
高歪体を利用する光エネルギーの貯蔵および変換に関する研究

Studies on storage and conversion of photoenergy using highly strained compounds

代表研究者	京都大学工学部教授	吉田善一
協同研究者	京都大学工学部助教授	生越久靖
	京都大学工学部助教授	米田茂夫
	京都大学工学部助手	田丸良直
	京都大学工学部教授	松浦輝男

Principle for chemical storage and conversion of solar energy using the following valence isomerization between cyclic π system (A) and highly strained system (B) has been discussed: (1) $A+h\nu\rightarrow B$, (2) $B+\text{catalyst}\rightarrow A$. Based on this principle, various sets of A and B have been examined in order to find out the efficient materials for chemical storage and conversion of solar energy. Thus we have found that 1,2,4-tri-*t*-butyl naphthalene (A)/1,2,4-tri-*t*-butyl naphthovalene (B) system is best one among the systems we examined for the above purpose.

1. 研究の目的

日本化学会(企画構想委員会)の提言¹⁾にまつまでもなく、化石燃料の有限性と消費の増大に伴う環境汚染の拡大から、クリーンで無尽蔵な新エネルギーの開発が人類の生存にとって、緊急かつ重大な問題となっている。エネルギー資源を持たず、しかもエネルギー消費密度の高いわが国においては、とくにその重要性は大きい。新エネルギー源としては核エネルギー、太陽エネルギー、未利用有機物、地熱、海洋エネルギー等があげられるが、これら一次エネルギーとしてのエネルギーの開発のみならず、これを有効に利用するための二次エネルギーの開発、つまり化学、熱、光、電気という基本的エネルギー形態間の新しい、効率のよい変換技術の開発も必要である。そこには、新しいエネルギー変換技術や変換機能材料の開発等化学および化学技術によって解決しなければならぬ研究分野がある。とくにクリーンなエネルギーをいかにして新しく開発するかという問題は人類の将来にとって緊急な課題である。

このような観点から、われわれはクリーンでかつ非枯渇の太陽エネルギーを取りあげ、その化学的貯蔵と変換について研究を行った。太陽エネルギーの利用として太陽熱利用は古くから試みられており、1985年には太陽熱利用市場は8~15億ドルに飛躍するものと推定されている²⁾。しかし、この方法では太陽エネルギーの貯蔵ができないので、利用上制限がある。太陽電池や太陽エネルギーによる水の分解(生じた水素をエネルギー源として利用)も研究されているが、実用性については現在なお多くの問題が残されている。このような実情に鑑み、(1)太陽エネルギーの化学エネルギーへの変換、(2)かくして貯蔵された化学エネルギーの熱エネルギー(あるいはその他のエネルギー)への変換の両プロセスを効率よく行なうエネルギー変換機能材料の開発を目的として本研究を行った。

2. 研究経過と成果

2.1 太陽エネルギーの化学的貯蔵(変換)原理

いま、物質A(受光体)が太陽光により異性体

Bに変換したとすると、光エネルギーの貯蔵量 (ES) は両分子の分子生成熱の差で示すことができる (1式)。

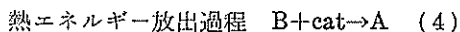
$$ES = \Delta H_f^B - \Delta H_f^A \quad (1)$$

A, B が炭化水素の場合には、 ΔH_f^B および ΔH_f^A は Franklin の原子団生成熱 (Δh_i) の和で示されるが、もし A, B が分子歪を有するとそのエネルギー (SE) だけ分子生成熱が大きくなり、また A, B が共鳴安定化をしていればそのエネルギー (RE) だけ分子生成熱は小さくなる。従って、 ES は (2) 式で示すことができる。

$$ES = [\sum^B \Delta h_i - \sum^A \Delta h_i] + [SE^B - SE^A] - [RE^B - RE^A] \quad (2)$$

右辺の第1項の値は分子によって大幅には変わらないから、 ES はAの共鳴エネルギーが大きく、かつBの歪エネルギーが大きいほど大となる。これを満足する系はA, Bが原子価異性体であり、かつAが共鳴エネルギーの大きなベンゼン環を有し、Bが高歪小員環を有するものを選べばよいこととなる。

