

电化学合成 2-甲硫基苯并噻唑

张政委¹, 温昊翔³, 王 强², 李晓东¹, 李世伟¹, 李节宾⁴

(1. 晋中学院 化学化工系 高值精细化学品研究中心, 山西 晋中 030619; 2. 中国科学院新疆理化技术研究所, 新疆 乌鲁木齐 830011; 3. 太原理工大学 化学化工学院, 山西 太原 030000; 4. 陕西应用物理化学研究所, 陕西 西安 710061)

摘要: 以 2-巯基苯并噻唑 (MBT) 为底物, 四甲基氯化铵 (TMAC) 为甲基源, 常温常压电解一锅合成 2-甲硫基苯并噻唑 (MTBT)。取 100 mL 溶液电解时, 电流密度为 $1.00 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, $n(\text{TMAC}) : n(\text{MBT}) = 3 : 1$, $c(\text{MBT}) = 0.1 \text{ mol/L}$ 、总电量为理论值 (964.85 C) 的 1.5 倍, 产物 MTBT 的收率达 88.6%。密度泛函理论计算认为, TMAC 电还原产物三甲胺协助了 MBT 电氧化, 而且促进了 MTBT 的形成, 与实验结果相符。

关键词: 2-甲硫基苯并噻唑; 2-巯基苯并噻唑; 四甲基氯化铵; 甲基化; 电解; 精细化工中间体

中图分类号: O646.51; TQ251.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 04-0853-06

Electrochemical synthesis of 2-methylthiobenzothiazole

ZHANG Zhengwei¹, WEN Haoxiang³, WANG Qiang², LI Xiaodong¹, LI Shiwei¹, LI Jiebin⁴

(1. High Value Fine Chemicals Research Center, Department of Chemistry & Chemical Engineering, Jinzhong University, Jinzhong 030000, Shanxi, China; 2. Xinjiang Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Urumchi 830011, Xinjiang, China; 3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030000, Shanxi, China; 4. Shaanxi Applied Physics and Chemistry Research Institute, Xi'an 710061, Shaanxi, China)

Abstract: 2-Methylthiobenzothiazole (MTBT) was synthesized by one-pot electrolysis with 2-mercaptobenzothiazole (MBT) as substrate and tetramethylammonium chloride (TMAC) as methyl source at room temperature and normal pressure. Under the conditions of 100 mL solution, $n(\text{TMAC}) : n(\text{MBT}) = 3 : 1$, $c(\text{MBT}) = 0.1 \text{ mol/L}$ and total quantity of electricity being 1.5 times of theoretical value (964.85 C), the yield of MTBT was 88.6%. The density functional theory calculation indicated that the product coming from electro-reduction of TMAC, trimethylamine accelerated the electro-oxidation of MBT and formation of MTBT, which was in accord with the experimental results.

Key words: 2-methylthiobenzothiazole; 2-mercaptobenzothiazole; tetramethyl ammonium chloride; methylation; electrolysis; fine chemical intermediates

2-甲硫基苯并噻唑 (MTBT) 用途广泛, 可用于农业领域的烟草黑胙病防治^[1], 也可用于银离子预富集、水中重金属离子去除、钢铁表面缓蚀防腐等^[2], 但在合成结构复杂的染料、药物过程中作为中间体仍然是其最主要的用途^[3-11]。MTBT 合成中关键的步骤是 S—CH₃ 键的形成。目前有多种在化合物中引入 S—CH₃ 键的方法, WU 等^[4]将二苯二硫醚中过硫键均裂形成苯硫自由基, 而后与过氧叔丁醇催化分解出来的甲基自由基结合形成含 S—CH₃ 键的苯

甲硫醚; XIANG 等^[5]以巯基与硫酸二甲酯反应形成 S—CH₃ 键; WANG 等^[6]以巯基与碘甲烷在碳酸钾催化作用下形成 S—CH₃ 键; SINGH 等^[7]以巯基与卤代甲烷在离子液体中形成 S—CH₃ 键; YU 等^[8]以巯基与含甲氧基异脲结构的化合物反应形成 S—CH₃ 键; ZHU 等^[9]以二甲亚砜为前驱体直接在苯胺的氨基上键合甲硫基; ZHANG 等^[10]以 S-甲基异硫脲硫酸盐分解获得的甲硫基取代对硝基溴苯中的溴, 在苯环上引入 S—CH₃ 键; XIE 等^[11]以碳酸二甲酯为甲基

源,其分解产生的甲基在硫原子上键合形成 S—CH₃ 键;ZHANG 等^[12]以巯基与溴甲烷在碳酸钾催化下形成 S—CH₃ 键;LI 等^[13]以甲硫醇羧酸酯分解产生的甲硫基取代氯苯中的氯,实现 S—CH₃ 基与苯环键接。

