

„Synthese und Charakterisierung von Biuretderivaten zur Extraktion von Anionen“

Abschlussbericht für die Max-Buchner-Forschungstiftung

MBFSt-Kennziffer 3558

ProcessNet - Fachgruppe „Extraktion“

Dr. Marco Wenzel
TU Dresden
Fakultät Chemie und Lebensmittelchemie
Professur für Anorganische Molekülchemie

„Synthese und Charakterisierung von Biuretderivaten zur Extraktion von Anionen“

Kurzfassung

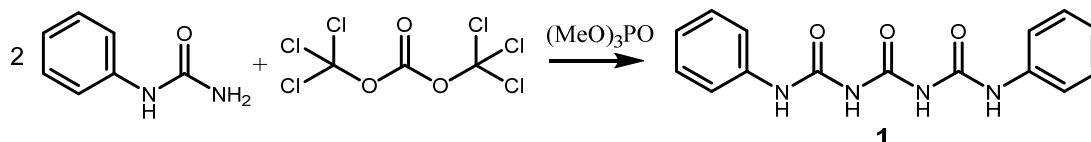
Liganden auf Basis von Biuret und Triuret wurden im Rahmen des Projektes dargestellt und zur Bindung und Extraktion von Anionen erprobt. Insbesondere die Umsetzung von Phenylallophanat mit verschiedenen Aminen erlaubt die Synthese unterschiedlicher Biuretderivate nach dem Baukastenprinzip und ermöglicht eine weiterführende Funktionalisierung der Liganden. Detaillierte $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen in $\text{DMSO-}d_6$ weisen auf eine Bildung der Chloridkomplexe mit einer 1:2 (Anion zu Ligand)-Stöchiometrie hin, während für Sulfat die Bildung von 1:1-Komplexen in Lösung beobachtet wurde. Die bestimmten Komplexbildungskonstanten für 1,7-Diphenyltriuret (**1**) betragen $\log \beta_1 = 1,98$ und $\log \beta_2 = 1,85$ für $\text{TBA}\cdot\text{Cl}$ sowie $\log K_a = 3,63$ für $\text{TBA}_2\cdot\text{SO}_4$. Im Gegensatz dazu wurden Komplexbildungskonstanten von $\log K_a = 4,12$ bzw. $\log K_a = 4,60$ für 1-(4'-Nitrophenyl)-5-phenyl-biuret (**4**) und 1-(2'-Pyridyl)-5-phenyl-biuret (**5**) ermittelt. In den Festkörperstrukturen $[\text{Cl}\leftarrow\mathbf{1}](\text{TBA})$ und $[\text{HSO}_4\leftarrow\mathbf{H5}]$ wurde die Koordination der Anionen durch Wasserstoffbrücken bestätigt. Es erfolgt jedoch keine Koordination durch alle verfügbaren NH-Donorfunktionen der Liganden. Verteilungsuntersuchungen von Chromat aus wässriger Lösung in Nitrobenzol zeigen lediglich eine geringe Extraktion des Anions von kleiner 5%. Experimente mit einem *Dual-host* Ansatz unter Zugabe von Benzo-15-krone-5 (**Bz15C5**) zeigen eine geringe Erhöhung der Extraktion. Dies weist darauf hin, dass durch die Kombination von Liganden mit kationen- und anionenbindenden Funktionseinheiten eine Steigerung der Extraktion von Anionen möglich wird.

Einleitung

Anionen spielen sowohl in der Natur als auch in der Technik und Umwelt eine dominierende Rolle. Trotz vielfältiger Ansätze und Entwicklungen auf diesem Gebiet ist die Zahl verfügbarer Komplexbildner zur Koordination von Anionen begrenzt [1]. Derzeit in der Literatur diskutierte Systeme nutzen überwiegend stickstoffbasierte Donorzentren, wie Amin-, Pyrrol-, Indol-, Amid- oder Harnstoffderivate [2]. Um eine stabile Bindung zu erreichen, sind oft komplexe Architekturen notwendig [3], so dass derartige Rezeptoren für eine Anwendung in industriellen Kreislaufprozessen, wie der Flüssig-Flüssig-Extraktion, zu aufwendig sind. Eine vielversprechende Alternative stellt die Verwendung von Biuret und Triuret als neuartige Rezeptoren dar. Im Rahmen dieses Projektes wurden Modellliganden synthetisiert und zur Bindung und Extraktion von Anionen erprobt.

