

Kompleksni spojevi bakra(II) i bakra (I)

Hećimović, Ida

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:211976>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-05-10**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu

PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Kemijski odsjek

Ida Hećimović

Studentica 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

KOMPLEKSNI SPOJEVI BAKRA(II) I BAKRA(I)

Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za analitičku kemiju

Mentor rada: doc.dr.sc. Nevenka Poje

Zagreb, 2020. godina.

Datum predaje prve verzije Završnog rada: 10. srpnja 2020.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita: 30. rujna 2020.

Mentor rada: doc.dr.sc. Nevenka Poje

Potpis:

Sadržaj

§ SAŽETAK.....	VII
§ 1. UVOD.....	1
1.1. Bakar	1
1.2. Kompleksni spojevi	3
§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME	5
2.1. Kompleksni spojevi bakra(II)	5
2.1.1. Cu(II) s monodentatnim ligandima	5
2.1.2. Cu(II) s kelatnim ligandima	8
2.2. Kompleksni spojevi bakra(I).....	11
2.2.1. Cu(I) s monodentatnim ligandima	11
2.3. Bakar u proteinima	13
2.3.1. Redukcijski potencijal bakra	13
2.3.2. Uloga bakra u ljudskom organizmu	16
2.4. Zaključak	17
§ 3. LITERATURNI IZVORI.....	19

§ Sažetak

Bakar je metal poznat još iz prapovijesnih vremena. Zbog svoje mekoće, rastezljivosti i postojanosti na zraku koristio se u izradi alata, oruđa i oružja, ali i nakita te je zbog velike potražnje i upotrebe jedno cijelo povijesno razdoblje nazvano po njemu – bakreno doba (3500.-2000. god. pr. Kr.).

Tisućama godina kasnije, bakar je još uvijek sveprisutan metal. Današnja upotreba ovog metala temelji se na njegovoj izvrsnoj električnoj i toplinskoj vodljivosti pa se koristi u elektrotehnici, elektronici, proizvodnji izmjenjivača topline i slično.

Zahvaljujući kemijskim svojstvima i postojanosti svojih iona, Cu^{2+} i Cu^{+} iona, bakar je postao predmet proučavanja i u granama i podgranama kemije, a najviše u kemiji kompleksnih spojeva. Stoga su u ovom Završnom radu obrađeni najčešći kompleksi navedenih iona; njihove strukture, boje otopina te njihove ključne uloge u biološkim sustavima.

§ 1. UVOD

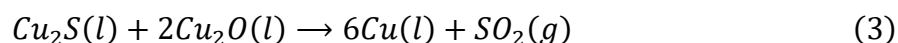
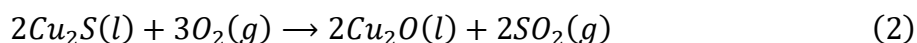
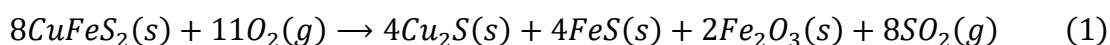
1.1. Bakar

Bakar je prijelazni metal, element 11. skupine periodnog sustava elemenata. U prirodi se pretežno pronalazi u rudama kao što su halkopirit ($CuFeS_2$), halkozin (Cu_2S), kovelin (CuS) i kuprit (Cu_2O), ali ga se može naći i u elementarnom stanju (slika 1).



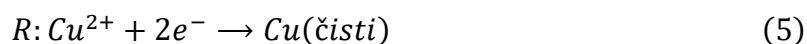
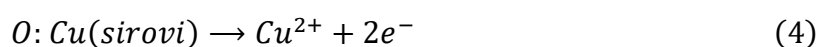
Slika 1. Žice elementarnog bakra⁰

Sirovi bakar industrijski se dobiva redukcijom navedenih ruda. Iz oksidnih ruda, kao što je kuprit, bakar se proizvodi redukcijom pomoću koksa pri visokoj temperaturi, dok je proces dobivanja sirovog bakra iz sulfidnih ruda nešto složeniji. Sulfidna ruda, primjerice halkopirit, prvo se prži na zraku kako bi se uklonio dio sumpora (1), a zatim se nizom složenih procesa uklanjanju primjese pri čemu preostaje talina bakrova(I)-sulfida. Jedan se dio te taline oksidira te prelazi u bakrov(I)-oksid (2), koji se dalje reducira s preostalim bakrov(I)-sulfidom i prelazi u sirovi bakar, tzv. blister-bakar (3).



Tako dobiveni sirovi bakar sadrži nešto nečistoća (željeza, cinka, srebra, zlata) te ga je potrebno naknadno pročišćavati postupkom elektrolitske rafinacije. U elektroliznom članku

anode su debele ploče sirovog bakra, a katode tanke pločice potpuno čistog bakra. Kao elektrolit se koristi otopina neke bakrove soli, primjerice kisela otopina bakrova(II)-sulfata. Prolazom struje, na anodi se događa oksidacija sirovog bakra u Cu^{2+} ione koji odlaze u elektrolit (4), a na katodi se ti ioni reduciraju i izlučuju kao elementarni bakar (5). Nečistoće u obliku željeza i cinka u sirovom bakru također se oksidiraju u ionski oblik, ali se oni koncentriraju u otopinu elektrolita. Nečistoće srebra i zlata, dva metala s manjim redukcijskim potencijalom od bakra, ne oksidiraju se nego otpadaju s anode i talože se kao anodni mulj, na dnu elektrolizera. Elektrolitskom rafinacijom dobiva se bakar 99,999%-tne čistoće.⁰



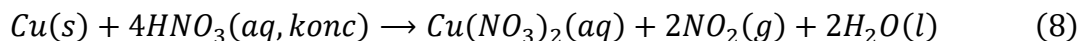
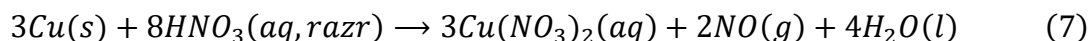
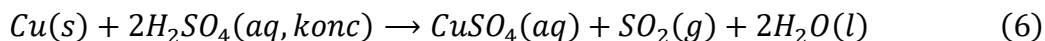
Bakar je metal karakteristične crvene boje, mekan i rastezljiv. Najvažnija su mu svojstva odlična električna i toplinska vodljivost te otpornost prema koroziji. Temeljna fizikalna svojstva bakra prikazana su u tablici 1.

Tablica 1. Fizikalna svojstva atoma bakra, Cu

Atomski broj, Z	29
Relativna atomska masa, Ar	63,546
Gustoća / g cm ⁻³ (pri 293 K)	8,92
Temperatura tališta / K	1358
Temperatura vrelišta / K	2868
Specifični toplinski kapacitet / J kg ⁻¹ K ⁻¹	385
Specifična električna provodljivost / S m ⁻¹	58,1 · 10 ⁶
Tvrdoća (Mohsova ljestvica)	3,0

Oksidacijska stanja bakra u spojevima su +1 i +2 (vrlo rijetko +3 i +4). U vodenim otopinama stabilni su samo spojevi u kojima je bakar dvovalentan, dok su bakar(I) spojevi stabilni uglavnom kao kompleksi.

