

# Notizen

## N-Butyl-N'-dansylthioharnstoff als fluoreszierender Breitbandkomplexbildner

Karl-Heinz König\*, Joachim Boßlet und Christoph Holzner

Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt,  
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt/M

Eingegangen am 18. Juli 1988

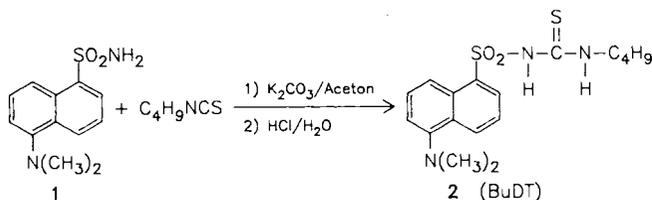
**Keywords:** N-Butyl-N'-dansylthiourea / Complexing agent, fluorescent

### N-Butyl-N'-dansylthiourea as Fluorescent Broad-Band Complexing Agent

N-Butyl-N'-dansylthiourea (**2**) [dansyl = 5-(dimethylamino)-1-naphthylsulfonyl] is obtained by the reaction of dansylamide (**1**) with butyl isothiocyanate. The compound is a stable, fluorescent complex agent for a broad spectrum of metal ions. The UV spectra and fluorescence of the ligand and some metal complexes are discussed. The fluorescence of the dansyl group is strongly affected by metal ions.

N-Alkyl-N'-(phenylsulfonyl)thioharnstoffe sind durch Umsetzung von Benzolsulfonamid mit Isothiocyanaten leicht zugänglich. Sie sind ausgesprochene Breitbandkomplexbildner, die mit zahlreichen Metall-Ionen der 4. bis 6. Periode unter Deprotonierung am Sulfonamidstickstoff stabile neutrale Komplexe bilden. Diese zeichnen sich durch geringe Löslichkeit in Wasser und hohe Löslichkeit in halogenierten Kohlenwasserstoffen aus<sup>1-3</sup>.

Durch Einsatz von Dansylamid (**1**) als Sulfonamidkomponente anstelle von Benzolsulfonamid gelang es, die intensiv fluoreszierende Dansylgruppe in das Molekülgerüst des Komplexbildners einzuführen<sup>4</sup> [Dansyl = 5-(Dimethylamino)-1-naphthylsulfonyl]. Damit wurde eine Voraussetzung für die fluorimetrische Metallbestimmung im Spurenbereich geschaffen. Die Vorzüge dieser Methode sind bereits aus den klassischen Untersuchungen auf diesem Gebiet bekannt<sup>5,6</sup>. Die Darstellung von N-Butyl-N'-dansylthioharnstoff (BuDT, **2**) erfolgt in Anlehnung an eine Vorschrift nach Hirooka<sup>7</sup>.



BuDT (**2**) zeigt bei der Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 366 nm eine intensive grüne Fluoreszenz. Für ein Dansylderivat ist die Verbindung außergewöhnlich stabil. Im kristallinen Zustand ist sie bei Raumtemperatur über Monate haltbar. Auch in Chloroform treten nach mehreren Tagen keine Zersetzungsprodukte auf.

In seinen komplexchemischen Eigenschaften unterscheidet sich BuDT im Vergleich zu N-Butyl-N'-(phenylsulfonyl)thioharnstoff (BuBsT) zum Teil erheblich<sup>1,4,8</sup>.

– Die Breitbandigkeit ist noch stärker ausgeprägt; es werden zusätzlich die a-Metalle<sup>9</sup> Ga(III), Sn(II), As(III) und Se(IV) komplexiert. Dabei ist wie bei BuBsT in salzsauren Lösungen nur bei

den Metallen Ru(III), Os(III), Rh(III) und Ir(III) eine Temperaturerhöhung notwendig (vgl. Abb. 1).

– Obwohl bei den Platingruppen- und den Münzmetall-Ionen die Komplexbildung bei höheren Säurekonzentrationen beobachtet wurde, findet eine Fällung erst bei pH-Werten größer als 2 statt. Dieses Verhalten ist offenbar auf eine Protonierung der Dimethylaminogruppe des Liganden in stark sauren Lösungen zurückzuführen.

