

立体化学教学中空间感观能力的培养

王 辉* 曾 卓

(华南师范大学化学与环境学院, 广州 510006)

摘要: 介绍了在有机物结构、有机反应机理和构象快速转换平衡的教学中培养学生构建空间感观的策略。教学实践表明, 这些策略的实施具有较好的效果。

关键词: 立体化学; 构象; 空间感观

中图分类号: G64; O621.14

Cultivation of Space Sense Ability in Stereochemistry Teaching

WANG Hui* ZENG Zhuo

(School of Chemistry and Environment, South China Normal University, Guangzhou 510006, P. R. China)

Abstract: In this paper, the strategy to cultivate students' space sense ability was introduced in teaching of structure, reaction mechanism and rapid conformational transition equilibrium. Teaching practice showed that the strategy performance had a good effect.

Key Words: Stereochemistry; Conformation; Space sense

立体化学是基础有机化学的重要内容, 贯穿整个有机化学知识体系, 是本科生学习的难点和重点, 同样也是教师教学的难点。教学实践表明, 构建空间思维感观是突破学生立体化学学习障碍的关键因素。当前在基础有机化学教学中, 立体化学教学研究的成果多是从平面的角度提供一些技巧性的方法帮助学生破解立体化学学习难点, 并未直接从空间的角度去思考分子的形象^[1,2], 无法培养学生对分子结构的空间想象能力, 影响学生对立体化学知识的记忆和理解, 因此, 对以培养学生空间感观为目标的立体化学教学方法策略的探索具有实践意义和应用价值。

什么是空间感观能力? 笔者认为应包含以下3个层次: 第一层次是学习者面对一个有机分子表达式能够识别是否可呈现为立体结构; 第二层次是要能够判断立体结构的构型, 是几何异构还是对映异构或者都不是, 如为对映异构, 是否具有手性原子, 其构型又如何; 第三层次也是最高层次, 是要能不借助任何实物模型感悟出构象分子中原子或基团的空间位置关系, 也即在头脑中构建分子空间形象, 同时能够流利地使用各种结构表示方式进行书写表达。为了训练学生达到较高层次的认识水平, 笔者在教学中实施了系列渗透空间感观思维意识的策略。

1 有机结构命名教学培养学生的静态空间感观

有机结构命名的教学, 以介绍有机结构的命名原则为主要任务, 其中包含对立体构型的辨识。由

*通讯作者, Email: huiwang@scnu.edu.cn

基金资助: 华南师范大学2015年“质量工程”建设项目

于学生对有机结构的认识是先平面、后立体，因此，“重规则轻构型”成为命名教学中的普遍现象。教学实践发现，在经历了杂化轨道理论、构型、构象及对映异构等学习后，学生的空间构型意识仍比较淡薄。如图1a所示的以键线式表示的烯烃命名，绝大多数学生都不标出双键的构型。即使是图1b-1d这些以锯架式、纽曼式或费歇尔投影式表示的手性分子，也有些学生遗漏*R/S*构型标记。对于图1e之类的取代环烷烃，学生既不考虑几何异构的存在，也不考虑手性的存在，在命名时仅写出缺乏立体构型表征的化合物名称。针对这种学习状况，我们认为教学中有必要从以下两方面来培养学生对分子结构的立体构型意识。一是命名教学示范举例多采用上述具有立体构型的形式，并经常提示学生是否为立体构型，同时也提供名称让学生写出立体结构。这种由结构到名称，又由名称到结构的训练，对于学生形成空间感观具有较好作用。二是在课后作业、期中和期末考试等不同教学环节中有意地使用立体构型的化合物作为命题素材，让学生自觉对立体构型产生习惯性认知，形成对立体结构的感知意识。最终对键线式表示的烯烃有顺式和反式的构型差异感，对费歇尔投影式表示的化合物有横键向前、竖键向后的立体感，对手性化合物有实物与镜像不能完全重叠的空间感。