Standardni redukcijski potencijal bakra je pozitivniji od vodika ($E(Cu^{2+}/Cu) = 0,34 V$) te u reakcijama s kiselinama ne istiskuje vodik. Reagira samo s oksidirajućim kiselinama poput koncentrirane sumporne kiseline (6) ili razrijeđene i koncentrirane dušične kiseline (7) i (8).



Zagrijavanjem bakra na zraku nastaje prah crne boje, bakrov(II)-oksid, CuO , spoj koji je topljiv u kiselinama pri čemu nastaju otopine bakrovih soli. Najpoznatija bakrova sol je bakrov(II)-sulfat pentahidrat, formule $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$, poznatije kao modra galica.

Zahvaljujući izvrsnim svojstvima, bakar spada u skupinu tehničkih metala. U industriji elektroničkih uređaja bakar ima veliku primjenu zbog super vodljivosti elektriciteta (poslije srebra najbolji je vodič struje!), a zbog velike toplinske vodljivosti koristi se u proizvodnji grijača i hladnjaka.

Bakar radi legure s metalima poput cinka, kositra, nikla. Najpoznatije su mjedi (bakar + cink) i bronce (bakar + kositar).

1.2. Kompleksni spojevi

Kompleksni spojevi su složene kemijske vrste čije je intenzivnije proučavanje započelo krajem devetnaestoga stoljeća. Nazivaju se još i koordinacijskim spojevima jer se u ranoj fazi njihovog istraživanja uočilo da se sastoje od centralnog atoma, tj, iona metala i određenog broja molekula/iona koje koordiniraju (okružuju) navedeni centralni ion.

Osnove kemije koordinacijskih spojeva postavio je švicarski kemičar Alfred Werner 1893. godine teorijom koordinacije. Prema toj teoriji atomi metala (M) mogu vezati ili koordinirati molekule ili ione (L) u određenom broju (n) i prostornom razmještau i tako praviti kompleksne (koordinacijske) spojeve, opće formule $[\text{ML}_n]$.

Ulogu centra kompleksa imaju atomi, tj. ioni prijelaznih metala kao što su Cu^{2+} , Cu^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} i drugi. Svi oni imaju manje elektrona od broja koji odgovara najstabilnijoj elektronskoj konfiguraciji, konfiguraciji plemenitog plina. Kako bi nadoknadili manjak i popunili prazne orbitale te ostvarili stabilniju elektronsku konfiguraciju okružuju se kemijskim vrstama koje im mogu donirati parove elektrona. Donori elektronskih parova zovu se ligandi (L u gornjoj formuli). Oni mogu biti neutralne molekule poput vode, H_2O , amonijaka, NH_3 ,

ugljkovog monoksida, CO , ali i anioni kao što su anioni halogenih elemenata (F^- , Cl^- , Br^- , I^-), hidroksidni ion, OH^- , cijanidni ion, CN^- , karboksilatni ion, COO^- ili čak i kationi (nitrozil, NO^+).

Veza između centralnog atoma i liganda kovalentne je prirode jer je nastala donorsko-akceptorskim mehanizmom elektrona; ligandi su donirali elektrone, a metalni ioni su ih akceptirali (prihvatili) pri čemu se stvorio zajednički elektronski par. Ta se veza nekad zvala i koordinativna veza da bi se naglasilo da zajednički elektronski par u takvoj kovalentnoj vezi potječe od liganada koji koordiniraju (okružuju) centralni ion.

Kao što je već ranije rečeno, ligandi okružuju centralni atom u određenom broju, ali i prostornom razmještanju.

Broj liganada koji se vežu na centralni atom zove se koordinacijski broj (KB). Najčešći koordinacijski brojevi su 4, 6 i 8, ali postoje i 2, 3, 5. Taj broj ovisi o prirodi centralnog atoma (o njegovoj elektronskoj konfiguraciji i njegovoj veličini) i o vrsti liganda. Višeatomni ligandi mogu se vezati za centralni atom s jednim elektronskim parom (monodentatni ligandi), s dva elektronska para (bidentatni ligandi) ili više elektronskih parova (polidentatni ligandi). Posebna skupina liganada su kelatni ligandi koji s metalom čine kelate. Kelati su ciklički koordinacijski spojevi u kojima je ion metala koordiniran s dvije ili više donorskih skupina jednog liganda, pri čemu nastaje heterociklički prsten. Kelati s dvije donorske grupe nazivaju se bidentatni kelatni ligandi, s tri tridentatni kelatni ligandi ili općenito, polidentatni ligandi.²

Što se tiče prostornog razmještanja, kompleksni spojevi u prostoru prikazani su kao različita geometrijska tijela, tj. kao koordinacijski poliedri (tetraedar, oktaedar, trigonska bipiramida itd.). Centralni ion nalazi se u središtu tijela, dok su ligandi raspoređeni u vrhovima poliedra. Također, kod kompleksnih spojeva vrlo česta pojava je izomerija.

Za kraj ovog uvodnog dijela, potrebno je naglasiti da je kemija kompleksnih spojeva izrazito složena i da su u ovom potpoglavlju opisani osnovni pojmovi kompleksa koji su potrebni za razumijevanje ovog rada. Detaljnije tumačenje struktura kompleksnih spojeva (teorija kristalnog polja, teorija ligandnog polja, Jahn-Tellerov efekt) može se pronaći u odgovarajućoj literaturi.

§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME

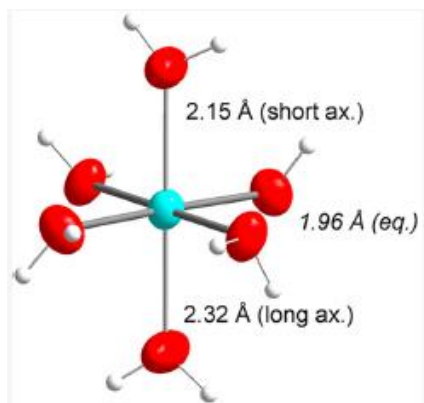
2.1. Kompleksni spojevi bakra(II)

Bakar u spojevima najčešće dolazi u oksidacijskom stanju +2. Elektronska konfiguracija Cu^{2+} iona je $[Ar]3d^9$. Ion Cu^{2+} je jaka Lewisova kiselina (akceptor elektronskog para) što uzrokuje nastajanje razmjerno jakih veza s donorima elektrona kao što su kisik, dušik i anioni sedamnaeste skupine elemenata. U kompleksnim spojevima, bakar(II) može imati koordinacijske brojeve 4, 5 i 6.^{3, 4}

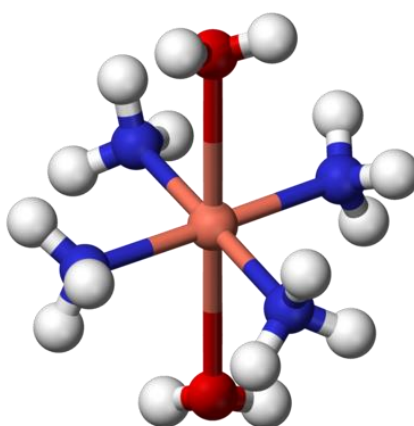
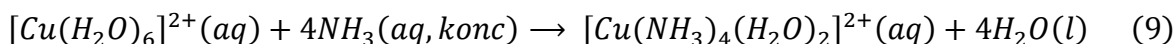
U sljedećim potpoglavljima obradit će se najvažniji kompleksni spojevi bakra(II).

