

## 基础理论与前沿研究携手进课堂 ——化学“101计划”无机化学课程教学案例介绍

蔡苹<sup>1,\*</sup>, 朱亚先<sup>2</sup>, 胡涛<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 武汉大学化学与分子科学学院, 武汉 430072

<sup>2</sup> 厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005

<sup>3</sup> 大连理工大学化学学院, 辽宁 大连 116024

**摘要:** 卡宾及其配合物案例教学的设计思想是将基础理论与前沿研究相结合来进行课堂教学。在对文献所报道的研究成果用基础理论进行抽丝剥茧地分析和讨论过程中, 帮助学生夯实基础, 真正做到固本强基的同时培养学生的创新意识与创新能力。

**关键词:** 化学“101计划”; 前沿研究; 基础理论

**中图分类号:** G64; O6

## Frontier Research and Basic Theory in the Classroom: an Introduction to the Inorganic Chemistry Teaching Case under the Chemistry “101 Plan”

Ping Cai<sup>1,\*</sup>, Yaxian Zhu<sup>2</sup>, Tao Hu<sup>3</sup>

<sup>1</sup> College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, China.

<sup>2</sup> College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, China.

<sup>3</sup> School of Chemistry, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning Province, China.

**Abstract:** The design approach for case teaching on carbenes and their complexes integrates basic theory with frontier research. By analyzing and discussing research findings reported in the literatures through fundamental theories, this approach helps students solidify their foundational knowledge while fostering their innovative thinking and capabilities.

**Key Words:** Chemistry “101 Plan”; Frontier research; Basic knowledge

“101计划”的主要目标是要通过基础要素建设的“小切口”, 来牵引教育教学模式的“大改革”, 让人才培养模式从“知识为主”转向“能力为先”, 以培养学生的创新思维 and 实践能力。化学“101计划”聚焦既有坚实基础, 又有创新思维的化学拔尖人才的培养, 因此在教学过程中既要强化基础, 又要追踪前沿、提高能力。本文以卡宾及其配合物的教学内容和教学过程为例, 探讨将基础理论和前沿研究相结合的授课模式。具体而言是在学生学习过化学键理论的前提下, 用化学键理论去分析和讨论卡宾及其配合物的结构和成键模式, 以帮助学生夯实基础, 真正做到固本强基的同时培养学生的创新意识与创新能力, 助力人才培养从“知识为主”转向“能力为先”, 从而提升无机化学的

收稿: 2024-08-10; 录用: 2024-08-12; 网络发表: 2024-09-19

\*通讯作者, Email: caiping@whu.edu.cn

基金资助: 教育部化学“101”计划——无机化学课程建设项目; 教育部第三批虚拟教研室建设试点——“101”计划无机化学课程虚拟教研室

课堂教学质量。

## 1 教学目标

该部分内容的授课对象为大二上学期的本科生,他们已经学习过化学键理论和配位化合物理论,尚未开始学习有机化学,对卡宾及其配合物并不了解,需要用化学键理论(包括Lewis理论、杂化轨道理论、配位化合物理论等)分析卡宾及其配合物(包括最新文献报道的配合物)的结构和成键特点。具体来讲,希望达到以下教学目标:

- (1) 掌握卡宾的结构特点和成键特点;
- (2) 能够用化学键理论分析出稳定不同电子组态卡宾的方法;
- (3) 能够分析卡宾配合物的成键过程,能解释卡宾配合物在稳定低氧化态元素中所起的作用;
- (4) 能够自主阅读文献,主动挖掘文献深层次的基础理论知识,能用基础理论分析并解释实验结果,做到知行合一。

## 2 教学重点和难点

本部分教学内容所涉及的基础理论包括Lewis理论、杂化轨道理论和配合物的价键理论等,分析实例既有早期的研究文献,又有最新的研究成果,均需要学生自主阅读,并用基础理论进行分析和解读。教学重点也是教学难点,包括对学生阅读文献的能力、用基础理论分析问题和解决问题的能力培养,我们采取的方式是:

(1) 以“春风化雨”的方式帮助学生克服文献阅读的畏难情绪。比如课前挑选和卡宾发现相关的文献让学生自主阅读,这些文章既短又有趣,可以提高学生阅读文献的兴趣,并培养学生阅读文献的习惯;课后阅读文献和自己的课堂讨论结果相对比,以提升阅读文献的效果;

(2) 以“层层递进”的方式帮助学生分析卡宾及其配合物的结构及成键模式,提升学生分析问题的能力;

