

今回は 2026 年度の京都大学の化学の第 3 問を解説します。例年、第 3 問は「構造決定問題」の難問が出題されています。今年も、(a) の問 2 において構造決定問題が出題されました。ただし、京大の従来の構造決定問題は、多くの実験情報から拾える情報を積み上げて解答していくようなものが多かったのですが、本問は多くの受験生にとって初見であったであろう反応をその場で理解して解く、というものでした。「手を動かして、とにかく試行錯誤して解こう！」という姿勢で挑んだのでは、迷宮に足を踏み入れてしまう恐れがあります。「反応の意味を理解してから手を動かす冷静さ」が必要であったでしょう。

落ち着いて解く必要がある問題ですが、20 分以上かけては過剰であろうと考えられます。時間を計って、以下の問題に挑戦してみてください。

化学問題 III

次の文章(a)，(b)を読み，問 1～問 4 に答えよ。解答はそれぞれ所定の解答欄に記入せよ。

(a) アセタールは 1 つの炭素原子を挟んで 2 つのエーテル結合をもつ有機化合物の総称であり，酸の存在下で図 1 に示す平衡が成り立つ。

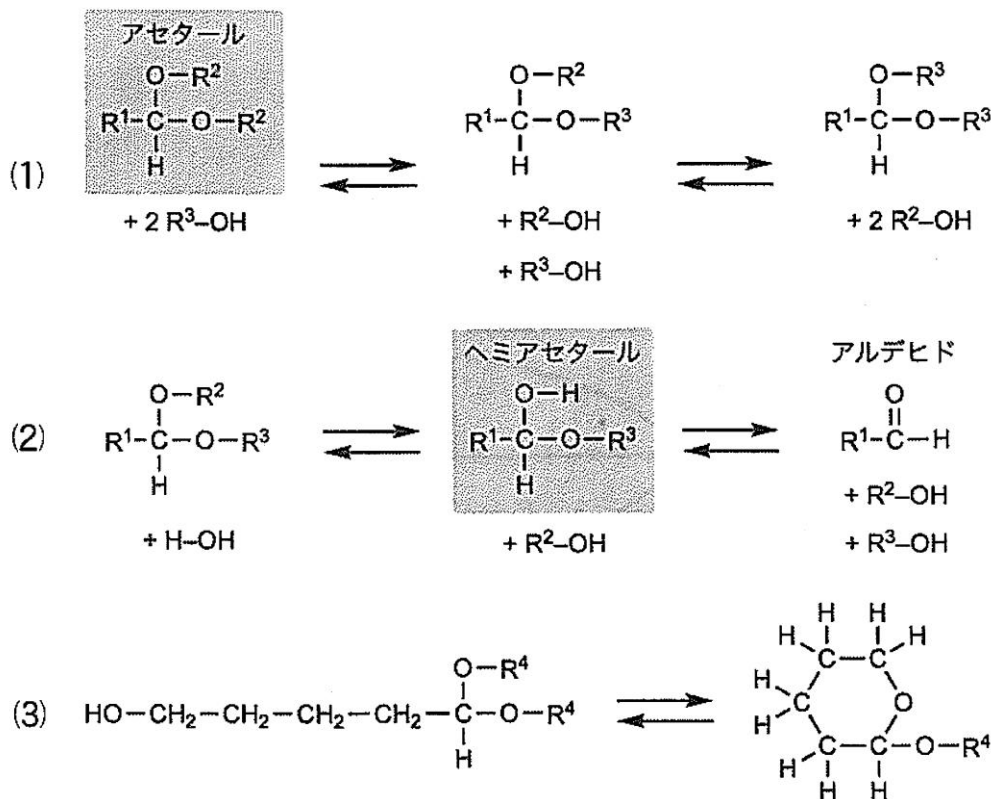
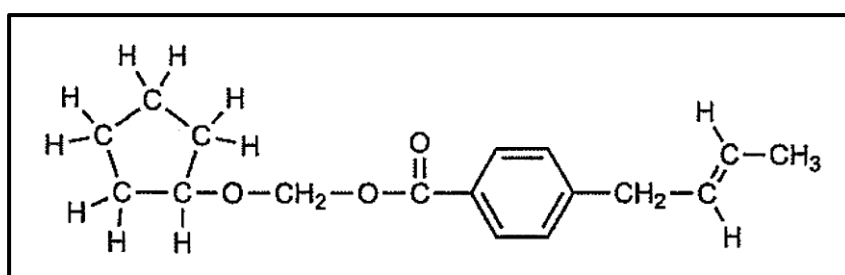


