

2-巯基苯并咪唑锌盐合成新工艺的研究

李合平¹, 刘俊勇^{2*}, 杨瑞朝², 常帅军², 刘诗新², 葛雪莹²

(1.河南省橡胶硫化促进剂工程技术研究中心, 河南 鹤壁 458000;

2.河南易交联新材料研究院有限公司, 河南 鹤壁 458000)

摘要:以邻苯二胺、二硫化碳为原料,在4-二甲氨基吡啶(DMAP)催化下合成了2-巯基苯并咪唑,然后加入氧化锌得到2-巯基苯并咪唑锌盐。考察了不同催化剂及其质量分数、反应介质、反应原料的摩尔比、成盐条件等对2-巯基苯并咪唑锌盐合成工艺的影响。结果表明,反应的最优工艺条件是:以水为反应介质,加入理论产量的1.0% DMAP 催化剂,反应原料 n (邻苯二胺): n (二硫化碳): n (氧化锌)=1:1.5:0.52,成盐反应温度为125~130℃。相对于传统工艺,该工艺反应时间短、操作简单、三废少,适合工业化规模生产。

关键词:邻苯二胺;2-巯基苯并咪唑;2-巯基苯并咪唑锌盐;DMAP

中图分类号:O625.72

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)08-0209-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.08.039

Study on new synthesis process of 2-mercaptobenzimidazole zinc salt

LI He-ping¹, LIU Jun-yong^{2*}, YANG Rui-chao², CHANG Shuai-jun², LIU Shi-xin², GE Xue-ying²

(1.Henan Provincial Research Center of Rubber Vulcanization Accelerator Engineering Technology,

Hebi 458000, China; 2.Henan Easy Joint New Materials Research Institute Co., Ltd., Hebi 458000, China)

Abstract: 2-Mercaptobenzimidazole is synthesized from 1, 2-diaminobenzene and carbon disulfide under the catalysis of DMAP (4-dimethylaminopyridine), and reacts with zinc oxide to obtain 2-mercaptobenzimidazole zinc salt. The effects of the types and dosages of catalyst, the reaction medium, the molar ratio of raw materials and salt-forming conditions on the synthesis of 2-mercaptobenzimidazole zinc salt are investigated. The optimum conditions are obtained as follows: water as the reaction medium, the dosage of DMAP catalyst is 0.1% of theoretical yield, n (1, 2-diaminobenzene): n (carbon disulfide): n (zinc oxide)=1:1.5:0.52, and salt-forming reaction temperature is in the range of 125-130℃. Compared with traditional process, this process needs short reaction time, operates easily, generates less wastes, and is suitable for industrial scale production.

Key words: 1, 2-diaminobenzene; 2-mercaptobenzimidazole; 2-mercaptobenzimidazole zinc salt; 4-dimethylaminopyridine

2-巯基苯并咪唑锌盐(MBZ)是一种环保型防老剂^[1],主要用在橡胶材料中,其作用机理与2-巯基苯并咪唑相似,具有分解过氧化物的作用。MBZ可改善2-巯基苯并咪唑对乳胶的不安定作用,延长作用时间,其与噻唑类促进剂并用有防止铜腐蚀的作用。MBZ在乳胶中是一种很好的辅助热敏化剂和良好的胶凝剂^[2],也是一种不可缺少的防老助剂。

目前,传统合成MBZ的工艺是分步进行:第1步,邻苯二胺、二硫化碳在氢氧化钠水溶液中反应或邻苯二胺、二硫化碳在无水乙醇中反应生成2-巯基苯并咪唑^[3-11];第2步,2-巯基苯并咪唑与氢氧化钠反应生成2-巯基苯并咪唑钠盐;第3步,2-巯基苯并咪唑钠与氯化锌或硫酸锌反应生成2-巯基苯并咪唑锌盐^[12]。传统生产2-巯基苯并咪唑锌盐工艺会产生难以处理的高盐高氨氮反应液,且有反应时间长、操作繁琐、生产成本高等缺点。随着行业环保标准的不断提高、环保管理的力度不断加大,环保问题已成为关乎企业生存发展的关键问题。企业在

加强末端治理的同时,更应该注重开发与推广清洁生产工艺,尽可能不产生或少产生废水、废气、废渣,从源头上解决污染的产生^[13-17]。

为解决传统MBZ合成工艺的不足,笔者采用邻苯二胺、二硫化碳在水中用DMAP催化反应生成2-巯基苯并咪唑^[18-21],然后加入氧化锌直接生成2-巯基苯并咪唑锌盐。同时,对合成2-巯基苯并咪唑锌盐的工艺条件进行优化。

