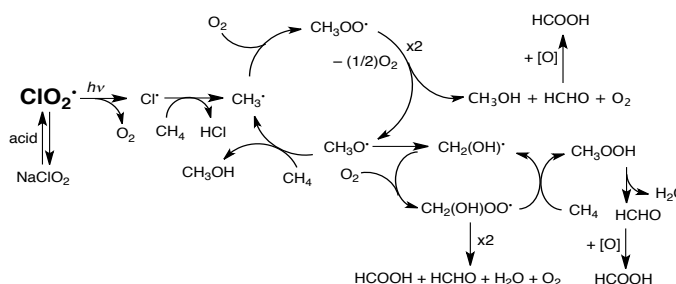


(阪大先導の学際研<sup>1</sup>・阪大高等共創研<sup>2</sup>) ○大久保 敬<sup>1,2</sup>・平松 久美子<sup>1</sup>・板橋 勇輝<sup>1</sup>  
Photochemical Synthesis of Methanol and Formic Acid by Oxygenation of Methane  
Containing Biogas with Chlorine Dioxide (<sup>1</sup>*Osaka University, OTRI*, <sup>2</sup>*Osaka University, IACS*)  
○Kei Ohkubo,<sup>1,2</sup> Kumiko Hiramatsu,<sup>1</sup> Yuki Itabashi<sup>1</sup>

Oxygenation of methane in biogas photochemically occurred in the presence of chlorine dioxide ( $\text{ClO}_2^*$ ). The yields of methanol and formic acid as products were 17% and 82%, respectively, with a methane conversion of 99% in a two-phase system comprising perfluorohexane and water under ambient conditions. Mechanistic studies revealed that the C-H bond of methane was activated in the fluorous phase by the chlorine radical generated by the photoexcitation of  $\text{ClO}_2^*$ . The photochemical oxygenation of methane is initiated by generation of chlorine radical and singlet oxygen from photoexcited state of  $\text{ClO}_2^*$ , leading to the final products by aerobic radical chain processes. The photochemical oxygenation of methane containing biogas using  $\text{ClO}_2^*$  reported herein could be generalized to provide novel application for usage of biogas instead of gas electric power generation in biogas plant.

100 mL マイヤーフラスコにパーフルオロ-*n*-ヘキサン (*n*-C<sub>6</sub>F<sub>14</sub>, 30 mL) にメタンと酸素を加えた溶液を調製し、その後、ClO<sub>2</sub> 水溶液 (0.1 M, 20 mL) を添加した二層反応液を準備した。次に、フルオラス溶媒の一つであるパーフルオロ-*n*-ヘキサン (*n*-C<sub>6</sub>F<sub>14</sub>) にメタンと酸素を加えた溶液を調製し、その後、ClO<sub>2</sub> 水溶液を添加した二層反応液を準備した<sup>1)</sup>。次に常温・常圧条件下、LED 光 (60 W, λ = 365 nm) で 15 分間の光照射を行うと、ClO<sub>2</sub> の黄色い吸収 (λ<sub>max</sub> = 350 nm) が速やかに消失した。反応後の溶液を<sup>1</sup>H NMR およびガスクロマトグラフィーで分析するとバイオガス中のメタンは完全に消費され、導入したメタン量を基準としてメタノールとギ酸がそれぞれ 17%, 82% の収率で得られることが分かった。アクチノメーターを用いた実験より光反応の量子収率は 130% と極めて高いことが分かり、連鎖反応が関与していることが分かった (Scheme 1)<sup>1)</sup>。



**Scheme 1.** Plausible reaction mechanism for oxygenation of CH<sub>4</sub> into CH<sub>3</sub>OH and formic acid with ClO<sub>2</sub><sup>•</sup>. *hν* means photoirradiation. [O] means autooxidation.

1) K. Ohkubo, K. Hirose, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, 57, 2126.