次に、 $A + h\nu \rightarrow B$ により貯蔵された化学エネルギーを例えば熱に変換させる場合にはBが容易かつ定量的にAに帰るような触媒系 (cat) を見出す必要がある。この両プロセスは次の (3), (4) 式で示すことができる。



本システムを実用的に可能にさせるためには次の条件が成立することが必要である。

- Aが太陽光 (300~400 nm) を効率よく吸収し、プロセス (3) の量子収率が高く、かつ ES が大きなこと。
- Bが常温付近では安定で、太陽光ではAにもどらず、触媒によって容易かつ定量的にAに帰ること。
- A, Bともに光、酸素、水分等に対し安定でかつ毒性がないこと。

本システムは図1に示す方式により実用に供せられる。

A, B は一般には熱媒に溶かす。100°C 迄の熱

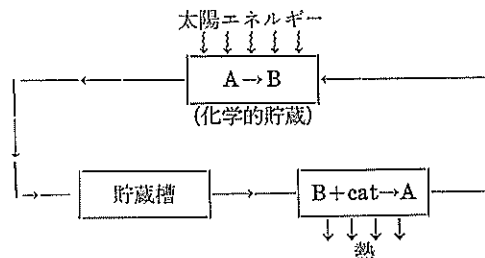


図1 太陽エネルギーの化学的貯蔵と熱への転換

が必要なときは水を媒体に用いることもできる。

上例は化学的に貯蔵されたエネルギーの熱への変換であるが、他のエネルギー、たとえば電気エネルギーへの変換も今後の研究により可能となろう。また、Bは燃焼熱が異性体のAに比し大きいので、燃料の添加剤としても有用と考えられる。

2.2 A/B 系についての研究

A/B 系としては、(イ) Norbornadiene (A)/Quadricyclane (B) 系、(ロ) Perfluoropyridine (A)/Perfluoroazaprismane (B) 系、(ハ) 2,3-Dihydronaphthalene (A)/Benzobicyclohexene (B) 系、(ニ) Naphthalene (A)/Dewarnaphthalene (B) 系、(ホ) Naphthalene (A)/Naphthovalene (B) 系等がある。この内、(イ) は最もよく研究された系であるが、太陽エネルギーを利用する立場からの欠点は Norbornadiene (NBD) が太陽光を実質上吸収しないことである。この対策として塩化第1銅を添加し、NBD-CuCl 錯体を形成させると λ_{\max} は 250 nm と長波長にシフトし太陽光の吸収にはなお不十分であるが長波長端が 350 nm 近くまで伸びるので、太陽光を効率悪いが、利用しうる。この際生じる原子価異性体 Quadricyclane (B) は安定で、B→A の熱異性化の $t_{1/2}$ は 140°C で 14 hr である。また、 ES は 21 kcal/mol とかなり大きく、又、Pd 塩により NBD にバックするので実用化の可能性はあるが、CuCl の添加により NBD の光二量化反応 (副反応) が起る。

(ロ) は ES が 60 kcal/mol と極めて大きいのが特徴で、この点光エネルギーの化学的貯蔵に効果的と考えられるが、光により目的のアザプリズマンのほかにアザベンツパレン、Dewar-ピリジ

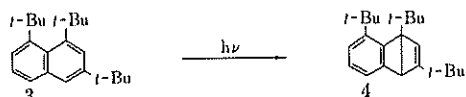
ン等を生成すること、太陽光を吸収しないといった致命的問題があるため、このままでは実用に供し得ない。(ハ)は太陽エネルギーを吸収して Dihydronaphthalene (A)→Benzobicyclohexene (B) を与える上、 ES が 39 kcal/mol であるのでこの点からは実用しうる条件を備えているが、A が空気中の O_2 により自動酸化されやすい(とくに光の存在下)ので、この問題の改良が残されている。(ニ)は(ハ)のこの欠点を改良したもので、 ES は(ハ)と同じ 30 kcal/mol であり、ナフタレン環の 1,3,6,8-位に *t*-ブチル基を導入することにより、(5)式に示すように Dewar-ナフタリンへの光異性化が容易に起る。



(5)

