

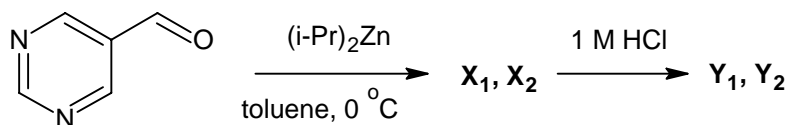
問題 10： 不斉自己触媒作用 —キラル不斉の増幅

生体の本質はホモキラルである：ほとんど全ての天然のアミノ酸はL型配置をとり、一方糖類はD型配置をとる。この現象は、不斉自己触媒作用の概念に基づいて説明することができる。ある反応においては、キラル生成物が自己を生成する触媒として作用する。この反応の際に、一方の鏡像異性体の割合が高いほど合成の速度は大きくなる。

1. 最も簡単な自己触媒作用の式は、 $A + P \rightarrow 2P$ である。ここで、Pは生成物である。反応は、試薬を一度に混合する閉鎖系、または濃度が一定になるように試薬Aを連続的に加える開放系において行われる。

閉鎖系と開放系それぞれの場合について、生成物Pに対する反応速度式および反応速度曲線を示せ。ただし、Pの初期濃度は0ではないが、十分に小さいと仮定する。

最初の不斉自己触媒作用は、1990年代初期に発見された。トルエン中での、ピリミジン-5-カルボアルデヒドへのジイソプロピル亜鉛の付加反応により、鏡像異性体 X_1 と X_2 の混合物が生成する。その後、加水分解により、鏡像異性体であるアルコール Y_1 と Y_2 になる：



2. XとYの鏡像異性体の構造を描き、それぞれの立体中心の絶対配置を示せ。

生成物 Y_1 または Y_2 のどちらか一方が少量存在することにより、それに対応した生成物の生成反応が選択的に進行し、反応混合物中のその鏡像異性体の増加を促進することが分かった。ただし、各生成物の収率は、合成前のアルコール混合物中のその成分のモル分率の二乗に比例すると仮定せよ。

3. 55%の Y_1 を含む Y_1 と Y_2 の混合物1 mmolに、1 mmolのアルデヒドと1 mmolのジイソプロピル亜鉛を数回加える。アルコール混合物中の Y_1 をa) 70%、b) 90%、c) 99%にするためには、試薬をそれぞれ何回加えればよいかを計算せよ。ただし、反応収率の合計は100%と仮定する。

Note. You need to write a small iteration program.

注：簡単な反復プログラムを書く必要がある