

院士文库·厦门大学专辑

蔡启瑞院士论文选集

【上册】



厦门大学出版社
XIAMEN UNIVERSITY PRESS

国家一级出版社
全国百佳图书出版单位

0140 36002

0643.3-53

01

V1

院士文库 厦门大学专辑

蔡启瑞院士论文选集

【上册】



0643.3-53
01
V1



厦门大学出版社
XIAMEN UNIVERSITY PRESS

国家一级出版社
全国百佳图书出版单位



北航

C1715612

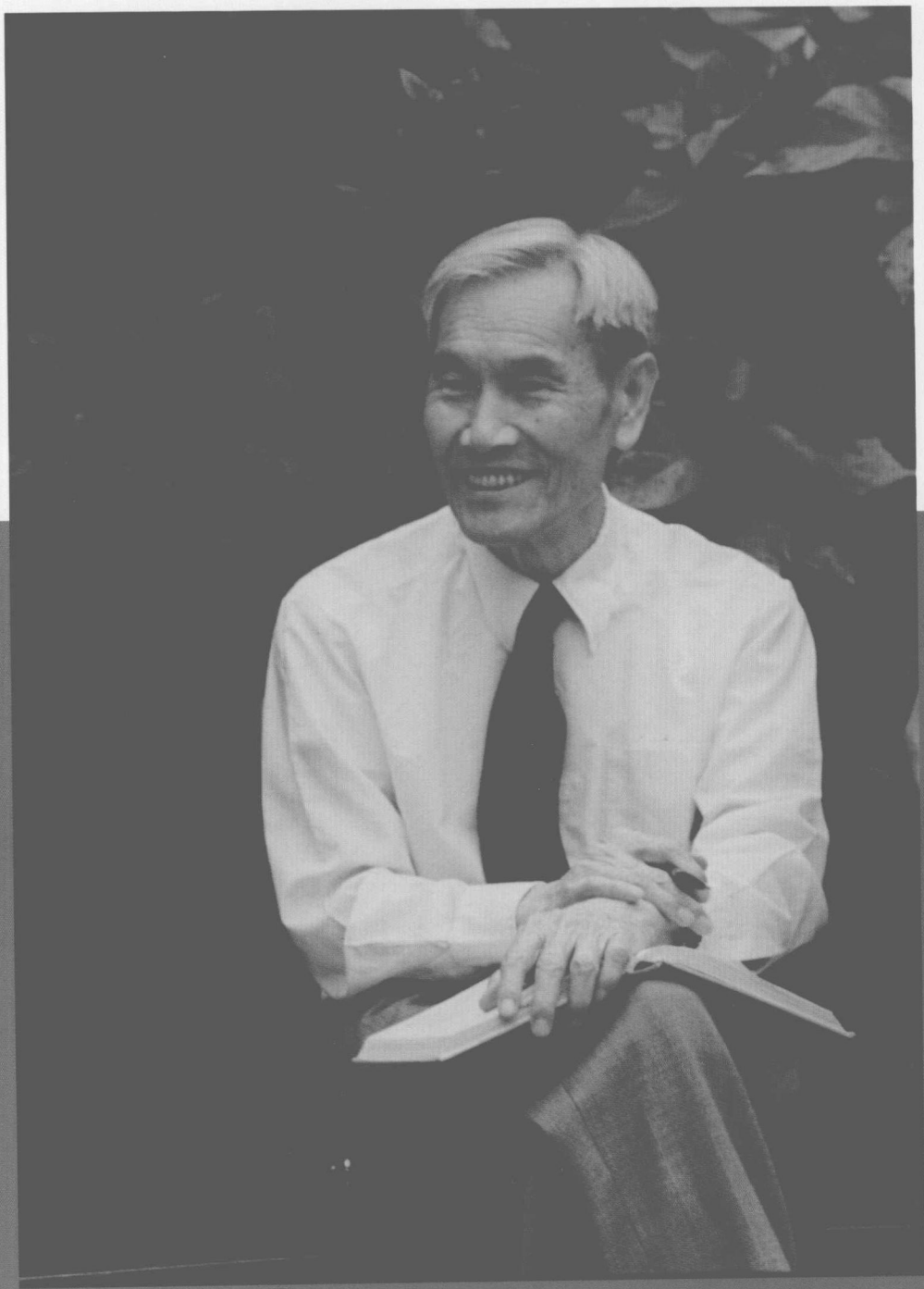
谨以此文集

热烈庆贺蔡启瑞先生百岁华诞
暨厦门大学催化学科创建五十五周年

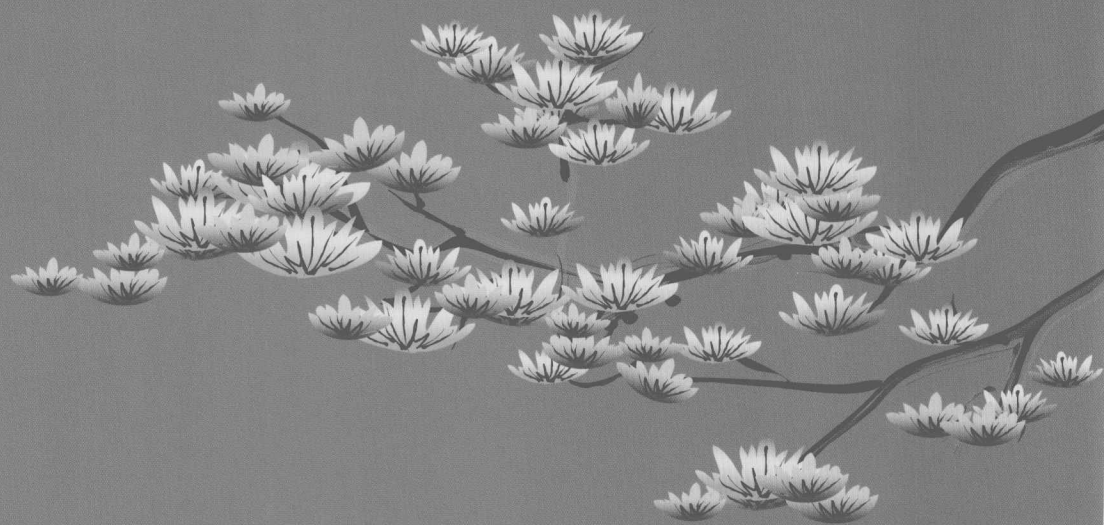


《蔡启瑞院士论文选集》编辑小组
厦门大学化学系催化科学与工程研究所
物理化学研究所
固体表面物理化学国家重点实验室
醇醚酯化工清洁生产国家工程实验室
厦门大学化学化工学院

2013年11月



蔡启瑞院士



《院士文库·厦门大学专辑》出版说明

院士,是国家的宝贵财富,是推动科技进步和经济社会发展的重要力量。

在全国1 000多位“两院”院士中,厦门大学有12位。他们是:化学化工学院的蔡启瑞、田昭武、张乾二、黄本立、万惠霖、赵玉芬、郑兰荪、田中群;生命科学学院的唐仲璋、唐崇惕、林鹏;海洋与地球学院的焦念志。而在计算机、材料科学、海洋生物等研究领域,厦门大学还引进了新的人才机制,先后聘请了10余位双聘院士。

几十年来,这些院士辛勤耕耘于科学园地,孜孜努力于科研创新,不仅为国家培养了大批专业人才,而且为我国科学技术的繁荣与发展做出了突出的贡献。他们的科学精神,他们的聪明智慧,他们的创新成果,不仅是厦门大学的宝贵财富,也是全体教育、科研工作者学习的榜样。

1931年,著名教育家梅贻琦在出任清华大学校长时曾经这样说过:“所谓大学者,非谓有大楼之谓也,乃有大师之谓也。”回顾厦门大学创办与发展的历程,人们不能不对此感同身受,钦服之至。

86年前,在我们国家和民族处于贫穷落后、灾难深重的年代,陈嘉庚先生基于“教育救国”的理念,毅然倾资创办了厦门大学。他在发起人会议上慷慨陈述:“今日国势危如累卵,所赖以维持者,惟此方兴之教育与未死之民心耳。”“民心不死,国脉尚存,以四万万之民族,决无甘居人下之理。”

