

## 二酸化塩素を用いたマイクロ波と紫外可視光同時照射による C-H 結合の酸素化反応

(阪大先導的学際研<sup>1</sup>・阪大高等共創研<sup>2</sup>) ○板橋勇輝<sup>1</sup>・角南 愛<sup>1</sup>・大久保敬<sup>1,2</sup>

C-H Oxygenation by Simultaneous UV-Vis Light and Microwave Irradiation with Chlorine Dioxide (<sup>1</sup>Institute for Open and Transdisciplinary Research Initiatives, Osaka University, <sup>2</sup>Institute for Advanced Co-Creation Studies, Osaka University) ○Yuki Itabashi<sup>1</sup>, Ai Sunami<sup>1</sup> and Kei Ohkubo<sup>1,2</sup>

The direct oxidation reaction to convert methane to methanol and formic acid at room temperature and normal pressure has been considered one of the most difficult reactions because methane is a stable gas due to the strong C-H bond (BDE 105 kcal mol<sup>-1</sup>), resulting in low reactivity. When chlorine dioxide is activated under light irradiation, oxygen and chlorine radical are generated. The chlorine radical acts as a strong hydrogen abstracting reagent, because of the high bond formation energy of H-Cl (102 kcal mol<sup>-1</sup>). The chlorine radical abstracts the strong C-H of the methane. This is followed by the addition of oxygen to methyl radicals, leading to the final products of methanol and formic acid.<sup>1</sup> This study aimed to further improve the efficiency of this reaction. The simultaneous irradiation of visible light and microwaves activated chlorine dioxide and reaction intermediates, and efficiently converted methane to methanol and formic acid. This microwave-assisted photochemical technique was applicable to C-H polymer substrates, and afforded hydrophilization by oxidation of C-H bonds to OH and COOH groups on the plastic surface. The analyses suggest that the reactivity of simultaneous irradiation is different from that of individual irradiation.

**Keywords :** C-H Oxidation; Photochemical Reaction; Microwave; Hydrophilization; Chlorine Dioxide

メタンからメタノール、ギ酸へ常温常圧で変換する直接酸化反応は、メタンが気体であり、かつ C-H が強固であるため(BDE 105 kcal mol<sup>-1</sup>), 反応性が低く、最高難度化学変換とされてきた。二酸化塩素を光によって活性化すると、酸素と塩素ラジカルが生成する。塩素ラジカルは、水素引き抜きによる H-Cl の結合生成エネルギーが 102 kcal mol<sup>-1</sup> であることから、強力な水素引き抜き剤として働く。塩素ラジカルがメタンの強固な C-H を引き抜き、それにより生成するメチルラジカルに対して、酸素が付加することでメタンの酸化反応が進行する<sup>1</sup>。本研究ではこの反応の効率をさらに向上させることを目的とし、可視光とマイクロ波を同時照射することにより、二酸化塩素および反応中間体を活性化し、メタンを酸化してメタノールおよびギ酸へと効率的に変換できることを見出した。この手法は、ポリプロピレンやポリエチレンテレフタレートをはじめとする高分子樹脂に対しても適用可能であり<sup>2</sup>、プラスチック表面の C-H 結合を酸化し OH 基および COOH 基を導入することで、表面の親水化を達成した。分析結果から同時照射は、単独照射と反応性が異なることを見出した。

1) K. Ohkubo, K. Hirose, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, 57, 2126. 2) K. Ohkubo, H. Asahara, T. Inoue, *Chem. Commun.* **2019**, 55, 4723.