1 仪器与试剂

1.1 主要仪器

液相色谱仪,Agilent 1220型,美国安捷伦科技有限公司生产;磁力高压反应釜,TGYF-A型,巩义市予华仪器有限责任公司生产;真空泵,SHZ-D(Ⅲ)型,上海书培实验设备有限公司生产。

1.2 主要化学试剂

邻苯二胺,98.5%,安徽八一化工股份有限公司生产;二硫化碳,97.5%,山西鑫途化工有限公司生

收稿日期:2022-09-07;修回日期:2023-05-30

作者简介:李合平(1979-),男,博士,副教授,研究方向为精细化学品研究,peaceli1984@126.com;刘俊勇(1990-),男,大专,工程师,研究方向为精细化学品研究,通讯联系人,916216003@qq.com。

产;氧化锌,99.5%,潍坊龙达锌业有限公司生产。

2 实验方法

2.1 实验步骤

在 1 L 的磁力高压反应釜中,将 76.85 g (0.70 mol) 邻苯二胺和 0.13 g DMAP 加入到 225.00 g 水中,控制温度在 30~35℃,缓慢加入 70.28 g (0.90 mol) 二硫化碳,并做好硫化氢的吸收;加入完毕后,升温至 40~45℃ 反应 1 h,然后缓慢升温至 90~95℃ 反应 2 h,并回收过量的二硫化碳。反应完毕后,降温至 25~30℃,加入 29.77 g (0.36 mol) 氧化锌,缓慢升温至 95~100℃,继续反应 7 h,然后降温至 25~30℃,停止反应。接着进行抽滤、干燥,最后得到白色粉末。

2.2 反应方程式

反应方程式如图 1 所示。

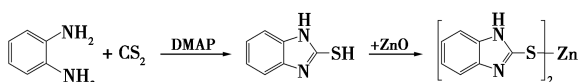


图 1 2-巯基苯并咪唑锌盐合成路线

3 结果与分析

3.1 不同反应介质对合成 2-巯基苯并咪唑锌盐的影响

在 1 L 的磁力高压反应釜中,将 76.85 g (0.70 mol) 邻苯二胺和 0.13 g DMAP 加入到 225.00 g 反应介质中,控制温度在 30~35℃,缓慢加入 70.28 g (0.90 mol) 二硫化碳,并做好硫化氢的吸收;加入完毕后,升温至 40~45℃ 反应 1 h,然后缓慢升温至 90~95℃ 反应 2 h,并回收过量的二硫化碳。反应完毕后,降温至 25~30℃,加入 29.77 g (0.36 mol) 氧化锌,缓慢升温至 95~100℃,继续反应 7 h,然后降温至 25~30℃,停止反应。接着进行抽滤、干燥,最后得到白色粉末。不同介质对合成 2-巯基苯并咪唑锌盐反应的影响如表 1 所示。

表 1 不同介质对合成 2-巯基苯并咪唑锌盐的影响

序号	反应介质	收率/%	纯度/%
1	水	90.7	98.5
2	甲醇	85.3	97.8
3	乙醇	85.9	98.1
4	甲苯	45.1	83.2
5	异丙醇	83.6	97.3
6	二甲基甲酰胺	72.8	97.7

从表 1 中可以看出,在保持其他条件不变的情

况下,不同介质对反应收率和纯度影响较大。当介质为水时,收率为 90.7%,纯度为 98.5%,较其他介质高,其原因是水作为反应介质有利于成盐反应,故选择水为最佳反应介质。

3.2 不同催化剂对合成 2-巯基苯并咪唑锌盐的影响

在 1 L 的磁力高压反应釜中,将 76.85 g (0.70 mol) 邻苯二胺和 0.13 g 不同的催化剂加入到 225.00 g 水中,控制温度在 30~35℃,缓慢加入 70.28 g (0.90 mol) 二硫化碳,并做好硫化氢的吸收;加入完毕后,升温至 40~45℃ 反应 1 h,然后缓慢升温至 90~95℃ 反应 2 h,并回收过量的二硫化碳。反应完毕后,降温至 25~30℃,加入 29.77 g (0.36 mol) 氧化锌,缓慢升温至 95~100℃ 继续反应 7 h,然后降温至 25~30℃,停止反应。接着进行抽滤、干燥,最后得到白色粉末。不同催化剂对合成 2-巯基苯并咪唑锌盐的影响如表 2 所示。