为了不甘居人下,为了实现“南方之强”的目标,厦门大学在创办之初,就十分注重招揽名师执教,并把“研究高深学术,养成专门人才,阐扬世界文化”作为自己的三大任务。一时之间,群贤毕至,名流云集,如文学家鲁迅,动物学家何博礼,植物学家钟心煊,数学家姜立夫,化学家刘树杞,物理学家朱志涤等等。这些国内第一流的名师为厦大的初创和人才培养奠定了良好的基础。

此后,一代代的名师前赴后继,悉心传道、授业、解惑,培养出包括物理学家谢希德、经济学家许涤新、化学家卢嘉锡、数学家陈景润、遗传学家方宗熙、水生物学家伍献文等在内的一大批很有影响力的专业人才,他们为国家的进步和科学的发展做出了不可磨灭的贡献。

“名师出高徒”。名师的传承、交流、融汇正是一所国际高水平大学生生不息的源泉。今天,厦门大学化学化工学院能够拥有8位院士,在全国高校化学化工学院中名列前茅,能够在物理化学的三个分支学科——催化化学、电化学、结构与量子化学领域,形成自己的创新优势和研究特色,并蜚声海内外;而在生物学研究领域,3位院士能够在寄生虫及红树林研究方面独树一帜,这不能不说与名师间的传承效应、群体效应有很大的关系。另一方面,“双聘院士”的引进,不仅弥补了厦大在一些研究领域的薄弱环节,而且为不同高校和科研机构之间的学术交流提供了一个很好的“平台”。毫无疑问,这些院士的创新精神和学术影响力,已远远超出了自己的专业领域,而成为不同领域科学工作者不可或缺的科学素养。

厦门大学出版社历来把弘扬科学精神和出版优秀的学术著作,作为自己矢志追求的目标。

为了展示“两院”院士国际领先的学术水平和求实探索的科学精神,同时也为了向学界提供更为系统、完整的专业论著,厦门大学出版社决定倾力编辑、出版一套《院士文库》丛书;而首编便是即将呈现在读者面前的《院士文库·厦门大学专辑》。

该专辑所选论著有的发表时间较为久远,有的作者已经去世。在编辑出版时,我们既注重整套专辑及丛书风格的统一,又注重时代痕迹的保留。为此,在重新录入时,对书眉、标题字体以及参考文献的格式加以统一;但对发表在上个世纪不同杂志上的论文则依然保留了当时的简化字、字符、量纲以及体例,尽量使其原汁原味。

希望本文库的出版能对相关学科的科研起到一定的推动作用,尤其能使后辈学人从中汲取科学的营养,领略院士们的治学精粹,为学术的传承与创新“牵线搭桥”,为新一代大师的不断涌现推波助澜。

如是,则读者幸甚,作者幸甚,编者幸甚!

