zasadowy (jako *zasada Brønsteda*). Jest nazywany także rozpuszczalnikiem HBA (hydrogen bond acceptor).

Patrz także *rozpuszczalnik protonogenny*.

protogeny (rozpuszczalnik) • protogenic (solvent)

Zdolny do działania jako silnie lub słabo kwasowy (jako *kwas Brønsteda*) donor protonów (hydronów). Termin ten jest preferowany względem synonimu protonowy oraz bardziej niejasnego wyrażenia „sam w sobie kwasowy”. Jest również nazywany rozpuszczalnikiem HBD (hydrogen bond donor).

Patrz *rozpuszczalnik protonofilowy*.

+protonoliza • +protolysis

Termin ten jest używany w tym samym znaczeniu, co *reakcja przeniesienia protonu(hydronu)*. Ze względu na mylące podobieństwo do *hydrolizy, fotolizy itp.* zaleca się nie stosowania nazwy *protoliza*.

Patrz *autoprotoliza*.

protonowy • protic

Patrz *protonogenny*.

prosta zmiana • primitive change

Jedna z prostszych koncepcji zmian molekularnych, na które można pojęciowo rozłożyć *reakcję elementarną*. Takimi przemianami są zerwanie *wiązania*, tworzenie wiązania, wewnętrzna rotacja, zmiana długości wiązania lub kąta wiązania, *migracja* wiązania, redystrybucja ładunku i tp.

Koncepcja prostych zmian jest użyteczna przy szczegółowym słownym opisie reakcji elementarnych, chociaż prosta zmiana nie przedstawia procesu dającego się sam w sobie obserwować jako jej składowa.

IUPAC REACTION MECHANISMS (1089).

przebiegunowanie • umpolung

Patrz *umpolung*.

przegrupowanie • rearrangement

Patrz *przegrupowanie zdegenerowane, przegrupowanie molekularne, przegrupowanie sigma-tropowe*.

przegrupowanie anionotropowe (anionotropia) • anionotropic rearrangement (anionotropy)

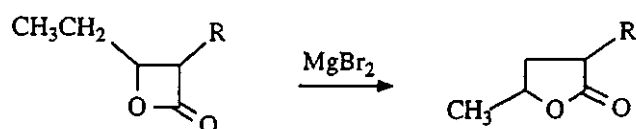
Przegrupowanie, w którym migrująca grupa z jej parą elektronów porusza się od jednego atomu do drugiego.

przegrupowanie cząsteczkowe • molecular rearrangement

Patrz *przegrupowanie molekularne*.

przegrupowanie diotropowe • dyotropic rearrangement

Nie katalizowany proces, w którym dwa wiązania σ jednocześnie migrują wewnątrzcząsteczkowo, na przykład:



REETZ (1972).

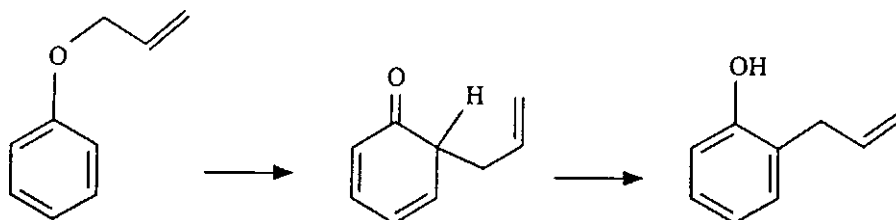
przegrupowanie kationotropowe (kationotropia) • cationotropic rearrangement (cationotropy)

Patrz *tautomeria*.

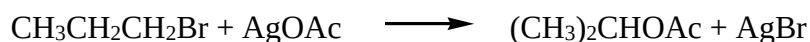
przegrupowanie molekularne • molecular rearrangement

Nazwę tę stosuje się tradycyjnie do każdej reakcji, która obejmuje zmianę łączności (czasami włącznie z atomem wodoru) i łamie tak zwaną „zasadę minimalnej zmiany strukturalnej”. Według tej uproszczonej zasady, *rodzaj chemiczny* nie ulega izomeryzacji w trakcie *transformacji*, np. reakcji *substytucji*, a zmiana *grupy funkcyjnej* rodzaju chemicznego na inną grupę nie pociąga za sobą tworzenia i rozrywania większej liczby wiązań niż minimalna liczba wiązań wymaganych do zajęcia danej transformacji. Na przykład oczekuje się, że nowe podstawniki zajmą dokładnie te same pozycje, które zajmowały podstawione grupy.

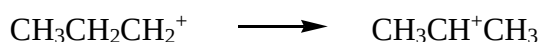
Najprostszym typem przegrupowania jest wewnątrzcząsteczkowa reakcja, w której produkt jest izomeryczny z reaktantem (rodzaj „wewnątrzcząsteczkowej izomeryzacji”). Przykładem jest pierwszy etap przegrupowania Claisena:



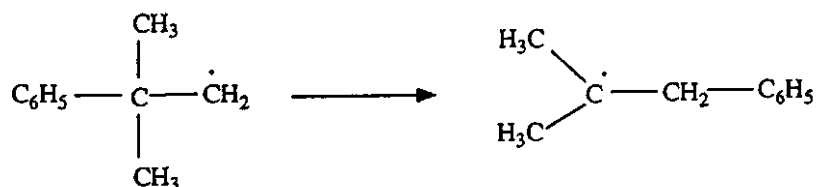
Definicja przegrupowania molekularnego obejmuje zmiany, w których występuje *migracja* atomu lub wiązania (nieoczekiwana na podstawie zasady minimalnej zmiany strukturalnej), jak na przykład w reakcji



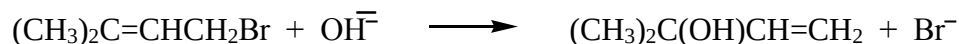
w której *stadium przegrupowania* można formalnie przedstawić jako przeniesienie 1,2 anionu wodorkowego (hydrydu) pomiędzy dwoma sąsiadującymi atomami węgla w karbokationie:



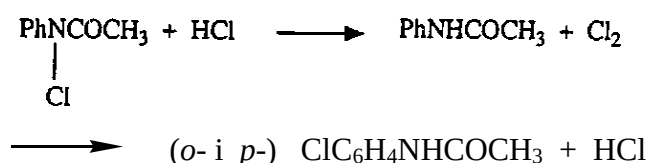
Taka migracja występuje również w rodnikach, np.:



Definicja ta obejmuje również reakcje, w których *grupa wchodząca* zajmuje pozycję inną niż *grupa opuszczająca*, czemu towarzyszy migracja wiązania. Przykładem tego rodzaju przegrupowania jest „przegrupowanie allilowe”:



Odróżnia się przegrupowania „wewnątrzcząsteczkowe” (lub „prawdziwe przegrupowania molekularne”) od „przegrupowań międzycząsteczkowych” (lub „przegrupowań pozornych”). W pierwszym przypadku atomy i grupy, które są zarówno w reaktancie i produkcie, nigdy nie oddzielają się i w stadium przegrupowania nie tworzą niezależnych fragmentów (to znaczy, że zmiana jest wewnątrzcząsteczkowa), podczas gdy w przegrupowaniu międzycząsteczkowym grupa migrująca jest całkowicie wolna od macierzystej cząsteczki i w kolejnym etapie zostaje przyłączona do innej pozycji, jak na przykład w reakcji Ortona:



MAYO (1980).

przegrupowanie prototropowe (albo protonotropia) • prototropic rearrangement (or prototropy)

Patrz *tautomeria*

+ przegrupowanie pseudomolekularne • pseudomolecular rearrangement

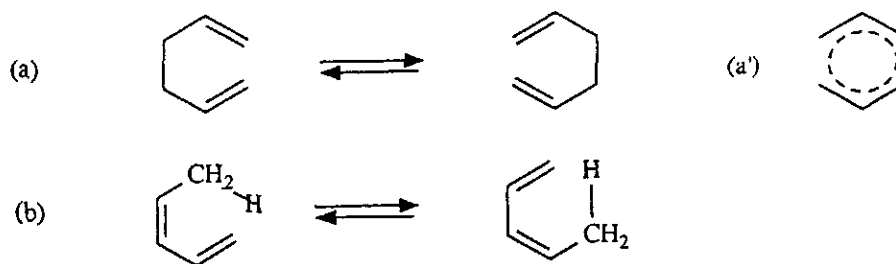
Używanie tego niezgrabnie utworzonego terminu jest niezalecane. Termin jest synonimen „przegrupowania wewnątrzcząsteczkowego”.

Patrz *przegrupowanie cząsteczkowe (molekularne)*.

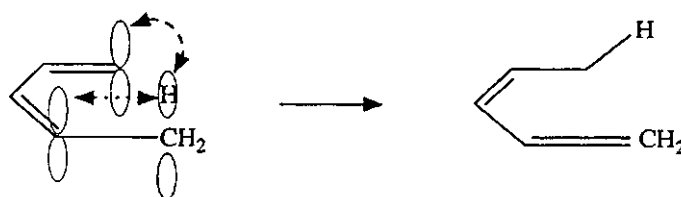
przegrupowanie sigmatropowe • sigmatropic rearrangement

Przegrupowanie cząsteczkowe obejmujące zarówno tworzenie nowego wiązania σ pomiędzy nie związanymi do tej pory atomami i zrywanie istniejącego wiązania σ . Zazwyczaj zachodzi też konkurencyjna relokacja wiązań π w rozpatrywanej cząsteczce, ale sumaryczna liczba wiązań π i σ nie zmienia się. Termin był oryginalnie ograniczony do intramolekularnych reakcji pericyklicznych, i tak jest używany przez wielu autorów. Jednakże jest również stosowany w bardziej ogólnym, czysto strukturalnym, znaczeniu.

Jeżeli takie reakcje są *wewnątrzcząsteczkowe*, ich *stany przejściowe* można rozpatrywać jako *asocjację* dwóch fragmentów połączonych na ich końcach dwoma cząstkowymi wiązaniami σ , jednym zrywaniem i drugim, tworzącym się, jak na przykład dwa fragmenty allylowe w (a'). Biorąc pod uwagę tylko atomy w (realnym lub hipotetycznym) cyklicznym ułożeniu ulegające reorganizacji, to jeśli ich liczbę w tych dwóch fragmentach określimy jako i i j , to przegrupowanie nazywa się sigmatropową zmianą rzędu $[i,j]$ (konwencjonalnie, $[i] \leq [j]$). Tak więc przegrupowanie (a) jest rzędu $[3,3]$, podczas gdy reakcja (b) jest $[1,5]$ sigmatropowym przeniesieniem wodoru (N.B. Zgodnie z konwencją nawiasy kwadratowe tutaj odnoszą się do liczby atomów, w kontraście do aktualnego użycia w kontekście cykloadycji).



Do liczb i i j można dołączyć deskryptory a i s (*antarafacjalny* i *suprafacjalny*]; wtedy (b) opisuje się jako $[1s,5s]$ przegrupowanie sigmatropowe, ponieważ jest ono suprafacjalne w stosunku zarówno do atomu wodoru i do układu pentadienylowego:



Przedrostek „homo” (oznaczający jeden ekstra atom, rozrywający *sprzężenie* - por. „*homoaromatyczność*” był często stosowany do przegrupowań sigmatropowych, ale jest on zwodniczy.

Patrz także *cykloaddycja*, *tautomeria*.

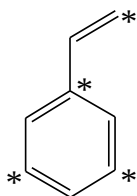
przejściowy rodzaj chemiczny • *transient (chemical) species*

Patrz *rodzaj chemiczny przejściowy*.

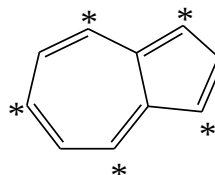
przemienenny • *alternant*

Układ sprzężony elektronów π jest nazywany przemienennym jeśli jego atomy mogą być podzielone na dwa zbiory tak, że żaden z atomów jednego zbioru nie jest bezpośrednio połączony z którymkolwiek atomem tego samego zbioru.

Przykład przemienennego układu π



Przykład nieprzemienennego układu π



(dwa atomy zbioru nieoznaczonego gwiazdkami są bezpośrednio połączone)

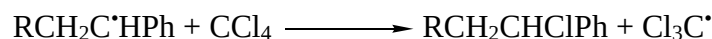
przeniesienie elektronu • *electron transfer*

Przeniesienie elektronu z jednego *indywidualium molekularnego* do innego, albo pomiędzy dwoma zlokalizowanymi miejscami tego samego *indywidualium molekularnego*.

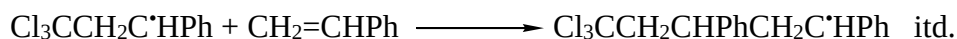
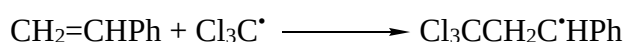
Patrz także *wewnątrzsferowe (przeniesienia elektronu), zewnątrzsferowe (przeniesienia elektronu), równanie Marcusa*.

przeniesienie łańcucha • chain transfer

Abstrakcja atomu z innej cząsteczki przez koniec rodnikowy (albo kationowy lub anionowy) rosnącego łańcucha polimeru. Wzrost łańcucha polimeru jest w ten sposób zakończony, ale jednocześnie powstaje nowy rodnik (albo kation lub anion) zdolny do propagacji łańcucha i polimeryzacji. Jako przykład polimeryzacji alkenów wymienionej dla przypadku *reakcji łańcuchowej*:



reprezentuje przeniesienie łańcucha, rodnik Cl_3C^* wywołuje dalszą polimeryzację:



przeniesienie (transfer) magnetyzacji • magnetization transfer

Metoda NMR do określania kinetyki chemicznej wymiany, polegająca na zaburzeniu magnetyzacji jąder w danym miejscu lub miejscach i śledzeniu szybkości z jaką jest przywracana równowaga magnetyczna. Najczęstszymi zaburzeniami jest nasycenie i inwersja, a odpowiadające im techniki są często nazywane „przeniesieniem nasycenia” i „selektywną inwersją – regeneracją”.

Patrz także *przeniesienie nasycenia*.

przeniesienie (transfer) nasycenia • saturation transfer

Termin stosowany w magnetycznym rezonansie jądrowym. Gdy jądro zostaje silnie napromieniowane, populacja jego spinów może być częściowo przeniesiona na inne jądro na drodze wymiany.

Patrz *przeniesienie (transfer) magnetyzacji*.

przenośność • transferability

Przenośność zakłada niezmiennosć właściwości związanych pojęciowo z atomem lub fragmentem obecnym w różnych cząsteczkach. We wszystkich tych formach występowania takie właściwości, jak np. *elektroujemność*, *nukleofilowość*, *przesunięcia chemiczne* w NMR i t.p. zachowują podobną wartość.

przesłanianie • shielding

W spektroskopii NMR przesłanianie wynika z oddziaływania powłok elektronowych obserwowanego i sąsiednich jąder na zewnętrzne pole magnetyczne. Zewnętrzne pole indukuje krążenie w chmurze elektronowej. Wynikający z tego moment magnetyczny jest skierowany w przeciwnym kierunku do zewnętrznego pola i stąd lokalne pole wokół centralnego jądra jest osłabione, chociaż może być wzmocnione przy innych jądrach (odsłanianie).

To zjawisko jest podstawą strukturalnej zależności częstości rezonansowej jąder.

Patrz także *przesunięcia chemiczne*.

przesunięcie (efekt) batochromowe • batochromic shift (effect)

Przesunięcie pasma w widmie do niższych częstotliwości (dłuższych fal) pod wpływem podstawienia lub zmiany środowiska. Potocznie określa się go jako przesunięcie do czerwieni i jest przeciwieństwem przesunięcia *hypsochromowego* (przesunięcie do błękitu).

IUPAC PHOTOCHEMICAL GLOSSARY (1992).

przesunięcie chemiczne (NMR) δ (jednostka SI: 1) • chemical shift (NMR) δ (SI unit : 1)

Zmienność częstości rezonansowej jądra w spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) wynikająca z jego otoczenia magnetycznego. Przesunięcie chemiczne jądra, δ , jest wyrażane w ppm przez jego częstotliwość, ν_{cpd} , względem standardu, ν_{ref} , i jest zdefiniowana równaniem:

$$\delta = \frac{\nu_{\text{cpd}} - \nu_{\text{ref}}}{\nu_0} \times 10^6$$

gdzie ν_0 jest operacyjną częstotliwością spektrometru. Dla magnetycznego rezonansu jąder ^1H i ^{13}C zwykle sygnałem odniesienia jest sygnał tetrametylosilanu (SiMe_4). Inne odniesienia są stosowane w starszej literaturze i w innych rozpuszczalnikach, takich jak D_2O .

Jeżeli sygnał rezonansowy występuje przy niższej częstotliwości lub wyższym zastosowanym polu niż arbitralnie wybrany sygnał odniesienia, mówi się, że jest w górze pola, a jeśli rezonans występuje przy wyższej częstotliwości lub niższym zastosowanym polu sygnał jest w dole pola.

Linie rezonansowe w górze pola od SiMe_4 mają dodatnie, a linie rezonansowe w dole pola od SiMe_4 mają ujemne wartości δ .

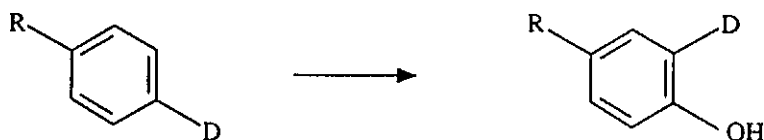
przesunięcie hipsochromowe • hypsochromic shift

Przesunięcie pasma spektralnego do wyższej częstotliwości (albo krótszych fal) w wyniku podstawienia albo zmiany środowiska. Nieformalnie jest nazywane przesunięciem ku fioletowi.

Patrz również *przesunięcie batochromowe*.

przesunięcie NIH • NIH shift

Wewnątrzcząsteczkowa migracja atomu wodoru, którą można obserwować podczas enzymatycznego i chemicznego hydroksylowania pierścieni aromatycznych. Migrację tę można udowodnić przez odpowiednie znakowanie deuterem, np.



Na ogół sądzi się, że w reakcjach enzymatycznych przesunięcie NIH pochodzi z przegrupowania produktów pośrednich oksydów (tlenków) arenów, ale proponowano również inne ścieżki.

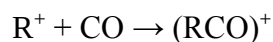
Akronim NIH wywodzi się z National Institute of Health, w którym to przesunięcie odkryto. HANZLIK, HOGBERG i JUDSON (1984).

przybliżenie Bodensteina • Bodenstein approximation

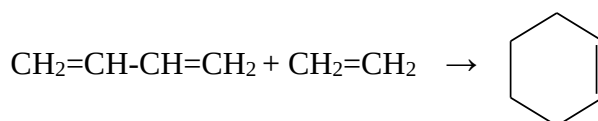
Patrz *stan stacjonarny*.

przyłączenie • attachment

Transformacja, w której jedno *indywidualium molekularne* (*substrat*) jest przekształcone w inne przez utworzenie jednego (i tylko jednego) dwucentrowego wiązania pomiędzy substratem i innym indywiduum molekularnym i które nie powoduje innych zmian w *kolejności łączenia* w substracie. Na przykład utworzenia kationu acylowego przez przyłączenie tlenku węgla do jonu karbeniowego (R^+):



Produkt przyłączenia może być także *adduktem* dwóch reagentów, ale nie wszystkie addukty mogą być przedstawiane jako produkty przyłączenia, na przykład cykloaddycja Dielsa-Aldera:

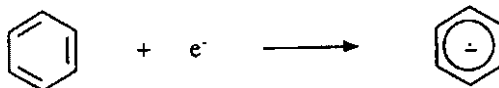


daje addukt 1,3-butadienu i etenu, ale reakcja nie może być opisana jako przyłączenie ponieważ wiązania są tworzone pomiędzy więcej niż dwoma centrami.

Patrz także *koligacja*, *przyłączenie elektronu*.

przyłączenie elektronu • electron attachment

Przeniesienie elektronu do *indywidualium molekularnego*, w którego wyniku indywiduum molekularne ma (algebraicznie) zwiększony ujemny ładunek. (Nie jest to *przyłączenie* wg definicji tego Glosariusza).



Patrz także *utlenianie* (1), *redukcja*.

przyspieszenie synartetyczne • synartetic acceleration

Patrz *udział grupy sąsiadującej*.

pseudokataliza • pseudo-catalysis

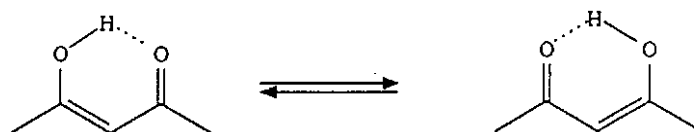
Jeżeli kwas albo zasada znajdujące się w roztworze wykazują w czasie reakcji, w przybliżeniu stałe stężenie (dzięki buforowaniu lub użycia ich w znacznym nadmiarze), może nastąpić zwiększenie szybkości reakcji, a także kwas lub zasada mogą być zużywane w czasie zachodzącego procesu. Kwas lub zasada nie jest wówczas *katalizatorem*, a zjawisko nie może być nazwane *katalizą*, zgodnie z dobrze ustalonym w kinetyce chemicznej znaczeniem tych terminów, chociaż *mechanizm* takiego procesu jest często bardzo zbliżony do mechanizmu reakcji katalitycznej. W powyższym i podobnych przypadkach (niekoniecznie dotyczących kwasów i zasad) zaleca się stosowanie terminu pseudokataliza. Na przykład, jeżeli *kwas Brønsteda* przyspiesza hydrolizę estru do kwasu karboksylowego i alkoholu, proces ten jest prawidłowo nazywany katalizą kwasową, podczas gdy przyspieszenie przez ten sam kwas hydrolizy amidu powinno być opisywane jako pseudokataliza kwasowa, gdyż „kwasowy pseudokatalizator” jest podczas reakcji zużywany na utworzenie jonu amoniowego. Terminy „ogólna pseudokataliza kwasowa” i „ogólna pseudokataliza

zasadowa” mogą być stosowane jako analogi *ogólnej katalizy kwasowej* i *ogólnej katalizy zasadowej*.

Dla reakcji pseudokatalizowanych przez zasadę stosowane są czasem określenia „promowany przez zasadę”, „przyspieszany przez zasadę” lub „indukowany przez zasadę”. Jednakże termin „promocja” ma także odrębne znaczenie w innych kontekstach chemicznych.

pseudopericykliczny • pseudopericyclic

Uzgodniona transformacja jest pseudopericykliczna, jeżeli pierwotne zmiany wiązań zachodzą wewnątrz cyklicznego układu atomów i w jednym (lub więcej) z nich niewiążące i wiążące orbitale atomowe zamieniają się rolami. Formalnym przykładem jest prototropia enol $\rightarrow$ enol w pentano-2,4-dionie (acetyloacetonie):



Ponieważ orbitale atomowe π i σ , które zamieniają się rolami, są ortogonalne, reakcja taka nie może zachodzić przez w pełni *sprzężony stan przejściowy*, a więc nie jest *reakcją pericykliczną*, tym samym nie podlega regułom wyrażającym ograniczenia wynikające z *symetrii orbitali* stosującymi się do reakcji pericyklicznych.

ROSS, SEIDERS i LEMAL (1976).

+ pseudounimolekularny • pseudo-unimolecular

Termin jest czasami używany jako synonim „pseudopierwszego rzędu” ale właściwie jest pozbawiony znaczenia.

Patrz *molekularność* (cząsteczkowość), *rzęd reakcji*.

pułapkowanie • trapping

Przechwycenie *reaktywnej cząsteczki* albo *produktu pośredniego* reakcji w ten sposób, że zostają one usunięte z układu lub przekształcone w bardziej *stabilną* postać, nadającą się do badań lub identyfikacji.

Patrz także *zmiatacz*.

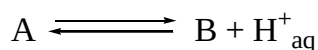
pułapkowanie spinowe • spin trapping

W pewnych reakcjach w roztworze *przejściowy rodnik* oddziałuje z diamagnetycznym reagentem tworząc bardziej *trwały* (kinetycznie) rodnik. Powstający rodnik gromadzi się do stężenia kiedy detekcja i, często, identyfikacja jest możliwa za pomocą spektroskopii EPR/ESR. Kluczową reakcją jest zazwyczaj reakcja *przyłączenia*; diamagnetyczny reagent nazywa się „pułapką spinową”, a będący trwałym produktem rodnik jest wtedy „*adduktem* spinowym”. Procedura nazywa się pułapkowaniem spinowym i jest stosowana do monitorowania reakcji, w których występują przejściowo rodniki w stężeniach za niskich do bezpośredniej obserwacji. Typowymi pułapkami spinowymi są związki C-nitrozowe i nitrony, do których *reaktywne* rodniki przyłączają się szybko z utworzeniem rodników nitrylowych. Rozwój ilościowy metody, w której praktycznie wszystkie reaktywne rodniki wytwarzane w określonym układzie są przechwytywane, nazywa się „liczeniem

spinów”. Pułapkowanie spinów też zostało zaadaptowane do przechwytywania rodników wytwarzanych zarówno w fazie gazowej jak i stałej. W tych przypadkach addukty spinowe do celów obserwacji są w praktyce przenoszone do ciekłych roztworów w celu ułatwienia interpretacji widm EPR/ESR otrzymanych rodników.

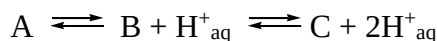
punkt izozbestyczny • isosbestic point

Termin stosuje się zazwyczaj do zbioru widm absorpcyjnych, przedstawionych na jednym wykresie dla serii roztworów, dla których suma stężeń dwóch głównych absorbujących składników, A i B, jest stała. Krzywe absorbancji w zależności od długości fali (albo częstotliwości) takiego zbioru, dla takiego zbioru mieszanin często wszystkie przecinają się w jednym punkcie lub większej liczbie punktów, zwanych punktami izozbestycznymi. Punkty izozbestyczne występują zwykle wtedy, gdy mierzy się widma elektronowe (a) roztworu, w którym postępuje *reakcja chemiczna*, w której dwa główne absorbujące składniki (A i B) są odpowiednio reaktantem i produktem, albo (b) roztworu, w którym dwa absorbujące składniki są w równowadze a ich względne proporcje są sterowane przez stężenie jakiegoś trzeciego składnika, zazwyczaj przez stężenie jonów wodorowych (hydronów), na przykład w równowadze składnika alkacymetrycznego.

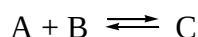


Efekt izozbestyczny może się również pojawić (c) w widmach zbioru roztworów, zawierających dwa nie związane ze sobą i nie reagujące składniki, o tym samym całkowitym stężeniu. We wszystkich tych przykładach A (i/lub B) mogą być zarówno pojedynczymi *rodzajami chemicznymi*, jak i mieszaniną rodzajów chemicznych występujących w stałych proporcjach. Jeżeli A i B są pojedynczymi rodzajami chemicznymi, punkty izozbestyczne pojawiają się przy wszystkich długościach fal, w których ich *molowe współczynniki absorpcji* (zwane poprzednio *współczynnikami ekstynkcji*) są takie same. Bardziej skomplikowana zależność występuje wówczas, gdy A i B są mieszaninami o stałych proporcjach.

Jeżeli widma absorpcyjne rozważanych typów roztworów przecinają się nie w jednym lub kilku punktach izozbestycznych, ale przy progresywnie zmieniającej się długości fali – jest to oparty na domniemaniu, dowód na to, że w przypadku (a) tworzy się *produkt pośredni* o znacznym stężeniu ($A \rightarrow C \rightarrow B$), w przypadku (b) w równowadze uczestniczy trzeci absorbujący *rodzaj chemiczny*, np.:



a w przypadku (c) ma miejsce jakieś oddziaływanie pomiędzy A i B, np.:



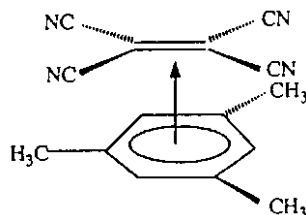
Określenie „izozbestyczny” pochodzi od greckiego słowa oznaczającego „identyczne osłabienie”. Pure Appl.Chem., 1994, **66**,1129.

punkt topnienia (korygowany/niekorygowany) • melting point (corrected/ununcorrected)

Pierwotnie termin oznaczał, że dokonano (nie dokonano) korektę ze względu na wystającą część termometru. W obecnym użyciu często oznacza, że dokładność termometru została (nie została) sprawdzona. To znaczenie terminu jest niewłaściwe i powinno być zarzucone.

 π -addukt • π -adduct

Addukt utworzony w wyniku donacji pary elektronów z orbitalu π na orbital σ , albo z orbitalu σ na orbital π , albo z orbitalu π na orbital π . Na przykład:



Taki addukt powszechnie nazywa się „ π -kompleksem”, ale, ponieważ wiązanie niekoniecznie jest słabe, lepiej unikać słowa *kompleks*, w zgodzie z zaleceniami tego Glosariusza.

Patrz także *koordynacja*.

QSAR • QSAR (quantitative structure-activity relationships)

Patrz *zależności ilościowe struktura-aktywność*.

kompleks π • π -complex

Patrz π -addukt.

R**radioliza • radiolysis**

Rozerwanie jednego lub kilku wiązań jako rezultat działania promieniowania o wysokiej energii. Termin jest często używany nieścisłe do określenia metody naświetlania („radioliza pulsowa”) używanego w dowolnej reakcji radiochemicznej, niekoniecznie zawierającej rozerwanie wiązania.

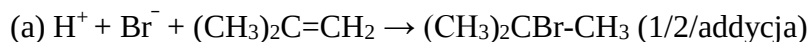
reakcja - reaction

Patrz *reakcja chemiczna*.

reakcja addycji • addition reaction

Reakcja chemiczna dwóch lub więcej reagujących *indywidualów molekularnych*, w rezultacie której powstaje jeden produkt zawierający wszystkie atomy wszystkich składowych z utworzeniem dwóch wiązań chemicznych i redukcji netto wielości wiązań w co najmniej jednym z reagentów. Odwrotny proces jest nazywany *reakcją eliminacji*. Addycja może nastąpić w jednym tylko położeniu (α -

addycja, 1/1/addycja), w dwóch przyległych położeniach (1/2/addycja), w dwóch nieprzylegających położeniach (1/3/- lub 1/4/addycja itd). Na przykład:



Jeśli reagent albo źródło addendów addycji nie są określone, wówczas przemiana jest nazywana addycyjną *transformacją*. Patrz także *addycja*, *α-addycja*, *reakcja chelotropowa*, *cykloaddycja*.

reakcja autokatalityczna • autocatalytic reaction

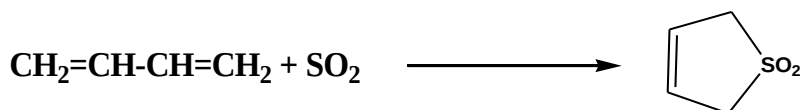
Chemiczna reakcja, w której produkt (lub *produkt pośredni* reakcji) działa również jako *katalizator*. W takiej reakcji zaobserwowana *szybkość reakcji* często wzrasta z czasem od początkowej wartości.

Patrz *rzęd reakcji*.

reakcja cheletropowa • cheletropic reaction

Typ *cykloaddycji* przez końcowe atomy w pełni *sprzężonego układu* z utworzeniem dwóch nowych wiązań σ do pojedynczego atomu („monocentralny”) reagenta. Formalnie następuje utrata jednego wiązania π w substracie i wzrost *liczby koordynacyjnej* odnośnego atomu reagenta.