Synthese der Liganden

Die Synthese von 1,7-Diphenyltriuret (**1**) erfolgte durch die Reaktion von zwei Äquivalenten Phenylharnstoff mit Triphosgen in Trimethylphosphat (Schema 1) [4]. Nach Umkristallisieren aus heißem Ethanol/Acetonitril (1:1 Gemisch) wurde das Produkt in 48%iger Ausbeute (1,51 g) analysenrein isoliert. Weiterhin wurden aus dem Gemisch farblose Einkristalle gewonnen, so dass mit Hilfe einer Einkristallstrukturanalyse die Struktur des Liganden bestätigt werden konnte (Abbildung 1).



Schema 1: Synthese von **1**.

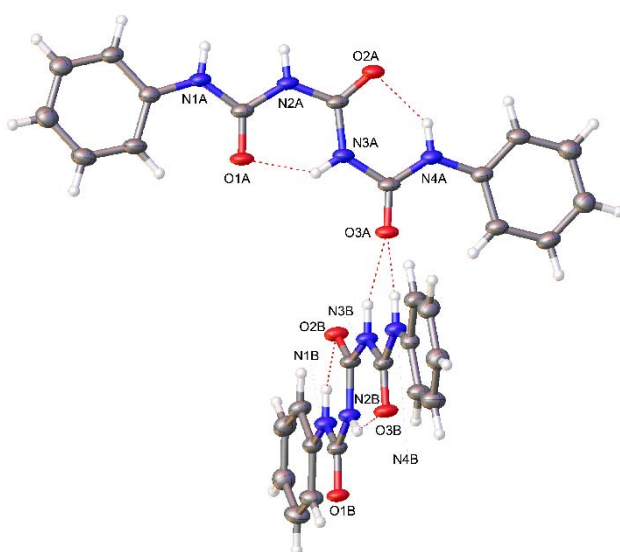
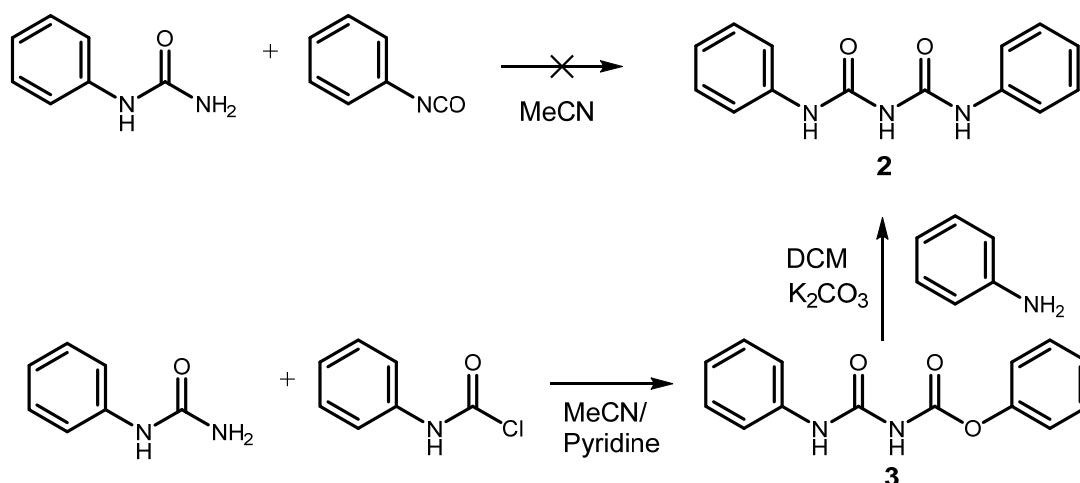


Abbildung 1: Molekülstruktur von Ligand **1** mit Bezeichnung von ausgewählten Atomen und Darstellung von Wasserstoffbrücken als gestrichelte Linien.

Eine Darstellung von 1,5-Diphenylbiuret (**2**) durch die direkte Reaktion von Phenylharnstoff mit einem Äquivalent Phenylisocyanat gelang nicht (Schema 2). Auch der Einsatz weiterer Isocyanate wie beispielweise 4-Nitrophenylisocyanat sowie die Verwendung der entsprechenden Amine nach einer in-situ-Reaktion mit Triphosgen führte nicht zu den gewünschten Verbindungen. Als alternativer Syntheseweg für **2** wird in der Literatur die Umsetzung von Phenylallophanat **3** mit Anilin in Dichlormethan in Anwesenheit von K_2CO_3 beschrieben [5]. Unter Anwendung dieser Vorschrift konnte **2** in einer Ausbeute von 51% (0,6 g) analysenrein dargestellt werden.



Schema 2: Synthese von 2.