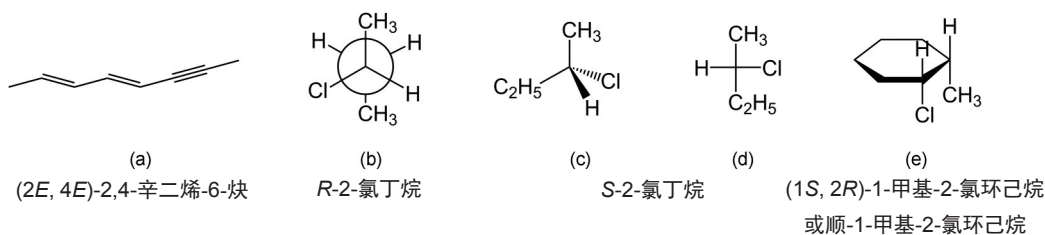


图1 各种方式表示的立体结构

2 环己烷结构教学构建六元环构象的空间感观

环己烷构象是环状化合物立体结构的典型代表，其涉及到后续环己烯、杂环化合物、糖类化合物结构的教学，是立体化学的基础性内容，对其掌握的程度对后期环状化合物结构及其重排反应的教学具有较大的影响^[9]。

六元环构象的空间感观构建主要体现在环己烷构象的书写上，多数初学者不能规范地画出环己烷椅式构象的碳架，特别是直立键和平伏键的位置关系，其根源是学生缺乏对环己烷构象及 sp^3 杂化轨道的空间感观。因此环己烷构象书写的教学是培养学生空间感观能力的一个重要契机。

环己烷构象的书写是学生学习有机化学的一个难点，教师如何突破这个难点，让学生尽快掌握书写的规律，是环己烷构象书写教学的关键，为此笔者总结了一套环己烷构象书写教学的方法。具体做法是：首先让学生画好椅式构象的碳架(图2a)，碳架的特点是每两条对位碳碳键平行；然后再让学生认识碳架上的凹点和凸点；在熟悉碳架绘制的前提下，教师再强调环己烷碳架构象中凹点碳的直立键垂直向下，凸点碳的直立键垂直向上，相邻直立键一上一下的排列规律(图2b)。书写时先画出6个碳上直立键，再画出平伏键；而与直立键连在相同碳上的平伏键的方向一定是相反的，即直立键向下，平伏键则稍微向上，直立键向上，则平伏键稍微向下，按照这种步骤完成平伏键的绘制(图2c)，同时强调平伏键的角度，既不能与同碳上的直立键垂直，更不能与其成180度，而是与环上邻间位之间的碳碳键平行(图2d)。按照此法书写出来的环己烷构象的每个碳都具有明显的四面体空间构型，这种书写本身就是对环己烷构象空间感的体会，而且可以消除初学者对环己烷构象12个碳氢键的凌乱感。在此基础上再针对不同取代位置的顺式、反式环己烷衍生物的稳定构象式书写进行强化，反复给学生创造巩固立体异构空间感观的机会，形成一种心理学上的思维定势，学生在书写中形成了构建环己烷构象的空间感观，同时也避免了死记环己烷构象中碳氢键取向的情况。

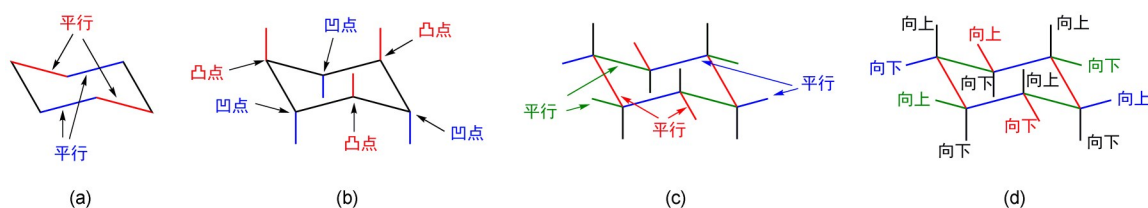


图2 环己烷构象的教学书写步骤

(a) 环己烷椅式框架的书写; (b) 直立键的书写位置和方式; (c) 平伏键的书写位置和方式; (d) 完成后的构象各键取向

3 有机反应机理教学构建立体化学反应的动态空间感观^[3]

