

# Zrenje banana i neobični kompleksi bakra s biljnom aminokiselinom

---

**Dičak, Petra**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2017**

*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:217:540394>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-12-23**



*Repository / Repozitorij:*

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





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijски odsjek

Petra Dičak

Studentica 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

# **Zrenje banana i neobični kompleksi bakra s biljnom aminokiselinom**

**Završni rad**

Rad je izrađen u Zavodu za anorgansku kemiju

Mentor rada: izv. prof. dr. sc. Nenad Judaš

Zagreb, 2017.



Datum predaje prve verzije Završnoga rada:

Datum ocjenjivanja Završnoga rada i polaganja Završnoga ispita:

Mentor rada: izv. prof. dr. sc. Nenad Judaš

Potpis:



## Sadržaj

§ SAŽETAK.....	VII
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME .....	2
2.1. Rast i razvoj biljaka – biljni hormoni .....	2
2.2. Zrenje banana .....	3
2.2.1. Biosinteza etena .....	6
2.2.2. Djelovanje etena na stanice voća.....	10
2.3. Kompleksi bakra .....	12
2.3.1. Kompleks $[Cu(acac)_2]_3 \cdot 4 H_2O$ .....	13
2.3.2. Kompleksi bakra(II) s drugim aminokiselinama .....	15
§ 3. LITERATURNI IZVORI.....	XVIII



## § Sažetak

Biljni hormoni važni su čimbenici u razvijanju biljke i njezinih plodova. Etilen (eten), biljni hormon koji se pri normalnim uvjetima tlaka i temperature nalazi u plinovitome agregacijskom stanju, lako se kreće kroz biljna tkiva, a regulacija njegove biosinteze i djelovanja vrlo je bitna za životni ciklus biljke. Banana je voće koje je iznimno osjetljivo na koncentraciju etilena u svojem okruženju, a promjene se mogu vidjeti na fenotipskim karakteristikama ploda. Biosinteza etilena opisana je s nekoliko bitnih koraka, od kojih je najvažniji međukorak biosinteza 1-aminociklopropan-1-karboksilne kiseline,  $C_4H_7NO_2$  (acc). Njezina regulacija iznimno je važna jer u sljedećem koraku biosinteze nastaje etilen. Njegovo djelovanje na stanice biljke opisano je na molekulskoj razini. Mnogo se čimbenika mora zadovoljiti da bi stanica mogla reagirati na signale koji dolaze na receptore.

Bakrovi(II) ioni tvore mnoge stabilne komplekse. Koordinacijski broj bakrovih iona u takvim spojevima kreće se od četiri do šest. Kompleksi bakra s raznim aminokiselinama zanimljivi su te se u novije vrijeme rade mnoga istraživanja na tome području. Kompleks bakra s 1-aminociklopropan-1-karboksilnom kiselinom neobičan je zbog svoje kristalne strukture koja je tek nedavno otkrivena.





## § 1. UVOD

Za svaku vrstu i sortu voća i povrća karakteristični su procesi rasta, zrenja i dozrijevanja. Mnogo čimbenika utječe na konačan oblik ploda. Među one najvažnije ubrajaju se temperatura, klima i tlo, odnosno tvari s kojima dolazi u doticaj. U ovome radu bit će objašnjen utjecaj etena, plinovitoga biljnog hormona, na rast i razvoj biljaka, točnije banana. Mehanizam nastanka etena kreće od aminokiseline metionina, a kao glavni međuprodukt sinteze etena javlja se 1-aminociklopropan-1-karboksilna kiselina,  $C_4H_7NO_2$  (acc). Pokazalo se da je upravo taj spoj prekursor etena i bitno regulacijsko mjesto u njegovu mehanizmu biosinteze. Novija istraživanja ispituju ulogu acc kao samostalne signalne molekule te se radi na razjašnjenju mehanizma transporta acc-a kroz biljku.

1-aminociklopropan-1-karboksilna kiselina tvori neobičan kompleks s ionima bakra. Najstabilnije oksidacijsko stanje bakra je +II pa se upravo Cu(II) ioni javljaju u tome kompleksu. Detaljno će biti prikazana i opisana struktura toga kompleksa koja je otkrivena difrakcijom rendgenskih zraka na jediničnome kristalu (monokristalu). Na biokemijskome i molekulske nivou bit će opisan put od dolaska molekule etena na receptor u stanici, do odgovora stanice na njega.

## § 2. PRIKAZ ODABRANE TEME

### 2.1. Rast i razvoj biljaka – biljni hormoni

U biljkama, regulacija i koordinacija metabolizma i rasta ovise o kemijskim signalima koji putuju iz jednoga dijela biljke u drugi, a nazivamo ih regulatori rasta ili biljni hormoni. Biljne hormone razvrstavamo u pet skupina: auksini, giberlini, citokinini, abscizinska kiselina (aba) i etilen. Biljni hormoni ili fitohormoni su spojevi koji kontroliraju rast i razvoj biljke djelujući na diobe te rast i diferencijaciju stanica. Oni također određuju oblik cvijeta, stabljike, listova, opadanje lišća, vrijeme sazrijevanja plodova, spol cvijeta te koje tkivo raste prema gore, a koje prema dolje. Za razliku od ljudi i životinja, biljke nemaju žlijezde koje proizvode njihove hormone. Umjesto toga, svaka biljna stanica sposobna je proizvesti potrebni hormon. Biljni hormoni ključni su za rast biljke, jer bez njih biljka bi bila samo hrpa stanica.

Glavne uloge auksina su poticanje produženoga rasta stanica biljaka i koleoptila (koleoptil obavija najmlađe listove travâ). Koncentracija auksina povećava se u tami, a smanjuje na svjetlu.

Giberelini se mogu definirati i kao giberelinske kiseline koje se prema međunarodnim propisima označavaju kao GAn, gdje je n redni broj dotičnoga giberelina. Giberelini utječu na izduživanje biljaka, pospješuju klijanje sjemena, neutraliziraju potrebu biljke za dugim danom i niskim temperaturama, utječu na bolji razvoj ploda, itd.

Citokinini su skupina biljnih hormona koji stimuliraju diobu stanica. Prisutni su u niskim koncentracijama u svim biljnim tkivima, a najvišu koncentraciju dostižu u tkivima koja aktivno rastu kao što su vrškovi korijena, embriji i plodovi.

