

大 π 键的判断、书写和性质小专题

必备·考点

1. 大 π 键的形成原理和名称

大 π 键：3 个或 3 个以上原子彼此平行的 p 轨道从侧面相互重叠形成的 π 键是大 π 键。

在多原子分子中如有相互平行的未杂化的 p 轨道，它们连贯重叠在一起构成一个整体，p 电子在多个原子间运动形成 π 键，这种不局限在两个原子之间的 π 键称为**离域 π 键**，或**共轭大 π 键**，简称**大 π 键**。

2. 形成大 π 键的条件

满足下列三个条件，就能形成大 π 键：

- (1) 这些原子都在同一平面上（或直线上）；
- (2) 这些原子有相互平行的 p 轨道（H 原子不能参与形成大 π 键，因它只有 s 轨道）；
- (3) p 轨道上的电子总数小于 p 轨道数的 2 倍。是 3 个或 3 个以上原子形成的 π 键。

通常指芳环的成环碳原子各以一个未杂化的 2p 轨道，彼此侧向重叠而形成的一种封闭共轭 π 键。

3. 大 π 键的表示方法

分子中的大 π 键可用符号 Π_m^n 表示，其中 m 代表参与形成大 π 键的原子数， n 代表参与形成大 π 键的电子数（如苯分子中的大 π 键可表示为 Π_6^6 ）。

- (1) “ m ”为形成大 π 键的原子数，一般为 IIIA、IVA、VA、VIA、VIIA 族的元素原子（H 无 p 轨道）；
- (2) “ n ”为大 π 键中的共用电子的个数，且 $n < 2m$ 。

4. 如何计算大 π 键的原子数和参与形成大 π 键的电子数

- (1) 判断分子中共面原子数，画出分子中 sp^2 杂化轨道形成的所有 σ 键；
- (2) 未形成 σ 键的杂化轨道要画出孤电子对，孤电子对用“ $\overset{\cdot\cdot}{\curvearrowright}$ ”画出
- (3) 画出各原子剩余的电子（1 个或 1 对），它们存在于未杂化 p 轨道内，肩并肩重叠

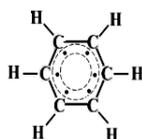
形成大 π 键。

(4) 每个原子钟最多 1 个或 1 对形成大 π 键。

有机物中大 π 键的判断

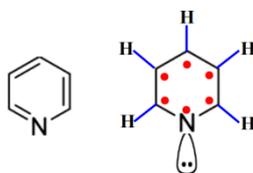
【示例 1】判断苯分子中的大 π 键

苯分子 (C_6H_6): 六个碳原子均为 sp^2 杂化, 分子为平面形; 每个碳原子形成 3 个 σ 键, 都剩余 1 个电子存在于未杂化 p 轨道内, 共有 6 个电子; 未杂化 p 轨道肩并肩重叠形成离域大 π 键, 记作 π_6^6 。



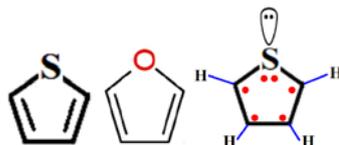
【示例 2】吡啶: (C_5H_5N)

六个原子均为 sp^2 杂化, 分子构型为平面形; 碳原子形成 3 个 σ 键, 剩余 1 个电子存在于未杂化 p 轨道内; N 原子的 3 个杂化轨道分别是 σ 键、 σ 键、孤电子对, 剩余 1 个电子存在于未杂化 p 轨道内; 未杂化 p 轨道垂直于分子平面, 肩并肩重叠形成离域大 π 键, 记作 π_6^6 。



【示例 3】噻吩: (C_4H_4S) 和呋喃: (C_4H_4O)

五个原子均为 sp^2 杂化, 分子构型为平面形; 碳原子形成 3 个 σ 键, 均剩余 1 个电子存在于未杂化 p 轨道内; S 原子的 3 个杂化轨道分别是 σ 键、 σ 键、孤电子对, 剩余 2 个电子存在于未杂化 p 轨道内; 未杂化 p 轨道肩并肩重叠形成的离域大 π 键记作 π_5^6 。

