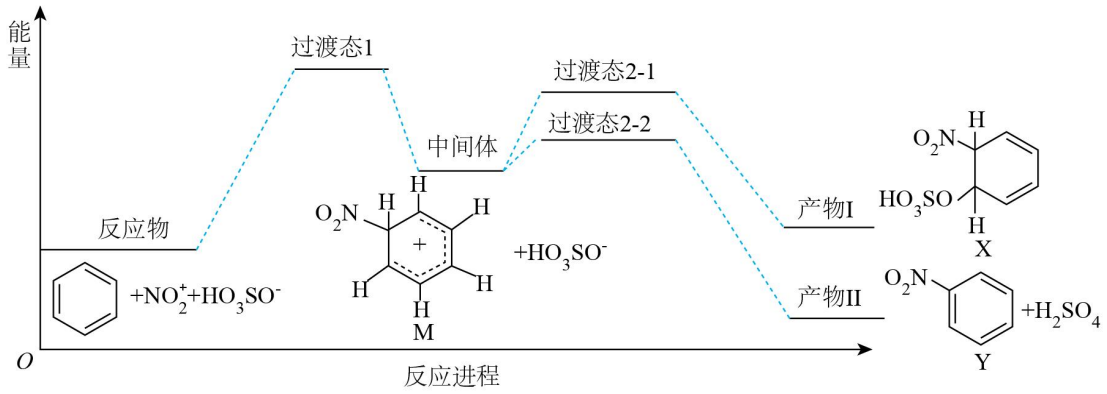
【核心考点 024】大π键

一、大π键类型的判断

1．（2024 北京卷）苯在浓 HNO_3 和浓 H_2SO_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π键没有变化

D．对于生成 Y 的反应，浓 H_2SO_4 作催化剂

2．（2024 甘肃）温室气体 N_2O 在催化剂作用下可分解为 O_2 和 N_2，也可作为氧化剂氧化苯制苯酚。

下列说法错误的是

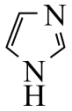
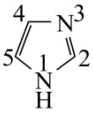
A．相同条件下 N_2 比 O_2 稳定

B．N_2O 与 NO_2^+ 的空间构型相同

C．N_2O 中 N-O 键比 N-N 键更易断裂

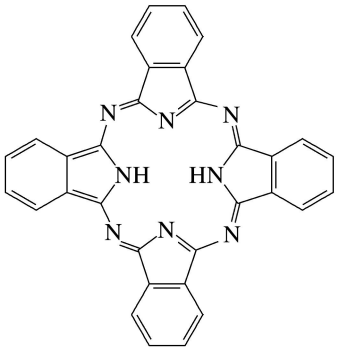
D．N_2O 中σ键和大π键的数目不相等

二、大π键对结构和性质的影响

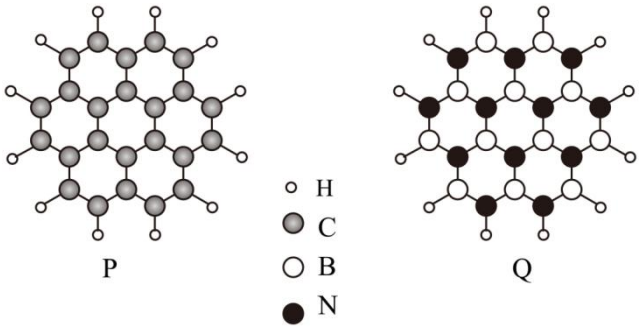
3．（2025·长沙二模）吡咯( )与咪唑()分子中均含有离域键 Π_5^6，则咪唑()中 3 号氮原子的价层孤电子对占据_____(填标号)。

A．2s 轨道　　B．2p 轨道　　C．sp 杂化轨道　　D．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，均采取___杂化。



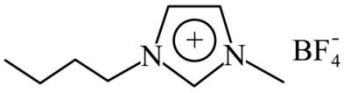
5．（2024 湖南卷）通过理论计算方法优化了 P 和 Q 的分子结构，P 和 Q 呈平面六元并环结构，原子的连接方式如图所示，下列说法错误的是



A．P 为非极性分子，Q 为极性分子　　B．第一电离能：B<C<N

C．1mol P 和 1mol 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 π_5^6 大 π 键，则 N 原子采取的轨道杂化方式为_____。



$[BMIM]^+BF_4^-$

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π键。下列关于 $B_3N_3H_6$ 的说法错误的是

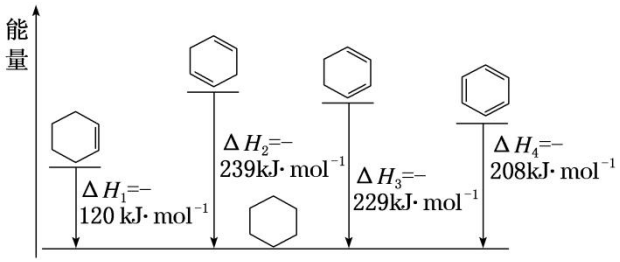
A．其熔点主要取决于所含化学键的键能

B．形成大π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（　　）

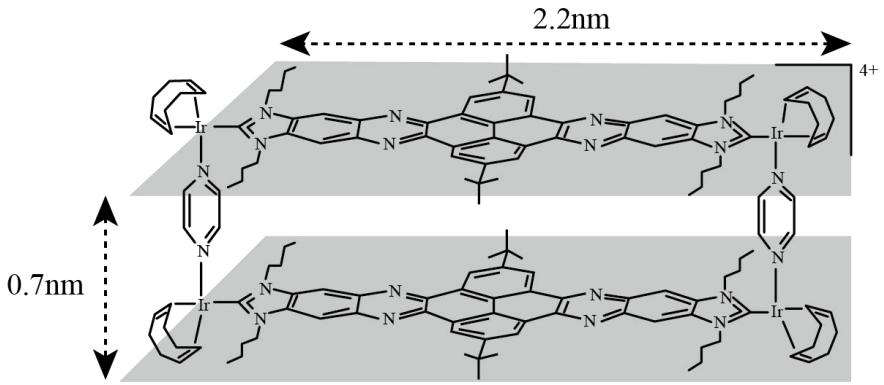
A．$2\Delta H_1 \approx \Delta H_2$，说明碳碳双键加氢放出的热量与分子内碳碳双键数目成正比

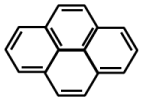
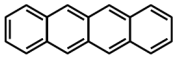
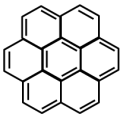
B．$\Delta H_2 < \Delta H_3$，说明单双键交替的两个碳碳双键间存在相互作用，有利于物质稳定

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



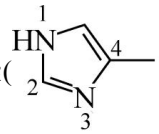
芳烃	芘	并四苯	蒄
结构			
结合常数	385	3764	176000

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

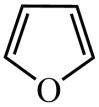
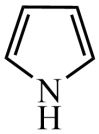
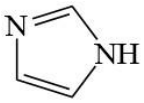
D．芳烃π电子数越多越有利于和“分子客车”的结合

11．（2025·长沙二模）Cu^+ 可与 4－甲基咪唑()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π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 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 π_5^6 的大π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