Apscizinska kiselina (aba) je biljni hormon koji stimulira apscisiju, odnosno otpadanje listova i plodova. Primarni hormon koji izaziva otpadanje listova je etilen, dok je djelovanje aba-e indirektno. Sam mehanizam djelovanja ovoga hormona na apscisiju nije dovoljno istražen, ali je uočen kod mnogih biljnih vrsta.

Etilen je jedini biljni hormon u plinovitome stanju pri normalnim uvjetima. Još u prošleme stoljeću, kada se za uličnu rasvjetu koristio plin, zapaženo je da na pojedinim stablima iznenada opadaju listovi. To se događalo na mjestima gdje je iz plinovoda istjecala plinska smjesa čiji je jedan sastojak bio i etilen. Etilen djeluje i na biljku u kojoj je nastao, ali

i na susjedne biljke. Inhibira izduživanje, a stimulira debljanje stabljike. On regulira dozrijevanje plodova i druge procese povezane sa starenjem listova i cvjetova te otpadanje listova i plodova. Djeluje u vrlo malim koncentracijama i najčešće ga proizvode tkiva koja stare. Zreli plodovi oslobađaju etilen koji utječe na sazrijevanje nezrelih plodova, ako su zajedno uskladišteni. Djelovanje etilena osobito je izraženo u fazi zrenja plodova. Naime, mnogi plodovi u određenome stadiju dozrijevanja, koje je obilježeno intenzivnim disanjem, proizvode dosta etilena koji potiče plodove u neposrednoj blizini na brže dozrijevanje.<sup>1</sup>

## 2.2. Zrenje banana

Zrenje voća predstavlja proces u kojemu voće postiže svoj željeni okus, boju, veličinu, kvalitetu i druge strukturne osobine. Nakon zrenja slijedi dozrijevanje. Za vrijeme dozrijevanja voća zbiva se niz kompleksnih, međusobno ovisnih, fizioloških procesa koji nastaju kao posljedica biokemijskih reakcija u stanicama (na unutarstaničnom i molekularnom nivou) ograničenih najčešće na tkivo ploda. To je faza karakterizirana visokom kataboličkom i anaboličkom aktivnošću, koju naročito uvjetuje aktivnost enzimskih sustava i fitohormona. Sam proces dozrijevanja pojačava funkcije enzimskih sustava, izazivajući sintetiziranje novih. U tome procesu bitnu ulogu ima pretvorba škroba u šećere.

Kako postoji jasna granica između zrenja i dozrijevanja, voće dijelimo na klimakterijsko i neklimakterijsko. Ovaj fenomen povezan je s respiracijom i biosintezom etena. Klimakterijsko voće postiže klimakterijski uspon disanja, što je granica dozrijevanja plodova. Klimakterijski maksimum je kraj dozrijevanja i predstavlja ranu fazu senescencije (starenja). Plodovi su tada najpogodniji za konzumiranje, stoga se ta faza naziva konzumna zrelost ploda. Neki od primjera klimakterijskoga voća su: jabuka, kruška, šljiva, breskva, banana, marelica, avokado. U većini slučajeva, dozrijevanje voća počinje pojavom takozvanoga klimakterijskog uspona, tj. pojačanom respiracijom.

Kod neklimakterijskoga voća, nema klimakterijskoga uspona. Primjeri neklimakterijskoga voća su: agrumi, jagode, grožđe, trešnje i višnje. Drugim riječima, klimakterijsko voće nastavlja dozrijevati nakon branja, dok neklimakterijsko ne nastavlja. Dozrijevanje klimakterijskoga voća može se potaknuti prisutnošću već i male koncentracije etena. Neklimatekterijsko voće neće reagirati na prisutnost etena.

Dozrijevanje plodova očituje se na nekoliko načina:

- promjenom boje vanjskoga sloja ploda (epiderme) – u nezrelome voću. prevladava zelena boja koja potječe od pigmenta klorofila, a poslije se javljaju i drugi prirodni pigmenti kao što su karotenoidi (narančasta boja), flavini (žuta), antocijani (crvena) i ostali,
- omekšavanje teksture ploda – počinje uslijed hidrolize netopljivih protopektina u topljive pektinske tvari,
- promjena u kemijskome sastavu staničnoga soka – dolazi do hidrolize škroba u šećere, oksidacije nekih kiselina, razgradnje tanina,
- nakon branja nastavlja se stanično disanje – proces primanja kisika i otpuštanja CO<sub>2</sub> kao i transpiracija – proces otpuštanja vode.

Faktori koji utječu na dozrijevanje mogu se podijeliti na vanjske (temperatura, mikroorganizmi, enzimi, svjetlost, ventilacija (prozračnost), sastav atmosfere u kojoj se nalazi plod...) i unutarnje (rezultiraju iz kemijskoga sastava, fizičke strukture, variraju od sorte do sorte).

Pri kontroliranim uvjetima temperature i vlažnosti, najpogodnijom metodom dozrijevanja pokazala se primjena plinovitoga etena, koji nije štetan za zdravlje. Eten može ubrzati promjenu boje, npr. limuna ili banane iz zelene (posljedica pigmenta klorofila) u žutu (pigment flavin). Zeleni klorofil se raspada u prisutnosti etena i time flavini i ostali pigmenti više dolaze do izražaja na površini plodova.<sup>2</sup>

Banana (lat. *Musa*) je rod jednosupnica iz porodice bananovki (*Musaceae*) kojemu pripadaju 72 vrste trajnica čiji je plod, banana, široko rasprostranjen u ljudskoj ishrani. Banane su zeljaste voćke drvolikoga izgleda koji mu daju tijesno priljubljeni lisni rukavci, čineći na taj način prividno deblo. Listovi su veliki, a iz podraslih plodnica cvjetova razvija se mesnati plod (slika 1).<sup>3</sup>



Slika 1. Plodovi, listovi i stabljika banane.<sup>4</sup>

Banana je najbolji primjer na kojem se vidi utjecaj etena na dozrijevanje voća. Prema njezinu izgledu i okusu, jasno se može pratiti proces zrenja i utjecaj etena na kemijski sastav biljke. Banana sadrži triptofan, aminokiselinu koju tijelo pretvara u serotonin, poznat po tome što opušta, poboljšava raspoloženje i daje osjećaj sreće. Sadrži i veliku količinu kalija, koji je bitan za kontrakciju mišića i pravilan rad živčanoga sustava. U usporedbi s jabukom, ima čak četiri puta više bjelančevina, dva puta više ugljikohidrata, tri puta više fosfora, pet puta više vitamina A i željeza i dva puta više svih ostalih vitamina i minerala.<sup>5</sup> U tablici 1 prikazan je kemijski sastav banane u 100 g ploda.