2→1 の逆反応の $t_{1/2}$ は 65°C で 3.35 hr, 50°C で 18.3 hr である。

t-Bu 基の位置と光原子価異性化反応(高歪体生成反応)との関係につき研究した結果、*t*-Bu が 1,3,8-位にある場合はナフタレン環から Dewar-ナフタレン環に選択的に変換される(6式)のに反し、*t*-Bu 基が 1,2,4-位にあるとナフトバレン環に選択的に変換されること(7式)を見出した。



(6)



(7)

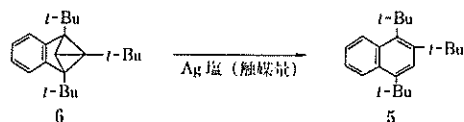
7式で生ずるナフトバレン6は触媒により常温で定量的に5にバックすることも分った。このプロセスは(ホ)の系に対応するもので、この系は太陽エネルギーの化学的貯蔵ならびに熱エネルギーへの変換システムとして、現在最も進んだものといえる。そこで以下この系につき少し詳しく

説明する。

2.3 太陽エネルギーの化学的変換機能材料としての trialkylnaphthalene

1,2,4-tri-*t*-butylnaphthalene (5, 新化合物, mp 82~83°C) の溶液に光照射 ($\lambda > 360$ nm) すると 0.5~数時間でほぼ定量的に 1,2,4-tri-*t*-butylnaphthovalene (6, 新化合物, mp 105~106°C) を生じた。他の生成物は全く認められなかった。5 および 6 の確認は元素分析, mass spectra, 1H -NMR, ^{13}C -NMR および IR により行った。5 は 300 nm ($\log \epsilon_{max}$ 3.97) に吸収極大を有し、その長波長端は 400 nm 近くに迄広がっている。十分太陽光を利用しうる。また、5 および 6 は安定で、常温では空気中で長時間保存しうる。6 の 65°C における 5 への熱異性化反応の $t_{1/2}$ は 6.2 hr で、1 に比し熱に安定である。

5→6 の光化学プロセスによる ES は 40 kcal/mol と大きい。なお、ナフトバレンのナフタリン環への熱異性化は 6,7-位に電子吸引基の導入により大幅に増大する。例えば 65°C での $t_{1/2}$ は 1,2,4-tri-*t*-butylnaphthovalene 6 で 6.2 hr であるのに対し、その 6,7-ジクロル体の $t_{1/2}$ は 8.7 hr である。6 の溶液に触媒量の銀塩を入れると速やかに熱を放出して、5を与える(8式)。



(8)

従って、2.1 の太陽エネルギーの変換原理で示した化学的貯蔵過程(3)および熱エネルギー放出過程(4)がナフタレン誘導体(5)を用いる反応(7)および(8)により可能となった。

3. 今後の問題点

1,2,4-tri-*t*-Butylnaphthalene (A)/1,2,4-tri-*t*-Butylnaphthovalene (B) という新しい物質系の発見により、太陽エネルギーの化学的貯蔵と熱への変換が可能となったので、これ迄実用されてきた Solar heating システム(太陽エネルギーの直接熱への変換)よりエネルギーロスを数十%少なくすることが可能となった上、今後太陽エネルギ

ーを必要ならいつまでも貯えることが可能となった。今後は、本研究で最も効率のよかった上記新機能材料につき、その効率をさらに増大するための研究が要望される。このためには、上記電子構造を有する物質系の物理的、化学的性質の解明と各種誘導体の合成が必要であろう。また、化学的に貯蔵された太陽エネルギーを他のエネルギー、とくに電気エネルギーに変換するための新しい研究も重要課題となると思われる。

最後に、3年間にわたり本研究を助成して頂いた日産科学振興財団に対し、深甚なる謝意を表す

るものである。

文 献

- 1) 日本化学会企画構想委員会, 化学と工業, **30**, (第3号) 13 (1977).
- 2) Chem. Week, Sep 21, p. 54 (1977).
- 3) 吉田善一, 三木定雄, 化学の領域, **32**, (No. 11) 775 (1978).
- 4) 吉田善一, 川本二三男, 生越久靖, 三好 宏, 第10回構造有機化学討論会要旨集, p. 168 (1977).
- 5) 吉田善一, 川本二三男, 三好 宏, 生越久靖, 日化第37春季年会講演予稿集II, p. 1033 (1978).