

PBL教学法在结构化学休克尔分子轨道理论教学中的应用

薛镇镇, 潘杰, 王国明*

青岛大学化学化工学院, 山东 青岛 266071

摘要: 休克尔分子轨道理论是结构化学课程中的重要内容, 可预测或解释共轭分子性质、电子光谱等问题。其与势箱中粒子运动模型、分子轨道理论、分子对称性等知识点关联密切, 综合性强。在该理论教学过程中运用问题式教学法(Problem-Based Learning, PBL), 以典型问题引导学生自主学习, 在循序渐进的问题中, 学生的思考意识逐步增强, 知识综合能力可得到有效提升。

关键词: PBL教学法; 结构化学; 休克尔分子轨道理论

中图分类号: G64; O6

Application of PBL Methodology in the Teaching of Hückel Molecular Orbital Theory in Structural Chemistry

Zhenzhen Xue, Jie Pan, Guoming Wang *

College of Chemistry and Chemical Engineering, Qingdao University, Qingdao 266071, Shandong Province, China.

Abstract: Hückel molecular orbital (HMO) theory is an important and comprehensive topic in the course of structural chemistry, which can predict or explain the properties and electronic spectra of conjugated molecules. It is closely related to the concepts such as one-dimensional potential well, molecular orbital theory and molecular symmetry. In the teaching process of this theory, the use of Problem-Based Learning (PBL) methodology can guide students to learn independently through typical problems. Through progressively designed problems, students' thinking awareness is gradually enhanced, and their comprehensive knowledge and abilities can be effectively improved.

Key Words: PBL methodology; Structural chemistry; Hückel molecular orbital theory

1 引言

结构化学是以量子力学为基础, 描述微观粒子运动状态波函数、分子和晶体中原子空间排布规律的学科, 是高校化学相关专业中的一门重要理论课程^[1-4]。结构化学需要数学、物理及其他多门化学课程等为支撑, 涉及的知识面较广。同时其理论性强, 内容抽象, 要求学生具有良好的空间思维能力。由于课程难度大, 学生易产生畏难心理和排斥情绪。传统授课模式(Lecture-Based Learning, LBL)往往会形成教师单向灌输、学生被动接受的局面, 无法充分调动学生的积极性, 甚至会使部分学生失去对化学专业的兴趣。因此, 针对结构化学的课程特点, 须进行教学模式改革, 采用灵活多样的教学方法引导学生自主学习, 激发学生学习兴趣, 以提高课堂教学质量。

PBL (Problem-Based Learning)教学法^[5,6], 即问题式教学法, 不同于LBL法, 是一种以学生为中心的教学方法。该方法以典型问题为导向, 以提出、分析、解决问题为基本步骤, 将学生的学习置

于有意义的问题情境中,引导学生自主分析、合作交流、分组讨论,让学生掌握隐藏于问题背后的科学知识,提高解决实际问题的能力。PBL法在培养学生问题意识、团结协作意识以及提升课堂教学效率等方面有显著的促进作用。结合其他多种教学模式,如启发式教学法、直观演示法等,会使教学更有节奏,学生更有激情,课堂更加生动,最终达到思想、知识与能力协同提升的教学效果。

结构化学教学内容中,休克尔分子轨道(Hückel Molecular Orbital, HMO)理论^[7,8]是一种重要的量子化学研究方法,可计算共轭分子体系 π 电子的能量和波函数。该理论在定性及半定量地解释和预测共轭分子的结构与性质等问题上具有高度概括性,一直被理论化学家们广泛应用。而且,由该理论引出的电荷密度、 π 键键级、自由价等若干分子参量,在化学理论的研究与应用中同样具有较大参考价值。因此,学生对该知识的理解与掌握,是结构化学教学过程中时刻要关注的重点。本文以HMO理论为例,探讨PBL教学法在该部分内容教学中的设计与实施。以问题导入,并将趣味性、拓展性问题贯穿整个教学过程,同时在分析问题上,辅以直观演示法等其他教学方法和模式,充分调动学生的学习积极性,激发学生的学习热情。

2 教学方法实施

根据教学内容特点,可依次设计提出以下问题,用于分析、解决和应用:

(1) 共轭分子以离域 π 键为特征,为何有特殊的物理化学性质?(2) 为什么共轭分子的离域效应使体系的 π 电子能量比定域情况下的能量更低(以1,3-丁二烯分子为例)?(3) 回顾有机化学知识,1,3-丁二烯为何会发生1,4-加成反应?(4) 环状共轭烯烃能否利用直链共轭烯烃的处理方法,求解出相应的物理量?(5) 如何利用对称性的方法,简化计算过程?(6) 结合有机化学知识,为何满足 $(4n+2)$ 体系的分子具有芳香性,可以稳定存在?(7) 杯烯分子为何会有较大极性,它出现较大极性的原因是什么?