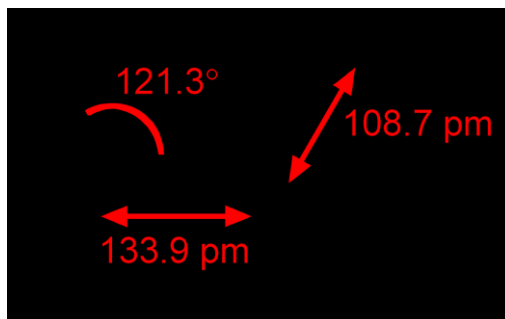
Tablica 1. Količine hranjivih tvari u 100 g ploda banane.<sup>6</sup>

Kemijski sastav	Vrijednost
<b>Energija</b>	371 kJ (89 kcal)
<b>Ugljikohidrati</b>	22,84 g
Šećeri	12,23 g
Dijetalna vlakna	2,6 g
<b>Masti</b>	0,33 g
<b>Proteini</b>	1,09 g
<b>Vitamini</b>	
Tiamin (B1)	0,031 mg
Riboflavin (B2)	0,073 mg
Niacin (B3)	0,665 mg
Pantotenska kiselina (B5)	0,334 mg
Vitamin B6	0,4 mg
Folat (B9)	20 µg
Kolin	9,8 mg
Vitamin C	8,7 mg
<b>Minerali</b>	
Željezo	0,26 mg
Magnezij	27 mg
Mangan	0,27 mg
Fosfor	22 mg
Kalij	358 mg
Natrij	1 mg
Cink	0,15 mg
<b>Ostali sastojci</b>	
Voda	74,91 g

Banane se beru zelene i pakiraju u kutije koje se stavljaju u komore ispunjene plinovitim etenom kako bi se ubrzao proces dozrijevanja. Bitno je održavati uvjete temperature i vlažnosti u optimalnim granicama za razvoj biljke. Niske temperature (do 13 °C) usporavaju zrenje, dok ga više temperature (iznad 17 °C) potiču. Prisutnost 1-metilciklopropena (1-mcp) i plinovitoga CO<sub>2</sub>, inhibira sintezu etena u biljkama. Prilikom kontakta 1mcp i vode, otapa se nosač aktivne tvari i dolazi do oslobađanja plina. 1-mcp ima široki spektar djelovanja: omogućuje dulje očuvanje čvrstoće, smanjuje respiraciju plodova, smanjuje stvaranje etilena, itd. Na učinkovitost 1-mcp znatno utječe kvaliteta plodova u berbi. Podizanje koncentracije ugljikova dioksida također usporava procese raspada koji nastaju povredama tijekom hlađenja, odnosno simptome koji se javljaju na nekom tropskom i subtropskom voću.<sup>7</sup>

### 2.2.1. Biosinteza etena

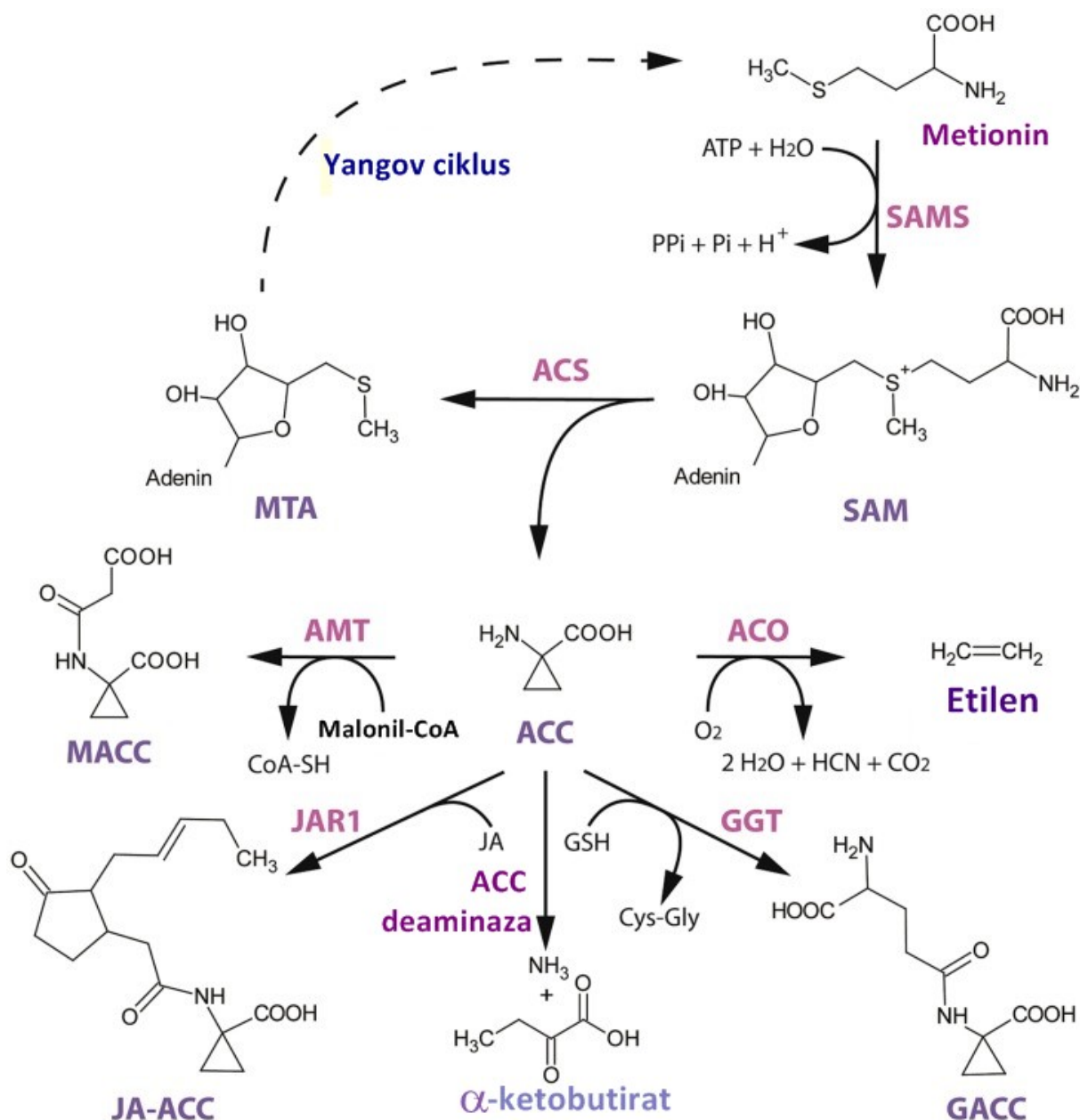
Eten ili etilen je nezasićeni ugljikovodik molekulske formule  $C_2H_4$ . Struktura etena prikazana je na slici 2.



