

高エネルギー物質の光化学的生成

Photochemical Formation of High Energy Substances

吉 田 善 一*

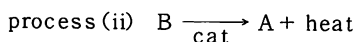
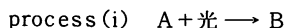
1. はじめに

十年前、1バレル数ドルに過ぎなかった石油が現在では30ドルを越えてしまった。この急騰は世界の経済、とくに化学工業に大きな影響を与えている。現在、化石燃料が世界のエネルギー消費量の大半を補っているが、化石燃料の有限性を考えるとき、非枯渇で巨大なクリーンエネルギー源である太陽エネルギーの化学的変換、貯蔵研究が人類の生存にとり極めて重要な課題と考えられる。

そこで、本稿ではこのような立場から行なわれている“高エネルギー物質の光化学的生成”について紹介することにしたい。この研究は(1)高歪系を利用する太陽エネルギーの化学的変換・貯蔵、(2)金属錯体を用いる太陽エネルギーの化学的変換・貯蔵、および(3)太陽光の低エネルギー光(長波長光)の高エネルギー光(短波長光)への変換の3つに大別しうが、世界的な傾向は(1)に重点がおかれているので、ここではもっぱら(1)について、世界の研究動向を述べることにしよう。

2. 太陽エネルギーの化学的変換・貯蔵

いま、物質Aが光を吸収して、高歪物質(高エネルギー物質)Bに変換される場合を考えよう。ここで生成するBを適当な触媒で元のAにバックさせることができると、Bの有するエネルギーを熱として利用することができる。(もちろん熱以外に電気エネルギーとして利用することも考えられる)この両プロセスを式で示すと次のようになる。



ところで、本システムが実用されるための条件は

- (1) ESが大きくかつAが太陽光をよく吸収し、副反応を伴わずBに変ること。
- (2)過程(i)の量子収率が高いこと。
- (3)Bが常温付近で安定で、触媒系で容易に、しかも副反応なくAに帰ること。
- (4)Aが光(上記反応を除き)、酸素、水等に対し安定で、比較的合成容易であり、かつ安価なこと。

これらの条件を満足する機能材料A、Bによる太陽エネルギーの化学的変換・貯蔵法は図1の如くして行なうことができる。この方式の特徴は(1)貯蔵(過程i)と変換(過程ii)を分離することも可能なこと。すなわち、砂漠、海洋、陸地、空等都合のよい場所で太陽エネルギーの化学エネルギーへの変換により物質Bを合成し、太陽エネルギーを貯蔵しておくことが可能であり、必要に応じてBを利用場所に運んで熱(又は他のエネルギー)に変えることができることである。もちろん同一場所で過程(i)、(ii)を行なうこともできる。また(2)過程(i)の作動温度が低いので、装置が廉価とな

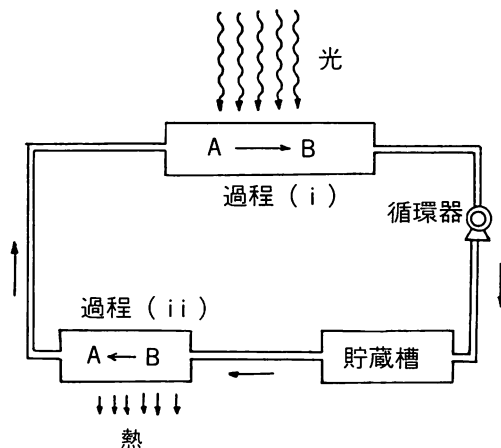


図-1 高歪系を利用する太陽エネルギーの光学的変換・貯蔵。

* 京都大学工学部合成化学科 教授

ること、(3)過程(ii)以外は熱絶縁が不要となることなどである。

そこで問題になるのが、上の条件を満足する機能材料AおよびBの分子設計である。この際最も重要な因子はBのエネルギー貯蔵量(ES, Energy Storage)を如何に大きくするかである。これについて著者の考えを述べよう。

いま、Aが太陽光により異性体Bに変化したとき、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、またA, Bが共鳴安定化をしていればそのエネルギー(RE)だけ分子生成熱はそれぞれ大および小となる。