Przykładem jest *addycja* dioksydu siarki do butadienu:



Przemiana odwrotna do tego typu reakcji jest określana jako „eliminacja cheletropowa”.

WOODWARD i HOFFMAN (1969).

reakcja chelotropowa • chelotropic reaction

Alternatywna (i etymologicznie bardziej poprawna) nazwa dla *reakcji cheletropowych*.

DEWAR (1971).

reakcja chemiczna • chemical reaction

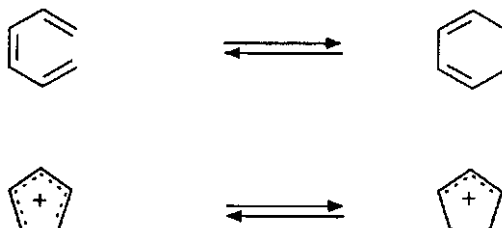
Proces, którego wynikiem jest wzajemna przemiana (interkonwersja) *rodzajów chemicznych*. Reakcje chemiczne mogą być *reakcjami elementarnymi* albo *reakcjami wieloetapowymi*. (Należy zauważyć, że ta definicja obejmuje eksperymentalnie zauważalną wzajemną przemianę (interkonwersję) konformerów.

Wykrywalna reakcja chemiczna zwykle obejmuje zespoły *indywiduów molekularnych*, jak wskazuje definicja, ale często koncepcyjnie wygodnym jest używanie terminu także do zmian dotyczących pojedynczych indywiduów molekularnych (to znaczy „mikroskopowe zdarzenia chemiczne”).

Patrz także *reakcja identyczności*.

reakcja elektrocykliczna • electrocyclic reaction

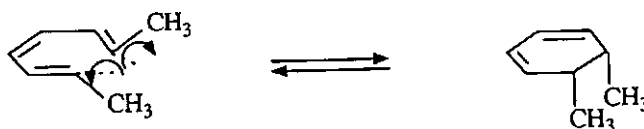
Przegrupowanie cząsteczkowe, które obejmuje utworzenie wiązania σ pomiędzy końcami w pełni sprzężonego liniowego układu elektronów π (lub liniowego fragmentu układu elektronów π) i zmniejszenie się o jeden liczby wiązań π . Nazwa obejmuje również proces odwrotny. Na przykład:



Stereochemia takiego procesu jest nazywana „konrotacyjną” lub *antarafacjalną* jeżeli oba podstawniki na oddziaływujących ze sobą końcach sprzężonego układu obracają się w tym samym kierunku, np.



albo „dysrotacyjną” (lub *suprafacjalną*) jeżeli na jednym końcu obrót jest zgodny z ruchem wskazówki zegara, a na drugim przeciwny do ruchu wskazówki zegara, np.



Patrz także *reakcje pericykliczne*

reakcja elementarna • elementary reaction

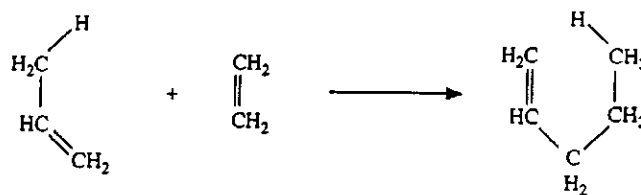
Reakcja, w której nie wykryto *produktów pośrednich* ani nie ma potrzeby ich postulowania w celu opisania reakcji chemicznej w skali cząsteczkowej. Przyjmuje się, że reakcja elementarna zachodzi w jednym etapie i przechodzi przez pojedynczy *stan przejściowy*.

IUPAC CHEMICAL KINETICS (1981).

Patrz także *reakcja wieloetapowa*.

reakcja enowa • ene reaction

Addycja związku z wiązaniem podwójnym mającym allilowy atom wodoru („en”) do związku z wiązaniem wielokrotnym („enofil”) polegająca na przeniesieniu allilowego atomu wodoru z równoczesną reorganizacją wiązań, tak jak przedstawiono poniżej dla propenu („en”) i etenu („enofil”). Proces odwrotny nazywa się reakcją „retroenową”.



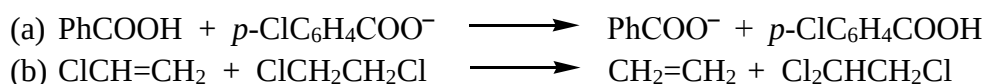
reakcja identyczności • identity reaction

Reakcja chemiczna, której produkty są identyczne z reaktantami, na przykład dwucząsteczkowa reakcja samodzielnego wymiany CH_3I z I^- .

Patrz także *przegrupowanie zdegenerowane*.

reakcja izodesmiczna • isodesmic reaction

Reakcja (rzeczywista lub hipotetyczna), w której rodzaje wiązań powstających przy tworzeniu produktów są takie same, jak wiązania zerwane w reaktantach, np.



Procesy takie są dogodne do interpretacji teoretycznej. Przy zastosowaniu *równania Hammetta* do równowag (por. (a)) mamy w istocie do czynienia z procesem izodesmicznym.

Do użycia procesów izodesmicznych w chemii kwantowej patrz HEHRE et al. (1970).

reakcja jednoetapowa • single-step reaction

Reakcja przebiegająca poprzez jeden *stan przejściowy*.

reakcja kondensacji • condensation reaction

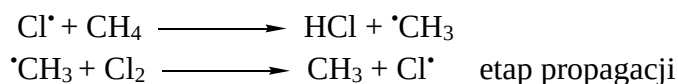
Reakcja (zazwyczaj wieloetapowa), w której dwa lub większa liczba reaktantów (lub oddalone centra reaktywne w obrębie tego samego *indywidualium molekularnego*) daje główny produkt, czemu towarzyszy tworzenie się wody lub innej małej cząsteczki, np. amoniaku, etanolu, kwasu octowego, siarkowodoru.

Wykazano, że *mechanizm* wielu reakcji kondensacji obejmuje kolejno *reakcje addycji i eliminacji*, jak katalizowane zasadą powstawanie (*E*)-but-2-enalu (aldehyd krotonowy) z acetaldehydu, *via* 3-hydroksybutanal (aldol). Sumaryczna reakcja znana jest jako kondensacja aldolowa.

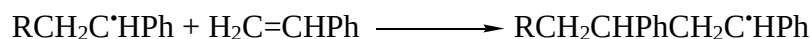
Termin czasami jest stosowany do przypadków, w których powstawanie wody lub innej prostej cząsteczki nie występuje. Np. „kondensacja benzoinowa”.

reakcja łańcuchowa • chain reaction

Reakcja, w której jeden lub więcej *reaktywnych produktów pośrednich* (często rodników) jest stale regenerowane, zwykle poprzez powtarzający się cykl elementarnych etapów („etapy propagacji”). Na przykład, w rodnikowym chlorowaniu metanu, $\text{Cl}^\bullet$ jest stale regenerowany w elementarnych etapach propagacji łańcucha:



W łańcuchowych reakcjach polimeryzacji *reaktywne produkty pośrednie* tego samego typu, generowane w kolejnych etapach czy cyklach etapów, różnią się masą cząsteczkową, jak w:



Patrz także *przeniesienie łańcuchowe, inicjacja, terminacja* (zakończenie łańcucha).

+ reakcja narcystyczna • + narcissistic reaction

Reakcja chemiczna, którą można opisać jako przemianę reaktanta w odbicie lustrzane, bez rotacji i translacji produktu, tak że enancjomer produktu faktycznie pokrywa się z odbiciem lustrzanym cząsteczki reaktanta. Przykłady takich reakcji są wymienione w hasłach *przegrupowanie fluksyjne, przegrupowanie zdegenerowane*.

SALEM (1971).

reakcja perycykliczna • pericyclic reaction

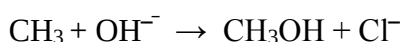
Reakcja chemiczna, w której ma miejsce *uzgodniona* reorganizacja wiązań zachodząca poprzez pierścieniowy układ powiązanych wiązań. Może być rozpatrywana jako reakcja zachodząca przez w pełni sprzężony cykliczny *stan przejściowy*. W cyklicznym układzie jest zwykle sześć atomów, ale inna liczba atomów jest również możliwa. Termin obejmuje różnorodne procesy, włączając *cykloaddycję, reakcje cheletropowe, reakcje elektrocykliczne i przegrupowania sigmatropowe*: pod warunkiem, że procesy te są *uzgodnione*.

Patrz także *reakcja wielocentrowa*.

reakcja podstawienia • substitution reaction

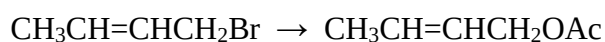
Reakcja elementarna lub *etapowa*, w której jeden atom lub grupa w indywiduum molekularnym jest zastępowana innym atomem lub grupą.

Na przykład,

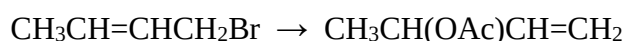


reakcja podstawienia allilowego • allylic substitution reaction

Reakcja podstawienia zachodząca w pozycji 1/ układu allilowego, w którym wiązanie podwójne znajduje się pomiędzy pozycjami 2/ i 3/. Grupa wchodząca może być przyłączona do tego samego atomu 1/ co grupa opuszczająca albo grupa wchodząca zostaje przyłączona do względnego położenia 3/ z przesunięciem podwójnego wiązania z 2/3 do 1/2. Na przykład:



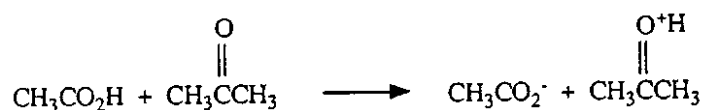
albo



(zapisane jako *transformacja*).

reakcja przeniesienia protonu • proton transfer reaction

Reakcja chemiczna, której główną cechą jest *międzycząsteczkowe* lub *wewnątrzcząsteczkowe* przeniesienie protonu (hydronu) z jednego miejsca związania do innego. Na przykład:



W szczegółowym opisie reakcji przeniesienia protonu, zwłaszcza w przypadku szybkiego przeniesienia protonu pomiędzy atomami elektronoujemnymi, powinno się zawsze sprecyzować, czy termin jest użyty w odniesieniu do całego procesu (włączając powstawanie kompleksu połączonego wiązaniem wodorowym przy większym lub mniejszym udziale *kontroli spotkaniowej* i oddzielenie się produktów; patrz *kontrola dyfuzyjna mikroskopowa*) czy też wyłącznie do samego zjawiska przeniesienia protonu (uwzględniając przegrupowanie rozpuszczalnika).

Patrz także *autoprotanoliza*, *tautomeria*.

reakcja retroenowa – retro-ene reaction

Patrz *reakcja enowa*.

reakcja równoległa • parallel reaction

Patrz *reakcja złożona*.

+ reakcja wielocentrowa • + multi-centre reaction

Synonim terminu *reakcja pericykliczna*. Liczba „centrów” jest liczbą atomów początkowo nie związanych, pomiędzy którymi w *stanie przejściowym* pojedyncze wiązania są rozrywane lub nowe wiązania tworzone. Ta liczba nie musi koniecznie odpowiadać wielkości pierścienia stanu przejściowego reakcji pericyklicznej. A zatem, reakcja Dielsa-Aldera jest „reakcją czterocentrową”.

Ta terminologia została w znacznym stopniu zastąpiona przez bardziej szczegółową terminologię utworzoną dla różnego typu reakcji pericyklicznych.

Patrz *cykloaddycja*, *przegrupowanie sigmatropowe*.

reakcja wieloetapowa • stepwise reaction

Reakcja chemiczna z co najmniej jednym *produktem pośrednim* i obejmująca co najmniej dwie kolejne *reakcje elementarne*.

Patrz także *reakcja złożona*.

reakcja złożona • composite reaction

Reakcja chemiczna, dla której wyrażenie na szybkość zanikania reaktanta (lub szybkość pojawiania się produktu) obejmuje stałe szybkości dla więcej niż pojedynczej *reakcji elementarnej*. Przykładami są „przeciwstawne reakcje” (gdzie zaangażowane są stałe szybkości dwóch przeciwnych *reakcji chemicznych*), „reakcje równoległe” (dla których szybkość zanikania reaktanta jest zależna od stałych szybkości powiązanych z kilkoma jednoczesnymi reakcjami dającymi, odpowiednio, różne produkty z pojedynczego zbioru reaktantów), *reakcje wieloetapowe*.

reakcje przeciwstawne • opposing reactions

Patrz *reakcje złożone*.

reaktywny, reaktywność • reactive, reactivity

W odniesieniu do *rodzajów chemicznych* termin określa właściwość kinetyczną. O rodzaju chemicznym mówi się że w danym kontekście jest bardziej reaktywny lub ma większą reaktywność niż inny rodzaj (odniesienia) jeżeli ma większą stałą szybkości określonej *reakcji elementarnej*. Termin ten ma znaczenie tylko w odniesieniu do dokładnie określonego lub domyślnie przyjętego zestawu warunków. Nie powinien być stosowany ogólnie dla reakcji lub wzorców reakcji.

Termin jest także swobodniej używany jako fenomenologiczny opis nie ograniczony do reakcji elementarnych. W takim sensie rozpatrywana właściwość może opisywać nie tylko stałe szybkości, ale także stałe równowagi.

Patrz także *stabilny, niereaktywny, niestabilny*.

redukcja • reduction

Całkowite przeniesienie jednego lub większej liczby elektronów do indywiduum molekularnego (nazywane także „elektronowaniem”), i, bardziej ogólnie, odwrotność procesu opisanego w haśle *utlenianie* (2), (3).

reduktywna eliminacja • reductive elimination

Odwrotność oksydatywnej addycji.

redukcja • reduction

Całkowite przeniesienie jednego lub więcej elektronów do *indywiduum molekularnego* (nazywane także „elektronowaniem”) a bardziej ogólnie jest to odwrotność procesów opisanych w punktach (2) i (3) w haśle *utlenianie*.

regioselektywność, regioselektywny • regioselectivity, regioselective

W reakcji regioselektywnej jeden kierunek tworzenia lub zerwania wiązania zachodzi preferencyjnie względem wszystkich innych możliwych kierunków. Reakcje nazywa się kompletnie (100%) regioselektywnymi jeżeli dyskryminacja jest kompletna, lub częściowo (x%) regioselektywnymi jeżeli produkt reakcji w jednym centrum przeważa nad produktami reakcji w innych centrach. Dyskryminację można ilościowo określać jako wysoką lub niską regioselektywność.

(Początkowo termin był ograniczony do reakcji *addycji* niesymetrycznych reagentów do niesymetrycznych alkenów).

W przeszłości dla 100% regioselektywności proponowano termin „regiospecyficzność”. Taka terminologia nie jest zalecana ponieważ jest sprzeczny z terminami *stereoselektywność* i *stereospecyficzność*.

Patrz ADAMS (1992); HASSNER (1968).

Patrz także *chemoselektywność*.

reguła anty-Markownikowa • anti-Markownikoff rule

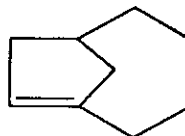
Patrz *reguła Markownikowa*

reguła Bredta • Bredt's rule

Podwójne wiązanie nie może być ulokowane jednym końcem w przyczółku układu pierścieniowego z mostkiem, z wyjątkiem tych sytuacji, kiedy pierścień jest dostatecznie duży, aby zawierać podwójne wiązanie bez nadmiernego *naprężenia*. Na przykład, podczas gdy bicyklo[2.2.1]hept-1-en jest zdolny do istnienia tylko jako *rodzaj przejściowy*, jego wyższe homologe z podwójnym wiązaniem w pozycji przyczółkowej zostały wyizolowane: np.



bicyklo[3.3.1]non-1-en



bicyklo[4.2.1]non-1(8)-en

BREDT (1924); patrz także FAWCETT (1950); WISEMAN (1967); KEESE (1972).

Inne sformułowanie reguły patrz WISEMAN i CHONG (1969).

reguła Hofmanna • Hofmann rule

„Głównym alkenem tworzącym się podczas rozkładu czwartorzędowego wodorotlenku amoniu, który zawiera różne pierwszorzędowe grupy alkilowe, jest zawsze etylen, jeżeli występuje grupa etylowa”. Podana pierwotnie w ograniczonej postaci przez A.W. Hofmanna, reguła została następnie rozszerzona i zmodyfikowana w następujący sposób: „Jeżeli w reakcji β -eliminacji może powstać dwa lub więcej alkenów, głównym produktem jest alken mający najmniejszą liczbę grup alkilowych połączonych z atomami węgla podwójnego wiązania”. Orientację opisaną regułą Hofmanna obserwuje się w reakcjach eliminacji czwartorzędowych soli amoniowych, trzeciorzędowych soli sulfoniowych oraz pewnych innych przypadkach.

HOFMANN (1851).

Patrz również *reguła Zajcewa*.

reguła Markownikowa • Markownikoff rule

„W addycji halogenowodorów do niesymetrycznie zbudowanych (nienasyconych) węglowodorów, atom fluorowca przyłącza się do atomu węgla, z którym związana jest mniejsza liczba atomów wodoru”. Reguła ta, początkowo sformułowana przez Markownikowa, dla uogólnienia dotyczącego przyłączenia halogenowodorów do prostych alkenów, została następnie rozszerzona na polarne *reakcje addycji* w następujący sposób. „W *heterolitycznej* addycji polarnej cząsteczki do alkenu lub alkinu bardziej elektroujemny (nukleofilowy) atom lub część polarnej cząsteczki przyłącza się do atomu węgla związanego z mniejszą liczbą atomów wodoru”. Jest to pośrednie stwierdzenie powszechnej obserwacji mechanistycznej, że bardziej elektrododatni (elektrofilowy) atom (lub część) polarnej cząsteczki przyłącza się do tego końca wiązania wielokrotnego, które zapewni powstanie bardziej stabilnego *jonu karbeniowego* (bez względu na to, czy jon karbeniowy w rzeczywistości tworzy się jako produkt pośredni reakcji addycji). Addycja zachodząca w przeciwny sposób zwykle jest nazywana „addycją anty-markownikowską”.

MARKOWNIKOW (1890).

reguła osiemnastu elektronów • *eighteen-electron rule*

Reguła liczenia elektronów, którą spełnia większość stabilnych diamagnetycznych kompleksów metali przejściowych. Liczba niewiążących elektronów metalu plus liczba elektronów wiązań metal-ligand powinna być 18. Reguła 18 elektronów w chemii metali przejściowych jest w pełni analogiczna do „reguły oktetu Lewisa”.

reguła $(4n + 2)$ Hückela • *Hückel $(4n + 2)$ rule*

Monocykliczne planarne (albo prawie planarne) układy atomów o hybrydyzacji trygonalnej (albo czasami diagonalnej) zawierające $(4n + 2)$ elektronów π (gdzie n jest nieujemną liczbą całkowitą) powinny wykazywać charakter *aromatyczny*. Reguła jest na ogół ograniczona do $n = 0 - 5$.

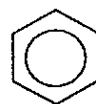
Reguła ta wywodzi się z obliczeń teorii MO Hückela zastosowanych do monocyklicznych węglowodorów sprzężonych $(CH)_m$ gdzie m jest liczbą całkowitą równą lub większą od 3, zgodnie z którymi $(4n + 2)$ elektronów π jest zawarte układzie o zamkniętej powłoce. Przykłady układów spełniających regułę Hückela są:



kation
cyklopropenylowy
($m = 3, n = 0$)



anion
cyklopentadienylowy
($m = 5, n = 1$)



benzen
($m = 6, n = 1$)

Układy zawierające $4n$ elektronów π (takie jak cyclobutadien i kation cyklopentadienylowy) są „antyaromatyczne”.

Patrz również *sprzężenie, aromatyczność Möbiusa*.

reguła Zajcewa • *Saytzeff rule*

Dehydrohalogenowanie drugorzędowych i trzeciorzędowych halogenków alkilowych zachodzi poprzez preferencyjne usunięcie atomu wodoru β od węgla o najmniejszej liczbie wodorów. Po raz pierwszy sformułowana przez A. Zajcewa dla uogólnienia orientacji w reakcjach β -eliminacji halogenków alkilowych, reguła została rozszerzona i zmodyfikowana następująco: Jeżeli dwie lub więcej olefin może powstać w reakcji eliminacji, przeważać będzie alken bardziej stabilny. Wyjątki od reguły Zajcewa przedstawia reguła Hofmana.

ZAJCEW (1875)

Patrz także *reguła Markownikowa*.

reguły Baldwina • *Baldwin's rules*

Zespół empirycznych reguł dla określonego tworzenia się od 3 do 7 członowych pierścieni. Przewidywane drogi to te, w których długość i charakter łączącego łańcucha umożliwia końcowym atomom osiągnięcie odpowiednich dla reakcji geometrii. Nieuprzywilejowane przypadki podlegają silnemu odkształceniu kątów wiązań i odległości wiązań.

BALDWIN (1976).

reguły reagującego wiązania – *reacting bond rules*

(1) Przy wewnętrznych ruchach *indywiduum molekularnego* odpowiadających postępowi do *stanu przejściowego* (maksimum energii), każda zmiana powodująca coraz trudniejszy ruch prowadzi do nowej geometrii molekularnej w maksimum energii, w którym ruch zaszedł dalej. Zmiany powodujące, że ruch jest łatwiejszy będą miały efekt przeciwny. (Ta reguła odpowiada *zasadzie Hammonda*).

(2) Przy wewnętrznych ruchach *indywiduum molekularnego* odpowiadających vibracji, każda zmiana zmierzająca do modyfikacji punktu równowagi vibracji w określonym kierunku, przesunie równowagę w tym kierunku.

(3) Najbardziej znaczące są wpływy na reagujące wiązania (wiązania tworzone lub zrywane w reakcji). Największy wpływ odczuwają wiązania najbliższe miejscu zmian strukturalnych.

THORNTON (1967)

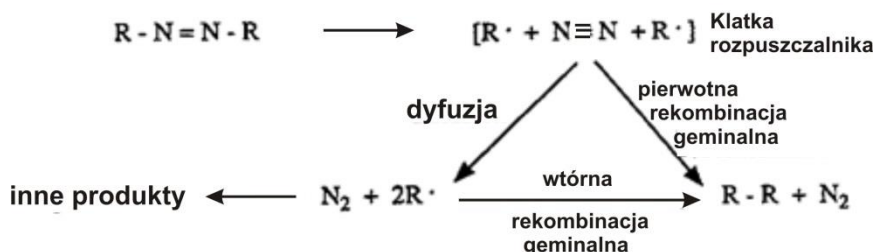
Patrz także *diagram More O'Ferralla-Jenksa*

reguły Woodwarda-Hoffmanna • *Woodward-Hoffmann rules*

Patrz *symetria orbitali*.

rekombinacja geminalna • *geminate recombination*

Reakcja pomiędzy dwoma *przejściowymi indywiduami molekularnymi* powstałymi w roztworze ze wspólnego prekursora. Jeśli reakcja zachodzi przed rozdzieleniem indywiduów drogą dyfuzji, to określa się ją terminem „pierwotna rekombinacja geminalna”. Jeżeli reagujące ze sobą indywidua rozdzielają się i ponownie spotykają się w wyniku dyfuzji, taki proces nazywa się „wtórna rekombinacją geminalną”, np.



relaksacja • *relaxation*

Przejście od wzbudzonego lub w jakiś inny sposób zaburzonego systemu w kierunku lub do cieplnej równowagi z otoczeniem.

IUPAC PHOTOCHEMICAL GLOSSARY (1988).

Patrz także *relaksacja chemiczna*.

relaksacja chemiczna • *chemical relaxation*

Jeżeli równowaga mieszaniny *reakcji chemicznej* jest zakłócona przez nagłą zmianę, zwłaszcza jakiegoś zewnętrznego parametru (takiego jak temperatura, ciśnienie, siła pola elektrycznego) system dostosowuje się do nowego położenia chemicznej równowagi albo, jeśli zakłócenie jest chwilowe, wraca do pierwotnego położenia. To przeregulowanie jest nazywane relaksacją chemiczną.

W wielu przypadkach, a w szczególności kiedy przemieszczenie od równowagi jest niewielkie, postęp układu do równowagi może być wyrażone jako prawo pierwszego rzędu

$$[C_t - (C_{eq})_2] = [(C_{eq})_1 - (C_{eq})_2]e^{-t/\tau}$$

Gdzie $(C_{eq})_1$ i $(C_{eq})_2$ są stężeniami równowagi jednego z występujących w reakcji rodzajów chemicznych przed i po zmianie zewnętrznego parametru, a C_t jest jego stężeniem po czasie t .

Parametr czasu τ nazywany czasem relaksacji jest związany ze *stałą szybkości* zaangażowanej reakcji.

Pomiary czasów relaksacji metodami relaksacji (obejmującymi skok temperatury (T-jump), skok ciśnienia, skok pola elektrycznego albo okresowe zakłócanie zewnętrznego parametru jak w technikach ultradźwiękowych) są powszechnie używane do śledzenia kinetyki bardzo szybkich reakcji.

Patrz BERNASCONI (1976); LEFFLER i GRUNWALD (1963); patrz także *relaksacja*.

+ **retroaddycja** • + *retroaddition*

Patrz *cykloeliminacja*.

+ **retrocycloaddycja** • + *retrocycloaddition*

Patrz *cykloeliminacja*.

rezonans • *resonance*

W kontekście chemii termin odnosi się do reprezentacji struktury elektronowej *indywidualium molekularnego* poprzez *struktury graniczne*. Rezonans wśród struktur granicznych oznacza, że funkcja falowa jest reprezentowana przez „mieszanie” funkcji falowych struktur granicznych. Ta koncepcja jest podstawą metod kwantowo-mechanicznych wiązań walencyjnych. Wynikająca stąd stabilizacja jest powiązana z kwantowo-mechanicznym konceptem „energii rezonansu”. Termin rezonans jest także stosowany w odniesieniu do zjawiska delokalizacji.

Patrz ATKINS (1974)

Patrz także *mezomeria*.

rezonans bezwiązaniowy • *no-bond resonance*

Patrz *hiperkoniugacja*.

rodnik (lub wolny rodnik) • radical (or free radical)

Indywidualium molekularne takie jak $\bullet\text{CH}_3$, $\bullet\text{SnH}_3$, $\text{Cl}\bullet$ posiadające niesparowany elektron (w tych wzorach, kropka symbolizująca niesparowany elektron powinna być umieszczona tak, o ile jest to możliwe, aby wskazywać atom o najwyższej gęstości spinowej.) Paramagnetyczne jony metali zazwyczaj nie są uważane za rodniki. Jednakże, w „analogii izolobalnej” [patrz HOFFMAN (1982)], podobieństwo pomiędzy pewnymi paramagnetycznymi jonami metalu i rodnikami staje się oczywiste.

Przynajmniej w kontekście fizycznej chemii organicznej wydaje się pożądane zaniechanie użycia przymiotnika „wolny” w nazwach ogólnych tego typu rodzajów chemicznych i indywiduali molekularnych, aby w przyszłości termin „wolny rodnik” mógł być ograniczony do takich rodników, które nie są częścią par rodników.

Zależnie od rdzenia atomu mającego niesparowany elektron rodniki opisuje się jako węglowe, tlenowe, azotowe lub zlokalizowane na atomie metalu. Jeżeli niesparowany elektron zajmuje orbital mający znacząco więcej charakteru s lub więcej lub mniej czystego charakteru p, odpowiednie rodniki nazywa się rodnikami σ lub π .

W przeszłości termin „rodnik” używano do opisu podstawnika związanego z indywiduum molekularnym, w opozycji do „wolnych rodników”, które obecnie nazywane są po prostu rodnikami.

Związane jednostki można nazywać grupami lub podstawnikami, ale nie powinny być dalej nazywane rodnikami.

Patrz IUPAC NOMENCLATURE GUIDE (1993), PRZEWODNIK DO NOMENKLATURY ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH, PTCH (1994).

Patrz także *birodnik*.

† rodnik iminylowy • + *imine radical*

Patrz *nitren*.

rodnikoanion • *radical anion*

Patrz *rodnikojon*.

rodnikojon • *radical ion*

Rodnik posiadający ładunek elektryczny. Dodatnio naładowany rodnik nazywa się „rodnikokationem” (np. rodnikokation benzenu $C_6H_6^{+\bullet}$); ujemnie naładowany rodnik nazywa się „rodnikoanionem” (np. rodnikoanion benzenu $C_6H_6^{\bullet-}$ lub rodnikoanion benzofenonu $Ph_2C-O^{\bullet-}$). Zazwyczaj, ale niekoniecznie, nieparzysty elektron i ładunek są zlokalizowane na tym samym atomie.

Jak długo położenie niesparowanego elektronu i ładunku mogą być skojarzone z określonymi atomami, kropka w indeksie górnym i określenie ładunku powinny być umieszczone w kolejności •+ lub •–, jak sugeruje nazwa „rodnikojon” (np. $C_3H_6^{\bullet+}$). Uwaga: W poprzednim wydaniu Glosariusza zalecano umieszczenie opisu ładunku dokładnie ponad centralnie ułożoną kropką. Taki zapis jest obecnie odradzany, ponieważ trudno jest rozszerzyć go na jony mające więcej niż jeden ładunek i/lub więcej niż jeden niesparowany elektron.

W spektroskopii mas symbol ładunku poprzedza kropkę reprezentującą niesparowany elektron.

IUPAC MASS SPECTROMETRY (1991).

rodzaj • *species*

Patrz *rodzaj chemiczny*

rodzaj chemiczny • *chemical species*

Zbiór chemicznie identycznych *indywiduów molekularnych*, które mogą osiągać te same zestawy poziomów energii molekularnej w skali czasu eksperymentu.

Na przykład dwa *izomery* konformacyjne mogą ulegać interkonwersji dostatecznie wolno, aby można było wykryć je za pomocą widm NMR i dlatego uważane są za dwa osobne rodzaje chemiczne w skali czasu określanej przez częstość radiową użytego spektrometru. Z drugiej strony,

w wolnej reakcji chemicznej ta sama mieszanina konformerów może zachowywać się jak pojedynczy rodzaj chemiczny, to znaczy występuje właściwie zupełna równowaga populacji całkowitego zestawu molekularnych poziomów energii należących do dwóch konformerów.

Jeśli kontekst nie wymaga, aby było inaczej, zakłada się, że termin odnosi się do zbioru zawierającego indywidua molekularne o naturalnym składzie izotopowym.

W powszechnym użyciu chemicznym, i w tym Glosariuszu, ogólne i szczegółowe nazwy chemiczne (takie jak *rodnik* lub jon hydroksylowy) albo wzory chemiczne odnoszą się albo do rodzaju chemicznego albo *indywiduum molekularnego*.

rodzaj chemiczny przejściowy • *transient (chemical) species*

Określenie to dotyczy *produktu pośredniego* reakcji, o krótkim czasie życia. Może on być określony jedynie w odniesieniu do skali czasowej ustalonej przez warunki doświadczalne i ograniczenia techniki zastosowanej do wykrycia produktu pośredniego. Termin ten ma znaczenie względne.

Przejściowe rodzaje chemiczne są czasami nazywane „metastabilnymi”. Należy jednak unikać tego ostatniego ponieważ opisuje terminem termodynamicznym właściwość kinetyczną. Faktem jest jednak, że większość produktów przejściowych jest termodynamicznie niestabilna w porównaniu z reaktantami i produktami.