(3) 以“现场学习”的方式帮助学生分析稳定不同电子组态卡宾的方法,并进行课堂讨论,提升学生解决问题的能力。

## 3 教学内容和过程

### 3.1 课前准备

为保证教学效果,教师提前下发和卡宾发现相关的文献供学生阅读<sup>[1-5]</sup>,以“春风化雨”的方式帮助学生进入文献阅读的状态,同时教师自己准备好关于卡宾研究的时间轴图(图1),供课堂和学生互动。

### 3.2 课堂授课

课堂授课整体按照“层层递进”的方式,将基础理论和研究文献相结合进行课堂组织,同时伴以“问、答”和学生互动(图2)。

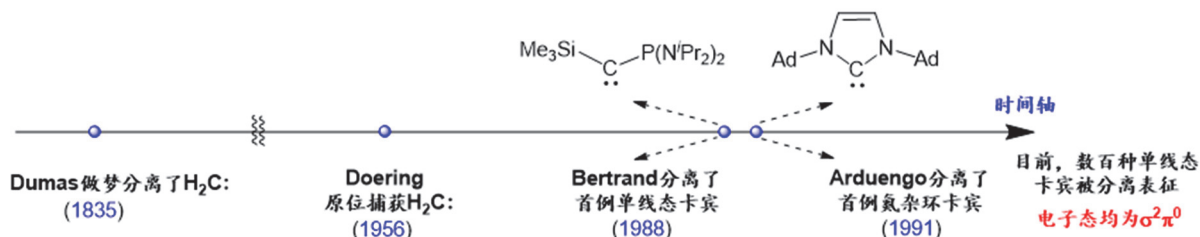


图1 卡宾研究的时间轴



图2 “层层递进”的方式组织课堂教学

Lewis理论告诉我们稳定的第二周期元素化合物往往遵循“八隅体”规则，有没有例外？当然有，比如硼的相关化合物，并且它们可以通过自聚、形成 $\pi$ 键、接受给电子体的配位作用等方法来让自己变得更稳定。而碳原子在形成化合物时，更倾向于保持 $8e$ 稳定结构，有没有例外呢？请学生讲述卡宾被发现并研究的过程，借用图1让课堂更具有故事性。

为什么 $:\text{CH}_2$ 如此不稳定？显然与卡宾的电子结构有关系，按Lewis理论来解读，是因为C中心不满足 $8e$ 电子结构。但是不稳定并不代表不存在，事实上文献报道的卡宾有两种常见的电子组态：三线态和单线态<sup>[3-5]</sup>。

在三线态基态下(图2)，由于姜-泰勒效应， $\text{H}_2\text{C}$ 显示出弯曲的分子构型，C原子采用 $sp^2$ 杂化，两个未成对的电子分别占据面内的杂化轨道和面外未杂化 $p$ 轨道。也可从分子轨道理论来考虑，即两个未成对的电子分别占据面内的 $\sigma$ 轨道和面外的 $\pi$ 轨道，即电子态为 $\sigma^1\pi^1$ 。面内的 $\sigma$ 轨道由于具有 $s$ 轨道的成分，能量低于由 $p$ 轨道形成的 $\pi$ 轨道。但是，由于此时 $\sigma$ 和 $\pi$ 轨道的能级差小于电子的成对能，且理论计算发现 $\text{H}_2\text{C}$ 的 $\sigma^2\pi^0$ 单线态(图3)能量比其 $\sigma^1\pi^1$ 三线态能量高 $13.6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，所以卡宾的三线态为其基态。

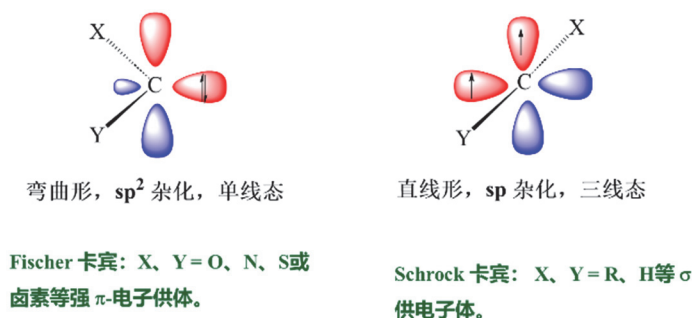


图3 卡宾的常见电子组态

显然，当 $\pi$ 轨道的能量上升到 $\sigma$ 和 $\pi$ 轨道的能级差远大于电子的成对能时，两个电子会填充到 $\sigma$ 轨道中，形成单线态卡宾，即Fischer卡宾(图3)。当卡宾上的H被强的 $\pi$ 电子给体取代时，由于取代基对碳的面内诱导效应和面外共轭效应，分别要拉和推电子，形式上保持碳原子“电中性”，进而稳定 $\sigma^2\pi^0$ 电子态(图1)。1988年，Bertrand就是利用这一基本原理，分离表征出了 $\sigma^2\pi^0$ 电子态磷基硅基卡宾<sup>[6]</sup>。