在上述合成 S—CH₃ 键的各反应中,碘甲烷等原料价格昂贵,催化及离子液体等条件苛刻,硫酸二甲酯等甲基化试剂毒性较大。针对如上诸多弊端,在巯基易氧化^[14]和季铵阳离子可还原^[15]的基础上,提出将 2-巯基苯并噻唑(MBT)的阳极氧化与四甲基氯化铵(TMAC)的阴极还原进行一锅反应电解合成 MTBT 的新路线。对 MBT 与 TMAC 的投料比、电流密度、总电量等进行优化,得到最佳工艺条件。同时用密度泛函理论研究反应路线,从理论上解释反应过程。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

MBT、TMAC、无水乙醇,AR,国药集团化学试剂有限公司;MTBT 标准品,北京百灵威科技有限公司。

直流电源,山东艾诺仪器公司;VMP2 电化学工作站,美国 Advanced Measurement Technology 公司;EMX-plus 电子自旋共振波谱仪,德国 Bruker 公司;6700 傅里叶变换红外光谱仪,美国 Nicolet 公司;Varian Unity-Plus 400 MHz 核磁共振波谱仪,美国 Varian 公司;6890 气相色谱仪,美国 Agilent 公司;计算服务器,美国 Hewlett-Packard 公司;计算软件 Materials Studio,美国 Accelrys 公司。

1.2 电化学合成 MTBT

以无水乙醇为溶剂配制 5 份电解液。各份溶液中 TMAC 及 MBT 的浓度见表 1。

表 1 电解液中 TMAC 及 MBT 的浓度

Table 1 Concentrations of TMAC and MBT in electrolytes

溶液序号	TMAC 浓度/(mol/L)	MBT 浓度/(mol/L)
1	0	0.1
2	0.1	0
3	0.1	0.1
4	0.2	0.1
5	0.3	0.1

在三电极单室槽中进行第 1~5 份电解液的循环伏安测试,工作电极和对电极都采用铂电极,参比电极采用 Ag/AgCl 电极。电位扫描速率为 10 mV/s,电位窗口-2.5~2.0V (vs. Ag/AgCl)。

将第 3~5 份电解液各取 100 mL,在双电极单室槽中进行常温常压直流电解,阴阳极都采用铂电极。通过 0.5 倍理论电量,即 482.42 C (以 100 mL 电解液中所有 MBT 分子氧化失去 1 个电子所用的电量为理论电量 T_Q ,即 964.85 C) 时取样进行电子自旋共振(EPR)检测。电解过程中,电流密度控制在 0.50~ 1.55×10^{-3} A/cm²。电解完毕,通过电解槽的总电量是理论值的 1.0~2.0 倍。电解停止,过滤电解液,取滤液并旋蒸除去无水乙醇,得粗产物,将其分散于足量的 NaOH 水溶液(0.5 mol/L)中充分搅拌,过滤,清水洗涤滤饼 5 次,将滤饼于 40 °C 下真空干燥 8 h,经上述各步纯化处理后,第 3~5 份溶液均得到目标产物 MTBT,GC 纯度 99.3%,熔点 44~45 °C^[8,16]。IR (ν/cm^{-1}): 511, 556, 687, 748, 783, 884, 1039, 1080, 1171, 1246, 1302, 1493, 1598, 2842, 2948; ¹HNMR (400 MHz, CDCl₃), δ : 3.81(s, 3H, CH₃), 6.90~6.92 (m, $J=8$ Hz, 1H), 6.93~6.97(m, $J=8$ Hz, 2H), 7.27~7.31(m, $J=8$ Hz, 2H)。

1.3 理论计算

利用 Materials Studio 软件的 DMol3 程序,根据密度泛函理论(DFT)对可能的反应过程进行计算。选用 GGA-PBE 交换关联函数, DND 基组。以铂(111)面为电极的理论表面,建立 a 、 b 方向为 5×5 单位晶胞, c 方向为 5 层原子加 2 nm 真空层的表面模型进行计算。 a 、 b 和 c 分别为晶胞的三维棱长。所有反应步骤的焓变 ΔH (单位 eV) 用式(1)计算:

