

Задача 10. Хиральный автокатализ – усиление энантиомерной асимметрии

Решение

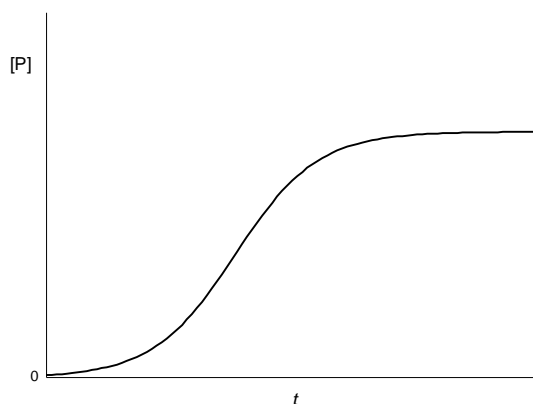
1. а) Закрытая система. Кинетическое уравнение:

$$\frac{d[P]}{dt} = k[A][P]$$

С учетом уравнения материального баланса $[A] + [P] = [A]_0 + [P]_0$,

$$\frac{d[P]}{dt} = k([A]_0 + [P]_0 - [P])[P]$$

Сначала скорость образования $[P]$ растет, по мере накопления продукта – падает. Кинетическая кривая имеет перегиб при $[P] = ([A]_0 + [P]_0) / 2$.

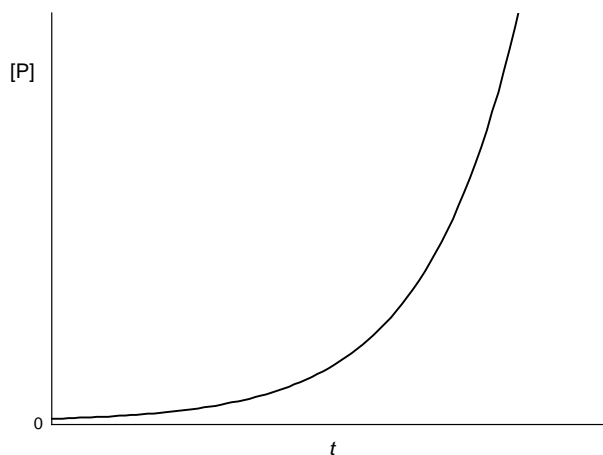


б) Открытая система. Кинетическое уравнение:

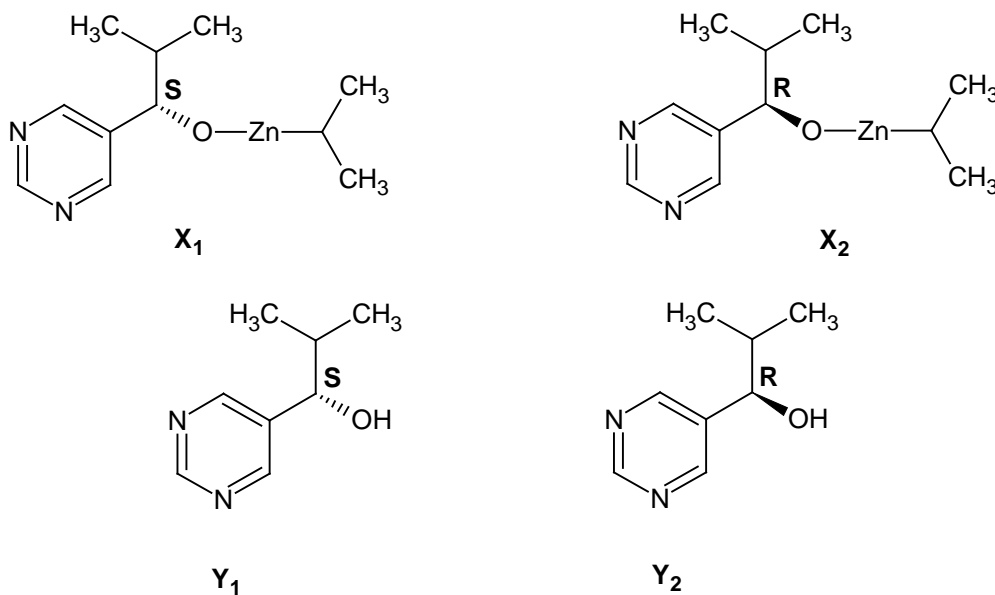
$$\frac{d[P]}{dt} = k[A]_0[P]$$

Скорость образования $[P]$ и концентрация продукта возрастают со временем:

$$[P] = [P]_0 \exp(k[A]_0 t)$$



2. Диизопропилцинк присоединяется по карбонильной группе. При последующем гидролизе образуется смесь энантиомерных вторичных спиртов:



3. Решим задачу в общем виде. После $(n - 1)$ добавления в системе будет n ммоль смеси энантиомерных спиртов. Пусть доля (S)-изомера составляет a_n , а (R)-изомера – b_n . Добавим еще 1 ммоль. По условию, выход каждого спирта пропорционален квадрату его доли, поэтому дополнительно образуется $\frac{a_n^2}{a_n^2 + b_n^2}$ ммоль (S)- и $\frac{b_n^2}{a_n^2 + b_n^2}$ (R)-изомера. Доля (S)-изомера составит:

$$a_{n+1} = \frac{na_n + \frac{a_n^2}{a_n^2 + b_n^2}}{n+1} = \frac{na_n + \frac{a_n^2}{a_n^2 + (1-a_n)^2}}{n+1}$$

Неравенства $a_{n+1} > 0.7; 0.9; 0.99$ необходимо решить с начальным условием $a_1 = 0.55$. Для этого надо написать простую программу на любом языке программирования. Например, в пакете MathCad подобная процедура выглядит следующим образом:

```

n := 436

r := | a ← 0.55
      | for x ∈ 1..n
      |
      | a·x +  $\frac{a^2}{a^2 + (1-a)^2}$ 
      | a ←  $\frac{a^2 + (1-a)^2}{x+1}$ 
      |
      | r = 0.99001

```

Применяя рекуррентную процедуру, находим: $a_9 > 0.7$, $a_{40} > 0.9$, $a_{437} > 0.99$.

Ответ. а) 8; б) 39; в) 436.