

“老科学家学术成长资料采集工程”系列报道④

蔡启瑞,1913年生,中国科学院院士,美国俄亥俄州立大学哲学博士(化学领域),厦门大学教授,曾任厦门大学副校长、学术委员会主任等。他是中国催化科学研究与配位催化理论的奠基人和开拓者;指导研发氧化铈和氧化钨两种新催化剂,为乙炔路线制合成橡胶单体解决了关键技术问题;提出四种配位催化作用效应;对酶促生物固氮、金属催化氮加氢与金属催化一氧化碳加氢这三类重要反应进行广泛关联与精确示异;提出偶极-离子相互作用是离子型助催化剂的作用本质等新见解;发展了分子催化研究方法;致力于碳-化学新能源和复合催化剂的研究,注重能源催化技术与化石资源的综合优化利用。多年来,他提倡锐意创新、细心求是、跨学科大协作团队精神,培养和熏陶了大批催化人才。

蔡启瑞:探赜索隐 止于至善

■ 廖代伟 郭启宗 蔡俊修 黄桂玉

作为我国催化科学研究与配位催化理论的奠基人和开拓者,蔡启瑞的百岁传奇完美演绎了“自强不息,止于至善”的厦门大学精神。他曾说:“其实,我这一生最爱的只是一间实验室。”也许,这就是学问与人品兼修的蔡启瑞百年科学人生的真实心声。

为了祖国的召唤

蔡启瑞 1913 年生于福建同安(今厦门市翔安区)乌巷镇番薯市五甲尾,祖籍金门琼林,家世贫寒,襁褓时丧父,由文盲的守寡母亲艰辛抚育长大。在那动荡年代,蔡启瑞辗转三所小学、两所中学读到高一,再到厦门大学预科化学组读两年,刚升入厦门大学化学系本科,就因患肺炎而休学两年。1937年,24岁的蔡启瑞成为厦门大学第12届毕业生,并被聘留校任教。1947年,蔡启瑞被选派到美国俄亥俄州立大学深造,1950年获该校化学领域哲学博士学位。

1950年4月,母校厦门大学29周年校庆之际,蔡启瑞从大洋彼岸发回了“祖国大地皆春,我怀念你啊,祖国!”的电报。时任厦门大学教务长兼理学院院长卢嘉锡向学校提出聘请蔡启瑞为专任化学教授兼任化学研究所指导教师的建议,评价为:“研究成绩优秀,教学富有启发性。不料此时朝鲜战争爆发,美国政府不准理工科中国留学生回国,蔡启瑞不得不滞留美国。在导师的挽留下,蔡启瑞在俄亥俄州立大学从事钨氧化物晶体结构测定这一极具挑战性的结构化学博士后研究,后受聘担任无机化学和酶反应动力学方面的副研究员。

同时,蔡启瑞坚持年年递交离境申请,直到6年后被获准回国。归心似箭的他抓紧时间整理要带回国的各种学术资料。当时如果他再等一等,他的研究成果很有可能会在美国申请到专利,那他也会成为百万富翁。但他已不在乎了,只为尽早回国。1956年4月,站在“戈登将军号”轮船上的蔡启瑞,遥望着茫茫无边际的太平洋,思绪万千。他思考最多的是如何报答祖国。“我一定要根据国情和自己的能力,主动了解哪些急要任务是我有可能效力承担的,以便事先做好准备。”

为了祖国的召唤,为了母亲的期盼,报效心切的蔡启瑞终于如愿以偿,回到了祖国。

开拓催化学科

回到母校厦门大学,蔡启瑞被安排担任结构化学的教学和科研工作。留美的研究成果使蔡启瑞深感含有极化率很高的阳离子化合物结构化学的丰富多彩,尤其是曾用于制作夜视镜主要材料的夹心面型型的Cs₂O(反CaCl₂型晶体结构),表现出特殊的光学性能,但他更感兴趣的是该晶体有相当大的极化能。因此,回国后的蔡启瑞主要致力于离子晶体极化现象等系统理论的研究并取得很大成就。