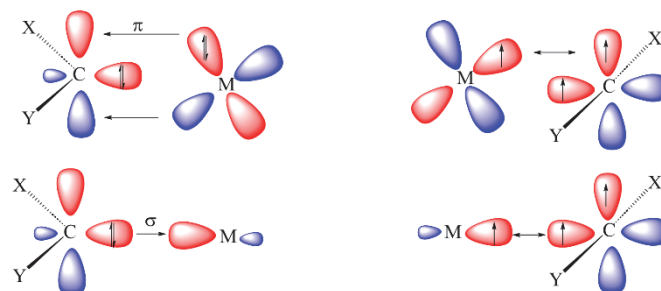
学生通过教师的讲授“现场学习”了如何用化学键理论中的轨道间的相互作用稳定 $\sigma^2\pi^0$ 电子态卡宾的方法。既然有 $\sigma^2\pi^0$ 和 $\sigma^1\pi^1$ 电子组态的卡宾，那么也可能存在 $\sigma^0\pi^2$ 电子组态的卡宾，从化学键理论的角度分析，选用何种取代配体能有利于 $\sigma^0\pi^2$ 电子组态的卡宾的稳定？要求学生四人一小组进行分组讨论，每个小组给出自己的观点并记录下来，以便和课后作业中文献所采用的方法进行对比，以此提升学生解决问题的能力。

单线态卡宾具有强的 $\sigma$ -给电子能力，能够形成强的配体 $\rightarrow$ 金属键，同时卡宾未杂化的 $p$ 轨道还能与金属 $p$ 或 $d$ 轨道形成反馈 $\pi$ 键，使卡宾尤其是氮杂环卡宾成为优良的配体，它们与过渡金属离子配位时，由卡宾配体提供一对电子与金属中心形成 $\sigma$ -配键，同时C原子上未参与杂化的 $p$ 轨道接受来自于金属中心 $d$ 轨道上的电子形成反馈 $\pi$ 键(图4)。不仅如此，氮杂环卡宾(NCH)还能与主族零价元素形成稳定的配合物，大大扩展了我们对主族元素成键的认识，并且为分离表征新型主族同素异形体奠定了基础。2008年，第一例双氮杂环卡宾(NHC)稳定的 $\text{Si}_2$ 化合物被报道<sup>[7]</sup>(图5)，其中卡宾以配位键的

形式和Si原子的空p轨道配位，两个Si原子上分别具有一对孤电子，Si与Si原子间以双键的形式结合。从成键形式来看，此时的Si类似于过渡金属与配体的配位。此后其他NHC卡宾稳定的主族元素双原子同素异形体也相继被报道。

单线态卡宾的电子对提供给金属形成  $\sigma$  配键，空的未杂化 p 轨道接受来自于金属 d 轨道的电子，形成

反馈  $\pi$  键。



Fischer 卡宾化合物成键模式

Schrock 卡宾化合物成键模式

图4 卡宾与金属的成键模式

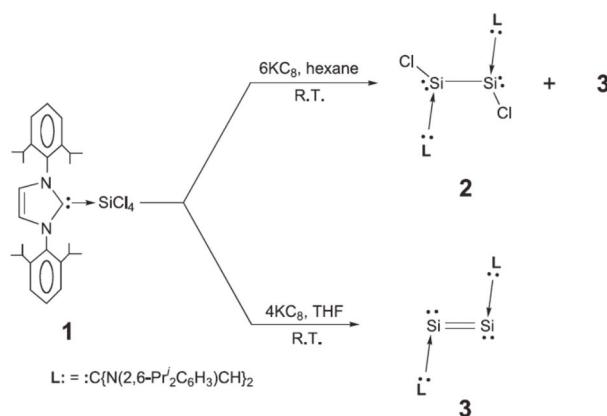


图5 卡宾的应用

总结：通过前面的授课我们发现，前沿研究和基础理论是密不可分的，无论是反应路线的设计还是物质的稳定性，其最终的落脚点都在基础知识上，将二者结合既能巩固所学的基础知识，又能提高学生灵活运用知识的能力。

### 3.3 课后作业

课堂上同学们学习和讨论了利用化学键理论稳定不同电子组态卡宾的方法，通过讨论，每个小组都有稳定  $\sigma^0\pi^2$  电子组态卡宾的方案，这些方案是否可行呢？为进一步提升学生解决问题的能力，并提高学生阅读文献的积极性和效果，布置课后作业：指定参考文献要求学生阅读，并和自己小组的方案进行对比，找出异同，写出自己的论点，以小论文的方式提交。

