

PRIKAZI KNJIGA

BOOK REVIEWS

A. A. Pečenkin: *Metodologičeskie problemy razvitija kvantovoj himii*, »Nauka«, Moskva 1976, 151 str., cijena 60 kop. (oko 10 dinara).

Onaj tko ne poznaje ništa osim kemije, taj ni nju ne poznaje dovoljno. S ovim aforizmom započinje knjižica Aleksandra Aleksandroviča Pečenkina u kojoj se sustavno izlažu i analiziraju metodološko-filozofski problemi kvantne kemije. Na samom početku djela konstatira se da je naučno znanje predmet proučavanja filozofije prirodnih znanosti, isto kao što je priroda predmet proučavanja samih prirodnih znanosti. Slično, zahtjev da »razmatrajući metodološke probleme kvantne kemije ne treba polaziti od ikakvoga unaprijed zadanog pogleda na svijet, niti od nekih apriornih principa koji prirodi pripisuju ova ili ona svojstva«, predstavlja ograđivanje autora od ne tako davne prakse da se filozofi izravno miješaju, i svojim stavovima utječu na razvitak prirodnih znanosti. (Sjetimo se da je 1952. godine jedna komisija Akademije nauka SSSR odbacila teoriju rezonancije kao idealističku i mehanicističku, i proglasila obrascem dijalektike i materijalizma klasičnu, pred-quantnu teoriju kemijske strukture.)

Knjiga obiluje općim razmatranjima, tako da bi joj možda više odgovarao naslov »Metodološki problemi prirodnih znanosti na primjerima iz kvantne kemije«. Ovaj prikaz ograničit će se uglavnom na ono što se izravno odnosi na kvantnu kemiju.

Pored uvoda, knjiga sadržava pet poglavlja. Prvo poglavlje razmatra kvantnu kemiju kao rezultat ekstenzivnog razvitka naučnog znanja. U prirodnim znanostima autor razlikuje intenzivni razvitak, praćen pojavom novih, dubljih shvaćanja, i ekstenzivni — proširivanje već postojećih shvaćanja na nove oblasti. U tom smislu kvantna kemija nastaje ekstenzivnim razvitkom kvantne mehanike. No, unutar kvantne kemije postoji određena strukturiranost. S jedne strane kvantna kemija obuhvaća niz teorija koje slojevito leže između kvantne elektrodinamike i klasične mehanike. S druge je strane kvantna kemija put u više etapa između klasičnog učenja o kemijskoj strukturi i strogih teorija kvantne fizike. Kvantna se kemija razlikuje od kvantne mehanike takozvanim »teorijskim konstrukcijama srednjeg stupnja općenitosti«, tj. približnim metodama, od kojih se izdvajaju neempirijske, parametrijske (uključujući i poluempirijske) i kvalitativne. Posebno je zanimljiva definicija pojma »parametrizacija«, te analiza logičke strukture parametrizacije u kvantnoj kemiji.

Drugo poglavlje razmatra kvantnu kemiju kao hipotetsko-deduktivni sustav. Zaključuje se da u kvantnoj kemiji aksiomatizacija može biti samo »nedostižni uzor«. Za vrednovanje rada kvantnih kemičara važna je rasprava o odnosu predviđanja i objašnjenja. Dosta je rašireno shvaćanje da su objašnjenje i predviđanje jedna te ista stvar, s tim da je objašnjenje upravljeno u prošlost, a predviđanje u budućnost. Teza o takvoj simetriji između objašnjenja i predviđanja, međutim, ne stoji, posebice ne u kvantnoj kemiji. To je, po našem mišljenju, jedna od najdalekosežnijih tvrdnji u knjizi.

Treće poglavlje razmatra hipoteze i modele u kvantnoj kemiji. U tom cilju analiziraju se različite metode te njihova hijerarhija.

Četvrto, za kemičara vjerojatno najzanimljivije poglavlje govori o granicama primjenljivosti kvantne mehanike u kemiji. Prvo se određuje pojam granice jedne teorije, a potom se opisuju takozvane »kritične situacije« u kojima se očituje ograničenost teorije. U strukturi kvantne kemije za sada se ne mogu konstatirati proturječnosti. Granice kvantne kemije leže, po mišljenju autora, u nepremostivim matematičkim teškoćama. S tim u vezi javlja se i »degeneracija« teorije u seriju rutinskih postupaka, udžbeničkih recepata i tehničkih pravila. Degeneracija nastaje onda, kada teorija dostigne svoju potpunost i kada se dalji razvitak svodi samo na poboljšanje pojedinih detalja. Stvaralačka djelatnost teoretičara tada je izlišna. Autorovo mišljenje o budućnosti kvantne kemije kao oblasti znanstvenog istraživanja, veoma je pesimističko.