従ってESは(2)式で示すことができる。

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

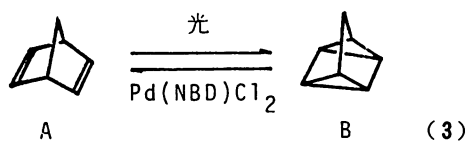
この式の右辺の第1項はA→B反応で生成、消滅する結合のエネルギーの差になるから反応形式がきまれば一定値となる。例えば2個のπ結合がきえ、2個の一重結合ができるときは-42 kcal/mol、2個のπ結合がきえ、新たに一重結合とπ結合が1個ずつできるときは-21 kcal/molと何れも負値(発熱反応)となる。従ってESをなるべく大きくするためには(1)右辺第2項を正值でその絶対値をなるべく大きくし、また(2)右辺第3項を負値で、その絶対値をなるべく大きくするようにすればよい。これはAに比しBの歪エネルギーがなるべく大きくなるよう、しかもAの共鳴エネルギーがBの共鳴エネルギーに比しなるべく大きくなるようA, Bの分子設計をすればよいことを意味する。

それでは現在どのようなA/B系が研究されているかを述べよう。

3. A/B系に関する研究の現状と問題点

3・1 ノルボルナジエン(A)/クワドリシクラン(B)系

Aがノルボルナジエン、Bがクワドリシクラン系は最もよく知られた系である。



不飽和炭化水素ノルボルナジエンは石油化学の未利用成分であるジシクロペンタジエンを熱分解してモノマーとなし、これとアセチレンとの反応によって合成しうるので、比較的安価に製造できる。ESは23.9kcal/molと評価されているが、実測値は論文によりかなりバラついていて19~26kcal/molの間にあり、20kcal/molに近いものが多い。

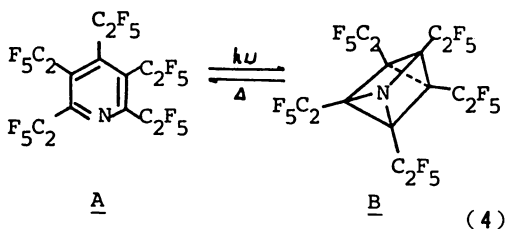
ノルボルナジエンの吸収帯は太陽光の短波長部(260nm)より更に紫外部にあるので、クワドリシクランへの直接的光化学反応は太陽光では起らない。ここに最大の問題点がある。この問題を解決するため、現在ジョージア大学のグループが研究しているのはパラジメチルアミノベンゾフェノン基をもつ透明な有機(ポリスチレン)または無機(シリカ)ポリマーであって、この不均一系増感剤を使用すると、太陽光(紫外部)によりA→B反応が起る。両増感剤の内シリカゲルにジメチルアミノベンゾフェノンを結合したものは光安定性がポリスチレンに結合したものよりよいが、量子収率は逆で、前者は0.24、後者は1に近い。この点改良が望まれる。

他方遷移金属塩あるいは錯体を増感剤として用いる試みも行なわれている。遷移金属塩としては塩化第1銅が最も代表的で、CuClはノルボルナジエンと錯体を形成し、それにより長波長吸収端を350nmまで延ばすことができる。しかし量子収率は0.37(313nm)で十分とはいえないこと、CuClの存在によりノルボルナジエンの二量化反応始め副反応が起るので、実用上は使用できない。ノルボルナジエンとエネルギー移動あるいは電荷移動によりA→B反応を増感する遷移金属錯体(1価銅のホスフィン・BH₄錯体、イリジウムのピピリジル錯体等)も研究されている。とくに後者は可視部にも吸収を有し、366nmでの量子収率は0.7とかなり高いので、今後透明なポリマーに結合させ、不溶化させる研究が重要となろう。

次に、クワドリシクランをノルボルナジエンに異性化させる触媒としてはFe(II), Co(II), Ni(II), Rh(I), Pd(II)の金属錯体、とくにカルボニル錯体が有効である。モリブデンのジチオレン錯体も有用であるが、Ag(I)塩は副反応が著るしく起るので使用し得ない。実用

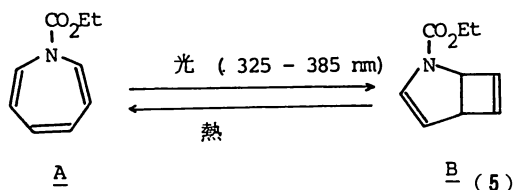
的には、これらの金属触媒はポリマーにより不溶化し、不均一系触媒として使用する必要があるが、最も効果的なのはポリスチレンにコバルトテトラフェニルポルフィリンをアンカーしたものである。この触媒は活性が高くクワドリシラン→ノルボルナジエン反応のターンオーバー数は 10^4 以上である。

3・2 パーフオロアルキルピリジン(A)/アザプリズマン(B)系



パーフルオロアルキル基が高歪多環系を安定化させる性質を利用したものである。この系のESは60 kcal/molと評価され、エネルギー貯蔵量が多いのが特徴であるが、ピリジン類(A)がこのままでは太陽光を吸収しないので、3.1に述べたと同様、増感剤の研究が必要であり、また、B→Aの有効な触媒探索も今後の問題である。