$$\Delta H = H_{\text{ter}} - H_{\text{sta}} \quad (1)$$

式中: H_{ter} (eV) 为终态焓值; H_{sta} (eV) 为始态焓值。

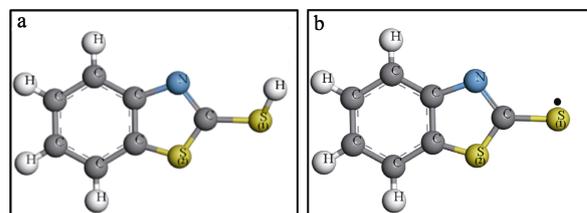
MBT, MTBT, 2-硫代苯并噻唑自由基 3 物种在表面层上的吸附能 ΔE (单位 eV) 按式(2)计算:

$$\Delta E = E_{\text{sla-abs}} - (E_{\text{sla}} + E_{\text{abs}}) \quad (2)$$

式中: $E_{\text{sla-abs}}$ (eV) 为表面层吸附有机分子后的总吸附能; E_{sla} (eV) 为表面层总吸附能; E_{abs} (eV) 为有机分子总能。

根据每步反应能量变化,提出可能的路径。通过可能路径上节点物种的电子密度性质确定物种的合理性。

反应路径计算中涉及的 MBT、2-硫代苯并噻唑自由基、2-硫代苯并噻唑阴离子及 2-硫代苯并噻唑阳离子的理论模型及自由基、正负离子在复杂分子中的布局位置如图 1 所示。



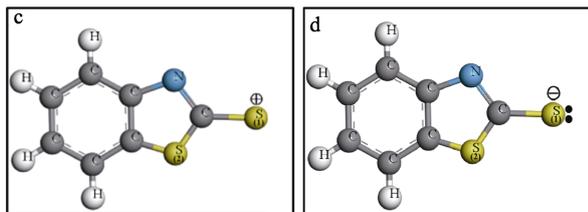


图1 MBT (a)、2-硫代苯并噻唑自由基 (b)、2-硫代苯并噻唑阳离子 (c)、2-硫代苯并噻唑阴离子 (d) 的分子模型图

Fig. 1 Molecular models of MBT (a), MBT radicals (b), MBT cation (c) and MBT anion (d)

2 结果与讨论

2.1 电解合成

对影响收率的投料比、电流密度、总电量分别进行研究, 以确定最佳电解合成条件。TMAC 与 MBT 物质的量比对产物收率 (Y) 的影响见表 2。

表2 收率随 TMAC 与 MBT 物质的量比的变化

$n(\text{TMAC}) : n(\text{MBT})$	1 : 1	2 : 1	3 : 1
收率/%	75.5	86.9	88.6

注: 电流密度约 $1.00 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, 电量为理论值的 1.5 倍 (1447.28 C), 收率以 MBT 物质的量为基准计算。

由表 2 可知, 当 $n(\text{TMAC}) : n(\text{MBT})$ 为 1 : 1、2 : 1、3 : 1 时, 第 3~5 份溶液的 MTBT 收率分别为 75.5%、86.9%、88.6%。可能因为 MBT 与 TMAC 都参与反应, 而 MBT 的量保持恒定且在 TMAC 的量达到其 2 倍后 MBT 转化率趋于极限, 故 $n(\text{TMAC}) : n(\text{MBT}) > 2$ 后, 产物收率增幅不明显。 $n(\text{TMAC}) : n(\text{MBT}) = 3 : 1$ 对应的收率较 $n(\text{TMAC}) : n(\text{MBT}) = 2 : 1$ 仅升高 1.7%, 所以认为 $n(\text{TMAC}) : n(\text{MBT}) = 3 : 1$ 已经达到较高的收率, 继续提高 TMAC 的量不会明显有助于产物收率的提高。

电流密度 (C) 对产物收率的影响见表 3。

表3 收率随电流密度的变化

$C / (\times 10^{-3} \text{ A/cm}^2)$	0.50	1.00	1.50
收率/%	89.2	88.6	80.4

注: $n(\text{TMAC}) : n(\text{MBT}) = 3 : 1$, 电量为理论值的 1.5 倍 (1447.28 C)。

由表 3 可知, 电流密度分别为 0.50×10^{-3} 、 1.00×10^{-3} 、 $1.50 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 时, 对应 MTBT 收率分别为 89.2%、88.6%、80.4%。电流密度越小, 电压越低, 副反应越少, 产物收率越高。与电流密度 $1.00 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 下的产物收率相比, $0.50 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 电流密度下产物收率只高 0.6%, 但是电解时间却要翻

倍。从产物收率和花费时间两方面考虑, 所以选择 $1.00 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 为最佳电流密度。

电量对产物收率的影响见表 4。

表4 收率随电量的变化

电量	1.0 T_Q	1.5 T_Q	2.0 T_Q
收率/%	82.3	88.6	88.9

注: $n(\text{TMAC}) : n(\text{MBT}) = 3 : 1$, 电流密度为 $1.00 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 。

