

強者の戦略

森 上総です。先週の問題いかがだったでしょうか。シックハウス症候群の原因物質，ホルムアルデヒドに関する出題でしたが，問題自体はさほど難しくなかったのでは。目標の「5分」できっちり解ききることができましたでしょうか。

それでは，まずは前回の問題の解答・解説です。

<解答>

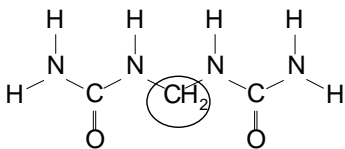
(ア)

蒸気圧

(イ)

尿素樹脂(またはユリア樹脂)

(ウ)



(エ)

酸化

(オ)

ホルムアルデヒド

<解説>

(ア)

ホルムアルデヒドの飽和蒸気圧は25℃で約5気圧。すなわち，密閉容器中で内圧が約5気圧に達するまでは蒸発することが可能であり，揮発性の高さが分かる。

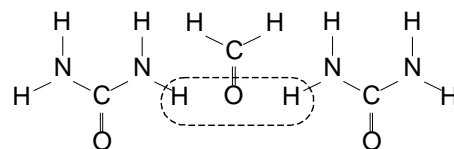
(イ)

フェノール樹脂(フェノールとホルムアルデヒドか

ら合成)，メラミン樹脂(メラミンとホルムアルデヒドから合成)，ビニロン(ポリビニルアルコールとホルムアルデヒドから合成)など，合成繊維や合成樹脂にはホルムアルデヒドが用いられているものが多い。

(ウ)

下図の点線で囲まれた部分から水分子が取れるとされる。(正確な反応機構は後述)



(エ)

アルコールデヒドロゲナーゼは酸化還元酵素であり，これによりエタノールは酸化されアセトアルデヒドとなる。

(オ)

エタノールと同様の構造をメタノールがもっているため，エタノールと同様に酸化され，ホルムアルデヒドに変化する。

もう少し，ホルムアルデヒドについて掘り下げましょう。ホルムアルデヒドは極性の大きなC=O二重結合をもち，反応性に富んだ物質です。そのため，問題文中にあるとおり，合成樹脂の原料にもなりますが，人体に対しては悪影響を及ぼすこととなります。

そのような毒性の強いホルムアルデヒドですが，出題されたとおり蒸発しやすい物質です。水素原子は炭素原子と結合しているため分子内に水素結合する構造をもたず，また分子量が小さいためです。一つ炭素原子の多いアセトアルデヒドは分子量が大きくなるため比較するとやや蒸発しにくいです。ホルムアルデヒドの沸点は約-19℃ですが，アセトアルデヒドの沸点は約21℃と約40℃も異なることから，ホルム

強者の戦略

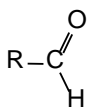
アルデヒドの蒸発のしやすさが際立ちます。(「アセトアルデヒドの沸点が常温付近」というのは知っておくと、まれに役に立ちます。)

すなわち、建材などから蒸発しやすく、毒性の強い、ホルムアルデヒドを吸いこんでしまい、体調不良をおこしてしまうのがシックハウス症候群です。

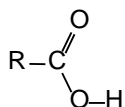
さてこのホルムアルデヒド。なぜ反応性が高いのでしょうか。また、どのような反応をするのでしょうか。

ホルムアルデヒドのような $C=O$ 二重結合をもつ物質をカルボニル化合物といい、 $C=O$ 二重結合をカルボニル基といいます。(カルボニル基の少なくとも一方に水素が結合した官能基がアルデヒド基、両方に炭化水素基が結合した官能基がケトン基です。アルデヒドやケトンはカルボニル化合物の一種だということになります。)

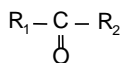
カルボニル化合物



アルデヒド

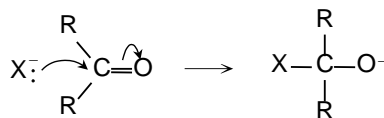


カルボン酸

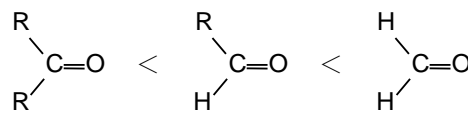


ケトン

この、カルボニル化合物ですが、カルボニル基の部分が $\delta^+C=O\delta^-$ と分極しています。このため、この正電荷を帯びた炭素原子に対し、負電荷を帯びた(電子の豊富な)原子やイオンが結合します。これを求核反応といいます。



ところで、この求核反応の起こりやすさはアルデヒド > ケトンであり、アルデヒドの中ではホルムアルデヒドで起こりやすいです。これはまず第一に炭化水素基は電子供与性があるため、炭化水素基が結合すればするほど、カルボニル基の炭素の正電荷が中和されてしまうからです。第二に、水素より炭化水素基の方がかさ張るため、カルボニル基の炭素原子への求核剤の衝突が起こりにくくなるからです(立体障害といいます)。