U posljednjemu, petom poglavlju raspravlja se o odnosu kvantne kemije prema drugim disciplinama prirodnih znanosti. Ovdje osobito dolazi do izražaja antidogmatski stav autora, na primjer u negiranju kompetencije filozofije da odlučuje o prirodnoj interakciji između atomâ i molekula. S tim u vezi odbacuje se tradicionalna podjela na kemijske (više) i fizičke (niže) oblike gibanja materije. Zastupa se, uz stanovite rezerve, mogućnost redukcije kemije na kvantnu mehaniku.

Trebalo bi da tu knjižicu pročita svaki kemičar koji se zanima za teorijske osnove svoje znanosti.

I. GUTMAN

F. Coulston and F. Korte (Editors): *EQS (Environmental Quality and Safety)*, Supplement Volume IV *Fluorescent Whitening Agents* (Guest Editors: R. Anliker and G. Müller) Georg Thieme Publishers Stuttgart 1975., 320 str., 148 slika, 127 tablica, na engleskom.

Ova se monografija u kojoj je sudjelovalo 48 autora bavi raznim aspektima optičkih bjelila danas. Ta su sredstva naime posljednje vrijeme bila predmet mnogih kontroverzija, osobito s obzirom na njihovu toksičnost i zagađivanje okoliša. Prilozi autora raspodijeljeni su po različitim poglavljima (broj priloga u zagradi). Psihologija (1), Povijest (1), Fizika i kemija (2), Primjena (4), Analiza (8), Ekologija (6), Toksikologija (11), Zakonodavstvo (1) i Bibliografija (1). Knjiga sadržava još indeks spojeva i pojmova. Premda je razumljivo da se ne može od svih priloga očekivati jednaka stručnost i kvaliteta, opći je dojam vrlo dobar. Možda se može zamjeriti da su upravo prilozi u poglavlju Fizika i kemija koji bi trebali dati mehanizam djelovanja ovih spojeva i kemizam fluorescentnih optičkih bjelila napisani previše telegrafski. Knjiga je inače izrazito orijentirana na praksu, i vjerojatno može korisno poslužiti stručnjacima koji se bave optičkim bjelilima ili onima koji bi željeli o tim spojevima imati neke podatke. To posebno vrijedi za solidnu bibliografiju do 1974. u kojoj su zastupljeni i naši autori (K. Weber i suradnici).

L. KLASINC

Triplet States III, Topics in Current Chemistry (Fortschritte der chemischen Forschung), Springer Verlag, Berlin—Heidelberg—New York 1976, svezak 66, 154 stranica.

Svezak sadržava četiri priloga o kemijskim i fizičkim svojstvima stanovitih klasa molekula u elektronski pobuđenim tripletnim stanjima.

U prvom prilogu o pobuđenim tripletnim stanjima organskih karbonilnih spojeva autor prof. P. J. Wagner (Michigan State University) na pedesetak stranica daje pregled najznačajnijih reakcija iz tripletnih stanja ovih fotokemijski izvanredno značajnih spojeva. Pokriveni su rezultati do 1975 godine (198 referenci) a obrađena α -cijepanja, apstrakcija vodika, reakcije uz prijenos naboja (cikloadicija na olefin, fotoredukcija aminima, gašenje) i eliminacija α -supstituenta.

Drugi prilog prof. H. Dürra i dr. B. Ruge-a (Universität Saarbrücken) obrađuje tripletna stanja azo-spojeva (35 str.) i to njihova spektroskopska svojstva (apsorpcija, emisija, triplet-energije, fotoelektronski spektri, elektronska spinska rezonancija i rezultati CIDNP-istraživanja) i reakcije (*cis-trans*-izomerizacija, eliminacija dušika i dr.). Dano je 96 (često višestrukih) referenci do 1974. godine.

Prof. H. Dürr zajedno s dr. H. Kober autor je i priloga o tripletnim stanjima azida (15 str.). Obrađeno je njihovo nastajanje termolitičkim i fotolitičkim reakcijama, elektronska stanja i struktura (na osnovi računa, ESR i elektronskih spektara) te neke reakcije (apstrakcije, adicije i dr.). Dano je 99 referenci.

Spektroskopske implikacije širenja linija u velikim molekulama obrađuje prof. G. Fischer (Ben-Gurion University of the Negev). Razmatraju se razlozi difuznosti u elektronskim spektrima, eksperimentalna zapažanja i teorijski modeli uz 69 referenci.

Ovaj, 66. svezak serije donosi još kazalo autora za sveske 26—66.

