

CHEMICAL CONVERTORS OF SOLAR ENERGY

V. R. FLID

*Some photochemical methods for the accumulation and the conversion of solar energy are discussed. Basic approaches to the manufacture of efficient solar energy convertors are illustrated by the example of the norbornadiene – quadricyclane system.*

**Изложены некоторые фотохимические способы аккумуляирования и преобразования солнечной энергии. На примере системы норборнадиен – квадрициклан рассмотрены основные подходы к созданию эффективных конвертеров солнечной энергии.**

© Флид В.Р., 1999

**ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГИИ**

В. Р. ФЛИД

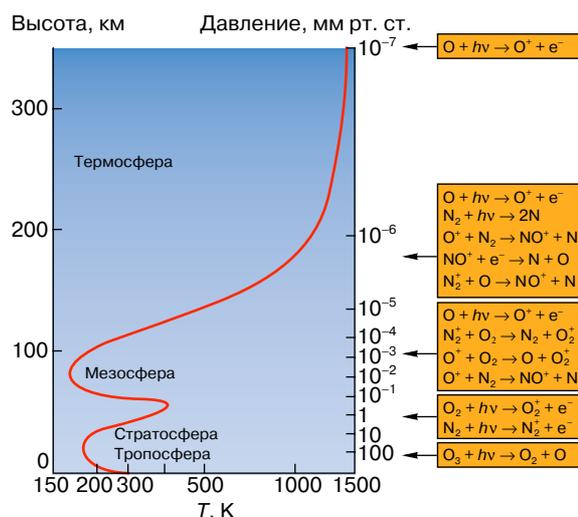
Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова

**ВВЕДЕНИЕ**

Современная энергетика опирается главным образом на такие источники, в которых запасена солнечная энергия (СЭ). Прежде всего это ископаемые виды топлива, для образования которых требуются миллионы лет. В своей деятельности человечество с постоянно возрастающими темпами растрчивает их поистине гигантский запас. Истощение месторождений нефти, угля и природного газа неизбежно, и, по различным оценкам, время, отпущенное на то, чтобы переключиться на альтернативные источники энергии (солнечную, океаническую, ветровую, вулканическую), составляет 100–150 лет. Большой интерес также представляют поиски химических способов аккумуляирования СЭ.

Энергия солнечной радиации захватывается и аккумуляируется благодаря широкому спектру разнообразных фотохимических процессов – от нагревания атмосферы<sup>1</sup> в дневное время путем поглощения в УФ-области спектра (через реакции, приведенные на рис. 1) до поглощения хлорофиллом излучения в

<sup>1</sup> Нагревание атмосферы в значительной степени также происходит за счет инфракрасного излучения Земли. Однако этот процесс не является фотохимическим.



**Рис. 1.** Некоторые фотохимические реакции, протекающие в атмосфере

красной и синей областях и последующего переноса этой энергии на синтез углеводов [1]. Фотохимические процессы также лежат в основе нежелательных эффектов, таких, как образование фотохимического смога. Без фотохимических процессов жизнь была бы невозможна.

## ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ФОТОХИМИИ

Протекание многих химических реакций может быть инициировано поглощением фотона видимого или УФ-света. При этом соответствующая молекула переходит в новое, возбужденное состояние, которое может коренным образом отличаться от основного. Так как у каждого соединения существует только одно основное состояние, но несколько возбужденных, число реакций возбужденных состояний в принципе больше числа реакций основного состояния (так называемых термических). Как правило, получаемая молекулой при облучении энергия превышает типичные активационные барьеры термических реакций, и во многих случаях она даже выше, чем энергия диссоциации химических связей (250–500 кДж/моль) [2]. Тем не менее фотохимические процессы часто протекают значительно более избирательно, чем можно было бы ожидать, учитывая высокие энергии возбужденных состояний. Причина этого обстоятельства заключается в том, что поглощение энергии излучения является квантовым процессом в отличие от поглощения тепла при химических реакциях<sup>1</sup>, а фотовозбужденное состояние вещества имеет вполне определенное строение.

