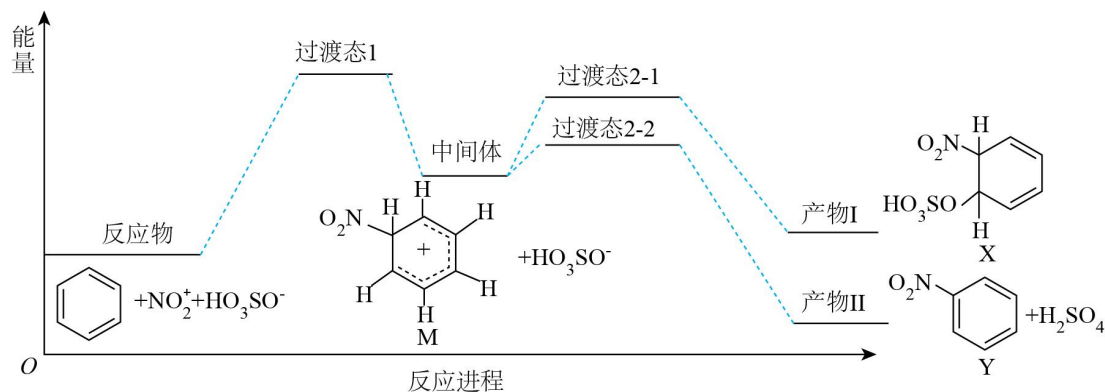


【核心考点 23/24】大  $\pi$  键一、大  $\pi$  键类型的判断

1. (2024 北京卷) 苯在浓  $\text{HNO}_3$  和浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  作用下, 反应过程中能量变化示意图如下。下列说法不正确的是






- A. 从中间体到产物, 无论从产物稳定性还是反应速率的角度均有利于产物 II  
 B. X 为苯的加成产物, Y 为苯的取代产物  
 C. 由苯得到 M 时, 苯中的大  $\pi$  键没有变化  
 D. 对于生成 Y 的反应, 浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  作催化剂

2. (2024 甘肃) 温室气体  $\text{N}_2\text{O}$  在催化剂作用下可分解为  $\text{O}_2$  和  $\text{N}_2$ , 也可作为氧化剂氧化苯制苯酚。

下列说法错误的是

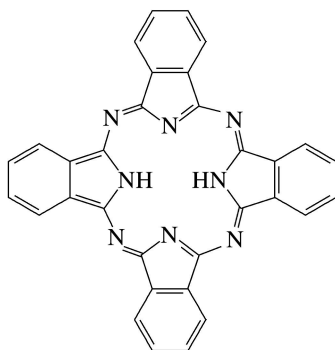
- A. 相同条件下  $\text{N}_2$  比  $\text{O}_2$  稳定  
 B.  $\text{N}_2\text{O}$  与  $\text{NO}_2^+$  的空间构型相同  
 C.  $\text{N}_2\text{O}$  中 N-O 键比 N-N 键更易断裂  
 D.  $\text{N}_2\text{O}$  中  $\sigma$  键和大  $\pi$  键的数目不相等

二、大  $\pi$  键对结构和性质的影响

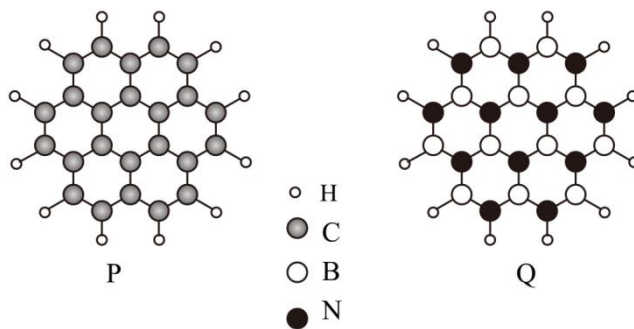
3. (2025·长沙二模) 吡咯()与咪唑()分子中均含有离域键  $\pi_5^6$ , 则咪唑()中 3 号氮原子的价层孤电子对占据\_\_\_\_\_ (填标号)。

- A. 2s 轨道                      B. 2p 轨道                      C. sp 杂化轨道                      D.  $\text{sp}^2$  杂化轨道

4. (2022 海南卷) 酞菁分子结构如下图, 分子中所有原子共平面, 所有 N 原子的杂化轨道类型相同, 均采用\_\_\_杂化。



5. (2024 湖南卷) 通过理论计算方法优化了 P 和 Q 的分子结构, P 和 Q 呈平面六元并环结构, 原子的连接方式如图所示, 下列说法错误的是



- A. P 为非极性分子, Q 为极性分子  
 B. 第一电离能:  $B < C < N$   
 C. 1 mol P 和 1 mol Q 所含电子数目相等  
 D. P 和 Q 分子中 C、B 和 N 均为  $sp^2$  杂化

6. (2024 山东卷)  $[BMIM]^+BF_4^-$  (见图) 是  $MnO_x$  晶型转变的诱导剂。  $[BMIM]^+$  中咪唑环存在  $\pi_5^6$  大  $\pi$  键, 则 N 原子采取的轨道杂化方式为\_\_\_\_\_。



