

# Spis treści

Podziękowania .....	XIII
Przedmowa .....	XV
<b>1. Analityka. Związki kompleksowe metali w analizie chemicznej ...</b>	<b>1</b>
1.1. Przedmiot, cel i zadania chemii analitycznej. Podstawowe pojęcia .....	1
1.2. Techniki i metody w chemii analitycznej .....	3
1.3. Reakcje w chemii analitycznej .....	6
1.3.1. Rodzaje reakcji stosowanych w analizie chemicznej .....	6
1.3.2. Kompleksometria .....	7
1.4. Problemy współczesnej chemii analitycznej wykorzystującej właściwości związków kompleksowych .....	10
1.4.1. Właściwości kompleksotwórcze wybranych grup związków organicznych stosowanych we współczesnej analizie chemicznej .....	11
1.4.1.1. Barwniki azowe o ogólnym wzorze $\text{Ar-N=N-Ar}'$ .....	11
1.4.1.2. Ditiokarbaminiany o wzorze ogólnym $\text{R}_2\text{CNS}_2^-$ .....	12
1.4.1.3. Ditizon i jego pochodne .....	12
1.4.1.4. 8-Hydroksychinolina i jej pochodne .....	13
1.4.1.5. Zasady Schiffa .....	13
1.4.1.6. Porfina i jej pochodne .....	15
1.4.1.7. Wielkocząsteczkowe związki organiczne oraz układy supramolekularne .....	16
1.4.1.8. Inne klasy związków organicznych stosowane jako ligandy ...	17
1.4.2. Rozdzielanie i wzbogacanie próbek do analizy śladowej .....	17
1.4.2.1. Zagęszczanie próbek analitu metodą ekstrakcji micelarnej ....	17
1.4.3. Wybrane techniki i metody detekcji .....	20
1.4.4. Elektrody jonoselektywne i pH-metryczne jako prekursory czujników chemicznych .....	22
1.4.5. Czujniki chemiczne. Podstawowe informacje .....	23
1.4.5.1. Fotoluminescencja jako źródło sygnałów analitycznych dla czujników optycznych .....	26
1.5. Kompleksy metali we współczesnej chemii analitycznej .....	27
1.5.1. Materiały czujnikowe .....	28
1.5.2. Nowa dziedzina chemii analitycznej – supramolekularna chemia analityczna .....	29

1.5.3. Zastosowanie kompleksów metali przejściowych w analizie jako czujniki .....	30
1.5.3.1. Związki kompleksowe metali przejściowych jako składniki czynne czujników. Czujniki anionowe .....	31
1.5.3.1.1. Receptory anionów zawierające metaloceny. Metody elektrochemiczne .....	31
1.5.3.1.2. Receptory anionów badane metodami optycznymi ..	36
1.5.3.1.3. Dalsze przykłady czujników optycznych wybranych anionów .....	44
1.5.3.2. Przykłady syntetycznych makro- i supramolekularnych optycznych receptorów kationowych .....	50
1.5.3.3. Kompleksy metali w czujnikach gazów .....	54
1.5.3.3.1. Czujniki gazowego tlenku azotu(II), NO .....	54
1.5.3.3.2. Czujniki tlenku węgla, CO .....	55
1.5.3.3.3. Receptory siarkowodoru, H <sub>2</sub> S .....	57
1.5.3.3.4. Kompleksy metali jako czujniki tlenu .....	59
1.5.3.3.5. Wykrywanie gazów toksycznych .....	60
1.5.3.3.6. Zastosowanie kompleksów metali w czujnikach gazowych wykonanych z materiałów specjalnych ....	63
1.5.4. Chiralność układów czujnikowych w analizie chemicznej .....	65
1.5.4.1. Informacje ogólne .....	65
1.5.4.2. Przykłady zastosowania kompleksów metali w badaniu chiralności związków .....	65
1.5.5. Związki metali w kryminalistyce .....	67
1.5.5.1. Informacje ogólne .....	67
1.5.5.2. Przykłady zastosowania związków metali w daktyloskopii ...	68
1.5.5.2.1. Detekcja śladów linii papilarnych .....	69
1.5.5.2.2. Kompleksy Zn(II) jako detektory śladów .....	69
1.5.5.2.3. Tlenek rutenu(VIII) w detekcji śladów .....	70
1.5.5.2.4. Zastosowanie kompleksu europu(III) do detekcji śladów. Metoda TEC (ang. <i>thenoyl europium chelate</i> )	70
1.6. Perspektywy badań i zastosowań kompleksów metali w analizie chemicznej ..	72
Literatura .....	73
<b>2. Materiały. Chemia koordynacyjna w nauce o materiałach .....</b>	<b>77</b>
2.1. Wprowadzenie .....	77
2.2. Wielościany metaliczno-organiczne .....	79
2.2.1. Przykłady funkcjonowania układów wielordzeniowych typu MOP ....	83
2.3. Polimery koordynacyjne .....	86
2.3.1. Polimery metalosupramolekularne .....	90

