

RECENZIJE

BOOK REVIEWS

T. Erdey-Grúz: *Kinetics of Electrode Processes*, Akademiai Kiadó (Budapest) and Adam Hilger Ltd. (London), Budapest, 1972, pp. 482.

Ova knjiga, pisana na engleskom jeziku, predstavlja proširenje mađarskog izdanje od 1969. godine. U knjizi je obrađena većina područja kinetike elektrodnih procesa u vodenim otopinama i rastaljenim solima i dan je pregled rezultata koji ukazuju na mehanizam najvažnijih elektrokemijskih reakcija. Međutim, nisu obrađena slijedeća područja: elektrokemijska oksidacija i redukcija organskih spojeva, porozne, polupropusne i ionsko-selektivne elektrode, procesi u gorivim elementima, detalji korozije i pasiviteta, te pojave na kapajućim elektrodama i polarografija. Tretman eksperimentalnih metoda i diskusija elektrokemijskog dvosloja svedeni su na minimum, ali su zato osnovni pojmovi elektrokemijske kinetike i termodinamike dani u specijalnom sažetom prilogu. Za svako poglavlje sakupljena je literatura uglavnom do polovine 1970. godine, i to pretežno noviji radovi često na račun »starijih izvora«. Zbog toga spomenuta knjiga predstavlja odličnu nadopunu starijem djelu K. J. Vettera, *Elektrochemische Kinetik* od 1961. godine, u izdanju Springer-Verlag (engleska verzija u izdanju Acad. Press izašla je 1967).

U prva tri poglavlja dani su osnovni principi kinetike elektrodnih procesa s prijenosom naboja, kemijskom reakcijom i difuzijom kao stupnjem koji kontrolira ukupni elektrodni proces. U četvrtom poglavlju dan je pregled podataka o kinetici vodikove, kisikove i klorne elektrode, kratki pregled za redoks-elektrode i pregled kinetike elektrolitičke depozicije i otapanja metala. U petom poglavlju tretirani su elektrodni procesi u rastaljenim solima. Šesto poglavlje posvećeno je elektrodnim procesima na poluvodičkim granicama faza, dok je u sedmom poglavlju dan prikaz kinetike stvaranja anodnih slojeva.

Nažalost, u poglavlju 1.9, pod naslovom *Application of the Theory of Absolute Reaction Rates to the Transfer Reaction*, nije dan niti kraći osvrt na primjenu kvantne mehanike koje je u posljednjem desetljeću zabilježila izuzetno značajne rezultate na tom području.

Ova knjiga, bogata citatima, vrlo preglednog sadržaja i izuzetno ukusne grafičke opreme, predstavlja nenadoknadiv priručnik specijaliziranog znanstvenog i tehničkog kadra, ali i vrlo koristan izvor informacija za širi krug zainteresiranih čitalaca.

I. RUŽIĆ

L. Ebersson and H. Schäfer: *Organic Electrochemistry*, Bd. 21, pp. 182 der Serie *Fortschritte der chemischen Forschung (Topics in Current Chemistry)*, Springer-Verlag, Berlin—Heidelberg—New York, 1971.

Autori ove izvrsne knjige spadaju među najeminentnije stručnjake na području organske elektrokemije. Osnovna zamisao autora je da prezentira elektrokemijske metode od posebnog interesa za organske kemičare koji traže alternativne sintetičke procedure. S time u vezi naglasak je dat na: 1) jednostavne tehnike koje mogu biti od pomoći u planiranju elektrokemijskih metoda sinteze; 2) eksperimentalne faktore i njihov utjecaj na sintezu 3) eksperimentalne procedure za izvedbu elektrolize; 4) elektrolitičke reakcije koje nemaju analoga u uobičajenoj kemijskoj praksi i 5) elektrolitičke reakcije koje imaju analoga u uobičajenoj laboratorijskoj praksi, ali je elektrokemijska izvedba puno jednostavnija (npr. katodna redukcija umjesto redukcije s metalima). Obraduje se klasifikacija elektrokemijskih reakcija, elektrokemijska konverzija funkcionalnih grupa, eksperimentalne tehnike i faktori, opća razmatranja o mehanizmima reakcija. Od tipova reakcija obrađuju se elektrokemijske reakcije supstitucije, adicije, eliminacije, cijepanja, prijelaza elektrona i elektropolimerizacije. Eksperimentalne tehnike su opisane vrlo kratko dok su razni tipovi reakcija dati dosta opsežno s primjerima i tabelarnim pregledima literaturnih poda-

taka. Autori u zaključku citiraju J. O'Bockrisa: »elektrokemija danas... ima potencijalne mogućnosti koje se mogu usporediti s mogućnostima koje je imala organska kemija 1920.«. Knjiga sadrži 19 tablica i 641 literaturni citat.