此时,传来了发现大庆油田的消息,蔡启瑞想到,炼油和石油化工的绝大部分生产要靠催化过程,但我国的催化科学领域还很薄弱,尤其是高校。留美前,蔡启瑞在厦大已积累了有机化学、分析化学、物理化学和无机化学等化学各分支学科的教学和科研基础,在电分析和国际上刚萌芽的液体色谱分析方面已取得较好研究成果;留美时,他丰富了在物理有机化学、分子反应动力学和晶体结构化学等方面的基础知识和研究经验,

在U-B膜的合成和极具应用价值的钨氧化物晶体结构方面已取得相当成就。而要深入催化科学研究就需要有多学科交叉的知识基础和丰富经验。蔡启瑞对结构化学和物理有机化学及反应机理都有兴趣,有着先发展有机催化,后再转催化化学的想法。他的想法得到校长王亚南和卢嘉锡教授的支持。

1957年,蔡启瑞发表了《近代接触催化理论的介绍》一文,让国内同仁了解到多相催化理论的国际进展,并首次招收一名催化研究方向的研究生,从事“醇醛缩合催化研究—负载型氧化物催化剂”的研究。1958年秋,蔡启瑞在厦门大学正式创建了中国高校第一个催化教研室,受原高教部、教育部和国家教委的委托,举办了催化讨论班、进修班和现代催化研究方法研讨班,为全国有关高校和科研单位培养了大批催化科学领域的中高级人才。

此后,具有化学各科精深素养、思维活跃、学风严谨的蔡启瑞领军催化基础和催化应用研究55年,成为我国配位催化和分子催化的奠基者和开拓者,并在1980年当选为中国科学院化学学部委员(院士)。

配位催化,分子催化

在油田开发尚待时日、石油资源仍短缺的1960年代,我国制定了以乙炔为基础的基本有机合成和“三大合成材料”发展策略。此时,厦大催化教研室在国家科委九局和教育部的支持下,正在主办全国催化学术讨论班,当时的化工部通过教育部给厦大下达了“建设以乙炔为基础的基本有机合成,解决合成橡胶单体生产的关键技术问题”的任务。

蔡启瑞深感国家需求的迫切,他白天给讨论班讲述配位活化催化作用原理,晚上则带领厦大催化团队和讨论班学员,基于配位活化催化作用原理和化学元素周期律,进行乙炔合成苯及乙炔水合制乙醛新催化剂的研发。

1960年左右,化工部上海化工研究院发明了乙炔三聚成苯的负载型氧化铬催化剂,但该催化剂寿命太短,难以实现工业化。蔡启瑞认为5价铬的氧化物氧化能力可能还是太强,可按元素周期律试用周期表上与铬邻近的铈氧化物(Nb₂O₅)作催化剂。试验结果表明,氧化铈催化活性非常平稳,选择性和产品纯度都很高,世界第一号的乙炔三聚成超纯苯的负载型氧化铈催化剂自主创新研发成功。当天晚上,参与试验的蔡启瑞和催化组及催化讨论班的成员们都欢呼起来。

乙炔水合制乙醛原拟沿用德国的硫酸汞-酸液相催化剂,后拟用磷酸钙和磷酸铈钙催化剂,1967年,蔡启瑞自费赴衢州化工厂参加催化剂的试验后认为,这两种催化剂只能用作固定床催化剂,他考虑到,汞、镉、铊盐催化剂的毒性和催化活性高低顺序符合元素周期表规律,这些催

化剂的催化作用显然主要是过渡金属阳离子对缺键的配位络合活化作用,因而可以试用氧化铈代替铈盐;要提高固体催化剂的活性和机械强度,可试用高强度和大比表面的硅胶小球;氧化铈络合碱性可较好地负载在硅胶小球上;乙炔水合制乙醛的负载型氧化铈催化剂也就这样革新解决了。

20世纪50年代末,Ziegler-Natta催化剂的发明和产业化应用引起了蔡启瑞的重视。他发表“α-TiCl₃晶体的极化电场与α-烯烃在Ziegler-Natta催化剂上定向聚合的机理”(1963)、“络合活化催化作用”(1964)等论文。“络合催化”也成为厦大承担的国家重点科研项目第29项(催化和化学动力学研究)攻关的课题。蔡启瑞提出络合(今称配位)活化催化作用的理论概念,总结了配位催化作用可能产生的配位

蔡启瑞为人低调、平和朴实,不谋私利、一心为公。1990年9月1日,蔡启瑞正式办理退休手续,成为“院士退休”第一人!

