



問題4. エナンチオ選択的水素化

アセトフェノン (acetophenone) の水素化反応を、キラル触媒 (**R**)-CAT (2 mol%) を用いることで、 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ で8時間かけて行った。その結果、(**R**)-1-フェニルエタン-1-オール ((**R**)-1-phenylethan-1-ol) の結晶が、収率70%、エナンチオマー過剰率 (ee) 90% で得られた。この生成物の比旋光度 $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ (c 1.00, EtOH) を測ったところ $+45^{\circ}$ であった。

- 4.1 生成物の構造を描け。
- 4.2 R 体を生成する反応の速度定数は $k_{\text{R}} = 2.5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ($-40\text{ }^{\circ}\text{C}$) である。同じ温度のもとで S 体を生成する反応の速度定数 k_{S} を求めよ。
- 4.3 S 体を生成する反応の活性化エネルギーは $E_{\text{a}}(\text{S}) = 80 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。速度定数の算出において指数部にかかる定数 **A** がどちらのエナンチオマーを作る反応においても等しいとみなして、R 体を生成する反応の活性化エネルギー $E_{\text{a}}(\text{R})$ を求めよ。
- 4.4 99% ee を得るために必要な温度を求めよ。そうしたときに起こりうる問題点は何か。
- 4.5 ((**R**)-CAT の光学対掌体である) (**S**)-CAT (4 mol%) を用いた実験を $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ で行った。同じ機器や光学セルを使って測定をしたときの、生成物の比旋光度 $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ (c 1.00, EtOH) を算定せよ。
- 4.6 この反応における最終生成物の光学純度を高めるためには、どのような方法があるか。