

合成二苯基硫脲的新方法研究

艾艳玲¹, 扬琴²

(1 西北工业大学材料学院, 西安 710072; 2 西安建筑科技大学冶金工程学院, 西安 710055)

摘要 探讨了一种合成二苯基硫脲(DPTU)的新工艺。以乙醇为溶剂, 苯胺和硫脲为原料, 盐酸为催化剂, 通过均相反应合成了DPTU。采用红外光谱、紫外-可见光谱技术表征了DPTU的结构; 用显微熔点测定仪测定了DPTU的熔点。考察了催化剂盐酸的浓度、反应时间和反应温度对产物收率的影响。结果表明: 在1mol/L的盐酸催化下, 反应温度为90℃, 硫脲与苯胺的质量比为1.04:1, DPTU的收率可达32%。此合成方法具有条件温和、原料毒性小的特点。

关键词 硫脲 二苯基硫脲 均相反应 合成方法

中图分类号: O 62

Study on New Method for Synthesis of Diphenyl Thiourea

AI Yanling¹, YANG Qin²

(1 School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072; 2

Department of Applied Chemistry, Xi'an University of Architecture & Technology, Xi'an 710055)

Abstract Diphenyl thiourea (DPTU) is synthesized from aniline and thiourea with 95% alcohol as solvent and hydrochloric acid as catalyst in homogeneous reaction. The structure of DPTU is characterized by the infrared spectrum and ultraviolet-visible spectrum technology, and the melting point is measured by the micro melting point cryoscope. The effect of the concentration, reaction time and temperature on the product yield is inspected. The result shows that the product yield of DPTU can reach 32% in which the mass ratio of thiourea to aniline is 1.04:1 and the hydrochloric acid concentration is 1mol.L⁻¹ at the reaction temperature of 90℃. The synthetic method has the features such as mild reaction condition and the low-toxic reactant.

Key words thiourea, diphenyl thiourea, homogeneous reaction, synthetic method

二苯基硫脲(DPTU)具有广泛的用途, 如它可作为天然胶乳和合成橡胶的快速硫化促进剂; 可作为多种医药、染料合成的中间体; 可作为聚氯乙烯及塑料加工中的热稳定剂; 也可作为可逆热敏变色材料中的显色剂等^[1-3]。其一般生产方法是以苯胺和二硫化碳为原料, 在60~70℃和0.05MPa的压力下进行缩合反应, 制得DPTU纯品^[4-6]。本文以苯胺、硫脲为反应物原料, 乙醇为溶剂, 通过均相反应合成DPTU纯品, 并对其结构和合成工艺进行研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硫脲, 分析纯, 西安化学试剂厂; 苯胺, 分析纯, 广东汕头市西陇化工厂; 浓盐酸, 分析纯, 西安化学试剂厂; 95%乙醇, 分析纯, 西安化学试剂厂。

IRprestige-21型红外光谱仪(分辨率0.5~14cm⁻¹, 波数范围4000~400cm⁻¹, 透过率0.2%T), 岛津制作所; Nicolet Evolution 300(190-1100nm)型紫外可见分光光度计, 产自英国; X-4型显微熔点测定仪。

1.2 实验

DPTU的合成 在250ml的三口圆底烧瓶上, 安装回流冷凝管、搅拌装置及气体接收装置。按比例加入4.0g硫脲、9.2ml苯胺、1mol/L盐酸8ml、95%乙醇20ml, 混合均匀, 打开冷凝回流装置、搅拌装置, 调温度到85

开始加热反应约6h; 将反应完的浅黄色反应液倒入烧杯放入通风橱静置, 有白色片状晶体析出得DPTU粗产品, 过滤, 用95%乙醇洗涤2次, 放入干燥器中干燥后得DPTU纯品, 称重。

DPTU熔点的测定 取本品少许在研钵中研匀, 置于载波片上, 铺平铺匀。匀速升温, 在148℃时出现熔化的第一滴溶液, 记录熔化完时温度为154℃, 与文献一致^[7]。

2 结果与讨论

2.1 DPTU的红外图谱分析

图1是DPTU的红外图谱。

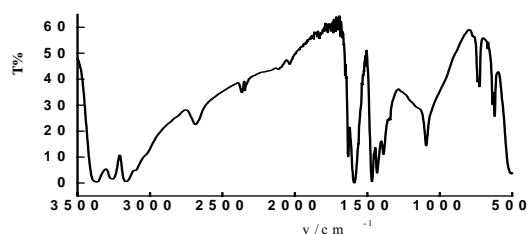


图1 DPTU的红外光谱图

Fig.1 IR spectrum of DPTU

图1中, 在3257.77cm⁻¹处为二苯基硫脲的芳香族仲胺的N—H伸缩振动吸收峰, 因存在p-π共轭而使得振动频率向低波数方向移动; 3010cm⁻¹附近的峰是苯环上的

C—H 伸缩振动吸收峰； 1617 cm^{-1} 、 1589 cm^{-1} 、 1519 cm^{-1} 和 1467 cm^{-1} 处的峰为苯环骨架的特征振动吸收， 1342 cm^{-1} 处的峰是与氨基相连的硫代羰基的伸缩振动吸收；位于 732 cm^{-1} 的是单取代苯环上相邻 5 个 H 原子的面外弯曲振动； 634 cm^{-1} 的峰是 N—H 面外弯曲振动^[8]。另外，谱图的曲线光滑，基本无杂峰，说明所制得的产品纯度很好。