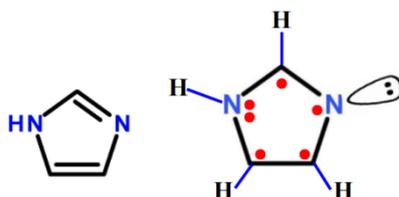


【示例 4】咪唑: ($C_3H_4N_2$)

五个原子均为 sp^2 杂化, 分子构型为平面形; 三个碳原子均形成 3 个 σ 键, 均剩余 1 个

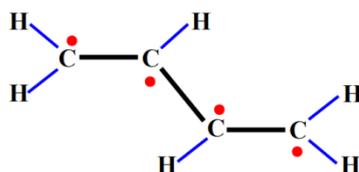
电子存在

于未杂化 p 轨道内；一个氮原子形成 3 个 σ 键，剩余 2 个电子存在于未杂化 p 轨道内，另一个氮原子形成 2 个 σ 键和含孤电子对的杂化轨道，剩余 1 个电子存在于未杂化 p 轨道内；未杂化 p 轨道肩并肩重叠形成的离域大 π 键记作 π_5^6 。



【示例 5】1,3-丁二烯 (C_4H_6): $CH_2=CH-CH=CH_2$

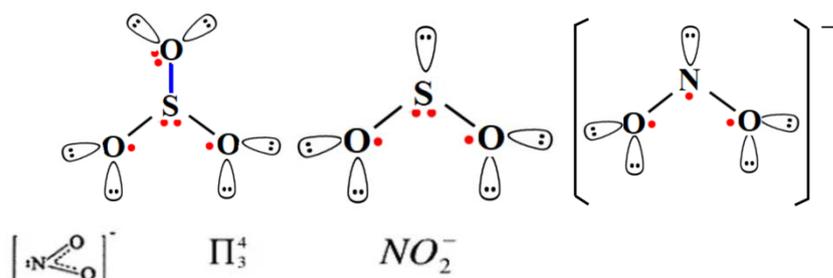
四个碳原子均为 sp^2 杂化，分子为平面形；每个碳原子形成 3 个 σ 键，都剩余 1 个 p 电子；存在于未杂化 p 轨道内，共有 4 个电子；未杂化 p 轨道肩并肩重叠形成离域大 π 键，记作 π_4^4 。



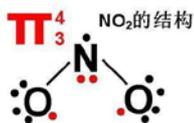
重要无机分子、离子中的大 π 键

【示例 1】臭氧 (O_3) 和 SO_2 分子、 NO_2^- 中的大 π 键

O_3 、 SO_2 、 NO_2^- ：三个原子处于同一平面，分子构型为 V 形；形成了两个 σ 键，未杂化轨道中的电子形成离域大 π 键，记作 π_3^4 。其中 NO_2^- 得到的 1 个电子用以形成大 π 键。

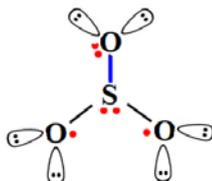


【示例 2】 NO_2 中的大 π 键



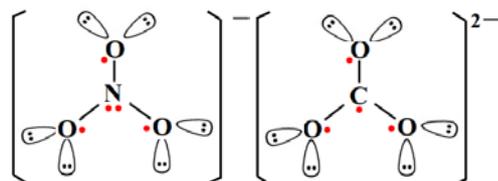
【示例 3】SO₃, CO₃²⁻, NO₃⁻中的大 π 键

SO₃: 分子构型为平面形; 三个 S—O 间的 σ 键中, 有一个是由 S 原子提供孤电子对; 未杂化 p 轨道中共有 6 个电子, 形成的离域大 π 键记作 π_4^6 。

