

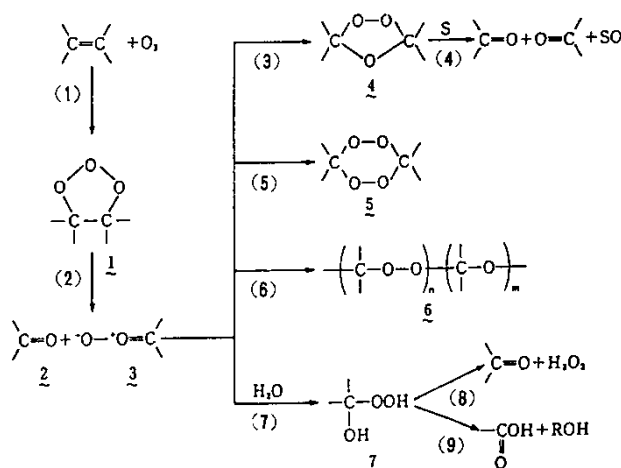
オゾンの反応(1) 有機化合物

関西オゾン技術研究会

www.k-ozone.org/

オレフィン系 C=C 二重結合

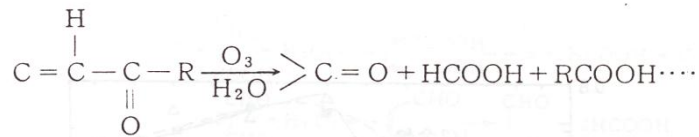
オゾンはオレフィン類の二重結合と選択的に反応することが知られている。すなわち、二重結合にオゾンが付加して初期オゾニド(1)を生成するが、これは不安定で速やかに分解され、カルボニル化合物(2)とカルボニルオキシド(3)になる。



カルボニルオキシドはさらに次のいずれかの経路をたどる。

- (i)同時に生成したカルボニル化合物あるいは共存する他のカルボニル化合物と反応してオゾニド(4)を生成し、さらにカルボニル化合物になる。
- (ii)それ自身同士と反応して環状化合物(5)になる。
- (iii)カルボニル化合物を取りこんでオリゴマーや高分子化合物(6)になる。
- (iv)水と反応して、 α -ヒドロキシヒドロペルオキシド(7)になり、さらに分解されてカルボニル化合物と過酸化水素、あるいはカルボン酸になる。水処理の場合は(iv)のルートをとると考えられる。

以上が通常のオゾン分解であるが、異常オゾン分解と呼ばれ二重結合に隣接する炭素-炭素一重結合が解裂する反応がある。特に二重結合の α 位にカルボニル基をもつオレフィ



ンの場合起こりやすい。

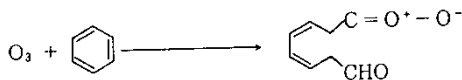
芳香族

オゾンと芳香族化合物の反応は次の三つがある。a)はベンゼン環へのヒドロキシル基導入、b)はベンゼン環の解裂、c)は側鎖の酸化である。

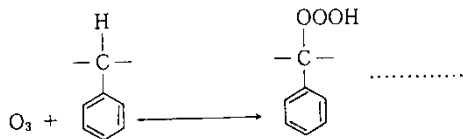
a) 芳香核のヒドロキシル化反応



b) 芳香族の開環反応

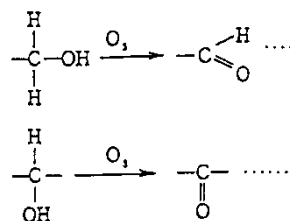


c) 側鎖の酸化



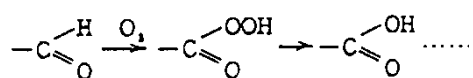
アルコール

ヒドロキシル基のα-水素は活性化されており、アルコールは比較的容易にオゾン酸化される。1級アルコールはアルデヒド、2級アルコールはケトンになる。3級アルコールはオゾン酸化されにくい。



アルデヒド

アルデヒドは比較的酸化されやすく、対応する過酸を経てカルボン酸になる。



ケトン

ケトンはアルコールやアルデヒドより酸化されにくい。オゾン反応はカルボニル基の α 位の炭素-炭素結合で起こり、それが解裂してカルボン酸などを生じる。

2-ブタノン→メタノール、アセトアルデヒド、メチルグリオキザール、ピルビン酸、蟻酸、プロピオン酸

エーテル

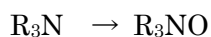
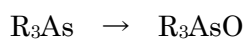
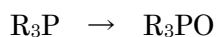
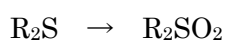
エーテル結合の α 位でのオゾン化が起こり、エステル、アルコール、アルデヒドを生じる。

カルボン酸

低分子カルボン酸は極めてオゾン酸化されにくい。高級脂肪酸になるとカルボキシル基から離れたところでオゾン酸化される。

求核類

硫黄、リン、砒素、窒素原子など孤立電子対をもった原子を含む化合物は、その部位の電子密度が高いのでオゾンに対して求核的に反応して酸化される。



中山繁樹

引用文献

仁木鋭雄、“オゾン利用の理論と実際、リアライズ社（1989）。