由表 4 可知, 总电量分别为理论电量的 1.0、1.5、2.0 倍时, 对应 MTBT 收率分别为 82.3%、88.6%、88.9%。电量超过理论电量 1.5 倍后, 产物收率升幅较小。所以, 选择理论电量 1.5 倍的电量为最佳电量。

综上, 最佳电解条件为: 取 100 mL 溶液电解时, 电流密度为 $1.00 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 、 $n(\text{TMAC}) : n(\text{MBT}) = 3 : 1$ 、总电量为理论值 964.85 C 的 1.5 倍 (1447.28 C)。

2.2 电化学表征

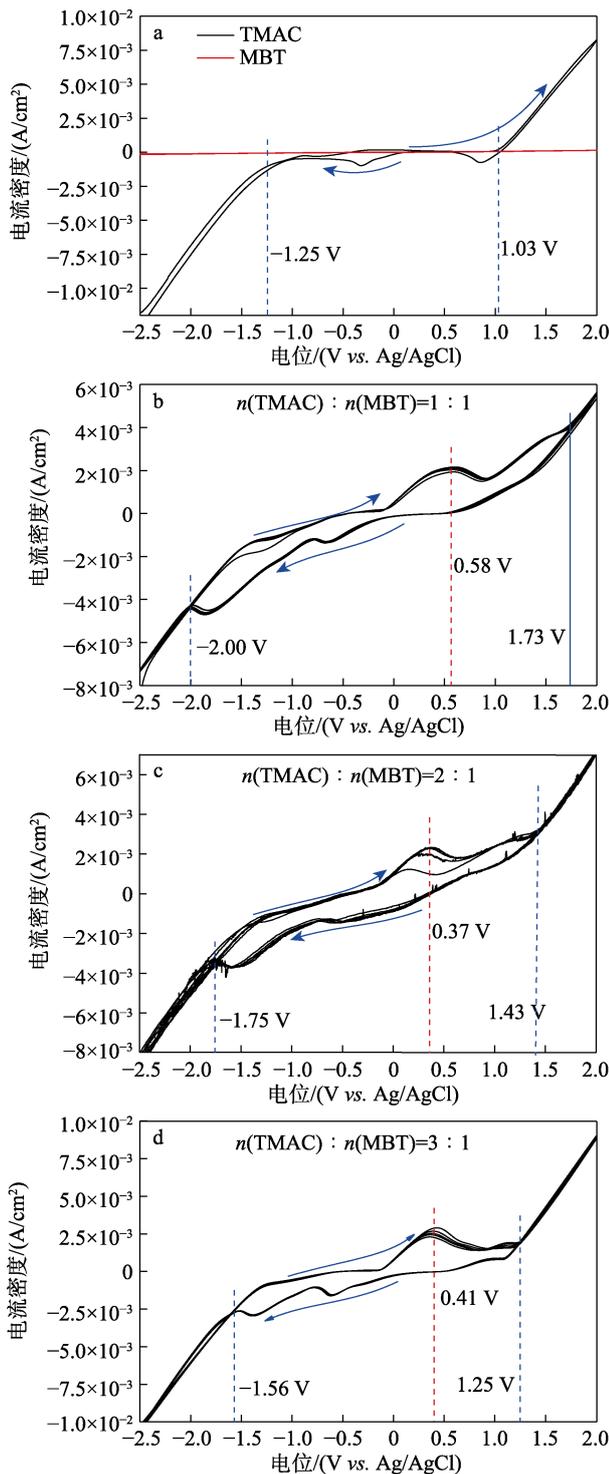
第 1、2 份溶液循环伏安测试结果如图 2a 所示。第 1 份溶液基本不导电, 即 MBT 不电离也不在电极上发生得失电子的反应。第 2 份的循环伏安曲线显示, 高于 1.03 V 和低于 -1.25 V 的条件下, 溶液表现出欧姆导电性, 来源于 TMAC 电离产生的离子电导; 在两电位之间的区域, TMAC 有明显的还原电流峰, 应归因于 $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ 阳离子的还原, 其接受一个电子被还原为 $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ 和甲基自由基^[13], 反应如式 (3) 所示。



第 3 份溶液中 $n(\text{TMAC}) : n(\text{MBT}) = 1 : 1$, 其循环伏安测试结果如图 2b 所示。图 2b 中曲线与图 2a 曲线差异显著。在高于 1.73 V 和低于 -2.00 V 的条件下, 溶液表现出欧姆导电性, 在 -2.00~1.73 V 范围内表现氧化还原特性。在 0.58 V 处有显著的氧化电流峰, 应归因于 MBT 或与 MBT 相关的吸附物种的氧化。 $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ 阳离子的还原电流峰接近于 -2.00 V。