活化、结构定向、电子传递(后来又作了重要发展,总结为电子与质子传递或偶联传递)及其与能量偶联的传递等四种效应,这在国际上较早和全面的。1963年,化工部主办的化学工业发展工作会议在兰州召开,明确了厦大发展配位催化理论的方向。

1972年寒冬,蔡启瑞安排家人照顾卧病在床的母亲后,即赶往车站,不愿多等一天可以买到卧铺票,硬是坐了五天的硬座赶到长春,参加化学模拟生物固氮全国跨学科大协作研究项目的规划。蔡启瑞认为,我们对酶促生物固氮体系虽较生疏,但我们可以从工业氨合成催化剂中对已发展和正在发展的几种催化剂体系进行广泛关联和精确示异,然后再与显然也是多核结构的固氮酶作比较,以获得较多的信息。

蔡启瑞从配位催化角度,阐明了固氮酶催化反应中ATP驱动电子经由铁蛋白传递到钼铁蛋白的机理,对固氮酶活性中心结构及其参数进行了合理的描述。以已知的固氮酶底物的酶催化反应为化学探针,并根据配位催化原理和结构化学理论,在国际上较早提出了多核原子簇结构的固氮酶活性中心模型。

业已提出的过渡金属催化剂上氮加氢合成氨催化作用机理可归纳为解离式机理和缔合式机理两种,分歧在于氢是否参与了速率控制步骤。蔡启瑞认为,足够活化的分子态吸附氮加氢氢解成氨的缔合式途径是值得加以考虑和验证的。他指导研究团队,用激光拉曼光谱和傅立叶变换红外光谱互补实验方法证实了氨合成反应条件下铁催化剂表面主要的化学吸附物种是分子态氮而不是原子态氮;用同位素实验方法证实了在铁基和钨基氨合成催化剂上,无论是否有促进剂,都存在强的氘反同位素效应,且主



蔡启瑞

要是动力学效应,说明氢/氮参与了速率控制步骤;这些实验事实都支持了蔡启瑞提出的缔合式机理。

第一次石油危机的爆发催生了碳-化学新能源和复合催化剂的研发。蔡启瑞指导催化团队巧妙运用分子催化研究方法,阐明了复合催化剂(金属催化剂-B族过渡金属氧化物助催化剂-载体)中强相互作用的本质及合成气制乙醇催化作用机理,提出了铈与B族氧化物复合催化剂上合成气制乙醇的亚甲基-乙炔机理,指出因铈与烯醇的结构互变异构动态平衡,进一步加氢碳链不会再生。

在回国后的“任务带学科”应用催化10年和近50年的“理论联系实际”的催化基础研究生涯中,蔡启瑞将均相催化、

多相催化和金属酶催化作用有机联系起来,奠定了在分子水平上研究催化作用机理的理论基础。通过酶催化和非酶催化固氮成氨、碳-化学等的研究,对金属酶促生物固氮、金属(Fe、Ru、Co-Mo等)催化工业氨合成与金属(Fe、Co、Ni、Pd、Pt等)催化CO加氢这三类非常重要的催化反应进行了广泛关联与精确示异,从某些类型离子晶体极化情况和极化能的系统研究出发,推广到反应过渡态出现极化情况的研究,提出偶极-离子电荷相互作用是离子型助催化剂的作用本质等新见解,为百年来仍存争议的氨合成机理提供了合理解答,为CO加氢离子型助催化剂的选择指出方向;利用固氮酶底物的竞争抑制为化学探针,获得乙炔高顺式加氢的笼内配位模式,推断出固氮酶反应中M簇中心不可能有原子x存在;运用原位化学捕获、同位素示踪、模型反应、原位互补分子光谱和原子簇结构模型量子化学计算,发展了分子催化研究方法。同时,蔡启瑞还应用配位催化理论指导开展了固氮酶的化学模拟合成,以及负载型铁基氨合成催化剂、第二代钨基氨合成催化剂、合成气制乙醇、甲醇催化剂等应用型催化剂的研发,都取得了卓有成效的进展。