表 2 不同催化剂对合成 2-巯基苯并咪唑锌盐的影响

序号	催化剂	收率/%	纯度/%
1	DMAP	96.1	98.9
2	4-PPY	95.3	98.3
3	TEA	88.7	97.6
4	Py	94.5	98.8
5	NaOH	85.8	96.5

从表 2 中可以看出,保持其他条件不变的情况下,采用 DMAP 作催化剂时产品收率和纯度比其他催化剂高,原因是 DMAP 为高活性催化剂,其结构上供电子基与母环(吡啶环)的共振能强烈激活环上的氮原子进行亲核取代,显著地催化高位阻、低反应性的醇和胺的酰化(磷酸化、磺酰化、碳酰化)反应,其活性比其他催化剂高。因此,选择 DMAP 作催化剂效果最好。

3.3 催化剂质量分数对合成 2-巯基苯并咪唑锌盐的影响

在 1 L 的磁力高压反应釜中,将 76.85 g (0.70 mol) 邻苯二胺加入到 225.00 g 水中,再加入不同质量的 DMAP,控制温度在 30~35℃,缓慢加入 70.28 g (0.90 mol) 二硫化碳,并做好硫化氢的吸收;加入完毕后,升温至 40~45℃ 反应 1 h,然后缓慢升温至 90~95℃ 反应 2 h,并回收过量的二硫化碳。反应完毕后,降温至 25~30℃,加入 29.77 g (0.36 mol) 氧化锌,缓慢升温至 95~100℃ 继续反应 7 h,然后降温至 25~30℃,停止反应。接着进行抽滤、干燥,最后得到白色粉末。催化剂质量分数对合

成2-巯基苯并咪唑锌盐的影响如表3所示。

表3 催化剂质量分数对合成2-巯基苯并咪唑锌盐的影响

序号	催化剂质量分数/%	收率/%	纯度/%
1	理论产量 0.3	85.5	97.2
2	理论产量 0.7	92.3	97.7
3	理论产量 1.0	96.1	98.8
4	理论产量 1.3	96.3	98.9
5	理论产量 1.5	96.1	98.7

从表3中可以看出,保持其他条件不变的情况下,不同质量分数的 DMAP 催化反应对产物收率和纯度有较大的影响。开始阶段随着催化剂质量分数的增加,产品收率和纯度增加,但是当催化剂质量分数为 1.0‰(0.13 g)时,再增加催化剂用量产品收率和纯度没有明显变化。因此,选择催化剂质量分数为 1.0‰(0.13 g)。

3.4 不同原料摩尔比对合成2-巯基苯并咪唑锌盐的影响

在 1 L 的磁力高压反应釜中,以不同摩尔比的邻苯二胺、二硫化碳和氧化锌进行反应,以 DMAP 为催化剂、水为反应介质,其他反应条件和操作均不变,反应结果如表4所示。

表4 不同原料摩尔比对合成2-巯基苯并咪唑锌盐的影响

序号	$n(\text{邻苯二胺}) : n(\text{二硫化碳}) : n(\text{氧化锌})$	收率/%	纯度/%
1	1:1.1:0.52	87.5	95.6
2	1:1.2:0.52	91.7	98.5
3	1:1.3:0.52	95.3	98.7
4	1:1.4:0.52	95.5	98.7
5	1:1.5:0.52	96.1	98.8
6	1:1.6:0.52	96.3	98.6

从表4中可以看出,保持其他条件不变的情况下,当 $n(\text{邻苯二胺}) : n(\text{二硫化碳}) : n(\text{氧化锌})$ 为 1:1.5:0.52 时,产品收率和纯度最高。随着 $n(\text{邻苯二胺}) : n(\text{二硫化碳}) : n(\text{氧化锌})$ 的增大,产物收率和纯度没有明显变化。因此,选用 $n(\text{邻苯二胺}) : n(\text{二硫化碳}) : n(\text{氧化锌})$ 为 1:1.5:0.52 作为最佳摩尔比。

3.5 不同成盐温度对合成2-巯基苯并咪唑锌盐的影响

在 1 L 的磁力高压反应釜中,投入 76.85 g (0.70 mol) 邻苯二胺和 0.13 g DMAP 加入到 225.00 g 水中,控制温度在 30~35℃,缓慢加入 70.28 g (0.90 mol) 二硫化碳,并做好硫化氢的吸