Patrz także *trwały*.

rozkład, chemiczny • *decomposition, chemical*

Rozpad pojedynczego indywiduum (zwykła cząsteczka, *produkt przejściowy* reakcji, itd.) na dwa lub więcej fragmentów.

rozpuszczalnik dipolarny – aprotowy • *dipolar aprotic solvent*

Rozpuszczalnik o stosunkowo dużej względnej przenikalności (lub stałej dielektrycznej), większej niż około 15 i znacznym stałym momencie dipolowym, który nie może dostarczyć odpowiednio nietrwałych atomów wodoru do utworzenia silnych wiązań wodorowych, np. sulfotlenek dimetylu. Termin (i jego alternatywa „rozpuszczalnik polarny –aprotowy”) jest błędną nazwą i nie powinien być używany. Takie rozpuszczalniki są na ogół nie *aprotowe* ale *protofilowe* (i co najwyżej *protogeniczne*). Opisuując rozpuszczalnik lepiej wyraźnie określić jego istotne właściwości, np. dipolarny i nieprotogeniczny.

rozpuszczalnik polarny • *polar solvent*

Patrz *polarność*.

rozszczepienie mezolityczne • *mesolytic cleavage*

Rozszczepienie wiązania w *rodnikojonie* w wyniku czego powstaje *rodnik* i jon. Termin odzwierciadla mechanistyczny dualizm procesu, który można traktować jako homolityczny lub heterolityczny, w zależności od tego jak elektrony są przypisane do fragmentów.

Patrz MASLAK i NARVAEZ (1990).

równanie Arrheniusa • Arrhenius equation

Patrz *energia aktywacji*

równania Bunnetta-Olsena • Bunnett-Olsen equations

Równania dla relacji pomiędzy $\lg([SH^+]/[S]) + H_o$ i $H_o + \lg[H^+]$ w zasadzie S w wodnym roztworze mineralnego kwasu, gdzie H_o jest *funkcją kwasowości* Hammetta, a $H_o + \lg[H^+]$ przedstawia funkcję aktywności $\lg(\gamma_S\gamma_H^+)/\gamma_{SH^+}$ dla, nitroaniliny, zasady odniesienia dla utworzenia H_o .

$$\begin{aligned}\lg([SH^+]/[S]) - \lg[H^+] &= (\Phi - 1)(H_o + \lg[H^+]) + pK_{SH^+} \\ \lg([SH^+]/[S]) + H_o &= \Phi(H_o + \lg[H^+]) + pK_{SH^+}\end{aligned}$$

BUNNET i OLSEN (1966); HAMMETT (1970).

Patrz także *równanie Coxa-Yatesa*.

równanie Coxa-Yatesa • Cox-Yates equation

Modyfikacja *równania Bunnetta-Olsena* w postaci

$$\lg([SH^+]/[S]) - \lg[H^+] = m^*X + pK_{SH^+}$$

gdzie X jest funkcją aktywności $\lg(\gamma_S\gamma_H^+)/\gamma_{SH^+}$ dla arbitralnie wybranej zasady odniesienia. Funkcja X jest nazywana nadmiarem kwasowości, ponieważ stanowi miarę różnicy pomiędzy kwasowością roztworu a kwasowością idealnego roztworu o tym samym stężeniu. W praktyce $X = -(H_o + \lg[H^+])$ a $m^* = 1 - \Phi$.

COX i YATES (1978, 1981); LUCCHINI, MODENA, SCORRANO, COX i YATES (1982).

Patrz także *równanie Bunnetta-Olsena*.

równanie Grunwalda-Winsteina • Grunwald-Winstein equation

Liniowa zależność energii swobodnej

$$\log(k_s/k_0) = mY$$

wyrażająca zależność szybkości solwolizy substratu od siły jonizującej rozpuszczalnika. Stała szybkości k_0 dotyczy układu odniesienia (etanol-woda, 80 : 20, v/v) a k_s rozpuszczalnika s , w obu przypadkach w temperaturze 25 °C. Parametr m charakteryzuje substrat i przypisuje się mu wartość jednostki dla chlorku *tert*-butylu. Wartość Y jest przeznaczona do określenia ilościowej miary *siły jonizującej* rozpuszczalnika s . Później równanie to rozszerzyli WINSTEIN, GRUNWALD i JONES do postaci

$$\log(k_s/k_0) = mY + IN$$

gdzie N jest *nukleofilowością* rozpuszczalnika, a I parametrem jego podatności. Równanie to stosuje się również do reakcji innych niż solwoliza. [Definicje innych skali Y patrz BENTLEY i

SCHLEYER (1977), BENTLEY i LLEWELLYN (1990)].

GRUNWALD i WINSTEIN (1948); FEINBERG i WINSTEIN (1956).

Patrz także *parametr Dimrotha-Reichardta E_r , polarność, wartość Z* .

równanie Hammetta (lub zależność Hammetta) • Hammett equation (or Hammett relation)

Równanie w postaci

$$\log(k/k_0) = \rho\sigma$$

albo

$$\log(K/K_0) = \rho\sigma$$

zastosowane do wpływu *meta* i *para* podstawników X na reaktywność grupy funkcyjnej Y w pochodnych benzenu *m*- lub *p*-XC₆H₄Y, gdzie *k* lub *K* są, odpowiednio, stałymi szybkości i równowagi danej reakcji związku *m*- lub *p*-XC₆H₄Y; *k*₀ lub *K*₀ odnoszą się do reakcji związku C₆H₅Y, to znaczy X = H; σ jest *stałą podstawnika* charakterystyczną dla *m*- lub *p*-X; ρ jest stałą reakcji charakterystyczną dla Y w danej reakcji. Często spotyka się równanie w postaci, w której *k*₀ lub *K*₀ pisze się jako osobne wyrażenia po prawej stronie równania, np.

$$\log k = \rho\sigma + \log k_0$$

$$\text{lub } \log K = \rho\sigma + \log K_0$$

Wówczas równanie oznacza punkt przecięcia odpowiadający X = H w regresji $\log k$ lub $\log K$ dla σ .

HAMMETT (1940, 1970);

Patrz także *wartość ρ* , *stała σ* , *równanie Tafta*, *równanie Yukawa-Tsuno*.

równanie Hammetta poszerzone • extended Hammett equation

Ten termin stosuje się w ogólny sposób do każdego multiparametrowego rozszerzenia *równania Hammetta*. Czasami jest używany konkretnie dla formy *równania podwójnego podstawnikowego parametru*, w którym użyta jest rzeczywista wartość skorelowanej właściwości *P* pod wpływem podstawnika X, a nie wartość odnosząca się do X = H. Do równania wprowadzono wyrażenie *h* odpowiadające wartości *P* dla X = H, np.

$$P = \alpha\sigma_I + \beta\sigma_R + h$$

Równanie może być stosowane do układów, dla których właściwym jest włączenie dalszych wyrażen reprezentujących inne efekty, np. steryczny.

CHAPMAN i SHORTER (1972); CHARTON (1987).

równanie Hendersona-Hasselbacha • Henderson-Hasselbach equation

Równanie w postaci:

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log([\text{HA}]/[\text{A}^-])$$

pozwalające na obliczenie pH roztworu dla, którego znany jest stosunek [HA]/[A⁻].

równanie Marcusa • Marcus equation

Ogólne wyrażenie wiążące energię aktywacji Gibbsa ($\Delta^\ddagger G$) z siłą napędową ($\Delta_r G^\circ$) reakcji:

$$\Delta^\ddagger G = (\lambda/4)(1 + \Delta_r G^\circ/\lambda)^2$$

gdzie λ jest *energiją reorganizacji*, a $\Delta_r G^\circ$ jest standardową energią swobodną reakcji, skorygowaną o pracę elektrostatyczną, konieczną do zbliżenia reaktantów. $\lambda/4$ jest wewnętrzną barierą reakcji. Równanie Marcusa początkowo utworzone dla reakcji *zewnętrznsferowego przeniesienia elektronu* zostało później zastosowane do reakcji przeniesienia atomów i grup.

MARCUS (1964); ALBERY (1980).

równanie podwójnych parametrów podstawnika • dual substituent-parameter equation

W ogólnym znaczeniu jest to równanie, które wyraża efekty podstawnika uwzględniające dwa parametry. Jednakże w praktyce termin jest używany ściśle do równania sumującego efekty *meta* lub *para* podstawników ($i = m$ lub p) X na reaktywność chemiczną, właściwości spektroskopowe, itd. w badanym miejscu Y w benzenie lub innym układzie aromatycznym.

$$P^i = \rho_I^i \sigma_I + \rho_R^i \sigma_R$$

P jest wielkością właściwości Y dla podstawnika X, wyrażoną względem właściwości dla $X = H$; σ_I i σ_R są, odpowiednio, indukcyjną lub polarną i rezonansową stałą podstawnika, przy czym są różne skale dla σ_R ; ρ_R i ρ_I są odpowiednimi współczynnikami regresji.

EHRENSON, BROWNLEE, i TAFT (1973); TAFT i TOPSOM (1987).

Patrz także *równanie Hammetta poszerzone*.

równanie Ritchiego • Ritchie equation

Liniowa relacja swobodnej energii

$$\log k_N = \log k_0 + N_+$$

zastosowana do reakcji pomiędzy nukleofilami i pewnymi dużymi i relatywnie stabilnymi organicznymi kationami, np. arenodizonium, triarylometyl i kationy arylotropylium w różnych rozpuszczalnikach. K_N jest stałą szybkości dla reakcji określonego kationu z określonym układem nukleofilowym (tzn. określony nukleofil w określonym rozpuszczalniku). k_0 jest stałą szybkości dla tego samego kationu z wodą w wodzie, a N_+ jest parametrem charakterystycznym dla układu nukleofila i niezależnym od kationu. Zaskakującą cechą równania jest nieobecność współczynnika przy N_+ , charakterystycznym dla substratu (porównaj s w *równaniu Swaina-Scotta*), chociaż wartości N_+ różnią się o ponad 13 jednostek log. A zatem równanie przedstawia gigantyczne załamanie *zasady reaktywność-selektywność*.

Równanie zostało rozszerzone zarówno w formie jak i zakresie zastosowań.

RITCHIE (1972, 1978, 1986).

Patrz także CHAPMAN i SHORTER (1978).

równanie $\rho\sigma$ (równanie ro-sigma) • $\rho\sigma$ -equation (rho-sigma equation)

Patrz *równanie Hammetta*, wartość ρ , stała σ , *równanie Tafta*.

równanie Swaina-Luptona • Swain-Lupton equation

Podejście dwu-parametrowe do analizy korelacyjnej efektu podstawnika, zawierające stałą pola ($\mathcal{F}$) i stałą rezonansową ($\mathcal{R}$). Oryginalne postępowanie zostało później zmodyfikowane.

SWAIN i LUPTON (1968); SWAIN, UNGER, ROSENQUIST i SWAIN (1983).

Procedura była często stosowana ale i silnie krytykowana [patrz REYNOLDS i TOPSOM(1984); HOEFNAGEL, OSTERBEEK i WEBSTER (1984); CHARTON (1984); SWAIN (1984); HANSCH, LEO i TAFT (1991)].

równanie Swaina-Scotta • Swain-Scott equation

Liniowa relacja wolnej energii w postaci

$$\lg(k/k_0) = sn$$

stosowana do zmian *reaktywności* określonego *substratu elektrofilowego* w stosunku do serii reagentów nukleofilowych. *n* jest charakterystyką reagenta (to jest miarą jego *nukleofilowości*), a *s* charakteryzuje substrat (jest to miara jego wrażliwości na nukleofilowość reagenta). Skala wartości *n* jest oparta na współczynniku szybkości *k* dla reakcji bromku metylu z nukleofilami w wodzie w 25 °C, *s* określa jako 1.00 dla tych reakcji, a *n* definiuje się jako 0.00 dla hydrolizy bromku metylu. (Opracowano też inne skale).

SWAIN i SCOTT (1953).

równanie Tafta • Taft equation

Z nazwiskiem R.W.Tafta związane są różne równania, ale termin ten jest najczęściej używany do opisu zbioru równań, które wyłoniły się z prowadzonej przez Tafta analizy reaktywności estrów alifatycznych, obejmującej stałą σ^* polarnego podstawnika i steryczną stałą podstawnikową E_s .

$$\log k = \log k_0 + \rho^* \sigma^* + \delta E_s$$

albo jednoparametrowe formy odpowiednie kiedy role polarnego albo sterycznego członu można zaniedbać. Ostatnio σ^* jest zazwyczaj zastępowana pokrewną stałą σ_I .

TAFT (1952, 1953)/

Patrz także *równanie Hammetta*, *wartość ρ* , *stała σ* .

równanie Yukawa-Tsuno • Yukawa-Tsuno equation

Wieloparametrowe rozszerzone *równanie Hammetta* do ilościowego określenia *wzmocnionych rezonansowych* efektów na reaktywność *meta*- i *para*-podstawionych pochodnych benzenu, np.:

$$\lg k = \lg k_0 + \rho[\sigma + r(\sigma^+ - \sigma)]$$

Parametr *r* przedstawia efekt wzmocnionego rezonansu, odpowiednio, na skali $(\sigma^+ - \sigma)$ albo $(\sigma^- - \sigma)$.

Patrz także *stała ρ* ; *stała σ* .

równowaga, chemiczna • equilibrium, chemical

Procesy odwracalne, to takie, które mogą przebiegać do przodu lub w kierunku przeciwnym przez (nieskończenie małą) zmianę jednej zmiennej, ostatecznie osiągając punkt gdzie szybkość w obu kierunkach jest identyczna, tak że układ robi wrażenie posiadania składu, w którym energia Gibbsa,

G , ma minimum. W równowadze suma potencjałów chemicznych reaktantów jest równa sumie potencjałów chemicznych produktów, tak więc

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \ln K = 0$$

$$\Delta G_r^0 = -RT \ln K$$

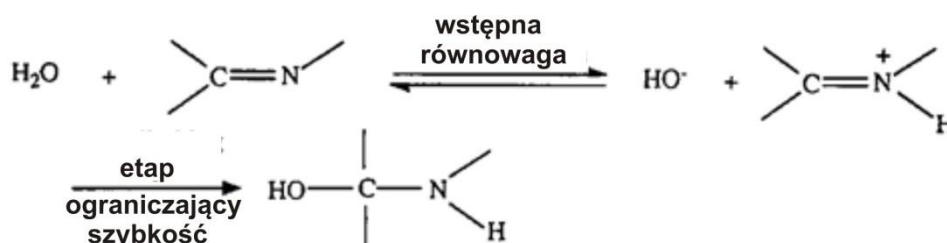
Stała równowagi, K , jest dana przez *prawo działania mas*.

równowaga wcześniejsza • prior equilibrium

Patrz *równowaga wstępna*.

równowaga wstępna • pre-equilibrium (or prior equilibrium)

Szybki, odwracalny etap w *reakcji wieloetapowej*, poprzedzający *etap ograniczający szybkość*.
Na przykład:



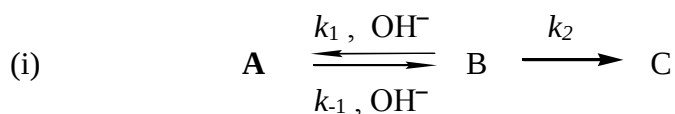
Patrz także *równoważność kinetyczna*.

równowagowy efekt izotopowy • equilibrium isotope effect

Patrz *efekt izotopowy*.

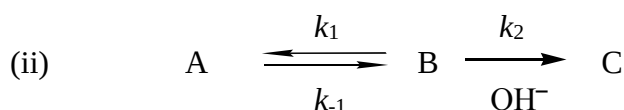
równoważność kinetyczna • kinetic equivalence

Dwa schematy reakcji są kinetycznie równoważne, jeżeli wynika z nich takie samo *prawo szybkości*. Na przykład rozważmy dwa schematy (i) i (ii) tworzenia C z A.



Jeżeli B nie ulega nagromadzeniu jako *produkt pośredni* reakcji,

$$\frac{d[C]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [A] [OH^-]}{k_2 + k_{-1} [OH^-]} \quad (1)$$



Jeżeli B nie ulega nagromadzeniu jako *produkt pośredni* reakcji,

$$\frac{d[C]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [A] [OH^-]}{k_{-1} + k_2 [OH^-]} \quad (2)$$

Oba równania na $d[C]/dt$ mają tę samą postać:

$$\frac{d[C]}{dt} = \frac{r [A] [OH^-]}{1 + s [OH^-]} \quad (3)$$

gdzie r i s są stałymi (magnetycznego rezonansu jądrowego), a także identyczne oddziaływanie spinowo-spinowe z jądrami sąsiadującej grupy. Oddziaływanie spinowo-spinowe pomiędzy równoważnymi magnetycznie jądrami nie pojawia się, a zatem nie ma wpływu na multipletowość poszczególnych sygnałów NMR. Równocenne magnetycznie jądra są z konieczności równocenne chemicznie, ale odwrotność niekoniecznie musi być prawdziwa

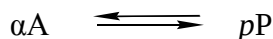
równoważność magnetyczna • magnetic equivalence

Jądra mające taką samą częstość rezonansową w spektroskopii magnetycznego rezonansowego jądrowego, a ponadto identyczne oddziaływania spinowo-spinowe z jądrami sąsiedniej grupy są magnetycznie równoważne. Pomiedzy magnetycznie równoważnymi jądrami nie występuje oddziaływanie spinowo-spinowe, stąd nie ma ono wpływu na multipletowość odpowiednich sygnałów NMR. Jądra magnetycznie równoważne są z konieczności także równoważne chemicznie. Natomiast jądra chemicznie równoważne nie muszą być równoważne magnetycznie.

rząd reakcji, n (jednostka SI: 1) • order of reaction, n (SI unit: 1)

Jeżeli makroskopowa (obserwowana, doświadczalna lub fenomenologiczna) *szybkość reakcji* (v) dla jakiegokolwiek reakcji może być wyrażona empirycznym różniczkowym równaniem szybkości (lub *prawem szybkości*), które zawiera czynnik o postaci $k[A]^\alpha[B]^\beta \dots$ (wyrażający całkowitą zależność szybkości reakcji od stężeń $[A]$, $[B]$, ...) gdzie α , β , ... są stałymi wykładnikami potęgowymi (niezależnymi od stężenia i czasu), k jest stałą niezależną od $[A]$ i $[B]$ itd. (zwaną stałą szybkości lub współczynnikiem szybkości), to przyjmuje się, że reakcja jest rzędu α względem A, rzędu β względem B... i rzędu całkowitego $n = \alpha + \beta + \dots$. Wykładniki α , β , ... mogą być dodatnimi lub ujemnymi liczbami całkowitymi, lub rzeczywistymi liczbami niecałkowitymi. Są one rzędami reakcji względem A, B... i czasem są nazywane „częstkowymi rzędami reakcji”. Rzędy reakcji wyprowadzone z zależności początkowych szybkości reakcji od stężeń są nazywane „rzędami reakcji względem stężenia”; rzędy reakcji wyprowadzone z zależności szybkości reakcji od czasu reakcji są nazywane „rzędami reakcji względem czasu”.

Pojęcie rzędu reakcji stosuje się również do szybkości chemicznej procesów zachodzących w układach, dla których zmiany stężeń (i stąd szybkość reakcji) są niemierzalne, pod warunkiem, że możliwy jest pomiar *strumienia chemicznego*. Na przykład, jeżeli występuje równowaga dynamiczna zgodna z równaniem



i stwierdzono eksperymentalnie (np. przez *analizę kształtu linii* NMR), że strumień chemiczny zależy od stężenia zgodnie z równaniem

$$\varphi_{-A}/\alpha = k[A]^\alpha[L]^\lambda$$

wówczas odpowiednia reakcja jest rzędu α względem A, a całkowity rząd reakcji $n = \alpha + \lambda + \dots$. Czynniki proporcjonalności k w powyższym równaniu jest nazywany „współczynnikiem szybkości” n -tego rzędu.

Współczynniki szybkości, które odnoszą się (lub sądzi się, że tak jest) do *reakcji elementarnych* są nazywane „stałymi szybkości”, albo bardziej odpowiednio „mikroskopowymi” (hipotetycznymi, mechanistycznymi) stałymi szybkości.

Całkowitego rzędu reakcji nie można wydedukować z pomiarów „szybkości pojawiania się” lub „szybkości zanikania” przy pojedynczej wartości stężenia rodzaju, którego stężenie jest stałe (lub praktycznie stałe) podczas przebiegu reakcji. Jeżeli całkowitą szybkość reakcji można na przykład wyrazić jako:

$$v = k[A]^\alpha[B]^\beta$$

i $[B]$ pozostaje stałe, to rząd reakcji (względem czasu), wynikający ze zmian koncentracji A w czasie, będzie α , a szybkość zanikania A może być wyrażona w postaci:

$$v_A = k_{\text{obs}}[A]^\alpha$$

Czynnik proporcjonalności k_{obs} wyznaczony z takich doświadczeń jest nazywany „obserwowanym współczynnikiem szybkości” i jest związany ze współczynnikiem szybkości k reakcji rzędu $(\alpha + \beta)$ równaniem:

$$k_{\text{obs}} = k[B]^\beta$$

Dla częstego przypadku, kiedy $\alpha = 1$, k_{obs} nazywany jest „współczynnikiem szybkości pseudopierwszego rzędu” (k_Ψ).

Dla prostych (*elementarnych*) reakcji cząstkowy rząd reakcji jest identyczny ze współczynnikiem stechiometrycznym rozważanego reaktanta i musi być całkowitą liczbą dodatnią (patrz *szybkość reakcji*). Całkowity rząd jest wtedy taki sam jak cząsteczkowość. Dla *reakcji wieloetapowych* nie ma ogólnej zależności między liczbami stechiometrycznymi a cząstkowymi rzędami. Takie reakcje mają bardziej złożone prawa szybkości, tak że pozorny rząd reakcji może zmieniać się ze stężeniem uczestniczącego *rodzaju chemicznego* i z postępowaniem reakcji: w takich przypadkach niecelowe jest mówienie o rzędach reakcji, chociaż pozorne rzędy reakcji mogą być wydedukowane z początkowych szybkości.

W *reakcji wieloetapowej*, rzędy reakcji w zasadzie mogą być zawsze przypisane do etapów elementarnych.

Patrz także *równoważność kinetyczna*.

rząd wiązania • bond order

Teoretyczny indeks wskazujący stopień wiązania pomiędzy dwoma atomami względem normalnego pojedynczego wiązania, to jest wiązania utworzonego przez jedną zlokalizowaną parę elektronów. W teorii wiązań walencyjnych jest to średnia ważona *krotności wiązania* pomiędzy

odpowiednimi atomami w *strukturach granicznych*. W teorii *orbitali molekularnych* rząd wiązania oblicza się z udziałem orbitali atomowych we wszystkich zajętych *orbitalach molekularnych*. Na przykład, w teorii wiązań walencyjnych (pomijając struktury inne niż Kékulego) rząd wiązania pomiędzy sąsiadującymi atomami węgla w benzenie jest 1,5; w teorii orbitali molekularnych Hückla jest 1,67. Inne warianty teorii orbitali molekularnych dostarczają inne wartości rzędów wiązań.

S

siły van der Waalsa • *van der Waals forces*

Siły przyciągające lub odpychające działające pomiędzy *indywiduami molekularnymi* (lub pomiędzy grupami wewnątrz tego samego indywiduum), inne niż siły powodujące utworzenie wiązania i różne od oddziaływań elektrostatycznych jonów lub *grup* jonowych pomiędzy sobą lub z cząsteczkami obojętnymi. Termin ten obejmuje siły *dipol-dipol*, siły *dipol-dipol-indukowany* i *siły Londona* (dipol indukowany chwilowo – dipol indukowany).

Termin ten jest czasem, nieprecyzyjnie, używany w odniesieniu do wszystkich niespecyficznych, przyciągających lub odpychających sił międzycząsteczkowych.

samobójcze hamowanie • *suicide inhibition*

Patrz *hamowanie oparte na mechanizmie*.

selektywność • *selectivity*

Uprzywilejowanie wykazywane przez reagent w konkurencyjnym ataku na dwa lub więcej substratów lub na dwie lub więcej pozycji w tym samym substracie. Jest ilościowo wyrażane jako stosunek *stałych szybkości* konkurujących reakcji lub przez dziesiętne logarytmy takich szybkości.

Patrz także *relacja izoselektywna*, *cząstkowy czynnik szybkości*, *regioselektywność*, *współczynnik selektywności*, *stereoselektywność*.

selektywność momentu obrotowego • *torquoselectivity*

Termin odnosi się do preferencji rotacji podstawników „do wewnątrz” lub „na zewnątrz” w konrotacyjnych lub dysrotacyjnych reakcjach elektrocyklicznych otwarcia pierścienia.

JEFFORD, BERNARDINELLI, WANG, SPELLMEYER, BUDA i HOUK (1992).

sigma, pi (σ, π) • *sigma, pi (σ, π)*

Terminy są określeniami symetrii, orbitale molekularne π są antysymetryczne względem płaszczyzny odniesienia zawierającej co najmniej jeden atom (np. płaszczyzna molekularna etenu), a orbitale molekularne σ są symetryczne względem tej samej płaszczyzny. W praktyce oba terminy są używane w tym rygorystycznym znaczeniu (dla orbitali otaczających całą cząsteczkę) i także dla zlokalizowanych dwoma centrami orbitali lub wiązań, i konieczne jest jasne rozróżnienie między tymi dwoma zastosowaniami.

W przypadku wiązań między dwoma centrami, wiązanie π ma płaszczyznę węzłową zawierającą oś wiązania między jądrami, a wiązanie σ nie ma takiej płaszczyzny węzłowej. (Wiązanie σ w metaloorganicznych lub nieorganicznych rodzajach chemicznych ma dwa węzły). Rodniki klasyfikuje się przez analogię na rodniki σ i π .

Takie dwucentrowe orbitale mogą uczestniczyć w orbitalach molekularnych o symetrii σ i π . Na przykład grupa metylowa w propenie zawiera trzy wiązania C-H i każde z nich należy do lokalnej symetrii σ (to jest bez płaszczyzny węzłowej zawierającej oś internuklearną), ale te trzy wiązania σ mogą z kolei połączyć się i utworzyć zestaw grup orbitali, z których jeden ma symetrię π względem głównej płaszczyzny molekularnej i może oddziaływać z dwucentrowym orbitalem o symetrii π (wiązanie π) podwójnie związanych atomów węgla, tworząc orbital molekularny o symetrii π .

Takie oddziaływanie pomiędzy grupą CH_3 i podwójnym wiązaniem jest przykładem tak zwanej *hiperkoniugacji*. Nie można jej rygorystycznie nazywać „sprzężeniem σ - π ” ponieważ σ i π odnoszą się do różnie definiowanych płaszczyzn, a oddziaływanie pomiędzy orbitalami o różnych symetriach (w odniesieniu do tej samej płaszczyzny odniesienia) jest zabronione.

Patrz także JORGENSEN i SALEM (1973).

sililen • silylene

(1) Ogólna nazwa grupy H_2Si : i jej podstawionych pochodnych, zawierających elektrycznie obojętny dwuwiązalny atom krzemu z dwoma niewiążącymi elektronami. (Definicja analogiczna jak dla *karbenu*).

(2) Grupa silanodiyłowa (H_2Si), analogiczna do grupy metylenowej (H_2C)).

siła jonowa, I (jednostka SI: mol dm^{-3} • *ionic strength, I* (SI unit: mol dm^{-3}))

W roztworze całkowicie zdysocjowanych elektrolitów siłę jonową definiuje się jako, $I = 0,5 \sum_i c_i z_i^2$ gdzie c_i jest stężeniem, a z_i liczbą ładunków rodzaju jonowego i . Zdefiniowana jest również wielkość

$$I_m \text{ jako } I_m = 0,5 \sum_i m_i z_i^2 \text{ gdzie } m_i \text{ jest molalnością.}$$

siła napędowa (również nazywana powinowactwem) reakcji, A (jednostka SI: kJ mol^{-1}) • *driving force (also called affinity) of a reaction, A* (SI unite kJ mol^{-1})

Ubytek energii Gibbsa na drodze od reaktantów do produktów *reakcji chemicznej* ($-\Delta G$).

siły dipol-indukowany dipol • dipole-induced dipole forces

Patrz *siły van der Waalsa*.

siły dyspersyjne • dispersion forces

Patrz *siły Londona*.

siły Londona • London forces

Siły przyciągające pomiędzy niepolarnymi cząsteczkami, wynikające z ich wzajemnej polaryzowalności. Są one także składnikami sił działających pomiędzy polarnymi cząsteczkami. Nazywane są również „siłami dyspersyjnymi”.

Patrz także *siły van der Waalsa*.

skok T • T-jump

Patrz *relaksacja chemiczna*.

solwatacja • solvation

Każde stabilizujące oddziaływanie substancji rozpuszczonej (lub ugrupowania substancji rozpuszczonej) i rozpuszczalnika lub podobne oddziaływanie rozpuszczalnika z grupą nierozpuszczalnego materiału (np. grupy jonowe żywicy jonowymiennej). Takie oddziaływanie zazwyczaj obejmuje siły elektrostatyczne i *siły van der Waalsa*, a także chemicznie bardziej specjalne efekty, takie jak tworzenie *wiązań wodorowych*.

Patrz także *region cybotaktyczny*.

solwatochromizm • solvatochromism

Wyraża zmianę położenia i czasami intensywności elektronowych pasm absorpcji lub emisji, towarzysząca zmianie polarności środowiska. Ujemny (dodatni) solwatochromizm odpowiada przesunięciu *hipsochromowemu* (*batochromowemu*) w miarę wzrastającej polarności rozpuszczalnika.

BUNCCEL i RAJAGOPAL (1990); REICHARDT (1988).

Patrz także *parametr E_T Dimrotha-Reichardta*, *wartość Z* .

solwoliza • solvolysis

Ogólnie, reakcja z rozpuszczalnikiem, albo z jonem lioniowym lub liatowym, zachodząca z rozerwaniem jednego lub kilku wiązań w reagującej substancji rozpuszczonej. Bardziej konkretnie, termin jest używany dla reakcji *podstawienia*, *eliminacji* i *fragmentacji*, w których *nukleofilem* jest rozpuszczalnik (gdy rozpuszczalnikiem jest alkohol: „*alkoholiza*”, itd.).

SOMO • SOMO (*S*ingly *O*ccupied *M*olecular *O*rbital)

Pojedynczo zajęty orbital molekularny (taki jak w połowie wypełniony HOMO - *H*ighest *O*ccupied *M*olecular *O*rbital - rodnika).

Patrz także *orbitale graniczne*.

sonikacja • sonication

Naświetlanie (często ultra)dźwiękowymi falami np. aby zwiększyć szybkość reakcji lub wytworzyć pęcherzyki w mieszaninie związków powierzchniowo-czynnych i wody.

specjalny efekt solny • special salt efekt

Początkowy duży wzrost szybkości obserwowany w kinetycznym efekcie elektrolitu dla pewnych reakcji solwolizy, po dodaniu pewnych nie wspólnych jonów soli, szczególnie LiClO₄.

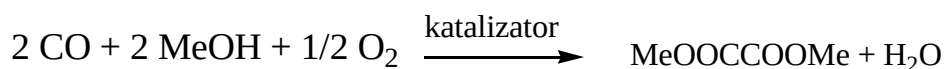
spektroskopia mas bombardowania szybkimi atomami (FAB) • fast-atom bombardment mass spectroscopy

Metoda wytwarzania w spektrometrze mas jonów z nielotnych lub termicznie delikatnych cząsteczek organicznych przez bombardowanie związku w fazie skondensowanej obojętnymi cząstkami o wysokiej energii.