在对映异构学习之前, 有关反应机理较少深入到立体化学的层次, 教材也多是选用非立体反应范例, 学生对涉及有机立体反应的机理缺少动态空间感观。因此笔者在对映异构教学后, 将化合物立体构型和构象的基础知识应用于立体反应的教学, 以帮助学生构建有机反应机理的动态感观。

3.1 溴与烯烃加成反应的立体化学, 构建三元环状溴鎓正离子产生的动态空间感观

溴与烯烃的加成分两步进行, 其空间机理过程是极化的溴分子首先从烯烃分子平面的上或者下端接近 π 键电子云形成三元环状溴鎓离子, 然后溴负离子再从溴鎓离子的背面分别进攻双键碳原子, 形成产物。其中最易于疏忽的是第一步有上和两种接近 π 键电子云的方式, 即从烯烃分子平面的上端向下接近 π 键电子云和从烯烃分子平面的下端向上接近 π 键电子云, 生成的三角形溴鎓离子分别在烯烃分子平面的上面和下面(图3)。溴单质与反式烯烃加成, 两种中间体进行第二步反应所得产物是相同的(图4), 但当加成试剂的正负部分不同时, 两种中间体形成的产物也就不同(图5)。学生往往会将后一种情况中负离子进攻溴鎓离子的方式①、②作为两个不同异构体产生的原因, 其实并非如此。该反应机理立体化学过程的书写不仅有利于帮助学生认识两种不同的溴鎓离子, 而且有助于培养学生构建由平面型分子转变成四面体型分子的动态空间感观, 其中涉及到溴鎓离子的空间结构、负离子进攻中间体的空间位置以及原子和基团在构象中的空间位置转换关系等。

3.2 消除反应立体化学, 构建反式共平面基团消除的立体化学动态空间感观

对于E2历程, 被消除基团一般是处于反式共平面的位置, 这在非构象式表示的反应式中是无法体现的, 所以该类反应的立体化学过程教学宜以锯架式或纽曼式构象展示, 将消除原子或基团转到最有利于消除的对位交叉式位置, 当两个原子或基团消除时, 连接消除基团的碳原子成键逐渐由四面体构型分布向平面型构型分布转化, 该过程有利于学生形成反式共平面消除的动态空间感观(图6)。