收;加入完毕后,升温至 40~45℃反应 1 h,然后缓慢升温至 90~95℃反应 2 h,并回收过量的二硫化碳。反应完毕后,降温至 25~30℃,加入 29.77 g (0.36 mol) 氧化锌,缓慢升温至不同的反应温度继续反应 7 h,然后降温至 25~30℃,停止反应。接着进行抽滤、干燥,最后得到白色粉末。成盐温度对合成2-巯基苯并咪唑锌盐的影响如表5所示。

表5 成盐温度对合成2-巯基苯并咪唑锌盐的影响

序号	反应温度/℃	收率/%	纯度/%
1	95~100	96.1	98.8
2	105~110	96.5	98.7
3	110~115	96.9	98.9
4	115~120	97.2	98.8
5	120~125	97.7	98.7
6	125~130	98.4	98.9
7	130~135	98.5	98.8

从表5中可以看出,保持其他条件不变的情况下,当温度为 125~130℃时产品收率、锌含量、纯度达到最高,再升高温度没有明显变化。因此,选择 125~130℃为最佳反应温度。

3.6 成盐反应时间对合成2-巯基苯并咪唑锌盐的影响

在 1 L 的磁力高压反应釜中,将 76.85 g (0.70 mol) 邻苯二胺和 0.13 g DMAP 加入到 225.00 g 水中,控制温度在 30~35℃,缓慢加入 70.28 g (0.90 mol) 二硫化碳,并做好硫化氢的吸收;加入完毕后,升温至 40~45℃反应 1 h,然后缓慢升温至 90~95℃反应 2 h,并回收过量的二硫化碳。反应完毕后,降温至 25~30℃,加入 29.77 g (0.36 mol) 氧化锌,缓慢升温至 125~130℃,继续反应不同的反应时间,然后降温至 25~30℃,停止反应。接着进行抽滤、干燥,最后得到白色粉末。成盐反应时间对合成2-巯基苯并咪唑锌盐的影响如表6所示。

表6 不同成盐反应时间对合成2-巯基苯并咪唑锌盐的影响

序号	反应时间/h	收率/%	纯度/%
1	6	96.1	98.3
2	7	98.4	98.9
3	8	98.5	98.9
4	9	98.5	99.0
5	10	98.7	99.1
6	11	98.6	99.0

从表6中可以看出,在保持其他条件不变的情

况下,当反应时间为 10 h 时产品收率和纯度达到最高,再延长反应时间,收率和纯度几乎不变。因此,选择 10 h 为成盐最佳反应时间。

3.7 最佳条件下的放大试验

在 3 m³ 的反应釜中,将 307.40 kg (2.80 kmol) 邻苯二胺、0.51 kg DMAP 加入到 920.00 kg 水中,控制温度在 30 ~ 35℃,缓慢加入 328.00 kg (4.20 kmol) 二硫化碳,并做好硫化氢的吸收。加入完毕后,升温至 40~45℃ 反应 1 h,然后缓慢升温至 90~95℃ 继续反应 2 h,并回收二硫化碳。降温至 25~30℃,加入 119.10 kg (1.45 kmol) 氧化锌,封闭加料口,缓慢升温至 125~130℃ 继续反应 10 h。降温至 25~30℃,停止反应。抽滤、干燥,得到 503.60 kg 白色粉末。此时,收率为 98.9%,纯度为 99.1%。

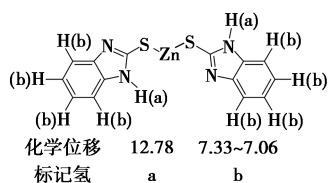
3.8 产品的结构分析

3.8.1 产品的 IR 分析

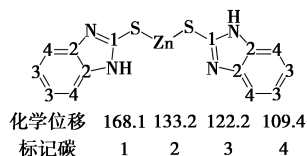
对产品进行红外检测,其结果如下:3 157.47 cm⁻¹ 为苯环上 C—H 伸缩振动吸收峰;1 492.90 cm⁻¹ 和 1 512.19 cm⁻¹ 处为苯环骨架振动吸收峰;1 467.83 cm⁻¹ 处为 C—S 键伸缩振动的吸收峰;1 224.80 cm⁻¹ 处为与 S 相连的 C—N 键的吸收峰。