IUPAC MASS SPECTROSCOPY (1991).

sprzężanie oksydatywne • oxidative coupling

Sprzężanie dwóch *indywiduów molekularnych* w procesie utleniającym, zwykle katalizowanym związkami metali przejściowych, z udziałem tlenu jako utleniacza, ; np



sprzężanie utleniające • *oxidative coupling*

Patrz *sprzężanie oksydacyjne*

sprzężenie krzyżowe • *cross-conjugation*

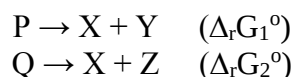
W układzie $\text{XC}_6\text{H}_4\text{GY}$ jest sprzężeniem dotyczącym podstawnika X i bocznego łańcucha GY składającego się z łącznika i miejsca reaktywnego, to znaczy, że albo X jest grupą +R i GY jest grupą -R, albo X jest grupą -R i GY jest grupą +R. Taka sytuacja w zależności Hammetta może prowadzić do potrzeby zastosowania podwyższonych stałych podstawnika, odpowiednio, σ^+ lub σ^- , jak, odpowiednio, w elektrofilowym lub nukleofilowym podstawieniu aromatycznym. Termin „przez rezonans” jest synonimem. Sprzężenie krzyżowe było również użyte do opisu oddziaływań występujących w 2-fenylloallilu i podobnych układach (DEWAR (1969)).

sprężona para kwas-zasada • *conjugate acid-base pair*

Kwas Brønsteda BH^+ utworzony w wyniku protonowania zasady B jest nazywany sprzężonym kwasem B, a B jest sprzężoną zasadą BH^+ . Sprężony kwas ma zawsze o jednostkę ładunku dodatniego więcej niż zasada, ale całkowite ładunki nie mają znaczenia dla definicji. Na przykład, kwas Brønsteda HCl i jego sprzężona zasada Cl^- tworzą sprzężoną parę kwas-zasada.

stabilny • *stable*

W zastosowaniu do rodzaju *chemicznego* termin oznacza właściwość termodynamiczną, określoną ilościowo za pomocą względnych molowych standardowych energii Gibbsa. Rodzaj chemiczny A jest bardziej stabilny niż jego izomer B, jeżeli $\Delta_r G^\circ > 0$ w przypadku rzeczywistej lub hipotetycznej reakcji $\text{A} \rightarrow \text{B}$, zachodzącej w warunkach normalnych. Jeżeli dla dwóch reakcji:



$\Delta_r G_1^\circ > \Delta_r G_2^\circ$, wówczas P jest bardziej stabilne w stosunku do produktu Y niż Q w stosunku do produktu Z. W przypadku używania terminu stabilny, w znaczeniu zarówno jakościowym jak i ilościowym, odnosi się on zawsze do wyrażnie ustalonego lub domyślnie przyjętego wzorca.

Terminu tego nie powinno się używać jako synonimu „niereaktywny” lub „mniej reaktywny”, gdyż prowadzi to do mieszania pojęć termodynamicznych z kinetycznymi. Rodzaj chemiczny, który jest bardziej stabilny niż jakiś wzorcowy rodzaj chemiczny może być bardziej reaktywny w stosunku do partnera w danej reakcji niż ten wzorzec.

Patrz także *inertny*, *niestabilny*.

stadium przegrupowania • *rearrangement stage*

Reakcja elementarna lub *stadium reakcji* (przegrupowania molekularnego), w którym zachodzi tworzenie i zrywanie wiązań między atomami wspólnymi dla reaktanta i produktu reakcji lub

produktu przejściowego reakcji. Jeżeli stadium przegrupowania obejmuje pojedynczą reakcję elementarną, to jest wtedy „etapem przegrupowania”.

stadium reakcji • reaction stage

Zestaw jednego lub więcej (najlepiej nierozróżnialnych eksperymentalnie) *etapów reakcji* prowadzący do i/lub od wykrywalnych lub przewidywanych *produktów przejściowych* reakcji.

stała autoprotolizy • autoprotolysis constant

Iloczyn aktywności (lub, mniej ściśle, stężeń) *rodzajów chemicznych* powstających w wyniku *autoprotolizy*. Dla rozpuszczalników, w których inne procesy jonizacji nie są znaczące, termin jest równoznaczny z „iloczynem jonowym”. Stała autoprotolizy dla wody, K_w , jest równa iloczynowi aktywności.

$$\alpha(\text{H}_3\text{O}^+)\alpha(\text{OH}^-) = 1,0 \times 10^{-14} \text{ przy } 25^\circ\text{C}.$$

stała dielektryczna • dielectric constant

Miara wpływu środowiska na potencjalną energię oddziaływania pomiędzy dwoma ładunkami. Mierzy się ją przez porównanie pojemności kondensatora z obecnością i bez obecności próbki.

stała Hanscha • Hansch constant

Miara zdolności substancji rozpuszczonej do oddziaływania *hydrofobowego (lipofilowego)* oparta na współczynniku podziału P dla podziału substancji rozpuszczonej pomiędzy oktan-1-olem i wodą. Najbardziej ogólny sposób stosowania P w *analizie korelacyjnej*, QSAR itd. jest $\log P$ ale zachowanie podstawionych pochodnych benzenu może być określone ilościowo przez skalę stałych podstawnikowych, π , która jest zdefiniowana w analogiczny sposób do skali σ Hammetta. Mogą być różne skale π , w zależności od serii substratów użytych jako odniesienie.

HANSCH i LEO (1979).

stała sprzężenia (stała sprzężenia spinowo-spinowego), J (jednostka SI: Hz (NMR)) • coupling constant (spin-spin coupling constant), J (SI unit: Hz (NMR))

W magnetycznym rezonansie jądrowym ilościowa miara sprzężenia spinowo-spinowego jąder, jądrowo-elektronowego (sprzężenie nadsłabne) i elektrono-elektronowego (subtelne sprzężenie w EPR). Pośrednia lub skalarna stała sprzężenia w magnetycznym rezonansie jądrowym w pierwszym przybliżeniu jest niezależna od zewnętrznego pola magnetycznego i jest podawana w Hz.

stała σ (stała sigma) • σ -constant (sigma constant)

W szczególności stała podstawnikowa dla *meta*- i *para*- podstawników w pochodnych benzenu, zdefiniowana przez Hammetta na podstawie stałych jonizacji podstawionego kwasu benzoowego w wodzie w 25°C , i.e. $\log(K_a/K_a^0)$, gdzie K_a jest stałą jonizacji *m*- lub *p*- podstawionego kwasu benzoowego, a K_a^0 stałą jonizacji samego kwasu benzoowego.

Termin ten stosuje się też do zbiorczego opisu pokrewnych elektronowych stałych podstawnikowych opartych na innych zbiorach standardowych reakcji, spośród których typowymi są σ^+ , σ^- i σ^0 ; także stałe reprezentujące podzielone efekty elektronowe takie jak σ_I i σ_R . W takim

przypadku byłoby lepiej zawsze podawać pełną nazwę, jak „stała sigma Hammetta” i ograniczyć stałe σ do skali stałych podstawników opartych o kwas benzoesowy.

Duża dodatnia wartość σ oznacza dużą, względem H, zdolność wyciągania elektronów poprzez efekty indukcyjny i/lub rezonansowy; duża ujemna wartość σ oznacza dużą, względem H, tendencję oddawania elektronów.

CHAPMAN i SHORTER (1972, 1978); JOHNSON (1973); SHORTER (1973).

Patrz także *równanie Hammetta*, *wartość ρ* , *równanie Tafta*.

stała szybkości, k (jednostka SI: $s^{-1}(dm^3 mol^{-1})^{n-1}$) • *rate constant, k* (SI unit: $s^{-1}(dm^3 mol^{-1})^{n-1}$)

Patrz *rzęd reakcji*.

stan podstawowy • *ground state*

Stan układu o najniższej energii Gibbsa.

IUPAC ANALYTICAL CHEMISTRY (1982).

Patrz także *stan wzbudzony*.

stan przejściowy • *transition state*

W teoriach opisujących *reakcje elementarne* przyjmuje się zwykle, że pomiędzy reaktantami i produktami istnieje stan przejściowy o bardziej dodatniej molowej energii Gibbsa, przez który zespół atomów (początkowo tworzących indywidua molekularne reaktantów) musi przechodzić w każdym kierunku od reaktantów do produktów. W formalizmie „teorii stanu przejściowego” stan przejściowy elementarnej reakcji jest zbiorem takich stanów (każdy charakteryzujący się własną geometrią i energią), w których zespół atomów, ułożonych losowo, wykazuje jednakowe prawdopodobieństwo tworzenia reaktantów lub tworzenia produktów danej reakcji elementarnej. Stan przejściowy charakteryzuje się jedną i tylko jedną częstotliwością urojoną. Zespół atomów w stanie przejściowym jest nazywany *kompleksem aktywnym*. (Nie jest to *kompleks* w znaczeniu zdefiniowanym w tym Glosariuszu).

Należy zauważyć, że obliczenia szybkości reakcji metodą stanu przejściowego i oparte na obliczonych *powierzchniach energii potencjalnej* dotyczą maksimum energii potencjalnej w punkcie siodłowym, gdyż jest to jedyny punkt, dla którego może być przyjęta wymagana rozdzielczość współrzędnych stanu przejściowego. Stosunek liczby zespołów atomów, które przechodzą od reaktantów do produktów, do liczby tych zespołów, które od reaktantów dochodzą do punktu siodłowego, może być mniejszy od jedności i ten ułamek jest nazywany „współczynnikiem transmisji, κ ”. (Istnieją również reakcje, takie jak *koligacja prostych rodników* w fazie gazowej, które nie wymagają „aktywacji” i stąd nie obejmują stanu przejściowego).

Patrz także *energia aktywacji Gibbsa*, *kompleks aktywny*, *profil energii potencjalnej*, *struktura przejściowa*, *zasada Hammonda*.

stan stacjonarny • *stationary state*

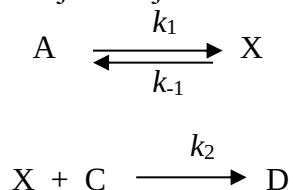
(1) w mechanice kwantowej: stan nie zmieniający się w czasie.

(2) w kinetyce: patrz *stan stały*.

stan stały (lub stan stacjonarny) • *steady state (or stationary state)*

(1) W kinetycznej analizie kompleksowej reakcji przebiegającej poprzez *nietrwale* związki przejściowe w małych stężeniach, szybkość zmiany każdego z tych związków przejściowych ustala

się jako zero, więc równanie szybkości można przedstawić jako funkcję stężeń *rodzajów chemicznych* obecnych w ilościach makroskopowych. Na przykład, założmy że X jest nietrwałym związkiem przejściowym w sekwencji reakcji:



Zachowanie masy wymaga aby:

$$[\text{A}] + [\text{X}] + [\text{D}] = [\text{A}]_0$$

co, ponieważ $[\text{A}]_0$ jest stałe, implikuje:

$$-d[\text{X}]/dt = d[\text{A}]/dt + d[\text{D}]/dt.$$

Ponieważ $[\text{X}]$ jest bardzo małe, szybkość tworzenia D jest zasadniczo równa szybkości zanikania A i szybkość zmiany $[\text{X}]$ można ustalić jako zero. Stosowanie przybliżenia stanu stałego ($d[\text{X}]/dt = 0$) pozwala na wyeliminowanie $[\text{X}]$ z równania kinetycznego i szybkość reakcji wyraża się:

$$d[\text{D}]/dt = -d[\text{A}]/dt = \frac{k_1 k_2 [\text{A}][\text{C}]}{k_{-1} + k_2 [\text{C}]}$$

Uwaga: Przybliżenie stanu stałego nie zakłada, że $[\text{X}]$ jest nawet w przybliżeniu stałe, tylko że jego stwierdzona szybkość zmiany jest znacznie mniejsza od $[\text{A}]$ i $[\text{D}]$. Ponieważ zgodnie ze schematem reakcji $d[\text{D}]/dt = k_2 [\text{X}][\text{C}]$, założenie że $[\text{X}]$ jest stałe prowadziłoby, w przypadku gdy C jest w dużym nadmiarze, do absurdalnego wniosku że tworzenie produktu D będzie trwało ze stałą szybkością nawet gdy reaktant A zostanie zużyty.

(2) W reaktorze z mieszalnikiem przepływowym stan stały zakłada, że wszystkie stężenia są niezależne od czasu.

stan wzbudzony • excited state

Stan układu, w którym energia jest wyższa niż w stanie podstawowym. Ten termin jest najczęściej używany do scharakteryzowania cząsteczki w jej stanach elektronicznie wzbudzonych, ale może się również odnosić do wzbudzenia oscylacyjnego i/lub rotacyjnego w stanie elektronicznie podstawowym.

IUPAC ANALYTICAL CHEMISTRY (1982)

stereoselektywność, stereoselektywny • stereoselectivity, stereoselective

Stereoselektywność jest preferencyjnym powstawaniem w reakcji chemicznej jednego stereoizomeru względem drugiego. Gdy stereoizomery są enancjomerami, zjawisko jest nazywane enancjoselektywnością i jego ilościową miarą jest nadmiar enancjomeru; gdy są diastereoizomerami zjawisko nazywa się diastereoselektywnością i jego ilościową miarą jest nadmiar diastreoizomeru. Reakcje określa się jako (100%) stereoselektywne jeżeli różnica w powstawaniu stereoizomerów jest

zupełna lub częściowo (x%) stereoselektywne jeżeli jeden produkt przeważa. Stereoselektywność może być także określana półilościowo jako wysoka lub niska.

stereospecyficzność, stereospecyficzny • stereospecificity, stereospecific

(1) Reakcję nazywa się stereospecyficzną jeżeli substraty różniące się tylko *konfiguracją* dają stereoisomeryczne produkty. Zgodnie z tą definicją proces stereospecyficzny jest zawsze *stereoselektywny*, ale nie wszystkie procesy *stereoselektywne* są stereospecyficzne.

Stereospecyficzność może być pełna (100%) lub częściowa. Termin stosuje się także do sytuacji, kiedy reakcji poddaje się tylko jeden stereoisomer. Na przykład wyłączone powstawanie *trans*-1,2-dibromocykloheksanu w reakcji bromowania cykloheksenu jest procesem stereospecyficznym, chociaż analogiczna reakcja z (*E*)-cykloheksenem nie była prowadzona.

(2) Termin był również używany w opisie reakcji o bardzo wysokiej stereoselektywności, ale takie użycie jest niepotrzebne i odradzane.

ELIEL (1962)

[Użycie terminu „stereospecyficzna polimeryzacja” patrz IUPAC POLYMERS (1981)]

sterowanie orbitalne • orbital steering

Koncepcja wyrażająca pogląd, że stereochemia zbliżania się dwóch reagujących rodzajów jest kierowana przez najbardziej korzystne nakładanie się ich odpowiednich orbitali.

stereoelektronowy • stereoelectronic

Dotyczy zależności właściwości (zwłaszcza energii) *indywidualium molekularnego* znajdującego się w określonym stanie elektronowym (lub *stanu przejściowego*) od względnego rozmieszczenia jąder. Zwykle rozważa się podstawowy stan elektronowy, lecz termin ten można stosować również do *stanów wzbudzonych*. Efekty stereoelektronowe są przypisywane do różnego uporządkowania orbitali elektronowych przy różnych geometriach jąder.

[Użycie terminu „stereospecyficzna polimeryzacja” patrz IUPAC POLYMERS (1981)]

sterowanie orbitalne • orbital steering

Koncepcja wyrażająca pogląd, że stereochemia zbliżania się dwóch reagujących rodzajów jest kierowana przez najbardziej korzystne nakładanie się ich odpowiednich orbitali.

stereoselektywność, stereoselektywny • stereoselectivity, stereoselective

Stereoselektywność jest preferencyjnym powstawaniem w reakcji chemicznej jednego stereoisomeru względem drugiego. Gdy stereoisomery są enancjomerami, zjawisko jest nazywane enancjoselektywnością i jego ilościową miarą jest nadmiar enancjomeru; gdy są diastereoizomerami zjawisko nazywa się diastereoselektywnością i jego ilościową miarą jest nadmiar diastereoizomeru. Reakcje określa się jako (100%) stereoselektywne jeżeli różnica w powstawaniu stereoisomerów jest zupełna lub częściowo (x%) stereoselektywne jeżeli jeden produkt przeważa. Stereoselektywność może być także określana półilościowo jako wysoka lub niska.

stereospecyficzność, stereospecyficzny • stereospecificity, stereospecific

(1) Reakcję nazywa się stereospecyficzną jeżeli substraty różniące się tylko *konfiguracją* dają stereoizomeryczne produkty. Zgodnie z tą definicją proces stereospecyficzny jest zawsze *stereoselektywny*, ale nie wszystkie procesy *stereoselektywne* są stereospecyficzne.

Stereospecyficzność może być pełna (100%) lub częściowa. Termin stosuje się także do sytuacji, kiedy reakcji poddaje się tylko jeden stereoizomer. Na przykład wyłączne powstawanie *trans*-1,2-dibromocykloheksanu w reakcji bromowania cykloheksenu jest procesem stereospecyficznym, chociaż analogiczna reakcja z (*E*)-cykloheksenem nie była prowadzona.

(2) Termin był również używany w opisie reakcji o bardzo wysokiej stereoselektywności, ale takie użycie jest niepotrzebne i odradzane.

ELIEL (1962)

[Użycie terminu „stereospecyficzna polimeryzacja” patrz IUPAC POLYMERS (1981)]

sterowanie orbitalne • orbital steering

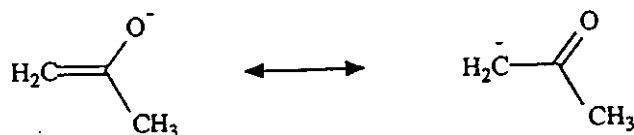
Koncepcja wyrażająca pogląd, że stereochemia zbliżania się dwóch reagujących rodzajów jest kierowana przez najbardziej korzystne nakładanie się ich odpowiednich orbitali.

steryczny efekt izotopowy • steric isotope effect

Patrz *efekt izotopowy*, *steryczny*.

struktura graniczna • contributing structure

Definicja opiera się na opisie za pomocą wiązań walencyjnych kwantowo-mechanicznej koncepcji funkcji falowej cząsteczki jako liniowej kombinacji funkcji falowych, każdej przedstawionej wzorem zawierającym wiązania, które są tylko pojedyncze, podwójne lub potrójne, z określonym parowaniem elektronów. Każdy taki wzór przedstawia strukturę graniczną (nazywaną również „strukturą rezonansową”) wnoszącą wkład do całkowitej funkcji falowej i stopień uczestnictwa każdej z nich przedstawia się kwadratem jej współczynnika w liniowej kombinacji. Struktury graniczne (nazywane także „formami kanonicznymi”) mają więc czysto formalne znaczenie: są one składnikami, z których można zbudować funkcję falową. Struktury mogą być kowalencyjne (niepolarne) lub jonowe (polarne). Ten sposób przedstawiania traktuje się często raczej jakościowo, a więc mówimy o ważnych lub głównych strukturach granicznych i drugorzędnych strukturach granicznych. Na przykład dwiema głównymi nierównoważnymi strukturami granicznymi *sprężonej zasady* acetonu są:



Patrz także *struktury Kekulégo*, *rezonans*.

struktura Kekulégo (dla związków aromatycznych) • Kekulé structure (for aromatic compounds)

Przedstawienie *aromatycznego indywiduum molekularnego* (takiego jak benzen) z ustalonymi na przemian pojedynczymi i podwójnymi wiązaniami przy założeniu braku oddziaływań pomiędzy wiązaniami wielokrotnymi.

Dla benzenu strukturani Kekulého są:



struktura przejściowa • *transition structure*

Punkt siodłowy na *powierzchni energii potencjalnej*. Ma on jedną ujemną stałą siłową w macierzy harmonicznych stałych siłowych.

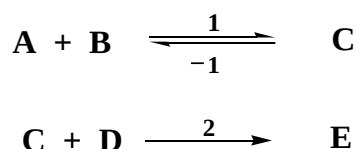
Patrz także *kompleks aktywny, stan przejściowy*.

strumień chemiczny • *chemical flux*

Pojęcie związane z *szybkością reakcji*, mające zwłaszcza zastosowanie do postępu tylko w jednym kierunku składowych etapów reakcji w złożonym układzie lub do postępu w jednym kierunku reakcji układu w równowadze dynamicznej (w której nie ma zauważalnych zmian stężenia w czasie). Strumień chemiczny (φ) jest pochodną względem czasu i ma wymiary: ilość substancji w jednostce objętości przemieniona w jednostce czasu.

Suma wszystkich strumieni chemicznych prowadzących do rozkładu **B** określa się jako „całkowity strumień chemiczny z **B**” (symbol $\Sigma\varphi_{-B}$); odpowiednie tworzenie się **B** poprzez współbieżne reakcje jest „całkowitym strumieniem chemicznym do **B** (symbol $\Sigma\varphi_B$)”.

Dla mechanizmu



całkowity strumień chemiczny do **C** jest wywoływany przez pojedynczą reakcję (1):

$$\Sigma\varphi_C = \varphi_1$$

podczas gdy strumień chemiczny z **C** jest sumą wszystkich reakcji usuwających **C**:

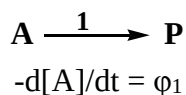
$$\Sigma\varphi_{-C} = \varphi_{-1} + \varphi_2$$

gdzie φ_{-1} jest „chemicznym strumieniem z **C** do **B**” (i/albo **A**) a φ_2 jest „chemicznym strumieniem z **C** do **E**”. Szybkość pojawiania się **C** jest wobec tego dana przez:

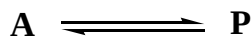
$$d[C]/dt = \Sigma\varphi_C + \Sigma\varphi_{-C}$$

W tym układzie φ_1 (lub φ_{-A}) może być traktowana jako hipotetyczna szybkość spadania stężenia **A** w wyniku pojedynczej (jednokierunkowej) reakcji (1) zachodzącej przy założonej nieobecności wszystkich innych reakcji.

Dla nieodwracalnej reakcji



Jeżeli dwa substraty **A** i **P** są w *równowadze chemicznej*



to $\Sigma\varphi_A = \Sigma\varphi_{-A} = \Sigma\varphi_P = \Sigma\varphi_{-P}$

i $-d[A]/dt = d[P]/dt = 0$

GOLD (1979).

Patrz także *rząd reakcji, etap ograniczający szybkość reakcji, stan stacjonarny*.

substrat • substrate

Rodzaj *chemiczny*, którego reakcję z innym reagentem chemicznym obserwuje się (np. związek, zmieniający się pod wpływem *katalizatora*). Terminu tego należy używać ostrożnie. Albo kontekst albo konkretne oświadczenie wyjaśnia, który rodzaj chemiczny uważa się za substrat.

Patrz także *transformacja*.

substytucja cine • cine-substitution

Patrz *podstawienie cine*.

substytucja tele • tele-substitution

Patrz *podstawienie tele*.

superkwaz • superacid

Medium o wysokiej *kwasowości*, zazwyczaj większej od 100% wagowych kwasu siarkowego. Popularne superkwasy otrzymuje się rozpuszczając silne kwasy Lewisa (np. SbF_5) w odpowiednich *kwasach Brønsteda*, takich jak HF lub HSO_3F . (Równomolowa mieszanina HSO_3F i SbF_5 jest znana pod nazwą handlową „kwas magiczny”).

W biochemii termin „kataliza superkwasami” jest czasami używany do określenia katalizy jonami metali analogicznie do katalizy jonami wodoru.

Przez analogię, związek o bardzo wysokiej *zasadowości*, taki jak diizopropylamidek litu, jest nazywany „superzasadą”.

GILLESPIE (1968); OLAH (1985); OLAH i OLAH (1970).

superzasada • superbase

Patrz *superkwaz*.

suprafacjalny • suprafacial

Patrz *antarafacjalny*.

supramolekuła • supramolecule

Układ dwóch lub większej liczby *indywiduów molekularnych*, utrzymywanych razem i uporządkowanych za pomocą międzycząsteczkowych (niekowalencyjnych) oddziaływań wiążących. LEHN (1993).

symbioza • symbiosis

Termin stosowany oryginalnie do opisu maksymalnego nagromadzenia twardych lub miękkich *ligandów* w tych samych kompleksach. Dla cząsteczek węglowodorów symbioza oznacza, że te zawierające maksymalną ilość wiązań C-H (np. CH₄) lub wiązań C-C (np. Me₄C) są najtrwalsze. HO (1977).

symbol η („eta”) • η -symbol („eta”)

Patrz *hapto*.

symetria orbitalu • orbital symmetry

Symetrię *orbitalu atomowego* lub zlokalizowanego *orbitalu molekularnego* charakteryzuje jego zachowanie w operacjach symetrii molekularnej. Na przykład, odbicie w odpowiedniej płaszczyźnie symetrii może pozostawić fazę orbitalu niezmienną (symetryczny) albo może spowodować zmianę znaku (antysymetryczny), tj. dodatnie i ujemne płyty są wymienione.

Główną dziedziną zastosowania symetrii orbitali jest dyskusja przemian chemicznych zachodzących z „zachowaniem symetrii orbitali”. Gdy określony element symetrii (np. płaszczyzna odbicia) zostaje zachowany wzdłuż *ścieżki reakcji*, to ścieżka ta jest „dozwolona” z punktu widzenia symetrii orbitali, jeżeli każdy zajęty orbital reaktanta (lub reaktantów) jest tego samego typu symetrii co podobnie zajęty (pojedynczo albo podwójnie) orbital produktu (lub produktów). Zasada ta umożliwia jakościowe konstruowanie diagramów korelacyjnych dla pokazania, jak podczas wyidealizowanych przemian chemicznych (np. *cykloaddycji*) przekształcają się orbitale molekularne i jak zmieniają się ich energie.

Wyidealizowane wiązanie pojedyncze jest wiązaniem σ , to jest ma symetrię cylindryczną, podczas gdy orbital p lub orbital wiązania π ma symetrię π , to znaczy jest antisymetryczny względem płaszczyzny przechodzącej przez centra atomowe, z którymi jest związany. W etenie orbital wiążący π jest symetryczny względem odbicia w płaszczyźnie prostopadłej i przepołwiającej wiązanie C-C, podczas gdy orbital antywiązący π^* jest antisymetryczny względem tej operacji.

Rozważania symetrii orbitali są często rażąco upraszczane w tym, na przykład, przez traktowanie orbitali p grupy karbonylowej jako mających taką samą symetrię jak orbitale etenu lub też ignorowanie faktu, że grupa karbonylowa, na przykład w kamforze, w odróżnieniu od formaldehydu, nie ma płaszczyzn symetrii. Pomimo tego takie uproszczone rozważania stały się podstawą podejścia do zrozumienia reguł wskazujących czy dana *reakcja pericykliczna* może zachodzić w warunkach termicznych czy fotochemicznych.

WOODWARD i HOFFMANN (1969); HALEVI (1992).

Patrz także *sigma*, *pi*.

symporpcjonacja • symproportionation

Synonim *komporpcjonacji*.

syn • syn

Patrz *anti*.

synchroniczny • synchronous

O uzgodnionym procesie, w którym rozpatrywane *podstawowe zmiany* (zazwyczaj rozerwanie wiązań i tworzenie wiązań) zachodzą do tego samego stopnia w *stanie przejściowym* mówi się, że jest synchroniczny. Termin symbolicznie implikuje mniej lub bardziej synchroniczny postęp zmian. Jednakże postęp zmian wiązań (lub innych podstawowych zmian) nie został zdefiniowany ilościowo jako pojedynczy parametr mający zastosowanie do różnych wiązań czy różnych zmian wiązań. Ta koncepcja jest zatem jedynie ogólnie jakościowo opisowa i nie daje dokładnej definicji za wyjątkiem przypadków procesów uzgodnionych, wymagających zmian w dwóch identycznych wiązaniach.

Patrz także *nierównowaga*.

synchronizacja (zasada niedoskonałej synchronizacji) • synchronization (principle of nonperfect synchronization)

Ta zasada odnosi się do reakcji, w których nie ma synchronizacji między tworzeniem wiązań lub ich zrywaniem a innymi *podstawowymi zmianami* wpływającymi na stabilność produktów i reaktantów, czyli efektami *rezonansu*, *solwatacji*, elektrostatyki, *wiązań wodorowych* i *polaryzowalności*. Zasada stwierdza, że czynnik stabilizujący produkt, którego rozwój pozostaje w tyle za zmianami wiązań w *stanie przejściowym*, lub czynnik stabilizujący produkt, którego obniżenie wyprzedza zmiany wiązań w *stanie przejściowym*, powodują wzrost *wewnętrznej bariery* i obniżenie „wewnętrznej stałej szybkości” reakcji. W przypadku czynnika stabilizującego produkt, którego wzrost wyprzedza zmiany wiązań, lub czynniki reaktantów, których obniżenie zachodzi za zmianami wiązań, relacje są przeciwne.

Przeciwne efekty obserwuje się dla czynników destabilizujących reaktant lub produkt.

BERNASCONI (1992).

Patrz także *nierównowaga*, *synchroniczny*.

szczegółowe równoważenie, zasada • detailed balancing, principle of

Kiedy w układzie reakcji (zawierającym dowolną liczbę składników i dróg reakcji) osiągnięta jest równowaga, ta sama ilość atomów, w ich poszczególnych *indywiduach molekularnych*, przejdzie w kierunku do przodu jak i wstecz, wzdłuż każdej indywidualnej drogi w danym, skończonym przedziale czasu. Stosownie do tego, droga reakcji w odwrotnym kierunku musi być w każdym szczególe odwrotna do drogi reakcji w kierunku do przodu (pod warunkiem, że układ jest w równowadze).

Zasada szczegółowego równoważenia jest następstwem, w odniesieniu do układów makroskopowych, zasady *odwracalności mikroskopowej*.

szybkość kontrolowana dyfuzją • diffusion-controlled rate

Patrz *szybkość kontrolowana zderzeniami*, *kontrola mikroskopowo-dyfuzyjna*.

Patrz również *kontrola mieszaniami*.

szybkość kontrolowana spotkaniem • encounter-controlled rate

Szybkość reakcji odpowiadająca szybkości spotkań reagujących indywiduów molekularnych. Szybkość ta jest również znana jako „*szybkość kontrolowana dyfuzją*” ponieważ same szybkości spotkań są kontrolowane szybkością dyfuzji (a ta z kolei zależy od lepkości *środowiska* i rozmiarów *indywiduów molekularnych* reaktanta).

Dla reakcji *dwucząsteczkowej* pomiędzy substancjami rozpuszczonymi w wodzie w 25 °C obliczona szybkość kontrolowana spotkaniami ma *stałą szybkości* reakcji drugiego rzędu około $10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Patrz również *kontrola mikroskopowo-dyfuzyjna*.

szybkość pojawiania się • rate of appearance

Patrz *szybkość reakcji*.

szybkość reakcji • rate of reaction

Dla ogólnej *reakcji chemicznej*



zachodzącej w warunkach stałej objętości, bez zauważalnego tworzenia *produktów pośrednich* reakcji, szybkość reakcji v definiuje się jako

$$v = - \frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = - \frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = + \frac{1}{p} \frac{d[P]}{dt} = + \frac{1}{q} \frac{d[Q]}{dt}$$

gdzie symbole umieszczone w nawiasach kwadratowych oznaczają stężenia ilościowe (lub ilość substancji) (zwyczajowo wyrażane w jednostkach mol dm^{-3}). Często w miejsce v używa się symbole R i r . Zaleca się aby jednostką czasu zawsze była sekunda.