第 4 份溶液中 $n(\text{TMAC}) : n(\text{MBT}) = 2 : 1$, 其循环伏安测试结果如图 2c 所示。图 2c 中曲线与图 2b 曲线相似。在 -1.75~1.43 V 范围内表现氧化还原特性, 此曲线上氧化电流峰位于 0.37 V, 还原电流峰接近于 -1.75 V。氧化还原电位窗口比图 2b 曲线窄, 在该窗口两侧的电位下表现出欧姆导电性, 欧姆导电区域变宽。

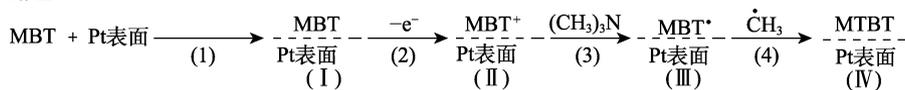
第 5 份溶液中 $n(\text{TMAC}) : n(\text{MBT}) = 3 : 1$, 其循环伏安测试结果如图 2d 所示。图 2d 中曲线与图 2b、c 曲线相似。在 -1.56~1.25 V 范围内表现出氧化还原特性, 此曲线上氧化电流峰位于 0.41 V, 还原电流峰接近于 -1.56 V。



a—MBT、TMAC；b— $n(\text{TMAC}) : n(\text{MBT})=1 : 1$ ；c— $n(\text{TMAC}) : n(\text{MBT})=2 : 1$ ；d— $n(\text{TMAC}) : n(\text{MBT})=3 : 1$

图 2 无水乙醇为溶剂不同成分电解液的循环伏安曲线
Fig. 2 Cyclic voltammograms of electrolytes with different components using absolute ethanol as solvent

图 2d 曲线氧化还原电位窗口较图 2c 曲线进一步变窄,在该窗口两侧的电位下表现出欧姆导电性,路径 a



欧姆导电区域进一步变宽。

综上可知,随 TMAC-MBT 无水乙醇溶液中 TMAC 浓度的提高,循环伏安曲线的氧化还原窗口逐渐变窄,溶液的电解电位逐渐变小,电解逐渐容易进行;而且在 TMAC 浓度较高的第 4、5 份溶液中,MBT 氧化电位都低于 TMAC 浓度较低的第 3 份溶液中 MBT 的氧化电位,即较高 TMAC 浓度导致 MBT 容易氧化。随 TMAC 浓度的提高, $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ 的还原电位逐渐升高,即其还原逐渐容易进行。高 TMAC 浓度下欧姆导电区域逐渐变宽,这很好地解释了 TMAC 浓度提高有利于低电流密度电解的实验事实。由此可推断, TMAC 还原产物协同促进了 MBT 氧化反应的进行,这种协同作用也大幅促进了 TMAC 的还原。

2.3 电子自旋共振表征

电解过程中 TMAC-MBT 无水乙醇溶液的电子自旋共振谱图见图 3。通过对比磁场中甲基自由基的能态特征分裂因子 $g^{[17]}$,由图 3 可知,第 3~5 份电解液的 EPR 检测都只有甲基自由基的信号。由此得出结论:甲基自由基信号强的第 5 份溶液对应高 TMAC 浓度和高 MTBT 收率,甲基自由基浓度与收率呈正相关;MBT 不能形成自由移动的自由基。

结合循环伏安与 EPR 检测结论推断,MBT 可能与甲基自由基或 $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ 结合,然后在阳极表面形成 MTBT。

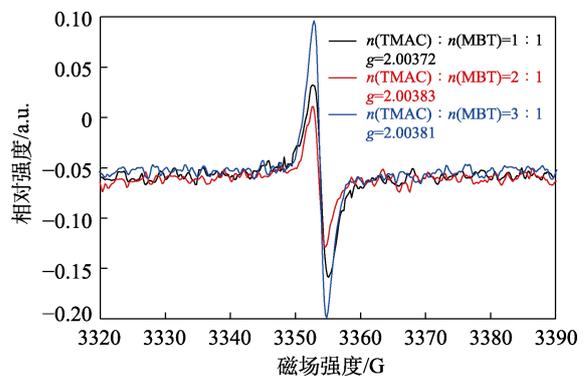


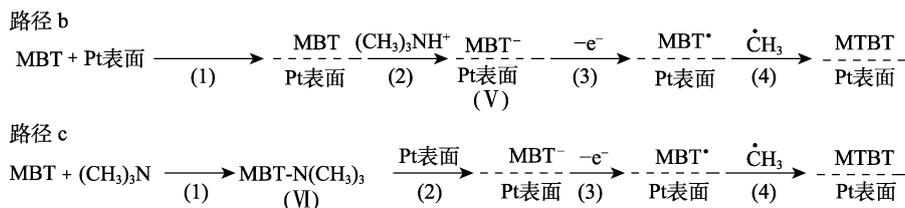
图 3 电解过程中 TMAC-MBT 无水乙醇溶液的电子自旋共振谱

Fig. 3 Electron spin resonance spectra of TMAC-MBT absolute ethanol solution during electrolysis