3.8.2 产品 NMR 结构分析

对产品进行 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 检测,结果如下:¹H-NMR (400 MHz, DMSO), δ: 12.78 (S, 2H), 7.33~7.06 (m, 8H)。



¹³C-NMR (100 MHz, DMSO), δ: 161.81 (S), 140.63 (S), 133.9 (S), 121.8 (S)。



4 结论

以水为反应介质、DMAP 为催化剂,选用邻苯二胺、二硫化碳为原料合成 2-巯基苯并咪唑,然后加入氧化锌,得到 2-巯基苯并咪唑锌盐。在最佳工艺条件下进行放大试验,产品收率为 98.9%,纯度为 99.1%,产品指标符合国家相关标准。与已经报道的工艺路线相比,该工艺路线具有操作简便、工艺路

线简单、生产成本低及不产生高盐、高氨氮废水等优点,符合绿色化学要求,有很好的应用前景。

参考文献

- [1] 赵小彦,郭绍辉,陈俊,等.环保型橡胶防老剂研究进展[J].石化技术与应用,2010,28(6):530-534.
- [2] 须辑,张智亮.橡胶助剂制备新工艺[M].上海:华东理工大学出版社,2014:250-255.
- [3] Scherhag B, Wolz H, Francque M. Production of 2-mercaptobenzimidazole by reacting o-phenylene diamine and carbon disulfide; US3842098[P]. 1972-01-18.
- [4] Kawaguchi Kagaku Kogyo K K. Production of 2-mercaptobenzimidazole; JPH04193868[P]. 1992-07-13.
- [5] Wang Maw-Ling, Liu Bing-Lang. Synthesis of 2-mercaptobenzimidazole from reaction of o-phenylene diamine and carbon disulfide in the presence of potassium hydroxide[J]. Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers, 2007, 38(2): 161-167.
- [6] 车宏斌. 橡胶防老剂 2-巯基甲基苯并咪唑的合成[J]. 河北化工, 2009, 32(2): 22-25.
- [7] 刘思全, 杨春霞, 李瑞香, 等. 2-巯基苯并咪唑的合成研究[J]. 化学工程师, 2001, (6): 17-18.
- [8] 刘宇. 2-巯基苯并咪唑[J]. 精细与专用化学品, 2005, 13(20): 12-15.
- [9] 李延升, 王文斐, 赵小峰. 橡胶防老剂 MB 清洁合成工艺研究[J]. 广东化工, 2015, 43(17): 103-105.
- [10] Zhivotova T S, Gazaliev A M, Fazylov S D. Synthesis and structure of some imidazolidine-2-thiones[J]. Russian Journal of Organic Chemistry, 2006, 42(2): 448-450.
- [11] 范保民, 常帅军, 赵小峰, 等. 一种 2-巯基苯并咪唑类化合物的制备方法; CN113773261[P]. 2021-12-10.
- [12] 冯世宏, 贾太轩, 吴红梅, 等. 2-巯醇基甲基苯并咪唑锌制备及其光谱分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2016, 36(12): 4013-4015.
- [13] 胡卫新, 张洁, 王兴溯. 清洁生产化学工业的可持续发展道路[J]. 工业安全与环保, 2005, 31(6): 46-47.
- [14] 马溪平. 厌氧微生物学与污水处理[J]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [15] 王以清, 候小刚, 张显球, 等. 热泵蒸馏应用于橡胶助剂废水预处理的研究[J]. 上海环境科学, 2002, (10): 628-629.
- [16] 农少梅, 李捍东, 张树增, 等. 高盐废水处理技术研究新进展[J]. 江苏环境科技, 2008, 21(3): 72-76.
- [17] 雷云, 谢庆林, 李艳红. 高盐度废水处理研究进展[J]. 环境科学与管理, 2007, 32(6): 94-98.
- [18] Hofle G, Steglich W, Vorbruggen H. 4-Dialkylaminopyridines as highly active acylation catalysts[J]. Angew Chem Int Ede (Engle), 1978, (17): 569.
- [19] 李英. 介绍一类高效酰化催化剂—二烷基氨基吡啶[J]. 化学试剂, 1982, 4(2): 88-94.
- [20] 曹广宏. 4-二甲氨基吡啶的合成及其应用[J]. 湖北化工, 1994, (2): 16-18.
- [21] 郭玉凤, 李景印, 李淑芳, 等. 4-二甲氨基吡啶的催化作用[J]. 化学试剂, 2001, 23(6): 338-339. ■