$\sigma^2\pi^0$  电子组态的卡宾是通过升高  $\pi$  轨道的能量来实现，那么  $\sigma^0\pi^2$  电子组态卡宾的获得则必须通过降低  $\pi$  轨道的能量来实现。参照稳定  $\sigma^2\pi^0$  电子组态卡宾的方法，要想获得稳定的  $\sigma^0\pi^2$  电子组态的卡宾，则必须利用卡宾取代基对碳的面内诱导效应和面外共轭效应(图6)，分别为推和拉电子。2024年报道的“A stable rhodium-coordinated carbene with a  $\sigma^0\pi^2$  electronic configuration”<sup>[8]</sup>，介绍了反电子态双亲性卡宾Rh配合物的合成设计和实现过程，请学生仔细阅读这篇文献，将文中的设计思想和自己的

讨论结果进行对比, 让文献阅读更加有的放矢, 提升阅读效果。

课后作业要求学生思考和阅读文献以激励学生既要努力学好基础原理, 又要勇于探索和创新。

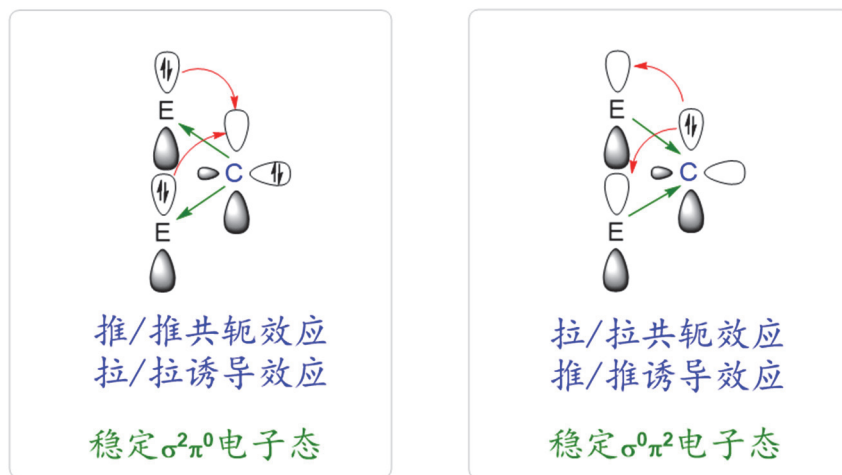


图6 “现场学习”的方式讨论 $\sigma^0\pi^2$ 电子组态的制备方法

#### 4 教学效果和评价

课堂教学效果可通过以下课内外教学活动进行评价:

- (1) 通过课前文献的阅读效果, 初步考察学生阅读和理解文献的能力;
- (2) 通过课堂互动, 检查学生对卡宾结构的及化学键理论的掌握和灵活应用情况;
- (3) 通过课后讨论和文献阅读, 考察学生理解文献的能力及灵活应用基础原理的能力; 考察学生的思辨能力及对基础理论的掌握深度。

#### 5 结语

卡宾及其配合物案例教学设计, 着眼于前沿研究与基础理论的紧密关系, 在分析前沿研究结果的过程中, 帮助学生深化对基础理论的理解和掌握, 同时拓宽学生的专业视野, 为培养既具有扎实的基础知识, 又具有创新能力的拔尖人才打好基础。

#### 参 考 文 献

- [1] Doering, W. E.; Buttery, R. G.; Laughlin, R. G.; Chaudhuri, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 3224.
- [2] Arrowsmith, M.; Braunschweig, H.; Celik, M. A.; Dellermann, T.; Dewhurst, R. D.; Ewing, W. C.; Hammond, K.; Kramer, T.; Krummenacher, I.; Mies, J.; *et al. Nat. Chem.* **2016**, 8, 890.
- [3] Bourissou, D.; Guerret, O.; Gabbai, F. P.; Bertrand, G. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 39.
- [4] Hirai, K.; Itoh, T.; Tomioka, H.; *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3275.
- [5] Wei, R.; Wang, X. F.; Hu, C. P.; Liu, L. L. *Nat. Synth.* **2023**, 2, 357.
- [6] Igau, A.; Grutzmacher, H.; Bacciredo, A.; Bertrand, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6463.
- [7] Wang, Y. Z.; Xie, Y. M.; Wei, P. R.; King, R. B.; Schaefer, H. F.; Schleyer, III, P. V. R.; Robinson, G. H. *Science*, **2008**, 321, 1069.
- [8] Hu, C. P.; Wang, X. F.; Li, J. C.; Chang, X. Y.; Liu, L. L. *Science* **2024**, 383, 81.