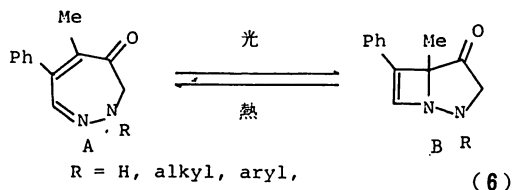
3・3 アゼピン(A)/シクロブテノジヒドロピロール(B)系



N-エトキシカルボニルアゼピン(A)の特徴は増感剤がなくとも、太陽光の紫外部の光で高エネルギー物質N-エトキシカルボニルシクロブテノジヒドロピロール(B)を生成することであるが、その量子収率が低い欠点がある。また、ESが10.3 kcal/molと小さいので実用的には用いられない。ここで生じたBは熱により定量的にAにもどる。B→A反応用触媒の研究は今後の問題である。

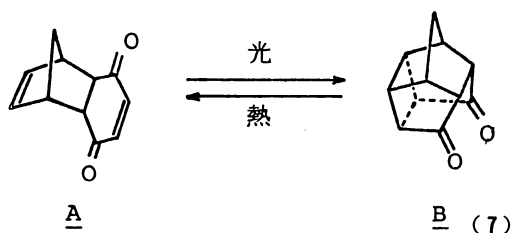
3・4 ジアザヘプタジエノン(A)/ジヒドロアゾロン(B)系

この系の反応形式は3.3と類似しているが、A、Bともに環にカルボニル基が結合している所が相異なる。このカルボニル基は光により脱離する傾向があるので問題である。また、ESが8 kcal/mol程度と低いと

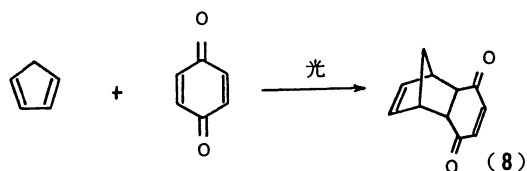


とも問題である。

3・5 ジエノン(A)/カゴ型ジケトン(B)系

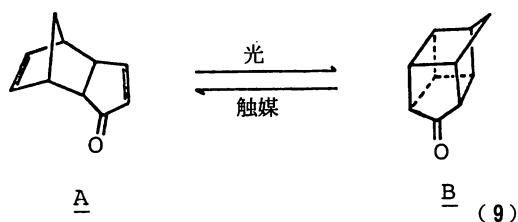


光吸収体(A)の吸収領域を太陽光のエネルギー分布にオーバーラップさせ、太陽光利用の効率を高める目的でここに示すジエノン(A)が合成された。合成法は8式に示すように簡単であり、経済的にも安価である。



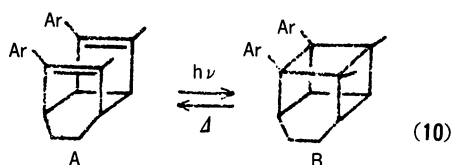
しかし、A→BのESは10-15 kcal/mol程度で余り大きくなく、カルボニル基が存在するため、A、Bともに光により脱カルボニル化をうける欠点がある。

3・6 ジシクロペンタジエノン(A)/ビスホモキュバノン(B)系



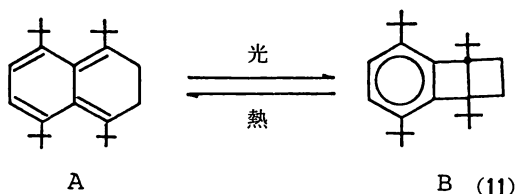
この系の特徴はエノン骨格をもつAの光原子価異性によりカゴ状化合物(ビスホモキュバノン、B)を生成することである。脂肪族や脂環に含まれるカルボニル基は一般に光に弱い欠点があるが、A→Bの量子収率は0.4付近とかなり大きい。ただし、ESは16 kcal/molなので、この価がもっと高くなる必要がある。ここに生じたBは熱的には安定で、290℃程度でも安定であるが、Rh(I)触媒によりAにもどることができる。