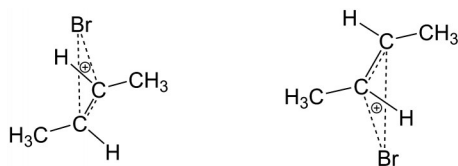


图3 溴与反-2-丁烯双键形成的两种溴鎓离子的空间构型

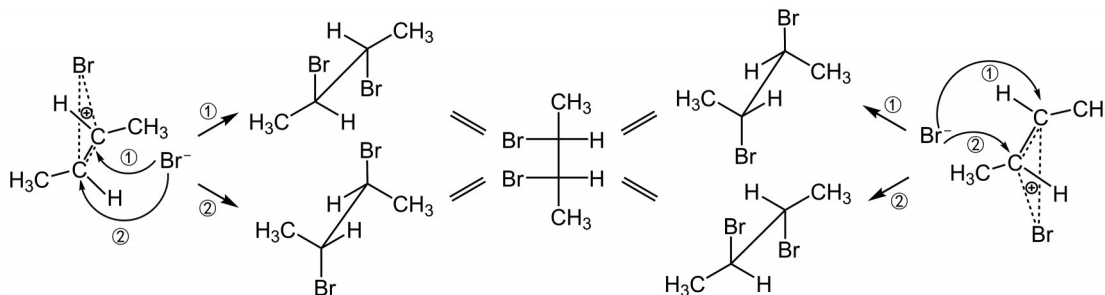


图4 两种反-2-丁烯溴鎓离子受到溴负离子进攻形成内消旋体产物的动态立体过程

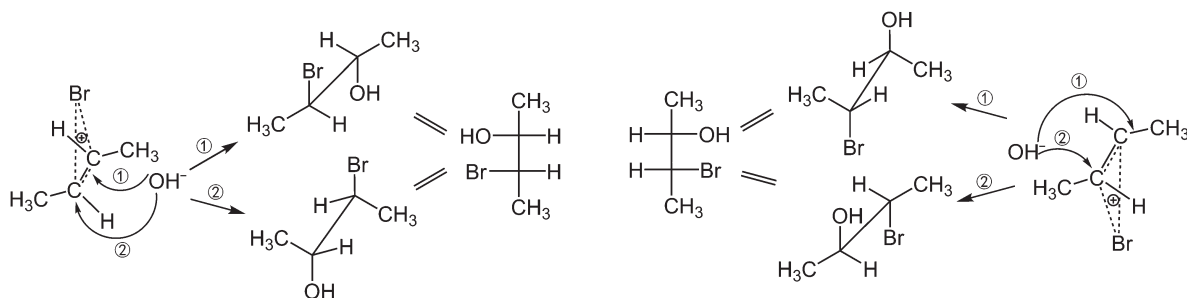


图5 两种反-2-丁烯溴鎂离子受到氢氧根负离子进攻形成外消旋体的动态立体过程

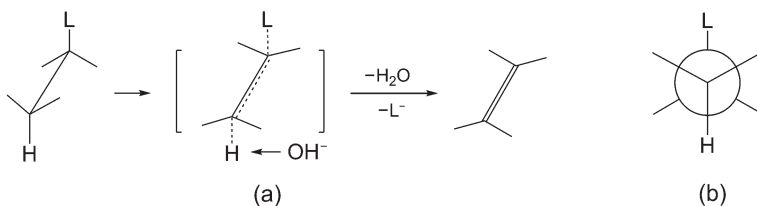


图6 消除反应反式共平面消除的立体化学

(a) 锯架式构象示意图; (b) 纽曼式构象示意图

特别是对于环状化合物的消除，其空间感观更为重要，只有在构象式中才能真正理解消除反应的立体化学要求。由于环的牵制与约束，环上的碳氢键并不像链烃中的碳氢键那样，可以自由旋转到反式共平面的位置，因此有些环状化合物即使邻位有氢，但不能处于反式共平面的构象位置关系，也就不能发生消除反应。如果不具有一定的空间感观能力，这种结果比较难理解。

3.3 重排反应立体化学，构建反式共平面基团迁移的立体化学动态空间感观

类似于消除反应，在 pinacol 重排中，迁移的基团与离去的基团在空间上也是处于反式共平面位置关系，其中对迁移基团特别是环状 pinacol 中的迁移基团的判断，在教学中是一个难点，空间思维障碍的突破亦可通过锯架式或纽曼式构象演示此类机理的动态立体化学过程来完成。

如环状邻二醇直立键上的羟基与邻位直立键上的甲基本身处于反式共平面关系，羟基质子化后，邻位直立键上的甲基从质子化羟基的背面迁移到其所连接的碳上，以协同的方式发生重排反应。这种离去基团和迁移基团处于相邻直立键的分子，其空间构型关系较为直观，如图7是以碳碳键为中心轴的纽曼式构象的空间关系图。

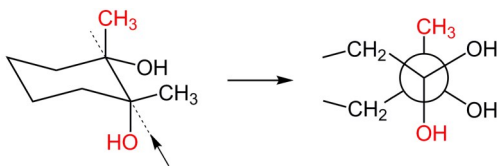


图7 离去基团和迁移基团均处于直立键的 pinacol 纽曼式构象

但若环状邻二醇的羟基均处于平伏键，则其发生重排反应的迁移基团的直观性就较差，一般初学者较难确定反式共平面的迁移基团，类似前述处理，写出以碳碳键为中心轴的纽曼式构象则一目了然，如图8中迁移的基团是处于环上的 CH_2 。