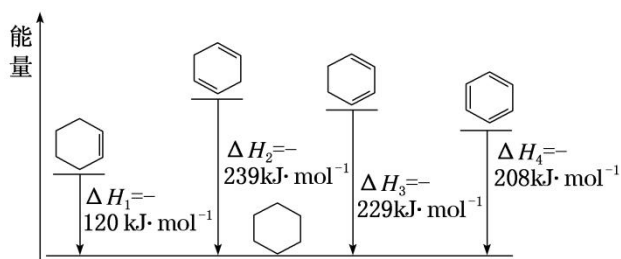
7. (2025·山东卷) 用硫酸和  $NaN_3$  可制备一元弱酸  $HN_3$ 。下列说法错误的是

- A.  $NaN_3$  的水溶液显碱性  
 B.  $N_3^-$  的空间构型为 V 形  
 C.  $NaN_3$  为含有共价键的离子化合物  
 D.  $N_3^-$  的中心 N 原子所有价电子均参与成键

8. (2020 山东卷)  $B_3N_3H_6$  (无机苯) 的结构与苯类似, 也有大  $\pi$  键。下列关于  $B_3N_3H_6$  的说法错误的是

- A. 其熔点主要取决于所含化学键的键能  
 B. 形成大  $\pi$  键的电子全部由 N 提供  
 C. 分子中 B 和 N 的杂化方式相同  
 D. 分子中所有原子共平面

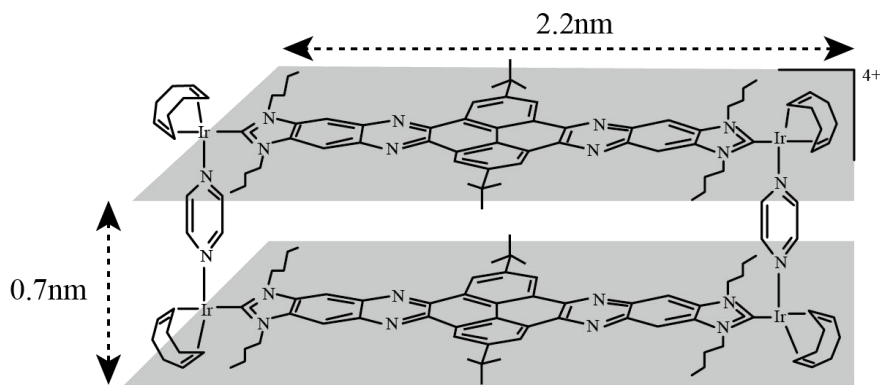
9. (2022.1 浙江卷) 相关有机物分别与氢气发生加成反应生成 1 mol 环己烷 ( ) 的能量变化如图所示:



下列推理不正确的是 ( )

- A.  $2\Delta H_1 \approx \Delta H_2$ , 说明碳碳双键加氢放出的热量与分子内碳碳双键数目成正比  
 B.  $\Delta H_2 < \Delta H_3$ , 说明单双键交替的两个碳碳双键间存在相互作用, 有利于物质稳定  
 C.  $3\Delta H_1 < \Delta H_4$ , 说明苯分子中不存在三个完全独立的碳碳双键  
 D.  $\Delta H_3 - \Delta H_1 < 0$ ,  $\Delta H_4 - \Delta H_3 > 0$ , 说明苯分子具有特殊稳定性

10. (2024 湖北卷) 科学家合成了一种如图所示的纳米“分子客车”，能装载多种稠环芳香烃。三种芳烃与“分子客车”的结合常数(值越大越稳定)见表。下列说法错误的是



芳烃	芘	并四苯	蔻
结构			
结合常数	385	3764	176000

- A. 芳烃与“分子客车”可通过分子间相互作用形成超分子
- B. 并四苯直立装载与平躺装载的稳定性基本相同
- C. 从分子大小适配看“分子客车”可装载 2 个芘
- D. 芳烃 $\pi$ 电子数越多越有利于和“分子客车”的结合

11. (2025·长沙二模)  $\text{Cu}^+$  可与 4-甲基咪唑(CN1C=NC=C1)形成配合物。4-甲基咪唑中，1 号 N 原子的孤电子对因参与形成大 $\pi$ 键，电子云密度降低。

与形成大 $\pi$ 键，电子云密度降低。

①4-甲基咪唑中，C 原子的杂化轨道类型有\_\_\_\_\_

②4-甲基咪唑中，\_\_\_\_\_ (填“1”或“3”)号 N 原子更容易与  $\text{Cu}^+$  形成配位键。

12. (2024·山东临沂二模) 噻吩、呋喃、吡咯、咪唑是五元杂环化合物，分子内所有原子共平面，结构简式如图所示。

下列说法错误的是

噻吩	呋喃	吡咯	咪唑

- A. 分子中 C、O、N、S 的杂化方式均相同
- B. 水中的溶解度：吡咯 > 噻吩
- C. 分子中均存在  $\pi_6^6$  的大  $\pi$  键
- D. 咪唑中 N 原子均可与金属离子形成配位键

### 三、答案

1. (2024 北京卷) C
2. (2024 甘肃) D
3. (2025·长沙二模) D
4. (2022 海南卷)  $sp^2$
5. (2024 湖南卷) A
6. (2024 山东卷)  $sp^2$
7. (2025·山东卷) B
8. (2020 山东卷) A
9. (2022.1 浙江卷) A
10. (2024 湖北卷) A
11. (2025·长沙二模)  $sp^2$ 、 $sp^3$       3
12. (2024·山东临沂二模) D