2.1.1. $Cu(II)$ s monodentatnim ligandima

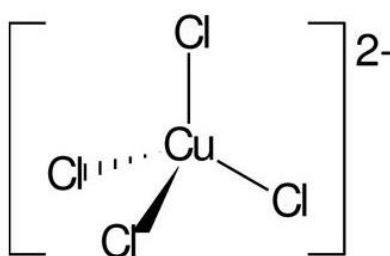
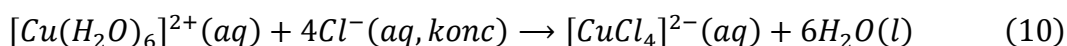
U vodenim otopinama prisutan je heksaaskvabakrov(II)-ion, $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$, koji otopini daje svijetlo plavu boju. Bakar(II) koordiniran je sa šest molekula vode i zaključilo bi se da je koordinacijski broj bakra šest te da su ligandi smješteni u vrhovima oktaedra. Međutim, to nije slučaj. Naime, četiri molekule vode smještene su u ekvatorijalnoj ravnini, gdje udaljenost od centralnog iona bakra do atoma kisika iz molekule vode iznosi 1,96 Å, dok se dvije molekule vode nalaze okomito na ravninu i na većoj udaljenosti od iona bakra nego navedene četiri, točnije 2,15 Å i 2,32 Å.⁵ Stoga je koordinacijski poliedar izduženi oktaedar, a koordinacijski broj se najbliže opisuje izrazom (4+2). Takvu deformaciju opisuje teorija kristalnog polja i Jahn-Tellerov efekt čija je teorija kompleksna i nadilazi temu ovog završnog rada. Struktura iona $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ prikazana je na slici 2.²

Slika 2. Struktura $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ iona⁵

Ako se koncentrirana otopina amonijaka doda u otopinu modre galice, najpoznatije bakrove(II)-soli, doći će do reakcije supstitucije liganada (9). Molekule amonijaka istiskuju molekule vode iz koordinacijske sfere oko bakra zbog njihove različite jakosti. Naime, jakost liganada ovisi o području valnih duljina koje kompleksni ion apsorbira. Amonijak je puno jači ligand od vode pa lako istisne četiri molekule vode smještene u ekvatorijalnom položaju kompleksa, dok dvije molekule vode u aksijalnom položaju ostaju. Otopina nakon izmjene poprima kraljevsko plavu boju. Potpuna zamjena do $[Cu(NH_3)_6]^{2+}$ moguća je samo u tekućem amonijaku. Struktura $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$ prikazana je na slici 3.

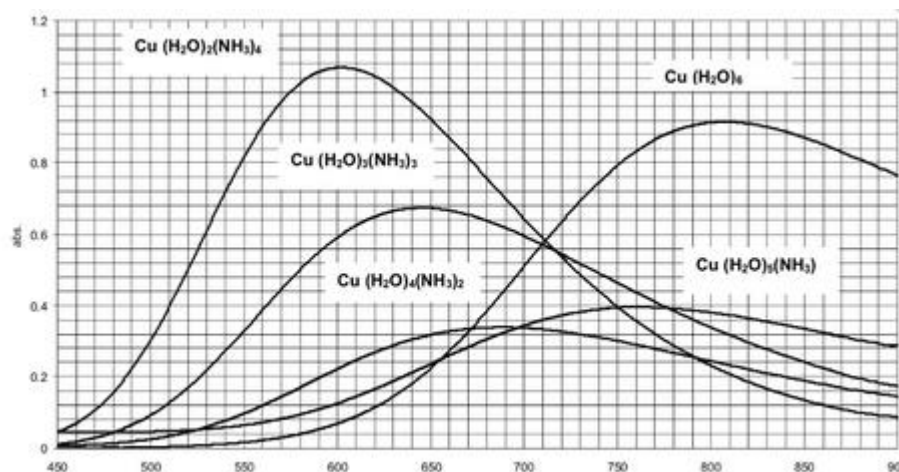
Slika 3. Struktura $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$ iona⁶

Slična situacija nastaje dodatkom koncentrirane klorovodične kiseline u vodenu otopinu Cu^{2+} iona. U ovom slučaju dolazi i do promjene koordinacijskog broja iz šest u četiri. Kloridni su ioni veći od molekula vode, a elektronska gustoća oko klora je znatno veća od one u molekula vode. Stoga, stvaraju puno stabilniji kompleks žute boje, $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ (10). Duljina veze Cu-Cl varira od 2,205 Å do 2,265 Å, kut Cl-Cu-Cl varira od 104,5° do 180°, a time i geometrija od tetraedra do kvadratno planarne.⁷ Struktura tetraedarskog kompleksa prikazana je na slici 4.



Slika 4. Struktura $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ iona⁸

Otopine navedenih kompleksnih spojeva različito su obojane premda imaju isti središnji atom u istom oksidacijskom stanju. Naime, kompleksni ioni istog metala s različitim ligandima apsorbiraju različite valne duljine svjetlosti zbog različitih energijskih razina d orbitala u svakom pojedinom kompleksu. Ligandi su poredani po jakosti na temelju područja valnih duljina svjetlosti koje kompleksni ion apsorbira. Tako, primjerice, kloridni ioni apsorbiraju svjetlost velike valne duljine (crvena svjetlost) pri čemu emitiraju zeleno-žutu boju, boju tetraklorokuprat(II) iona. Promjene maksimuma apsorpcije VIS spektra heksaakvabakar(II) iona povezane s postupnom supstitucijom molekula vode s molekulama amonijaka prikazane su na slici 5. U kompleksu heksaakvabakra(II) iona, molekule vode apsorbiraju svjetlost valne duljine koja je manja od valne duljine kloridnih iona te propuštaju svjetlost svijetlo plave boje koja je karakteristična za heksaakvabakar(II) ion. Pri zamjeni molekula vode s molekulama amonijaka, amonijak sve jače apsorbira svjetlost manje valne duljine (apsorpcijski maksimumi pomaknuti su ulijevo) pri čemu otopina poprima sve tamniju plavu boju, tzv. kraljevsko plavu boju.