W takim przypadku szybkość reakcji różni się od szybkości wzrostu stężenia produktu P o stały czynnik (odwrotność jej współczynnika p w stechiometrycznym równaniu) i od szybkości obniżania się stężenia reaktanta A o $1/a$ [należy zauważyć, że wszystkie współczynniki w stechiometrycznym równaniu są dodatnie; te dla produktów ($p, q \dots$) będą zatem różnić się znakiem od stechiometrycznych liczebników zdefiniowanych w IUPAC MANUAL (1979).

Można stosować wielkość nazwaną „*szybkością konwersji*”,

$$\dot{\xi} = \frac{d\xi}{dt}$$

zdefiniowaną równaniem:

$$\dot{\xi} = - \frac{1}{a} \frac{dn_A}{dt} = - \frac{1}{b} \frac{dn_B}{dt} = + \frac{1}{p} \frac{dn_P}{dt} = + \frac{1}{q} \frac{dn_Q}{dt}$$

(gdzie n_A określa ilość substancji A , zwyczajowo wyrażanej w molach). Jej stosowanie jest dogodne kiedy użycie stężeń jest niewygodne, np. w warunkach zmiennej objętości. W układzie o stałej objętości, szybkość reakcji jest równa szybkości konwersji na jednostkę objętości przez cały czas reakcji.

W *reakcji wieloetapowej* ta definicja „*szybkości reakcji*” (i „*stopnia postępu reakcji*” ξ) może być stosowana tylko jeżeli nie ma nagromadzenia produktów pośrednich lub powstawania produktów

ubocznych. Dlatego też zaleca się, aby termin „szybkość reakcji” był używany tylko kiedy ustalono eksperymentalnie, że te warunki są spełnione. Bardziej ogólnie, w zamian, zaleca się terminy „szybkość znikania” lub „szybkość zużywania” A (czyli $-d[A]/dt$, szybkość zmniejszania się stężenia A) lub „szybkość pojawiania się” P (czyli $d(P)/dt$, szybkość wzrostu stężenia produktu P), zależnie od aktualnie obserwowanych zmian stężenia poszczególnych rodzajów chemicznych. W niektórych przypadkach bardziej właściwe może być odniesienie do obserwowanego *strumienia chemicznego*.

Symbol v (bez literowego subskryptu) może być używany tylko do szybkości reakcji; v z subskryptem literowym (np. v_A) odnosi się do szybkości pojawiania się lub szybkości zanikania (np. rodzaju chemicznego A).

N.B. Ta definicja jest zgodna z zaleceniami CODATA (1974) i z IUPAC MANUAL APPENDIX V (1981), ale różni się od niekonwencjonalnej terminologii we wcześniejszym IUPAC MANUAL (1979).

Patrz także *relaksacja chemiczna, czas życia, rząd reakcji*.

ściska para jonowa • intimate ion pair

Patrz *para jonowa, zwarta para jonowa*.

średni czas życia • mean lifetime

Patrz *czas życia*.

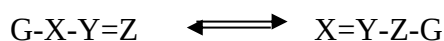
środowisko • medium

Faza (i skład fazy), w której bada się *rodzaje chemiczne* i ich reakcje.

T

tautomeria • tautomerism.

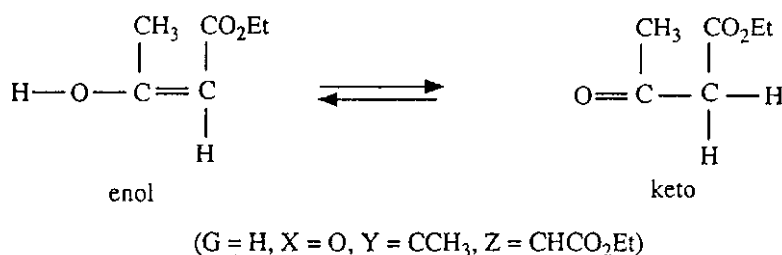
Izomeria o ogólnej postaci:

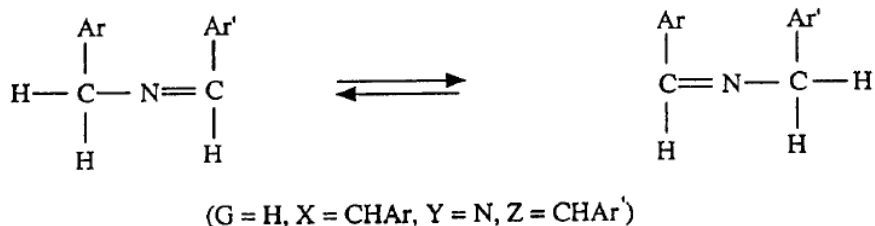


gdzie izomery (nazywane tautomerami) łatwo przekształcają się wzajemnie; atomami łączącymi grupy X,Y,Z są na ogół atomy C, H, O i S, a grupa G w czasie izomeryzacji staje się *elektrofugiem* lub *nukleofugiem*. Najczęstszy przypadek, gdy elektrofugiem jest H^+ , jest znany także jako „prototropia”.

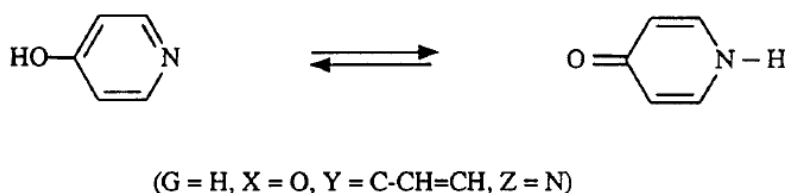
Przykłady ilustrujące powyższy ogólny wzór są przedstawione poniżej:

Tautomeria keto-enolowa, taka jak:

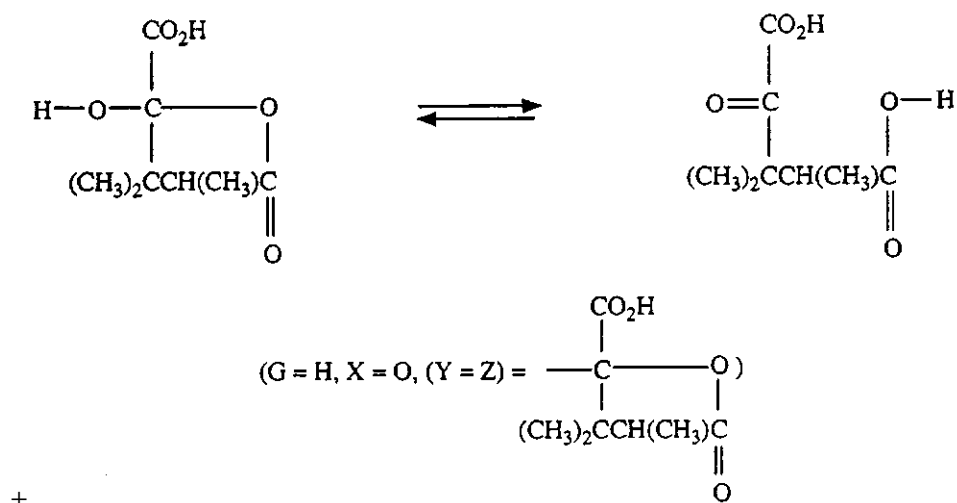




Ugrupowanie Y może być trójatomowym lub pięcioatomowym łańcuchem przedłużającym sprzężenie, jak w:



Wiązanie podwójne pomiędzy Y i Z może być zastąpione pierścieniem i wtedy to zjawisko nazywane jest tautomerią pierścień-łańcuch, jak w:



INGOLD (1953).

Patrz także *ambidentny, przegrupowanie sigmatropowe, tautomeryzacja, tautomeryzacja walencyjna*.

tautomeryzacja • tautomerization

Izomeryzacja polegająca na wzajemnej przemianie tautomerów. Jest to *heterolityczne przegrupowanie molekularne* i często jest bardzo szybkie.

Patrz *tautomeria*.

tautomeryzacja walencyjna • valence tautomerization

Termin ten opisuje proste, odwracalne i na ogół szybkie izomeryzacje lub przegrupowania zdegenerowane, obejmujące tworzenie lub zrywanie pojedynczych i/lub podwójnych wiązań, bez migracji atomów lub grup, np.:

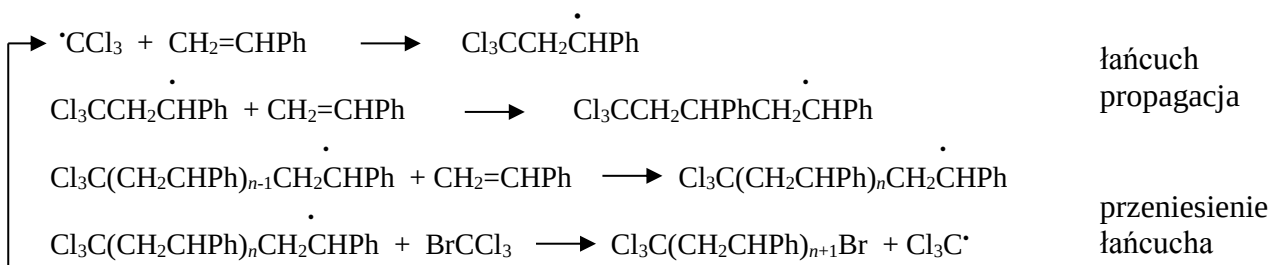


TISLER (1973).

Patrz także *fluksyjny*, *tautomeria*.

telomeryzacja • telomerization

Tworzenie w wyniku *reakcji łańcuchowej*, w której *przeniesienie łańcucha* ogranicza długość polimeru („telomer”), addycyjnego oligomeru o jednakowych grupach końcowych $X' \dots X''$. Przykładem jest polimeryzacja styrenu w roztworze bromotrichlorometanu ($X' = CCl_3$, $X'' = Br$), w której rodniki $Cl_3C^\bullet$ powstające w etapie inicjacji tworzą $Cl_3C[CH_2CHPh]_nBr$ z n większym od 1 i często mniejszym niż 10:

**temperatura topnienia (skorygowana/nieskorygowana) • melting point (corrected/uncorrected)**

Termin początkowo oznaczał, że została wprowadzona (albo nie wprowadzona) poprawka na wystający słupek rtęci. W potocznym użyciu oznacza jednak często, że dokładność termometru była (lub nie) weryfikowana. To bieżące użycie jest niewłaściwe i powinno być zarzucone.

terminacja • termination

Etap w reakcji łańcuchowej, w którym reaktywne *związki przejściowe* są niszczone lub stają się nieaktywne, tym samym kończąc łańcuch.

termoliza • thermolysis

Rozerwanie jednego lub większej liczby wiązań kowalencyjnych, bez udziału katalizatora, w wyniku poddania związku działaniu podwyższonej temperatury, lub proces, którego zasadniczą częścią jest takie rozerwanie wiązań.

Patrz także *piroliza*.

transfer elektronu • electron transfer

Patrz *przeniesienie elektronu*.

transfer magnetyzacji • magnetization transfer

Patrz *przeniesienie magnetyzacji*.

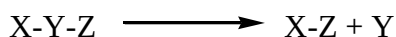
transformacja • transformation

Przemiana *substratu* w określony produkt, niezależnie od rodzaju reagentów lub zaangażowanych mechanizmów. Na przykład transformację aniliny ($C_6H_5NH_2$) w *N*-fenyloacetamid można przeprowadzić przy użyciu chlorku acetylu albo anhydrydu (bezwodnika) octowego albo ketenu. Transformacja różni się od reakcji, której pełny opis określa lub sugeruje wszystkie reagenty i produkty.

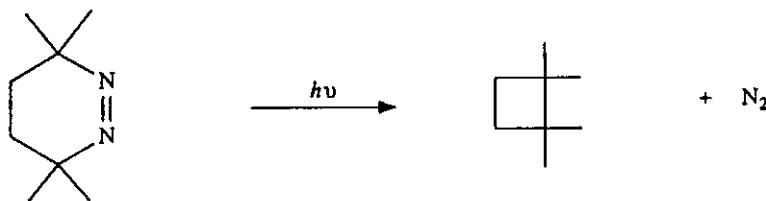
Nomenklatura transformacji opisana jest w IUPAC TERMINOLOGY FOR TRANSFORMATIONS (1989).

transformacja ekstruzji • extrusion transformation

Transformacja, w której cząsteczka traci atom albo *grupę* Y połączoną z dwoma innymi atomami albo grupami X i Z, np.



lub



Odwrotność ekstruzji nazywa się *insercją*.

Patrz *reakcja chelotropowa*.

trwały • persistent

Termin trwały jest stosowany do scharakteryzowania *rodników*, których czas życia w roztworach rozcieńczonych w obojętnych rozpuszczalnikach wynosi kilka minut lub dłużej. Trwałość jest właściwością związaną z kinetyką lub reaktywnością. Natomiast stabilność rodnika jest właściwością termodynamiczną, określaną np. przez moc wiązania C-H odpowiedniego węglowodoru. Czas życia rodnika jest w znacznym stopniu zależny od przestrzennego ekranowania centrum rodnikowego przez podstawniki o dużej objętości.

GRILLER i INGOLD (1976).

tunelowanie • tunnelling

Proces, w którym cząstka lub zbiór cząstek przekracza barierę na jej powierzchni energii potencjalnej, nie mając energii potrzebnej do jej przezwyciężenia. Ponieważ szybkość tunelowania zmniejsza się ze wzrostem masy zredukowanej, jest znacząca w kontekście *efektów izotopowych* obecnych izotopów wodoru.

twardy kwas • hard acid

Kwas Lewisa, który ma centrum akceptorowe o niskiej *polaryzowalności*. Przy innych uwarunkowaniach, w przybliżeniu jednakowych, kompleksy *twardych kwasów* i *zasad* lub *miękkich kwasów* i *zasad* mają dodatkową stabilizację (czasami nazywaną regułą „HSAB”). Na przykład twardy kwas preferuje twarde zasady O^- (lub N^-) w stosunku do ich analogów S^- (lub P^-). Odwrotnie „miękki kwas” ma centrum akceptorowe o wysokiej polaryzowalności i wykazuje odwrotną preferencję do koordynacji z miękką zasadą. Te preferencje nie są określone ilościowo.

Patrz PEARSON (1963, 1973); HO (1977).

Patrz także *jon metalu klasy (a), twarda zasada*.

twarda zasada • hard base

Zasada Lewisa, która ma centrum donorowe (np. atom tlenu) o niskiej *polaryzowalności*.

Przeciwna właściwość odnosi się do „miękkich zasad”.

Patrz także *twardy kwas*.

U**udział grupy sąsiadującej • neighbouring group participation**

Bezpośrednie oddziaływanie centrum reakcyjnego (zwykle, choć nie zawsze, jest to tworzące się centrum *karbeniowe*) z wolną parą elektronów atomu albo z elektronami σ lub π wiązań istniejących w danej cząsteczce, ale nie sprzężonych z centrum reakcyjnym. Niekiedy robi się rozróżnienie między udziałem elektronów n , σ i π .

Wzrost szybkości powodowany udziałem grupy sąsiadującej jest znany jako „wspomaganie anchimeryczne”. „Przyspieszenie synartetyczne” jest szczególnym przypadkiem wspomagania anchimerycznego, które przypisuje się udziałowi elektronów wiążących podstawnik do atomu węgla w pozycji β względem grupy opuszczającej związanej z atomem węgla α . Zgodnie z proponowanym modelem elektrony te tworzą trójbcentrowe wiązanie (lub „mostek”) „łączące razem” (jak słowo „synartetyczny” ma sugerować) atomy węgla α i β , pomiędzy którymi rozdzielony jest ładunek w powstającym przejściowo *jonie mostkowym* (i w *stanie przejściowym* poprzedzającym jego tworzenie). Termin przyspieszenie synartetyczne nie jest szeroko stosowany.

Patrz *kataliza wewnątrzcząsteczkowa, wiązanie wielocentrowe*.

ugrupowanie • moiety

W fizycznej chemii organicznej termin jest na ogół używany do określenia części cząsteczki, np. w estrze R^1COOR^2 ugrupowaniem alkoholowym jest R^2O . Termin nie powinien być stosowany do małych fragmentów cząsteczki.

układ sprzężony, sprzężenie • conjugated system, conjugation

W podstawowym znaczeniu układem sprzężonym jest jednostka molekularna, której strukturę można przedstawić jako układ naprzemiennych pojedynczych i wielokrotnych wiązań: np.



W takich układach sprzężenie jest oddziaływaniem jednego orbitalu p z innym poprzez leżące między nimi wiązanie σ . (W odpowiednich indywiduach molekularnych mogą brać też udział orbitale d).

umpolung • umpolung

Dowolny proces, w wyniku którego normalna przemienność reaktywności donorowa i akceptorowa łańcucha, spowodowana obecnością heteroatomów O lub N, ulega zamianie. Umpolung reaktywności najczęściej osiąga się przez czasową wymianę heteroatomów (O, N) przez inne atomy, takie jak P, S i Se.

Pierwotne znaczenie tego terminu zostało rozszerzone na odrócenie dowolnego, ogólnie akceptowanego, rodzaju reaktywności. Na przykład, reakcja $\text{R}-\text{C}\equiv\text{CX}$ (X = halogenek) jako synton $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}^+$ (*elektrofilowego* acetyleny) jest wynikiem umpolungu normalnej, bardziej powszechnej reaktywności (*nukleofilowej*) acetylidu $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}^-$.

SEEBACH (1979).

unimolekularny • unimolecular

Patrz *jednocząsteczkowy*.

utlenianie • oxidation

1. Całkowite, usunięcie jednego lub więcej elektronów z *indywiduum molekularnego* (zwane także de-elektronowaniem).
2. Podwyższenia *liczby utlenienia* dowolnego atomu w dowolnym *substracie* (patrz HENDRICKSON, CRAM i HAMMOND (1970)).
3. Wzrost liczby atomów i/albo ubytek atomów wodoru w organicznym *substracie*.

Wszystkie procesy utleniania spełniają kryteria 1 i 2, a wiele również kryterium 3, ale nie zawsze jest to łatwe do wykazania.

Alternatywnie utlenianie można opisać jako *transformację* organicznego substratu, którą można racjonalnie podzielić na etapy lub *zmiany pierwotne*. Te ostatnie polegają na usunięciu jednego lub kilku elektronów z substratu, które jest poprzedzone lub po którym następuje zysk lub strata wody i/lub *hydronów* albo jonów hydroksylowych albo przez podstawienie *nukleofilowe* przez wodę lub jego odwrotność i/lub przez *wewnątrzcząsteczkowe przegrupowanie molekularne*.

Ta formalna definicja pozwala opisowo połączyć definicję 1 z pierwotnym pojęciem utleniania (połączenie z tlenem), razem z jej rozszerzeniem na usunięcie wodoru jak i procesy ściśle podobne do tego typu transformacji (powszechnie uważane w chemii organicznej za utlenianie i wywoływane przez „czynniki utleniające”). Na przykład utlenianie metanu do chlorometanu można przedstawić następująco:



uwodnienie • aquation

Patrz *akwacja*.

uzgodniony proces • concerted proces

Dwie albo więcej *podstawowych zmian* nazywane są uzgodnionymi (albo stanowią uzgodniony proces) jeżeli występują w tej samej *reakcji elementarnej*. Takie zmiany zwykle (choć być może nie jest to nieuniknione) są „energetycznie sprzężone”. (W tym kontekście określenie „energetycznie sprzężony” oznacza, że jednoczesny postęp *podstawowych zmian* ma *stan przejściowy* o niższej energii niż stan przejściowy w przypadku ich kolejnego wystąpienia.) W uzgodnionym procesie *podstawowe zmiany* mogą być *synchroniczne* albo *asynchroniczne*.

Patrz także *kataliza bifunkcyjna*, *powierzchnia potencjalna (reakcji)*.

W

walencyjność • valence

Maksymalna liczba uniwalencyjnych atomów (pierwotnie atomów wodoru lub atomów chloru), które mogą się połączyć z rozważanym atomem lub fragmentem albo z atomem, który może podstawić atom tego pierwiastka.

wartość "A" • "A" value

Konformacyjna preferencja ekwatorialnego podstawnika względem aksjalnego w monopodstawionym cykloheksanie. Ten steryczny parametr podstawnika równa się $\Delta_r G^\circ$ w kcal/mol dla równowagi położenia ekwatorialnego i aksjalnego w cykloheksanie. Wartości te są również znane jako wartości A „Winsteina-Holnessa”

HIRSCH (1967); COREY SUNDBERG (1990).

wartość E_T • E_T -value

Patrz *parameter E_T Dimrotha-Reichardta*, *wartość Z*.

wartość ρ (wartość ρ) • ρ -value (rho-value)

Miara podatności na wpływ podstawnika, na szybkość reakcji lub stałą równowagi konkretnej organicznej reakcji, obejmująca rodzinę spokrewnionych *substratów*. Zdefiniowana przez Hammetta jako wpływ podstawników w *meta*- i *para*-pozycjach pierścienia aromatycznego na reakcje w bocznym łańcuchu, jako empiryczne „równanie $\rho\sigma$ ” w ogólnej postaci:

$$\log(k_X/k_H) = \rho\sigma_X$$

w którym σ_X jest stałą charakterystyczną dla podstawnika X i jego położenia w cząsteczce reagenta.

Bardziej ogólnie (nie tylko dla serii związków aromatycznych) wartości ρ (modyfikowane za pomocą odpowiednich indeksów dolnych i górnych) są używane w celu określenia podatności serii reakcji rodzin rozmaitych związków organicznych na jakiegokolwiek efekty podstawnikowe, określone przez zestaw stałych ρ zmodyfikowany w doświadczalnej korelacji $\rho\sigma$.

Reakcje z dodatnimi wartościami ρ są przyspieszane (lub równowagi odpowiednich równowag zwiększają się) pod wpływem podstawników o dodatnich wartościach σ . Ponieważ znak σ został tak zdefiniowany, że podstawniki z dodatnią wartością σ powodują wzrost kwasowości kwasu benzoowego, są one na ogół określane jako wyciągające elektrony z pierścienia aromatycznego. Na podstawie tego uznaje się, że reakcje z dodatnią wartością ρ mają stan przejściowy (lub produkt reakcji) taki, że różnica energii pomiędzy stanem i reaktantami jest zmniejszana przez pomniejszenie gęstości elektronowej w reaktywnym miejscu substratu.

Patrz także *równanie Hammetta*, stała σ , *równanie Tafta*.

wartość Z • Z-value

Wskaźnik *mocy jonizacji* rozpuszczalnika, oparty na częstotliwości najbardziej długofalowego maksimum absorpcji elektronowej roztworu jodku 1-etylo-4-metoksykarbonylopirydinium w tym rozpuszczalniku. Wartość Z jest zdefiniowana równaniem:

$$Z = 2,859 \times 10^4 / \lambda$$

gdzie Z jest w kcal mol⁻¹, a λ jest w nm.

KOSOWER (1958).

Patrz także *parametr E_T Dimrotha-Reicharda*, *równanie Grunwalda-Winsteina*.

wartość Z Kosowera • Kosower Z-value

Patrz *wartość Z* reaktanta.

Bardziej ogólnie (i nie tylko dla serii aromatycznych) wartości ρ (modyfikowane odpowiednimi indeksami dolnymi i górnymi) są używane do określenia podatności serii reakcji różnych związków organicznych na różne efekty podstawników podane w zmodyfikowanym zestawie stałych σ w empirycznej korelacji $\rho\sigma$.

Reakcje z dodatnimi wartościami ρ są przyspieszane (lub stałe równowagi analogicznych równowag wzrastają) przez podstawniki z dodatnimi stałymi σ . Znak σ został zdefiniowany tak, że podstawniki z dodatnim σ zwiększają kwasowość kwasu benzoowego, takie podstawniki są ogólnie opisywane jako wyciągające elektrony z pierścienia aromatycznego. A zatem reakcje z dodatnimi wartościami ρ uważa się za mające stan przejściowy (lub produkt reakcji) taki, że różnica energii między tym stanem a reaktantami jest obniżona w wyniku zmniejszenia gęstości elektronowej w miejscu reagowania w substracie.

wewnątrzcząsteczkowy • intramolecular

- (1) Określenie każdego procesu, który polega na przeniesieniu (atomów, grup, elektronów itd.) lub wzajemnych oddziaływań między różnymi częściami tego samego *indywiduum molekularnego*.
 - (2) Określenie odnoszące się do porównania atomów lub grup w obrębie tego samego *indywiduum molekularnego*.
- Patrz również *międzycząsteczkowy*.

wewnątrzsferowe (przeniesienie elektronu) • inner-sphere (electron transfer).

Historycznie oznacza przeniesienie elektronu pomiędzy dwoma metalicznymi centrami, które w powłokach koordynacyjnych mają wspólnie ligand lub atom. Ostatnio definicja została rozszerzona na sytuacje, w których wzajemne oddziaływanie pomiędzy centrami donora i akceptora w *stanie przejściowym* jest znaczące ($> \text{kJ mol}^{-1}$).

IUPAC PHOTOCHEMICAL GLOSSARY (1992).

Patrz także *zewnątrzsferowe przeniesienie elektronu*

wiązanie • bond

Wiązanie chemiczne występuje pomiędzy atomami albo grupami atomów kiedy siły działające między nimi prowadzą do utworzenia agregatu o wystarczającej trwałości, do dogodnego traktowania go jako niezależny „rodzaj molekularny”. W tym Glosariuszu termin odnosi się na ogół do *wiązania kowalencyjnego*.

PAULING (1967).

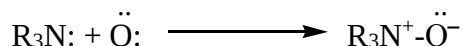
Patrz także *agostyczny, koordynacja, wiązanie wodorowe, wiązanie wielocentrowe*.

+ wiązanie datywne • dative bond

Patrz *koordynacja*.

wiązanie dipolarne • dipolar bond

Wiązanie, które powstaje, lub mogłoby powstać, drogą *koordynacji* dwóch obojętnych cząstek, których połączenie prowadzi do struktury z rozdzielonymi ładunkami, na przykład:



Ten termin jest preferowany w porównaniu do wychodzących z użycia synonimów: „połączenie koordynacyjne”, koordynacyjna kowalencja”, „wiązania datywne”, wiązanie semipolarne”.

wiązanie kowalencyjne • covalent bond

Obszar względnie dużej gęstości elektronów pomiędzy dwoma jądrami, który powstaje przynajmniej częściowo z uwspólnienia elektronów i powoduje powstanie sił przyciągających i charakterystycznych odległości międzyjądrowych.

Patrz także *agostyczny, koordynacja, wiązanie wodorowe, wiązanie wielocentrowe*.

wiązanie π (wiązanie pi) • π -bond (pi bond)

Patrz *sigma, pi*.

wiązanie σ (wiązanie sigma) • σ -bond (sigma bond)

Patrz *sigma, pi*.

wiązanie wielocentrowe • multi-centre bond

Przedstawianie niektórych *indywidualów molekularnych* jedynie przez zlokalizowane, dwucentrowe *wiązania* dwuelektronowe okazuje się niezadowalające. Zamiast tego, należy wziąć pod uwagę *wiązania wielocentrowe*, w których pary elektronów zajmują orbitale obejmujące trzy lub większą

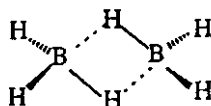
liczbę centrów atomowych. Przykładami są wiązania trójcentryczne w diboranie, zdelokalizowane wiązania π w benzenie i mostkowe karbokationy.

wiązanie wodorowe • hydrogen bond

Wiązanie wodorowe jest formą *asocjacji* pomiędzy atomem elektroujemnym i atomem wodoru związanym z innym stosunkowo silnie elektroujemnym atomem. Najlepiej rozważać je jako elektrostatyczne oddziaływanie, wzmożone przez małe wymiary atomu wodoru, które pozwalają na bliskość oddziaływujących dipoli lub ładunków. Obydwa elektroujemne atomy zwykle należą (ale niekoniecznie) do pierwszego szeregu układu okresowego, to znaczy są to N, O lub F. Wiązania wodorowe mogą być *międzycząsteczkowe (intermolekularne)* albo *wewnątrzcząsteczkowe (intramolekularne)*. Energia wiązań wodorowych, poza nielicznymi wyjątkami, obejmującymi zwykle atomy fluoru, jest nie większa niż $20 - 25 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($5 - 6 \text{ kcal mol}^{-1}$).

wiązanie z deficytem elektronowym • electron-deficient bond

Pojedyncze wiązanie pomiędzy sąsiadującymi atomami, utworzone przez mniej niż dwa elektrony, jak w B_2H_6 :



Wiązania B-H-B są nazywane „wiązaniami trójcentryowymi dwuelektronowymi”.

wolna para elektronów • lone (electron) pair

Dwa sparowane elektrony, zlokalizowane na walencyjnej powłoce pojedynczego atomu. Wolną parę należy przedstawiać za pomocą dwóch kropek. Termin „niewiążąca para elektronowa” jest bardziej właściwy i jest używany w wielu nowoczesnych podręcznikach.

wolny rodnik • free radical

Patrz rodnik.

wspomaganie anchimeryczne • anchimeric assistance

Patrz udział grupy sąsiadującej.

współczynnik frakcjonowania, izotopowego • fractionation factor, isotopic

Stosunek $(x_1/x_2)_A/(x_1/x_2)_B$, gdzie x jest zawartością, wyrażoną jako ułamek atomów izotopu wyróżnionego dolnym wskaźnikiem liczbowym w układzie, w którym dwa izotopy są zrównowagowane pomiędzy dwa różne *rodzaje chemiczne* A i B (albo pomiędzy określone miejsca A i B w tym samym lub różnych rodzajach chemicznych). Ten termin jest najczęściej spotykany w powiązaniu z *efektem izotopowym* deuterowanego rozpuszczalnika, gdy współczynnik frakcjonowania, Φ , wyraża stosunek

$$\Phi = (x_D/x_H)_{\text{substancja rozpuszczona}} / (x_D/x_H)_{\text{rozpuszczalnik}}$$

dla wymieniających się atomów wodoru w rozważanych rodzajach chemicznych (lub ich miejscach). To pojęcie stosuje się również do *stanów przejściowych*.

GOLD (1969).

współczynnik katalityczny • catalytic coefficient

Jeżeli szybkość reakcji (v) można wyrazić w formie:

$$v = (k_0 + \sum k_i [C_i]^{n_i}) [A]^\alpha [B]^\beta \dots$$

gdzie A, B, ... są reaktantami, a C_i przedstawia jeden z zestawu katalizatorów, wówczas czynnik proporcjonalności k_i jest współczynnikiem katalitycznym określonego katalizatora C_i . Zwykle cząstkowy rząd reakcji (n_i) względem katalizatora jest jednością, tak że k_i jest $(\alpha + \beta + \dots + 1)$ rzędu współczynnikiem szybkości. Czynnik proporcjonalności k_0 jest $(\alpha + \beta + \dots + 1)$ rzędu współczynnikiem szybkości niekatalizowanego składnika całkowitej reakcji.

współczynnik selektywności • selectivity factor

Jakościowe opisanie *selektywności* w reakcjach podstawienia aromatycznego (zazwyczaj elektrofilowego, monopodstawionych pochodnych benzenu). Jeżeli *cząstkowy współczynnik szybkości*, f , wyraża reaktywność określonej pozycji w aromatycznym związku PhX względem pojedynczej pozycji w benzenie, to współczynnik selektywności S_f (wyrażający dyskryminację między pozycjami *p*- i *m*- w PhX) definiuje się jako:

$$S_f = \log(f_p^X / f_m^X).$$

STOCK i BROWN (1963).

współczynnik szybkości • rate coefficient

Patrz *rząd reakcji*, *równoważność kinetyczna*.

współczynnik szybkości pseudo-pierwszego rzędu • pseudo-first order rate coefficient

Patrz *rząd reakcji*.

współczynnik transmisji • transmission coefficient

Patrz *stan przejściowy*.

współrzędna przejścia • transition coordinate

Wsółrzędna reakcji w *stanie przejściowym* odpowiadająca drganiom o urojonej częstotliwości. Ruch wzdłuż tej współrzędnej w dwóch przeciwnych kierunkach prowadzi do reaktantów lub do produktów.

