

アスコルビン酸の新構造式からなぜ酸性?なぜ還元性?を推理する

(地球エネルギーシステム研究所) ○佐野 寛

Predict the acidity and reducibility of Ascorbic acid using New chem-formula

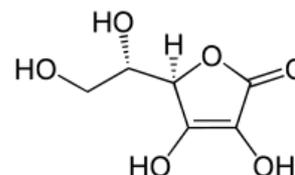
(Lab. of Global Energy System) SANŌ Hiroshi

<Key word> 1.新構造式 2.酸性の可視化 3.還元性の可視化 4.アスコルビン酸

<Key Words> New chem-formula, Visible acidity, Visible reducibility, Ascorbic acid

Ascorbic acid is famous for Vitamin-C. But the acidity and reducing power are mysterious. In the classic formula, there is no COOH, nor reducing H. Our new formula can show vacant orbital visibly, also donating electrons derived from conjugated π bond. <Acidity> Lacton-ring formation derives disappearance of COOH, but the acidity transports to the 3rd C conjugated to terminal COOH. <Reducing power> It results that electron accumulation from oxygen-lone pairs with "en-diol".

アスコルビン酸(ASA, VitaminC) は教科書で馴染みだが、その酸性や還元性を、従来構造式(右図)から読み取るのは難し過ぎる(→暗記学習に陥る)。即ち、分子内に COOH 基は顕在せず; 還元性を示す供与点の所在も特定しにくい。

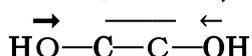


一方、新構造式表示では空軌道が直示されその結果、共役位の OH 酸性が予見できる; 供与性 π 電子の位置(範囲)も顯示できる。

<酸性発現> 分子内ラクトン閉環で COOH 基が消えるが、開環せずに3位 C の OH が COOH 相当の酸性($pK_a=4.27$)を現す。ASA のケト基からの空軌道性伝播による(下記)。

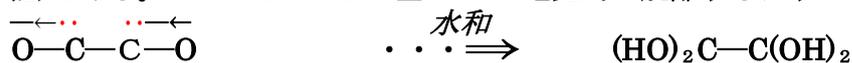


<還元性発現> ASA 分子内の、エン・ジオール部分に電子が集積する結果として説明できる。



π 結合電子対の両端に、O ローンペアが競合的に電子を押し込んでくるので、エンジオール π 電子供与性が高まる(還元性)のは定性的に予期される。だが還元反応は多岐にわたり生成物も複雑であり、新構造式を以てしても反応点を絞り込むことは容易でない。

2 電子酸化で生成する ASA 酸化物はデヒドロアスコルビン酸(DHA)。 π 電子が失われたオルトキノン型(下記)である。また ASA の OH 基の H が還元的に脱離するはずがない。



この DHA は空軌道が密集し極めて不安定; 水和物(上記、 $\text{C}=\text{O} \Rightarrow \text{C}(\text{OH})_2$)生成か、二量化するかして、空軌道集中を緩和して安定化する。

1 電子酸化では ASA は、 Fe^{3+} や Cu^{2+} などを介して 1 電子を失い、セミ DHA ラジカルとなる (これはすぐ会合・不均化して ASA と DHA とを生成する)。