図 1

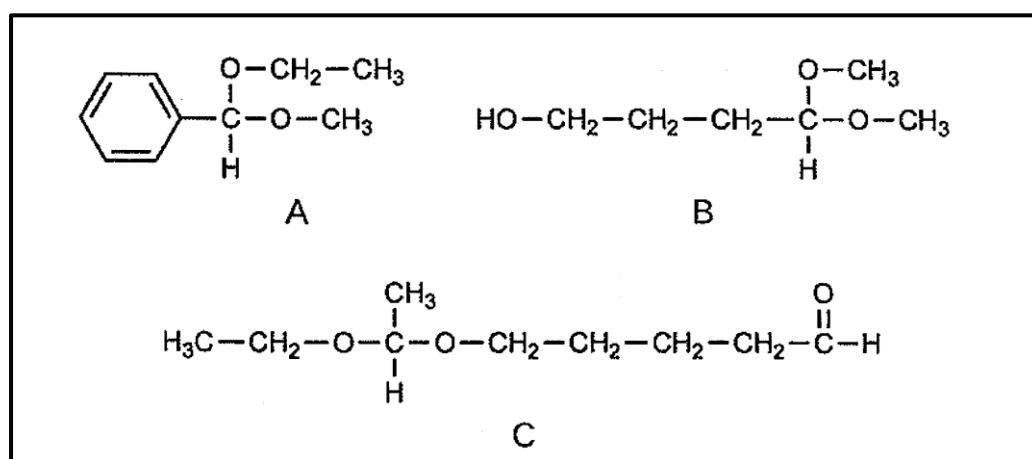
強者の戦略

図 1 (1) に示すようにアセタール(網かけ部分)は、置換基 R^2 , R^3 をもつアルコールとの間に平衡が成り立ち、異なるアセタールに変換されうる。また、水存在下では図 1 (2) に示すようにアセタールはヘミアセタール(網かけ部分)やアルデヒドと平衡状態にある。ただし図 1 (3) のような六員環、あるいは五員環の構造を形成しうる場合は平衡定数が大きく、 R^4-OH が多量にあったとしても、アセタール、またはヘミアセタールは環状のものが主生成物となる。以下、本問では酸の存在下で図 1 に示す反応のみが起こるものとする。またアセタールの変換は平衡移動の原理に従う。

構造式の記入例：

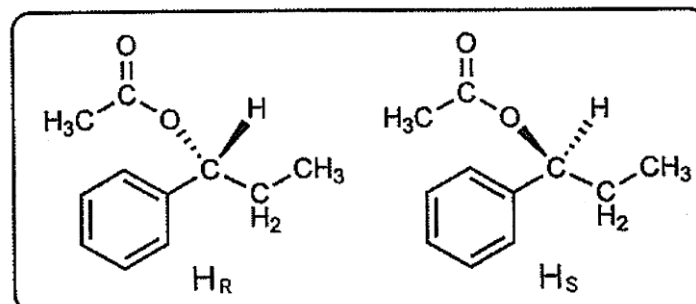
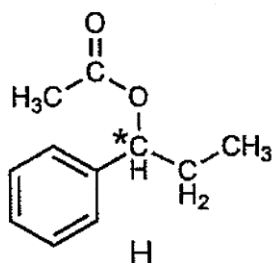
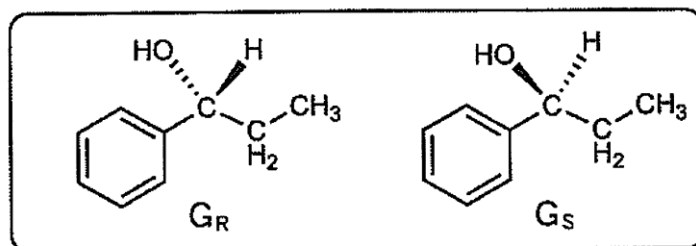
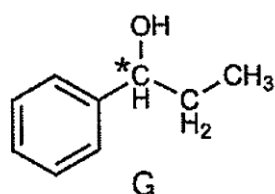


問 1 以下のアセタール A, B, C を、それぞれ少量の硫酸を含む大過剰量のエタノール中で十分な時間反応させた。A からはアセタール A' が、B からはアセタール B' が、また C からはアセタール C', C'' が主に生じた。A', B', C', C'' の構造式を記入例にならって記せ。立体異性体はすべて同一と見なす。ただし、C', C'' の順序は問わない。