Slika 5. Apsorpcijski spektar heksaakvabakar(II) iona i četiri vrste (aminoakva)bakra(II) iona⁹

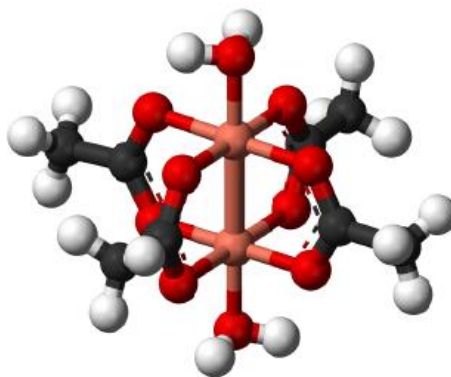
2.1.2. Cu(II) s kelatnim ligandima

Kao što je već ranije rečeno u uvodu, kelatni ligandi su molekule s dvije ili više donorskih skupina pri čemu se vežu na ion metala poput kliješta stvarajući heterocikličke prstenove. Kelatne komplekse najčešće rade organske molekule poput karboksilata ($R - COO^-$), oksalata ($C_2O_4^{2-}$), etilendiamina ($H_2N - CH_2 - CH_2 - NH_2$), pentan-2,4-dionata ($C_5H_7O_2^-$), ali postoje i anorganski ligandi kao što su nitrati i nitriti.

Cu(II) ion najčešće radi bidentatne kelatne komplekse s ligandima poput acetata, acetilacetonata, nitrata.

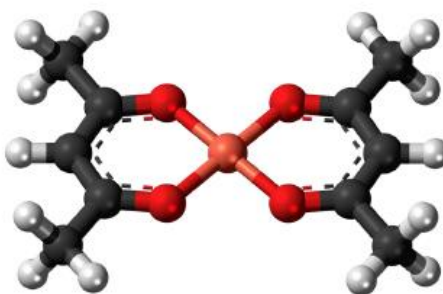
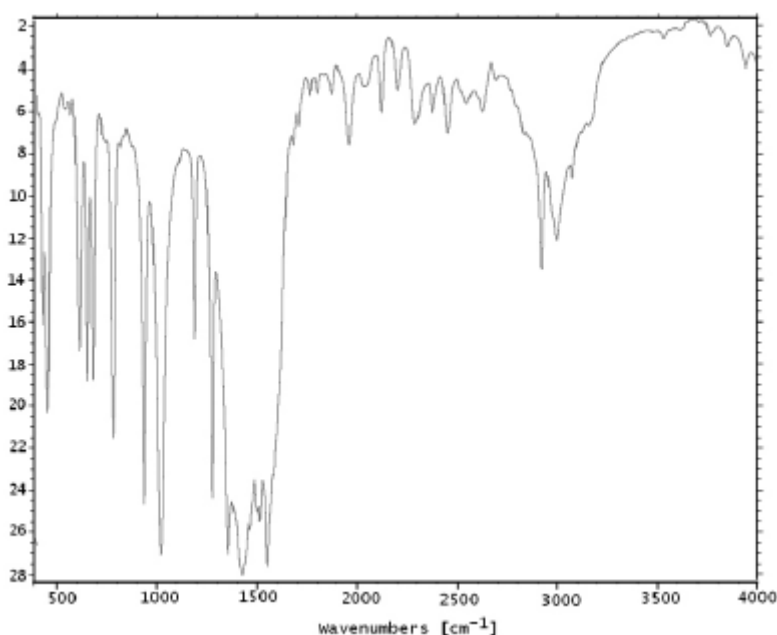
Acetati spadaju u skupinu karboksilatnih aniona koji se na metalne ione vežu preko dva donorna kisikova atoma. Postoji tri načina koordinacije karboksilatnog iona na metalni ion (O-monodentatno, O,O'-kelatno, O,O'-premosno). Bakar(II) ion s acetatom radi premosne kelate u kojem se četiri acetatna liganda premošćuju između dva iona bakra(II) koja su međusobno povezana te čine dimer. Rendgenska struktura navedenog kristala dala je podatke o duljinama veza između atoma i vrijednosti kuteva među atomima: $d(Cu-Cu)=2,62 \text{ \AA}$, $d(Cu-O_{\text{acetat}})\approx 1,95 \text{ \AA}$, $d(Cu-O_{\text{vode}})=2,14 \text{ \AA}$, $d(O-C)\approx 1,26 \text{ \AA}$, $\varphi(O-Cu-O)\approx 92^\circ$, $\varphi(O-Cu-O)\approx 170^\circ$. Također, opažene su vodikove veze između molekula vode i acetatnih skupina susjedne molekule.¹⁰ Cjelokupna struktura ima izgled „pedala na biciklu“ (slika 6). Prema IUPAC-ovoj nomenklaturi, nastali spoj naziva se tetrakis(μ -acetato)diakvadibakar(II). Iz vodenih otopina kristalizira kao dihidrat

(po jedna molekula vode na svakom ionu bakra), premda se molekule vode mogu lako zamijeniti drugim neutralnim ligandima.¹¹

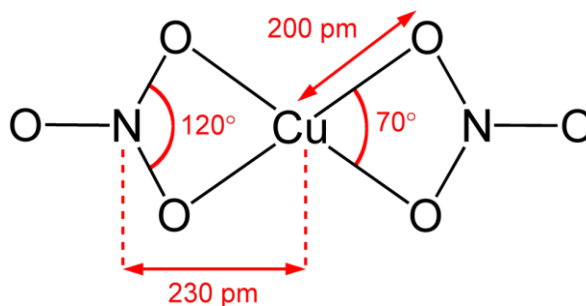


Slika 6. Struktura $[Cu(OCOCH_3)_2(H_2O)]_2$ ¹²

Pentan-2,4-dion ili acetilacetone je slaba kiselina koja u vodenim otopinama disocira pri čemu nastaje rezonancijski stabiliziran pentan-2,4-dionatni (acetilacetonatni) ion koji u koordinacijskoj kemiji ima ulogu vrlo dobrog liganda. Acetilacetonatni ligand najčešće se na metalni ion veže kelatno preko oba kisikova atoma pri čemu nastaje šesteročlani prsten. Metalni ioni u kompleksu s pentan-2,4-dionom najčešće su oktaedarski koordinirani, međutim, reakcijom bakrovih(II)-soli s acetilacetonom uz dodatak baze dobiva se spoj formule $[Cu(C_5H_7O_2)_2]$ u kojem je Cu(II) ion kvadratne koordinacije (slika 7). Duljina veze između bakra i kisika iznosi prosječno 1,92 Å, dok kut između kisika, bakra i kisika u prosjeku iznosi 93,7°. Kristalna struktura bis(pentan-2,4-dionato)bakra(II) stabilizirana je 2,716 Å dugim vodikovim vezama između kisika jedne molekule i vodika iz metilne skupine druge molekule. U otopinama donekle veže Lewisove baze (donore elektronskog para), najviše one s dušikovim donornim atomom (imidazol, piridin). Jedan se ligand veže u aksijalni položaj, ali pri većim koncentracijama liganada dolazi do nastanka geometrijskih izomera.^{Error! Reference source not found.} Na slici 8 prikazan je IR spektar $[Cu(C_5H_7O_2)_2]$. Tanka i oštra vrpca jakog intenziteta na 1529 cm^{-1} odgovara istezanju C-C veza, dok slična vrpca pri 1577 cm^{-1} odgovara istezanju C-O veza. Vrpca srednjeg intenziteta i oštrog kraja pri 2970 cm^{-1} odgovara vibracijama C-H, a vrpca pri 3015 cm^{-1} odgovara vibracijama veze između =C-H.^{13, 14, 15}