LJ. JEFTIĆ

Fortschritte der chemischen Forschung (Topics in Current Chemistry), Springer-Verlag, Berlin—Heidelberg—New York, 1971.

Naslov 19. i 20. volumena ovih revijalnih pregleda je *The Chemistry of Organophosphorus Compounds*. Kemija organskih spojeva fosfora doživjela je veliki napredak posljednjih dvadesetak godina. On se očituje kako u ogromnom broju raznih vrsta sintetiziranih spojeva, tako i u mnoštvu sintetskih metoda primijenjenih za njihovo dobivanje. Razumljivo je da u takvoj situaciji nije moguće na ograničenom broju stranica skupiti sve znanje s tog područja. Naprotiv, autori ovih monografija išli su za tim da sistematski prikažu dio toga znanja, i to u nekim specijalnim područjima. Tako u 19. volumenu L. Maier piše o sintezi organskih spojeva fosfora polazeći od elementarnog fosfora (54 str., 159 referenci), a G. Zon i K. Mislow o stereokemiji fosfora (30 str., 84 reference). U 20. volumenu H. J. Bestmann i R. Zimmermann govore o fosfinalkilenima i njihovim preparativnim aspektima (135 str., 195 reference).

U monografiji o sintezi organskih spojeva fosfora od elementarnog fosfora citiraju se svi do sada objavljeni radovi iz tog područja. Velika reaktivnost elementarnog fosfora s raznim alkilirajućim, nukleofilnim i elektrofilnim reagensima omogućuje sintezu najrazličitijih spojeva fosfora, kao npr. fosfina, aminofosfina, halofosfina, fosfonskih i fosfinskih kiselina, fosfata, fosfita, tiosfita i dr. Opisane su nadalje reakcije kod kojih oksidacijom fosfora u prisutnosti olefina i nekih drugih spojeva dolazi do stvaranja raznih organofosfornih spojeva. U posljednjem poglavlju ukratko je opisana primjena fosfora kao sredstva za redukciju u organskoj kemiji.

U pregledu o stereokemiji fosfora opisana su do sada stečena saznanja o stereokemiji fosfinata, fosfin oksida i fosfina. Opisane su razne stereospecifične reakcije koje se upotrebljavaju za dobivanje optički aktivnih izomera. Diskutira se o primjeni i mogućnostima koje pruža NMR za određivanje konfiguracije ovih spojeva.

Prikaz svojstava fosfinalkileni i mogućnosti koje oni pružaju u sintetskoj organskoj kemiji predmet je rasprave treće monografije. Fosfinalkileni sadrže dvostruku P=C vezu i zbog toga posjeduju veliku reaktivnost prema različitim organskim spojevima. Novi organofosforni spojevi koji kod toga nastaju mogu poslužiti kao međuprodukti, odnosno kao ishodne supstancije za dobivanje najrazličitijih vrsta organskih spojeva. Naime, mnogi reakcioni produkti fosfinalkileni mogu se pod razmjerno blagim uvjetima pocijepati na novi fosforni spoj i na odgovarajući organski spoj koji ne sadrži fosfor. Zahvaljujući ovom svojstvu, fosfinalkileni nalaze sve veću primjenu u organskoj preparativnoj kemiji. U ovoj monografiji skupljeno je praktički sve iz tog područja. Kako u ovom kratkom osvrtu nije moguće prikazati sve tipove reakcija, odnosno priređenih spojeva, navest ću radi ilustracije samo nekoliko primjera. Opisana je reakcija fosfinalkileni s halogen derivatima kiselina, ketona i amina. Zatim s bromcijanom, esterima cijanske kiseline, s nitrozil kloridom, s halogenima fosfora, sumpora, selena, silicija, germanija i kositra. Produkti ovih reakcija novi su organometalni, odnosno organometaloidni spojevi. Razgradnjom dobivenih organofosfornih spojeva mogu se prirediti najrazličitiji organski spojevi kao npr. nesimetrični α -klorketoni, fenilsubstituirani olefini, nezasićeni nitrili, derivati benzopirana, Schiffove baze, γ -aminokiseline, kumuleni i dr.