《院士文库》编委会

2007年10月

《蔡启瑞院士论文选集》代序

恩师蔡启瑞先生 1913 年农历十一月初六出生于福建省同安县(今厦门市翔安区)马巷镇番薯市五甲尾一个华侨店员家庭。

在恩师百岁高寿的 2013 年,厦门大学在 4 月 6 日 92 周年校庆庆典上,将首次设立的厦门大学最高奖“南强杰出贡献奖”颁给了恩师,以表彰恩师为国家和人民以及学校和科学所做出的卓越贡献,颁奖辞赞曰:“蔡启瑞先生,中国科学院院士,德高望重的物理化学家、分子催化专家。在他心里,国家民族为重,个人利益为轻。为了祖国的召唤,他执意回国;为了国家的需要,他毅然转行。催化学科,他是奠基人;物化研究,他是引领者;工科发展,他是开拓者。他呕心沥血,携手攀登,他在厦大领衔创建了中国高校第一个催化教研室、厦大第一个国家重点实验室、福建省首个国家工程实验室,圆了几代人梦寐以求的‘化学梦’,奠定了厦大化学学科的一流地位。他为人平和,谦逊礼让,如清泉般透彻。他以身作则,提携后辈,像泰山般厚道。古人赞曰:‘仁者寿!’先生以百岁的实践证明古人之云然也!”

在恩师百岁高寿的 2013 年,我们怀着感恩和崇敬之心,迎来了《蔡启瑞院士论文选集》的正式出版。论文集收录了:从恩师署名的 380 篇有关论文中选出的 225 篇全文,论文(著)总目,专利目录(发明专利 19 项,实用新型 2 项,已授权 18 项),主要活动年表(学习、教学、科研和学术活动,以及主要社会职务和主要奖项),指导研究生名单,个人照、工作照、活动照和生活照。特别令人欣喜的是,在老科学家(蔡启瑞)学术成长资料采集工程小组的努力下和厦门大学美洲校友会的支持下,论文集首次收录到恩师作为厦门大学第 12 届毕业生、在张怀朴教授指导下于 1937 年 6 月 11 日完成的厦门大学理学学士学位论文 *ELECTROMETRIC DETERMINATION OF THE HYDROLYSIS OF ZINC AND CADMIUM NITRATES* (《硝酸锌和硝酸镉水解的量电法测定》),以及在马克(E. Mack, Jr)、哈里斯(P. M. Harris)和纽曼(M. S. Newman)教授的指导下于 1950 年 3 月完成的美国俄亥俄州立大学(Ohio State University)化学领域的哲学博士学位(Ph. D.)论文 *A STUDY OF MACRO-RING CLOSURE IN HETEROGENEOUS REACTIONS: SURFACE FILMS OF HIGH POLYMETHYLENE DICARBOXYLIC ACIDS AND GLYCOLS* (《多相反应中大环闭合的研究:高聚亚甲基二羧酸和二元醇的表面膜》)。

因篇幅所限,论文集仅是恩师部分学术成就的反映。论文集的宗旨在于给后人以启示,为后人之所用。为此,论文集特别将厦门大学化学系催化教研室和物理化学研究所催化研究室撰写的《祝贺蔡启瑞教授从事化学工作五十年》(《卢嘉锡/蔡启瑞教授从事化学工作五十年纪念册》,1986 年),厦门大学化学系催化教研室、物理化学研究所催化研究室和化工系工业催化教研室撰写的《我国分子催化的奠基人之一蔡启瑞教授》(《庆贺蔡启瑞教授八秩华诞》,1994 年),《祝贺我国著名物理化学

家,中国科学院院士蔡启瑞教授九十华诞暨执教五十八年》(《化学学报》,2004年,第62卷,第18期)以及经恩师蔡启瑞先生亲自审订的《20世纪中国知名科学家学术成就概览·化学卷·第一分册》中的“蔡启瑞”篇(科学出版社,2011年,第1版)转载于论文集部首,以便更好和简要地反映恩师的主要成就。更详细的资料可参阅今后可能出版的老科学家(蔡启瑞)学术成长资料采集工程的研究报告《蔡启瑞传》。

恩师蔡启瑞先生一生平和朴实、谦逊礼让、学风正派、为人正直、淡泊名利,是学术界公认的德高望重的学术大师。学如流水行云,德比松劲柏青,探赜索隐老而弥笃,立志创新志且益坚,这些科教界名流的题词嘉勉是对恩师学识和师德的赞许,是对恩师的大胆假设、小心求证、不迷信权威、勇于创新的科学研究素质的评价,是对恩师学术道德和为人风范的写照。

在恩师百岁高寿的2013年,论文集得以顺利出版,要感谢厦门大学化学系催化科学与工程研究所、论文集编辑小组以及厦门大学出版社同仁们的辛勤工作,还要感谢厦门大学特批的出版基金资助。因恩师蔡启瑞先生正在住院康复中,不便亲自写序,囑生代笔,学生师从恩师几十载催化研究,受益良多,代序之言中不妥之处,还请不吝指教。