Slika 7. Struktura $[Cu(C_5H_7O_2)_2]$ ¹⁶Slika 8. IR spektar $[Cu(C_5H_7O_2)_2]$ ¹⁵

Primjer anorganskog liganda koji s bakrom(II) tvori veći broj kompleksnih spojeva je nitratni ion, NO_3^- . On se na više načina može vezati na metalni centar. Više od dva atoma kisika mogu imati ulogu bidentatnog, kelatnog liganda koji s Cu(II) ionom stvara planarni kompleks kraljevsko plave boje, naziva bis(nitrato-O,O)-bakar(II). Takva struktura postoji samo u plinovitoj fazi (slika 9). Potom, poznat je i kompleks bakra s nitratnim ionom u kojem je bakar koordiniran s pet kisikovih atoma iz šest nitratnih skupina te se takva struktura zove α - $Cu(NO_3)_2$. Također, postoji i β - $Cu(NO_3)_2$. Navedene alfa i beta strukture su kristalne anhidridne forme bakrova(II) nitrata, a postoji još pet kristalnih hidratnih struktura $Cu(NO_3)_2$ od kojih je najpoznatija trihidratna.^{17, 18}

Slika 9. Struktura $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ u plinovitoj fazi¹⁹

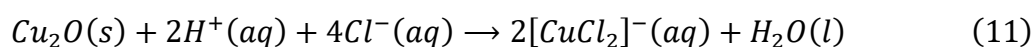
2.2. Kompleksni spojevi bakra(I)

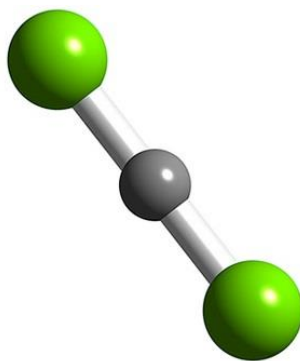
Bakreni(I)-spojevi manje su poznati od bakrovih(II)-spojeva. Elektronska konfiguracija vanjske ljuske bakra(I) je $3d^{10}$ te su zbog toga njegovi spojevi dijamagnetični i, u pravilu, bezbojni. Nestabilni su u vodenim otopinama, kompleksiranjem se stabiliziraju.²⁰

Kao i kod ostalih elemenata jedanaeste skupine PSE, bakar radi mnoštvo kompleksnih spojeva sa stupnjem oksidacije +1, s koordinacijskim brojevima 2 i 3, ali najčešće 4. Neki od njih će se obraditi u ovom potpoglavlju.³

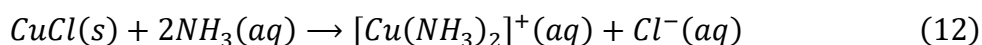
2.2.1. Cu(I) s monodentatnim ligandima

Struktura halogenih kompleksnih spojeva bakra(I) najčešće je opisana formulom $[\text{CuX}_2]^-$, premda se mogu naći i spojevi tipa $[\text{CuX}_3]^{2-}$ i $[\text{CuX}_4]^{3-}$. Struktura $[\text{CuX}_2]^-$ je linearna i prikazana je na slici 10 kao $[\text{CuCl}_2]^-$ ion. Fluoro-kompleksi ne postoje, dok su klorokuprat(I)-ioni vrlo česti. Nastaju reakcijom bakrovog(I)-oksida s klorovodičnom kiselinom (11). Klorokuprat(I)-ion koordiniran je s dva atoma klora, a udaljenost od centralnog bakra i atoma klora varira između $2,0882 \text{ \AA}$ i $2,0958 \text{ \AA}$. Kut između atoma je skoro pa ispruženi ($178,75^\circ$).²¹



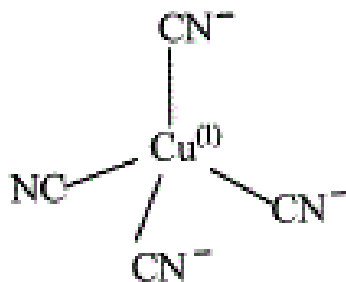
Slika 10. Struktura $[CuCl_2]^-$ iona²²

Potom, poznati su i amino-kompleksi bakra(I): $[Cu(NH_3)_2]^+$ - bezbojan diaminobakar(I)-ion i triaminobakar(I)-ion, $[Cu(NH_3)_3]^+$. Nastaju reakcijom otapanja bakrovog(I)-klorida u otopini amonijaka (12). Diaminobakar(I)-ion je dijamagnetičan i ima linearnu strukturu gdje duljina veze Cu-NH₃ iznosi 2,21 Å. Bakar(I) iz navedenog kompleksa vrlo lako apsorbira kisik iz zraka pri čemu se oksidira u Cu(II), točnije $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, tetraaminobakrov(II)-ion, paramagnetični kompleks kraljevsko plave boje.²³



Najstabilniji kompleksi Cu(I) iona su cijano-kompleksi. Bakar(I) s cijanidima stvara dicijanokuprat(I)-ione, $[Cu(CN)_2]^-$, tricijanokuprat(I)-ione, $[Cu(CN)_3]^{2-}$ i najstabilnije, tetracijanokuprat(I)-ione, $[Cu(CN)_4]^{3-}$ (slika 11). Nastaju otapanjem bakrovog(I) cijanida u suvišku cijanida (13), ovisno o pH vrijednosti. U bazičnim uvjetima nastaju tetracijano kompleksi, a s povećanjem kiselosti prevladavaju dicijano kompleksi. Tetracijanokuprat(I)-ion tetraedarske je strukture s duljinama veza: $d(Cu-C) \approx 1,98 \text{ Å}$ i $d(C-N) \approx 1,14 \text{ Å}$.²⁴