L. KLASINC

Synthetic and Mechanistic Organic Chemistry, Topics in Current Chemistry, F. Boschke (Managing Editor), Springer-Verlag, Berlin—Heidelberg—New York, 1976, Vol 62, 258 str.

Ovaj svezak poznate edicije »*Topics in Current Chemistry*« sadržava tri prikaza koji pokrivaju tri sasvim različita područja kemijskoga istraživanja. Autori članaka

priznati su stručnjaci u dotičnom području. Gledajući zasebno, poglavlja su dobro i jasno pisana, sadržavaju niz tabličnih prikaza, priloga i opsežne preglede najnovije literature.

Prvi članak »*Recent Aspects of Homolytic Aromatic Substitutions*« (Fr. Minské) daje iscrpan pregled novijeg razvoja reakcija homolitičke aromatske supstitucije, naglašavajući njihovu sve veću važnost u sintetskoj kemiji. U prvom dijelu članka opisana je detaljno homolitička aminacija aromatskih supstrata s *N*-kloroaminom. U drugom dijelu opisane su reakcije supstitucije heteroaromatskih baza nukleofilnim slobodnim radikalima ugljika. Među tim reakcijama opširnije su obrađene reakcije homolitičkoga alkiliranja, α -oksialkiliranja, aciliranja, te amidacije. Diskutirani su razlozi visoke selektivnosti ovih reakcija, a u vezi s time i mogućnost njihove primjene za određivanje nukleofilnosti slobodnih radikala ugljika.

Posebno treba istaknuti članak J. B. Hendricksona »*A General Protocol for Systematic Synthesis Design*«. Na području projektiranja organske sinteze danas radi svega nekoliko grupa kemičara (E. J. Corey, W. T. Wipke, J. B. Hendrickson). Ovaj članak u kojemu je autor dao detaljan i cjelovit postupak za planiranje (projektiranje) organske sinteze, znatan je doprinos daljnjem razumijevanju i popularizaciji ovoga područja. U prvih osam poglavlja razvijena je konceptualna baza razrade plana sinteze, te objašnjeni svi pojmovi potrebni za izvođenje ovoga postupka. Tako je razrađen problem karakterizacije struktura i reakcija, konstruiranja sintetskoga stabla, njegova reduciranja, te kriteriji za odabiranje sintetske rute po funkcionalnosti i prema skeletu molekule. U drugom dijelu (poglavlja 9—14) ovi netom objašnjeni pojmovi primijenjeni su na konstruiranje plana sinteze. Primjena je ilustrirana s nekoliko praktičnih primjera, među ostalim opisano je projektiranje sinteze nekih steroida. Na kraju članka priložen je opširan rječnik i definicije korištenih pojmova. Vrijedno je napomenuti da se opisani postupak planiranja organske sinteze može primijeniti za planiranje sinteze bilo kojega spoja, čak i bez pomoći elektroničkog računara.

U trećem prikazu »*Rearrangements and Interconversions of Carbenes and Nitrenes*« (C. Wentrup) obrađene su reakcije pregrađivanja karbena i nitrena. U prvom dijelu članka diskutirano je Wolfovo pregrađivanje oksikarbena, iminokarbena, tiooks- i selenooks-karbena. U slijedeća dva poglavlja opisane su reakcije pregrađivanja arilkarbena i heteroarilnitrena. Raspravlja se o dva glavna tipa ovih reakcija: o pregrađivanjima pri kojima dolazi do kontrakcije, i o pregrađivanjima pri kojima dolazi do ekspanzije prstena. U posljednjem poglavlju navedeni su primjeri pregrađivanja heteroarilkarbena u arilnitrene. Prikaz je potkrijepljen termokemijskim podacima, a uključene su i diskusije o mehanizmima važnijih reakcija.

M. E. MAKSIC

Alicyclic Chemistry. Vol. 3., W. Parker (Senior Reporter), The Chemical Society, Burlington House, London, 1975., 581 str.

Opsežna revija literature iz 1973. godine (ukupno 1768 referenci) odraz je velikog interesa organskih kemičara na području kemije alicikličkih spojeva. Knjiga je podijeljena u četiri poglavlja: 1. »*Three- and Four-membered Rings*« (S. A. Matlin), 2. »*Five- and Six-membered Rings and Related Compounds*« (D. G. Morris), 3. »*Medium- and Large-ring Compounds*« (M. S. Baird), 4. »*Bridged Carbocyclics*« (J. S. Mellor).

Svako od ovih poglavlja daje koncizan, dobro pisan pregled rada na pojedinim skupinama spojeva. Poglavlja imaju manje-više ujednačen izgled. Početak je posvećen teorijskim radovima i strukturnim podacima. Slijedi pregled sinteza, a zatim iscrpni prikaz reakcija, uključujući i diskusije o mehanizmu važnijih reakcija. Od toga donekle odstupa četvrto poglavlje o policikličkim spojevima, u kojemu su znatno više naglašeni teorijski i eksperimentalni radovi koji se odnose na termodinamičku stabilnost, kao i spektroskopski radovi.

