# 代森锰锌的合成

# 史 国 夫

(沈阳农药厂)

## 一、前言

代森类杀菌活性是由W.F.Hester所发现的。罗姆-哈斯公司于1943年生产了代森锌。罗姆-哈斯公司和杜邦公司于1950年应用了代森锰, 並于1954年由罗姆-哈斯公司工业化, 该公司又于1961年实现了代森锰锌的工业化。日本于1964年引用了该药剂,于1970年开始生产。据报道 [4], 我国于1984年将有小批量生产。

代森锰锌的作用机制尚不清楚,推测是氧化分解产物硫代异氰酸盐引起了SH酵素的呼吸障碍,因而抑制了菌类〔1〕。另外,微量金属元素进入菌体内生成了螯型化合物,阻止了体内正常循环,因而抑制了繁殖〔1〕。

# 二、关于结构式的探讨

一般公认代森锰锌是络合物(或盐)。据 文献报道,有环状或直链结构。国外(美国) 倾向于络合基是分子聚合物。

$$-S - C - NH - CH_{2} - CH_{2} - NH - C - S - M_{R} - S - C + \frac{S}{N} - C - S - M_{R} - C - C + \frac{S}{N} - C - C + \frac{S}{$$

(络合盐)

锌离子以配位结合

综合文献报道,环状结构是否可以写成下列形式:

$$\left(\begin{array}{c} S \\ CH_{2}-NH-C-S \\ CH_{2}-NH-C-S \\ N \\ S \end{array}\right)_{x} \cdot (Zn^{**})y$$

根据 Dithane M<sup>R</sup>—45可湿性粉剂配方<sup>(1)</sup>推算出如下数据。

x=97.5%,y=2.5%(质量) x:y=0.36753230891:0.03824055 ≈9.611062:1

比值为络合基中的分 子数与 锌离子 数之 比。d式结构有的地方难以理解,是 否写成下 列形式为好:

该式结构与a、d式结构有很大不同,络合基是代森锰直链单体聚合物,並由锌离子配位的络合盐。根据上面数据,並参考dimandan—sen 可湿性粉剂配方(络合盐75%),能否

用一定的数量级表示呢? 首先肯定带有负电性 的代森锰单体 数一定是 1,另一个取作 8,即 上面的整数值,由此组成了一个聚合物单体。 锌离子以配位形式存在。

根据该式再进行验算,得出如下数据:络合基:97.3347846%(质量)锌离子:2.6652154%(质量)代森锰单体数:锌离子数=9:1

这些数据与前面推导的数据相差无几,一般锌离子的质量占络合物(盐)的0.20~3.0%<sup>[3]</sup>。因此,校正值也有实用价值。

上面结构不是完整的结构式,因为x、y、n、m值是可变的,而真值不得而知,有待今后探讨。当然,比值、质量百分数可求出更广的范围 [3],从稳定性 [4之1]及国外商品配方 [1]来看,大致在2.5~2,6652154%(锌离子质量百分数),合成条件(配比、温度、添加剂等)将影响结构。后一个数值应用价值更大些。

综上所述,认为后一种形式较好,它揭示了反应原理。首先是基于Complex Salt(1)的基础,与锌离子配位的相应的络合基中的代森锰单体的硫代羰基上的硫应该是负电性。从反应原理上看,溶液中有充分的锌离子,而亚锰、乙撑双二硫代氨基甲酸根离子是少量的,如何使反应加速並生成络合盐呢?这就是说添加剂起到了作用,它是缚酸剂。锌离子强度小于亚锰离子,不能生成代森锌及其混合物。估计锌离子有聚合引发作用,由于配位、诱导等作用,使络合基按一定规律排列。

## 三、代森锰锌的合成

国外(罗姆-哈斯公司)在合成时加入各种添

加剂 [1]。例 如HMT [3]。一般用代 森锰浆料来生产。

$$\begin{array}{c}
S \\
CH_2-NH-C-SNa \\
CH_2-NH-C-SNa
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
CH_2-NH-C-S \\
CH_2-NH-C-S
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
CH_2-NH-C-S \\
CH_2-NH-C-S
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
Mn+Na_2SO_4 \\
S
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
S \\
CH_2-NH-C-S
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
Mn+Na_2SO_4 \\
S
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
CH_2-NH-C-S \\
S
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
Mn+Na_2SO_4 \\
S
\end{array}$$

$$nSO_4^- + \frac{n}{2}HMT \longrightarrow \frac{n}{2}(HMT^+) \cdot (SO_4^-)_2$$

反应前代森锰浆料水洗是必要的,使用的水要有所选择。纯品二 硫化 碳理论值在 53~57.4%范围内<sup>[3]</sup>。产物可用真空及喷雾 等干燥方法进行干燥;可用气流及棒磨 粉碎<sup>[3]</sup>。HMT也作为稳定剂<sup>[3]</sup>。某些 离子 的存 在使反应复杂化了。

# 四、结束语

本文只是从资料入手研究了合成方法,並 做了某些探讨,难免有误,仅供参考。

• 资料主要来源于沈阳化工研究院。

注: ①本文承蒙廖伯廉高级工程师校阅。

②Dithane M<sup>R</sup> —45可湿性粉剂含有络合物80%, 其他占20%。其中,锌离子2%,

亚锰离子16%,乙撑双二硫代氨基甲酸根62%。

### 参考文献

- (1) 杀菌剂Dithane M--45 (Mancozeb)的使用技术と 制造法, (1980)
- [2] 与罗姆-哈斯公司、宇部兴产公司、日商岩井技术座谈总结,(1980)
- [3] 日本特许 443402(1964)
- [4] 农药译丛, №6, 4,~43(1982); №6, 46(1981) №5, 57~58(1979);农药通讯, №5(总41期) (1983)
- [5] 国外农药品种手册,(中)(1981);农药品种手册 (1979),英汉农药辞典(1978)等

(收稿月期:1983年12月19日)

#### (上接第19页)

的需要来制定,生产出多种规格的混合肥料品种,以适应各种作物的需要。

3. 混合肥料的生产形式不宜搞大规模集中生产,较适宜搞小规模、分散的生产,这样运输半径小,节省运费,又便于调运与销售。

#### 参考文献

- [1] 南化公司,《磷铵生产技术与外商技术交流资料汇编》,1682.12
- 〔2〕、〔3〕、(表4)化肥工业研究所编,《粒状混合

肥料文献》, 1980年

- [4] 西北大学熊为渺等,《氮磷混合肥料的研究》, 1982 5
- [5]、[8](苏)索科洛夫斯基著,《磷肥工艺学》
- [6]、〔7〕河北省石油化工研究所、河北新城 磷肥 厂《混合粒肥试验报告》
- 〔9〕 (苏)波任著《无机盐工艺学》
- [10] (表5)下广祝, Japatic 特开 昭54---85,597《复台 肥料制法》, 1979年

(收稿日期:1984年1月31日)