Slika 11. Struktura $[Cu(CN)_4]^{3-}$ iona²⁴

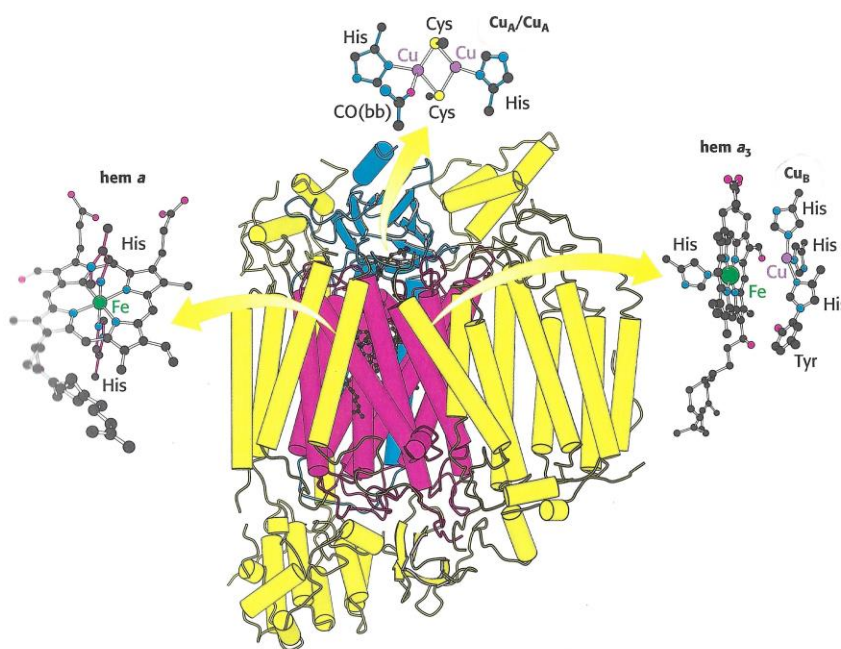
2.3. Bakar u proteinima

2.3.1. Redukcijski potencijal bakra

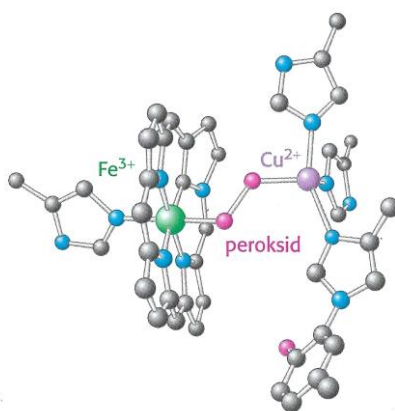
Kao što je poznato, bakar je esencijalan element u ljudskom tijelu te je potreban za razne krucijalne procese. Prisutan je u +1 i +2 oksidacijskom stanju, redukcijski potencijal ($E(Cu^{2+}/Cu^+) = 0,15 V$) mu je vrlo povoljan, prijenos elektrona i prijelaz iz jednog u drugo stanje je brz i moguć pod blagim uvjetima (sličnim fiziološkim). To svojstvo bakra koriste biološki sistemi pa ga se može naći u aktivnim mjestima enzima koji sudjeluju u procesu prijenosa elektrona (respiracijski lanac, fotosinteza, itd.).

U respiracijskom lancu elektroni nastali u ciklusu limunske kiseline u matriksu mitohondrija postepeno se prenose na unutarnju membranu mitohondrija s molekula NADH i $FADH_2$ na molekulu kisika pomoću četiri transmembranska kompleksa (kompleks I, II, III i IV) i mobilnih prenositelja. Kompleks IV zove se citokrom c oksidaza te ona katalizira prijenos elektrona s reduciranog oblika citokroma c (jedan od mobilnih prenositelja elektrona u respiracijskom lancu) na posljednji akceptor elektrona, molekulski kisik. Citokrom c oksidaza sastoji se od 13 polipeptidnih lanaca te dvije prostetičke skupine: dvije skupine hema A (hem a i hem a_3) i tri iona bakra, koji su raspoređeni u dva centra, A i B (slika 12). Jedan centar, Cu_A/Cu_A , sadrži dva bakrova iona premoštena dvama cisteinskim mostovima te taj centar prvi prima elektron reduciranog citokroma c. Preostali bakrov ion, Cu_B , koordiniran je s tri histidinska ostatka, od kojih je jedan kovalentno vezan s tirozinskim ostatkom. Pri prijenosu elektrona bakrovi se centri izmjenjuju između reduciranog oblika (Cu^+) i oksidiranog oblika (Cu^{2+}). Mehanizam citokrom oksidaze je sljedeći: elektroni s dvije molekule citokroma c teku na prvi bakrov centar, Cu_A/Cu_A pa redom na hem a, hem a_3 , drugi bakrov centar Cu_B i konačno na molekulu kisika.

Hem a_3 i Cu_B zajednički čine aktivni centar na kojem se kisik reducira u vodu. Reducirani Cu_B (i željezo iz hema a_3) veže kisik te nastaje peroksidni most (slika 13). Dodatkom dvaju elektrona i dvaju protona svakom kisikovom atomu kada se peroksidni most te nastaju skupine $Cu_B^{2+} - OH$ (i $Fe^{3+} - OH$ u hem dijelu). Reakcijom s još dva protona oslobađaju se dvije molekule vode te enzim dolazi u svoje prvotno stanje, posve oksidirano stanje (14).²⁶

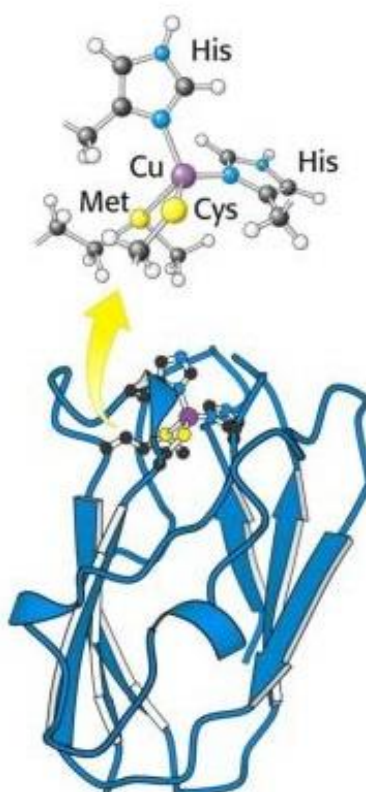
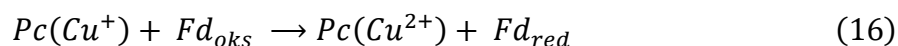
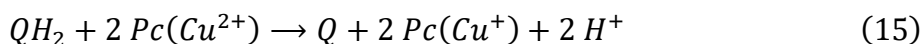