学生可以小组为单位对设计的导入式问题进行全方位的资料搜寻,如利用各种现代化的电子手段,通过文献检索、网络查阅、使用学习软件等方式来探究相关问题,并在此过程中实现知识的自我建构。再通过小组讨论等形式,加强学生间的分工合作。每位小组成员受共同目标的指引,相互取长补短,通过活跃而融洽的讨论,以达到分析并解决问题的目的。PBL教学法的实施,可为学生营造更加主动、轻松的学习氛围,有助于学生完成角色转换,从被动的学习者转变为学习的主人。

针对以上问题,我们对相关教学内容作简要说明。

2.1 问题(1)

非共轭分子中,每个双键会各自、独立地展现出它们的物理化学性质,因此可根据双键的性质推断出此类分子的性能。而共轭分子,一般由双键-单键相互交替排列形成的一个新体系,表现出特有的性能,而不能把共轭双键看作是两个独立双键的简单加和。该问题的提出,可引导学生养成从分子内部结构分析问题的习惯,进一步掌握结构决定性质的规律。

以1,3-丁二烯为例,引导学生回顾该分子的成键方式,包括碳原子的杂化类型、与氢原子的成键类型、与相邻碳原子的成键类型等,指出丁二烯为平面型分子。未参与杂化的 p 轨道(各含一个电子),垂直于分子平面且互相平行重叠,构建离域 π 键(图1)。 π 电子不被限定在某两个碳原子之间,而是在整个骨架中运动,因此表现出不同于非共轭分子的特性,如稳定性更高、吸收光谱改变、键长均一化等。

2.2 问题(2)

问题(1)指出,共轭分子由于离域 π 键的存在,表现出不同于非共轭分子的特性,如体系能量降低。问题(2)则是对问题(1)的理论解释,旨在引导同学们加深对一维势箱中粒子运动状态波函数及能量的理解和掌握。对于1,3-丁二烯分子,可假定有两种情况:(a) 4个 π 电子两两形成两个定域 π 键;(b) 4个 π 电子形成一个 π_4^4 离域 π 键。设相邻碳原子间距离为 l ,按一维势箱中粒子模型,分别计算出(a)和(b)情况下的 π 电子能量 E (m 为电子质量; h 为普朗克常数)。

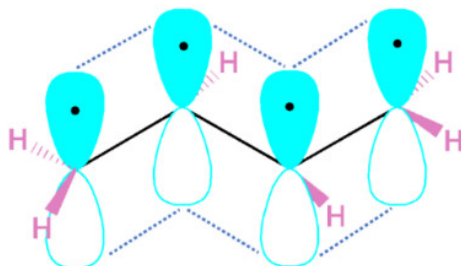


图1 1,3-丁二烯分子轨道重叠示意图

$$(a) E_a = \frac{h^2}{8ml^2} \times 2 \times 2 = \frac{4h^2}{8ml^2}$$

$$(b) E_b = \frac{h^2}{8m(3l)^2} \times 2 + \frac{4h^2}{8m(3l)^2} \times 2 = \frac{h^2}{8ml^2} \times \frac{10}{9}$$

由计算结果可看出, 共轭分子离域效应扩大了 π 电子的活动范围, 即一维势箱长度增加, 使得分子能量降低, 稳定性增加。

共轭分子稳定性的问题已经让同学们利用一维势箱模型计算证明, 是否可用其他方法证明? 随即引出HMO理论的概念。HMO法是一种处理共轭分子简单有效的方法, 可预测同系物的性质、分子的稳定性和化学反应性能等。

2.3 问题(3)

在化学反应中, 共轭双烯往往表现出一些与隔离双烯不同的特性。如当共轭双烯与亲电试剂发生加成反应时, 可选择两种方式^[9]。一种是亲电试剂只同一个单独的双键反应, 试剂的两部分加在相邻的两个碳上, 称为1,2-加成; 另一种则是试剂加在两端的碳上, 同时中间的两个碳之间形成一个新的双键, 为1,4-加成, 或称为共轭加成。多数情况下, 共轭分子如1,3-丁二烯, 可发生两种不同的加成反应, 并且1,4-加成产物通常是主要的。