Slika 2. Struktura molekule etena  $C_2H_4$ .<sup>8</sup>

Eten je plin bez boje, mirisa i okusa. Slabo je topljiv u vodi. Ruski znanstvenik, Dimitrij Nikolajevič Neljubov, je 1901. godine dokaza djelovanje etena kao biljnoga hormona. Bio je to prvi otkriveni biljni hormon i jedini biljni hormon u plinovitome stanju. Danas se eten najviše primjenjuje u sazrijevanju voća, gdje stimulira klijanje sjemena, potiče cvjetanje i potpomaže zrenje voća. Da bi se jasnije razumjelo njegovo djelovanje, prvo treba objasniti mehanizam njegove biosinteze. Jedan od načina biosinteze etena u stanicama biljke je dobivanje etena iz aminokiseline metionina. Taj mehanizam predložili su znanstvenici Douglas Adams i Shang Fa Yang 1977. godine. Cjelokupni mehanizam biosinteze prikazan je shemom 1 (str. 8).





Shema 1. Biosinteza etena i metabolizam 1-aminociklopropan-1-karboksilne kiseline.<sup>9</sup>

Prvi korak sinteze uključuje pretvorbu metionina u S-adenozil-L-metionin (sam) pomoću enzima sam-sintetaze (SAMS) koja koristi ATP. Drugi korak je nastanak 1-aminociklopropan-1-karboksilne kiseline (acc) preko enzima acc-sintaze (ACS). U tom koraku uz acc nastaje i 5'-metiltioadenozin (MTA). MTA se može vratiti u metionin nizom kemijskih reakcija. Taj kružni proces metionina, često se naziva i Yangov ciklus. Acc-sintaza (ACS) pripada obitelji PLP-ovisnih enzima koji koriste vitamin B6 kao kofaktor. ACS se

