薬品製造論・課題-5 (1/12, 2023) 解答例

問題 1. 次の反応の反応機構を書きなさい。

光延反応 (酸化還元型の反応):立体反転を伴い反応が進行する

$$EtO_2C$$
 $N=N$ $N-N$ $N-N$

問題 2. ピリジンのニトロ化は 3 位で優先して起こる。一方、ピリジン N-オキシドのニトロ化は、4 位で優先して起こる。これらの位置選択性の違いを説明せよ。

$$\begin{array}{c|c} & & & \\ &$$

電子不足なピリジンのニトロ化(=芳香族求電子置換反応)は C3 位で起こる。これはニトロ基が C3 位に結合して生じる中間体が最も安定なため。C2 または C4 位で置換が起こると、電気陰性な ピリジン窒素が正電荷を帯びる不利な共鳴式を含む。

一方、ピリジン N-オキシドは酸素原子の非共有電子対が芳香環に電子供与するため反応性が高まり、C2 または C4 位で置換反応を起こす。特に立体障害の少ない C4 位での反応が優先する。