廖代伟 万惠霖

2013年4月于厦门大学化学楼

■ 本文原载：卢嘉锡 教授从事化学工作五十年纪念册(1986年)。
蔡启瑞

祝贺蔡启瑞教授从事化学工作五十年

化学系催化教研室
厦门大学 物理化学研究所催化研究室

岁月流逝，光阴荏苒，蔡先生从事化学工作已经五十年了。本文简要记叙了他在科研、教学方面的丰硕业绩和报效祖国、献身事业的高尚情怀，以此作为献给我们敬爱的老师的一束小花！

蔡先生于1913年年底出生于厦门市同安县马巷镇的一个华侨店员家中。在他一岁半时，他的远渡重洋、在异国他乡谋生的父亲就不幸过早地离开了人世。他母亲人穷志不短，含辛茹苦地在他8岁那年送他上了学堂。家境的贫寒、时世的艰辛，使得他那幼小的心灵能够深刻体会慈母的厚爱，从而专心致志、勤勉攻读。中小学时代，他是位品学兼优的好学生，进入厦门大学攻读化学学科后则成为爱国华侨陈嘉庚先生设立的“免费奖学金”和“嘉庚奖学金”的屡屡获得者。因而在大学毕业后受聘于母校担任化学系助教。不久，在《厦大理工论丛》上发表了在张怀朴教授指导下完成的《电位法研究硝酸锌》和《硝酸镉水解》两篇处女作。随后，在著名化学家傅鹰教授指导下，他撰写了《有机酸混合物萃取分析法》一文，在美国《分析化学杂志》上发表。1940年初被提升为化学系讲师，并在1947年春被选派赴美留学，在俄亥俄州立大学研究生院深造，3年后获化学方面的哲学博士学位。

此时，他虽身居异邦，但他的心却一刻也没有离开自己的祖国和人民。奋发学习、报效祖国是他唯一的心愿。因此，他曾为祖国在翻天覆地的变革中于1949年获得新生而感到无限的喜悦和欣慰。1950年4月6日，借母校厦门大学29周年校庆的机会，在大洋彼岸，他发回了一封寄托了无限深情的电报“祖国大地皆春，我怀念你啊，祖国！”短短几句言辞，表达了这位海外学人对伟大祖国和祖国解放事业何等深切的爱、何等诚挚之情啊！或许我们可以说，正是从青少年时代开始，他在对科学知识执着追求的同时，始终把祖国和人民装心间。读遍万卷书，炼就赤子心，从而为他今日成为遐迩闻名的科学家、教育家，并成为情操高尚、信受敬重的共产党员奠定了坚实的基础。

在取得博士学位以后，蔡先生看到结构化学在化学学科的发展中起着越来越重要的作用，所以暂时压抑自己那归心似箭的情感，决定先接受俄亥俄州立大学化学系一年聘请，一边从事结构化学的研究工作，一边办理回国的手续。谁料就在这一年朝鲜半岛战事发生，当时的美国政府出于对我新生的人民共和国的敌视，不发给他离境签证，以此阻挠他回国服务。这种人为的藩篱，使他不得不又在美国羁留了6个年头。在这期间，他在结晶化学研究上取得了重要进展：对离子晶体的极化现象、晶体结构和极化能的关系，以及含部分金属键的晶体作了有益的探索，为后来的络合催化理论和化学模拟生物固氮的研究打下了基础。这方面的论文先后发表在美国《物理化学杂志》上，还应邀在美国化学年会上宣谈，受到好评，也深得导师的赏识，并一再挽留他继续留下。这时，尽管他个人的

收入已相当可观,有着较优裕的生活条件,也尽管他的回国申请一次又一次地受到当时美国政府的刁难,但是,他向往新生的祖国、回国工作的决心始终没有动摇。他坚持年年递上离境申请,表明自己不可动摇的决心。1956年,他这一朝思暮想的夙愿终于变成了现实,回到了久别的祖国,回到了哺育他成长的母校——厦门大学,受到了王亚南校长的亲自迎接。当组织上根据他的才学决定给他二级教授待遇时,他却坚持不受,直到最后改为三级。他认为自己虽是从国外归来,也应当和新中国成立以来一直为年轻的共和国出力流汗、艰苦创业的同志们同工同酬,而不能有所特殊。

回国后,蔡先生不分昼夜地工作。不久,他陆续在《中国科学》、《厦门大学学报》上发表了数篇结构化学方面很有见地的论文。当他看到我国的化学工业和炼油工业还十分落后,意识到要改变这种状况非发展催化科学不可时,便主动请缨,承担组建我校催化教研室,这是我国最早开展催化科学研究的基地之一,卢嘉锡先生当时在厦大主持理科工作,也给他以热忱支持。1958年曾受国家委托,作为团长率领我国催化学科代表团赴苏联考察。