反应机理教学表明，构象式之间的转化非常重要，可使模糊的空间构型关系在纽曼式中变得清晰直观，因此充分利用锯架式和纽曼式教学是增强空间感观认识的有效方法。

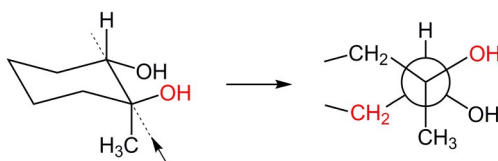


图8 离去基团和迁移基团均处于平伏键的pinacol纽曼式构象

4 化学等价质子教学构建分子构象的动态平衡空间感观^[4]

化学等价质子和化学不等价质子的识别, 与化合物的空间构型有着密切的关系, 如 $=CH_2$ 中的两个质子在不同的烯烃中其等价与否并不相同, 判断的依据即是每个质子周围的化学环境的异同, 化学环境的异同则与分子的空间构型有关, 其直接涉及到图谱峰的裂分情况。对于连接手性碳原子和非手性碳原子上的 $-CH_2-$ 中的两个氢, 其化学环境异同关系的辨别是教学中的难点, 学生需要有较好的空间感观能力才能较好理解, 笔者利用纽曼式构象直观的特点进行教学, 取得了较好的教学效果。如 $CH_3CH_2CHClCH_2CH_2CH_3$ 中2号碳 CH_2 中两个氢的化学环境状况, 以纽曼式优势构象表示(图9)。

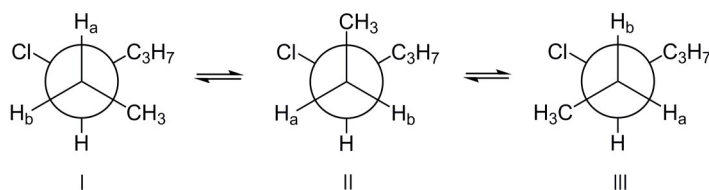


图9 化学环境不同的质子(H_a 和 H_b)

理论上, 一个化合物的构象有成千上万个, 且所有的构象均处于一个快速转化平衡之中, 但是对一个室温条件下的分子集合而言, 大部分分子以优势构象存在, 因此我们可以采用优势构象进行原子或基团所处化学环境的分析并且获得准确的结果。如图9所示, I式中 H_b 所处的化学环境即为II式中 H_a 的化学环境, 但II式中 H_b 所处的化学环境与I式中 H_a 的化学环境却不相同; 类似, II式中 H_b 所处的化学环境与III式中 H_a 的化学环境相同, 但II式中 H_a 所处的化学环境与III式中 H_b 的化学环境又不相同。因此 H_a 和 H_b 无论处于构象中的任何位置, 均不可能有相同的化学环境, 故 H_a 和 H_b 为化学不等价质子, 两者在核磁共振氢谱中会发生共振峰的裂分。

正己烷中2号碳上两个氢的化学环境状况如图10纽曼式优势构象所示, IV式中 H_a 所处的化学环境即为V式中 H_b 的化学环境, 而IV式中 H_b 的化学环境即为V中 H_a 所处的化学环境, VI式中 H_a 和 H_b 处于相同的化学环境, 因化合物为各种构象的平衡混合体且各构象处于快速转化的平衡之中, 所以, H_a 和 H_b 处于构象式中任何相对位置, 均有相同的化学环境, 也即 H_a 和 H_b 为化学等价核, 在核磁共振氢谱中相互之间不发生峰的裂分。