Za sva tri prikaza može se reći da su namijenjeni prvenstveno stručnjacima koji se bave kemijom organofosfornih spojeva. Monografija o reaktivnosti fosfinalkileni može osim toga korisno poslužiti svakom organskom kemičaru, bez obzira na njegovu specijalnost.

Sve tri monografije pisane su pregledno i jasno. Prve dvije su na engleskom, a treća na njemačkom jeziku.

V. JAGODIĆ

Electronic Structure of Organic Compounds, Fortschritte der chemischen Forschung (Topics in Current Chemistry), No. 24, str. 1—54, Springer-Verlag, Berlin — Heidelberg—New York, 1971.

Ovaj svezak serije *Fortschritte der chemischen Forschung* sadrži dva pregledna članka. Prvi je od Profesora H. Fischera (Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich) koji na 32 stranice govori o kemijski induciranoj dinamičkoj nuklearnoj polarizaciji (engleska skraćenica imena te tehnike je CIDNP). CIDNP je nova tehnika koju je otkrio Profesor Fischer 1967. godine [*Z. Naturforschung* 22a (1967) 1551.], a koristi se za dobivanje informacije o radikalnim reakcijama i svojstvima radikala. Naročito je uspješna u detekciji radikalnih intermedijera koji su ili vrlo kratkog života, ili se pojavljuju u vrlo malim koncentracijama pa ih se ne može odrediti niti jednom drugom tehnikom. Autor daje teorijsku pozadinu CIDNP metode i niz rezultata gdje je ta tehnika dopunila studije reakcijskih mehanizama radikalnih reakcija. Tako je CIDNP tehnikom pokazano da je npr. redukcija dijazonijevih soli radikalna reakcija. CIDNP je tehnika koja je praktički privlačiva jer ne zahtijeva novu instrumentaciju, nego se mogu koristiti adaptirani NMR instrumenti (60 ili 100 Mc/sec) visokog razlučivanja.

U drugom članku (str. 33—54) Dr. J.-F. Labarre i Dr. F. Crasnier (Département de Chimie Inorganique, de l'Université Paul Sabatier, Toulouse) diskutiraju o problemu aromatičnosti. Problem aromatičnosti je jedan od najstarijih i najfascinantnijih problema u kemiji. Od 1865. godine, kada je August Kekulé uveo intuitivni model benzena [*Bull. Soc. Chim. France* 3 (1865) 98.], generacije kemičara ogledale su se na tom problemu. Autori najprije daju pregled raznih pristupa problemu aromatičnosti [npr. Hückelovo ($4n + 2$) pravilo, Dewarova definicija energije rezonancije, itd.], a zatim predlažu novi kriterij aromatičnosti *strobilizam*, koji je baziran na magnetskim svojstvima cikličke molekule (NMR, dijamagnetizam, Faradayev efekt), a koja su rezultat prisutnosti π -elektrona. Sama riječ *strobilizam* grčkog je porijekla, a povezana je s idejom da se π -elektroni slobodno gibaju preko σ kostura cikličke molekule. Autori također prikazuju kako se mjeri *strobilizam* pomoću Faradayevog efekta, ili kako se može izračunati iz elektronske strukture molekule ako se uzmu u obzir σ i π elektroni.

N. TRINAJSTIĆ

W. Kutzelnigg, G. Del Re, and G. Berthier: σ and π Electrons in Theoretical Organic Chemistry, *Fortschritte der chemischen Forschung*, No. 22, str. 1—122, Springer-Verlag, Berlin—Heidelberg—New York, 1971.

S razvojem novih računskih metoda i tehnika u teorijskoj organskoj kemiji uobičajena praktička podjela studiranih sistema na σ i π elektronske postaje sve manje potrebna. Naime, tijekom razvoja teorijska organska kemija dugo vremena se bavila planarnim molekulama, kod kojih je većina fizičkih svojstava (ionizacijski potencijali, elektronski spektri, dipolni momenti), kao i reaktivnost, rezultat uglavnom prisustva π elektrona. π elektroni populiraju π orbitale koje imaju čvornu točku u molekularnoj ravnini, dok su σ -orbitale, koje populiraju σ elektroni, simetrične obzirom na molekularnu ravninu, pa su stoga u prvoj aproksimaciji σ i π orbitale ortogonalne. Upravo u tome i leži bit tzv. σ — π aproksimacije (ili po nekim autorima σ — π separacija), tj. da između σ i π elektrona nema međusobnih interakcija. Ta aproksimacija, koju je uveo još 1931. Hückel, omogućila je razvoj niza π elektronskih molekularno-orbitalnih (MO) teorija (HMO, ω -tehnika, PPP metoda, Dewarova SCF MO metoda itd.), kod kojih su samo π elektroni tretirani eksplicitno. Naravno, to je dosta gruba aproksimacija pa su razvijene i metode koje nisu bazirane na σ — π aproksimaciji i koje uzimaju u obzir sve valentne elektrone [EHT, CNDO, MZDO, (M)INDO].