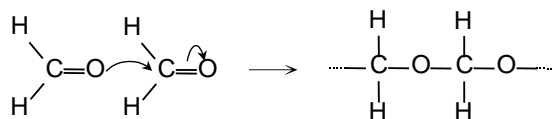
ケトン

アルデヒド

ホルムアルデヒド

ヒト

ホルムアルデヒドはこのように求核反応が起こりやすいので、自身をもつ酸素原子が他のホルムアルデヒドの炭素に対して求核攻撃をすることができます。したがっていくつものホルムアルデヒドが繋がったパラホルムアルデヒドなどの化合物が生じることになります。



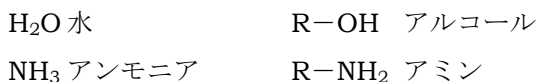
パラホルムアルデヒドになると分子量が大きくなりますので、分子間力が強くなり、蒸発しにくくなります。ですから、問題中にあるとおり、通常このような状態で保存することになるわけです。

強者の戦略

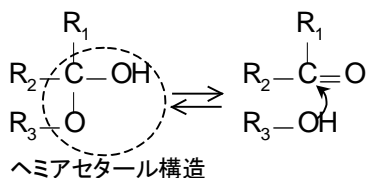
さて、求核剤として働くものに、ホルムアルデヒド自身以外には具体的にどのようなものがあるのでしょうか。例えば、水やアンモニアは求核剤として働き得ます。酸素原子や窒素原子がやや強く負電荷を帯びていますので。また、水と同様の構造をもつアルコールや、アンモニアと同様の構造をもつアミンもまた求核剤として働きます。

強者の戦略

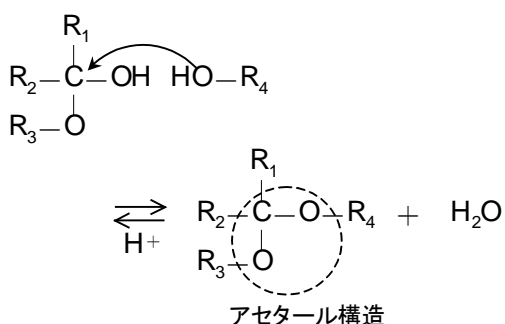
求核剤として働くも



すでに糖類についての勉強はされたでしょうか。研伸生なら全ての理系クラスで9月に扱っていますから、頭に入っていないとおかしいですね(笑) ところでなぜ糖類の話之急に持ち出したか。カンがいい人なら分かるでしょうか。単糖類が鎖状構造になったり環状構造になったりする反応。あの環を形成する反応は、アルコール性ヒドロキシ基がカルボニル基の炭素原子に対して求核攻撃の結果起こるものです。



このようにしてできるヘミアセタール構造は不安定な構造であるので、次のように、たちどころに反応が進行し、アセタール構造となります。ただし、5員環や6員環を形成すると安定化するので、単糖類はヘミアセタール構造をとることができるのです。



アセタール化は、糖類でいえばグリコシド結合を

形成する反応となります。結果として、先の図ではもともと求核剤がもっていた炭化水素基である R_3 と R_4 がつながったこととなります。これがホルムアルデヒドが人体に対し「悪さ」をする理由です。

人体は大部分がタンパク質でできています。このタンパク質中にもヒドロキシ基やアミノ基が数多く存在しています。ですから、ホルムアルデヒドが作用するとタンパク質どうしがつながってしまい、適切な働きをすることができなくなるわけです。

ところで、人体に対して悪影響を及ぼすものはホルムアルデヒドだけでしょうか。同様の反応はカルボニル化合物ならいずれも起こします。例えば、アセトアルデヒド。ホルムアルデヒドと比べれば確かに反応性が落ちますが、アルデヒド基をもっています。エタノールが代謝されてアセトアルデヒドが生じますので、みなさんも成人してから飲酒する機会があるかもしれませんが、程度には気を使う必要があるでしょう。あとは、先も話題に上がった糖類。鎖状構造になるとアルデヒド基やケトン基をもちますので、やはり度が過ぎれば悪影響を及ぼします。

ところでホルムアルデヒド、「百害あって一利なし」なのでしょう。実は、橋渡しの構造を作るのは、何もタンパク質間だけではありません。問題の解説の中でも書きましたが、尿素樹脂、メラミン樹脂などはアミノ基の間を、ホルムアルデヒドを作用させることでつなぎ、立体網目状構造とすることで作られる樹脂です。ビニロンはポリビニルアルコールのヒドロキシ基をアセタール化することによって、過度な吸湿性を低下させ、適度な吸湿性とした合成繊維です。教科書で登場する物質以外でも、例えば「形状記憶シャツ」などもホルムアルデヒドが活躍しています。セルロースのヒドロキシ基の間を結びつけることで、分子どうしがお互いにずれなくなり、形が保たれるのです。このように、ホルムアルデヒドはその反応性の高さから、様々な物質を作るのに利用されています。

強者の戦略

高分子分野で、色々な物質と関連して頻出のアルデヒドの反応性。この機会に整理しておきましょう！