2.4 理论计算

2.4.1 反应路径

根据实验推断,采用 DFT 计算解释反应过程。根据 MTBT 合成场所是阳极表面,设计了 3 条可能的表面反应路径,如下所示:



各路径的每步反应都进行焓变和过渡态计算, 结果见图 4。MBT 分子中的 S(1)、S(2)、N 3 个原子可作为吸附位点, 因此 a、b、c 3 种路径中因吸附位点的不同导致各有 3 条能量有微小差异的路线, 如图 4 所示。同时由图 4 发现, 3 路径中各步反应均无过渡态出现。

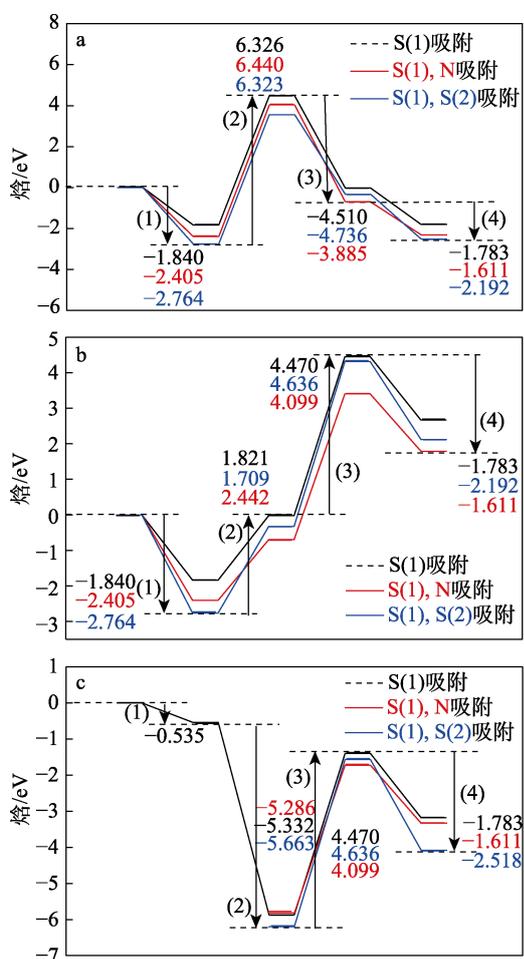


图 4 3 种路径各步焓变

Fig. 4 Enthalpy change of every step in three kinds of routes

路径 a 第 1 步, MBT 吸附于铂表面形成物种 I; 第 2 步, MBT 被氧化失去一个电子, 而后仍以完整分子保持吸附, 形成带一个正电荷的物种 II; 第 3 步, TMAC 还原产生的 $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ 脱掉 II 中 H—S 键的 H, 形成 $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$, 留下 2-硫代苯并噻唑自由基吸附于铂表面, 形成物种 III; 第 4 步, TMAC 还原产生的甲基自由基扩散至阳极表面与 III 结合生成 MTBT, 即物种 IV。此路径 1、3、4 三步焓变为负,

如图 4a 所示, 表明这 3 步能自发进行。第 2 步焓变为正, 但可通过电源对反应体系做电功得以进行。

路径 b 第 1 步, 仍是 MBT 吸附于铂表面形成物种 I; 第 2 步, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ 脱掉 I 中 H—S 键的 H, 形成 $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$, 留下吸附的 2-硫代苯并噻唑阴离子形成物种 V; 第 3 步, 2-硫代苯并噻唑阴离子氧化失去一个电子形成吸附的 2-硫代苯并噻唑自由基; 第 4 步, 甲基自由基扩散至阳极表面结合生成 MTBT。此路径 1、4 两步焓变为负, 如图 4b 所示, 表明这两步能自发进行。2、3 两步的焓变为正, 虽然第 3 步能通过电源做功得以进行, 但第 2 步大的正焓变阻止了该步的进行。