– Alle Verbindungen mit den diamagnetischen Metall-Ionen der 1. und 2. Nebengruppe sowie der 3. bis 6. Hauptgruppe, ausgenommen Bi, fluoreszieren. Auffällig ist, daß paramagnetische Metall-Ionen, z.B. aus der 8. Nebengruppe und Cr(III)<sup>11</sup>, eine Fluoreszenzlöschung verursachen (vgl. Abb. 1).

Cr <sup>VI</sup>	Fe <sup>III</sup>	Co <sup>II</sup>	Ni <sup>II</sup>	<u>Cu<sup>II</sup></u>	<u>Zn<sup>II</sup></u>	<u>Ga<sup>III</sup></u>		<u>As<sup>III</sup></u>	<u>Se<sup>IV</sup></u>
	<u>Ru<sup>III</sup></u>	<u>Rh<sup>III</sup></u>	<u>Pd<sup>II</sup></u>	<u>Ag<sup>I</sup></u>	<u>Cd<sup>II</sup></u>	<u>In<sup>III</sup></u>	<u>Sn<sup>II</sup></u>	<u>Sb<sup>III</sup></u>	<u>Te<sup>IV</sup></u>
	<u>Os<sup>III</sup></u>	<u>Ir<sup>III</sup></u>	<u>Pt<sup>II</sup></u>	<u>Au<sup>III</sup></u>	<u>Hg<sup>II</sup></u>	<u>Tl<sup>I</sup></u>	<u>Pb<sup>II</sup></u>	<u>Bi<sup>III</sup></u>	

Abb. 1. Metall-Ionen, die mit BuDT (**2**) Komplexe bilden (die Komplexe der unterstrichenen Metalle fluoreszieren)

Die gegenseitige Beeinflussung von Metall-Ionen und Ligand wurde durch photo- und fluorometrische Messungen an BuDT und einigen seiner Komplexe untersucht. Dabei zeigte sich, daß die untersuchten Metallverbindungen (vgl. Tab. 1) im UV-Bereich Absorptionsbanden hoher Intensität aufweisen, die auch eine empfindliche Detektion der nichtfluoreszierenden Metallkomplexe ge-

Tab. 1. UV-Daten von Dansylamid (DNSA, **1**), BuDT (**2**) und einiger seiner Komplexe in Chloroform. L = Anion von BuDT

Verbindung	$\lambda_{\max}$ [nm]	$\epsilon_{\max}$ [l/mol · cm]	$C_{\text{Probe}}^{10^{-5}}$ [mol/l]
DNSA ( <b>1</b> )	254	12800	4.00
	338	3300	
BuDT ( <b>2</b> )	260	23600	2.74
	355	3800	
PdL <sub>2</sub>	259	31000	2.39
	302	18000	
PtL <sub>2</sub>	255	29000	2.16
	340	6400	
CuL	256	16000	4.67
AgL	259	17000	4.23
	355	2000	

a) Eine genaue Auswertung ist im Bereich von 330–350 nm wegen Plateaubildung nicht möglich.

statten. Im sichtbaren Spektralbereich hingegen treten nur Banden sehr geringer Intensität auf.

Aus Tab. 1 geht hervor, daß durch die Einführung der Thioamidgruppe am Dansylamidgerüst der molare Extinktionskoeffizient ( $\epsilon_{\max}$ ) der kürzerwelligen Bande fast verdoppelt wird, während die Lage beider Absorptionsbanden kaum beeinflusst wird (vgl. Abb. 2a). Die Komplexierung von Metall-Ionen führt zu einer geringen Intensitätsabnahme der kurzwelligen Bande; die ungefähr doppelt so großen Extinktionskoeffizienten der Palladium- und Platinkomplexe im Vergleich zum Kupfer- und Silberkomplex sind darauf zurückzuführen, daß Palladium und Platin zwei Liganden binden (vgl. Tab. 3). Abb. 2 zeigt, wie das UV-Spektrum durch den Einfluß der Metall-Ionen im Bereich zwischen 300 und 450 nm verändert wird. Besonders gravierend ist der Unterschied zwischen