此问题的提出, 可引导学生对HMO理论分子图进行深入学习, 并利用所学知识提高自身分析问题、解决问题的能力。教学过程中, 使学生熟练掌握分子图中涉及的分子参量, 如电荷密度、键级、自由价等的计算方法和物理意义, 并总结相关知识以助于解决此问题: 亲电(核)反应易发生在电荷密度最大(小)的碳原子上; 自由基易发生在自由价最大的碳原子上; 若电荷密度都相等, 则无论亲电亲核反应, 都易发生在自由价最大的碳原子上。基于上述, 也就很好地解释了1,3-丁二烯易发生1,4-共轭加成的原因。

2.4 问题(4)和(5)

利用前面所学知识, 学生已经熟练掌握HMO法处理直链共轭烯烃的一般步骤。当拓展到环状共轭烯烃时, 能否如愿得到相应的结果? 我们首先以环丙烯正离子为例, 引导学生主动列出久期行列

式, 并依次尝试计算一些物理参数。将三阶行列式
$$\begin{vmatrix} x & 1 & 1 \\ 1 & x & 1 \\ 1 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$
 展开, 可得 $x_1 = -2$, $x_2 = 1$, $x_3 = 1$ 。

然而, 当把 $x = 1$ 带回原久期方程组时, 仅能求得 $c_1 + c_2 + c_3 = 0$ 的关系式, 无法求得具体的系数值。

问题(4)则是基于客观事实与学生现有知识的矛盾冲突这一情境设置的导入问题。利用现有所学知识, 学生无法继续求解, 只能寻求新的方法, 因此会对问题5产生极大好奇心。问题5的回答, 可借助于直观演示法, 搭建好顺/反式丁二烯分子模型, 并直观展示出它们的特征对称元素, 学生可获得一定的感性认识, 建立清晰、牢固的事物印象(图2)。启发学生清楚, 分子中若存在垂直于分子平面的对称面或 C_2 轴, 则波函数是对称或反对称的, 可将久期方程组简化。如环丙烯正离子存在上述

对称元素，对称条件下 $c_1 = c_3$ ，得简化的久期行列式 $\begin{bmatrix} x+1 & 1 \\ 2 & x \end{bmatrix} = 0$ ，进而计算出 $x = 1$ 和 -2 ；反对称条件下 $c_1 = -c_3$ ， $c_2 = 0$ ，得 $x = 1$ 。 x 值带回对应的久期方程组，可求出每个轨道的波函数，后面的计算随即迎刃而解。因此，学生在解决问题(4)和(5)的过程中，“顺便”将所学知识上升了一个新高度。

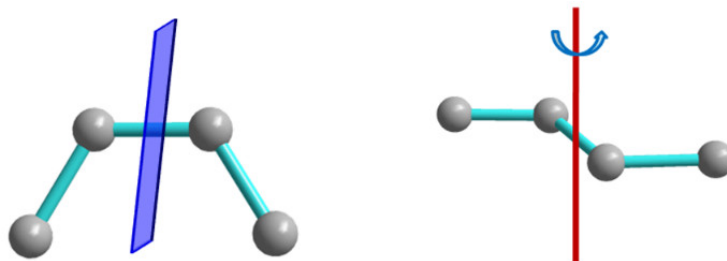


图2 顺/反丁二烯分子中的对称面和 C_2 轴

2.5 问题(6)和(7)

问题(6)和7的导入是引导学生分析问题，并培养其利用所学知识解决问题的综合能力。学生们通过先修课程有机化学的学习，已掌握判断一个化合物是否具有芳香性的Hückel规则：含有 $4n + 2$ ($n = 0, 1, 2 \dots$)个电子的单环封闭平面共轭烯烃化合物具有芳香性。为什么？问题(6)的提出有助于引导同学们从本质上理解分子的特性，进一步加深对结构决定性质这一规律的认识。

