

RECENZIJJE

BOOK REVIEWS

M. von Ardenne, K. Steinfeldler und R. Tümmeler: *Elektronenanlagerungs-Massenspektrographie organischer Substanzen*. Springer-Verlag, Berlin—Heidelberg—New York 1971. VIII + 291 stranica + 4 tabele.

Iako prilikom analize nekog spoja u spektrometru masa nastaju i negativni ioni, pod spektrometrijom masa općenito podrazumijeva se metoda koja se bavi stvaranjem i ispitivanjem pozitivnih iona. Razlog tome leži u stabilnosti i relativno jednostavnom načinu dobivanja pozitivnih iona i u činjenici da se negativni ioni stvaraju u mnogo manjem broju. Međutim, spektri masa negativnih iona mogu dati mnoštvo dragocjenih dodatnih informacija o pojedinim vrstama molekula i njihovoj građi. To se naročito odnosi na organske spojeve, gdje se spektrometrija masa negativnih iona uspješno primjenjuje.

Knjiga, o kojoj je riječ, predstavlja prvu monografiju o spektrometriji masa negativnih iona i kao takva sigurno će doprinijeti daljnjem razvoju te metode. Prezentiranje materije počinje kratkim objašnjenjem osnovnih principa same spektrometrije masa, a zatim slijedi prikaz osnova spektrometrije masa negativnih iona. U istom dijelu diskutiraju se teoretski principi konstrukcije pojedinih dijelova jednog spektrometra masa za negativne ione. Slijedeće poglavlje ograničava se na konkretan opis instrumenata. Tu su dani tehnički podaci i opis izvedbe aparata, popraćeni s fotografijama i preciznim shemama pojedinih sastavnih elemenata. Nakon tog opisa slijedi prikaz tehnike rukovanja uzorcima, snimanja spektara i njihovog kvalitativnog i kvantitativnog izračunavanja. Posebno poglavlje posvećeno je detaljnoj interpretaciji spektara masa negativnih iona. Diskutiraju se mehanizmi ionizacije, izotopni signali i metastabilni ioni. Od velike je važnosti usporedba spektrometrije masa negativnih i pozitivnih iona dobivenih upravo u instrumentu za analizu negativnih iona. Posljednja dva poglavlja bave se primjenom spektrometrije masa negativnih iona u određivanju molekularne težine, određivanju strukture, naročito organskih spojeva, kao i analizom smjesa. Za organskog kemičara od naročite je važnosti upravo poglavlje u kojem su sistematski diskutirani spektri negativnih iona pojedinih klasa organskih spojeva. Tabele 10.3. i 10.4. na kraju knjige sadrže vrlo vrijedan materijal s obzirom na činjenicu da je to prvi tabelarni i sistematski prikaz dosadašnjih rezultata rada u tom području. U prvoj tabeli nalaze se svrstani organski spojevi, za koje je poznato da stvaraju negativne molekularne ione rezonantnim procesom. Druga tabela sadrži listu organskih spojeva prema rastućem broju ugljikovih atoma, za koje se navode spektri najintenzivnijih negativnih i pozitivnih iona nastalih snimanjem u spektrometru masa za negativne ione.

Na temelju prikaza materijala može se zaključiti da je knjiga vrlo značajna i da će još kroz duži period predstavljati bazični izvor informacija za područje spektrometrije masa negativnih iona.

D. STEFANOVIĆ

R. C. Haddon, V. R. Haddon, and L. M. Jackman: *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Annulenes, Fortschritte der chemischen Forschung*, Band 16, Heft 2, pp. 103—220, Springer-Verlag, Berlin—Heidelberg—New York, siječanj 1971.

Ovaj članak, serije *Fortschritte der chemischen Forschung*, obuhvaća diskusiju o NMR spektroskopiji anulena i anulenima sličnih spojeva. Zadnjih godina istraživanja fizičkih i kemijskih svojstava anulena, kao i naponi u smjeru sinteze raznih derivativa anulena i spojeva srodnih anulenima, u stalnom su porastu. U tom su smislu naročito aktivne grupe profesora G. M. Badgera (Sydney) i profesora F. Sondheimerera (London). Anuleni su također vrlo interesantna grupa spojeva i za teorijska istraživanja jer se mogu podijeliti na $(4n+2)$ -anulene i $(4n)$ -anulene, pa dobra teorija mora biti sposobna razlučiti te dvije grupe anulena koje se znatno razlikuju po

svojim fizičko-kemijskim svojstvima: $(4n+2)$ -anuleni su aromatički spojevi, dok su $(4n)$ -anuleni nearomatički spojevi. NMR spektroskopija može lako identificirati te dvije grupe anulena jer je vrlo osjetljiva na magnetska svojstva π -elektrona. Također NMR može vrlo lako razlikovati vanjske od unutarnjih anulenskih protona jer im je kemijski pomak obrnutog smjera.