Autori daju povijesni prikaz razvoja MO teorija raznih formalizama. Diskutiraju opravdanost σ , π separacije i razlike između σ i π elektrona. Daju kratki pregled π elektronskih metoda i σ elektronskih metoda (tretiraju samo σ elektrone). Konačno obrađuju i MO metode svih valentnih elektrona. Također diskutiraju o problemu korelacije (vertikalne i horizontalne) kod π elektronskih sistema. Važan je zaključak njihove diskusije da ne treba uvijek forsirati metode svih valentnih elektrona ako se izvjesno fizičko svojstvo molekule ili kemijska činjenica može shvatiti pomoću π elektronske teorije.

Sigurno je da je pojava preglednog članka Kutzelnigga, Del Rea i Berthiera u ovom trenutku kada postoje oprečna mišljenja o σ — π aproksimaciji vrlo zgodna jer daje objektivn pregled cijelog područja. No, ipak ima nekoliko nedostataka (uz uobičajene tiskarske greške koje se u ovoj ediciji potkradaju uvijek kada tiska članke sa engleskog govornog područja ili na engleskom jeziku). Sva tri autora

poznata su od prije po teškome stilu publiciranja. To im se dogodilo i ovom prilikom, pa će čitanje članka nespecijalistima biti vrlo otežano, a taj članak je zapravo po karakteru cijele edicije trebao biti u najvećoj mjeri namijenjen najširem krugu kemičara.

Iako je sam članak dovršen još 1969, izašao je tek sada, pa je vrlo rijetko popunjen s referencama posljednjih dviju godina, tako da čitaoca s te strane ne dovodi do posljednjih zbivanja u razvijanju računskih metoda u teorijskoj organskoj kemiji, tako npr. ne referira se PNDDO ili MINDO/2 metoda.

N. TRINAJSTIĆ

P. Diehl, F. Fluck, and R. Kosfeld (Editors): *NMR. Basic Principles and Progress*, Vol. 5. R. A. Hoffman, S. Forsén, and B. Gestblom: *Analysis of NMR Spectra*, Springer-Verlag, Berlin—Heidelberg—New York, 1971, 165 stranica, 11 tablica i 63 slike.

Prema uvodnoj riječi izdavača, izdavanje ove serije pokrenuto je s namjerom da se objavljivanjem članaka (bilo revijskih, bilo radova u toku, bilo naprosto diskusije nekog problema) niza suvremenih stručnjaka iz različitih područja NMR spektroskopije popune praznine u postojećoj NMR literaturi. Kako je peti svezak posvećen analizi NMR spektara, on bez sumnje predstavlja dragocjeni doprinos. Po svojoj osnovnoj koncepciji knjiga je namijenjena isključivo istraživačima i industrijskim kemičarima koji NMR metodu koriste kao rutinsku tehniku u radu.

Knjiga je podijeljena na pet poglavlja. U prvom poglavlju će čitalac naći sažet i jasan pregled osnovnih principa NMR spektroskopije. U drugom poglavlju su definirani i rastumačeni svi osnovni pojmovi nužno potrebni za klasifikaciju spin sistema i interpretaciju odgovarajućih tipova spektara. Treće poglavlje nadopunjuje ova dva poglavlja vrlo kratkim pregledom mogućnosti dobivanja dodatnih informacija potrebnih u analizi NMR spektara. U četvrtom poglavlju, koje je ujedno i neopširniji dio knjige, diskutiran je problem analize spektara. Opisana je osnovna struktura svakog diskutiranog tipa spektra, a zatim iznijet detaljan postupak za kompletnu analizu svakoga od njih. Pristup analizi je jasan, logičan i korektan. Materija je prikazana zaista detaljno, ali i dovoljno sistematično da se predloženi analitički postupak može koristiti u svakodnevnom radu. Izlaganje je popraćeno nizom dobro odabranih primjera, što je ujedno i karakteristika cijele knjige. U posljednjem poglavlju razraden je sažet kvantno-mehanički pristup analizi spektara do te mjere da autori od osnovnih definicija vode do konkretnog računanja relativno kompliciranih spektara.

