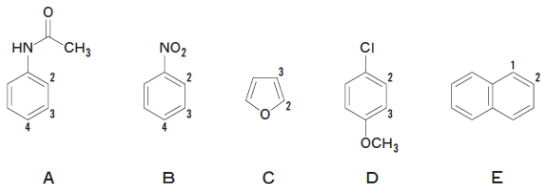


101-103

問題文

芳香族化合物A～Eの求電子置換反応によるモノブロモ化に関する記述のうち、正しいのはどれか。1つ選べ。



1. Aは主に3位で反応する。
2. Bは主に2位又は4位で反応する。
3. Cは主に3位で反応する。
4. Dは主に2位で反応する。
5. Eは主に1位で反応する。

解答

5

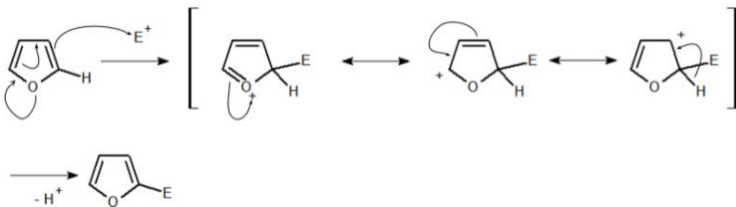
解説

選択肢 1 について、芳香族化合物の配向性として、
o,p 配向性を示す置換基には、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}$ 、 $-\text{NHCOR}$ 、 $-\text{R}$ 、 $-\text{X}$ などがあります（Rはアルキル基、Xはハロゲン）、m 配向性には、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{COR}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}$ などがあります。化合物 A は、上記のうち $-\text{NHCOR}$ に当たるので、これはo,p 配向性を示します。よって、3 位よりも 2 位や 4 位で反応が起こります。

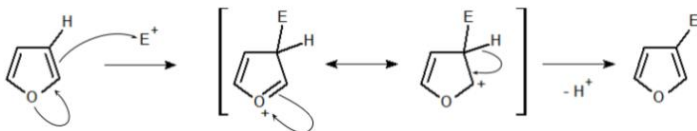
選択肢 2 についても、選択肢 1 と同様の知識で考えればよいです。 $-\text{NO}_2$ はm 配向性なので、化合物Bは主に 3 位で反応することになります。

選択肢 3 のフランも芳香族化合物で、求電子置換反応は 3 位ではなく 2 位で起こります。これは知識として知っておければよいのですが、そうでなくても、以下のような共鳴構造式を書けば、中間体の数から、化合物 C は 2 位での反応のほうが有利であることがわかります。

2 位への求核置換



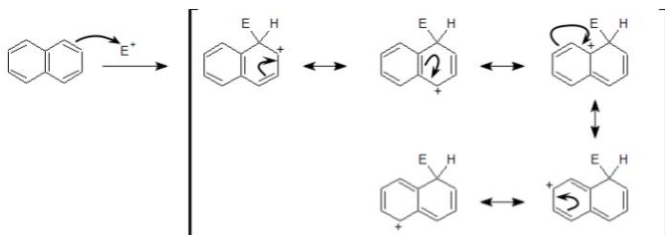
3 位への求核置換



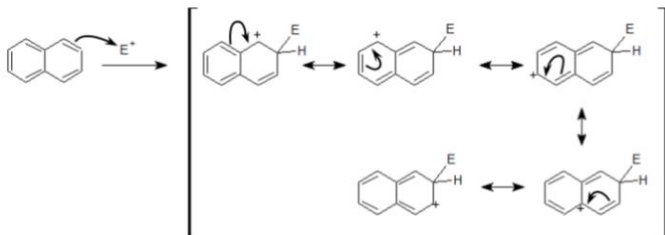
選択肢 4 は、選択肢 1 で記載した通りに考えると、 $-\text{Cl}$ も $-\text{OCH}_3$ も o,p 配向性なので迷うかもしれませんが、しかし、 $-\text{OCH}_3$ は活性基である一方、 $-\text{Cl}$ は不活性基なので、この 2 つが競合する場合、 $-\text{OCH}_3$ の o,p 配向性が優先されます。よって、化合物 D は 2 位ではなく 3 位で反応が起こります。

選択肢 5 について、ナフタレンのプロモ化は 2 位よりも 1 位よりも起こりやすいのですが、これも選択肢 3 と同様、知識として覚えておけば役立つことも多いですし、知らなくても以下のような共鳴構造式を書けばわかります。

1 位への求核置換



2 位への求核置換



上図をみると、1 位の中間体は 5 つのうち 2 つほど、芳香環を保っている構造があります。一方、2 位の中間体では芳香環が成立しているものが 1 つしかないので、より不安定といえます。以上より、より安定な 1 位への反応が優先されることになり、選択肢 5 が正しいことがわかります。

以上より、正解は 5 です。

参考)