問 2 分子式 $C_8H_{18}O_3$ で表されるアセタール **D** はヒドロキシ基をもつ。**D** に水酸化ナトリウム水溶液とヨウ素を加えて加熱処理したところ、淡黄色の沈殿が生じた。**D** を少量の硫酸を含む大過剰量のメタノール中で十分な時間反応させたところ、分子式 $C_6H_{12}O_2$ で表される五員環構造をもつアセタール **E** が得られた。**E** を少量の硫酸を含む大過剰量のエタノールと反応させたところ、分子式 $C_7H_{14}O_2$ で表されるアセタール **F** が得られた。化合物 **D**, **E** の構造式を記入例にならってそれぞれ記せ。立体異性体はすべて同一と見なす。

- (b) 図 2 に示す化合物 **G** およびそのヒドロキシ基をアセチル化した化合物 **H** は不斉炭素原子をもち、鏡像異性体が存在する。ここで図 2 の右側に示すように、**G** および **H** の各異性体を G_R , G_S , H_R , H_S と表記する。



*C は不斉炭素原子を表す。

立体表記では不斉炭素原子の*は省略している。

は紙面の手前側に出ている結合
 は紙面の奥側に出ている結合

図 2

G のラセミ体(G_R と G_S の等量混合物)を原料とし、無水酢酸を用いてアセチル化を行うと、 G_R からは H_R が、 G_S からは H_S が生じる。それぞれの反応速度は同じであり、**H** のラセミ体(H_R と H_S の等量混合物)が得られる。

ここで図 3 に示すように、無水酢酸の代わりに化合物 **I** を用い、さらに触媒 **X** または触媒 **Y** を用いてアセチル化を行う。このアセチル化反応は以下の特徴 1～特徴 3 を有する。