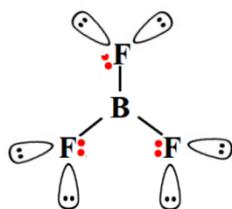


【示例 4】CO₃²⁻、NO₃⁻: (与 SO₃ 相似, 所得电子计算在大 π 键内)

- ①四个原子构成为平面形; ②碳原子形成 3 个 σ 键, 剩余 1 个电子存在于未杂化 p 轨道;
- ③三个氧原子都有 1 个电子存在于未杂化 p 轨道内; ④未杂化 p 轨道中共有 6 个电子。



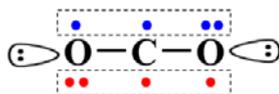
【示例 5】BF₃: 分子构型为平面形; 硼原子形成 3 个 σ 键, 未杂化 p 轨道中无电子; 每个氟原子的 3 个杂化轨道都是 σ 键、孤电子对、孤电子对, 都剩余 2 个电子存在于未杂化 p 轨道内; ④未杂化 p 轨道垂直于分子平面, 肩并肩重叠形成离域大 π 键, 记作 π_4^6 。



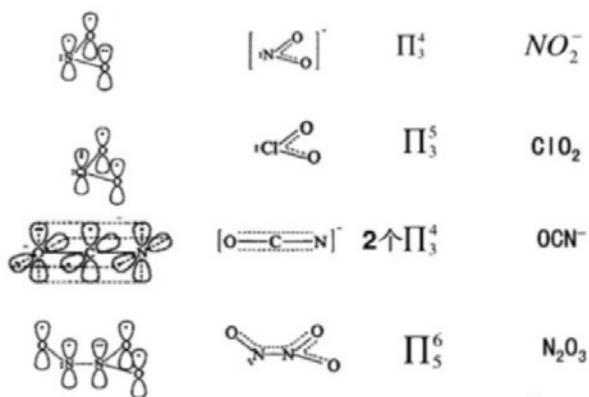
【示例 6】CO₂ 与 OCN⁻

分子构型为直线形; 碳原子的两个 sp 杂化轨道分别与氧形成 2 个 σ 键, 剩余的 2 个电子分别存在于两个未杂化的 p 轨道; 氧原子的一个 sp 杂化轨道与碳原子形成 1 个 σ 键, 另一个 sp 杂化轨道内是孤电子对, 三个原子都有两个未杂化轨道, 分别肩并肩重叠形成两个

离域大 π 键 π_3^4 。

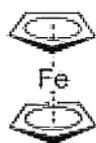


其它：



题组·特训

1、二茂铁是一种含铁的有机化合物，其化学式为 $Fe(C_5H_5)_2$ ，可看作是 Fe^{2+} 离子与两个正五边形的环戊二烯负离子 ($C_5H_5^-$) 配体形成的夹心型分子 (如图 2 所示)，则 $C_5H_5^-$ 的大 π 键表示为_____。



2、 $B_3N_3H_6$ (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()

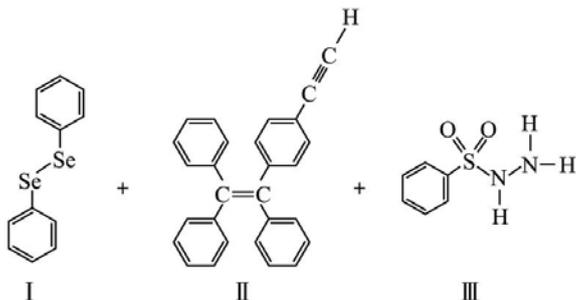
- A. 其熔点主要取决于所含化学键的键能
- B. 形成大 π 键的电子全部由 N 提供
- C. 分子中 B 和 N 的杂化方式相同
- D. 分子中所有原子共平面

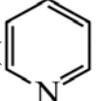
3、①一氯乙烯 (C_2H_3Cl) 分子中，C 的一个_____杂化轨道与 Cl 的 3px 轨道形成