Weiterführend wurden durch die Verwendung von 4-Nitroanilin sowie Pyridin-2-amin in der Reaktion mit 3 nach dem Baukastenprinzip die Biuretderivate 4 und 5 synthetisiert (Abbildung 2) und eine weiterführende Funktionalisierung der Liganden erreicht. Neben der analysenreichen Darstellung dieser, in der Literatur nicht beschriebenen Verbindungen, in Ausbeuten von 31% bzw. 52% konnte die Molekülstruktur von 5 durch Einkristallstrukturanalyse bestätigt werden (Abbildung 2). Die farblosen Kristalle wurden bei der Umkristallisation aus Ethanol gewonnen.

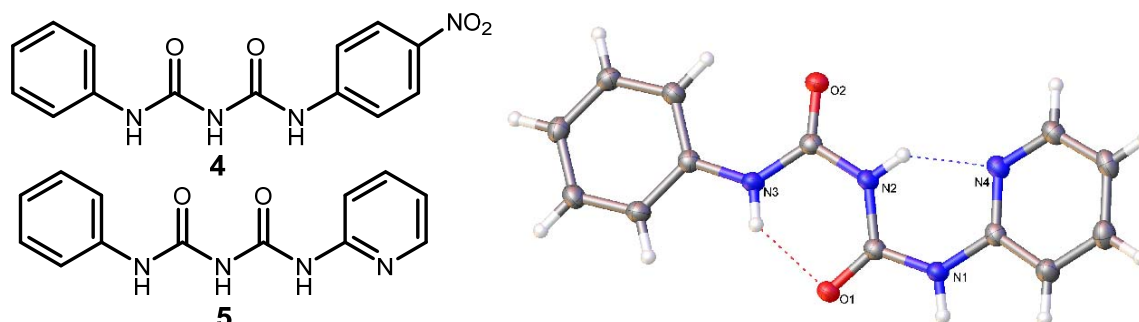


Abbildung 2: Biuretderivate 4 und 5 (links) und Molekülstruktur von 5 mit Bezeichnung von ausgewählten Atomen und der Darstellung intramolekularer Wasserstoffbrücken (N-H...O und N-H...N: 1.96 Å) als gestrichelte Linie (rechts).

Anionenbindung in Lösung

Die Eignung der Liganden 1, 2, 4 und 5 zur Bindung von Anionen wurden im homogenen Einphasensystem unter Verwendung der 1H -NMR-Spektroskopie untersucht. Die Analyse von Verschiebungen einzelner Protonensignale erlaubt Rückschlüsse auf relevante Wechselwirkungen im Komplex. Darüber hinaus können sowohl die Zusammensetzung der gebildeten Komplexe in Lösung sowie die Bildungskonstante bestimmt werden. Letzteres erfolgt unter Verwendung des von M. J. Hynes zur Verfügung gestellten Computerprogrammes *EQNMR* [6], während die Zusammensetzung nach der Methode von Job [7] ermittelt wurde. Abbildung 3 zeigt exemplarisch die 1H -NMR-Spektren für 1 allein und bei unterschiedlichen molaren Verhältnissen von $Cl^-:1$ in $DMSO-d_6$ unter Verwendung von Tetrabutylammoniumchlorid (TBA·Cl). Bei Zugabe von Cl^- verschieben sich die Signale für die N-H-Protonen, was auf Wechselwirkungen dieser Protonen mit dem Anion hinweist. In den

jeweiligen Spektren ist keine Aufspaltung der Signale zu beobachten, so dass von einer Bildung symmetrischer Komplexe unter Beteiligung von allen NH-Donorfunktionen auszugehen ist. Weiterhin zeigt Abbildung 3 die Analyse der Zusammensetzung nach der Methode von Job. Der Schnittpunkt der Ausgleichsgeraden bei einem molaren Anteil des Liganden von 0.62 deutet auf die Bildung von Komplexen mit einer stöchiometrischen Zusammensetzung von 1:2 (Anion : Ligand). Die Bildungskonstanten wurden unter Verwendung der Software *EQNMR* [6] mit $\log \beta_1 = 1,98$ und $\log \beta_2 = 1,85$ bestimmt.