強者の戦略

特徴 1：触媒 X は G_S のみをアセチル化し、 G_R をまったくアセチル化しない。

特徴 2：触媒 Y は G_R および G_S の両方をアセチル化するが、それぞれの反応速度が異なる。

特徴 3： G_R からは H_R が、 G_S からは H_S が生じる。

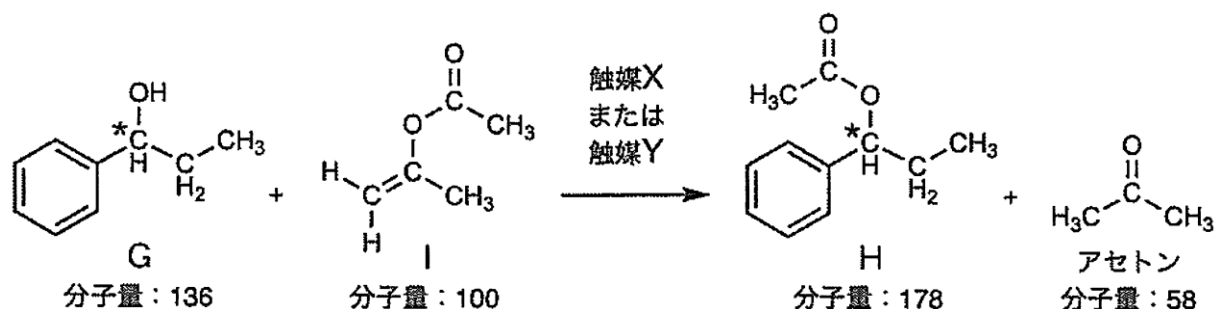


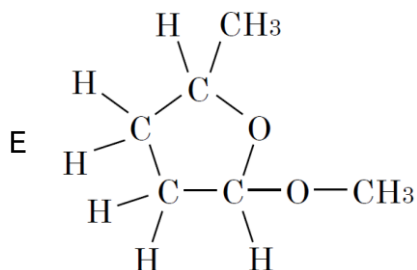
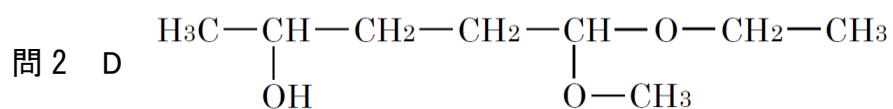
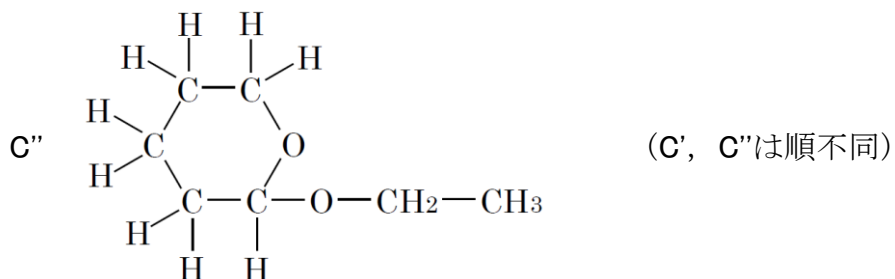
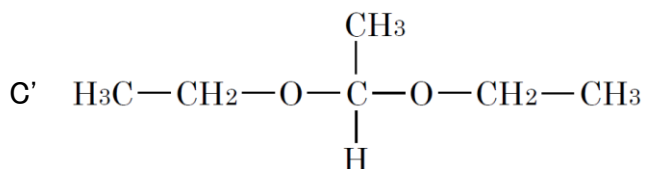
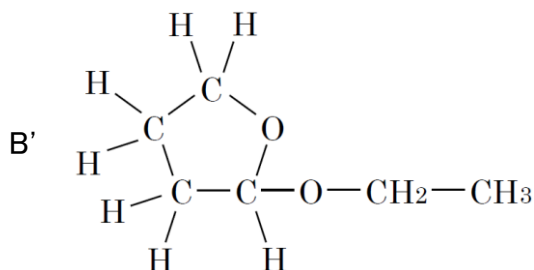
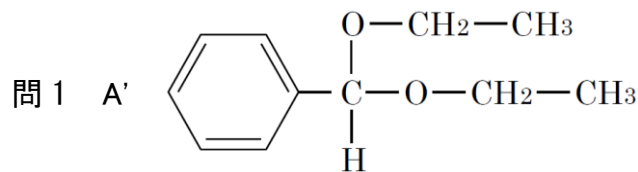
図 3

触媒 X または触媒 Y が存在する場合は図 3 に示した反応のみが進行し、触媒が存在しない場合は G とは反応しないものとする。

問 3 触媒 X を用いて 8.00g の G のラセミ体を 2.00g の I と反応させたところ、 I はすべて反応した。このとき未反応の G に含まれる (i) G_R および、(ii) G_S の質量 [g] をそれぞれ有効数字 3 けたで答えよ。

問 4 触媒 Y を用いて 1.36g の G のラセミ体を I と反応させたところ、0.712g の H が得られ、それに含まれる H_R と H_S の質量比は 90 : 10 であった。このとき未反応の G に含まれる G_S の質量は G_R の質量の何倍か、有効数字 2 けたで答えよ。

【解答】



問 3 (i) 4.00 g (ii) 1.28 g

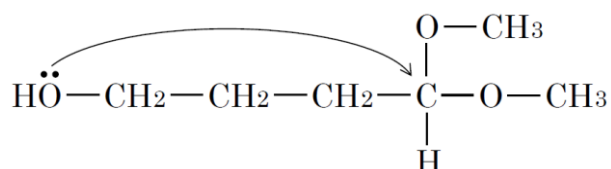
問 4 3.3 倍

強者の戦略

【解説】

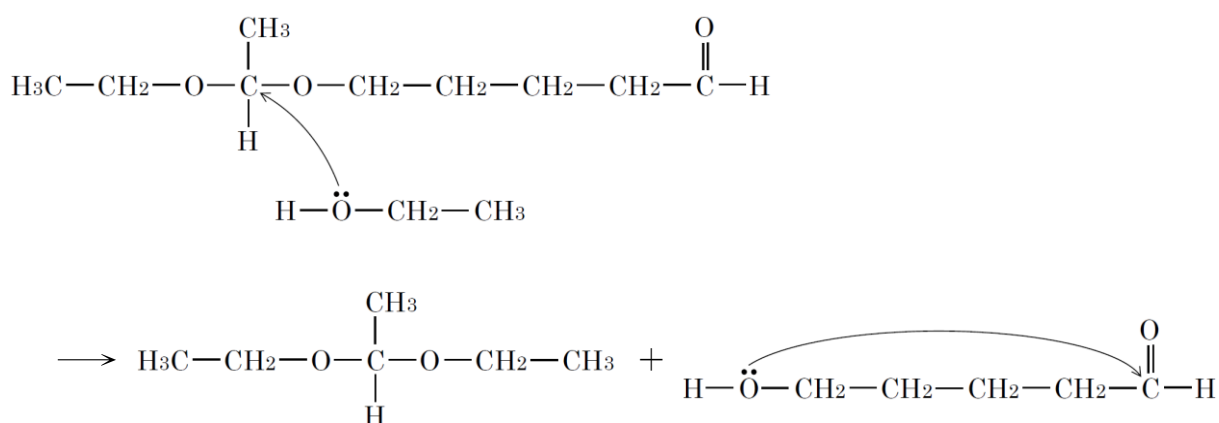
問1 Aは図1で示されている(1)の反応より判断します。(1)はアセタールとアルコールの間で、アルキル基の交換が可逆的に進行するということが読み取れます。ただし、問1は「大過剰量のエタノール中で」という条件ですので、ルシャトリエの原理よりエタノールが減少する向きに、ほぼ不可逆的に反応が進行すると考えられます。したがって、メチル基の部分がエチル基に置き換わった物質が生成物になります。