C-Cl _____ 键，并且 Cl 的 $3p_x$ 轨道与 C 的 $2p_x$ 轨道形成 3 中心 4 电子的大 π 键 (π_3^4)。

②一氯乙烷(C_2H_5Cl)、一氯乙烯 (C_2H_3Cl)、一氯乙炔(C_2HCl)分子中，C-Cl 键长的顺序是 _____，理由：(i)C 的杂化轨道中 s 成分越多，形成的 C-Cl 键越强；(ii) _____。

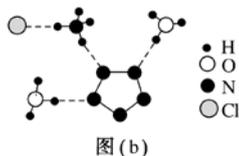
4、判断正误:化合物 I,II,III, I 中仅有 σ 键 ()



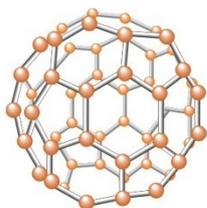
5、吡啶()替代苯也可形成类似的笼形包合物。已知吡啶中含有与苯类似的 π_6^6 大 π 键、则吡啶中 N 原子的价层孤电子对占据 _____(填标号)。

- A. $2s$ 轨道 B. $2p$ 轨道 C. sp 杂化轨道 D. sp^2 杂化轨道

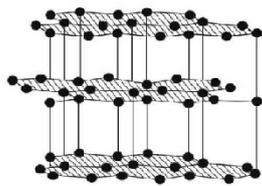
6、我国科学家最近成功合成了世界上首个五氮阴离子盐(N_5) $_6$ (H_3O) $_3$ (NH_4) $_4$ Cl(用 R 代表。)经 X 射线衍射测得化合物 R 的晶体结构，其局部结构如图(b)所示。R 中阴离子 N_5 中的 σ 键总数为 _____ 个。分子中的大 π 键可用符号 $[\Pi_m^n]$ 表示，其中 m 代表参与形成大 π 键的原子数， n 代表参与形成大 π 键的电子数(如苯分子中的大 π 键可表示为 $[\Pi_6^6]$)，则 N_5 中的大 π 键应表示为 _____。



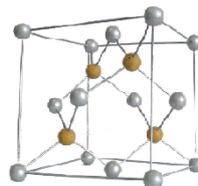
7、碳元素的单质有多种形式，下图依次是 C_{60} 、石墨和金刚石的结构图：



C₆₀



石墨



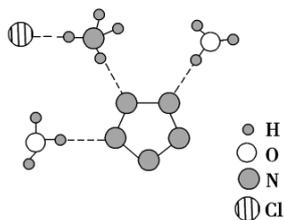
金刚石晶胞

石墨晶体中，层内 C-C 键的键长为 142 pm，而金刚石中 C-C 键的键长为 154 pm。其原因是金刚石中只存在 C-C 间的____共价键，而石墨层内的 C-C 间不仅存在____共价键，还有____键。

8、硝酸锰是制备上述反应催化剂的原料，Mn(NO₃)₂ 中的化学键除了 σ 键外，还存在_____

9、Ge 与 C 是同族元素，C 原子之间可以形成双键、叁键，但 Ge 原子之间难以形成双键或叁键，从原子结构角度分析，原因是_____

10、R 中阴离子 N₅⁻ 中的 σ 键总数为个，N₅⁻ 中的大 π 键应表示为_____。



11、B₃N₃H₆ (无机苯) 的结构与苯类似，也有大 π 键，请判断正误。

形成大 π 键的电子全部由 N 提供 ()

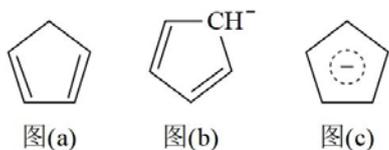
12、有机金属配位化合物二茂铁[(C₅H₅)₂Fe]是汽油中的抗震剂。分子中的大 π 键可用符号 Π_mⁿ 表示,其中 m 代表参与形成大 π 键的原子数,n 代表参与形成大 π 键的电子数(如苯分子中的大