2.3.2. Porowate polimery koordynacyjne (sieci metaliczno-organiczne, MOF)	91
2.3.2.1. Podział porowatych polimerów koordynacyjnych	93
2.3.2.2. Projektowanie sieci metaliczno-organicznych. Synteza retikularna i izoretikularna	96
2.3.2.3. Synteza porowatych polimerów koordynacyjnych	101
2.3.2.4. Modyfikacje związków typu MOF. Metody pre- i post-syntetyczne	103
2.3.2.5. Nazewnictwo sieci metaliczno-organicznych MOF	106
2.3.2.6. Strategie rozbudowy materiałów typu MOF. Dalsza funkcjonalizacja	110
2.3.2.7. Przykłady aktualnych (i potencjalnych) zastosowań sieci metalo-organicznych	113
2.3.8. Uwagi ogólne	120
2.4. Próby konsolidacji danych dotyczących materiałów. Poszukiwanie układu okresowego dla nanomaterii	121
2.5. Perspektywy rozwoju nowych materiałów zawierających związki koordynacyjne metali	128
Literatura	129
<b>3. Kataliza. Udział związków koordynacyjnych metali</b>	<b>133</b>
3.1. Wprowadzenie	133
3.2. Kataliza przemysłowa	134
3.2.1. Katalityczne metody syntezy specjalnych chemikaliów	134
3.2.2. Kataliza a zielona chemia	135
3.3. Kataliza i katalizatory	137
3.3.1. Cykl katalityczny	138
3.3.2. Elementarne etapy reakcji katalitycznych	140
3.3.2.1. Asocjacja – dysocjacja	140
3.3.2.2. Utleniające przyłączenie – redukcyjna eliminacja	141
3.3.2.3. Migracyjna insercja – deinsercja	143
3.3.2.4. Utleniające sprzężanie – redukcyjne rozerwanie	144
3.3.3. Kataliza homogeniczna i kataliza heterogeniczna	146
3.3.3.1. Charakterystyka reakcji katalitycznych	149
3.3.3.2. Porównanie katalizy homogenicznej i heterogenicznej	151
3.3.4. Nanokataliza	152
3.3.4.1. Otrzymywanie nanocząstek metali	155
3.3.4.2. Stabilizacja nanocząstek metali	156
3.3.4.3. Mechanizm działania katalizatorów nanocząstkowych	160
3.3.4.3.1. Chemoselektywność reakcji katalizowanych przez nanocząstki	161