Фотохимия оперирует двумя основными законами. Первый из них, установленный Т. Гротгусом в 1817 году и позднее уточненный Ф. Дрейпером, гласит: *реакция может инициироваться только тем излучением, которое действительно поглощается реагирующей системой*. Здесь следует сделать акцент на слове “поглощается”, так как просто проходящий через систему свет не инициирует реакцию. Второй — закон фотохимической эквивалентности — установлен в 1912 году А. Эйнштейном и Й. Штарком: *молекула, ответственная за первичный фотохимический процесс, поглощает один квант света*. При поглощении одного фотона молекулой реагента необязательно образуется только одна молекула продукта. Если далее следует цепная реакция, то поглощение одного фотона может привести к образованию нескольких молекул. Иногда, наоборот, возбужденная молекула, не прореагировав, теряет энергию в результате фотофизических процессов, например люминесценции.

<sup>1</sup> Строго говоря, поглощение тепла в некоторых случаях также может быть квантовано, если энергия при этом запасается на колебательных уровнях.

Для оценки эффективности светового излучения на химический процесс используется понятие квантового выхода  $\Phi$ :

$$\Phi = \frac{\text{Число разложившихся молекул реагента (или образовавшихся молекул продукта)}}{\text{Число поглощенных квантов}}$$

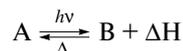
В некоторых реакциях молекула реагента не поглощает фотон, поскольку ее электронный спектр находится за пределами спектрального интервала падающего света. В этой ситуации необходим посредник — сенсibilизатор, который может поглощать свет, а затем передавать свою энергию потенциально реакционноспособной молекуле. Такое явление называется фотосенсибилизацией. В органических системах очень полезными сенсibilизаторами являются ароматические кетоны, такие, как ацетофенон ( $C_6H_5COCH_3$ ) и бензофенон ( $C_6H_5COC_6H_5$ ).

## СИСТЕМЫ, АККУМУЛИРУЮЩИЕ СОЛНЕЧНУЮ ЭНЕРГИЮ, И ТРЕБОВАНИЯ К НИМ

Диапазон использования солнечного излучения чрезвычайно широк. Энергией Солнца питаются высокотемпературные установки, концентрирующие поток лучей с помощью зеркал. В качестве аккумуляторов энергии в них используются как физические теплоносители, так и некоторые неорганические вещества, способные к циклическим реакциям термического разложения — синтеза (оксиды, гидраты, сульфаты, карбонаты). Устройства другого типа преобразуют энергию излучения в электрическую, тепловую или энергию химических реакций посредством фотофизических или фотохимических процессов. Среди фотохимических путей преобразования СЭ наиболее значимыми являются следующие:

- фотокаталитическое разложение воды под действием металлокомплексных соединений;
- создание “солнечных фотоэлектролизеров”, основанных на фотоэлектронных переносах или фотогальваническом эффекте;
- фотосинтез — наиболее эффективный биохимический способ преобразования энергии Солнца.

Наряду с ними значительный интерес представляют химические системы, способные аккумулировать СЭ в виде энергии напряжения химических связей. Такие системы должны удовлетворять требованиям, которые относятся как к фотохромному реагенту А и продукту В, так и к параметрам процесса [3]:



Основные требования сводятся к следующему:

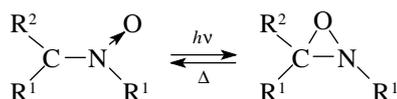
- реагент А должен поглощать свет в УФ и видимой частях спектра (400–650 нм), так как более 50% СЭ, достигающей Земли, распределено в области 300–700 нм. Фотоизомер В, наоборот, не должен поглощать в этой области, чтобы избежать фотоинициирования обратной реакции. Во избежание

потерь энергии оба компонента должны быть неминуемыми:

- обратная реакция должна иметь значительный тепловой эффект ( $> 300$  Дж/г);
- для длительного сохранения запасенной фотопродуктом В энергии активационный барьер термического перехода  $B \rightarrow A$  должен быть достаточно большим – порядка 100 кДж/моль;
- прямая фотохимическая реакция должна характеризоваться высоким квантовым выходом, обратная подвержена каталитическому ускорению или тепловому инициированию;
- прямой и обратный процессы должны характеризоваться высокими степенями превращения и отсутствием побочных продуктов;
- вещества А и В должны быть достаточно дешевыми, доступными, нетоксичными, взрывобезопасными и химически устойчивыми по отношению к атмосферной влаге и воздуху.