最爱实验室

蔡启瑞 1971 年任厦大“革委会”副主任,1978 年任副校长。在当时的氛围下,一些明显不合理的决定却非要蔡启瑞签字认可,让一身正气的蔡启瑞感到非常痛苦。那段时期,他时常提笔彻夜在房中走来走去,签不下去,甚至气得将手中的钢笔猛摔到地上。

蔡启瑞的为人处事,始终以陈嘉庚先生和萨本栋先生为楷模,他主动自降职级、自降奖金、拒领加薪、捐出奖金、自辞领导职务、多次捐助灾区、匿

名赞助贫困学生等大爱无私之举,深刻体现了一个老科学家大海一般的豁达胸怀。上世纪八九十年代,厦门大学主持的“碳-化学基础研究”国家自然科学基金重大项目,基金委的负责人建议取消几个合作单位,以便让领头的单位能够得到多点资助,但被蔡启瑞谢绝,坚持将大部分经费分配给参加的单位。蔡启瑞为人低调、平和朴实、不谋私利、一心为公。但在学术问题的不同见解上,蔡启瑞却可以用英语跟国际同行辩论数小时,可以说是“舌战群儒”,他曾笑言:“我普通话不好,英语还行。”1990年9月1日,蔡启瑞正式办理退休手续,成为“院士退休”的第一人!

蔡启瑞提倡“锐意创新、细心求是”、跨学科大协作团队精神,教导学生要“大胆假设,小心求证”,让学生自由发挥创造性。他曾对学生和同事说:“我恨不得把全部知识都传授给你们。”

蔡启瑞青少年时得过伤寒病、肋膜炎,1979年,1982年、1984年三次病危经受外科大手术,切除了四分之三的胃和脾,2000年、2006年、2011年又三次不慎摔倒,断掉的髌骨栓了螺栓。即便如此,耄耋之年的他还时常拄着拐杖到化学楼三楼催化实验室,关心和指导研究的进展。蔡启瑞 80 岁才学计算机,但他能画出连年轻人也自叹不如的精致的化学模型结构图和反应机理图。

2010年,为了总结和确切表达他的学术思想以为后人所用,年届97岁高龄的蔡启瑞常常半夜起来在电脑前打字到午夜,给《20世纪中国知名科学家学术成就概览》化学卷第一分册“蔡启瑞篇”的撰写者提供了近三万字的电子版参考资料,以致他腿脚肿胀得人看不忍目睹。他再三给撰写者强调:“十分成就写六七分就好,不要把集体成绩归到他一个人,不要把别人成绩归到他,主要真实地写学术上的思想和见解,不要夸大其词。”蔡启瑞说,希望通过“概览”、对他的科学研究工作做个总结,成功的、失败的、未完成的,都给后来人一个交代。

2013年,已是百岁高寿的蔡启瑞虽住院床不起,但仍思维清晰,心系未竟的科学事业,他遗憾地说:“我还有很多事要做,可是现在身体不允许了。”

蔡启瑞的百岁传奇完美演绎了“自强不息,止于至善”的厦门大学精神。他曾说:“其实,我这一生最爱的只是一间实验室。”也许,这就是学问与人品兼修的蔡启瑞先生百年科学人生的真实心声。

(作者廖代伟、蔡俊修系厦门大学化学系教授,郭启宗系厦门大学中文系教授,黄桂玉系蔡启瑞院士助手)

延伸阅读

蔡启瑞谈良师

蔡启瑞之所以能从乡村走出而成为中国著名的物理化学家、分子催化和配位催化的奠基者和领军者,究其原因,其一是他自身的勤奋努力,其二是深受校主陈嘉庚先生和校长萨本栋先生高尚品格的影响,其三是良师益友在学术上的熏陶互动。下面节选自蔡启瑞撰写的缅怀陈嘉庚、萨本栋和傅鹰的回忆文章:

