

从对硫磷、久效磷到丙溴磷

——元素所对我国有机磷杀虫剂工业的贡献

唐除痴

对硫磷(1605)、久效磷和丙溴磷是我国不同时期的三个重要的有机磷杀虫剂品种,前两者是20世纪60年代至90年代为我国粮棉的丰收做出重要贡献的大吨位杀虫剂品种,后因毒性较大目前已被禁用。丙溴磷是90年代初在国内投产的低毒不对称有机磷杀虫剂品种,目前还在大规模生产。

早在元素所建所之前的1958年,为配合天津农药厂的建厂,杨老手下的农药研究小组合成了对硫磷、马拉硫磷和敌百虫,为天农的生产提供了初步的工艺路线。此后一段时期马拉硫磷和敌百虫成功地在国内得到大规模的生产,而对硫磷由于中间体氯化物工艺不过关而受到限制。对氯化物的生产,国内两位农药界的老前辈杨石先校长主张从五硫化二磷来合成,即五硫化二磷路线;而天农的张立言厂长主张从三氯硫磷来合成,即三氯硫磷路线。1966年初化工部采用了两位专家的意见,决定以两个会战形式来确定最佳的合

成路线。在天津由张立言先生主持由天津农药厂和沈阳化工研究院参加对三氯硫磷路线的试验；在武汉葛店化工厂由肖同智总工(因为他看好杨老的五硫化二磷路线,所以愿意在他们厂进行会战)主持五硫化二磷路线的实验。参加武汉1605会战的单位除葛店化工厂和南开元素所之外,还有湖南化工研究所和安徽化工研究所,后来华中师大化学系和武汉大学化学系也参加了部分工作。

1966年4月,主持元素所工作的陈天池副所长委派我作为领队与李乃宏及化学系的赵学庄老师(当时考虑让赵老师参与五硫化二磷的工艺研究)带领化学系1966届毕业班学生康召文等8人去武汉参加会战。会战工作很快开展起来了,而“文化大革命”随后也轰轰烈烈地在全国展开了。大概是三个月后的7月,学校召回学生参加“文革”,于是我们也回到吵吵闹闹、大字报遍地的校园。会战工作虽然受到“文革”运动干扰,但始终未能停下来。我们于当年9月与李乃宏、化学系周作祥老师(替换原来的赵学庄老师)一同去武汉,学生已不能再去了。一年以后从五硫化二磷经硫化物再到氯化物的小试工艺路线基本完成。我和李乃宏离开会战回到学校。刘天麟与元素所车间的几位工程技术人员李金舟、张吉元、李忠先等参加后期中试为主的会战工作。经两年多时间会战工作完成,1969年通过国家验收。天津三氯硫磷路线的会战未取得预期成果。此后我国生产氯化物的路线均采用五硫化二磷的方法,一直沿用至今。由氯化物衍生的多种有机磷杀虫剂主要是1605也得到大规模的发展,取得了很好的经济效益和社会效益。

久效磷是防治棉花害虫的优良品种,大概是1970年前后,国外已有商品出现,杨老及时了解到这一信息,并建议在国内组织生产。当时青岛农药厂正在小规模生产膦胺,它和久效磷属同系产品,使

用同一个中间体——亚磷酸三甲酯。所以生产久效磷的关键是解决亚磷酸三甲酯的大批量生产问题。1969年元素所派李正名和魏玉清到青岛农药厂进行调研并准备组织对亚磷酸三甲酯的攻关。1970年大概是春夏之交时节,我、邵瑞链、朱兰惠和李金舟一起去到青岛参加由青农为主,有元素所和沈阳化工研究院参加的三甲酯生产工艺改进的攻关。经一年多时间使三甲酯的生成规模得以扩大,收率有所提高。后为久效磷的投产创造了条件。1971年在元素所实验室组织了久效磷的小试工艺研究。“久效磷”这个中文商品名大概也是在这时由我们给商定的(由于它对棉花害虫有较长的有效期而得名)。参加小试工作的有沈阳院的一位闫姓同志和青农的程友新。元素所除我和邵瑞链之外,还有好几位,已记不太清楚,好像有李广仁、金桂玉、董希阳、韩嘉祥、柴有新等。小试完成后接着在青农开展中试研究,主要由青农和元素所来做。对中试做出较大贡献的主要是李克东、李广仁、董希阳、金桂玉、韩嘉祥等同志。中试后久效磷正式投产,当时这一新品种受到棉农的广泛欢迎,得到很好经济和社会效益。青岛农药厂也因此产品而日益壮大发展起来。在后来的久效磷工艺改进、副产物分离鉴定工作方面元素所也做了大量的工作。久效磷后来获1978年全国科技大会奖和1984年化工部优秀科技成果奖。

丙溴磷由于磷原子上连有三个不同的基团而具有不对称性,这与传统对称的有机磷杀虫剂不同,合成起来也比较困难。20世纪90年代初期以丙溴磷、丙硫磷为代表的新型不对称有机磷杀虫剂在国外已有小规模生产,生成方法不得而知。国内有些研究单位和生产厂家也都很关注这类品种的生产,但都没有好的方法。大概是在1992年前后,我与刘纶祖商定以二甲胺为去烷基化试剂,然后在磷

原子上引入丙硫基,这一关键步骤在丙溴磷的合成中取得成功。小试完成后,我们将此技术独家转让给青岛农药厂,在青农共同进行了中试后,很快投入批量生产。与此同时,我们也申请了中国专利。但过不多久国内已有多家用我们的路线生产丙溴磷,据说技术是来自某化工研究院。更有趣的是江苏武进一个农药厂的副厂长还提着一袋人民币找到我家,希望用那些钱买丙溴磷工艺技术的报告。我当时拒绝了,因为我们对青岛是独家转让。叫人感叹的是中国专利真有中国特色,它不但不能保护你的知识产权,还能起到免费推广新技术的作用。丙溴磷后来不但成为国内应用较大的品种,也是中国出口农药的重要品种之一。2000年丙溴磷获国家教委科技进步三等奖。

元素所在我国有机磷杀虫剂工业方面的贡献绝不只有以上三个品种,还有许多工艺改进的工作和一些较小品种的研制生产工作,只是以上三个品种在国内影响较大、生产规模较大、经济和社会效益较为突出而已。



唐除痴

男,湖南邵东人,1962年毕业于武汉大学化学系,然后分配来南开大学,1962年11月元素所建所后一直在该所从事教学与科研工作。有幸晋升为教授并被遴选为博导,于2003年退休。合著的专著和教材有《有机合成中的有机磷试剂》(1992)、《有机磷化合物》(1996)、《农药化学》(1998)和《不对称反应中的有机磷试剂》(2012)、发论论文150余篇,申获专利6项,获国家自然科学二等奖,国家教委(部)科技进步一、二、三等奖,天津市自然科学二等奖各一项,曾获天津市优秀教师称号。