三元环到八元环的单环平面共轭多烯烃，轨道能级可由HMO法分别计算得到。以苯分子为例，苯有6个 π 电子，满足 $4n + 2$ 规则，按照计算出的轨道能级顺序，电子可填充到3个成键轨道中，反键轨道上无电子，因此苯分子稳定性高。而对于不满足 $4n + 2$ 规则的单环分子，如碳原子数为4时，两个电子填入成键轨道，而另两个电子则填入非键轨道，其结构为双自由基，非常不稳定。同理，学生也很容易理解为何环丙烯易失去一个电子，而环戊二烯易得到一个电子，进而满足 $4n + 2$ 规则后，对应的离子会更稳定存在。此外，问题(7)的提出，可启发学生利用 $4n + 2$ 规则解决实际问题，如解释杯烯分子有较大偶极矩的原因(图3)。

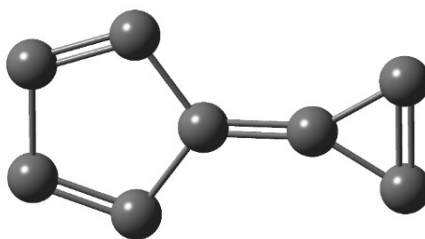


图3 杯烯的分子结构

3 教学效果及反馈

PBL教学法以“问题是学习的起点也是选择知识的依据”为基本思想，充分体现了“以学生为中心，教师为引导者”的精髓。结构化学是学生普遍认为较难的一门课程，对于数理基础薄弱的学生来说，更是难上加难。通过针对休克尔分子轨道理论知识点的PBL教学探索，我们发现，该教学法可充分调动和发挥学生学习的积极主动性，激发学生学习的兴趣、信心和潜能，学生与教师能较好地互动、交流。一堂枯燥的理论课变成生动的讨论课，明显提高学生的学习效率和学习效果。与其他知识点相比，学生对该理论的学习热情明显提高，对知识信息的获取、加工和运用能力显著改进，团队协作精神面貌大幅提升。

课堂教学效果的信息反馈是及时检测和评估学生对课堂知识掌握程度的一种有效而重要的手段。一方面,通过课堂测验发现,绝大多数同学已熟练掌握该理论知识的重难点,理解较透彻、印象较深刻。针对往届的LBL教学模式下存在的问题,如学生联系实际方面的能力欠缺或不全面,PBL教学法实现了学生知识体系的架构,提高了学生解决实际问题的能力。另一方面,通过问卷调查看出,学生对PBL教学模式更有倾向性,认为该方法可激发自身的学习兴趣和热情,提高自主学习和文献检索能力,开阔学术视野,培养综合素质。而LBL模式下,学生可能把更多精力放在理解和记忆上,忽视创新性思维的学习和实践,逐渐失去对结构化学课程的学习兴趣。因此,在后续的教学活动中,我们积极探索将PBL方法引入到其他理论知识点的教学实践中,使学生学习隐含于问题背后的知识,培养自主学习并解决实际问题的技能。

4 结语

PBL教学法强调以学生的主动学习为主,是一种启发式教学原则指导下的教学模式,已被国内外教研人员广泛认可。本文探讨了PBL教学法在结构化学HMO理论教学中的应用与实施。以精心设计的问题为切入点,在分析问题中激发学生的求知欲,发挥学生的学习主体作用。同时,我们也积极探索PBL教学法与其他教学方法手段的有机融合,赋予课堂“生命力”,以提高课堂教学效果,实现学生综合能力的培养与提升。

参 考 文 献

- [1] 周公度,段连运. 结构化学基础. 第5版. 北京: 北京大学出版社, 2017.
- [2] 孙宏伟. 结构化学. 北京: 高等教育出版社, 2016.
- [3] 郭用猷, 张冬菊, 刘艳华. 物质结构基本原理. 第3版. 北京: 高等教育出版社, 2015.
- [4] 李炳瑞. 结构化学. 第4版. 北京: 高等教育出版社, 2020.
- [5] 张冬菊, 马玉臣. 大学化学, **2022**, 37 (4), 2106032.
- [6] 杨青林, 刘克松, 田东亮. 大学化学, **2020**, 35 (9), 17.
- [7] 魏东辉, 牟方菁, 汪兴华. 大学化学, **2021**, 36 (12), 2106047.
- [8] 沈玉龙, 舒世立, 刘立华. 化学通报, **2016**, 79 (12), 1200.
- [9] 邢其毅, 裴伟伟, 徐瑞秋, 裴坚. 基础有机化学. 第4版. 北京: 北京大学出版社, 2016.