1925年夏,我读完乌巷镇镇民小学高小一年级,这班因生数不足而停办,没办法,我只好到一家布店当学徒。小学班主任黄国吾老师听到这情况,就赶到我家说服我母亲,先让他设法带我到厦门一所中学,读了一学期,然后凭着学习成绩单,转到集美中学插班到初中一年下……当时集美中学的师资、设备也堪称一流,物理、化学课都在当时首屈一指的集美科学馆上课。教化学的黄开诚老师的许多精彩的化学实验课堂表演,使我深感物质分子变化的奇妙,激励着我后来主修化学,而且终生无悔。那时集美中学校风也很好,同学们在学习上都很勤奋,力争上游;在生活上大家互相关怀,情同手足。例如,每年暑假过后回校时,台湾来的同学带来鱼籽和柚子,南洋来的同学带来下饭很开胃的小辣椒,金门的同学带来香熟花生等等。大家围坐在一起吃,有着说不尽的乐趣。我读完集美初中,又读了一年集美高中第二组,后来到厦大预科继续学习。回顾我12岁起进入集美中学就学三年半,找到了学习主攻方向,这是我一生最幸运、最重要的转折。没有陈嘉庚先生为开拓智力资源而倾囊兴学的远见和义举,许多像我这

样的穷孩子是不可能受到中等、高等教育的。(摘自蔡启瑞《怀念在集美中学》,1998年)

有些人你和他接触的机会不一定很多,可是他的言行和品格却使你终身难忘。萨本栋先生就是这样的人。

萨本栋担任厦门大学校长只有7年的时间(1937年~1944年),后来他出国讲学,1949年1月在美国逝世,可是当年他的同事们和学生,至今仍十分怀念他、尊敬他,可见萨先生是感人至深的。萨校长出自爱国热忱而献身教育事业的精神,尤其使我们感动,对我们影响很大。听到化学系一位年轻助教写了一篇论文,就要这位助教去见他,虽然这位助教和他平时接触的机会不多,只见过两三次面,又不是他直接教过的学生,他还亲自帮他看论文,改论文,甚至连英文用字都加以润色。(摘自蔡启瑞等《萨本栋与厦门大学》,1984年)

1938年秋,我大学刚毕业了一年,有幸当了傅鹰老师的助教,受到他的熏陶。当时我想进

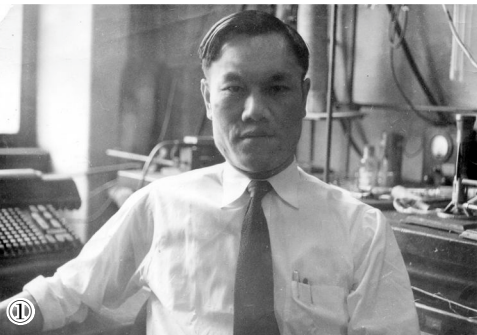
一步自修物理化学,就向他请教应该看什么参考书。

他介绍给我一本美国加州大学Lewis教授著的《Chemical Principles》,这本书写法很有特色,每章只是简要地提一提本章内容,课文全在精心设计的习题和思考题之中。通过这些习题和思考题就容易牢牢掌握课程的内容及其原理。

后来,我和同事们在教学工作中也重视习题和思考题对于培养学生独立思考能力的作用。

在抗战时期的长汀,教学和科研设备条件都很差。我请教傅老师如何开展科研工作,他建议我试用抽提法分析分子脂肪酸混合物;利用水-油两相中一些脂肪酸组分分配常数的不同来进行分析,基本上不需要什么仪器设备。他还指出,当时气相色谱分析法刚在萌芽,其原理是利用气相中待分析的一些组分在气-固两相中分配系数(吸附系数)的不同来实现分析。后来,我们完成了一篇用抽提法分析脂肪酸混合物的论文,发表在Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.上。

(摘自蔡启瑞《缅怀傅鹰老师》,1979年)



① 留美时期的蔡启瑞于俄亥俄州立大学实验室。

② 1973年,唐毅庆(2排右2)、卢嘉锡(2排右3)、蔡启瑞(2排右1)在厦门讨论化学模拟生物固氮。

③ 上世纪90年代初,蔡启瑞指导博士生科研工作。