U prilogu knjiga sadrži tabelarni prikaz frekvencija i relativnih intenziteta pojedinih linija u A_nB_m tipovima spektara. Literaturni pregled upućuje na pažljivo odabrane knjige i originalne radove, no unatoč tome može mu se prigovoriti da je nepotpun.

Iako ova knjiga nema karakter udžbenika, korisno ju je preporučiti i u radu sa studentima.

M. E. MAKSIĆ

R. Knippers: *Einführungen zur Molekularbiologie — Molekulare Genetik*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1971, 286 str.; DM 14.80.

Već naslov same serije — *Uvod u molekularnu biologiju* — odaje karakter ove knjige. Na 286 stranica, ilustrirano sa 135 slika i 11 tabela, autor na vrlo pristupačan način upoznaje čitaoca s osnovama današnje molekularne genetike.

Knjiga je podijeljena na 11 poglavlja. U prvim poglavljima upoznajemo se s fizičko-kemijsko-biološkim karakteristikama proteina i nukleinskih kiselina te s osnovnim biološkim materijalom na kojem su zasnovana dosadašnja dostignuća molekularne genetike — bakterijama i virusima. U daljnjim poglavljima autor se osvrće na osnove iz područja genetike, kao što su pojmovi mutacija, rekombinacija i strukture gena. Zatim (redoslijed poglavlja je naročito dobro izabran) se povezuju kemijski, fizički i genetički fenomeni u jednu cjelinu, što u stvari i predstavlja molekularnu genetiku. Na taj način čitalac može shvatiti kako dolazi do realiziranja genetičkih informacija jednog organizma i kako se cijeli taj proces odvija u jednoj živoj stanici ili u jednom živom organizmu.

Knjiga sasvim sigurno ima svoju vrijednost za upoznavanje najvažnijih dostignuća na ovom području, i to na vrlo pristupačan način. Velika je šteta, međutim,

da autor kroz cijelu knjigu suviše kruto prilazi opisu i eksperimenata i dobivenih rezultata. Na taj način ne daje čitaocu potrebnu širinu gledanja na jednu granu biologije koja je upravo sada u najvećoj ekspanziji.

V. ZGAGA

Proceedings of the 2nd Conference on Applied Physical Chemistry, Vol. 1., Akadémiai Kiadó, Budapest 1971., 759 str.

Ovaj prvi svezak posvećen je instrumentalnoj analizi, a obuhvaća analizu lijekova, kao i radove prikazane u okviru *II elektroanalitičkog simpozija* i *IV simpozija oscilometrije*.

Ukratko su prikazani ne samo sadržaji, nego i bitni dijelovi 96 referata s numeričkim i grafičkim podacima. Zastupljenost pojedinih područja prilično se razlikuje. Tako su od spektrometrijskih metoda IR i UV/VID spektrofotometrija primijenjene u većem broju radova od nuklearne magnetske rezonancije, dok su ostale prisutne samo u pojedinačnim referatima. To vrijedi i za neutronske aktivacijske analize, izmjenu izotopa, elektroforezu, kinetičke metode analize i neke termokemijske metode. Plinska kromatografija odskaka po broju referata, a to kao osnovna metoda sama i u kombinaciji sa spektrometrijom masa, IR spektrofotometrijom i nuklearnom magnetskom rezonancijom, odnosno kao kombinacija pirolize s plinskom kromatografijom. Nekolicina radova odnosi se na primjenu kromatografije na tankome sloju i na neka poboljšanja kod detekcije pojedinih komponenata.

U okviru *II elektroanalitičkog simpozija* i *IV simpozija oscilometrije* prezentirani su radovi koji jednim dijelom uključuju primjenu polarografije, voltometrije, konduktometrije, oscilometrije i mjerenja dielektričke konstante u rješavanju analitičkih problema. S razmjerno velikim brojem radova zastupljena je problematika ion-selektivnih elektroda. Osim novih mjernih kombinacija, obrađeni su svojstva i mogućnosti primjene postojećih elektroda, kao i teoretski pristup.

Z. ŠTEFANAC