π 键可表示为 Π₆⁶),则  中的大 π 键应表示为_____,其中碳原子的杂化方式为_____。

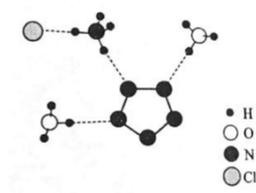
13、已知分子中的大 π 键可用符号 Π_mⁿ 表示，其中 m 代表参与形成大 π 键的原子数，n 代表参与形成大 π 键的电子数(如苯分子中的大 π 键可表示为 Π₆⁶)，则 BF₃ 中的大 π 键应表示为_____。

14、环戊二烯(C₅H₆)结构如图(a)，可用于制二茂铁。环戊二烯中碳原子的杂化方式为_____，

大 Π 键可用符号 Π_m^n 表示, 其 m 代表参与形成大 Π 键的原子数, n 代表参与形成大 Π 键的电子数, 环戊二烯负离子($C_5H_5^-$)结构如图(b)或图(c), 其中的大 Π 键可以表示为_____。



15、X 射线衍射显示 R 的晶体结构, 其局部结构如图所示。分子中的大 π 键可用符号 Π_m^n 表示, 其中 m 代表参与形成的大 π 键原子数, n 代表参与形成大 π 键的电子数 (如苯分子中的大 π 键可表示 Π_6^6), R 中的阴离子 N_5^- 中的大 π 键应表示为_____。



16、 O_3 分子中的孤电子对数为

- A.4 B.5 C.6 D.7

17、下列微粒不存在大 π 键的是

- A. SO_3 B. NO_3^- C. SO_4^{2-} D. CO_3^{2-}

18、已知吡啶 () 分子共平面, 分子中的大 π 键可表示为

- A. Π_3^4 B. Π_4^6 C. Π_6^6 D. Π_6^8

答案及解析

题组·特训

1、【答案】 Π_5^6 ;

【解析】由环戊二烯负离子($C_5H_5^-$)结构图可知,环戊二烯负离子,由两个双键和一个负电荷组成环状共轭体系, π 电子数是6,即形成5个碳原子、6个 π 电子的大 π 键,符号为 Π_5^6 。

2、【解析】:选A

【解析】 $B_3N_3H_6$ 与苯的结构相似,属于共价化合物,共价化合物的熔点与分子间作用力有关,与化学键的键能无关,A项错误; $B_3N_3H_6$ 中形成大 π 键的电子全部由N提供,B项正确;由于 $B_3N_3H_6$ 和苯的结构类似,则该分子中B和N均为 sp^2 杂化,C项正确;由于 $B_3N_3H_6$ 和苯分子结构相似,则 $B_3N_3H_6$ 分子中12个原子共面,D项正确。

3、【答案】 sp^2 σ 一氯乙烷>一氯乙烯>一氯乙炔 Cl参与形成的大 π 键越多,形成的C-Cl键的键长越短

【解析】①一氯乙烯的结构式为 $\begin{array}{c} H \\ | \\ H-C=C \\ | \\ H \end{array}$,碳为双键碳,采取 sp^2 杂化,因此C的一个 sp^2 杂化轨道与Cl的 $3p_x$ 轨道形成C-Cl σ 键。

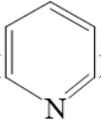
②C的杂化轨道中s成分越多,形成的C-Cl键越强,C-Cl键的键长越短,一氯乙烷中碳采取 sp^3 杂化,一氯乙烯中碳采取 sp^2 杂化,一氯乙炔中碳采取 sp 杂化, sp 杂化时p成分少, sp^3 杂化时p成分多,因此三种物质中C-Cl键键长顺序为:一氯乙烷>一氯乙烯>一氯乙炔,同时Cl参与形成的大 π 键越多,形成的C-Cl键的键长越短,一氯乙烯中Cl的 $3p_x$ 轨道与C的 $2p_x$ 轨道形成3中心4电子的大 π 键(π_3^4),一氯乙炔中Cl的 $3p_x$ 轨道与C的 $2p_x$ 轨道形成2套3中心4电子的大 π 键(π_3^4),因此三种物质中C-Cl键键长顺序为:一氯乙