60年代起,蔡先生根据福建省的资源特点和我国新油田发现的形势,在厦门大学化学系先后主持开展了乙炔化学和石油烯烃化学催化剂的研制和催化作用的研究。在此基础上,他以其渊博的学识和在科学研究道路上锐意进取、勇于开拓的精神,在国际上相当早地提出络合催化的理论概念,系统总结出络合催化可能产生的“四种效应”,即络合活化作用、对反应方向和产物结构的选择作用、通过价态可变的活性中心和其他配位体促进电子传递的作用、实现电子和能量偶联传递的作用。尤其可贵的是:他很早就注意到过渡金属化合物的配位络合催化作用及其与金属酶催化作用和过渡金属催化作用之间的关联,从而形成了以他为代表的厦门大学催化研究的理论特色,在催化研究中,他充分运用了分子轨道理论和价键理论(包括金属有机价键理论)的知识,成为我国在分子水平上研究催化作用机理和催化反应机理的杰出奠基人之一。此外,他还对一些重要的络合催化机理提出了创见性的看法。比如,在60年代,他通过缜密的思考和富有说服力的分析,对烯烃氧化取代反应(Smidt反应)的氢转移机理提出了崭新的看法;70年代,国际上对烯烃歧化机理的讨论尚处于众说纷纭、莫衷一是的阶段,蔡先生则对当时并未引起人们注意的金属卡宾络合物中间态邻位缩合链式反应机理给予支持;同时,他认为侧基络合是氢分子最可能的络合活化方式。这些见解尔后都得到国外发表的实验(包括动态实验)结果的支持和国际学术界的公认。络合催化理论的研究获1982年全国自然科学奖三等奖。

1972年,在科学院主持下,由吉林大学唐敖庆教授等发起搞固氮研究时,蔡先生认为生物固氮是能全面体现络合催化“四种效应”的一个典型例子,化学模拟生物固氮的研究具有重大的理论和实际意义。他积极响应倡议,到长春参加我国第一次固氮会议。

由于唐敖庆先生、卢嘉锡先生和蔡先生的联袂参加,共襄化学模拟生物固氮的方略,我国的固氮研究队伍从一开始就名师荟萃,阵营强大,姐妹篇《化学模拟生物固氮的化学键问题》、《化学模拟生物固氮的结构化学问题》和《化学模拟生物固氮的络合催化问题》妙语连珠,交相辉映,一时传为佳话。

1973年,他和卢先生从稍微不同的角度在国际上最早地提出原子簇结构的固氮酶活性中心模型,他还提出了生物固氮过程中具有创新性见解的ATP驱动电子传递机理,并和他的同事和学生成功地进行了该电子传递的化学模拟研究。1978年和1980年,他两度应邀参加国际固氮会议,得到了很高评价。蔡先生从他所提出的模型出发,认为除分子氮外,腈和异腈等也能形成三核络合物,这些

预断后来都得到实验的证实。含二硫配体的固氮酶活性中心模型的提出是蔡先生在最近两年研究的又一重要进展。固氮研究丰富了络合催化的理论体系,带动了有关原子簇的合成和结构化学、电催化和光电催化的发展。

在取得引人瞩目的研究成果之后,蔡先生将求索的范围从酶催化固氮成氨扩大到非酶催化固氮成氨的研究上。他认为在氨合成铁系催化剂上,氮分子很可能也是通过多核络合而得到活化的,而这正好可以说明几个低密勒指数晶面对分子氮的化学吸附和氨合成的活性的巨大差异。在1973年的全国固氮会议上,他提出了这一初步设想。1980年,他在日本参加第七届国际催化会议后,应邀参加固氮专题讨论时,明确提出了如何进行验证的实验构想。据此,他和他的同事及学生通过现场激光拉曼光谱和红外光谱的联合运用,得到了氨合成反应的缔合式机理为其主要反应途径的新论据,并为采用现场激光拉曼光谱法研究催化机理在国际上提供了第一个成功的例子。这方面的研究获得1985年国家教委科技进步奖二等奖,论文发表在《中国科学》上,并为《中国科学进展》撰写了一篇综评。

近几年来,蔡先生通过对我国可燃性矿物资源结构的了解、出国考察和学术交流,力主在能源化工建设中应当充分重视煤炭资源的开发利用,非常赞赏中央领导同志关于“大搞煤化工”、山西能源化工基地建设的 key 问题是催化理论问题等高瞻远瞩的批示和谈话。他一方面不断吁请有关领导重视、组织一碳化学的基础研究,同时在厦门大学催化教研室和研究室内主持开展了由合成气制取低碳混合醇、金属-氧化物(助催化剂或载体)强相互作用等研究。他以本单位的实验工作为基础,旁征博引,进行由此及彼、由表及里的加工,对等电子结构的一氧化碳和氮分子在过渡金属催化剂上的加氢转化进行了深入的关联。鉴于这两种分子分别加氢为甲烷(或含氧化合物,或其他烃分子)和氨的情况下,在许多方面(如反氙同位素效应,氢对氮同位素交换和一氧化碳歧化的促进作用,和催化剂表面的主要化学吸附物种等)都具有相似的机理特征,蔡先生及其同事提出了在甲烷化和费托合成等反应中以缔合式机理为主要途径、解离式机理作次要途径、在缔合式机理中以一氧化碳的部分加氢或氢解作为速率控制步骤的独特见解。这一工作去年曾代表我国在中日美三国催化会议上作大会报告,今年又在第二十四届国际配位化学会议上进行了交流。