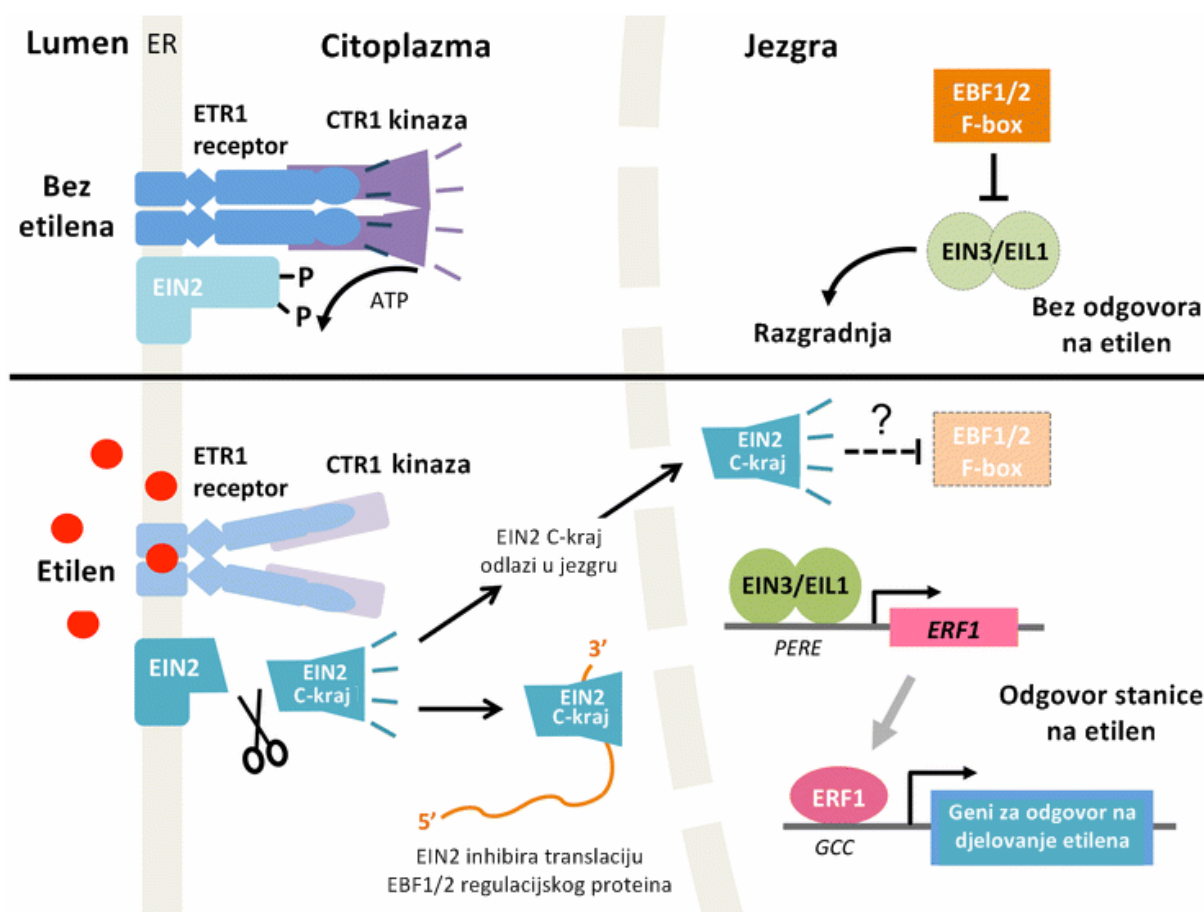
nalazi u citosolu. Aktivatori toga enzima su auksin, citokinin, eten, bakar, itd. Uloga acc-a kao prekursora etena vrlo je složena i nije u potpunosti istražena. To je regulacijsko mjesto koje određuje koliko će etena i u kojim uvjetima nastati u stanici. Treći i krajnji korak u biosintezi pretvorba je acc-a u eten. Reakcija se zbiva na acc-oksidazi (ACO) u prisutnosti molekuskoga kisika. Uz eten u reakciji nastaje i cianoformatni anion,  $[\text{NCCO}_2]^-$ , koji je nestabilan i raspada se na ugljikov dioksid i cianatni ion. ACO pripada velikoj obitelji dioksidogenaza kojima Fe(II) služi kao kofaktor, a hidrogenkarbonatni anion kao aktivator. Neka istraživanja pokazuju da se ACO nalazi u citosolu, dok ga neka smještaju u membranu stanice. Pretpostavlja se da postoje dva sustava za regulaciju biosinteze etena u biljkama. To su sustav I i sustav II. Sustav I djeluje i u klimakterijskome i u neklimakterijskome voću na primarnu proizvodnju etena, ali i na proizvodnju uzrokovanu oštećenjem ploda. Sustav II odgovoran je za porast proizvodnje etena tijekom zrenja klimakterijskoga voća. Premda su i ACS i ACO dobro proučeni enzimi, još je mnogo neodgovorenih pitanja u vezi njihova djelovanja i uloge u stanici. Osim biosinteze etena, acc tvori razne derivate i može sudjelovati u drugim reakcijama metabolizma. Najpoznatiji derivati acc-a su malonil-acc (macc),  $\gamma$ -glutamil-acc (gacc) i jasmonil-acc (ja-acc). Macc nastaje pomoću enzima acc-*N*-malonil transferaze (AMT) iz acc-a i malonil-CoA. Drugi produkt reakcije je koenzim A. Nije još do kraja razjašnjena uloga derivata, ali pokazalo se da bi macc mogao imati ulogu u regulaciji acc-a. Naime, utvrđeno je da povišenje koncentracije etena aktivira enzim AMT i potiče pretvorbu acc-a u macc. Macc ima sposobnost prelaska iz citosola u vakuolu. Moguća je i hidroliza macc-a u acc kad se zadovolje uvjeti u stanici. Taj primjer dodatno potvrđuje regulacijski karakter derivata acc-a. Drugi derivat, gacc, nastaje reakcijom tripeptida glutationa (GSH) i acc-a pomoću enzima  $\gamma$ -glutamil-transpeptidaze (GGT). Ja-acc, treći derivat acc-a, dobije se reakcijom jasmonske kiseline i acc-a. U reakciji sudjeluje enzim jasmonska kiselina – amido-sintetaza (JAR1). Smatra se da je ja-acc odgovoran za povećanu proizvodnju etena, što rezultira inhibicijom rasta korijena biljke. Ovime je opisan jedan od načina regulacije količine acc-a u stanici. Drugi način kontrole količine acc-a u stanici je deaminacija acc-a kojom nastaje  $\alpha$ -ketobutirat. Ključni enzim u toj reakciji je ACC deaminaza. Ukoliko je ACC deaminaza aktivna, smanjit će se koncentracija acc-a u stanici, a time i koncentracija etena. Smanjenjem koncentracije etena, rast korijena biljke neće više biti inhibiran u tolikoj mjeri. Što se tiče transporta acc-a kroz biljku, nisu u potpunosti istraženi mehanizmi kojima se acc prenosi. Pretpostavlja se da acc putuje kroz ksilem od korijenja do

izdanaka biljke. *acc* ne prelazi u eten u korijenju zbog nedostatka kisika i male koncentracije enzima ACO. Najnovija istraživanja pokazuju svojstvo *acc*-a kao signalne molekule neovisne o etenu. Može se zaključiti da je uloga *acc*-a ključna u biosintezi etena i da je vrlo složeno regulacijsko mjesto koje se još treba detaljnije istražiti.<sup>9</sup>

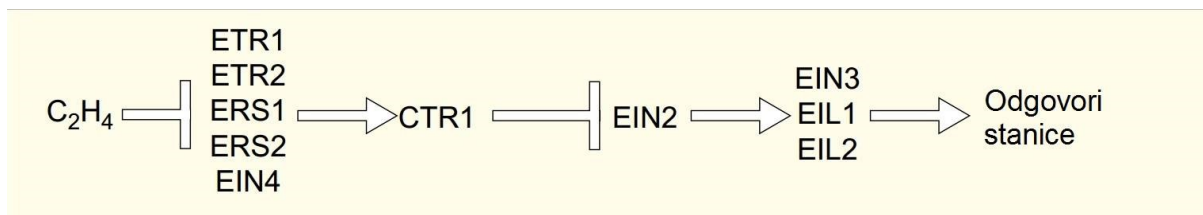
### 2.2.2. Djelovanje etena na stanice voća

Utjecaj etena na rast i razvoj biljaka najdetaljnije je proučavan na modelu organizama roda *Arabidopsis*. Općenito je utvrđeno da eten ima višestruku ulogu u metaboličkim procesima biljke. Eten potiče klijanje sjemenja, brzinu rasta i veličinu listova, starenje biljke i mnoge druge procese. Regulacija je postignuta na razini transkripcije gena.<sup>10</sup>