烷>一氯乙烯>一氯乙炔。

4、【答案】×

【解析】I中有 σ 键，还有大 π 键，故A错误；

5、【答案】(3)D

【解析】(3)吡啶()替代苯也可形成类似的笼形包合物。已知吡啶中含有与苯类

似的 π_6^6 大 π 键，则说明吡啶中N原子也是采用 sp^2 杂化，杂化轨道只用于形成 σ 键和存在孤电子对，则吡啶中N原子的价层孤电子对占据 sp^2 杂化轨道，故答案为：D；

6、【答案】5 Π_5^6

【解析】从图(b)可以看出：阴离子 N_5^- 呈五元环状结构，其含有的 σ 键总数为5个； N_5^- 中参与形成大 π 键的电子数为6，故可将其中的大 π 键表示为 π_5^6 。

7、【答案】 σ 键 σ 键 π 键（或大 π 键或p-p π 键）

【解析】在金刚石中只存在C-C间的 σ 共价键；在石墨层内的C-C间不仅存在 σ 共价键，还存在 π 键。

8、【答案】离子键和 π 键(π_4^6 键)

9、【答案】Ge原子半径较大，难以形成稳定的 π 键，不易形成双键或叁键。

10、【答案】5, π_5^6

11、【答案】(√)

12、 π_5^6 sp^2

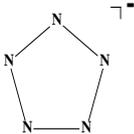
13、 Π_4^6

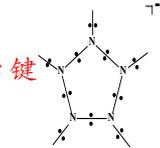
【解析】 BF_3 中参与形成大 π 键的原子数为4，形成大 π 键的电子数为6，大 π 键表示为 Π_4^6 。

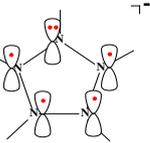
14、【答案】 sp^2 、 sp^3 Π_5^6

【解析】由环戊二烯 (C_5H_6) 的结构式可知，环戊二烯中有 4 个 C 原子形成有 C=C 双键，1 个 C 原子含有 4 个 C-H 单键，即有两种 C 原子，所以杂化类型为 sp^2 和 sp^3 ；由环戊二烯负离子 ($C_5H_5^-$) 结构图可知，环戊二烯负离子，由两个双键和一个负电荷组成环状共轭体系， Π 电子数是 6，即形成 5 个碳原子、6 个 Π 电子的大 Π 键，符号为 Π_5^6 ；故答案为： sp^2 、 sp^3 ； Π_5^6 ；

15、【答案】 Π_5^6

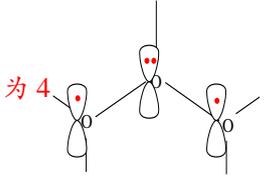
【解析】 N_5^- 离子共平面 ，每个氮原子采取 sp^2 杂化方式。3 个 sp^2 杂化轨道

中，1 个被孤电子对占据，另两个形成 σ 键 。每个氮原子还有 1 个 2p 轨道垂直于

该平面，可以形成大 π 键，大 π 键上的电子数为 6 。可表示为 Π_5^6 。

16、【答案】 B

【解析】臭氧分子中氧原子采取 sp^2 杂化，3 个 sp^2 杂化轨道被对电子对和成键电子对占据 ，每个原子还剩 1 个 2p 轨道垂直于该平面，可形成大 π 键，大 π 键上的电子数

为 4 ，可表示为 Π_3^4 ，因此臭氧中的孤电子对数为 5。

17、【答案】 C

【解析】形成大 π 键的条件之一为组成大 π 键的原子共平面， SO_4^{2-} 中中心原子 S 为 sp^3 杂化，正四面体构型，无法形成大 π 键。

18、【答案】C

【解析】吡啶分子为共平面结构，所有碳原子和氮原子为 sp^2 杂化，每个原子均剩余 1 个 2p 轨道垂直于该分子平面，这些 2p 轨道上均填充 1 个电子，符合大 π 键的形成条件，可表示为 Π_6^6 。