蔡先生从青年时代起,曾担任过化学系多门基础课的教学,嗣后,又在有机化学、结构化学、催化化学等领域从事研究工作,因而基础宽厚、学识渊博,加之他才思敏捷、勤奋好学,常能在科学研究的王国里举一反三、匠心独运,使得凡是在学术上接触过他的人都为之一叹,留下深刻的印象。我们在这里不打算一一列举对他的褒奖之词,只略举几例以作说明。联合国教科文组织的专家在对厦大进行访问以后,对蔡先生的才华十分赏识,特拨大笔专款支持我校的催化和固氮研究工作。去年,澳大利亚科学院院长贝尔其教授受该组织委托再度来到厦大,对参与接待的同志说,蔡教授确实是做了非常出色的工作。我国著名物理化学家唐有祺教授今年在我校作学术报告时曾说:我们这一辈的人都知道,蔡先生的学术思想是非常活跃的。尽管他在1956年回国后的近10年里,研究手段匮乏,尽管在年富力强之时由于十年动乱而使岁月磋跎,但在他的科研道路上仍结下了累累硕果,发表论文达50余篇。由于他在学术上的造诣和威望,他曾任厦门大学副校长,国务院学位委员会第一届委员、理科评议组成员,厦门大学自然科学学术委员会主任,国家科学技术委员会化学组成员。现任中国化学会理事,福建省化学会名誉理事长,国际催化大会理事会理事。

在蔡先生指导下,催化教研室和研究室的研究课题涉及石油化工、一碳化学、精细化工、仿生催

室研究成果获部、省级以上奖励共 16 项次。

夫大学师承 I. 所罗门教授和 M. W. 罗伯茨教授攻读博士学位。

的学术带头人和栋梁之才了。

长处和短处都了如指掌,并及时加以疏导,使之能健康成长。

样地高,这是他始料不及的。他认为,这里的研究生水平完全可以和中国以外的任何好的大学相媲

美。几年前,美国驻华使馆前科技文化参赞施呢泼教授曾为洛杉矶的教授们举行过一次报告会,介绍中国的文化与教育,认为蔡先生是中国几位了不起的教育家之一。这是对蔡先生呕心沥血培育人才业绩的高度评价。

蔡先生现为中共党员,厦大化学系一级教授。曾被选为第二届全国政治协商会议特邀代表,第三、四、五届全国人民代表大会代表,荣膺过厦门市劳模、福建省劳模和全国劳模等光荣称号。这固然是因为他在科研、教学上做出了卓越的贡献,但他献身事业的精神和高尚情操也是获此殊荣的重要原因。下面记叙的是发生在1979年初夏的事。

长期废寝忘食地工作,使得蔡先生在70年代的最后一个夏天病倒了。从市到省的有关医院的诊断表明,很可能是胃癌,必须立即开刀抢救!消息从福州传到校园,师生员工无不震惊,一种巨大的损失感攫住了人们的心。此时此刻,面对着死神威胁的蔡先生考虑的并不是个人的安危,他最大的遗憾是不得不离开实验室,中断自己挚爱的事业。或许剩下的时间不多了,他想到了自己在即将开办的全国催化进修班上承担的教学工作,想到了在他精心培养下迅速成长、但在当时还较稚嫩的中青年一代能否将厦大的催化研究继往开来……。他忍着病痛,在病榻上坚持给党组织写信,对许多重大的问题提出建议、作出安排。他把主要的助手紧急召集到福州,在手术前作周密细致、语重心长的交代。他没有要自己的儿女来到身旁,并不是对他的家庭无所牵挂、对儿女们无所眷恋,但在在他看来,事业高于天伦之情,他只能作这样的选择。看到同志们泪水盈眶,一个个忧虑之情溢于言表,他反而宽慰大家:“工作要紧,不要为我担忧。”这感人肺腑之言反映出他那金子般的报国之心。手术结果,癌症的怀疑排除了,同志们喜出望外,奔走相告,他的助手们在返校途经泉州时,特意在福人颐酒楼庆贺了一番。一位受人尊敬的师长的安危牵动了多少人的心啊!

无论在生死关头,还是日常的一言一行,蔡先生总是严于律己。1963年,他的大儿媳在厦大化学系毕业,毕业分配时他正好出差在外,特地拍来电报,鼓励儿媳服从祖国需要,他的儿媳就是这样到北方工作的。1972年,我国第一次固氮会议在长春召开,他告别了正因重病卧床的母亲,以其花甲之年挤在硬席车厢里长途颠簸,准时赴会。这些年来,他多次应邀出国访问、参加学术交流,每次都都很节省,用节省下来的外汇为公家添置所需的器材、图书,从未为自己买过一件东西,他钟爱的小女儿想要一个简易计算器,都始终未能如愿。他心中装的是实验室的工作和有关数据,每次出差归来,不管多少劳累,总是把行李一放,就直奔实验室。这样的事迹举不胜举。

早在1981年,蔡先生就主动正式提出辞去所兼任的副校长等职务。他认为我们的事业是空前伟大的,应该让年富力强的有为人才走上第一线。在田昭武教授就任厦大校长后,他们相互尊重,时常就科研、实验室建设、人才引进等问题进行切磋。蔡先生在全心全意当好田校长的参谋、顾问这方面,再次表现了一位无产阶级知识分子的坦荡胸怀和高尚的情操。

最后谨以拙作一首献给卢先生、蔡先生:

教研化学五十年 从来登攀敢居先

老骥犹有千里志 吾辈更须猛着鞭

祝敬爱的卢先生和蔡先生健康长寿!