Slika 12. Struktura citokrom c oksidaze²⁶



Slika 13. Peroksidni most²⁶

Fotosinteza je proces stvaranja organskih tvari (ugljikohidrata) i kisika iz ugljikova dioksida, CO_2 i vode H_2O pomoću svjetlosne energije i pigmenata (klorofil a i b, β -karoten, likopen). Događa se u biljnim organelima, kloroplastima i može se odvijati na svijetlu i u tami. Reakcije na svijetlu odvijaju se u fotosustavu II i fotosustavu I koji su međusobno povezani kompleksom citokrom *bf*. Kompleks citokrom *bf* katalizira prijenos elektrona s plastikinola (QH_2) na plastocijanin (Pc), mali, topljivi protein koji sadrži bakar u svom aktivnom centru. Bakar je tetraedarski okružen s četiri aminokiseline: dva histidina, metioninom i cisteinom (slika 14). Primanjem elektrona od citokroma *bf*, bakar se reducira u Cu^+ ion (15), a prijenosom, tj. otpuštanjem elektrona na fotosustav II, točnije na feredoksin, on se ponovo oksidira u Cu^{2+} ion (16).²⁶



Slika 14. Struktura plastocijanina²⁷

2.3.2. Uloga bakra u ljudskom organizmu

Bakar je esencijalan element kojeg čovjek prosječne težine (70 kg) ima približno 150 mg. Ima ga u jetri, mozgu i skeletnim mišićima. Nalazi se u aktivnim mjestima brojnih enzima koji sudjeluju u ključnim staničnim procesima kao što su sinteza ATP-a, metabolizam željeza, sinteza melanina, sinteza vezivnog tkiva, sinteza neurotransmitera i slično. Zbog sposobnosti bakrovih iona da otpuštaju i primaju elektrone većina enzima u gore navedenim staničnim putevima spada u grupu oksidaza, enzima koji kataliziraju oksidacijsko-redukcijske reakcije u kojima je molekulski kisik primatelj elektrona.

Sinteza adenzin-trifosfata (ATP) odvija se procesom oksidativne fosforilacije pumpanjem protona kroz ATP-sintazu iz unutarnje membrane mitohondrija u matriks mitohondrija. Navedeni protoni dobiveni su u redoks reakcijama prijenosa elektrona s kompleksa u respiracijskom lancu. Kompleks koji prenosi elektrone na molekulu kisika je, već ranije spomenuti, citokrom c oksidaza, enzim koji u svom aktivnom mjestu ima tri atoma bakra. Bez njega, sinteza molekula ATP (molekula koje se smatra glavnom energetske „valutom“ u biološkim sustavima) ne bi bila moguća.

Ceruloplazmin je enzim zaslužan za transport bakra u tkiva (uz albumin), ali, još važnije, sudjeluju u metabolizmu željeza kao glavna feroksidaza u krvi - potiče oksidaciju Fe(II) u Fe(III). Tako oksidirano željezo može se vezati na transferin (protein koji na sebe veže dva iona Fe^{3+}) koji prenosi ione željeza kroz organizam. U strukturi ceruloplazmina (132 kDa) nalazi se šest iona bakra koji imaju ulogu oksidansa u navedenoj reakciji feroksidaze. Nedovoljna količina ceruloplazmina, tj. bakra u organizmu dovodi do manjka željeza u krvi te je moguća pojava anemije.^{28, 29, 30}

Tirozinaza je enzim potreban za sintezu melanina koja se događa u melanocitima procesom oksidacije aminokiseline tirozina. U svojem aktivnom mjestu ima dva atoma bakra koji mogu biti u tri različita stanja (metitirozinaza, deoksitirozinaza i oksitirozinaza). Melanin je pigment koji daje boju kože, kose i očiju te štiti našu kožu od štetnog ultraljubičastog zračenja Sunca. Ukoliko je narušena koncentracija tirozinaze (bakra) u organizmu, javljaju se problemi poput depigmentacije, hiperpigmentacije, melanoma.^{31, 32, 30}

Kolagen je glavni vlaknasti protein sisavaca te sa svojim vlaknima osigurava čvrstoću stanica i tkiva. Najviše ga ima u koži, kostima, tetivama, hrskavici i zubima. Lizin oksidaza je izvanstanični enzim koji stvara kovalentne križne veze između kolagenskih niti oksidativnom

deaminacijom lizina i hidroksilizina te tako učvršćuje kolagensku strukturu. Oksidaza je homodimer i u svakom monomeru se nalazi atom bakra koordiniran s tri histidinska ostatka. Navedeni enzim uvelike utječe na razvoj kosti – njihova čvrstoća ovisi o umreženim vezama kolagena. Nedostatak bakra u organizmu dovodi do smanjenja veza između kolagenskih niti te konačno do demineralizacije kosti.^{33, 34, 30}

Bakar također ima ulogu u središnjem živčanom sustavu. Preko citokrom c oksidaze sudjeluje u sintezi mijelinske ovojnice koja pomaže u prijenosu živčanih impulsa. Nadalje, javlja se i u dopamin- β -hidroksilazi, enzimu koji sintetizira neurotransmitere – prenositelje podražaja na stanice. Preciznije, navedena hidroksilaza katalizira pretvorbu dopamina u noradrenalin (jedan od neurotransmitera) uz pomoć kisika i vitamina C kao kofaktora. Sastoji se o četiri identične podjedinice ukupne mase od 290 kDa.³⁵

Iz gore navedenog, vidljivo je da je za pravilno funkcioniranje organizma potrebna regulacija koncentracije bakra. On se unosi hranom (orašastim plodovima, sjemenkama, suhim voćem) te bi zdrava osoba trebala dnevno unijeti 1-2 mg bakra u tijelo. Ukoliko se to ne čini, narušava se ravnoteža njegovog metabolizma te može doći do nastanka raznih poremećaja i bolesti. Već spomenuti poremećaji: anemija, depigmentacija, demineralizacija kosti rezultat su manjka bakra u organizmu, a uslijed njegovog prevelikog nakupljanja u tkivima javljaju se poremećaji i bolesti poput hiperpigmentacije, melanoma, ciroze jetre te neuroloških problema (Wilsonova bolest).

2.4. Zaključak

U radu su prikazani najčešći kompleksi Cu(II) i Cu(I) iona. Ioni Cu^{2+} tvore komplekse s donornim atomima kisika, dušika i halogenih elemenata pri čemu tvore strukture izduženog oktaedra ($KB = (4 + 2)$) ili strukture tetraedra ($KB = 4$, halogeni anioni). Njihove otopine su obojane, najčešće plave boje.

S druge strane, ioni Cu^+ nestabilni su u vodenim otopinama, ali se stabiliziraju tvorbom bezbojnih kompleksnih spojeva koji su u pravilu tetraedarski koordinirani.

Također, bakar ima ključnu ulogu u brojnim fiziološkim staničnim procesima. Zahvaljujući svojem povoljnom redukcijskom potencijalu bakar se nalazi u aktivnim mjestima enzima koji

sudjeluju u mnoštvu oksidacijsko-redukcijskih procesa poput sinteze ATP-a, sinteze pigmenta melanina, sinteze glavnog sastojka vezivnog tkiva, kolagena te sinteze neurotransmitera. Također, ključan je faktor u metabolizmu željeza.