Patrz także *współrzędna reakcji*, *stan przejściowy*.

współrzędna reakcji • reaction coordinate

Parametr geometryczny zmieniający się w czasie zamiany jednego (lub więcej) reaktantów *indywiduów molekularnych* w jeden (lub więcej) *indywiduów molekularnych* produktu i których wielkość może być miarą postępu *reakcji elementarnej* (na przykład długość wiązania lub kąt

między wiązaniami lub kombinacja zarówno długości jak i kąta; czasami jako przybliżenie stosuje się parametr nie-geometryczny, taki jak *rząd wiązania* (jakiegoś określonego wiązania).

W formalizmie „teorii stanu przejściowego” współrzędna reakcji jest tą współrzędną w zestawie krzywoliniowych współrzędnych otrzymanych z konwencjonalnych dla reaktantów w każdym etapie reakcji, która prowadzi gładko od konfiguracji reaktantów przez tą dla stanu przejściowego do konfiguracji produktów. Współrzędną reakcji wybiera się tak aby podążała ścieżką wzdłuż gradientu (ścieżka najłagodniejszego wznoszenia się/najgłębszego opadania) energii potencjalnej od reaktantów do produktów.

Ten termin był używany zamiennie z terminem współrzędnej przejścia, w zastosowaniu do współrzędnej w bezpośredniej bliskości maksimum energii potencjalnej. Bardziej konkretnie, nazwa współrzędna przejścia w tym kontekście jest preferowany.

MARCUS (1966).

Patrz także *profil energii potencjalnej, powierzchnia energii potencjalnej reakcji*.

wtórny efekt kinetyczny elektrolitu • secondary kinetic electrolyte effect

Patrz *efekt kinetyczny elektrolitu*.

wtórny efekt kinetyczny izotopowy • secondary kinetic isotope effect

Patrz *efekt izotopowy*.

wydajność kwantowa • quantum yield

Liczba określonych zachodzących wydarzeń na zaabsorbowaną przez układ liczbę fotonów. Całkowita wydajność kwantowa wynosi

$$\phi = \frac{\text{liczba wydarzeń}}{\text{liczba zaabsorbowanych fotonów}}$$

Dla reakcji fotochemicznej

$$\phi = \frac{\text{moli zużytych reaktantów lub utworzonych produktów}}{\text{liczba zaabsorbowanych fotonów}}$$

Różnicowa wydajność kwantowa

$$\phi = \frac{d[x]/dt}{n}$$

Gdzie $d[x]/dt$ jest szybkością zmiany wielkości stężenia (substancji) w mierzalnej ilości, a n ilością fotonów (moli lub ich ekwiwalentów, *einsteinów*) zaabsorbowanych w jednostce czasu. ϕ Można stosować do procesów fotofizycznych lub reakcji fotochemicznych.

IUPAC PHOTOCHEMICAL GLOSSARY (1992).

wydajność optyczna • optical yield

W reakcji chemicznej obejmującej chiralne reaktanty i produkty, stosunek czystości optycznej produktu do czystości optycznej prekursora, reaktanta lub katalizatora. Nie powinno się mylić tego terminu z „nadmiarem enancjomerycznym”. Wydajność optyczna nie jest w żaden sposób związana z wydajnością chemiczną reakcji.

IUPAC STEREOCHEMICAL TERMINOLOGY (1993).

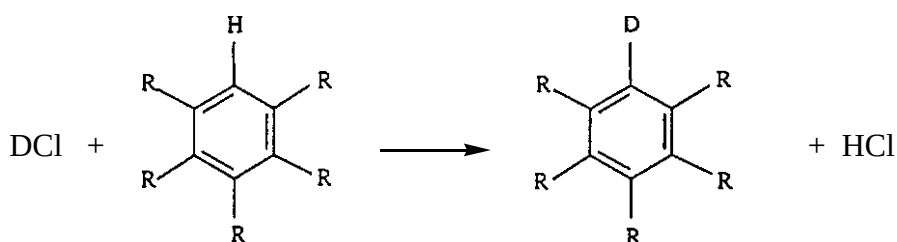
Patrz *stereoselektywność*.

wykres Lineweavera-Burka • Lineweaver-Burk plot

Patrz *kinetyka Michaelisa-Menten*.

wymiana izotopowa • isotope exchange

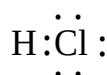
Reakcja chemiczna, w której reaktant i produkt są rodzajami chemicznymi identycznymi pod względem chemicznym, ale różniącymi się składem izotopowym. W takiej reakcji rozkład izotopów zdąża do równowagi (wyrażonej przez współczynnik frakcjonowania) w wyniku przeniesienia atomów lub grup różniących się izotopowo. Na przykład:

**wymuszony mechanizm uzgodniony • enforced concerted mechanism**

Zmiana parametrów reakcji w serii reakcji zachodzących w nieuzgodnionych etapach może prowadzić do sytuacji, w której domniemany produkt pośredni będzie miał czas życia krótszy niż drganie wiązania, tak że etapy staną się uzgodnione. Struktura stanu przejściowego znajdzie się na współrzędnej diagramu More O’Ferralla-Jencksa prowadząc do domniemanego produktu pośredniego.

wzór Lewisa (kropka jako elektron lub struktura Lewisa) • Lewis formula (electron dot or Lewis structure)

Struktura molekularna, w której elektrony są przedstawiane jako kropki rozmieszczone w taki sposób pomiędzy związanymi atomami, że jedna para kropek przedstawia dwa elektrony lub jedno (pojedyncze) wiązanie kowalencyjne, np.:

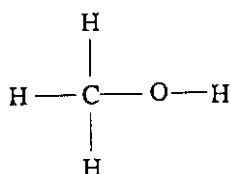


Wiązanie podwójne przedstawiają dwie pary kropek itd. Kropki przedstawiające niewiążące elektrony na zewnętrznej powłoce umieszcza się przy atomach, do których należą, ale nie pomiędzy atomami. Ładunki formalne (np. +, -, 2+) przypisuje się atomom, aby zaznaczyć różnicę pomiędzy dodatnim ładunkiem jądra (liczbą atomową) a całkowitą liczbą elektronów (łącznie z elektronami

wewnętrznych powłok) przyjmując formalną zasadę, że elektrony wiążące dzieli się równo pomiędzy atomami, które łączą. Wiążące pary elektronów oznacza się zwykle kreskami, reprezentującymi *wiązanie kowalencyjne*, podobnie jak we wzorze kreskowym.

wzór liniowy • *line formula*

Dwuwymiarowe przedstawienie *indywidualium molekularnego*, w którym atomy są połączone kreskami reprezentującymi wiązania pojedyncze, bez jakiegokolwiek wskazania lub sugerowania przestrzennego kierunku wiązań. Na przykład, metanol przedstawia się:

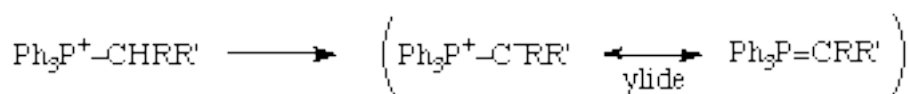


Terminu „wzór liniowy” nie należy mylić z przedstawieniem wzoru chemicznego w „notacji liniowej Wiswessera”. Wzory w tej notacji znane są także jako „wzory liniowe Wiswessera”.

Y

ylid • *ylide*

Rodzaje *chemiczne* wytworzone (rzeczywiście lub symbolicznie) przez utratę *hydronu* z atomu bezpośrednio przyłączonego do centralnego atomu jonu ‘*onium*’, np.:



Z

zależności ilościowe struktura - aktywność (QSAR) • *quantitative structure-activity relationships (QSAR)*

Budowa modeli struktura – aktywność biologiczna przy użyciu analizy regresji stałych fizykochemicznych, zmiennych wskaźnikowych lub obliczeń teoretycznych. Niektórzy autorzy tak rozszerzyli ten termin, aby obejmował on reaktywność chemiczną, tj. aktywność traktowana jest jak synonim reaktywności. Stosowanie tego rozszerzenia jest niezalecane.

Patrz CHARTON (1989).

Patrz także *analiza korelacyjna*.

zależności liniowe energii solwatacji • *linear solvation energy relationships*

Równania angażujące zastosowanie *parametrów rozpuszczalnika* w liniowej lub wielokrotnej liniowej regresji wyrażające wpływ rozpuszczalnika na stałą szybkości albo stałą równowagi reakcji. Patrz *parametr E_T Dimrotha-Reichardta*, *parametr rozpuszczalnika Kamleta-Tafta*, *parametr rozpuszczalnika Koppel-Palm*, *wielkość Z*.

zależność Brønsteda (zależność Brönsteda) • *Brønsted relation (Brönsted relation)*

Nazwa stosowana dla każdego z równań

$$ik_{\text{HA}}/p = G(K_{\text{HA}}q/p)^{\alpha} \quad \text{i} \quad k_{\text{A}}/q = G(K_{\text{HA}}q/p)^{-\beta}$$

(lub ich postaci logarytmicznych) gdzie α , β i G są stałymi dla danej serii reakcji (α i β nazywane są „wykładnikami Brønsteda”), k_{HA} i k_{A} są *współczynnikami katalitycznymi* (albo współczynnikami szybkości) reakcji, których szybkość zależy od stężenia HA i/albo A^- . K_{HA} jest stałą dysocjacji kwasowej kwasu HA, p jest liczbą równoważnych kwasowych protonów w kwasie HA i q jest liczbą równoważnych centrów zasadowych w sprzężonej zasadzie A^- . Zawsze należy określić wybrane wartości p i q (oznaczenie ładunków HA i A^- służy tylko ilustracji). Mimo uzasadnienia historycznego nazwy tej nie zaleca się, ponieważ wiadomo obecnie, że zależności Brønsteda stosują się do wielu niekatalizowanych i pseudo-katalizowanych reakcji (takich jak proste *reakcje przeniesienia hydronu* (protonu)). Termin „zależność pseudo-Brønsteda” jest czasami używany w odniesieniu do reakcji, które dotyczą *katalizy nukleofilowej* a nie katalizy kwasowo-zasadowej. Proponowano różnego rodzaju parametry Brønsteda, takie jak β_{lg} , β_{nuc} , β_{eq} dla, odpowiednio, grupy opuszczającej, nukleofila i stałej równowagi.

Patrz także *liniowa zależność wolnej energii*.

zależność izokinetyczna • isokinetic relationship

Gdy seria pokrewnych strukturalnie substratów ulega tej samej ogólnej reakcji lub kiedy warunki reakcji dla pojedynczego substratu zmieniają się w sposób systematyczny, *entalpie aktywacji* i *entropie aktywacji* czasem spełniają zależność:

$$\Delta^{\ddagger}H - \beta\Delta^{\ddagger}S = \text{constans}$$

w której parametr β nie zależy od temperatury. Uważa się, że równanie to (lub jego forma równoważna) przedstawia „zależność izokinetyczną”. Temperatura $T = \beta$ (w której wszystkie elementy serii podlegające zależności izokinetycznej reagują z tą samą szybkością), nazywa się „temperaturą izokinetyczną”.

Zależności izokinetyczne określone przez bezpośrednią korelację $\Delta^{\ddagger}H$ z $\Delta^{\ddagger}S$ są często fałszywe, a wyliczone wartości β są bez znaczenia, ponieważ błędy w $\Delta^{\ddagger}H$ prowadzą do błędów kompensacyjnych w $\Delta^{\ddagger}S$. Opracowane są jednak zadowalające metody prowadzące do ustalenia takiej zależności.

EXNER (1973); LEFFLER (1955).

Patrz również *efekt kompensacyjny*, *zależność izorównowagowa*, *zależność izoselektywna*.

zależność izorównowagowa • isoequilibrium relationship

Zależność analogiczna do *zależności izokinetycznej* ale stosowana do danych równowagowych. Temperaturę równowagową β określa równanie:

$$\Delta_{\text{r}}H = \beta\Delta_{\text{r}}S = \text{constans}$$

gdzie ΔH i ΔS są, odpowiednio, entalpią i entropią reakcji.

Patrz także *zależność izokinetyczna*.

zależność izoselektywna • isoselective relationship

Zależność analogiczna do *zależności izokinetycznej*, ale w zastosowaniu do *selektywności reakcji*. W temperaturze izoselektywnej, selektywności serii reakcji zachodzących według tej zależności są identyczne.

GIESE (1984).

Patrz również *zależność izokinetyczne*, *zależność izorównowagowa*.

zależność liniowa energii Gibbsa • linear Gibbs energy relationship

Patrz *zależność liniowa energii swobodnej*.

zależność liniowa energii swobodnej • linear free-energy relation

Liniowa korelacja pomiędzy logarytmem stałej szybkości lub stałej równowagi dla serii reakcji a logarytmem stałej szybkości lub stałej równowagi dla serii pokrewnych reakcji. Typowymi przykładami takich zależności (znanych także jako *zależność liniowa energii Gibbsa*) są *zależność Brønsteda* i *równanie Hammetta* (patrz także wielkość σ).

Nazwa ta wynika z proporcjonalności logarytmu stałej równowagi (w stałej temperaturze i pod stałym ciśnieniem) do zmian standardowej swobodnej (energii Gibbsa) oraz z tego, że logarytm stałej szybkości jest liniową funkcją energii swobodnej (energii Gibbsa) aktywacji.

Sugerowano (IUPAC PHYSICAL ORGANIC GLOSSARY (1983)), żeby nazwa była zastąpiona określeniem *zależność liniowa energii Gibbsa*, ale brak jest obecnie oznak akceptacji tej zmiany. W dziedzinie fizycznej chemii organicznej, która zajmuje się takimi zależnościami, zwykle używa się terminu „zależności liniowe energii swobodnej”.

zależność solwatochromowa • solvatochromic relationship

Zależność liniowa energii swobodnej opierająca się na solwatochromizmie.

Patrz także *parametry rozpuszczalnika Kamleta-Tafta*.

założenie Lefflera • Leffler's assumption

Patrz *zasada Hammonda*.

zasada • base

Rodzaj chemiczny albo indywiduum molekularne mające dostępną parę elektronów zdolną do tworzenia *wiązania kowalencyjnego* z hydronem (protonem) (patrz *zasada Brønsteda*) albo z wolnym orbitalem innego rodzaju chemicznego (patrz *zasada Lewisa*).

Patrz także *twarda zasada*, *superzasada*.

zasada addytywności • additivity principle

Hipoteza, że każda z kilku cech strukturalnych indywiduum molekularnego wnosi osobny i addytywny wkład do właściwości rozważanej substancji. Dokładniej, jest to hipoteza, że każdy z kilku *podstawników* macierzystej cząsteczki wnosi osobny i addytywny wkład do zmiany standardowej energii Gibbsa (albo *energii aktywacji Gibbsa*) odpowiadającej określonej równowadze (albo *szybkości reakcji*). Po więcej informacji i przykłady patrz BENSON (1976).

Patrz także *transferowalność*.

zasada Bella-Evansa-Polanyia • Bell-Evans-Polanyi principle

Liniowa zależność pomiędzy *energiją aktywacji* (E_a) i entalpią reakcji (ΔH_r) czasami zauważana w seriach blisko pokrewnych reakcji.

$$E_a = A + B\Delta H_r$$

DEWAR (1969), JENCKS (1985)

zasada Brønsteda (zasada Brönsteda) • Brønsted base (Brönsted base)

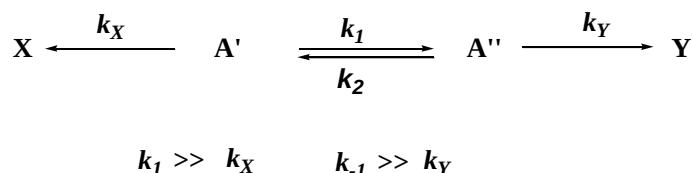
Indywidualne molekularne zdolne do przyjmowania *hydronu* (protonu) od kwasu (to znaczy „akceptor hydronu”) lub odpowiedniego *rodzaju chemicznego*. Na przykład: OH^- , H_2O , CH_3CO_2^- , HSO_4^- , SO_4^{2-} , Cl^- .

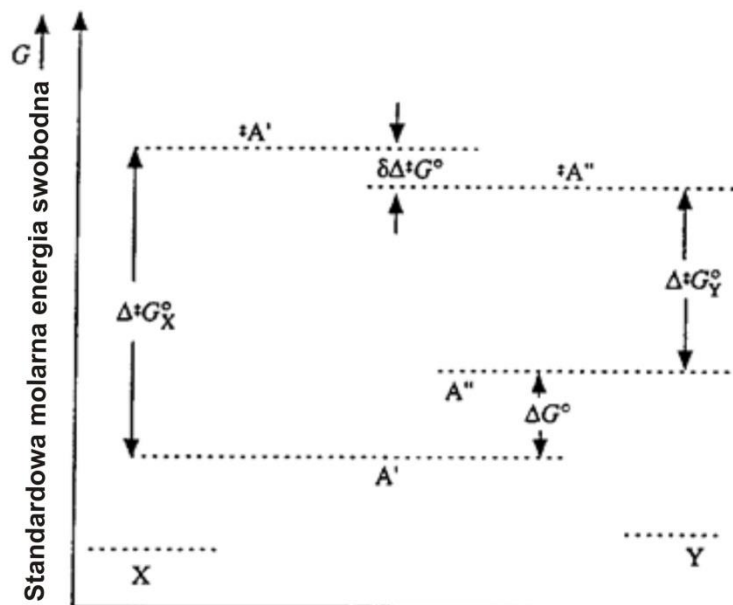
Patrz także *sprzężona para kwas – zasada*.

zasada Curtina-Hammeta • zasada Curtina-Hammeta

W *reakcji chemicznej*, w której z jednego izomeru konformacyjnego (A') powstanie jeden produkt (X), a z drugiego izomeru konformacyjnego (A'') inny produkt (Y), skład produktów nie zależy od względnych stężeń izomerów konformacyjnych w *substracie*, a jedynie od różnicy standardowych energii swobodnych ($\delta\Delta^\ddagger G$) odpowiednich *stanów przejściowych*. Warunkiem jest, aby obydwa konformery przekształcały się wzajemnie w siebie z szybkością znacznie większą od szybkości tworzenia się produktów, natomiast produkty nie powinny przekształcać się w siebie wzajemnie.

Prawdą jest też, że skład produktów formalnie zależy od względnego stężenia izomerów A' i A'' (to jest od stałej równowagi konformacyjnej) i od odpowiednich stałych szybkości ich reakcji; jednakże te parametry są na ogół, chociaż nie zawsze, nieznane. Poniższy diagram przedstawia sytuację energetyczną dla transformacji przemieniających się wzajem w siebie izomerów A' i A'' do produktów X i Y.





Rys. Zasada Curtina-Hammeta. Transformacja przemieniających się wzajemnie izomerów A' i A'' do produktów X i Y.

Eliel (1062), patrz również SEEMAN *et al.* (1980), SEEMAN (1983).

zasada elektroobojętności • electroneutrality principle

Zasada wyraża fakt, że wszystkie czyste substancje chemiczne mają wypadkowy ładunek równy zeru.

zasada Hammonda (lub postulat Hammonda) • Hammond principle (or Hammond postulate)

Hipoteza mówiąca, że jeśli stan przejściowy prowadzący do nietrwałego produktu przejściowego (lub produktu) ma prawie taką samą energię jak ten produkt przejściowy (produkt), to ich interkonwersja zachodzi z tylko małą reorganizacją struktury molekularnej. Ta sama zasadniczo koncepcja bywa nazywana „założeniem Lefflera”, zgodnie z którym stan przejściowy jest najbardziej podobny do najmniej trwałego rodzaju (reaktant, produkt przejściowy reakcji/produkt).

Wiele podręczników i chemików zajmujących się fizyczną chemią organiczną przedstawia pomysł w postaci zaproponowanej przez Lefflera, ale przypisuje go Hammondowi.

Jako następstwo wynika, że czynnik stabilizujący produkt przejściowy reakcji będzie również stabilizował stan przejściowy prowadzący do tego produktu przejściowego.

Czasem jest używany akronim „Bemahapothle” (Bell, Marcus, Hammond, Polanyi, Thornton, Leffler) dla uznania głównych uczestników badań, którzy przyczynili się do rozwoju pierwotnej koncepcji postulatu Hammonda.

HAMMOND (1955); LEFFLER (1953); WILLIAMS (1984). Patrz również FARCASIU (1975).

Patrz także *diagram More O’Ferralla-Jencksa*.

zasada Lewisa • Lewis base

Indywidualność molekularne (i odpowiedni rodzaj chemiczny) zdolne do dostarczania pary elektronów i w ten sposób zdolne do koordynacji kwasu Lewisa, a tym samym wytworzenia adduktu Lewisa.

zasada mikroskopowej odwracalności • microscopic reversibility, principle

W reakcji odwracalnej mechanizm w jednym kierunku jest dokładnie odwrotny do mechanizmu w kierunku przeciwnym. Zasada ta nie stosuje się do reakcji inicjowanych wzbudzeniem fotochemicznym.

Patrz także *reakcja chemiczna, szczegółowe równoważenie*.

zasada minimalnej zmiany strukturalnej • minimum structural change, principle of

Patrz *przegrupowanie cząsteczkowe*.

zasada najmniejszego ruchu jąder • least nuclear motion, principle of

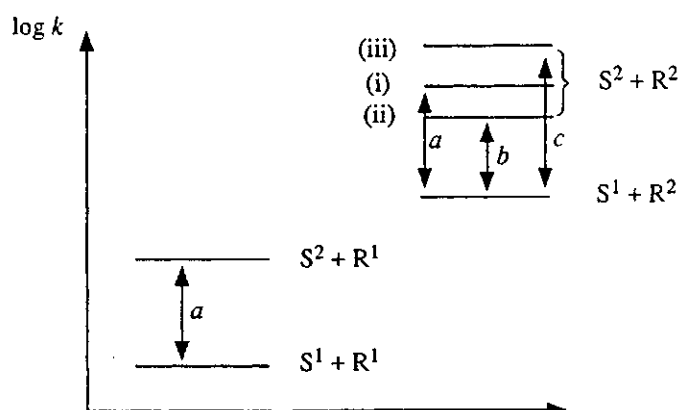
Hipoteza zakładająca, że dla danych reaktantów reakcja powodująca najmniejszą zmianę w położeniu jąder ma najmniejszą *energię aktywacji*. Jest również często nazywana zasadą najmniejszego ruchu.

HINE (1972).

zasada reaktywność – selektywność (RSP) • reactivity-selectivity principle (RSP)

Tą ideę można z grubsza wyrazić jako: bardziej reaktywny reagent jest mniej selektywny.

Rozpatrzmy dwa substraty S^1 i S^2 ulegające temu samemu typowi reakcji z dwoma reagentami R^1 i R^2 . W określonej reakcji S^2 jest bardziej reaktywny od S^1 , a R^2 bardziej reaktywny od R^1 . Względne reaktywności (w jednostkach log, patrz *selektywność*) dla czterech możliwych reakcji można teoretycznie przedstawić jak niżej:



Z położeniami dla $(S^1 + R^1)$, $(S^2 + R^1)$ i $(S^1 + R^2)$ ustalonymi, są trzy typy pozycji dla $(S^2 + R^2)$:

W pozycji (i) selektywność R^2 dla obu substratów, mierzona jako a jest taka sama jak selektywność R^1 wobec dwóch substratów, też a .

W pozycji (ii) selektywność R^2 względem obu substratów, mierzona jako b jest mniejsza niż selektywność R^1 wobec obu substratów, czyli $b < a$. Ta sytuacja jest zgodna z RSP.

W pozycji (iii) selektywność R^2 wobec obu substratów, mierzona jako c jest większa niż selektywność R^1 dla obu substratów, czyli $c > a$. Tą sytuację można opisać jako anty-RSP.

Jest wiele przykładów stosowalności RSP, ale jest też wiele przykładów odpowiadających sytuacjom (ii) i (iii). RSP odpowiada intuicyjnym wyczuciom i oczywiście działa w ograniczonych przypadkach gdy reaktywność jest kontrolowana dyfuzją. Jednakże słuszność RSP jest przedmiotem dużej kontrowersji „i wyrażano różne opinie, od ogłaszania RSP uniwersalnym prawem aż do właściwie bezużytecznym w praktyce jako ogólna reguła”. [EXNER (1988)]

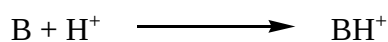
ARGILE, CAREY, FUKATA, HARCOURT, MORE O'FERRAL i MURPHY (1985); BUNCEL i WILSON (1987); JOHNSON (1975); STOCK i BROWN (1963).

zasadowość • basicity

Dla *zasad Brønsteda* oznacza skłonność związku do działania jako akceptor (protonu). Zasadowość rodzaju *chemicznego* jest zwykle wyrażana przez *kwasowość sprzężonego kwasu* (patrz *sprężona para kwas – zasada*). Dla *zasad Lewisa* dotyczy stałej asocjacji *adduktów Lewisa* i π -*adduktów*

zasadowość fazy gazowej • gas-phase basicity

Ujemna zmiana energii Gibbsa (ΔG_r°) dla reakcji



w fazie gazowej. Jest również nazywana zasadowością absolutną lub wewnętrzną.

Patrz także *powinowactwo protonowe*.

zasadowość Lewisa • Lewis basicity

Termodynamiczna skłonność substancji do działania jako *zasada Lewisa*. Porównywalnymi miarami tej właściwości są stałe równowagi dla tworzenia *adduktów Lewisa* serii *zasad Lewisa* ze wspólnym *kwasem Lewisa*, pełniącym rolę kwasu odniesienia.

Patrz także *liczba donorowa (AD)*, *nukleofilowość*.

zatrzymany przepływ • stopped flow

Technika do śledzenia kinetyki reakcji w roztworze (zwykle w milisekundowym zakresie czasu), w której roztwory dwóch reaktantów są szybko mieszane przez wymuszone przejście przez komorę mieszania. Przepływ zmieszanych roztworów przez jednolitą rurkę jest wówczas raptem zatrzymany. W ustalonym miejscu wzdłuż rurki roztwór jest monitorowany (w funkcji czasu po zatrzymaniu przepływu) jakąś metodą z szybką odpowiedzią (np. fotometria).

Patrz *kontrola mieszaniem*.

zawada steryczna • steric hindrance

Pierwotny termin na określenie *efektu* sterycznego spowodowanego nagromadzeniem podstawników.

zdegenerowana reakcja chemiczna • degenerate chemical reaction

Patrz *reakcja identyczności*

zdegenerowane przegrupowanie • degenerate rearrangement

Przegrupowanie cząsteczkowe, w którym główny produkt reakcji jest nieodróżnialny (pod nieobecność znakowania izotopowego) od głównego reaktanta. Termin ten obejmuje zarówno „zdegenerowane przegrupowanie wewnątrzcząsteczkowe” jak i reakcje, które polegają na międzycząsteczkowym przeniesieniu atomów lub grup („zdegenerowane przegrupowanie międzycząsteczkowe”); obydwa typy reakcji określa się jako zdegenerowaną *izomeryzację*.

Występowanie zdegenerowanego przegrupowania można wykryć za pomocą znakowania izotopowego lub techniką dynamicznego magnetycznego rezonansu jądrowego.

Na przykład przegrupowanie [3,3]*sigmatropowe* hekso-1,3-dienu (przegrupowanie Copea),



Synonimicznymi ale mniej korzystnymi terminami są „automeryzacja”, „permutacyjny izomeryzm”, „izodynamiczna transformacja”, „topomeryzacja”.

BINSCH, ELIEL, and KESSLER (1971).

Patrz również *fluksyjny, przegrupowanie cząsteczkowe, izomer izowalencyjny*.

zdolność migracyjna • migratory aptitude

Termin jest stosowany do charakteryzowania względnej tendencji grupy do udziału w przegrupowaniu. W przegrupowaniach nukleofilowych (migracja do centrum z niedoborem elektronowym) zdolność migracyjna grupy ma luźny związek z jej zdolnością do stabilizowania częściowego dodatniego ładunku. Jednak znane są wyjątki i położenie atomu wodoru w serii jest często nieprzewidywalne.

zewnątrzsferowe (przeniesienie elektronu) • outer-sphere (elektron transfer)

Zewnątrzsferowe przeniesienie elektronu jest reakcją, w której przeniesienie elektronu zachodzi bez oddziaływania elektronowego lub tylko przy bardzo słabych oddziaływaniach pomiędzy reaktantami w stanie przejściowym (4-16 kJ mol⁻¹). Natomiast, gdy donator i akceptor wykazują silne elektronowe sprzężenie, reakcję określa się jako wewnątrzsferowe przeniesienie elektronu. Oba terminy pochodzą z badań związanych z kompleksami metali. Dla reakcji organicznych sugerowano stosowanie terminu przeniesienie elektronu „niezwiązanego” i „związanego”.

Patrz także *wewnątrzsferowe przeniesienie elektronu*.

EBERSON (1987); LITTLER (1970).

zliczanie spinów • spin counting

Patrz *pułapkowanie spinów*.

zmiatacz • scavenger

Substancja reagująca z (lub usuwająca) śladowe związki (jak w zmiataniu śladowych jonów metali) lub wyłapująca reaktywne *produkty przejściowe*.

IUPAC COMPENDIUM (1987)

Patrz także *inhibicja*.

znacznik spinowy • spin label

Stabilna paramagnetyczna grupa (zazwyczaj rodnik nitrylowy) dołączona do części *indywiduum molekularnego*, którego otoczenie mikroskopowe jest przedmiotem badań i które może być zbadane przez pomiar widm *elektronowego rezonansu paramagnetycznego* EPR (lub ESR) znacznika spinowego.

W przypadku użycia prostego paramagnetycznego indywiduum molekularnego, które z badaną cząsteczką nie tworzy wiązania kowalencyjnego, znacznik jest często nazywany „sondą spinową”.

zwarta para jonowa • tight-ion pair

Patrz *para jonowa*.

związek inkluzyjny (albo kompleks inkluzyjny) • inclusion compounds (or inclusion complex)

Kompleks, w którym jeden z komponentów (*gospodarz*) tworzy wnękę, albo w przypadku kryształu, sieć krystaliczną zawierającą przestrzenie w kształcie długich tuneli albo kanałów, w których ulokowane jest *indywiduum molekularne* drugiego *rodzaju chemicznego* (*gość*).

Nie ma wiązania kowalencyjnego pomiędzy gościem i gospodarzem; przyciąganie na ogół wynika z *sił van der Waalsa*. Jeżeli przestrzenie w siatce gospodarza są zamknięte ze wszystkich stron, tak że rodzaje gościa są „zamknięte” jak w klatce, takie związki są nazywane „klatratami” albo ‘związkami klatkowymi’.

związek jonowy obojnaczy • zwitterionic compound

Związek obojętny zawierający ładunki elektryczne przeciwnego znaku, zdelokalizowane lub nie zdelokalizowane na sąsiednich lub nie sąsiadujących atomach. Związki jonowe obojnacze nie mają pozbawionych ładunku, przedstawiających je, struktur granicznych. Czasami określane są jako obojętne sole, amfolity, jony dipolarne (błędna nazwa).