Autori u članku detaljno diskutiraju NMR spektre svih poznatih anulena i njihovih derivata, s naročitim osvrtom na NMR spektar (18)-anulena, a zatim razmatraju NMR spektre spojeva srodnih anulenima: premošteni anuleni, pozitivno ili negativno nabijeni anuleni, heteronini, heterociklički derivati anulena, itd. Svi rezultati su tabelirani, a za pojedinu molekulu nalazi se u tabeli strukturalna formula spoja s nazivom, kemijski pomak, konstante sprežanja, otapalo i temperatura mjerenja, kao i referenca originalnog rada. Članak je popraćen velikim brojem (248) literaturnih referenci.

N. TRINAJSTIĆ

Organometallic Compounds in Industry, Fortschritte der chemischen Forschung, Band 16, Heft 3/4, pp. 221—403, Springer-Verlag, Berlin—Heidelberg—New York 1971.

U ovom svesku sedam autora u pet članaka diskutira o industrijskoj upotrebi organometalnih spojeva. R. F. Heck (Hercules Inc., Wilmington) iznosi na 22 stranice studij reakcija (adicije-eliminacije) paladijevih spojeva s olefinima u cilju dobivanja raznih vinilnih ili alilnih spojeva. Literaturni pregled (40 referenci) ide do kraja 1969. U slijedećem članku (55 stranica) F. W. Frey i H. Shapiro (Ethyl Corp., Baton Rouge) govore o komercijalnim organoolovnim spojevima, a naročito se osvrću na antidetonatore (tetraetilolovo i tetrametilolovo). To su vrlo otrovni spojevi, pa autori ukazuju na mnoge sigurnosne mjere (dišne naprave, zaštitne rukavice i odijela, redovita kontrola olova u krvi i urinu, itd.) koje bi se morale provoditi pri njihovoj proizvodnji. Literaturni pregled je iscrpan (preko 300 referenci) i ide do studenog 1969. A. Gumboldt (Farbwerke Hoechst AG., Frankfurt/Main) diskutira na 30 stranica o organometalnim spojevima (npr. trimetilaluminijum) kao katalizatorima pri olefinskoj polimerizaciji. Pregled literature sadrži sedamdesetak referenci i ide do kraja 1969. H. Weber (Chemische Werke Hüls AG., Marl) daje na 35 stranica prikaz mehanizma polimerizacije i kopolimerizacije konjugiranih diolefina s različitim organometalnim katalizatorima (*n*-butillitium, razni organski spojevi alkalnih metala: Na, K, Cs, Li, Rb, Zieglerovi katalizatori). Iscrpan prikaz literature (138 referenci) ide do početka 1970. U zadnjem članku A. Bokranz i H. Plum (Schering AG, Bergkamen) na 39 stranica prikazuju proizvodnju i primjenu (npr. stabilizacija PVC mase) organocinkovih spojeva, od kojih su neki, usput rečeno, jako otrovni. Literaturni pregled (127 referenci) ide do kraja 1969.

Organometalni spojevi su u većini slučajeva otrovni i kao takvi štetni za okolinu i život, što autori (sve industrijski kemičari) stidljivo priznaju. Kakve tehničke mjere poduzeti da se njihov štetni utjecaj minimizira, o tome autori vrlo šturo govore. Možda je izlaz u pronalaženju novih industrijskih postupaka bez upotrebe organometalnih spojeva?

N. TRINAJSTIĆ

W. Demtröder: *Spectroscopy with Lasers*, Band 17, pp. 3—95, der Serie *Fortschritte der chemischen Forschung*, Springer-Verlag, Berlin—Heidelberg—New York 1971.

Profesor Demtröder (s Universität Trier-Kaiserlautern) je ovim člankom obuhvatio raznovrsnu primjenu lasera [Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation] u spektroskopiji. Naime laser ima neke odlike koje ga čine vrlo pogodnim spektroskopskim izvorom svjetla: vrlo kratki svjetlosni pulsevi do 10^{-13} sekundi trajanja, kojima se mogu istražiti prijelazi kratkog života; velika izlazna energija, pa je bolje upotrebiti laser kao izvor umjesto konvencionalne lampe kada se ispituju npr. uski spektralni rasponi itd. Naravno, sve ovo uvjetovalo je nagli razvoj spektroskopije s laserima pa je u zadnjih 5—6 godina objavljeno preko 400 radova na instrumentaciji i primjeni te tehnike.

