

3840. 還元反応：不飽和炭素結合の還元

炭素間の二重・三重結合の還元反応

白金，パラジウム，ニッケル等の金属を触媒として H_2 を付加し，二重結合や三重結合を還元する方法を**接触水素化 (catalytic hydrogenation)** といいます (**接触還元**ともいいます)．不飽和結合に対し， H_2 はシン (シス) の形で付加します．このような金属に付加した 1 つの水素分子は 2 つの発生期の水素 (ラジカル) と同様な活性を有します．

三重結合を接触水素化すると通常は $2H_2$ を吸収し，一重結合まで還元されますが，触媒の活性を抑制することで，二重結合でとめることができます．そのような触媒としてリンドラー (Lindler) 触媒や P-2 触媒があります．リンドラー触媒は，パラジウム触媒に**触媒毒 (anticatalyst)** である Pb イオン (酢酸鉛を用いる) を加え，触媒活性を弱めたものです．P-2 触媒は，ホウ素化ニッケル (Ni_2B) です．リンドラー触媒や P-2 触媒を用いて三重結合を還元すると，シスアルケンを与えます．これらの触媒では，Pb の 6p および B の 2p 空軌道へ，三重結合にある 2 つの π 結合のうち一つの π 電子が流れ込み残った一つの π 結合が還元されると予想されます．

アルカリ金属 (Li, Na, K) とアンモニアやアルキルアミンと反応させると発生期の H (ラジカル) が生成します．この $H\cdot$ で三重結合 (アルキン) を還元すると H はトランスに付加し，トランスアルケンを与えます．この方法を**金属溶解還元**あるいは (特に芳香環を還元する場合) **バーチ (Birch) 還元**とよびます．

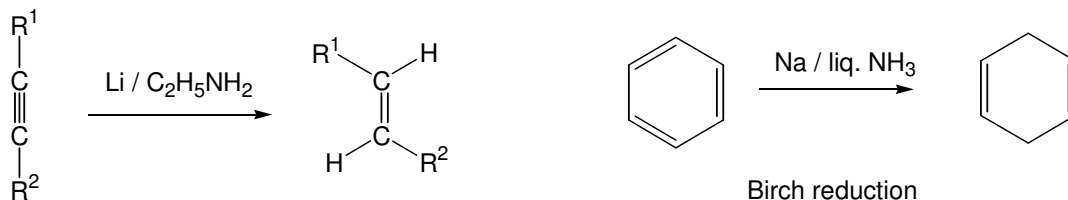


図 1. 金属溶解還元とバーチ還元の場合.