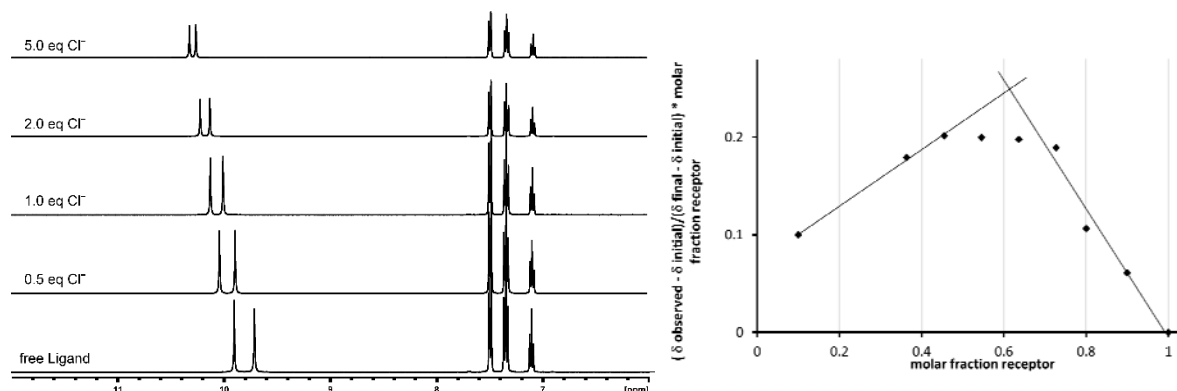


Abbildung 3: ^1H -NMR-Spektren für **1** allein und bei unterschiedlichen molaren Verhältnissen von Cl^- :**1** in $\text{DMSO}-d_6$ (links) und *Job Plot* in $\text{DMSO}-d_6$ für **1** mit $\text{TBA}\cdot\text{Cl}$, NH bei 9.7 ppm (rechts).

In vergleichenden Untersuchungen von **1** mit $\text{TBA}_2\cdot\text{SO}_4$ wurde eine Bildungskonstante von $\log K_a = 3,63$ errechnet. Die detaillierte Auswertung der berechneten Konzentration des freien Liganden, des Anions sowie der gebildeten Komplexspezies weisen auf die Bildung von 1:1-Komplexen hin. Auch für **2** mit $\text{TBA}_2\cdot\text{SO}_4$ wurde die Bildung von Komplexen mit einer stöchiometrischen Zusammensetzung von 1:1 (A:L) beobachtet (siehe *Job Plot* Abbildung 4, rechts). Die ^1H -NMR-Spektren bei Zugabe von SO_4^{2-} zeigen eine Verschiebung der Signale für die N-H-Protonen (Abbildung 4, links) und deuten auf Wechselwirkungen der Protonen mit dem Anion hin. Auch hier ist keine Aufspaltung der Signale zu beobachten, so dass von einer Bildung symmetrischer Komplexe unter Beteiligung von allen NH-Donorfunktionen auszugehen ist. Die bestimmte Bildungskonstante von $\log K_a = 3,73$ ist geringfügig größer als für **1**.

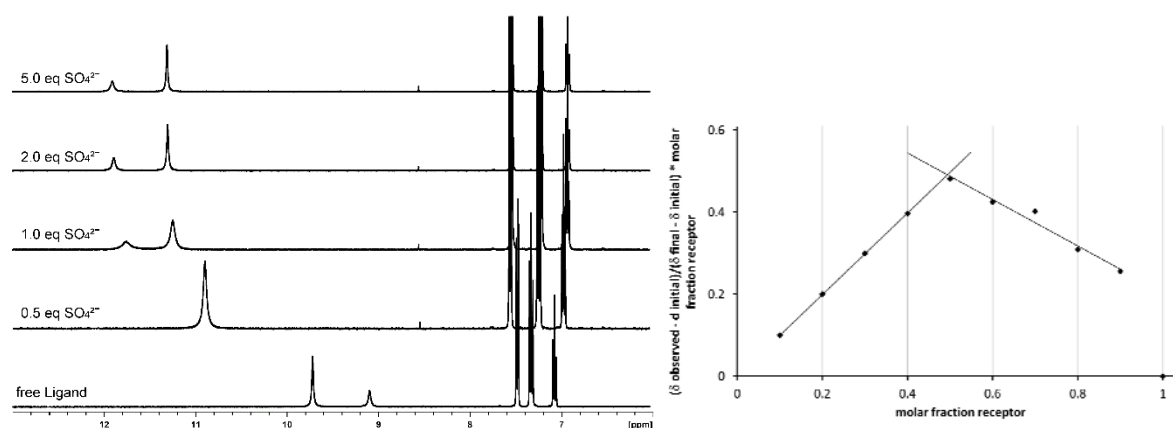


Abbildung 4: ^1H -NMR-Spektren für **2** allein und bei unterschiedlichen molaren Verhältnissen von SO_4^{2-} :**2** in $\text{DMSO}-d_6$ (links) und *Job Plot* in $\text{DMSO}-d_6$ für **2** mit $\text{TBA}_2\cdot\text{SO}_4$, NH bei 9.1 ppm (rechts).