Na przykład: $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{O}^-$, glicyna.

Patrz także *ylid*.

związek klatkowy • cage compound

Związek policykliczny mający kształt klatki. Termin stosuje się również do *związków inkluzyjnych*.

Patrz OLAH, 1990.

związek zwitterjonowy • zwitterionic compound

Patrz *związek jonowy obojnaczy*.

LITERATURA CYTOWANA

- ABRAHAM, M. H., GRELLIER, P. L., and MCGILL, R. A. (1988), *J. Chem. Soc., Perkin Trans II*, 339. *solvophobicity parameter*
- ADAMS, D. L. (1992). *J. Chem. Educ.*, 69, 451. *regioselectivity*
- AHRLAND, S. (1979). *Pure Appl. Chem.*, 51, 2019. *hydration*
- ALBERY, W. J. (1967), *Prog. Reaction Kinetics*. 4, 353. *potential energy (reaction) surface*
- ALBERY, W. J. (1980), *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 31, 227. *Marcus equation*
- ARGILE, A., CAREY, A. R. E., FUKATA, G., HARCOURT, M., MORE O'FERRALL, R. A. and MURPHY, M. G. (1985). *Isr. J. Chem.*, 26, 303. *reactivity-selectivity principle*
- ATKINS, P. W. (1974), "Quanta: a Handbook of Concepts", Clarendon Press, Oxford. *aromatic; electronegativity; resonance*
- BALDWIN, J. E. (1976), *J. Chem Soc. Chem. Commun.*, 734. *Baldwin's rules*
- BARTLETT, P. D. (ed.) (1965), "Nonclassical Ions", Benjamin, New York. *nonclassical carbocation*
- BARTMESS, J. R., and MC IVER, R. T. (1979), "Gas-Phase Ion Chemistry", Vol. 2, (BOWERS, M.-T., ed.), Academic Press, New York, Chap. 11. *gas phase acidity*
- BENSON, S. W. (1976), "Thermochemical Kinetics", Second Edition, Wiley-Interscience, New York. *additivity principle*
- BENTLEY, T. W. and LLEWELLYN, G. (1990), *Progr. Phys. Org. Chem.*, 17, 121. *Grunwald-Winstein equation*
- BENTLEY, T. W., and SCHLEYER, P. v. R. (1977), *Adv. Phys. Org. Chem*, 14, 1. *Grunwald -Winstein equation*
- BERNASCONI, C. F. (1976), "Relaxation Kinetics". Academic Press, New York. *chemical relaxation*
- BERNASCONI, C. F. (1992), *Adv. Phys. Org. Chem.* 27, 119. *imbalance; synchronization*
- BERSON, J. A. (1972). *Acc. Chem. Res.*, 5, 406. *subjacent orbital*
- BINSCH, G., ELIEL, E. L., and KESSLER, H. (1971), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10, 570. *degenerate rearrangement*
- BIOCHEMICAL NOMENCLATURE (1992). JCBN/NC-IUBMB Newsletter, in "Biochemical Nomenclature and Related Documents", 2nd edn., Portland Press, London, 335. *ligand*
- BORDWELL, F. G., and LYNCH, T.-Y. (1989), *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 7558. *captodative effect*
- BREDT, J. (1924), *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 437, 1. *Bredt's rule*
- BROOKHART, M., and GREEN, M. L. H. (1983), *J. Organomet. Chem*, 250, 395 *agostic*
- BUNCLE, E., CRAMPTON, M. R., STRAUSS, M. J., and TERRIER, F. (1984), "Electron Deficient Aromatic- and Heteroaromatic- Base Interactions. The Chemistry of Anionic Sigma Complexes". Elsevier, Amsterdam. *Meisenheimer adduct*

- BUNCEL, E., and RAJAGOPAL, S. (1990), *Acc. Chem. Res.*, 23, 226.
solvatochromism
- BUNCEL, E., and WILSON, H. (1987), *J. Chem. Educ.*, 64, 475. *reactivity-selectivity principle*
- BUNNETT, J. F., and OLSEN, F. P. (1966), *Can. J. Chem.* 44, 1899, 1917.
Bunnet–Olsen Equation
- BURKERT, U., and ALLINGER, N. L. (1982), "Molecular Mechanics", ACS Monograph 177, American Chemical Society, Washington, D.C. *molecular mechanics calculations*
- CANNON, R. D. (1980), "Electron Transfer Reactions", Butterworths. London.
intrinsic barrier
- CAREY, F. A., and SUNDBERG, R. J. (1990), "Advanced Organic Chemistry, Part A", Plenum, New York, p. 133-138. *A-value*
- CHAPMAN, N. B., and SHORTER, J. (eds.) (1972), "Advances in Linear Free Energy Relationships", Plenum, New York. *correlation analysis; extended Hammett equation; σ -constant*
- CHAPMAN, N. B., and SHORTER, J. (eds.) (1978). "Correlation Analysis in Chemistry: Recent Advances", Plenum, New York. *extended Hammett equation; Ritchie equation; σ -constant*
- CHARTON, M. (1984), *J. Org. Chem.*, 49, 1997. *Swain-Lupton equation*
- CHARTON, M. (1987), *Progr. Phys. Org. Chem.*, 16, 287. *electromeric effect; extended Hammett equation; steric effect*
- CHARTON, M. (1989), "The Chemistry of Double-Bonded Functional Groups". (PATAI, S., ed.), Wiley, Chichester, Chap. 5. *quantitative structure-activity relationships (QSAR)*
- CHASTRETTE, M., RAJZMANN, M., CHANON, M., and PURCELL, K. (1985), *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 1. *Hildebrand parameter*
- CODATA (1974), *Codata Bulletin* No. 13, Dec. 1974, p. 4. *rate of reaction*
- CONNOR, K. A. (1991). "Chemical Kinetics", VCH, New York, p. 368. *compensation effect*
- COX, R. A., and YATES, K. (1978), *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 3861. *Cox-Yates equation*
- COX, R. A., and YATES, K. (1981). *Can. J. Chem.* , 59, 2116. *Cox-Yates equation*
- COX, R. A., and YATES, K. (1983), *Can. J. Chem.*, 61, 2245. *acidity function*
- CRAM, D. J. , HO, S.O., KNOBLER, C. B., MAVERICK, E., and TRUEBLOOD, K. N. (1986), *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 2989. *crown*
- DANHEISER, R. L., GERE, S. K., and SARD, H. (1982), *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 7670. *annulation*
- DEWAR, M. J. S. (1969), "The Molecular Orbital Theory for Organic Chemistry", McGraw-Hill, New York. *Bell-Evans-Polanyi principle*
- DEWAR, M. J. S. (1971), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 10, 761. *aromatic, chelotropic reaction*
- DIETRICH, B., LEHN, J.-M., and SAUVAGE, S. P. (1969), *Tetrahedron Lett.*, 2889.
cryptand
- DIMROTH, K., REICHARDT, C., SIEPMANN, T., and BOHLMANN, F. (1963),

Justus Liebigs Ann.Chem., 661, 1. *Dimroth-Reichardt E_T-parameter*

EBERSON, L. (1987), "Electron Transfer Reactions in Organic Chemistry", Springer, Berlin.
electron transfer catalysis; outer sphere (electron transfer)

EHRENSON, S., BROWNLEE, R. T. C., and TAFT, R. W. (1973), *Progr. Phys. Org. Chem.*, 10, 1. *dual substituent parameter equation; electromeric effect; inductive effect*

ELIEL, E. L. (1962), "Stereochemistry of Carbon Compounds", McGraw Hill, New York. *Curtin-Hammett principle; stereoselective; stereospecific principle; stereoselective; stereospecific*

EXNER, O. (1973), *Progr. Phys. Org. Chem.*, 10, 411. *isokinetic relationship*

EXNER, O. (1988), "Correlation Analysis of Chemical Data", Plenum, New York, SNTL, Prague. *reactivity-selectivity principle*

FAINBERG A. H., and WINSTEIN, S. (1956), *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 2770. *Grunwald-Winstein equation*

FALBE, J., REGITZ, M. (eds) (1990), *Römpf Chemie Lexikon*, 9th edition, Vol. 3. Thieme, Stuttgart. *halochromism*

FARCASIU, D. (1975), *J. Chem. Educ.*, 52, 76. *Hammond principle*

FAWCETT, F. S. (1950), *Chem. Rev.*, 47, 219. *Bredt's rule*

FLEMING, I. (1976), "Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions". Wiley, New York. *frontier orbital*

FUKUI, K., YONEZAWA, T., and SHINGU, H. (1952), *J. Chem. Phys.*, 20, 722. *frontier orbital*

GARRATT, P. J. (1986), "Aromaticity", Wiley, New York. *aromatic*

GIESE, B. (1984), *Acc. Chem. Res.* 17, 438. *isoselective relationship*

GILLESPIE, P. J. (1968), *Acc. Chem. Res.*, 1, 202. *superacid*

GOLD, V. (1969), *Adv. Phys. Org. Chem.*, 7, 259. *fractionation factor, isotopic*

GOLD, V. (1979), *Nouveau J. Chim.*, 3, 69. *chemical flux*

GOMPPER, R. (1964), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 3, 560. *ambident*

GRILLER, D., and INGOLD, K. U. (1976), *Acc. Chem. Res.*, 9, 13. *persistent*

GROB, C. A. (1969), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8, 535. *fragmentation*

GRUNWALD, E., and WINSTEIN, S. (1948), *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 846. *Grunwald-Winstein equation*

GULDBERG, C. M., and WAAGE, P. (1879), *J. pract. Chem.*, 19, 69. *mass-law effect*

GUTMANN, V. (1976). *Coord. Chem. Rev.*, 18, 225. *acceptor number (AN); donor number (DN)*

HALEVI, E. A. (1992), "Orbital Symmetry and Reaction Mechanisms. The Ocams View", Springer. Berlin. *orbital symmetry*

HAMMETT, L. P. (1940, 1970). "Physical Organic Chemistry", 1st and 2nd editions, McGraw Hill, New York. *acidity function; Burnett-Olsen equation; Hammett equation; Zucker-*

Hammett hypothesis

- AMMOND, G. S. (1955). *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 334. *Hammond principle*
- HANSCH, C., and LEO, A. J. (1979), "Substituent Constants for Correlation analysis in Chemistry and Biology", Wiley, New York. *Hansch constant*
- HANSCH, C., LEO, A. J., and TAFT, R. W. (1991), *Chem. Rev.*, 91, 165. *Swain-Lupton equation*
- HANZLIK, R. P., HOGBERG, K., and JUDSON, C. M. (1984), *Biochemistry*, 23, 3048. *NIH-shift*
- HARTMANN, J., KLENKE, K., and METZGER, J. O. (1986), *Chem. Ber.*, 119, 488. *comproportionation*
- HASSNER, A. (1968). *J. Org. Chem.*, 33, 2684. *regioselectivity*
- HEHRE, W. J., DITCHFIELD, W. J., RADOM, L., and POPLE, J. A. (1970). *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 4796. *isodesmic reaction*
- HEILBRONNER, E. (1964), *Tetrahedron Lett.*, 1923. *Möbius aromaticity*
- HENDRICKSON, J. B., CRAM, D. J., and HAMMOND, G. S. (1970), "Organic Chemistry", 3rd edition, McGraw Hill, New York. Chapter 18. *Oxidation*
- HINE, J. (1977), *Adv. Phys. Org. Chem.*, 15, 1. *least nuclear motion, principle of*
- HIRSCH, J. A. (1967). *Top. in Stereochem.*, 1, 199. *A-value*
- HO, T.-L. (1977), "Hard and Soft Acids and Bases Principle in Organic Chemistry", Academic Press, New York. *hard acid, symbiosis*
- HOEFNAGEL, A. J., OOSTERBEEK, W., and WEPSTER, B. M. (1984), 49, 1993. *Swain-Lupton equation*
- HOFFMANN, R. (1982). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21.711. *radical*
- HOFMANN, A. W. (1851), *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 78, 253; 79, 11. *Hofmann rule*
- HOZ, S. and BUNCCEL, E. (1985), *Isr. J. Chem.*, 26, 313. *α-effect*
- HUISGEN, R. (1968), *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, 7, 321. *cycloaddition*
- HUISGEN, R., GRASHEY, R., and SAUER, J. (1964), "The Chemistry of Alkenes", (PATAI, S., ed.), Wiley Interscience, London, p. 739. *cycloaddition*
- INGOLD, C. K. (1953). "Structure and Mechanism in Organic Chemistry". Cornell University Press, New York. *electromeric effect; inductomeric effect; partial rate factor; polarizability; tautomerism*
- ISAACS, N. S. (1987), "Physical Organic Chemistry", Longman, Essex. *Curtin-Hammett principle*
- IUPAC ANALYTICAL CHEMISTRY (1982). IUPAC: Analytical Chemistry Division, *Pure Appl. Chem.*, 54, 1533. *excited state; ground state*
- IUPAC ATMOSPHERIC GLOSSARY (1990). IUPAC: Applied Chemistry Division: Commission on Atmospheric Chemistry. Glossary on Atmospheric Chemistry Terms. *Pure Appl. Chem.*, 62, 2167. *matrix isolation*

- 'IUPAC CHEMICAL KINETICS (1981). IUPAC: Physical Chemistry Division: Commission on Chemical Kinetics. *Pure Appl. Chem.*, 53, 764 .
- 'IUPAC CHEMICAL KINETICS (1991). IUPAC: Physical Chemistry Division: Commission on Chemical Kinetics. A Glossary of Terms Used in Chemical Kinetics including Reaction Dynamics. Fifth Draft, provisional. *elementary reaction*
- 'IUPAC CLASS NAMES (1993). IUPAC: Organic Chemistry Division. Glossary of Class Names of Organic Compounds and Reactive Intermediates Based on Structure. IDCNS and public review. *annulene*; *aryne*; *benzyne*; *nitrenium ion*; *onium ion*
- 'IUPAC COMPENDIUM (1987). IUPAC: Compendium of Chemical Terminology, (GOLD, V., LOENING, K. L., MCNAUGHT, A. D., and SEHMI, P., eds.), Blackwell, Oxford. *scavenger*
- 'IUPAC INORGANIC NOMENCLATURE (1990). IUPAC: Nomenclature of Inorganic Chemistry, Recommendations 1990, (LEIGH, G. J., ed.). Blackwell, Oxford. *complex*; *coordination number*; *hapto*; *oxidation*; *oxidation number*
- 'IUPAC INORGANIC RULES (1970). IUPAC: Nomenclature of Inorganic Chemistry. Definitive Rules 1970: Butterworths, London. *complex oxidation*; *oxidation number*
- 'IUPAC MANUAL (1979). IUPAC: Manual of symbols and terminology for physico-chemical quantities and units, *Pure Appl. Chem.* 51, 1. *Gibbs energy*; *ligand* . *rate of reaction*
- 'IUPAC MANUAL APPENDIX II (1972). IUPAC: Manual of symbols and terminology for physico-chemical quantities and units. Appendix II. *Pure Appl. Chem.*, 31, 577. *critical micelle concentration*; *micelle*
- 'IUPAC MANUAL APPENDIX V (1981). IUPAC: Sub-committee on Chemical Kinetics. Manual of symbols and terminology for physico-chemical quantities and units. Appendix V. Symbolism and terminology in chemical kinetics. *Pure Appl. Chem.*, 53, 733. *rate of reaction*
- 'IUPAC MASS SPECTROSCOPY (1991). IUPAC: Physical Chemistry Division: Commission on Molecular Structure and Spectroscopy: Subcommittee on Mass Spectroscopy. *Pure Appl. Chem.*, 63, 1541. *fast-atom bombardment (FAB) mass spectroscopy*
- IUPAC NAMES FOR HYDROGEN ATOMS (1988). IUPAC: Organic Chemistry Division: Commission on Physical Organic Chemistry. Names for Hydrogen Atoms, Ions, and Groups, and for Reactions Involving Them. *Pure Appl. Chem.*, 60, 1115. *hydron*
- 'IUPAC NOMENCLATURE GUIDE (1993). IUPAC: Organic Chemistry Division: Commission on Organic Nomenclature. Guide to IUPAC Nomenclature of Organic Compounds, Blackwell, Oxford, 1993. *carbocation*; *carbonium ion*; *radical*
- 'IUPAC ORGANIC RULES (1979) . IUPAC: Nomenclature of organic chemistry: definitive rules, 1979. Sections A, B, C, D, E, F, a n d H. Pergamon Press, Oxford. *anti*
- 'IUPAC PHOTOCHEMICAL GLOSSARY (1988). IUPAC: Organic Chemistry Division: Commission on Photochemistry. Glossary of Terms Used in Photochemistry. *Pure Appl. Chem.*, 60, 1055.
- *IUPAC PHOTOCHEMICAL GLOSSARY (1992). IUPAC: Organic Chemistry Division: Commission on Photochemistry. Glossary of Terms Used in Photochemistry. Draft 1, provisional. *biradical*; *bathochromic shift*; *charge transfer complex*; *configuration (electronic)*; *excimer*; *exciplex*; *hypsochromic shift*; *inner sphere (electron transfer)*; *quantum yield*; *relaxation*
- IUPAC PHYSICAL ORGANIC GLOSSARY (1979). IUPAC: Organic Chemistry Division: Commission on Physical Organic Chemistry. Glossary of Terms Used in Physical Organic Chemistry. Provisional. *Pure Appl. Chem.*, 51. 1725.

- IUPAC PHYSICAL ORGANIC GLOSSARY (1983). IUPAC: Organic Chemistry Division: Commission on Physical Organic Chemistry. Glossary of Terms Used in Physical Organic Chemistry. *Pure Appl. Chem.*, 55, 1281. *linear free-energy relation*
- IUPAC POLYMERS (1981). IUPAC: Commission on Macromolecular Nomenclature. Stereochemical definitions and notations relating to polymers. *Pure Appl. Chem.*, 53, 733. *stereospecificity*
- IUPAC QUANTITIES (1988). IUPAC: Physical Chemistry Division: Commission on Physicochemical Symbols, Terminology and Units. "Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry", MILLS, I. CVITAS, T., HOMAN, K., KALLAY, N., and KUCHITSU, K. eds.). Blackwell, Oxford.
- IUPAC REACTION MECHANISMS (1989). IUPAC: Organic Chemistry Division: Commission on Physical Organic Chemistry. System for Symbolic Representation of Reaction Mechanisms. *Pure Appl. Chem.*, 61, 23. *left-to-right convention; primitive charge*
- IUPAC STEREOCHEMICAL TERMINOLOGY (1993). IUPAC: Organic Chemistry Division: Basic Terminology of Stereochemistry. IDCNS and public review. *anti; asymmetric induction; configuration; conformation; diastereoisomerism; epimer; isotopomer, optical yield; stereoselectivity*
- IUPAC TERMINOLOGY FOR TRANSFORMATIONS (1989). IUPAC: Organic Chemistry Division: Commission on Physical Organic Chemistry. Terminology for Organic Chemical Transformations. *Pure Appl. Chem.*, 61, 725. *transformation*
- JACKSON, C. J., GAZZOLO, F. H. (1900), *J. Am. Chem. Soc.*, 23, 376. *Meisenheimer adduct*
- JEFFORD, C. W., BERNARDINELLI, G., WANG, Y., SPELLMEYER, D. C., BUDA, A., and HOUK, K. N. (1992), *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 1157. *torquoselectivity*
- JENCKS, W. P. (1972), *Chem. Rev.*, 72, 705. *More O'Ferral-Jencks diagram; potential energy (reaction) surface*
- JENCKS, W. P. (1980), *Acc. Chem. Res.* 13, 161. *More O'Ferral-Jencks diagram*
- JENCKS, W. P. (1985), *Chem. Rev.*, 85, 511. *Bell-Evans-Polanyi principle; potential energy (reaction) surface*
- JOHNSON, C. D. (1973), "The Hammett Equation", Cambridge University Press. *σ -constant*
- JOHNSON, C. D. (1975), *Chem Rev.*, 75, 755. *reactivity-selectivity principle*
- JORGENSEN, W. L. and SALEM, L. (1973), "The Organic Chemist's Book of Orbitals". Academic Press, New York. *sigma, pi*
- JUNG, M.E. (1976), *Tetrahedron*, 32, 3. *annulation*
- KAMLET, M.J., ABBOUD, J. L. M., and TAFT, R. W. (1981), *Progr. Phys. Org. Chem*, 13, 485. *Kamlet-Taft solvent parameters*
- KEESE, R. (1972), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl*, 11, 518. *Bredt's rule*
- KIRKWOOD, J. G., and WESTHEIMER, F. H. (1938), *J. Chem. Phys.*, 6, 506, 513. *Field effect*
- KLYNE, W., and PRELOG, V. (1960), *Experientia*, 16, 521. *anti*
- KOHNSTAM, G. (1967), *Adv. Phys. Org. Chem.* 5. 121. *heat capacity of activation*

- KOPPEL, I. A, and PALM, V. A. (1972), "Advances in Linear Free Energy Relationships". (CHAPMAN, N. B., and SHORTER, J., eds), Plenum Press, New York, Chap. 5. *Koppel-Palm solvent parameters*
- KOSOWER, E. M. (1958), *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 3253. *Z-value*
- KOSOWER, E. M. (1968), "An Introduction to Physical Organic Chemistry". Wiley, New York. *cybotactic region*
- LEHN, J.-M. (1993), *Science*, **260**, 1762. *supramolecule*
- LEFFLER, J. E. (1953), *Science*, **117**, 340. *Hammond principle*
- LEFFLER, J. E. (1955), *J. Org. Chem.*, **20**, 1202. *isokinetic relationship*
- LEFFLER, J. E., and GRUNWALD, E. (1963). "Rates and Equilibria of Organic Reactions", Wiley, New York, pp. 77-86. *chemical relaxation; Hammond principle*
- LIAS, S. G., LIEBMAN, R. P., and LEVIN, R. P. (1984), *J. Phys. Chem Ref. Data*, **13**, 695. *proton affinity*
- LITTLER, J. S. (1970), "Essays on Free-Radical Chemistry". Special Publication No. 24, p. 383. Chemical Society, London. *outer sphere (electron transfer)*
- LONG, F. A., and PAUL, M. A. (1957), *Chem Rev.* **57**, 935. *Zucker-Hammett hypothesis*
- LUCCHINI, V., MODENA, G., SCORRANO, G., COX, R. A., and YATES, K. (1982), *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 1958. *Cox-Yates equation*
- LUO, X.-L., and CRABTREE, R. H. (1989), *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 2527. *agostic*
- LWOWSKI, W. (1970), "Nitrenes", Interscience, New York. *nitrene*
- MARCUS, R. A. (1964), *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **15**, 155. *Marcus equation*
- MARCUS, R. A. (1966), *J. Chem. Phys.*, **45**, 4493, 4500. *reaction coordinate*
- MARKOWNIKOFF, W. (1870). *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **153**, 256. *Markownikoff rule*
- MASLAK, P., and NARVAEZ, J. N. (1990), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **29**, 283. *mesolytic cleavage*
- MAYO, P. DE (1980), "Rearrangements in Ground and Excited States", Vols. 1-III, Academic Press, New York. *molecular rearrangement*
- MORE O'FERRALL, R. A. (1970), *J. Chem. Soc.(B)*, 274. *More O'Ferrall-Jencks diagram, potential energy (reaction) surface*
- MULLIKEN, R. S. (1955), *J. Chem. Phys.*, **23**, 1833, 1841, 2338, 2348. *Charge population*
- OLAH, G. A. (1985), "Superacids". Wiley, New York. *superacid*
- OLAH, G. A. (ed.) (1990), "Cage Hydrocarbons". Wiley, New York. *cage compound*
- OLAH, G. A, and OLAH, J. A. (1970), "Carbonium Ions" Vol. II, (OLAH, G. A, and SCHLEYER P. v. R., eds.), Wiley, New York, p. 715. *superacid*
- OLAH, G. A., and SCHLEYER, P. v. R. (1972), "Carbonium Ions", Vols I-V, Wiley, New York. *carbocation' carbonium ion*

- OLAH, G. A., SURYA PRAKASH, G. K., WILLIAMS, R. E., FIELD, L. D., and WADE, K. (1987), "Hypervalent Chemistry". Wiley, New York. *bridged carbocation*
- PAULING, L. (1967), "The Chemical Bond", Cornell University Press, Ithaca, New York. *bond*
- PEARSON, R. G. (1963), *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 3533. *hard acid*
- PEARSON, R. G. (1973), "Introduction to Hard and Soft Acids and Bases". Dowden, Hutchinson, Ross, Stroudsburg. *hard acid*
- PEDERSEN, C. J. (1967), *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 7017. *crown*
- RADOM, L. (1982), *Progr. Theor. Org. Chem.*, 3, 1. *hyperconjugation*
- REETZ, M. (1972), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 11, 129, 130. *dyotropic rearrangement*
- REICHARDT, C. (1965), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 4, 29. *solvent parameter*
- REICHARDT, C. (1988), "Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry" 2nd ed., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, Chap. 7. *Dimroth-Reichardt parameter; polarity; solvent parameter; solvatochromism, polarity*
- REICHARDT, C., ASHARIN-FORD, S., and SCHAEFER, G. (1993), *Chem. Ber.* 126, 143. *halochromism*
- REYNOLDS, W. F., and TOPSOM, R. D. (1984), *J. Org. Chem.*, 49, 1989. *Swain-Lupton equation*
- RITCHIE, C. D. (1972), *Acc. Chem. Res.*, 5, 348. *Ritchie equation*
- RITCHIE, C. D. (1978), *Pure Appl. Chem.*, 50, 1281. *Ritchie equation*
- RITCHIE, C. D. (1986), *Can. J. Chem.*, 64, 2239. *Ritchie equation*
- ROCHESTER, C. H. (1970), "Acidity Functions", Academic Press, New York. *acidity function*
- ROSS, J. A., SEIDERS, R. P., and LEMAL, D. M. (1976), *J. Am. Chem. Soc.* 98, 4325. *pseudopericyclic*
- SALEM, L. (1971), *Acc. Chem. Res.*, 4, 322. *narcissistic reaction*
- SAYTZEFF, A. (1875), *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 179, 296. *Saytzeff rule*
- SCHLESNER, C. J., AMATORE, C., and KOCHI, J. K. (1986), *J. Phys. Chem.*, 90, 3747. *intrinsic barrier*
- SEEBACH, D. (1979), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 18, 239. *umpolung*
- SEEMAN, J. I. (1983), *Chem. Rev.*, 83, 73. *Curtin-Hammett principle*
- SEEMAN, J. I., SECOR, H. V., HARTUNG, H., and GALZERANO, R. (1980), *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 7741. *Curtin-Hammett principle*
- SHORTER, J. (1973), "Correlation Analysis in Organic Chemistry: An Introduction to Linear Free Energy Relationships". Oxford University Press. *σ -constant; Yukawa-Tsuno equation*
- SIEHL, H. U. (1987), *Adv. Phys. Org. Chem.*, 23, 63. *isotopic perturbation, method of*
- SMITH, P. A. S., and DeWALL, G. L. (1977), *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 5751. *ambident*

- STEWART, G. W., and MORROW, R. M. (1927), *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 13, 222. *cycbotactic region*
- STOCK, L. M., and BROWN, H. C. (1963), *Adv. Phys. Org. Chem.*, 1, 35. *partial rate factor; reactivity-selectivity principle; selectivity factor*
- SUSTMANN, R., and KORTH, H. G. (1990), *Adv. Phys. Org. Chem.*, 26, 131. *captodative effect*
- SWAIN, C. G. (1984), *J. Org. Chem.*, 49, 2005. *Swain-Lupton equation*
- SWAIN, C. G., and LUPTON, E. C. (1968), *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 4328. *Swain-Lupton equation*
- SWAIN, C. G., and SCOTT, C. B. (1953), *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 141. *Swain-Scott equation*
- SWAIN, C. G., UNGER, S. H., ROSENQUIST, N. R., and SWAIN, M. S. (1983), *J. Am. Chem. Soc.* 105, 492. *Swain-Lupton equation*
- TAFT, R. W., Jr. (1952,1953), *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 3120; 75, 4231. *Taft equation*
- TAFT, R. W., Jr., and TOPSOM, R. D. (1987), *Progr. Phys. Org. Chem.*, 16, 1. *dual substituent parameter equation; electromeric effect; inductive effect; inductomeric effect; polarizability*
- THORNTON, E. R., (1967), *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 2915. *reacting bond rules*
- TISLER, M. (1973), *Synthesis*, 123. *valence tautomerism*
- TROST, B. M. (1980), *Acc. Chem. Res.*, 13, 385. *chemoselective, chemoselectivity*
- VIEHE, H. G., JANOUSEK, Z., MERENY, R., and STELLA, L. (1985), *Acc. Chem. Res.*, 18, 148. *captodative effect*
- VOGTLE, F. (1980), *Inorg. Chim. Acta*, 45, L65. *cryptand*
- WILLIAMS, A. (1984), *Acc. Chem. Res.*, 17, 425. *effective charge; Hammond principle*
- WILLIAMS, A. (1992), *Adv. Phys. Org. Chem.* 27, 1. *effective charge*
- WINEY, D. A., and THORNTON, E. R. (1975), *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 3102. *More O'Ferral-Jencks diagram*
- WINSTEIN, S., GRUNWALD, E., and JONES, H. W. (1951), *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 2700. *Grunwald-Winstein equation*
- WISEMAN, J. R. (1967), *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 5966. *Bredt's rule*
- WISEMAN, J. R., and CHONG, J. A. (1969), *J. Org. Chem.* 34, 7775. *Bredt's rule*
- WITT, O. M. (1876). *Ber. Deut. Chem. Ges.*, 9, 522. *chromophore*
- WOODWARD, R. B., and HOFFMANN, R. (1969), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl*, 8, 781. *cheletropic reaction; cycloaddition; orbital symmetry*
- WOLFSBERG, M. (1972), *Acc. Chem. Res.*, 5, 225. *isotope effect, kinetic and thermodynamic*
- YATES, B. F., BOUMA, W. J., and RADOM, L. (1986). *Tetrahedron*, 42, 6225. *distonic radical cation*
- YUKAWA, Y and TSUNO, Y. (1959), *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 32, 971. *Yukawa-Tsuno equation*
- ZIMMERMAN, H. E. (1971), *Acc. Chem. Res.*, 4, 272. *aromatic; Möbius aromaticity*