Stanice detektiraju molekule etena pomoću receptora na membrani endoplazmatskoga retikuluma (ER), dvokomponentne histidin kinaze (senzor + regulator odgovora). Vezanjem etena na receptor, mijenja se konformacija receptora. Pomoću ATP-a, dolazi do autofosforilacije prijenosne domene i fosforilira se ogranak histidina. S toga ogranka fosfat se prenosi na ogranak asparagina u regulatoru odgovora. Fosforilirani regulator odgovora može se prenijeti u jezgru i djelovati kao transkripcijski fraktor ili obaviti neku drugu funkciju u stanici. Postoji pet različitih vrsta receptora; ETR1, ETR2, EIN1, ERS1, ERS2. Receptor veže eten pomoću kofaktora, atoma bakra. Receptor stvara kompleks s drugim enzimom CTR1, serin/treonin protein kinazom. Kompleks je negativni regulator aktivnosti gena. U odsutnosti etena, kompleks je aktivan, ali vezanjem etena na receptor, kompleks se inaktivira i stanica šalje odgovor na vezanje etena. Kada je eten prisutan, CTR1 se inaktivira, što rezultira aktivacijom prvoga pozitivnog signalnog regulatora (EIN2) od kojega kreće pozitivna signalna kaskada. EIN2 je membranski protein čija funkcija još uvijek nije do kraja poznata. EIN2 spada u nRAMP, obitelj metalnih prijenosnika. Kada nema etena, EIN2 inhibira translaciju dvaju regulatornih proteina, tzv. „F-box“ proteina. Ta dva regulatorna proteina potiču razgradnju dvaju transkripcijskih faktora, EIN3 i EIL1, pa signalni put tu prestaje. Ako se oni ne razgrade, odnosno ako je EIN2 aktivan, signal se može prenositi dalje. Signal se s EIN2 prenosi na EIN3, a nakon toga na transkripcijski faktor ERF1 koji inducira transkripciju velikoga broja gena.<sup>11</sup> Detaljan mehanizam ovoga prijenosa signala prikazan je shemom 2, a sažeti mehanizam prijenosa signala shemom 3.



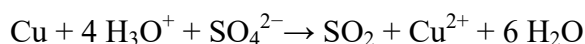
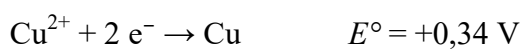
Shema 2. Mehanizam prijenosa signala od receptora za etilen na membrani endoplazmatskoga retikuluma do transkripcije gena u jezgri. Gornji dio slike: U odsutnosti etilena, receptor za etilen (prikazan kao ETR1) aktivira CTR1 protein kinazu, koja inhibira EIN2. U jezgri se dva transkripcijska faktora EIN3/EIL1 razgrađuju. Donji dio slike: U prisutnosti etilena, receptori više ne aktiviraju CTR1 protein kinazu, što rezultira otpuštanjem C-kraja EIN2 u jezgru. C-kraj EIN2 inhibira translaciju „F-box“ proteina, EBF1/2. EIN3/EIL1 se stabiliziraju i reguliraju opsežnu transkripcijsku kaskadu, koja uključuje transkripcijski faktor ERF1.<sup>11</sup>



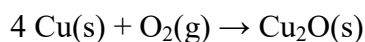
Shema 3. Provođenje signala kroz stanicu preko nekoliko receptora i proteina.<sup>10</sup>

### 2.3. Kompleksi bakra

Bakar je kemijski element koji u periodnome sustavu elemenata nosi simbol Cu, atomski (redni) broj mu je 29, a relativna atomska masa 63,546. Pokazuje se kao najmanje reaktivan kemijski element prve periode prijelaznih kemijskih elemenata. U odsutnosti zraka, ne reagira s neoksidirajućim kiselinama, odnosno s kiselinama koje nemaju izražena oksidacijska svojstva poput klorovodične, fosforne ili oksalne kiseline. Reagira s dušičnom kiselinom i vrućom koncentriranom sumpornom kiselinom.



U prisutnosti zraka, reagira s razrijeđenim kiselinama. Reagira s vodenom otopinom amonijaka dajući  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  ione. Elementarni bakar pri visokim temperaturama s molekulama kisika daje  $\text{Cu}_2\text{O}$ .



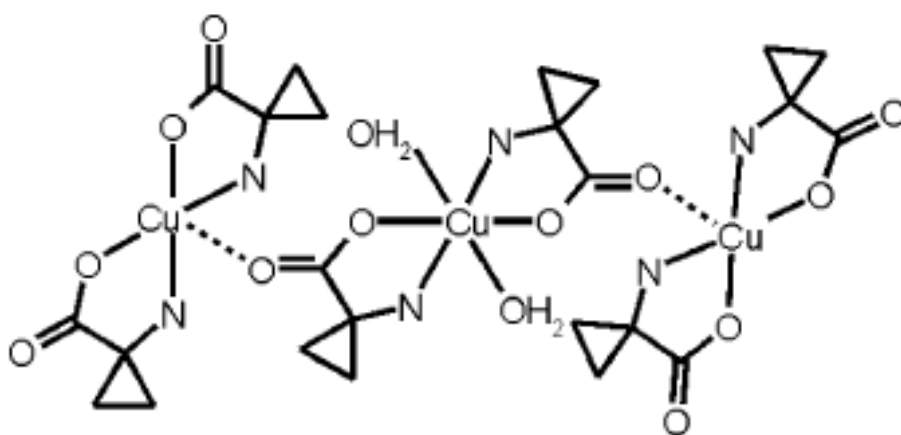
Bakar se pojavljuje u oksidacijskim stanjima od +I do +IV. Jedini je element prve prijelazne serije metala d-bloka kojemu je oksidacijsko stanje +I stabilno, dok se rijetko pojavljuje kao Cu(III) i Cu(IV). Najstabilniji, Cu(II) ion, radi komplekse s raznim ligandima. Zbog njegove elektronske konfiguracije (9 elektrona ima energiju 3d-orbitala) moguća je pojava Jahn-Tellerovog efekta. Vodena otopina  $\text{Cu}^{2+}$  iona sadrži  $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  ione. Kompleksi bakra(II) s ligandima koji sadržavaju O- i N-donorne atome vrlo su uobičajeni, a koordinacijski broj bakra u njima se kreće od četiri do šest.