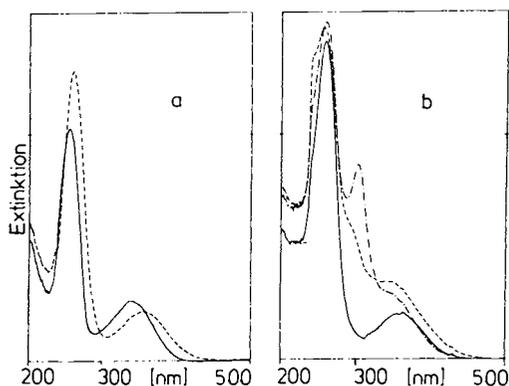


Abb. 2. UV-Spektren von DNSA (1) — und BuDT (2) - - - (a) sowie von  $PdL_2$  - · - ·,  $PtL_2$  - - - - ,  $AgL$  — (b)

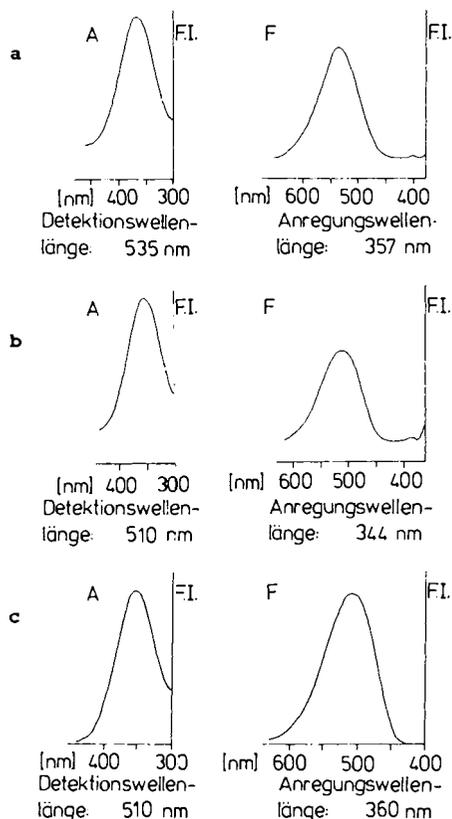


Abb. 3. Anregungs- (A) und Fluoreszenzspektren (F) von BuDT (2) (a),  $CuL$  (b) und  $AgL$  (c) (unkorrigiert)

der Silber- und Palladiumverbindung. Der Silberkomplex besitzt in diesem Bereich ein ausgeprägtes Minimum, der Palladiumkomplex dagegen ein Maximum hoher Extinktion.

Auch die Fluoreszenzeigenschaften des Dansylsystems werden durch die Metall-Ionen erheblich beeinflusst<sup>4)</sup>. Abb. 3a – c zeigen die unkorrigierten Anregungs- (A) und Fluoreszenzspektren (F) des Liganden sowie seiner Silber- und Kupferverbindung. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Tab. 2. Fluoreszenzdaten (unkorrigiert) von BuDT (2),  $CuL$  und  $AgL$  in Dichlormethan ( $L = \text{Anion von 2}$ )

Verbindung	$c_{\text{Probe}}$ [ppb]	$\lambda_{\max}$ (A) [nm]	$\lambda_{\max}$ (E) [nm]	$\phi_f^{a)}$ [%]
BuDT (2)	420	364	536	20
$CuL$	444	355	510	13
$AgL$	182	354	508	43

a) Als Vergleichssubstanz diente eine Lösung von Chininsulfat in Schwefelsäure ( $c_{H_2SO_4} = 1 \text{ mol/l}$ )<sup>4)</sup>.

Die Emissionswellenlängen der Fluoreszenzstrahlung sind in den untersuchten Komplexen in etwa gleich und gegenüber dem Liganden um 26 bzw. 28 nm hypsochrom verschoben. Bei den Maxima in den Anregungsspektren sind die Unterschiede nicht so ausgeprägt.