Bは図1の(3)と、本文の「六員環、あるいは五員環の構造を形成しうる場合は平衡定数が大きく、(中略)環状のものが主生成物となる」という記述より判断します。の末端にあるヒドロキシ基が新たなアセタール構造を形成し、環状構造を作ります。



エタノールが大過剰量存在する条件でしたので、環状構造からピョコンと飛び出すアルキル基をエチル基にするのを忘れないようにしましょう。

C'とC''は、2種類のアセタールが生じるというところから、まず次のように考えてはいかがでしょうか。まず、エタノールがアセタール構造に反応します。

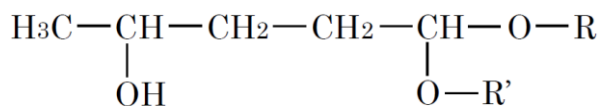


これで生じた、右の物質は、六員環構造を形成できるだけの長さの炭素鎖をもちます。したがって環状アセタールとなります。

B'と同じく、ヒドロキシ基をエトキシ基にするのを忘れないようにしましょう。

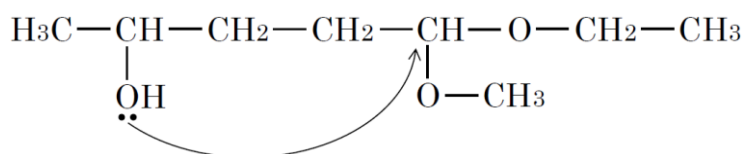
ASIDE

強者の戦略



再度 **D** の分子式に注目します。 $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_3$ であることから、上記のアルキル基 **R** と **R'** に含まれる炭素は 3 個であると分かります。したがって、一方がメチル基、もう一方がエチル基です。

ここまで来れば、**D** が環状アセタールを形成したものが **E** ですので、次のようにヒドロキシ基とアセタール構造の炭素が反応したと考えられます。



大過剰のメタノール中ですので、環形成後に環状構造からピョコンと飛び出すアルキル基はメチル基になります。なお、このメチル基がエチル基に置き換わったものが **F** です。

問 3 鏡像異性体をもつ **G** と **H** の詳細な構造式が書かれていたり、これらと **I** との反応が示されたりしていますが、問題を解く上で特に重要なヒントではありません。

G_R と **G_S** の等量混合物に触媒 **X** を加えて **I** を反応させると、**G_S** のみが反応するという、特徴 1 にだけ注目すれば解けます。

8.00 g の **G** の内訳は **G_R** と **G_S** それぞれ 4.00 g ずつです。このうち **G_R** は反応しませんので、反応後も 4.00 g 残ります。

G_S と **I** は物質質量比 1 : 1 で反応しますので、2.00 g の **I** と反応後の **G_S** は、以下のように求められます。

$$4.00 \text{ g} - 2.00 \text{ g} \times \frac{136}{100} = 1.28 \text{ g}$$

問 4 1.36 g のラセミ体 **G** は $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ です。したがって、反応前の **G_R** と **G_S** は $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ずつです。一方 0.712 g の **H** は $4.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ です。したがって、反応後の **H_R** と **H_S** は $3.6 \times 10^{-3} \text{ mol}$ と $0.40 \times 10^{-3} \text{ mol}$ です。生じた **H_R** と **H_S** と、反応した **G_R** と **G_S** の物質質量はそれぞれ一致しています。したがって、反応後の **G_R** と **G_S** の物質質量は、以下のようになります。

強者の戦略

$$G_R \quad 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol} - 3.6 \times 10^{-3} \text{ mol} = 1.4 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$G_S \quad 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol} - 0.4 \times 10^{-3} \text{ mol} = 4.6 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

G_R と G_S は分子量が同じですので、物質質量比と質量比が一致します。したがって反応後の G_S の質量が G_R の質量の何倍かは次のように求められます。

$$\frac{4.6 \times 10^{-3} \text{ mol}}{1.4 \times 10^{-3} \text{ mol}} = 3.28 \text{ 倍}$$

いかがでしたでしょうか。(a)と(b)は難易度こそ大きく異なれど、見かけに惑わされず本質を見抜く力が要求されていました。丸暗記やパターンラーニングで有機化学の勉強を終えてしまわないようにしたいものです。