路径 c 第 1 步, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ 与电解液中 MBT 的 H—S 结合形成含有 N—H—S 氢键的加合物 VI; 第 2 步, 物种 VI 吸附于铂表面后, 自发分解为吸附态的 2-硫代苯并噻唑阴离子和自由的 $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$ 阳离子; 第 3 步, 2-硫代苯并噻唑阴离子氧化失去一个电子形成吸附的 2-硫代苯并噻唑自由基; 第 4 步, 甲基自由基扩散至阳极表面结合生成 MTBT。此路径 1、2、4 三步焓变为负, 如图 4c 所示, 这三步能自发进行。第 3 步焓变为正, 可通过电源对反应体系做电功得以进行。

路径 b 第 2 步阻止了反应按该路径进行。路径 a 和 c 都是可能的反应路径, 但路径 a 的第 2 步较路径 c 的第 3 步具有更大的正焓变, 说明路径 a 需较高的电解电位, 故认为路径 c 是最合理的路径。路径 c 也可合理解释循环伏安和 EPR 检测的结果, TMAC 还原产物 $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ 协同促进了 MBT 氧化的进行, 高浓度甲基自由基促进了 MTBT 的形成。

因 DFT 计算是在绝对零度前提下进行的, 故计算得到的焓变等于对应步骤的吉布斯自由能变, 因此可以用焓变代替吉布斯自由能变来判断反应是否自发进行。

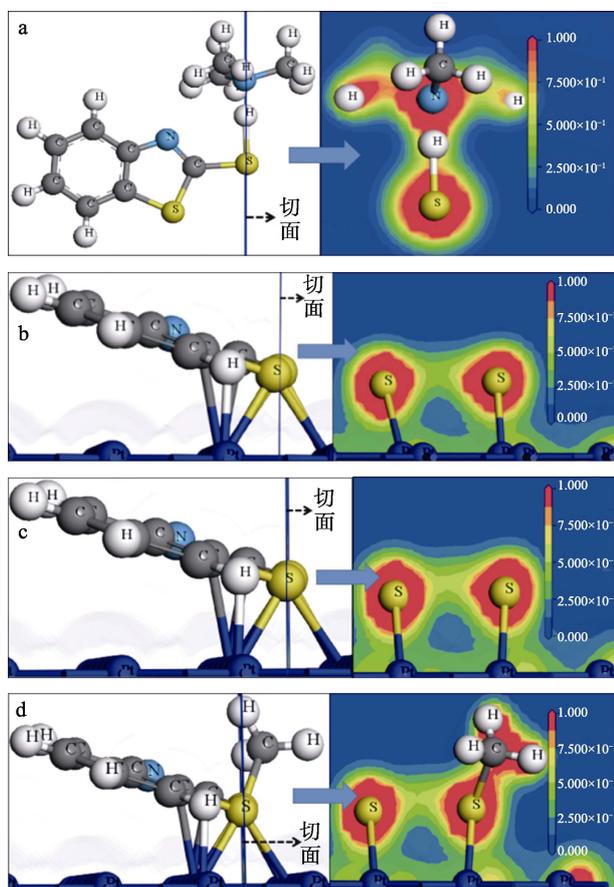
2.4.2 关键物种键合状态

以 S(1)、S(2) 两硫原子为吸附点是各路径中能量变化最有利的路线。只考察路径 c 中以两硫原子为吸附点的物种 VI、V、III、IV 的电子性质。

物种 VI 是 $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ 与 MBT 的加合物, 其 N—H—S 氢键电子云密度如图 5a 所示。由图 5a 可知, N 与 H 之间存在电子云, 该氢键确实可形成。

物种 V 是 2-硫代苯并噻唑阴离子吸附于铂表面, 其 S—Pt 氢键电子云密度如图 5b 所示。物种 III 是 2-

硫代苯并噻唑自由基吸附于铂表面, 其 S—Pt 氢键电子云密度如图 5c 所示。物种 IV 是 MTBT 吸附于铂表面, 其 S—Pt 氢键电子云密度如图 5d 所示。从吸附位点与铂之间存在电子云可知, 吸附物确与铂之间发生了稳固的吸附, 即路径 c 中节点物种的存在合理。



a—VI 的 N—H—S 氢键; b—V 的 S—Pt 键; c—III 的 S—Pt 键; d—IV 的 S—Pt 键

图 5 路径 3 中不同中间物种化学键电子密度

Fig. 5 Electron density of chemical bonds of different intermediates in route 3

3 结论

以价廉的 TMAC 取代碘甲烷、硫酸二甲酯等甲基源试剂, 在常温常压下与 MBT 电解一锅合成了 MTBT。确定了最佳条件为: 取 100 mL 溶液电解时, 电流密度为 1.00×10^{-3} A/cm²、 $n(\text{TMAC}) : n(\text{MBT}) = 3 : 1$ 、总电量为理论值的 1.5 倍 (1447.28 C)。此条件下产物 MTBT 收率可达 88.6%。采用 DFT 计算方法提出合理的反应路径并确证了所涉及物种的合理性, 认为 TMAC 还原产物(CH₃)₃N 协同促进了 MBT 氧化的进行, 高浓度甲基自由基促进了 MTBT 的形成。计算结论与电解合成、循环伏安、EPR 检测结果相符。