2.2 DPTU 的紫外图谱分析

图 2 是 DPTU 的紫外光谱图谱。从图中可看出，在 185nm 和 203nm 处有强吸收带，分别是苯环的 E_1 和 E_2 吸收带，是由苯环结构中 3 个乙烯的环状共轭系统的跃迁所产生的，是芳香族化合物的特征吸收，可证明有苯环存在；在 243nm 处有一强吸收带，这是由于两个苯环的振动重叠，加上硫羰基的 $n-\pi^*$ 跃迁致使 B 吸收带简单化。

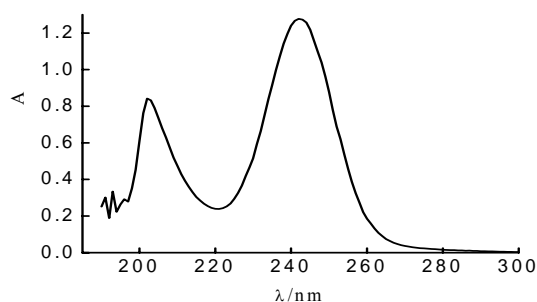


图 2 DPTU 的紫外光谱图

Fig.2 UV spectrum of DPTU

2.3 影响 DPTU 合成的产率分析

2.3.1 盐酸用量对 DPTU 产率的影响

图 3 是盐酸用量对 DPTU 收率的影响曲线图。从图中可以看出 DPTU 的产率随盐酸浓度的增大从 32.81% 递减到 26.30%，呈递减趋势。浓度小于 2mol/L 时，产率下降较为缓慢；浓度大于 2mol/L 时产率下降比较迅速，其原因可能是盐酸浓度太大时和反应原料苯胺发生了反应。盐酸浓度为 1mol/L 时的产率最高，表明盐酸对该反应有明显的催化作用。

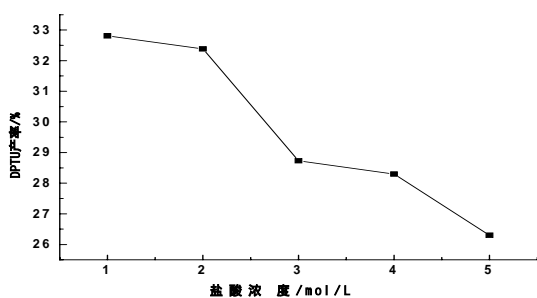


图 3 盐酸浓度对 DPTU 收率的影响

Fig.3 Effect of concentration of hydrochloric acid on the yield of DPTU

2.3.2 反应温度对 DPTU 产率的影响

图 4 是反应温度对 DPTU 收率的影响曲线图，从图中可以看出 DPTU 的收率随温度的升高呈增大趋势。反应温度小于 90 时，DPTU 的收率随反应温度的升高而快速增加，大于 90 时收率降低，其原因有可能是温度过高导致乙醇挥发较为严重而附带苯胺也挥发出去，反应原料减少则收率就有所降低。

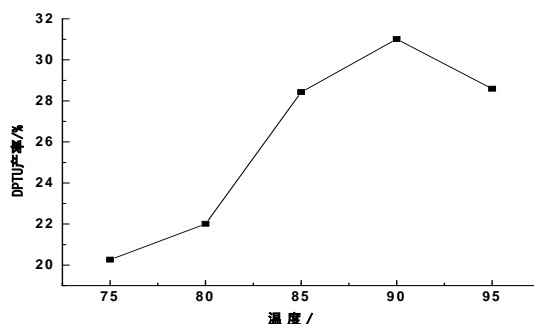


图 4 反应温度对 DPTU 收率的影响

Fig.4 Effect of reaction temperature on the yield of DPTU

3 结论

(1) UV、IR 的结构分析和熔点的测定确认了 DPTU 的分子结构。

(2) 盐酸的用量对该反应有明显的催化作用，随盐酸用量的加大收率降低。

(3) 反应温度在 90 时，收率达最大值。

参考文献

- 李文戈. 中国化学学会第五届特种应用化学学术讨论会论文集, 1994, 10: 62
- 樊能延. 有机合成事典. 北京: 北京理工大学出版社, 1992
- 化学工业部科学技术情报研究所. 化学工业手册. 北京: 化学工业出版社, 1989, 607
- Ballabeni M, Ballini R, Bigi F, et al. Synthesis of symmetrical N, N'-disubstituted thioureas and heterocyclic thiones from amines and CS₂ over ZnO/Al₂O₃ composites as heterogeneous and reusable catalyst. J Org Chem, 1999, 64, (3): 1029
- 邵素文, 史宝珠. 二苯胍-硫脲联合制法的研究. 精细化工, 1993, 10(2): 25
- 张志斌, 周兰香, 李幼荣, 等. 不同频率微波辐照合成二苯基硫脲. 扬州大学学报(自然科学版), 2000, 3(4): 14
- 姜发琴, 王飞军, 张丽芳, 等. 二苯基硫脲的合成与分析. 中国矿业大学学报, 2003, 32(6): 734
- 李越湘, 等. 水杨醛与 - 萘胺希夫碱稀土配合物的合成与表征. 南昌大学学报(理科版), 1997, 21(4): 324