■ 本文原载:庆贺蔡启瑞教授八秩华诞纪念册(1994年)。

我国分子催化的奠基人之一蔡启瑞教授

化学系催化教研室

厦门大学 物理化学研究所催化研究室

化工系工业催化教研室

1914年1月7日^①,蔡启瑞出生于福建省同安县马巷镇一个华侨店员家庭。幼年丧父,家境贫寒,8岁上学。1929年肄业于集美中学,随后辍学。1934年考入厦门大学化学系,多次获得陈嘉庚设立的“免费奖学金”和“嘉庚奖学金”;1937年获厦门大学理学士;1937—1947年,任厦门大学化学系助教、讲师。在这期间,在张怀朴教授指导下完成了《电位法研究硝酸锌》和《硝酸镉水解》两篇论文,发表于《厦大理工论丛》;在傅鹰教授指导下撰写了《有机酸混合物萃取分析法》一文,发表于美国《分析化学杂志》。1947年3月被选派赴美留学,在马克(E. Mack, Jr)、哈里斯(P. M. Harris)和纽曼(M. S. Newman)教授指导下从事多亚甲基长链二醇及二羧酸的L-B膜行为的研究工作,1950年在俄亥俄州立大学获化学哲学博士学位。鉴于结构化学在化学学科中的重要性,此后他选择了结构化学方面的研究工作。1950—1953年因抗美援朝战争,在美国多羁留了6年。这期间,在哈里斯教授指导下,进行铯氧化物(氧化物,亚氧、过氧和超氧化物)的结构研究,对离子晶体的极化现象,晶体结构和极化能的关系,以及含部分金属键的晶体,作了有益的探索。在结构化学、离子电子极化、金属-金属键和物理有机等方面的精深素养为后来所从事的催化研究打下了扎实的基础。他虽身居异邦,却为祖国在1949年获得新生而感到无限欣慰和喜悦。在母校厦门大学29周年校庆之际(1950年4月),他从大洋彼岸发回了一封寄托无限深情的电报:“祖国大地皆春,我怀念你啊,祖国!”片言只语,表达了这位海外学人对伟大祖国和祖国解放事业深切的爱。尽管此时他在国外的生活条件相当优裕,但报效祖国之心始终没有动摇,坚持年年递交离境申请,直到1956年,才获准回国。从此,步入了他人生的一个新的里程——为振兴科学和建设祖国而不倦求索。回国至今,他一直任教于厦门大学。现任中国科学院化学学部委员,中国化学会理事,福建省化学会名誉理事长,厦门大学一级教授;历任厦门大学副校长,校学术委员会主任(1974—1982年),国际催化大会理事会理事(1984—1988年),国务院学位委员会第一届委员,理科评议组成员,国家科学技术委员会化学组成员,厦门市科协主席,并多次率团出国进行学术访问、考察,或参加国际学术会议。

^① 编者按:最近,经老科学家学术成长资料采集工程(蔡启瑞小组)考证,蔡启瑞的出生日期为1913年农历11月初六,换算为新历是1913年12月3日。

丰富和发展了络合催化的理论体系

蔡启瑞教授回国初期的科研工作包括 α - TiCl_3 等层状晶体和钛酸钡铁电晶体的极化能和晶格能的理论计算,提出计算式。20 世纪 60 年代以来,他一直致力于络合催化的理论研究。早在 1964 年,他在国际上较早地提出络合活化催化作用的理论概念,系统地阐述了过渡金属化合物催化剂对不饱和和有机物以及一氧化碳的络合活化催化作用,总结出络合催化可能产生的“四种效应”,即络合活化作用,对反应方向和产物结构的选择作用,实现电子传递的作用和电子与能量偶联传递的作用,并应用络合活化概念深入关联了许多类型的均相催化、多相催化和金属酶催化作用。

化学模拟生物固氮研究,是具有重大理论意义和实践意义的课题。1972 年,在中国科学院主持下,他与唐敖庆、卢嘉锡两教授联袂参加化学模拟生物固氮的研究工作。他以已知的十几种固氮酶底物的酶促反应作为化学探针并根据络合催化原理,和卢嘉锡教授分别从稍微不同的角度在国际上最早地提出多核原子簇结构的固氮酶活性中心模型,和已知的固氮酶底物(包括后来发现的新底物环丙烯)的多核配位活化模式;后来,根据国际上有关固氮酶研究的科学实验进展,将这一模型作了演进,为设计合成模型化合物和开展化学模拟指出方向。同时,他还提出了三磷酸腺苷驱动的电子与能量偶联传递机理及其化学模拟方法。近一年来,基于 Rees 等和 Bolin 等发表的固氮酶钼铁蛋白 2.7 到 2.2 Å 分辨率的 X-射线晶体结构分析结果,和 Kim、Rees 提出的 M-簇 K-R 模型,蔡启瑞教授对其中“Y”的归属, $\text{N}\equiv\text{N}$ 、 $\text{HC}\equiv\text{CH}$ 及其他底物的配位模式,高柠檬酸盐的取向及其与 CO 的抑制行为和放氢中心的关联又进行了深入的钻研,得出了满意的解释。“探赜索隐”,是他近 20 年来进行固氮研究的生动写照。化学模拟生物固氮为全面体现络合催化可能产生的“四种效应”提供了一个具体例子,这方面的创新性研究进一步丰富和发展了络合催化的理论体系。