Im Gegensatz dazu wurde in den $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Untersuchungen von **2** mit $\text{TBA}\cdot\text{Cl}$ die Bildung von Komplexen mit einer stöchiometrischen Zusammensetzung von 1:2 (A:L) beobachtet und Bildungskonstanten von $\log \beta_1 = 1,86$ und $\log \beta_2 = 1,80$ bestimmt. Vermutlich erfolgt unter den gewählten experimentellen Bedingungen eine Koordination von sphärische Anionen wie Chlorid unter Bildung von 1:2 (A:L)-Komplexen. Während in Lösung die Koordination von Sulfat lediglich durch ein Ligandmolekül erfolgt.

In den $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Untersuchungen der Liganden **4** und **5** mit $\text{TBA}_2\cdot\text{SO}_4$ wurden Bildungskonstanten von $\log K_a = 4,12$ (für **4**) und $\log K_a = 4,60$ (für **5**) bestimmt. Dieses Ergebnis verdeutlicht, dass durch die Funktionalisierung der Liganden eine Zunahme der Affinität gegenüber Anionen erzielt werden kann.

Kristallstrukturuntersuchungen

Zum besseren Verständnis der Bindungseigenschaften der untersuchten Liganden ist die strukturelle Charakterisierung ihrer Komplexverbindungen wichtig. Dabei können Aussagen zu den strukturellen Besonderheiten der einzelnen Komplexe in Abhängigkeit vom Liganden sowie den experimentellen Bedingungen und Bezüge zu den Verhältnissen in Lösung hergestellt werden.

Im Rahmen dieses Projektes wurden Kristallstrukturen von zwei Anionenkomplexen der Liganden **1** und **5** bestimmt. Während in $[\text{Cl}\leftarrow\mathbf{1}](\text{TBA})$ der Ladungsausgleich durch das TBA-Kation erfolgt, ist **5** in $[\text{HSO}_4\leftarrow\mathbf{H5}]$ protoniert (Abbildung 5). Letzteres veranschaulicht die Möglichkeit von **5**, durch Protonierung intramolekular einen Ladungsausgleich zu erlangen.

In beiden Molekülstrukturen sind die Anionen jeweils nur durch zwei N-H-Donorfunktionen koordiniert. Die verbleibenden N-H-Gruppen, bzw. die protonierte Pyridin-N-H-Funktion in **5** bilden intramolekulare Wasserstoffbrücken mit den O-Atomen mit N-H \cdots O Abständen von 1,88 Å und 1,99 Å und N \cdots O Abstände von 2,574 Å und 2,685 Å. Die Wechselwirkungen zu den Anionen weisen N-H \cdots Cl-Abstände von 2,27 Å und 2,30 Å bei N \cdots Cl-Abständen von 3,101 Å und 3,138 Å auf. In $[\text{HSO}_4\leftarrow\mathbf{H5}]$ betragen die N-H \cdots O-SO₃H-Abstände 2,01 Å und 2,14 Å bei N \cdots O-Distanzen von 2,785 Å und 2,977 Å. Eine Koordination der Anionen durch starke CH \cdots Anion-Wechselwirkungen des Liganden bzw. des TBA-Kations in $[\text{Cl}\leftarrow\mathbf{1}](\text{TBA})$ wurde nicht beobachtet.

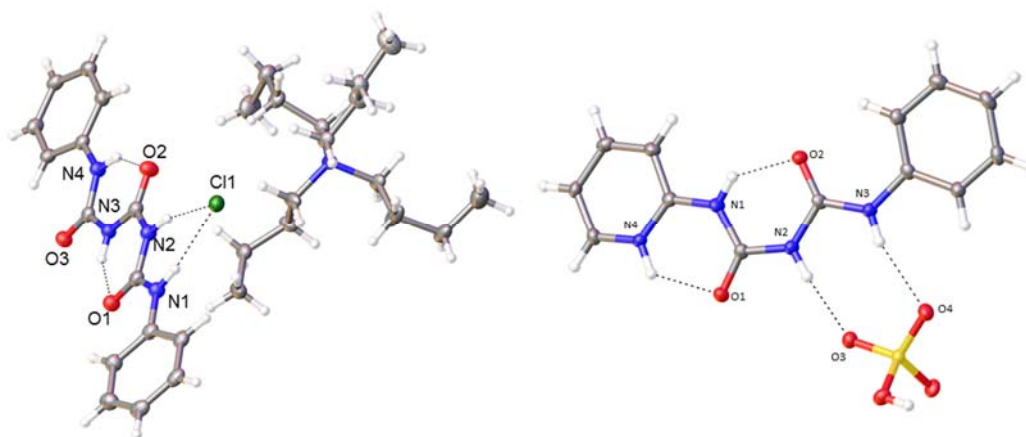


Abbildung 5: Molekülstrukturen der Anionenkomplexe $[\text{Cl}\leftarrow\mathbf{1}](\text{TBA})$ (links) und $[\text{HSO}_4\leftarrow\mathbf{H5}]$ (rechts) mit Bezeichnung von ausgewählten Atomen sowie der Darstellung von Wasserstoffbrücken als gestrichelte Linie.