3・7 トリシクロジェン(A)/カゴ状化合物(B)系



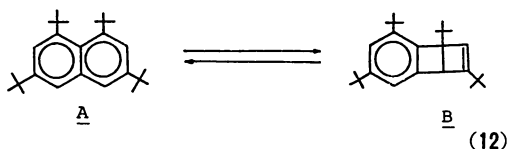
この系はジェン(A)の両二重結合の光環化でカゴ状化合物(B)を生じる点で3.6に似ているが、この場合にはA、Bともにカルボニルをもたないたの光による脱カルボニルのおそれはない。3.6同様太陽光の紫外線の光でA→B反応をおこし、その量子収率は0.6~0.7付近とかなり大きい。ESはまだ測定されていない。B→Aの反応は熱で起ることが分っているが、有効な触媒はまだ見出されていない。

3・8 ジヒドロナフタレン(A)/ベンズビスクロヘキサン(B)系



これ迄述べた系は3.5を除きAの吸収スペクトルの長波長端が400 nm付近までのびているものはなかった。この点を改良するためジヒドロナフタレン(A)が設計された。確かにAは可視部迄吸収がのびてきて、太陽光の吸収効率はよく、環に置換基がない場合のESの推定値は約30 kcal/molとかなり高い。実際はAのt-ブチル基同志がぶつかりあうためこの値はかなり減少するものと考えられる。(Bでのt-ブチル基のぶつかりあいは小さい)。この系の最も大きな問題点はAが環状テトラエンのため酸素の存在下光があたると過酸化物を与へ易い点である。このような点から、3.8は興味ある系であるが、実用上問題が多い。

3・9 ナフタレン(A)/デューナフタレン(B)系



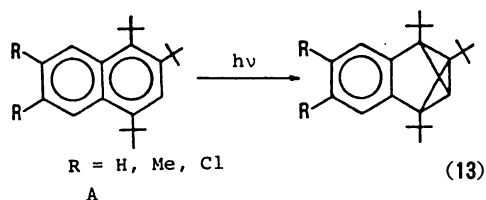
2に述べた太陽エネルギーの化学的変換貯蔵の原理(2式)から、芳香液化合物を光により100%の収率で熱的に比較的安定な高歪化合物に変換できればSEを高めることもできるし、実用上各種の点で有利であ

る。

そこで、ナフタリン環→セミデュワナフタリン環への選択的変換が研究された。ナフタリンではこの反応(A→B)は進まないが、t-ブチル基を1,8-位に入ると好都合に進行することが判った。t-ブチル基がない場合のESは38 kcal/molとなるが、実際にはAにおけるt-ブチル基間の相互作用でこの値はかなり小さくなる。

ここに生じたBは熱的に安定で、熱によるB→Aへのバック反応の $t_{1/2}$ は50°Cで18.3 hrである。しかし、この系は実際のESの値で問題が残されている。

3・10 ナフタレン(A)/ナフトパレン(A)系



ナフタリン環をナフトパレン環に異性化しようと48 kcal/molの光エネルギーを化学エネルギーとして貯蔵しうることになる。実際には(1)Aの長波長吸収端を少くとも360 nm付近までくるようにし、しかも(2)Bを安定に生成させるためにはt-ブチル基を適当な位置に入れる必要がある。いろいろな研究の結果、アルキル基、とくにt-ブチル基を1,2位または2,3位に入れてやると太陽の端外部の光により100%Bを生じることが分った。RとしてHの代りに電子吸引基(Cl)を入れてやるとBの熱安定性が増大する。ESはt-ブチル基がない場合は48 kcal/molとなるが、1,2,4-トリ(t-ブチル)ナフタリンから対応するナフトパレン生成の場合29 kcal/mol(実測値)とこれまで知られた実用性の高いものの中で最高となった。量子収率は1,2-ジ置換体では十分ではないが、2,3-ジ置換体となると0.5~0.7と大きくなる。Bは常温では貯蔵しう程度の安定性もち、しかもB→Aの反応はAg(I)塩、Rh(I)錯体、Pd(II)錯体で定量的に進行する。この内、最も触媒効率が高いのは銀塩であった。従って3.10の系を用いることにより太陽光を化学的に貯蔵し、必要に応じて熱としてとり出しうることができたとになる。

4. おわりに

太陽光を化学的に貯蔵し、必要に応じて熱としてと

り出す機能材料の研究状況をごく簡単に紹介した。著者の研究室では上記芳香族化合物の研究が著るしく発展しており、また、新しい着想に基づいたこの種の機能材料の開発においても極めて注目すべき成果を得ている。これらの成果を含め、“高エネルギー物質の光化学的生成”研究にたづさわる日本の研究者の研究水準が

が欧米に比し極めて高いことが昨年来の訪米調査の結果明らかとなっている。従って、この分野の研究が国のナショナル・プロジェクトとして更に強力に推進されるならば、将来のエネルギー問題に対し大きな貢献をするものと期待される。