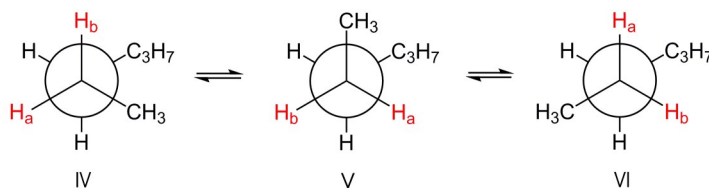


图10 化学环境相同的质子(H_a 和 H_b)

5 发挥板书和直观教具在教学中的作用

立体化学感观思维的培养是一项长期的过程, 贯穿基础有机化学教学的整个过程, 学生空间感

观能力的形成需要经过多种形式的训练，上述所提出的仅为我们在教学中实施的较快建立空间感观的部分教学策略，除此之外，还应结合以下策略的应用。

5.1 教师适时采用构型式、构象式的板书教学

教师在示范有机结构式和反应机理时，宜适时采取板书讲解的方式，延长学生空间思维的时间，避免ppt投影过目即逝的缺陷，实践表明这种传统的教学效果明显强于多媒体课件的闪现。

5.2 利用分子构象模型的直观性构建空间感观

如果仅限于平面上的抽象讲解，绝不足以让学生在有限的时间内构建空间感观，因此借助构象模型展示具有突破思维障碍的直接效果。这种传统教具的使用，虽然显得有点陈旧，但效果却远远强于简单的平面讲述，是任何其他工具不可替代的。学生的障碍主要在于难以摆脱平面思维的惯性，不能将自己置身于分子结构想象之中；如果有相关模型辅助，这种障碍的突破将变得快捷，空间的记忆也会比较深刻。教师必备的分子模型应该有烷烃分子的球棍模型、环己烷的球棍模型和对映体的球棍模型，条件允许的话，可使用 sp^3 、 sp^2 、 sp 杂化轨道以及 π 键模型进行教学。同样，利用计算机软件显示具有较好感观的立体分子也可达到相应的效果，特别是对于较为复杂的分子结构。

有的教师可能认为，现在有关展示立体结构的计算机软件众多，直接下载软件在显示屏上观察立体分子结构已非常方便，甚至可以任意移动或者转动分子结构，从不同角度去观察分子的空间状态，对于构建有机立体结构的空间感观也非常有效，因此，不需要再从其他角度去培养空间感观。确实，计算机显示技术已经为立体化学感观教学提供了极大的方便，但是我们必须知道，学生要解决的许多立体化学问题不是在任何时候都可以利用计算机的，因此，建立一种脱离于计算机显示的空间想象思维是非常必要的；在平面视图中产生空间感观是一种思维能力，而这种能力对学生来说是永久的，所以，不论计算机技术如何发达，这种空间感观能力的培养总是有益的，它不仅仅在于解决有机立体结构的构型的认识问题，最终是让学生产生一种脱离具体模型的空间思维能力，无疑有助于提高学习者的创新活力，这与人才培养的终极目标是一致的。

上述的策略和方法尽管看起来很普通，但确实有效。通过近几年的教学实践发现，在进行有机化学下册^[1]内容教学时，学生的立体化学空间感观能力都有不同程度的提高，特别是在涉及一些较复杂的立体化学反应机理时，学生看不懂和听不懂的情况大为减少。同时学生还建立了构象动态平衡的空间感观，对构象异构体、化学不等性质子以及葡萄糖构象有了更深的理解。对于立体结构命名，90%以上的学生都能关注到名称中构型的标记。这说明在教学过程中重视空间感观能力的培养是有作用的。

参 考 文 献

- [1] 郑敏燕. 大学化学, 2011, 26 (4), 29.
- [2] 程绍玲, 谢运甫, 王华静. 化学教育, 2016, 37 (4), 22.
- [3] 李景宁. 有机化学. 第5版. 北京: 高等教育出版社, 2011.
- [4] 罗 钧, 尚先梅, 项光亚. 化学教育, 2012, 33 (5), 71.