Auf die Fluoreszenzintensität wirken die Metall-Ionen in unterschiedlicher Weise. Während die Komplexierung des Silbers die relative Quantenausbeute ( $\phi_f$ ) (vgl. Tab. 2) mehr als verdoppelt, führt die Komplexierung des Kupfers zu einer Erniedrigung. Die Nachweisgrenze des Silberkomplexes sollte demnach deutlich niedriger als die des Liganden oder gar des Kupferkomplexes sein. Selbst für die Kupferverbindung ist wegen der intensiven Fluoreszenz eine Detektion im unteren ppb-Bereich zu erwarten<sup>8)</sup>.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (nicht korrigiert): Schmelzpunktsautomat Büchi 520. – CHN-Analyse: Heraeus CHN-Rapid. – UV-Spektren: Shimadzu UV 240;  $CHCl_3$  (Merck, LiChrosolv). – Fluoreszenzspektren: Perkin Elmer 650–10 und MPF 3;  $CH_2Cl_2$  (Merck, LiChrosolv).

1) *N-Butyl-N'-dansylthioharnstoff* (2): 1.0 g (4.0 mmol) Dansylamid (1) werden mit 20 ml wasserfreiem Aceton versetzt. Dann wird solange unter Rückfluß erhitzt, bis das Amid nahezu vollständig aufgelöst ist. Nach kurzem Abkühlen werden 1.1 g (8.0 mmol) Kaliumcarbonat sowie 1 ml (8.0 mmol) Butylsenföhl zugegeben. Die Suspension wird 12 h in der Siedehitze, anschließend ca. 12 h bei Raumtemp. gerührt. Das ausgefallene, feinkristalline Kaliumsalz des Sulfonylthioharnstoffes wird abgesaugt und nach Abtrennung der Mutterlauge dreimal mit je 5 ml Aceton gewaschen. Die Mutterlauge wird auf 5 ml eingengt und ca. 12 h im Kühlschrank aufbewahrt. Man filtriert die Nachfällung ab, wäscht sie mit wenig Aceton und vereinigt beide Niederschläge, die in 250 ml Wasser gelöst werden. Beim vorsichtigen Ansäuern auf pH 2 bildet sich ein gelber Niederschlag, der mit 20 ml Chloroform extrahiert wird. Nach Trocknen mit Natriumsulfat entfernt man das Lösungsmittel i. Vak. Das Rohprodukt wird aus wenig Ethanol umkristallisiert; Ausb. 1.1 g (75%); Schmp. und analytische Daten siehe Tab. 3.

2)  $PdL_2$ ,  $PtL_2$ ,  $CuL$ : 142.0 mg (0.40 mmol) BuDT (2) in 40 ml Ethanol werden mit 0.2 mmol des entsprechenden Metall(II)-dichlorids in 20 ml Salzsäure ( $c_{HCl} = 0.1 \text{ mol/l}$ ) unter Rühren versetzt.

Durch Zugabe von Natronlauge wird pH 5 eingestellt (für die Darstellung des Platinkomplexes wird 2 h auf 50°C erwärmt). Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert, mit 20proz. Ethanolölösung gewaschen und aus DMF/Wasser umkristallisiert (Schmp. und analytische Daten siehe Tab. 3).

Tab. 3. Analytische Daten von BuDT (2) und seiner dargestellten Komplexe (L = Anion von 2)

Verbindung	Farbe Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	Analyse			
			C	H	N	
BuDT (2)	blaßgelb 125	C <sub>17</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> S <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (366.5)	Ber.	55.46	6.36	11.49
			Gef.	55.86	6.34	11.50
PdL <sub>2</sub>	orange 189	Pd(C <sub>17</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> S <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (835.2)	Ber.	48.89	5.31	10.31
			Gef.	48.94	5.37	10.06
PtL <sub>2</sub>	gelb 159	Pt(C <sub>17</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> S <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (924.1)	Ber.	44.19	4.80	9.10
			Gef.	44.41	5.01	9.21
CuL	gelbgrün 178	Cu(C <sub>17</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> S <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) (428.1)	Ber.	47.70	5.18	9.82
			Gef.	47.71	5.25	9.92
AgL	gelbgrün 153	Ag(C <sub>17</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> S <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) (472.4)	Ber.	43.23	4.70	8.90
			Gef.	42.97	4.69	8.71