我国在分子水平上研究催化作用和催化反应机理的奠基人之一

工业氮合成铁催化剂的发现,已有 80 年历史。但有关的催化机理研究和学术上的争论一直延续下来,成为当今多相催化研究的重要课题之一。1980 年,在东京召开的第七届国际催化大会会后的固氮专题讨论中,蔡启瑞教授提出了 N_2 在 α - $\text{Fe}(111)$ 面的多核吸附模式,并与 N_2 在固氮酶活性中心上的 $\mu_3(\eta^2)$ 络合方式进行了类比。此后,他指导下的研究集体,采用原位激光拉曼光谱方法,首次测得氮合成反应条件下催化剂表面主要化学吸附物种是两种 $\text{H}(\alpha)$ 和两种 $\text{N}_2(\alpha)$,而不是 $\text{NH}(\alpha)$ 或 $\text{N}(\alpha)$,从实验上否定了为解释已知的氘反同位素效应,基于解离式机理而提出的关于 $\text{NH}(\alpha)$ 或 $\text{N}(\alpha)$ 是主要含氮吸附物种的假设,为采用拉曼光谱方法研究催化机理在国际上提供了第一个成功的例子。他还进一步提出了原子簇活性中心多核吸附活化分子氮、降低部分加氢过渡态位能的想法,并进行了反应能学分析,说明 N_2 先部分加氢成 $\text{N}_2\text{H}(\alpha)$ 或 $\text{N}_2\text{H}_2(\alpha)$ 再断裂 N-N 键较直接断裂 $\text{N}\equiv\text{N}$ 键来得省力,即缔合式反应途径为主要反应途径。80 年代末, P. Biloen 等采用同位素切换技术,分别以 $^{14}\text{N}_2$ 和 $^{15}\text{N}_2$ 作为合成氨氮源的实验结果,为上述论点提供了直接的实验证据。

此外,他还对一些重要的络合催化反应机理提出过有创见的看法。比如,在 60 年代,他通过缜

密的思考和富有说服力的分析,对烯烃氧化取代反应(Smidt 反应)的氢转移机理提出了崭新的看法;70 年代,国际上对烯烃歧化机理的讨论尚处于众说纷纭、莫衷一是的阶段,蔡启瑞教授则对当时并未引起人们注意的金属卡宾络合物中间态邻位缩合链式反应机理给予支持。同时,他认为侧基络合是氢分子最可能的络合活化方式。这些见解解后都得到国外发表的实验结果的支持和国际学术界的承认。十几年前他预言的 $N\equiv N, RC\equiv N$ 和 $RN\equiv C$ 等固氮酶底物可能采取的 μ_3 -型配位方式也已为后来国外发表的相应 μ_3 -型配合物的成功合成所证实。

近几年来,他在厦门大学主持开展了由合成气制取甲醇、乙醇,和金属-氧化物协同催化作用的研究,对等电子结构的一氧化碳和氮分子在过渡金属催化剂上的氢助解离机理进行了深入关联,提出了有关金属与氧化物协同催化作用的本质主要在于稳定 CO 部分加氢的高位能中间态(如甲酰基和金属氧卡宾)的重要观点[前不久, J. Y. Lin 和 E. I. Solomon 等关于 CO 在 CuCl(111)和 ZnO(1010)面吸附的深入研究为此提供了佐证],并采用原位化学捕获和同位素方法成功地证实了他所提出的由合成气制取乙醇的所有中间态和催化反应机理。近年来,在甲烷氧化偶联及其他轻质烷烃氧化脱氢方面,他提出了非还原性稀土基复氧化物催化剂上甲烷、乙烷的氧助活化机理和催化剂分子设计及研制的某些独到的构思。

以上有关络合催化作用, $N\equiv N$ 与 $C\equiv O$ 的氢助活化,和甲烷及其他轻质烷烃的氧化物种控制的选择性转化等研究工作的理论和实践,形成了以蔡启瑞教授为代表的厦门大学催化研究的特色,其工作在系统性和创新性方面均达到国际先进水平。在催化研究中,蔡启瑞教授充分应用分子轨道理论、价键理论和结构化学的知识,成为我国在分子水平上研究催化作用和催化反应机理的卓越奠基人之一。其科研成果先后两次荣获国家自然科学奖三等奖:一是《络合催化理论的研究》(1982 年),另一是《在固氮酶作用下和铁催化剂作用下固氮成氨的研究》(1987 年)。

对大化工发展战略提出有指导意义的见解

蔡启瑞教授曾多次参加国家有关的中长期科技发展规划的制定工作。近年来,通过出国考察和学术交流,从世界能源化工科技发展的总趋势和我国可燃性矿物资源结构的国情特点出发,力主在能源化工建设中充分重视煤炭、天然气资源的开发利用,建议实行“油煤气并举,燃化塑结合”的能源化工原料技术路线;协调配套发展重有机、专用和精细石油化学品的生产,以提高我国化学工业在国际上的竞争力并改善其经济效益;在搞好炼油和石油化工的同时,组织碳一化学化工的研究和技术开发,发展煤基甲醇等代用动力燃料以节约石油作化工原料之用,发展甲烷氧化偶联及乙烷氧化脱氢制乙烯的新技术以解决石化工业大量乙烯的缺口,等等。这一系列有关大化工的战略设想都有指导意义。

培育人才 无私奉献

蔡启瑞教授在教育方面成绩同样是卓著的。1956 年他回国后就承担培养结构化学研究生的工作,1957 年开始招收催化研究生,1982 年起招收博士研究生,1986 年开始接受博士后科研流动站人