



Universidade do Minho
Escola de Ciências

Síntese e avaliação de análogos heterocíclicos da asparagina como sensores químicos de catiões com importância biológica, ambiental e analítica

Synthesis and evaluation of heterocyclic asparagine analogues as chemical sensors for cations with biological, environmental and analytical relevance

#

Cátia Isabel Canavezes Esteves

Orientadores: Prof^a. Doutora Susana Paula Graça da Costa

Departamento de Química da Universidade do Minho

Prof^a Doutora Maria Manuela Marques Raposo

Departamento de Química da Universidade do Minho

Mestrado em Técnicas de Caracterização e Análise Química

Resumo

O reconhecimento de uma grande variedade de analitos tais como aniões, catiões, ácidos nucleicos, aminoácidos e açúcares, entre outros, é de extrema importância em diversas áreas de estudo como a Química, Biologia, Medicina ou às Ciências do Ambiente. Os locais de reconhecimento podem ser acoplados a certos grupos capazes de comunicar o processo de coordenação, traduzindo o processo de ligação num sinal facilmente identificável. Os receptores desenvolvidos especialmente para processos de reconhecimento designam-se por sensores químicos.

O objectivo deste trabalho experimental consistiu na síntese e caracterização de derivados não naturais de aminoácidos com aplicação como sensores fluorimétricos de catiões metálicos, contendo unidades heterocíclicas fluorescentes e de coordenação na sua cadeia lateral. Foram sintetizados derivados da asparagina, obtidos a partir de reacções do ácido aspártico com vários amino-benzo-X-azoles, em que X = S (benzotiazole) e NH (benzimidazole) com substituintes de diferente carácter electrónico (dador e retirador). Estes compostos foram caracterizados através das técnicas espectroscópicas habituais, tais como a espectroscopia de ressonância magnética nuclear de protão e carbono, infravermelho, ultravioleta-visível e de fluorescência, bem como através de análise elementar e/ou espectrometria de massa.

De maneira a avaliar a aplicação dos derivados heterocíclicos de asparagina sintetizados como sensores fluorimétricos de catiões metálicos com interesse ambiental, biológico e analítico, foram realizadas titulações espectrométricas e espectrofotométricas, em acetonitrilo, dos diferentes derivados da

asparagina, protegidos nos grupos terminais amino e carboxilo ou apenas protegidos no grupo terminal amino, com os iões Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} .

Da análise dos resultados obtidos, pode concluir-se que as asparaginas sintetizadas são sensores selectivos para o ião Cu^{2+} , especialmente na forma protegida nos terminais amino e carboxilo.

#

Abstract

The recognition of a large variety of analytes, such as anions, cations, nucleic acids, amino acids and sugars, among others, is of extreme importance in diverse research areas as Chemistry, Biology, Medicine or Environmental Sciences. The recognition sites can be coupled to certain groups capable of reporting the coordination process, translating it into an easily identifiable signal. The receptors especially designed for recognition processes are chemosensors.

The purpose of this experimental work was the synthesis and characterization of unnatural amino acid derivatives with application as fluorimetric chemosensors for metallic cations, bearing fluorescent and coordinating heterocyclic units at their side chain. Asparagine derivatives were synthesized by reaction of aspartic acid with several aminobenz-X-azoles, where X = S (benzothiazole) or NH (benzimidazole), with substituents of different electronic character (donor and acceptor). The resulting compounds were characterized through the usual spectroscopic techniques, such as proton and carbon nuclear magnetic resonance, infrared, ultraviolet-visible absorption and fluorescence, as well elementary analyses and mass spectrometry.

In order to evaluate the application of the heterocyclic asparagine derivatives as fluorimetric chemosensors for metallic cations with environmental, biological and analytic relevance, spectrometric and spectrofluorimetric titrations of the different asparagines derivatives, protected at the amino and carboxyl terminal or protected at the amino terminal, with Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+} were carried out in acetonitrile.

From the obtained results, it can be concluded that the synthesized asparagines are selective chemosensors for Cu^{2+} , especially in their amino and carboxyl terminal protected form.