Dodatkom vodene otopine amonijaka u vodenu otopinu  $\text{Cu}^{2+}$  iona, samo se četiri molekule vode zamjene s četiri molekule amonijaka pri čemu nastaje kompleks  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)_2]^{2+}$ . Kompleks  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  može se dobiti dodatkom koncentrirane amonijeve lužine u vodenu otopinu  $\text{Cu}^{2+}$  iona. Prostorna građa kompleksa bakra(II) može biti: planarna, kvadratno piramidalna, trigonsko bipiramidalna, tetraedarska ili oktaedarska.<sup>12</sup>

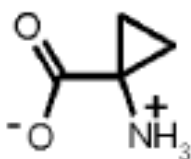
Atomi bakra sudjeluju u mnogim fiziološkim procesima biljaka. Esencijalan je za normalan rast i razvoj biljke. U prevelikim dozama toksičan je za biljku i inhibira njezin rast, stoga je vrlo važno spriječiti nagomilavanje slobodnih iona bakra i osigurati njihov transport kroz cijelu biljku.<sup>13</sup>

### 2.3.1. Kompleks $[\text{Cu}(\text{acc})_2]_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

Biokemijska istraživanja pokazala su da  $\text{Cu}(\text{II})$  radi komplekse s raznim aminokiselinama i oligopeptidima. Jedan takav spoj,  $[\text{Cu}(\text{acc})_2]_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  (slika 3), ima neobičnu molekulsku strukturu. Spoj je priređen reakcijom bakrova(II) acetata monohidrata u vrućoj smjesi vode i etanola (volumno 1 : 1). Otopina je dodana u vruću otopinu acc-a u smjesi vode i etanola (volumno 1 : 1) (slika 4). Iz dobivene otopine, boje indiga, nakon dva dana, izolirani su plavi kristali s kojima je obavljen difrakcijski pokus kako bi se otkrila kristalna i molekulska struktura spoja. Rezultati su pokazali da kristale izgrađuju trimeri međusobno povezani vodikovim vezama preko molekula nekoordinirane vode.

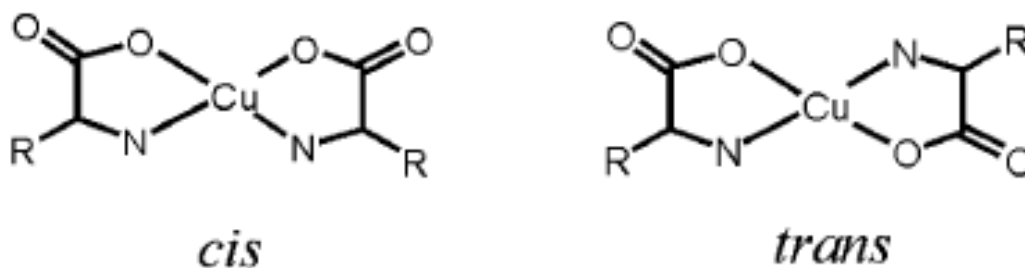


Slika 3. Struktura kompleksnog spoja  $[\text{Cu}(\text{acc})_2]_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ .<sup>14</sup>

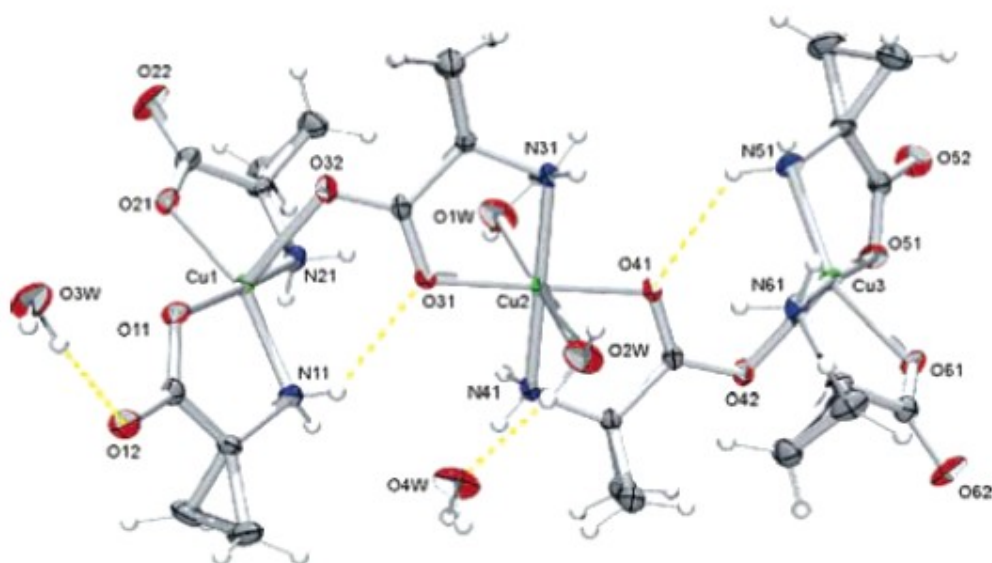


Slika 4. Struktura molekule 1-aminociklopropan-1-karboksilne kiseline, acc.<sup>14</sup>

Ono što kompleks čini neobičnim je pojavljivanje kelatnoga kompleksa bakra s vezanim ligandom acc i u *cis* i u *trans* položaju unutar trimera (slika 5). Koordinacijski poliedar središnjega bakrovog(II) iona je deformirani oktaedar, a acc ligandi vezani su u *trans* konfiguraciji. Koordinacijski poliedri vanjskih bakrovih(II) iona su deformirane kvadratne piramide, a acc ligandi su u *cis* konfiguraciji. Vanjski bakrovi(II) ioni povezani su s atomima kisika karboksilnih skupina acc liganada sa središnjega bakrova(II) iona. Tako nastaje trimerna jedinica, koja dodatno stabiliziraju dvije molekule vode vezane u apikalne položaje središnjega Cu(II) iona. Dodatno, dvije intramolekulske N—H···O, prikazane su na slici 6.