Autor daje detaljan pregled upotrebe lasera u apsorpcijskoj i fluorescentnoj spektroskopiji, pri mjerenju vremena života pobuđenih stanja, u fotolizi, u Ramanu itd. Interesantna je diskusija o »kemijskim laserima« kod kojih dolazi do pretvorbe

energije, koja se oslobađa u kemijskoj reakciji, u elektromagnetsko zračenje. Jedan od najjačih »kemijskih lasera« je baziran na reakciji $\text{Cl} + \text{HBr} \rightarrow \text{HCl}^* + \text{Br} + 15.5 \text{ kcal/mol}$.

Kao i svi članci serije »Fortschritte der chemischen Forschung«, i ovaj je namijenjen širem krugu znanstvenih radnika kao dosta iscrpna informacija o dometu spektroskopije s laserima do kraja 1970. godine. Stoga ima dvojaki cilj, da informira zainteresiranog čitaoca, a specijalistu eventualno stimulira za novi stvaralački napor.

N. TRINAJSTIĆ

R. C. Bingham and P. von R. Schleyer: *Recent Developments in the Chemistry of Adamantane and Related Polycyclic Hydrocarbons, Fortschritte der chemischen Forschung*, Band 18, pp. 1—102, Springer-Verlag, Berlin—Heidelberg—New York 1971.

U članku dr Bingham i profesor von Schleyer (s Princeton University) daju kritički pregled kemije adamantana s naročitim osvrtom na moderne metode pripreve adamantana i srodnih policicličkih ugljikovodika. Članak se može podijeliti na tri dijela. U prvom dijelu (3 poglavlja, 40 str.) donijet je pregled pripreve adamantana i srodnih molekula (protoadamantani, tvistani, homoadamantani, noradamantani, bisnoradamantani, dehidroadamantani, dehidrohomoadamantani). Drugi dio (2 poglavlja, 43 str.) obuhvaća fizička (termodinamska, spektroskopska) i kemijska (reaktivnost) svojstva. Treći i najkraći dio (1 poglavlje, 5 str.) obuhvaća derivate adamantana s farmakološkim djelovanjem. Tako npr. neki preparati na bazi adamantana pokazuju znatnu antivirusnu aktivnost.

Članak donosi 372 reference (do siječnja 1971). Autori malo pažnje posvećuju povijesnom pregledu razvoja kemije adamantana i započinju prikaz s godinom 1957, kada je profesor von R. Schleyer izveo prvu jednostavnu sintezu adamantana pregradnjom iz tetrahidrociklopentadiena uz prisustvo katalizatora aluminijum-triklorida [*J. Am. Chem. Soc.* **79** (1957) 3292]. Od ranijih istraživača spominju samo Landa. Landa je prvi otkrio adamantan u nafti 1933 [*Chem. Listy* **27** (1933) 415] i još je uvijek aktivan u kemiji adamantana [vidi npr. pripremu 2,6-adamantandiona: J. Janku and S. Landa, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **35** (1970) 348]. U pregledu literature nailazimo i na jedno domaće ime (Zdenko Majerski, 6 referenci).

N. TRINAJSTIĆ

Houben-Weyl: *Methoden der organischen Chemie*, 4. prerađeno izdanje, svezak IV/4 *Isocyclische Vierring — Verbindungen*, izdavač Eugen Müller, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1971, 567 str.

U ovom svesku dan je pregled preparativnih metoda izocikličkih spojeva, i to isključivo onih s četveročlanim prstenom. To je samo daljnji dokaz koliko je ogroman taj materijal dok će poseban svezak IV/3 obuhvatiti prstene s tri člana. Dano je i teoretsko obrazloženje u vezi s ovim toliko interesantnim spojevima, napose o ciklobutadienu, te o spojevima čija struktura liči na krletku »Voglkäfig-struktur. Posebnu teškoću predstavljaju nomenklatura i sistematika tih spojeva zbog čega nalazimo vrlo mnogo strukturnih formula. Na kraju sveske nalazi se indeks na 50 stranica koji je u stvari Ring-indeks, popraćen s formulama za svaki tip prstena. To u mnogome doprinosi lakšem snalaženju u ovoj toliko obimnoj materiji tako uskog područja organske kemije.

Na 40 stranica dan je i pregled prirodnih spojeva koji u sebi sadrže ciklopropanski ili ciklobutanski prsten. Pored toga nalazimo sve moguće podatke o fizikalnim svojstvima tih spojeva kao i razmatranja o njihovoj konformaciji.

D. KOLBAH