Untersuchungen zur Extraktion von Chromat

Erste Untersuchungen zur Flüssig-Flüssig-Extraktion von Anionen mit den Liganden wurden am Beispiel von Chromat bei Raumtemperatur durchgeführt. Neben der Relevanz des Anions in der Technik veranschaulichen die Untersuchungen zur Anionenbindung eine hohe Affinität der Liganden gegenüber Oxoanionen. Bedingt durch die geringe Löslichkeit der Liganden in gängigen, mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmitteln wie Chloroform, Hexan oder Toluol wurde für die Experimente Nitrobenzol als organische Phasen eingesetzt. Mit Ausnahme von **1** weisen alle Liganden eine ausreichende Löslichkeit ($\leq 1 \times 10^{-2}$ M) auf.

Eine Übersicht der beobachteten Extraktion von Chromat bei pH-Werten von 4,0, 5,7 und 13,0 ist in Abbildung 6 dargestellt. Die Ergebnisse zeigen bei allen pH-Werten eine geringe Extraktion von Chromat (<5%) mit allen untersuchten Liganden. Vermutlich ist unter den gewählten experimentellen Bedingungen ein Phasenübergang von Na(I) zum Ladungsausgleich der extrahierten Anionenkomplexe schwierig, so dass trotz der beachtlichen Bildungskonstanten (siehe oben) kein wesentlicher Transport des Anions in die organische Phase beobachtet werden konnte.

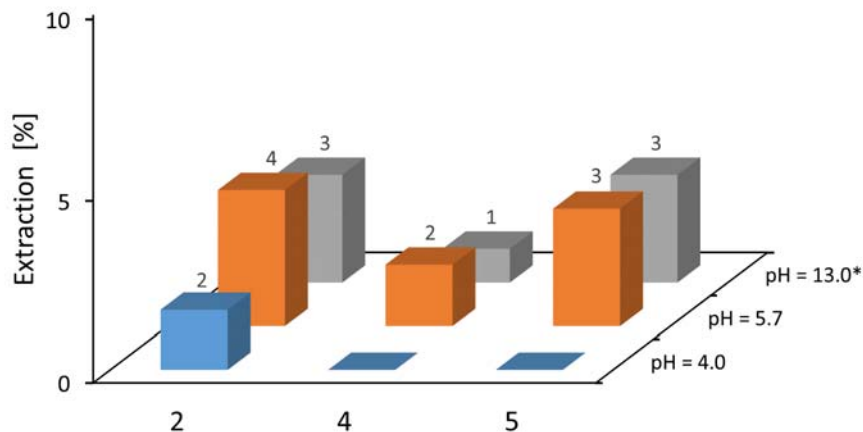


Abbildung 6: Chromat-Extraktion mit den Liganden **2**, **4** und **5** in Abhängigkeit vom pH-Wert. $[\text{Na}_2\text{CrO}_4] = 1 \times 10^{-4}$ M, pH = 4,0 und 5,7 (MES/NaOH), pH = 13,0 (0,1 M NaOH); $[\text{L}] = 1 \times 10^{-3}$ M in Nitrobenzol, $V_{\text{org}}:V_{\text{aq}} = 1:1$ (0,8 ml jeweils), $t = 30$ min.

Weitere Untersuchungen zur Extraktion wurden unter Zugabe von Aliquat 336 (**A336**) und Benzo-15-krone-5 (**Bz15C5**) durchgeführt. Bei letzterem ist neben den Liganden mit klassischen Donorfunktionen zur Anionenbindung (Liganden **2**, **4** und **5**) auch ein Ligand mit Donorfunktionen zur Kationenbindung in der organischen Phase gelöst (**Bz15C5**). Dieser als *Dual-host* bezeichnete Ansatz erfährt in der Literatur ein wachsendes Interesse [8]. Im Gegensatz dazu können bei der Zugabe von **A336** als Co-Ligand mögliche Wechselwirkungen zwischen den Liganden sowie ein Ladungsausgleich in der organischen Phase durch das Ammoniumkation die Extraktion des Anions erhöhen.