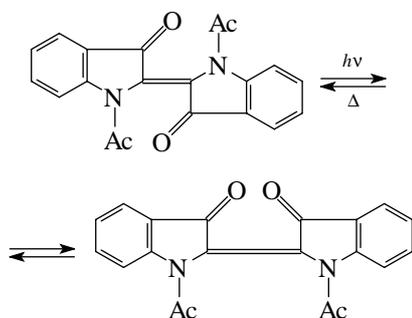
Среди органических систем, удовлетворяющих указанным выше условиям, наиболее важными являются следующие:

валентная изомеризация нитрон – оксазирин

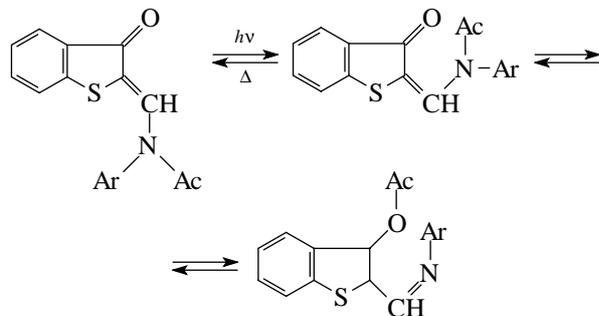


$R^1, R^2 = H, Alk, Ar$

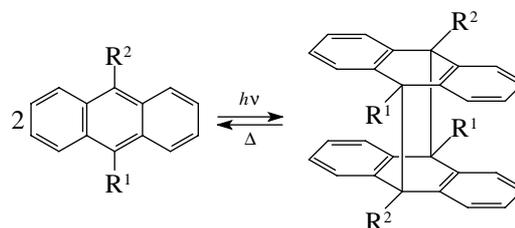
геометрическая (E)  $\leftrightarrow$  (Z) изомеризация производных индиго



геометрическая изомеризация N-ацилированных аминов и нитрилов с последующей внутримолекулярной перегруппировкой

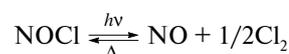


термически обратимая реакция фотодимеризации производных антрацена



$R^1, R^2 = H, Alk$

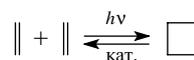
Циклические реакции фотораспада – термической рекомбинации свойственны и некоторым неорганическим системам, например фоторазложению нитрозилхлорида:



Основное преимущество органических систем перед неорганическими связано с возможностью широкого варьирования строения молекул с целью улучшения их спектральных характеристик как аккумуляторов и преобразователей СЭ, а именно: увеличение длинноволновой границы спектра поглощения  $\lambda_{\text{гп}}$ , увеличение квантового выхода Ф фотореакции  $A \rightarrow B$ , повышение теплового эффекта  $\Delta H$  обратной темновой реакции  $B \rightarrow A$  и подбор для ее протекания эффективного катализатора.

### СИСТЕМА НОРБОРНАДИЕН – КВАДРИЦИКЛАН (НБД – Q)

Исследования, проводимые в последние годы, указывают на перспективность использования систем, для которых характерна фотоиницируемая валентная изомеризация по типу  $(2\pi + 2\pi)$ -циклоприсоединения<sup>1</sup>. В этих реакциях две  $\pi$ -связи преобразуются в две  $\sigma$ -связи с образованием циклобутанового производного:

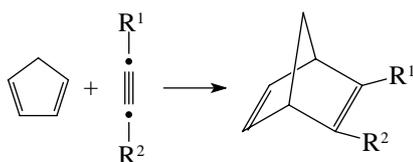


Такая реакция не может протекать термически в соответствии со знаменитыми правилами запрета по симметрии Р. Вудворда и Р. Хоффмана [4]. Но протекание ее фотохимически вполне допустимо. То же относится и к обратному превращению, для осуществления которого необходим катализатор. Не следует опасаться, что катализатор вместе с обратной реакцией будет также ускорять и прямую. Как

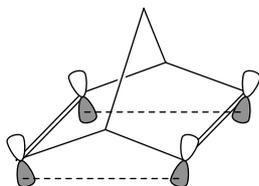
<sup>1</sup> Реакции циклоприсоединения удобно классифицировать по числу атомов, вносимых компонентом в новый цикл или по числу электронов, имеющих в каждом компоненте. Участвующие в образовании цикла электроны обозначают в соответствии с их характером ( $\sigma$  или  $\pi$ ). Например, реакция Дильса–Альдера (диеновый синтез) является  $[4\pi + 2\pi]$ -циклоприсоединением.

правило, в подобных системах термодинамическое равновесие полностью смещено в сторону реагента.