Nedvojbeno, bakar je element koji je zbog svojih fizikalnih i kemijskih svojstava široko zastupljen u našim životima i okolini te će kao takav ostati predmet sadašnjih i budućih istraživanja.

§ 3. LITERATURNI IZVORI

0. <https://www.thebalance.com/biggest-copper-producers-2340291> (datum pristupanja 15. lipnja 2020.)
1. I.Filipović, S.Lipanović, Opća i anorganska kemija, II. dio, Kemijski elementi i njihovi spojevi, Školska knjiga, Zagreb, 1995., str. 1072-1073
2. D.Grdenić, Molekule i kristali, Školska knjiga, Zagreb, 1979. str. 207, 309
3. C.E.Housecroft, A.G.Sharpe, Inorganic Chemistry, Forth Edition, Pearson, New York, 2012, str. 634-639
4. A.Sironić, Priprava i svojstva kompleksa bakra(II) s N,N-dimetil- i N,N-dimetilglicinom, Diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2001., str. 11-12
5. I.Persson, D. Lundber, E.Bajnóczi, K.Klementiev, J.Just, K.Clauss, EXAFS Study on the Coordination Chemistry of the Solvated Copper(II) Ion in a Series of Oxygen Donor Solvents, Inorg.Chem.2020, 59, 9538-9550
6. https://www.wikiwand.com/en/Metal_amine_complex (datum pristupanja 20. lipnja 2020.)
7. M.Czugler, S.Bojja, L.Kotai, A.Rockenbauer, The Effect on HCl on the Copper(II) Chloride/Pyridine/Water System: Synthesis, Properties and Crystal Structure of $[(pyH)_2CuCl_4]$ and $[(pyH)_2Cu_3Cl_8(H_2O)_2]_n$, Article in Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, December 2002
8. <https://slideplayer.com/slide/14529820/> (datum pristupanja 20. lipnja 2020.)
9. <https://www.chegg.com/homework-help/questions-and-answers/electronic-absorption-spectrum-copper-amine-complexes-draw-electron-distribution-d-orbitals-q38132477> (datum pristupanja 20. rujna 2020.)
10. J.Koziskova, F.Hahn, J.Richter, J.Kožišek, Comparison of different absorption corrections on the model structure of tetrakis(μ_2 -acetato)-diaqua-di-copper(II), De Gruyter Open, 2016
11. Z.Popović, Ž.Soldin, M.Đaković, Praktikum anorganske kemije, Upute za internu upotrebu, Zagreb, 2012., str. 13, 53-55
12. [https://en.wikipedia.org/wiki/Copper\(II\)_acetate](https://en.wikipedia.org/wiki/Copper(II)_acetate) (datum pristupanja 23. lipnja 2020.)
13. J.Conradie, Bis(acetylacetonato)copper(II) – structural and electronic data of the natural, oxidized and reduced forms, Data Article Elsevier, 2019

14. N.Ritterskamp, K.Sharples, E.Richards, A.Folli, M.Chiesa, J.Platts, D.Murphy, Understanding the Coordination Modes of $[\text{Cu}(\text{acac})_2(\text{imidazole})_{n=1,2}]$ Adducts by EPR, ENDOR, HYSCORE and DFT Analysis, *Inorg.Chem.*2017, 56, 11862-11875
15. Y.Moreno, R.Arrue, Magnetic and structural study of unsolvated $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$, (acac=acetylacetonate), Article in Journal of the Chilean Chemical Society, December 2013
16. [https://en.wikipedia.org/wiki/Copper\(II\)_acetylacetonate](https://en.wikipedia.org/wiki/Copper(II)_acetylacetonate) (datum pristupanja 23. lipnja 2020.)
17. S.C.Wallwork, W.E.Addison, The Crystal Structures of Anhydrous Nitrates and Their Complexes, Part I, The α Form of Copper(II) Nitrate, *J. Chem. Soc.*, 1965, str. 2925
18. S.I.Trojanov, I.V.Morozov, K.O.Znamenkov, Yu.M.Korenev, Synthesis and X-Ray Structure of New Copper Nitrates: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and β -modification of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, *Z.Anorg.Allg.Chem.* Jul 1995, Abstract
19. [https://en.wikipedia.org/wiki/Copper\(II\)_nitrate](https://en.wikipedia.org/wiki/Copper(II)_nitrate) (datum pristupanja 23. lipnja 2020.)
20. L.Kovačec, Supramolekulsko udruživanje kompleksa bakra(I) i bakra(II) s pirazinskim ligandima, Diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2017., str. 3
21. B.Gomez-Lor, M.Iglesias, C.Cascales, E.Gutierrez-Puebla, M.A.Monge, A Diamine Copper(I) Complex Stabilized in Situ within the Ferrierite Framework. Catalytic Properties, *Chem.Mater.*, 2001., Abstract
22. <https://www.chemtube3d.com/cucl2/> (datum pristupanja 07. srpnja 2020.)
23. M.Rendueles de la Vega, M.Diaz, C.Omar, Cyanide Recovery from Gold Extraction Process Waste Effluents by Ion Exchange I. Equilibrium and Kinetics, Article in Solvent Extraction and Ion Exchange, March 2006, str. 107
24. M.Rendueles de la Vega, M.Diaz, C.Omar, Cyanide Recovery from Gold Extraction Process Waste Effluents by Ion Exchange I. Equilibrium and Kinetics, Article in Solvent Extraction and Ion Exchange, March 2006, str. 107
25. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1040842802000070> (datum pristupanja 07. srpnja 2020.)
26. J.M.Berg, J.L.Tymoczko, L.Stryer, Biokemija, 1. izdanje (hrvatsko), Školska knjiga, Zagreb, 2013, str. 514-516 i 551

27. <https://www.slideserve.com/jeremy-duffy/plastocyanin-a-small-soluble-copper-protein>(datum pristupanja 08. srpnja 2020.)
28. W.Chan, O.Rennert, The Role of Copper in Iron Metabolism, Annals of Clinical, and Laboratory Science, Vol. 10, No 4, 1980
29. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK554422/> (datum pristupanja 26. rujna 2020.)
30. M.Riaz, G.Muhammad, Copper Deficiency in Ruminants in Pakistan, Matrix Science Medica (MSM) 2 (1), 2018, 18-21
31. <https://www.sciencedirect.com/topics/biochemistry-genetics-and-molecular-biology/tyrosinase> (datum pristupanja: 26. rujna 2020.)
32. K.Likhitwitayawuind, Stilbenes with tyrosinase inhibitory activity, Article in Current Science, January 2008.
33. W.Lin, L.Xu, G.Li, Molecular Insights Into Lysyl Oxidases in Cartilage, Regeneration and Rejuvenation, Frontiers in Bioengineering and Biotechnology, 30 April 2020.
34. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4481240/> (datum pristupanja 27. rujna 2020.)
35. M. Manto, Abnormal Copper Homestasis: Mechanisms and Roles in Neurodegeneration, Toxics 2014, 2, str. 328-332