bzw. Salpetersäure (c<sub>HX</sub> = 0.1 mol/l) versetzt. Tritt kein Niederschlag auf, wird der pH-Wert durch Zugabe von NaOH (c<sub>NaOH</sub> = 1; 0.1; 0.01 mol/l) schrittweise erhöht. Im Falle der Platinmetalle, ausgenommen Pt(II) und Pd(II), muß die Lösung auf 70°C erwärmt werden. Bildet sich ein Niederschlag, wird dieser mit 1 ml Chloroform extrahiert und die organische Phase qualitativ auf ihren Metallgehalt untersucht (Umkomplexierung mit Dithizon auf einer Kieselgel-60-Platte). Für die Untersuchung der Fluoreszenz isoliert man den Niederschlag und überprüft mit einer Quecksilberlampe (Anregungswellenlängen 254 oder 366 nm), ob der Metallkomplex fluoresziert.

*Eingesetzte Metallsalze:* K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, FeCl<sub>3</sub>, RuCl<sub>3</sub>, OsCl<sub>3</sub>, CoCl<sub>2</sub>, RhCl<sub>3</sub>, IrCl<sub>3</sub>, NiCl<sub>2</sub>, PdCl<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>, CuCl<sub>2</sub>, AgNO<sub>3</sub>, HAuCl<sub>4</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, CdSO<sub>4</sub>, Hg(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, InCl<sub>3</sub>, TlNO<sub>3</sub>, SnCl<sub>2</sub>, Pb(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SbCl<sub>3</sub>, Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub>.

CAS-Registry-Nummern

1: 1431-39-6 / 2: 116467-97-1 / PdL<sub>2</sub>: 116563-90-7 / PtL<sub>2</sub>: 116563-91-8 / CuL: 116563-92-9 / AgL: 116563-93-0 / C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NCS: 592-82-5 / PdCl<sub>2</sub>: 7647-10-1 / PtCl<sub>2</sub>: 10025-65-7 / CuCl<sub>2</sub>: 7447-39-4 / AgNO<sub>3</sub>: 7761-88-8

3) *AgL*: 109.6 mg (0.30 mmol) BuDT (2) in 30 ml Ethanol werden mit einer Lösung von 0.4 mmol Silbernitrat in 40 ml Wasser versetzt, deren pH-Wert mit Salpetersäure auf 2.5 eingestellt wurde. Der ausgefallene Silberkomplex wird mit Chloroform extrahiert und in der Wärme durch portionsweise Zugabe von Methanol langsam auskristallisiert (Schmp. und analytische Daten siehe Tab. 3).

*Die Komplexbildungseigenschaften* werden qualitativ nach folgender allgemeiner Vorschrift untersucht: 3.655 mg (10 µmol) BuDT (2) in 1 ml Ethanol werden mit 10 µmol Metallsalz in 1 ml Salz-

<sup>1)</sup> K.-H. König, C. Holzner, J. BoBlet, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1771.  
<sup>2)</sup> C. Holzner, *Diplomarbeit*, Univ. Frankfurt/M., 1987.  
<sup>3)</sup> M. Döring, E. Uhlig, V. I. Nefedov, I. V. Salyn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **556** (1988) 213.  
<sup>4)</sup> J. BoBlet, *Diplomarbeit*, Univ. Frankfurt/M., 1988.  
<sup>5)</sup> G. Schwedt, *Fluorometrische Analyse*, Verlag Chemie, Weinheim 1981.  
<sup>6)</sup> P. A. St. John, *Chemical Analysis* **46** (1976) 217.  
<sup>7)</sup> S. Hirooka, *Nippon Kagaku Zasshi* **83** (1962) 156.  
<sup>8)</sup> J. BoBlet, *Dissertation* (in Vorbereitung), Univ. Frankfurt/M.  
<sup>9)</sup> S. Ahrland, J. Chatt, N. R. Davies, *Q. Revs. Chem. Soc.* **12** (1958) 265.

[198/88]