Slika 5. Prikaz mogućih *cis* i *trans* konfiguracija acc liganada u Cu(acc)<sub>2</sub> građevnim jedinicama.<sup>14</sup>



Slika 6. Molekulska struktura kompleksnoga spoja  $[\text{Cu}(\text{acc})_2]_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ . Žuta isprekidana linija prikazuje intramolekulske N—H $\cdots$ O vodikove veze.<sup>14</sup>

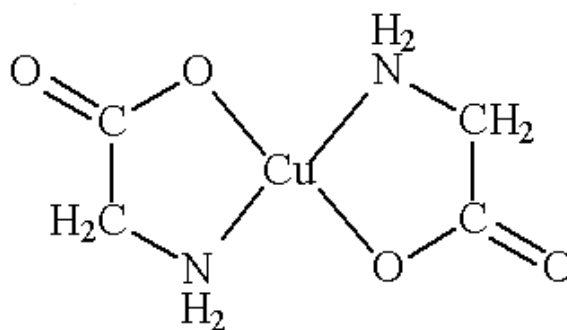
Od intermolekulskih interakcija najznačajnije su vodikove veze kojima se trimeri međusobno grupiraju u lance (slika 3). Ovaj spoj nema polimernu strukturu zbog prevelikih steričkih smetnji koje ne dozvoljavaju veći stupanj polimerizacije što ga čini rijetkim primjerom takve molekulske strukture u toj klasi spojeva.<sup>14</sup>

### 2.3.2. Kompleksi bakra(II) s drugim aminokiselinama

Tvoreći kelatne komplekse, bakar tvori stabilne spojeve s raznim aminokiselinama. Svakodnevno se radi na sintezi novih kompleksa. Najveći broj različitih kompleksa bakar ostvaruje s glicinom, alaninom, argininom i triptofanom. Takvim spojevima bit će opisana molekulska struktura sa par primjera.

U kristalu bis(glicino)bakrova(II) monohidrata:  $\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , po dva glicinska liganda, vezana su za svaki ion bakra(II) u kvadratnoj koordinaciji i *cis* konfiguraciji. Koordinacijski broj šest, deformirano oktaedarsko okruženje, dopunjuju dva kisikova atoma. Jedan iz koordinirane molekule vode, a drugi je karbonilni kisikov atoma iz susjedne koordinacijske jedinice.



Slika 7. Struktura kompleksa *trans* Cu(Gly)<sub>2</sub>.

Sintetizirani su i drugi kompleksi bakra s glicinskim ligandima, kao na primjer: [(Gly)<sub>2</sub>Cu][Na(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>Cr(OH)<sub>6</sub>Mo<sub>6</sub>O<sub>18</sub>] · 9,5 H<sub>2</sub>O (Gly = glicin = NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>). Spoj ima neobičnu dvodimenzijску strukturu koja nalikuje na mrežu prozora. Po dva glicinska liganda vezana su za ione bakra(II) u *trans* konfiguraciji (slika 7). To je energijski povoljnija konfiguracija u odnosu na *cis* konfiguraciju, jer su tako karboksilne skupine (-COO<sup>-</sup>) međusobno udaljenije pa su odbijanja među njima manja. U ova dva primjera može se vidjeti da aminokiselinski ligandi na bakru mogu biti i u *cis* i u *trans* konfiguraciji.

Primjeri kompleksa bakra(II) s alaninskim ligandima su spojevi: *trans*-bis(L- $\alpha$ -alaninato)bakar(II) monohidrat i L-alaninato(H<sub>2</sub>O)(4,7-difenil-1,10-fenantrolin)bakrov(II) nitrit monohidrat u kojima su ioni bakra kvadratno piramidalno koordinirani pri čemu se u apikalne položaje vezane molekule vode.

Najpoznatiji predstavnici kompleksa bakra s argininom su [Cu(L-arg)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> i [Cu(L-arg)(B)Cl]Cl, gdje B označava heterocikličku bazu poput 2,2'-bipiridina (22bpy), 1,10-fenantrolina (phen), dipirido[3,2-d:2',3'-f]kvinoksalina (dpq) ili dipirido[3,2a:2',3'-c]fenazina (dppz).

Molekulska struktura kompleksa bakra s triptofanom, [Cu(bpy)(L-trp)]ClO<sub>4</sub> i [Cu(phen)(L-trp)]ClO<sub>4</sub>, pokazuje koordinacijski broj Cu(II) iona pet, odnosno blago deformirano kvadratno piramidalno koordinacijsko okruženje, pri čemu dva dušikova atoma iz molekula bipiridina te amini i karboksilatni atomi aminokiselinskih liganada zauzimaju ekvatorijalne položaje, dok su u aksijalne položaje vezani karboksilni kisikovi atomi iz susjedne molekule.

Kristalografski podatci o kompleksima ostalih aminokiselina s bakrom(II) nisu potpuni pa se i dalje rade istraživanja pri čemu je najveći problem dobivanje kvalitetnih uzoraka jediničnih kristala.<sup>15</sup>

## § 3. LITERATURNI IZVORI

1. D. J. Osborne, M. T. McManus, *Hormones, signals and target cells in plant development*, Cambridge University Press., New York, 2005.
2. <http://www.tehnologijahrane.com/enciklopedija/zrenje-voca-i-povrca> (datum pristupa 15. srpnja 2017.)
3. <https://hr.wikipedia.org/wiki/Banana> (datum pristupa 10. srpnja 2017.)
4. [https://commons.wikimedia.org/wiki/File%3ABanana\\_farm\\_Chinawal.jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File%3ABanana_farm_Chinawal.jpg) (datum pristupa 10. srpnja 2017.)
5. <http://www.vasezdravlje.com/izdanje/clanak/1797/> (datum pristupa 10. srpnja 2017.)
6. *Produce Marketing Association (PMA)*, 1990., *Nutrient Content of Banana*, <https://ndb.nal.usda.gov/ndb/foods/show/2159?fgcd=&manu=&lfacet=&format=Full&count=&max=50&offset=&sort=default&order=asc&qlookup=09040&ds=&qt=&qp=&qq=&qn=&q=&ing=>
7. <http://www.tehnologijahrane.com/enciklopedija/branje-i-priprema-voca-i-povrca-za-skladistenje> (datum pristupa 15. srpnja 2017.)
8. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Ethylene-CRC-MW-dimensions-2D.png> (datum pristupa 20. srpnja 2017.)
9. B.. Van de Poel, D. Van Der Straeten, *Front. Plant Sci.* **5** (2014) 1–11.
10. A. Bleeker, *Current Biology* **11** (2001) R952.
11. C. Chang, *BMC Biology* **14** (2016) 1–7.
12. C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, 4<sup>nd</sup> Edition, Pearson, Harlow, 2012.
13. I. Yruela, *Braz. J. Plant Physiol.* **17** (2005) 145–156.
14. N. Judaš, N. Raos, *Inorg. Chem.* **45** (2006) 4892–4894.
15. M. Hakimi, T. S. Aliabadi, *Coordination Chemistry of Copper  $\alpha$ -Amino Acid Complexes*, *World Applied Programming 2* (2012) 431-436.