**ALFABETYCZNA LISTA ANGIELSKICH TERMINÓW Z POLSKIMI
ODPOWIEDNIKAMI**

abstraction	abstrakcja; oderwanie
acceptor number (AN)	liczba akceptorowa (AN)
acid	kwas
acidity	kwasowość
acidity function	funkcja kwasowości
activated complex	kompleks aktywny
activation energy	energia aktywacji
addend	addend
addition	addycja
addition reaction	reakcja addycji
additivity principle	zasada addytywności
adduct	addukt
A-factor	czynniki A
agostic	agostyczny
alcoholysis	alkoholiza
allylic substitution reaction	reakcja podstawienia allilowego
alternant	przemienny
ambident	ambidentny
amphiphilic	amfifilowy
amphiprotic (solvent)	amfiprotonowy (rozpuszczalnik
amphoteric	amfoteryczny
anchimeric assistance	wspomaganie anchimeryczne
anionotropic rearrangement (or anionotropy)	przegrupowanie anionotropowe (anionotropia)
anion radical	anionorodnik
annelation	annelacja
annulation	annulacja
annulene	annulen
antarafacial, suprafacial	antarafacjalny, suprafacjalny
anti	anti
antiaromatic	antyaromatyczny

anti-Hammond effect	efekt anty-Hammonda
anti-Markownikoff addition	addycja anty-Markownikowa
aprotic (solvent)	aprotonowy (rozpuszczalnik)
aquation	akwacja; uwodnienie
aromatic, aromaticity	aromatyczny, aromatyczność
Arrhenius equation	równanie Arrheniusa
aryne	aryn
association	asocjacja
asymmetric induction	indukcja asymetryczna
atomic orbital	orbital atomowy
attachment	przyłączenie
autocatalytic reaction	reakcja autokatalityczna
automerization	automeryzacja
autoprotolysis	autoprotoliza
autoprotolysis constant	stała autoprotolizy
“A” value	wartość ”A”
+ azacarbene	+ azakarben
+ azene	+ azen
+ azylene	+ azylen
α -addition (alpha-addition)	addycja α (addycja alfa)
α -effect	efekt α
α -elimination	eliminacja α
Baldwin's rules	reguły Baldwina
base	zasada
basicity	zasadowość
basicity function	funkcja zasadowości
bathochromic shift (effect)	przesunięcie (efekt) batochromowy
Bell-Evans-Polanyi principle	zasada Bella-Evansa-Polanyia
benzyne	benzyn
bifunctional catalysis	kataliza dwufunkcyjna
bimolecular	dwucząsteczkowy; bimolekularny
binding site	miejsce wiązania
biradical	birodnik

Bodenstein approximation	przybliżenie Bodensteina
bond	wiązanie
bond dissociation	dysocjacja wiązania
bond-dissociati energy	energia dysocjacji wiązania
bond energy (mean bond energy)	energia wiązania (średnia energia wiązania)
bond migration	migracja wiązania
bond number	krotność wiązania
bond order	rzęd wiązania
borderline mechanism	mechanizm graniczny
Bredt's rule	reguła Bredta
bridged carbocation	karbokation mostkowy
bridging ligand	ligand mostkowy
Brønsted acid (Brønsted acid)	kwasy Brønsteda (Brønsted acid)
Brønsted base (Brønsted base)	zasada Brønsteda (zasada Brønsted)
Brønsted relation (Brønsted relation)	zależność Brønsted (zależność Brønsted)
Bunnett-Olson equation	równanie Bunnetta-Olsona
cage ⁺	klatka
cage compound	związek klatkowy
canonical form	formy kanoniczne
captodative effect	efekt kaptodatywny
carbanione	karboanion
carbine	karben
carbenium centre	centrum karbeniowe
carbenium ion	jon karbeniowy
carbenoid	karbenoid
carbocation	karbokation
carbonium ion	jon karboniowy
carbyne	karbyn
catalysis	kataliza
catalysis law	prawo katalizy
catalyst	katalizator
catalytic coefficient	współczynnik katalityczny
cationotropic rearrangement (cationotropy)	przegrupowanie kationotropowe (kationotropia)

cation radical	kationorodnik
chain reaction	reakcja łańcuchowa
chain transfer	przeniesienie łańcucha
charge density	gęstość ładunku
charge population	populacja ładunku
charge-transfer complex	kompleks z przeniesieniem ładunku
chelation	chelatacja
cheletropic reaction	reakcja cheletropowa
chelotropic reaction	reakcja chelotropowa
chemical flux	strumień chemiczny
chemically induced dynamic nuclear polarization (CIDNP)	chemicznie indukowana dynamiczna polaryzacja jądrowa (CIDNP)
chemical reaction	reakcja chemiczna
chemical relaxation	relaksacja chemiczna: chemiczna relaksacja
chemical shift (NMR)	przesunięcie chemiczne (NMR)
chemical species	rodzaj chemiczny
chemoselective, chemoselectivity	chemoselektywny, chemoselektywność
+ chemo++specificity	+ chemospecyficzność
chromophore	chromofor
CIDNP (chemically induced dynamic nuclear polarization)	CIDNP (chemicznie indukowana dynamiczna polaryzacja jądrowa)
cine-substitution	podstawienie cine
class (a) metal ion	jon metalu klasy (a)
class (b) metal ion+	jon metalu klasy (b)
clathrate	klatrat
colligation	koligacja
common-ion effect (on rate)	efekt wspólnego jonu (na szybkość)
compensation effect	efekt kompensacyjny
complementary binding site	komplementarne miejsce wiązania
complex	kompleks
composite reaction	reakcja złożona
comproportionation	komproporcjonacja
concerted process	proces uzgodniony

condensation reaction	reakcja kondensacji
configuration (electronic)	konfiguracja (elektronowa)
configuration (molecular)	konfiguracja (molekularna)
conformation	konformacja
conjugate acid-base pair	sprężona para kwas-zasada
conjugate system, conjugation	układ sprzężony, sprzężenie
conjugative mechanism	mechanizm sprzężenia
connectivity	łączność
constitution	konstytucja
conrotatory	konrotacyjny
contact ion pair	kontaktowa para jonowa
contributing structure	struktura graniczna
coordinate covalence (coordinate link)	kowalencyjność koordynacyjna (koordynacyjne połączenie)
coordination	koordynacja
coordination number	liczba koordynacyjna
coordinatively saturated	koordynacyjnie nasycony
coordinatively unsaturated	koordynacyjnie nienasycony
coronate	koronowany
correlation analysis	analiza korelacyjna
cosphere	kosfera
coupling constant (spin-spin coupling constant), J	stała sprzężenia (stała sprzężenia spinowo-spinowego), J
covalent bond ⁺⁺	wiązanie kowalencyjne
Cox-Yates equation	równanie Coxa-Yatesa
critical micelle concentration	krytyczne stężenie micelarne
cross-conjugation	sprężenie krzyżowe
crown	korona
cryptand	kryptand
Curtin-Hammett principle	zasada Curtina-Hammetta
cybotactic region	obszar cybotaktyczny
cyclization	cyklizacja
cycloaddition	cykloaddycja

cycloelimination	cykloeliminacja
+ cycloreversion	+ cyklorewersja
+ dative bond	+ wiązanie datywne
decomposition, chemical	rozkład, chemiczny
+ de-electronation	+ de-elektronowanie
degenerate chemical reaction	zdegenerowana reakcja chemiczna
degenerate rearrangement	zdegenerowane przegrupowanie
delocalization	delokalizacja
deshielding	odsłanianie
detachment	odłączenie
detailed balancing, principle of	zasada szczegółowego równoważenia
diamagnetic	diamagnetyk
diastereoisomerism	diastereoizotereoizomeria
dielectric constant	stała dielektryczna
dienophile	dienofil
diffusion-controlled rate	szybkość kontrolowana dyfuzją
dimerization	dimeryzacja
Dimroth-Reichardt E_T parameter	parametr Dimrotha-Reichardta E_T
dipolar aprotic solvent	rozpuszczalnik dipolarny aprotonowy
dipolar bond	wiązanie dipolarne
dipolar cycloaddition	cykloaddycja dipolarna
dipole-dipole interaction	oddziaływanie dipol-dipol
dipole-induced dipole forces	siły dipol-indukowany dipol
diradical	dirodnik
direct effect	efekt bezpośredni
dismutation	dysmutacja
dispersion forces	siły dyspersyjne
disproportionation	dysproporcjonacja
disrotatory	dysrotacyjny
dissociation	dysocjacja
distonic radical cation	dystoniczny kationorodnik
donor number (DN)	liczba donorowa (DN)
downfield	dół pola

driving force (also called affinity) of reaction	siła napędowa (również nazywana powinowactwem) reakcji
dual substituent-parameter equation	równanie podwójnych parametrów podstawnika
dyotropic rearrangement	przegrupowanie diotropowe
E_T -value	wartość E_T
+ educt	+ edukt
effective charge	ładunek efektywny
effective molarity (or effective concentration)	molarność efektywna (lub stężenie efektywne)
eighteen-electron rule	reguła osiemnastu elektronów
electrocyclic reaction	reakcja elektrocykliczna
electrofuge	elektrofug
electromeric effect	efekt elektromeryczny
electron acceptor	akceptor elektronu
electron affinity	powinowactwo elektronowe
electronation	elektronowanie
electron attachment	przyłączenie elektronu
electron configuration	konfiguracja elektronowa
electron-deficient bond	wiązanie z deficytem elektronowym
electron density	gęstość elektronowa
electron detachment	odłączenie elektronu
electron donor	donor elektronu
+ electron-donor-acceptor complex	+ kompleks elektrono-donorowo-akceptorowy
electronegativity	elektroujemność
electroneutrality principle	zasada elektroobojętności
electronic effect of substituents: symbols and signs	efekt elektronowy podstawników: symbole i znaki
electron-pair acceptor	akceptor pary elektronów
electron-pair donor	donor pary elektronów
electron transfer	przeniesienie elektronu; transfer elektronu
electron-transfer catalysis	kataliza przeniesienia elektronu
electrophile, electrophilic	elektrofil, elektrofilowy
electrophilicity	elektrofilowość
element effect	efekt pierwiastka

elementary reaction	reakcja elementarna
elimination	eliminacja
enantiomer	enancjomer
enantioselectivity	enancjoselektywność
encounter complex	kompleks spotkaniowy
encounter-controlled rate	szybkość kontrolowana spotkaniem
ene reaction	reakcja enowa
energy of activation (Arrhenius energy of activation, activation energy), E_a	energia aktywacji (energia aktywacji Arrheniusa), E_a
energy profile	profil energii
enforced concerted mechanism	wymuszony mechanizm uzgodniony
enophile	enofil
entering group	grupa wchodząca
enthalpy of activation (standard enthalpy of activation), $\Delta^\ddagger H^\circ$	entalpia aktywacji (standardowa entalpia aktywacji), $\Delta^\ddagger H^\circ$
entropy of activation (standard entropy of activation), $\Delta^\ddagger S^\circ$	entropia aktywacji (standardowa entropia aktywacji), $\Delta^\ddagger S^\circ$
epimer	epimer
epimerization	epimeryzacja
equilibrium, chemical	równowaga, chemiczna
equilibrium control	równowaga, kontrola
equilibrium isotope effect	efekt izotopowy równowagowy
E_T -value	wartość E_T
excess acidity	kwasowość nadmiarowa
excimer	ekscymer
exciplex	ekscypleks
excited state	stan wzbudzony
extended Hammett equation	równanie Hammetta poszerzone
external return	powrót zewnętrzny
extrusion transformation	transformacja ekstruzji
η -symbol ("eta")	symbol η ("eta")
fast-atom bombardment (FAB) mass spectroscopy	spektroskopia mas bombardowania szybkimi atomami (FAB)

field effect	efekt pola
flash vacuum pyrolysis (FVP)	piroliza próżniowa błyskowa (FVP)
fluxional	fluksyjny
force-field calculations	obliczenia mechaniki molekularnej
fractionation factor, isotopic	czynnik frakcjonowania, izotopowy
fragmentation	fragmentacja
free radical	wolny rodnik
frontier orbitals	orbitale graniczne
functional group	grupa funkcyjna
gas-phase acidity	kwasowość fazy gazowej
gas-phase basicity	zasadowość fazy gazowej
geminate pair	para geminalna
geminate recombination	rekombinacja geminalna
general acid catalysis	ogólna kataliza kwasowa
general base catalysis	ogólna kataliza zasadowa
Gibbs energy diagram	diagram energii Gibbsa
Gibbs energy of activation (standard free energy of activation), $\Delta^\ddagger G$	energia aktywacji Gibbsa (standardowa wolna energia aktywacji), $\Delta^\ddagger G$
ground state	stan podstawowy
group	grupa
Grunwald-Winstein equation	równanie Grunwalda-Winsteina
guest	gość
half-life, $t_{1/2}$	okres półtrwania, $t_{1/2}$
halochromism	halochromizm
Hammett acidity function	funkcja kwasowości Hammetta
Hammett equation (or Hammett relation)	równanie Hammetta (albo zależność Hammetta)
Hammond principle (or Hammond postulate)	zasada Hammonda (albo postulat Hammonda)
Hansch constant	stała Hanscha
hapto	hapto
hard acid	twardy kwas
hard base	twarda zasada
heat capacity of activation, $\Delta^\ddagger C_p^\circ$	pojemność cieplna aktywacji, $\Delta^\ddagger C_p^\circ$
+ hemileptic	+ hemileptyczny

Henderson-Hasselbach equation	równanie Hendersona-Hasselbacha
heterobimetallic complex	kompleks heterobimetaliczny
heteroconjugation	heterokoniugacja
heteroleptic	heteroleptyczny
heterolysis, heterolytic	hetroliza, heterolityczny
heterolytic bond-dissociation energy	energia heterolitycznej dysocjacji wiązania
heterovalent hyperconjugation	heterowalencyjna hiperkoniugacja
hidden return	powrót ukryty
Hildebrand parameter	parametr Hildebranda
Hofmann rule	reguła Hofmanna
homo	homo
homoaromatic	homoaromatyczny
homoconjugation	homokoniugacja
homoleptic	homoleptyczny
homolysis, homolytic	homoliza, homolityczny
host	gospodarz
Hückel ($4n + 2$) rule	reguła Hückela ($4n + 2$)
hybridization	hybrydayzacja
hydration	hydratacja
hydrogen bond	wiązanie wodorowe
hydrolysis	hydroliza
hydron	hydron
hydrophilic	hydrofilowy
hydrophobic interaction	oddziaływanie hydrofobowe
hyperconjugation	hiperkoniugacja
hypsochromic shift	przesunięcie hipsochromowe
identity reaction	reakcja identyczności
imbalance	nierównowaga
+ imene	+ imen
+ imidogen	+ imidogen
+ imidonium ion	+ jon imidonium
+ imin	+ imin
+ imine radical	+ rodnik iminyłowy

inclusion compound (or inclusion complex)	związek inkluzyjny (albo kompleks inkluzyjny)
induction period	okres indukcji
inductive effect	efekt indukcyjny
inductomeric effect	efekt induktomeryczny
inert	inertny
inhibition	inhibicja
initiation	inicjacja
inner-sphere (electron transition)	wewnątrzsferowe (przeniesienie elektronowe)
insertion	insercja
intermediate	produkt pośredni
intermolecular	wewnątrzcząsteczkowy
internal return	powrót wewnętrzny
intimate ion pair	ściśła para jonowa
intramolecular	wewnątrzcząsteczkowy
intramolecular catalysis	kataliza wewnątrzcząsteczkowa
intrinsic barrier	bariera wewnętrzna
inverse kinetic isotope effect	efekt izotopowy kinetyczny odwrotny
inverted micelle	micela odwrócona
ionic strength, I	siła jonowa I
ionization	jonizacja
ionization energy, E_I	energia jonizacji, E_I
ionizing power	moc jonizacji
ion pair	para jonowa
ion pair return	powrót pary jonowej
ipso-attack	atak ipso
isodesmic reaction	reakcja izodesmiczna
isoelectronic	izoelektronowy
isoentropic	izoentropowy
isoequilibrium relationship	zależność izorównowagowa
isokinetic relationship	zależność izokinetyczna
isolobal	izolobalny
isomer	izomer
isomerization	izomeryzacja

isosbestic point	punkt izozbestyczny
isoselective relationship	zależność izoselektywna
isotope effect	efekt izotopowy
isotope effect, equilibrium	efekt izotopowy, równowagowy
isotope effect, heavy atom	efekt izotopowy, ciężkiego atomu
isotope effect, intramolecular	efekt izotopowy, wewnątrzcząsteczkowy
isotope effect, inverse	efekt izotopowy, odwrotny
isotope effect, kinetic	efekt izotopowy, kinetyczny
isotope effect, primary	efekt izotopowy, pierwotny
isotope effect, secondary	efekt izotopowy, wtórny
isotope effect, solvent	efekt izotopowy, rozpuszczalnika
isotope effect, steric	efekt izotopowy, steryczny
isotope effect, thermodynamic	efekt izotopowy, termodynamiczny
isotope exchange	wymiana izotopowa
isotopic perturbation, method of	metoda perturbacji izotopowej
isotopic scrambling	mieszanie izotopowe
isotopologue	izotopolog
isotopomer	izotopomer
isovalent hyperconjugation	hiperkoniugacja izowalencyjna
Kamlet-Taft solvent parameters	parametry rozpuszczalnika Kamleta-Tafta
Kekulé structure (for aromatic compounds)	struktura Kekulého (związków aromatycznych)
kinetic ambiguity	niejednoznaczność kinetyczna
kinetic control (of product composition)	kontrola kinetyczna (składu produktu)
kinetic electrolyte effect (kinetic ionic-strength effect)	efekt kinetyczny elektrolitu (efekt kinetyczny siły jonowej)
kinetic equivalence	równoważność kinetyczna
kinetic isotope effect	efekt izotopowy kinetyczny
Koppel-Palm solvent parameters	parametry rozpuszczalnika Koppela-Palma
Kosower Z-value	wartość Z Kosowera
labile	labilne
least nuclear motion, principle of	zasada najmniejszego ruchu jąder
leaving group	grupa opuszczająca
Leffler's assumption	założenie Lefflera

left-to-right convention	konwencja z lewa na prawo
levelling effect	efekt wyrównujący
Lewis acid	kwas Lewisa
Lewis acidity	kwasowość Lewisa
Lewis adduct	addukt Lewisa
Lewis base	zasada Lewisa
Lewis basicity	zasadowość Lewisa
Lewis formula (electron dot or Lewis structure)	wzór Lewisa (kropka jako elektron albo struktura Lewisa)
lifetime (mean lifetime), τ	czas życia (średni czas życia), τ
ligand	ligand
linear free-energy relation	zależność liniowa energii swobodnej.
linear Gibbs energy relation	zależność liniowa energii Gibbsa
linear solvation energy relationships	zależności liniowe energii solwatacji
line formula	wzór liniowy
line-shape analysis	analiza kształtu linii
Lineweaver-Burk plot	wykres Lineweavera-Burka
lipophilic	lipofilowy
London forces	siły Londona
lone (electron) pair	wolna para (elektronów)
loose ion pair	para jonowa luźna
LUMO	LUMO
lyate ion	jon liatowy
lyonium ion	jon lioniowy
macroscopic diffusion control	kontrola dyfuzyjna makroskopowa
magic acid	kwas magiczny
magnetic equivalence	równoważność magnetyczna
magnetization transfer	przeniesienie magnetyzacji; transfer magnetyzacji
Marcus equation	równanie Marcusa
Markownikoff rule	regułą Markownikowa
mass-law effect	efekt prawa mas
matrix isolation	izolacja matrycowa

mean lifetime	średni czas życia
mechanism	mechanizm
mechanism-based inhibition	inhibicja oparta na mechanizmie
medium	środowisko
Meisenheimer adduct	addukt Meisenheimera
melting point (corrected/uncorrected)	punkt topnienia (korygowany/niekorygowany)
mesolytic cleavage	rozszczerpienie mezolityczne
mesomeric effect	efekt mezomeryczny
mesomerism	mezomeria
mesophase	mezofaza
metastable (chemical species)	metastabilny (rodzaj chemiczny)
metathesis	metateza
+ methylene	+ metylen
+ methylidyne	+ metylidyn
micellar catalysis	kataliza micelarna
micelle	micela
Michaelis-Menten kinetics	kinetyka Michaelisa-Menten
microscopic chemical event	mikroskopowe zdarzenie chemiczne
microscopic diffusion control (encounter control)	kontrola dyfuzyjna mikroskopowa (kontrola spotkaniowa)
microscopic reversibility, principle of	zasada mikroskopowej odwracalności
migration	migracja
migratory aptitude	zdolność migracyjna
migratory insertion	insercja migracyjna
minimum structural change, principle of	zasada minimalnej zmiany strukturalnej
mixing control	kontrola mieszaniami
Möbius aromaticity	aromatyczność Möbiusa
moiety	ugrupowanie
molecular entity	indywiduum molekularne
molecularity	molekularność: cząsteczkowość
molecular mechanics calculation	obliczenia mechaniki molekularnej
molecular metal	metal molekularny
molecular orbital	orbital molekularny; orbital cząsteczkowy

molecular rearrangement	przegrupowanie molekularne; przegrupowanie cząsteczkowe
molecule	cząsteczka; molekula
More O’Ferrall-Jencks diagram	diagram More O’Ferralla-Jencksa
multi-centre bond	wiązanie wielocentrowe
+ multi-centre reaction	+ reakcja wielocentrowa
multident	multidentny
μ (mu) and $\underline{\mu}$	μ (mu) i $\underline{\mu}$
narcissistic reaction	reakcja narcystyczna
neighbouring group participation	udział grupy sąsiadującej
NHOMO	NHOMO
NIH shift	przesunięcie NIH
nitrene	nitren
nitrenium ion	jon nitreniowy
no-bond resonance	rezonans bezwiązaniowy
nonclassical carbocation	karbokation nieklasyczny
normal kinetic isotope effect	normalny kinetyczny efekt izotopowy
nucleofuge	nukleofug
nucleophile, nucleophilic	nukleofil, nukleofilowy
nucleophilic catalysis	kataliza nukleofilowa
nucleophilicity	nukleofilowość
n- σ^* delocalization (or n- σ^* no bond resonance)	n- σ^* delokalizacja (lub n- σ^* rezonans bezwiązaniowy)
onium ion	jon oniowy
opposing reactions	reakcje przeciwstawne
optical yield	wydajność optyczna
orbital	orbital
orbital steering	sterowanie orbitalne
orbital symmetry	symetria orbitalu
order of reaction, n	rzęd reakcji, n
outer-sphere (electron transfer)	zewnątrzferowe (przeniesienia elektronu)
oxidation	utlenianie
oxidation number	liczba utlenienia

oxidative addition	addycja oksydacyjna; addycja utleniająca
oxidative coupling	sprzęganie oksydacyjne: sprzęganie utleniające
parallel reaction	reakcja równoległa
paramagnetic	paramagnetyk
partial rate factor	cząstkowy czynnik szybkości
pericyclic reaction	reakcja pericykliczna
periselectivity	periselektywność
perpendicular effect	efekt prostopadły
persistent	trwały
pH-rate profile	profil pH szybkości
phase-transfer catalysis	kataliza przeniesienia fazowego
phenonium ion	jon fenoniowy
photolysis	fotoliza
+ polar aprotic solvent	+ rozpuszczalnik aprotowy polarny
polar effect	efekt polarny
polar solvent	roztwór polarny
polarity	polarność
polarizability	polaryzowalność
polydent	polidentny
potential-energy profile	profil energii potencjalnej
potential-energy (reaction) surface	powierzchnia energii potencjalnej (reakcji)
pre-association	preasocjacja
precursor complex	kompleks prekursor
pre-equilibrium (or prior equilibrium)	równowaga wstępna
pre-exponential factor	czynnik przed wykładniczy
primary kinetic electrolyte effect	pierwotny efekt kinetyczny elektrolitu
primary kinetic isotope effect	pierwotny efekt kinetyczny izotopowy
primitive change	prosta zmiana
prior equilibrium	równowaga wcześniejsza
product-determining step	etap determinujący produkty
product development control	kontrola powstawaniem produktu
promotion	promocja
propagation	propagacja

protic	protonowy
protogenic (solvent)	protogeniczny (rozpuszczalnik)
+ protolysis	+ protoliza
proton affinity	powinowactwo protonowe
proton transfer reaction	reakcja przeniesienia protonu
protophilic (solvent)	protophilowy (rozpuszczalnik)
prototropic rearrangement (or prototropy)	przegrupowanie prototropowe (lub prototropia)
pseudo-catalysis	pseudokataliza
pseudo-first order rate coefficient	współczynnik szybkości pseudo-pierwszego rzędu
+ pseudomolecular rearrangement	przegrupowanie pseudomolekularne
pseudopericyclic	pseudoperycycliczny
+ pseudo-unimolecular	+ pseudo-unimolekularny
pyrolysis	piroliza
π -adduct (π -adduct)	addukt π (addukt π)
π -bond (π bond)	wiązanie π (wiązanie π)
π -complex	kompleks π
+ π -electron acceptor, π -electron donor group	+ akceptor elektronów π , grupa donorowa elektronów π
π -orbital	orbital π
quantitative structure-activity relationships (QSAR)	zależność ilościowa struktura-aktywność (QSAR)
quantum yield	wydajność kwantowa
radical (or free radical)	rodnik (lub wolny rodnik)
radical anion	rodnikoanion
radical centre(s)	centrum (centra) rodnikowe
radical combination	kombinacja rodników
radical ion	jonorodnik
radical pair (or geminate pair)	para rodników (lub para geminalna)
radiolysis	radioliza
rate coefficient	współczynnik szybkości
rate constant, k	stała szybkości, k
rate-controlling step	etap kontrolujący szybkość

rate-determining, rate-limiting step	etap określający szybkość, ograniczający szybkość; etap determinujący szybkość, limitujący szybkość
rate law (or empirical differential rate equation)	prawo szybkości (lub doświadczalne różniczkowe równanie szybkości)
rate of appearance	szybkość pojawiania się
rate of reaction	szybkość reakcji
reacting bond rules	reguły reagującego wiązania
reaction	reakcja
reaction-coordinate	współrzędna reakcji
reaction mechanism	mechanizm reakcji
reaction path	droga reakcji
reaction stage	stadium reakcji
reaction step	etap reakcji
reactive, reactivity	reaktywny, reaktywność
reactivity index	indeks reaktywności
reactivity-selectivity principle (RSP)	zasada reaktywność – selektywność (RSP)
rearrangement	przegrupowanie
rearrangement stage	stadium przegrupowania
reduction	redukcja
reductive elimination	eliminacja redukcyjna
regioselectivity, regioselective	regioselektywność, regioselektywny
relaxation	relaksacja
reorganization energy	energia reorganizacji
resonance	rezonans
resonance effect	efekt rezonansu
resonance energy	energia rezonansu
+ retroaddition	+ retroaddycja
+ retrocycloaddition	+ retrocykoladdycja
retro-ene reaction	reakcja retroenowa
reverse micelle (or reversed micelle)	odwrotna micela
Ritchie equation	równanie Ritchiego
ρ -value (rho-value)	wartość ρ (wartość ρ)

$\rho\sigma$ -equation (rho-sigma equation)	równanie $\rho\sigma$ (równanie ro-sigma)
sacrificial hyperconjugation	hiperkoniugacja ofiarna
+ salt effect	+ efekt solny
saturation transfer	przeniesienie (transfer) nasycenia
Saytzeff rule	reguła Zajcewa
scavenger	zmiatacz
scrambling	mieszanie
secondary kinetic electrolyte effect	wtórny efekt kinetyczny elektrolitu
secondary kinetic isotope effect	wtórny efekt kinetyczny izopopowy
selectivity	selektywność
selectivity factor	czynniki selektywności
shielding	przesłanianie: ekranowanie
sigma, pi (σ , π)	sigma, pi (σ , π)
sigmatropic rearrangement	przegrupowanie sigmatropowe
silylene	sililen
single-electron transfer mechanism (SET)	mechanizm przeniesienia pojedynczego elektronu (SET)
single-step reaction	reakcja jednoetapowa
Slater-type orbital	orbital typu Slatera
soft acid	miękki kwas
soft base	miękką zasada
solvation	solwatacja
solvatochromic relationship	zależność solwatochromowa
solvatochromism	solwatochromizm
solvent isotope effect	efekt izotopowy rozpuszczalnika
solvent parameter	parametr rozpuszczalnika
solvent polarity	polarność rozpuszczalnika
solvent-separated ion pair	para jonowa rozdzielona rozpuszczalnikiem
solvolysis	solwoliza
solvophobicity parameter	parametr solwatofobi
SOMO	SOMO
sonication	sonikacja
special salt effect	specjalny efekt solny

species	rodzaj
specific catalysis	kataliza specyficzna
spectator mechanism	mechanizm widza
spin adduct	addukt spinowy
spin counting	liczenie spinów
spin density	gęstość spinowa
spin label	znacznik spinowy
spin trapping	pułapkowanie spinów
stable	stabilny
stationary state	stan stacjonarny
steady state (or stationary state)	stan stały (lub stan stacjonarny)
stepwise reaction	reakcja wieloetapowa
stereoelectronic	stereoelektronowy
stereoelectronic control	kontrola stereoelektronowa
stereoselectivity, stereoselective	stereoselektywność, stereoselektywny
stereospecificity, stereospecific	stereospecyficzność, stereospecyficzny
steric-approach control	kontrola steryczna podejścia
steric effect	efekt steryczny
steric isotope effect	efekt izotopowy steryczny
steric hindrance	zawada steryczna
stoichiometric number	liczba stechiometryczna
stopped flow	zatrzymany przepływ
strain	napięcie
subjacent orbital	orbital przygraniczny
substituent	podstawnik
substituent electronegativity	elektroujemność podstawnika
substitution reaction	reakcja podstawienia
substrate	substrat
successor complex	kompleks sukcesor
suicide inhibition	samobójcze hamowanie
superacid	superkwasy
superbase	superzasada
suprafacial	suprafacialny

supramolecule	supramolekuła
Swain-Lupton equation	równanie Swaina-Luptona
Swain-Scott equation	równanie Swaina-Scotta
symbiosis	symbioza
symproportionation	symproporcjonacja
syn	syn
synartetic acceleration	przyspieszenie synartetyczne
synchronization (principle of nonperfect synchronization)	synchronizacja (zasada niedoskonałej synchronizacji)
synchronous	synchroniczny
σ -adduct (sigma adduct)	addukt σ (addukt sigma)
σ -bond (sigma bond)	wiązanie σ (wiązanie sigma)
σ -constant (sigma constant)	stała σ (stała sigma)
σ -orbital (sigma orbital)	orbital σ (orbital sigma)
Taft equation	równanie Tafta
+ tautomeric effect	+ efekt tautomeryczny
tautomerism	tautomeria
tautomerization	tautomeryzacja
tele-substitution	podstawienie tele
telomerisation	telomeryzacja
termination	terminacja
tetrahedral intermediate	produkt pośredni tetraedryczny
thermodynamic control (of product composition)	kontrola termodynamiczna (składu produktu)
thermolysis	termoliza
tight-ion pair	zwarta para jonowa
T-jump	skok T
torquoselectivity	selektywność momentu obrotowego
transferability	przenośność
transformation	transformacja
transient (chemical) species	rodzaj (chemiczny) przejściowy
transition coordinate	współrzędna przejścia
transition state	stan przejściowy

transition state analogue	analog stanu przejściowego
transition structure	struktura przejścia
transmission coefficient	współczynnik transmisji
transport control	kontrola transportem
trapping	pułapkowanie
tunnelling	tunelowanie
umpolung	umpolung; przebiegunowanie
unimolecular	jednocząsteczkowy; unimolekularny
unreactive	niereaktywny
unstable	niestabilny
upfield	góra pola
valence	walencyjność
valence isomer	izomer walencyjny
valence tautomerization	tautomeryzacja walencyjna
van der Waals forces	siły van der Waalsa
volume of activation, $\Delta^\ddagger V$	objętość aktywacji, $\Delta^\ddagger V$
Wheland intermediate	produkt przejściowy Whelanda
Woodward-Hoffman rules	reguły Woodwarda-Hoffmana
ylide	ylid
Yukawa-Tsuno equation	równanie Yukawy-Tsuno
Z-value	wartość Z
zwitterionic compound	związek jonowo obojnaczy
Zucker-Hammett hypothesis	hipoteza Zuckera-Hammetta