3.3.5. Katalizatory immobilizowane .....	164
3.3.5.1. Nośniki organiczne .....	165
3.3.5.2. Nośniki nieorganiczne .....	167
3.4. Ligandy fosforowe .....	170
3.5. Karbeny <i>N</i> -heterocykliczne .....	171
3.6. Reakcje katalityczne z udziałem tlenku węgla .....	172
3.6.1. Hydroformylowanie .....	172
3.6.1.1. Produkty reakcji hydroformylowania i ich zastosowanie .....	174
3.6.2. Kwas octowy z metanolu, proces Monsanto i Cativa .....	176
3.6.3. Procesy karbonylowania .....	178
3.7. Katalityczne procesy utleniania .....	179
3.7.1. Aldehyd octowy z etenu, proces Wackera .....	179
3.7.2. Utlenianie węglowodorów .....	180
3.7.2.1. Utlenianie cykloheksanu .....	181
3.7.2.2. Utlenianie <i>p</i> -ksylenu do kwasu tereftalowego .....	181
3.7.2.3. Epoksydacja .....	182
3.8. Metateza .....	184
3.9. Oligomeryzacja .....	187
3.10. Uwodornienie .....	188
3.11. Izomeryzacja .....	190
3.12. Polimeryzacja .....	192
3.13. Hydrosililowanie .....	195
3.1.4. Sililujące sprzęganie .....	196
3.15. Reakcje tworzenia wiązań C-C z udziałem halogenków arylowych .....	197
3.15.1. Reakcje karbonylującego sprzęgania .....	200
3.16. Dytlenek węgla jako substrat w reakcjach katalitycznych .....	201
3.17. Perspektywy katalizy .....	203
Literatura .....	205
<b>4. Medycyna. Rola związków kompleksowych metali .....</b>	<b>207</b>
4.1. Wprowadzenie .....	207
4.2. Związki kompleksowe w terapii medycznej .....	212
4.2.1. Związki metali o działaniu przeciwnowotworowym .....	212
4.2.1.1. Cisplatyna i jej analogi .....	214
4.2.1.2. Zjawisko oporności lekowej i sposoby jego pokonywania .....	220
4.2.1.3. Związki platyny w fazach badań przedklinicznych i klinicznych .....	221
4.2.1.4. Dalsze udoskonalanie technik leczenia. Nośniki .....	234
4.2.1.5. Światło i związek światłoczuły. Terapia fotodynamiczna .....	239
4.2.1.6. Związki kompleksowe platyny w terapii celowanej .....	241

4.2.1.7. Kompleksy nieplatynowe jako potencjalne leki w chorobach nowotworowych .....	242
4.2.1.8. Związki kompleksowe metali jako leki przeciwnowotworowe. Podsumowanie .....	258
4.2.2. Związki nieorganiczne jako leki w chorobach innych niż nowotworowe .....	261
4.2.2.1. Wprowadzenie .....	261
4.2.2.2. Cukrzyca .....	265
4.2.2.3. Choroby wirusowe i bakteryjne .....	267
4.2.2.4. Leki przeciw pasożytnicze .....	270
4.2.2.5. Reumatyzm .....	271
4.2.2.6. Choroby neurodegeneracyjne i psychotropowe .....	271
4.2.2.7. Choroby układu krążenia .....	273
4.2.2.8. Zaburzony metabolizm jonów metali w organizmie .....	273
4.2.2.9. Nadmiar jonów żelaza. Siderofory .....	276
4.2.3. Radiomedycyna terapeutyczna (radioterapia) .....	277
4.3. Związki kompleksowe metali w diagnostyce medycznej .....	280
4.3.1. Wprowadzenie .....	280
4.3.2. Kompleksy metali w obrazowaniu medycznym .....	282
4.3.3. Krótki przegląd technik diagnostycznych .....	283
4.3.3.1. Promieniowanie rentgenowskie .....	283
4.3.3.2. Rezonans magnetyczny (MRI) .....	284
4.3.3.3. Obrazowanie optyczne .....	288
4.3.3.4. Radiomedycyna diagnostyczna .....	289
4.3.3.4.1. Komputerowa tomografia emisyjna pojedynczych fotonów (SPECT) .....	289
4.3.3.4.2. Pozytonowa tomografia emisyjna (PET) .....	294
4.3.4. Związki kompleksowe jako substraty w syntezie nanocząstek stosowanych w medycynie .....	295
4.4. Perspektywy rozwoju nieorganicznej chemii medycznej .....	299
4.4.1. Teranostyka .....	299
4.4.2. Nanomedycyna .....	303
4.5. Uwagi końcowe .....	304
Literatura .....	306