季铵盐电还原提供烷基的方法具有一定的普遍

意义。以其他种类季铵盐为烷基源, 采用电化学方法实现硫醇类底物中硫原子烷基化的反应值得进一步研究, 以期用低价的原料和方法获得丰富的硫醚类化合物。

参考文献:

- [1] ZHU S S (朱书生), ZHANG L M (张立猛), JIAO Y G (焦永鸽), *et al.* Application of 2-methanethiobenzothiazole in prevention and treatment of tobacco black shank disease: CN105724396A[P]. 2016-07-06.
- [2] ALTUN A, KULIYEV E, AGHATABAY N M. Tautomeric conversion, vibrational spectra, and density functional studies on peripheral sulfur derivatives of benzothiazole and benzothiazoline isomers[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2016, (152): 181-191.
- [3] ILINA K, HENARY M. Cyanine dyes containing quinoline moieties: History, synthesis, optical properties, and applications[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2020, (27): 4230-4248.
- [4] WU X, WANG Y. Metal-free S-methylation of diaryl disulfides with di-*tert*-butyl peroxide[J]. *Tetrahedron Letters*, 2018, (59): 1240-1243.
- [5] XIANG J, LIU Y, SUN D, *et al.* Synthesis, spectral properties of rhodanine complex merocyanine dyes as well as their effect on K562 leukemia cells[J]. *Dyes and Pigments*, 2012, (93): 1481-1487.
- [6] WANG S, YANG D, SINGH M, *et al.* Thiazole orange-spermine conjugate: A potent human telomerase inhibitor comparable to BRACO-19[J]. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2019, (175): 20-33.
- [7] SINGH A, CHOPRA H K. S-Substituted-2-mercaptobenzthiazolium-based chiral ionic liquids: Efficient organocatalysts for enantioselective sodium borohydride reductions of prochiral ketones[J]. *Tetrahedron: Asymmetry*, 2017, (28): 414-418.
- [8] YU Y, LIN Z, JIANG L. A novel synthesis of 2-alkylthiobenzothiazoles and 2-alkylthiobenzoxazoles[J]. *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, 2012, 187(5): 632-640.
- [9] ZHU X, LI W, LUO X, *et al.* A catalyst-free and additive-free method for the synthesis of benzothiazolethiones from *o*-iodoanilines, DMSO and potassium sulfide[J]. *Green Chemistry*, 2018, (20): 1970-1974.
- [10] ZHANG C, ZHOU Y, HUANG J, *et al.* Cesium carbonate-promoted synthesis of aryl methyl sulfides using S-methylisothiourea sulfate under transition-metal-free conditions[J]. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2018, (16): 6316-6321.
- [11] XIE J, WU C, CHRISTOPHER B W, *et al.* Ionic liquids-promoted S-methylation of thiols utilizing dimethyl carbonate[J]. *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, 2011, 186(1): 31-37.
- [12] ZHANG T, HE H, DU J, *et al.* Novel 3-methyl-2-alkylthio benzothiazolyl-based ionic liquids: Synthesis, characterization, and antibiotic activity[J]. *Molecules*, 2018, (23): 2011-2024.
- [13] LI Y, BAO G, WU X. Palladium-catalyzed intermolecular transthioetherification of aryl halides with thioethers and thioesters[J]. *Chemical Science*, 2020, (11): 2187-2193.
- [14] YIN S M (殷树梅), LI Z Q (黎振球), YANG X L (杨晓玲), *et al.* The green process of curing accelerator CZ by catalytic oxidation[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2006, 23(9): 923-925.
- [15] LANE G H. Electrochemical reduction mechanisms and stabilities of some cation types used in ionic liquids and other organic salts[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, (83): 513-528.
- [16] HU Y, CHEN Z C, LE Z G, *et al.* Organic reactions in ionic liquids: An efficient method for selective S-alkylation of 2-mercaptobenzothiazole with alkyl halides[J]. *Synthetic Communications*, 2004, 34(11): 2039-2046.
- [17] DMITRIEV Y A, MELNIKOV V D, STYROV K G, *et al.* EPR study of methyl radical in Van-der-Waals solids[J]. *Physica B*, 2014, (40): 104-112.