Die beobachtete Extraktion von Chromat unter Zugabe von **Bz15C5** ist in Abbildung 7 und die unter Zusatz von **A336** in Abbildung 8 dargestellt. Während durch den Zusatz von **Bz15C5** lediglich eine geringe Erhöhung der Extraktion (beispielsweise mit **1** von 4% auf 6% für **1+Bz15C5**, bzw. von 2% mit **2** auf 7% mit **2+Bz15C5**) detektiert wurde, konnte nach Zugabe von **A336** keine Steigerung der Extraktion des Anions beobachtet werden. Mögliche Ursachen sind vielfältig und variieren in Abhängigkeit vom durchgeführten Experiment. So können neben einer möglichen Wasserlöslichkeit der Liganden bzw. der gebildeten Anionenkomplexen auch

konkurrierende Wechselwirkungen mit dem Co-Liganden **A336** zu der beobachteten reduzierten Extraktion von Chromat führen.

Im Gegensatz dazu ist vermutlich die verwendete Konzentration von **Bz15C5** in den *Dual-host* Experiment zu gering. Gloe und Mitarbeiter berichteten von einem Verteilungsverhältnis D_M für Na(I) von ca. 0,01 bei einer Konzentration von 1×10^{-1} M [9]. Dennoch weisen die Ergebnisse darauf hin, dass durch die Kombination von Liganden mit kationen- und anionenbindenden Funktionseinheiten eine Steigerung des Phasentransfers von Anionen möglich wird und die synthetisierten Liganden prinzipiell für eine Extraktion von Anionen geeignet sind.

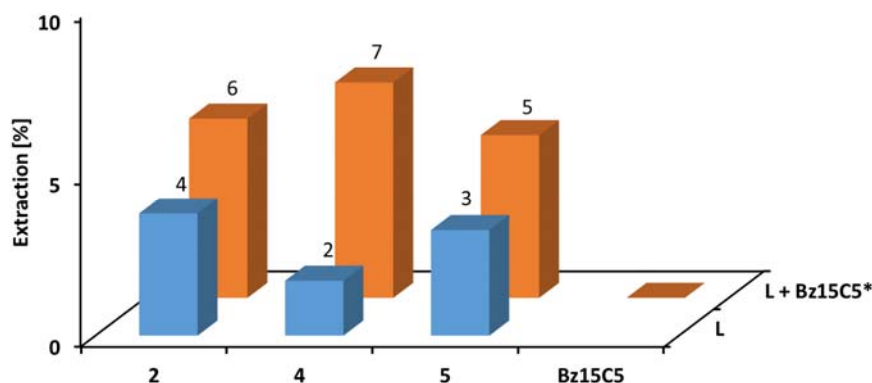


Abbildung 7: Chromat-Extraktion mit den Liganden **2**, **4** und **5** allein und als Gemisch mit **Bz15C5**. $[\text{Na}_2\text{CrO}_4] = 1 \times 10^{-4}$ M, pH = 5,7 (MES/NaOH), $[\text{L}] = 1 \times 10^{-3}$ M in Nitrobenzol, * $[\text{Bz15C5}] = 1 \times 10^{-2}$ M, $V_{\text{org}}:V_{\text{aq}} = 1:1$ (0,8 ml jeweils), $t = 30$ min.

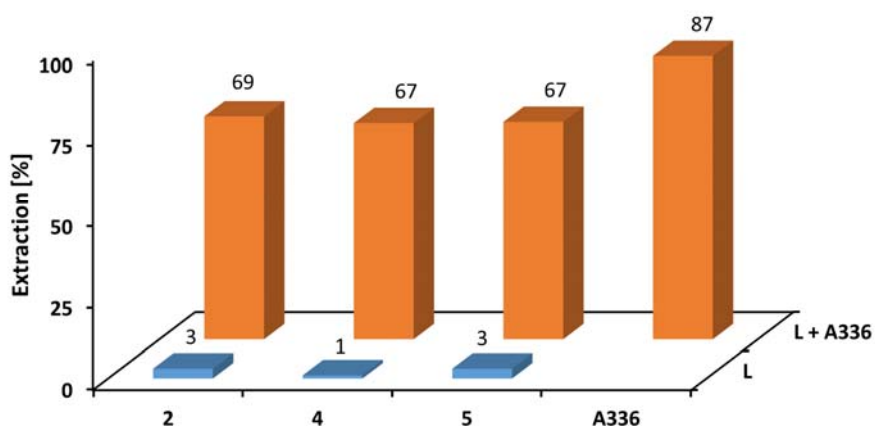


Abbildung 8: Chromat-Extraktion mit den Liganden **2**, **4** und **5** allein und als Gemisch mit **A336**. $[\text{Na}_2\text{CrO}_4] = 1 \times 10^{-4}$ M, pH = 5,7 (MES/NaOH), $[\text{L}] = 1 \times 10^{-3}$ M in Nitrobenzol, $[\text{A336}] = 1 \times 10^{-3}$ M in Nitrobenzol, $V_{\text{org}}:V_{\text{aq}} = 1:1$ (0,8 ml jeweils), $t = 30$ min.