Znatan trud koji su autori uložili u pisanje ovog volumena nesumnjivo će koristiti svakomu, kako teorijskom, tako i eksperimentalnom organskom kemičaru koji radi na tom području. Uključivanje indeksa pojmova još bi više pomoglo čitaocu u nalaženju specifičnih pojmova. Kao i drugi svesci ove serije, knjiga bi trebala naći mjesto u svakoj kemijskoj biblioteci, čak i unatoč prilično visokoj cijeni (1 250 din.).

M. E. MAKSIC

Structure and Bonding 14, Inorganic Chemistry, Springer Verlag, Berlin

Četrnaesti svezak serije *Structure and Bonding* posvećen je anorganskoj kemiji. Na prvih dvadesetak stranica A. L u d i i H. U. G ü d e l daju revijski prikaz strukturne kemije polinuklearnih cijanida prijelaznih metala. Raspravlja se o strukturi oktaedarskih skupina $M^B(CN)_6$, kod kojih je karakteristični strukturni element dan nizom od četiri atoma $M^A-N-C-M^B$, gdje je M^B prijelazni metal a M^A prijelazni metal ili atom vodika. Posebna se pažnja poklanja strukturi i kemizmu pruskog plavila i njegovih analoga. Razmatra se Keggin-Milesov strukturni model i njegove modifikacije. Članak završava pregledom eksperimentalnih podataka dobivenih elektronskom spektroskopijom. A. M ü l l e r, E. D i e m a n n i C. K. J ø r g e n s e n pod naslovom »Elektronski spektri tetraedarskih okso-, tio- i seleno-kompleksa prijelaznih metala« daju prikaz eksperimentalnih i teorijskih istraživanja kompleksa ovih metala: V, Cr, Mn, Mo, Tc, Rn, W, Re i Os. Najprije se razmatra optička elektronegativnost oksida a zatim se ona uspoređuje s optičkom elektronegativnosti halida MX_6^{z-6} , gdje je + z oksidacijsko stanje centralnog atoma M, a X označava halogeni ligand. Zatim se potanko raspravlja o apsorpcijskim elektronskim, fotoelektronskim i ESCA-spektrima spomenutih kompleksa kao i o pokušajima da se oni interpretiraju teorijom molekularnih orbitala (uglavnom metodom Wolfsberg-Helmholz). B. J. H a t h a w a y piše o aksijalnim kompleksima Cu(II). U većini udžbenika možemo naći podatak da Cu(II) tvori planarne kvadratne komplekse koordinacije 4. Međutim, u zadnje vrijeme publicira se sve opsežnija eksperimentalna evidencija o izvanravninskim ili aksijalnim vezama Cu(II). Hathaway daje pregled dosadašnjih eksperimentalnih rezultata s posebnim osvrtom na kristalografske podatke i infracrvene spektre. Teorijski argumenti o postojanju aksijalnih veza s ligandima samo su kvalitativni i temelje se na jednostavnom kriteriju prekrivanja atomskih orbitala. Jedan od protagonista razvitka i primjene metode kutnog prekrivanja na probleme elektronske strukture kompleksa, C. E. S c h a f f e r, piše o parametrizaciji ove metode i njezinoj vezi s modelom kristalnog polja. Čitanje ovoga nesumnjivo korisnog članka otežano je ne samo zbog složenosti matematičkog aparata već i zbog upotrebe izrazito nezgrapnih oznaka. U petom članku pod naslovom »Salzebullioskopie. III. Theorie und Anwendung zur Bestimmung des Kondensationsgrades polynuklearer Metallkomplexe«, B. M a g a y a r daje zanimljiv pregled vlastite modifikacije metode ebullioskopije kod koje se kao inertno otapalo koristi zasićena otopina anorganskih ili organskih soli. U kratkom uvodu dan je prvo teorijski prikaz metode i objašnjena je njena primjena na određivanje strukture kompleksnih soli. Zatim slijedi kratki prikaz eksperimentalne tehnike. Članak završava vrlo opsežnim pregledom vlastitih rezultata dobivenih ispitivanjem četrdesetak različitih sistema: inertna sol — strana sol, a izlaganje je ilustrirano nizom tablica i grafičkih prikaza. U posljednjem članku »Structurchemie der Azide« U. M u l l e r a opisane su detaljno strukture ionskih, koordinacijskih i molekularnih azida.

Z. B. MAKSIC I M. E. MAKSIC