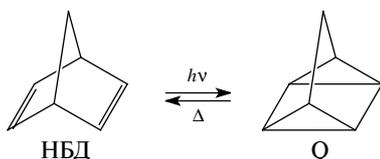
Рассмотрим более детально один из наиболее перспективных объектов для такого рода превращений — норборнадиен (бицикло[2.2.1]гепта-2,5-диен) и его производные. Соединения НБД-ряда могут быть достаточно легко синтезированы по реакции диенового синтеза. Реагентами для получения НБД-производных являются крупнотоннажные продукты органического синтеза — циклопентадиен и ацетилены:



НБД — интересная и во многом уникальная молекула. Это редкий пример 1,4-диеновых углеводородов, в которых такое расположение двойных связей является наиболее термодинамически устойчивым. Благодаря жесткой пространственной структуре, обеспечиваемой метиленовым мостиком ( $-\text{CH}_2-$ ), молекула НБД сильно напряжена. Ее валентные углы значительно отличаются от характерных для  $sp^3$ - и  $sp^2$ -гибридизации. Двойные связи в НБД гомосопряженные. Это особый тип сопряжения, отличающийся от 1,3-диенов или бензола, в которых все участвующие в сопряжении  $p_z$ -орбитали расположены перпендикулярно одной общей плоскости молекулы.  $p_z$ -Орбитали, образующие двойные связи в НБД, имеют только одну область пространственного перекрытия — под молекулой.



В результате двойные связи приобретают более высокую реакционную способность. Совокупность этих свойств позволяет НБД участвовать в уникальных превращениях, в частности в валентной изомеризации в квадрициклан, открытой Г. Хэммондом и Н. Турро в 1961 году.



Аккумуляция энергии в этой фотореакции происходит за счет образования метастабильной квадрициклановой структуры, содержащей высоконапряженные фрагменты: два циклопропановых и циклобутановое кольца. Следствием этого явля-

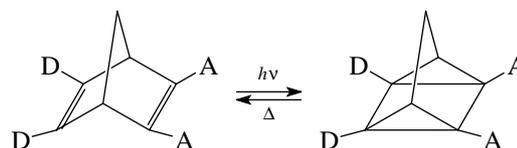
ется исключительно высокий тепловой эффект обратной темновой реакции — 110 кДж/моль. Данная система характеризуется также следующими положительными качествами:

- прямая фотохимическая реакция может быть сенсibilизирована;
- обратная реакция обладает высоким активационным барьером (ее период полураспада составляет 14 ч при 140°C), но может быть ускорена каталитически;
- НБД и Q — жидкости, что удобно с технологической точки зрения.

К недостаткам системы НБД—Q можно отнести коротковолновое поглощение НБД (до 300 нм) и низкий квантовый выход прямой фотореакции при отсутствии сенсibilизатора ( $\Phi = 0,05$ ).

Один из основных путей улучшения характеристик фотопревращения НБД  $\rightarrow$  Q связан с введением в молекулу НБД-заместителей. Так, одновременное введение к одной из двойных связей донорного ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ) и акцепторного фрагментов ( $\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ) позволяет сдвинуть границу поглощения в длинноволновую область до 350 нм, а дополнительная модификация арильного заместителя — до 400 нм. Квантовый выход при этом возрастает до 0,3–0,6.

Дальнейшая модификация НБД введением заместителей к различным двойным связям (наилучшие результаты получены при введении к одной двойной связи электроноакцепторных заместителей (A), а к другой — электронодонорных (D)) позволяет варьировать  $\lambda$  от 350 до 560 нм при квантовом выходе до 0,96.



Соединения НБД-ряда подобной структуры пригодны для практического использования, хотя и имеют недостатки. Главные из них — снижение количества запасаемой энергии на 1 г вещества из-за увеличения молекулярной массы замещенного НБД и относительная сложность синтеза.

Еще один общий недостаток заключается в протекании побочных реакций с НБД. Хотя выход побочных продуктов в традиционном понимании невелик (он составляет сотые доли процента в расчете на один рабочий цикл), при многократном повторении цикла НБД  $\leftrightarrow$  Q происходит их накопление, приводящее к существенному снижению технологических показателей.

Для увеличения количества рабочих циклов НБД  $\leftrightarrow$  Q предложено ковалентно привязывать молекулу НБД к полимерной матрице. Так, использование полиметилметакрилатных пленок позволяет

повысить число рабочих циклов до  $10^3$ – $10^4$  при сохранении высоких значений  $\lambda$  и  $\Phi$ .

### ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СЕНСИБИЛИЗАТОРОВ

Фотопревращение незамещенного НБД в Q характеризуется низким квантовым выходом, который, однако, может быть значительно повышен при использовании сенсibilизаторов. Наилучшие результаты получены при использовании солей Cu(I) ( $\Phi = 0,2$ ) или фенилкетонов (ацетофенон, бензофенон –  $\Phi = 0,5$ – $0,9$ ). Однако и в этих системах имеются недостатки: во-первых, они “работают” только в УФ-области спектра; во-вторых, комплексы Cu(I) окисляются до соединений Cu(II), не проявляющих фотоактивности, а кетоны химически взаимодействуют с НБД при облучении, образуя продукты фотоприсоединения. Эти причины затрудняют практическое использование такого рода сенсibilизаторов. Возможно, трудности удастся преодолеть при использовании природных или искусственных полигетероциклических сенсibilизаторов – порфиринов [5].

### КАТАЛИЗ ТЕРМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ Q → НБД

Необходимым условием создания систем, аккумулирующих СЭ, является химическая устойчивость продукта фотореакции. Для термического превращения Q → НБД высокая величина энергетического барьера обусловлена орбитальным запретом реакции  $[2\sigma + 2\sigma]$ -присоединения. Величина этого барьера может быть понижена при использовании катализаторов – соединений переходных металлов.

Наиболее перспективными среди них являются плоскоквадратные комплексы кобальта (II). Их активность в условиях как гомогенного, так и гетерогенного катализа заметно превышает активность соединений других переходных металлов. Кроме того, при использовании Co(II)-катализаторов отсутствуют побочные реакции. Тем не менее многие соединения Co(II) легко окисляются до Co(III) в условиях изомеризации, что, в свою очередь, приводит к образованию димеров и тримеров НБД. В связи с этим лучшими в настоящее время считаются порфириновые комплексы Co(II). Ковалентно пришитые к полимерной подложке или нанесенные на неорганические носители (активированный уголь, оксид алюминия), они легко регенерируются и пригодны для практического использования.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Глобальная экологическая проблема предъявляет к химико-технологическим процессам все более жесткие требования. В этих условиях фотохимические методы, которые позволяют весьма избирательно подводить энергию и использовать ее в химических превращениях, могут сыграть важную роль. Свет представляет собой как бы безынерционный хими-

ческий реагент, не дающий отходов. Тем не менее в настоящее время фотохимические процессы в крупномасштабном производстве имеют подчиненное значение прежде всего потому, что еще не решены сложные сопутствующие технические проблемы. Все сказанное выше в полной мере относится к системе НБД–Q. Ее практическая ценность очевидна. В некоторых развитых странах уже проводятся разработки малогабаритных экспериментальных установок, работающих на НБД, для обогрева зданий, садовых домиков, теплиц.

Однако на пути крупномасштабного использования тепловой энергии, выделяющейся при каталитическом превращении Q → НБД, имеются препятствия экономического характера. Так, в настоящее время стоимость тепла (в виде водяного пара), получаемого этим способом, в 50–100 раз превышает аналогичные показатели для традиционных методов. Необходима дальнейшая модификация этих систем. Основные направления усовершенствования: увеличение числа рабочих циклов до  $10^4$  и выше, повышение квантового выхода и конверсии НБД в каждом цикле, а также удешевление синтеза производных НБД, обладающих подходящими спектральными характеристиками. Тем не менее создание малогабаритных установок может быть оправданно и сегодня – для солнечных регионов, удаленных от других источников энергии, для искусственных спутников.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Эткинс П. Физическая химия. М.: Мир, 1980. Т. 2. 584 с.
2. Беккер Г.О. Введение в фотохимию органических соединений. Л.: Химия, 1976. 380 с.
3. Брень В.А., Дубонос А.Д., Минкин В.И., Черноиванов В.А. // Успехи химии. 1991. Т. 60, вып. 5. С. 913–948.
4. Вудворд Р., Хоффман Р. Сохранение орбитальной симметрии. М.: Мир, 1971. 212 с.
5. Флид В.Р., Арансон М.В., Козырев А.Н. // Журн. общ. химии. 1992. Т. 62, вып. 11. С. 2636–2637.

\* \* \*

Виталий Рафаилович Флид, кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии Московской государственной академии тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов – химия карбоциклических соединений, катализ комплексами переходных металлов, строение и реакционная способность аллильных комплексов никеля и палладия. Автор более 100 научных работ и 20 патентов.