Literatur:

- [1] Anion Receptor Chemistry, J. L. Sessler, P. A. Gale, W.-S. Cho, RSC Publishing, Cambridge, **2006**; P. A. Gale, *Acc. Chem. Res.*, 2011, **44**, 216-226.
- [2] M. Wenzel, J. R. Hiscock, P. A. Gale, P. A. Gale, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 480-520; N. Busschaert, C. J. E. Haynes, L. E. Karagiannidis, I. L. Kirby, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 205-241.

- [3] B. P. Hay, T. K. Firman, B. A. Moyer, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, **127**, 1810-1819; C. Jia, B. Wu, S. Li, X. Huang, Q. Zhao, Q. S. Li, X. J. Yang, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2011, **50**, 486-490; V. B. Bregovic, N. Basaric, K. Mlinaric-Majerski, *Coord. Chem. Rev.* 2015, **295**, 80-124.
- [4] K. Mai, G. Patil, *Synth. Commun.* 1986, **16**, 1823-1826.
- [5] S Fouladdel, A. Khalaj, N. Adibpour, E. Azizi, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2010, **20**, 5772-5775.
- [6] M. J. Hynes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1993, 311-312.
- [7] P. Job, *Ann. Chim.* 1928, **9**, 113-203.
- [8] K. Wichmann, B. Antonioli, T. Söhnel, M. Wenzel, K. Gloe, J. R. Price, L. F. Lindoy, A. J. Blake and M. Schröder, *Coord. Chem. Rev.* 2006, **250**, 2987-3003; K. Gloe, K. Gloe, M. Wenzel, L. F. Lindoy, F. Li; Supramolecular chemistry in solvent extraction: towards highly selective extractants and a better understanding of phase transfer phenomena, in *Solvent Extraction and Ion Exchange: A Series of Advances*, Vol. 21, B. A. Moyer, Ed., CRC Press, Boca Raton, **2013**, pp. 1-48; K. Kavallieratos, R. A. Sachleben, G. J. van Berkel, B. A. Moyer, *Chem. Commun.*, 2000, 187; M. Wenzel, K. Gloe, K. Gloe, G. Bernhard, J. K. Clegg, X.-K. Ji, L. F. Lindoy, *New J. Chem.* 2008, **32**, 132-137.
- [9] K. Gloe, P. Mühl, A. I. Kholkin, M. Meerbote, J. Beger, *Isot. Environ. Health Stud.* 1982, **18**, 170-175.

Publikationen und Vorträge

Publikationen

Tripodal polyamines - adjustable receptors for cation extraction; M. Wenzel, F. Hennesdorf, M. Langer, K. Gloe, B. Antonioli, H.-J. Buschmann, L. F. Lindoy, G. Bernhard, K. Gloe, J. J. Weigand; *Sep. Sci. Technol.*, **2018**, 53, 8, 1273.

Recent advances in anion recognition; M. Wenzel, J. J. Weigand; *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, **2017**, 89, 247.

New Trident Molecules with Phosphoric Acid Functionality for Trivalent Rare Earth Extraction; Keisuke Ohto, Hiromasa Murashima, Hiroshi Murakami, Shintaro Morisada, Hidetaka Kawakita, Marco Wenzel, Jan J. Weigand, Karsten Gloe; *Indones. J. Chem.*, **2017**, 17, 3, 491.

Vorträge

Separation of Na_3VO_4 and Na_2CrO_4 from highly alkaline solutions of vanadium slag by solvent extraction; M. Wenzel, M. Feng, K. Gloe, Y. Zhang, J. J. Weigand; Jahrestreffen der ProcessNet Fachgruppen Adsorption, Extraktion und Phytoextrakte 07.-08. März **2017**, Köln, Deutschland.

Hydrometallurgical Recovery of Lanthanum and Cerium from Spent FCC Catalysts by Solvent Extraction; M. Wenzel, K. Schnaars, K. Gloe, K. Kretschmer, P. Nguyen Le, D. T. Tung, N. H. Luong, T. V. Loc, J. J. Weigand; International Solvent Extraction Conference“, ISEC 2017, 05.-09. November **2017**, Miyazaki, Japan.