光エネルギーの熱エネルギーへの変換

光エネルギー変換・蓄積機能をもつ高分子

飯澤孝司 広島大学工学部
Takashi IIZAWA

無限の太陽エネルギーの利用を目指し、数多くの研究がなされている。そのひとつに太陽エネルギーを分子の歪みエネルギーとして貯えるノルボルナジエン (NBD)-クワドリシラン系がある。本稿では、この系を用いた光-熱エネルギー変換・蓄積に関する研究および NBD の高分子化と光変換機能材料としての特性について紹介する。

1. はじめに

太陽エネルギーは地球の全生命を維持し、地球上のほとんどの自然現象を支配している。また、現在使用している石油・石炭などの化石燃料や木炭等の燃料も過去の太陽エネルギーを化学物質として変換・蓄積したものであり、この意味から我々の大部分のエネルギーは太陽エネルギーに依存していると言える。したがって、無限の太陽エネルギーを直接利用できるような形に変換し、これを自由に制御することは長い間の人類の夢であった。また最近、地球環境問題や資源エネルギーの限界が叫ばれるようになってから、石油や原子力エネルギーに代わるクリーンなエネルギー源としても注目されている。すでに多くの研究者により太陽光の変換や利用法について研究されてきたが、最近ようやく太陽電池により光エネルギーを電気エネルギーに変換することが実用化されてきた。

太陽電池以外の光変換機能材料としては多くの方法が考案されているが^{1),2)}、そのひとつに光化学反応を利用して分子内に歪みエネルギーとして蓄積する方法がある。この方法に適した化合物は、太陽光すなわち 300~700 nm の波長の光で光化学反応するとともに、反応生成物がある条件下で元の化合物に逆異性化する。しかも両反応を繰り返す行うためには、ともに高い反応の選択性が要求される。さらに、量子収率、蓄熱容量 (ΔH) 等の要因を考慮すると、代表的な反応としてアントラセンの二量化反応 (ΔH =約 65 kJ/mol) やアゾベンゼンの *trans-cis* 異性化反応 (ΔH =約 42 kJ/mol) などが挙げられる。これらの反応の中でノルボルナジエン (NBD)-クワドリシラン (QC) の光原子価異性化反応 (ΔH =約

94 kJ/mol) は高い量子収率と蓄熱容量を持っていることから、最も適した反応系であり多くの研究がなされている。さらに最近、高分子に固定化した NBD (NBD ポリマー) の合成とその応用に関する研究が盛んに行われてきている。

本稿では、NBD を用いた光エネルギー変換・蓄積に関する研究および NBD ポリマーの合成とその特性について紹介する。また本稿で取り上げなかった論文は成書¹⁾および総説³⁾を参照されたい。

2. ノルボルナジエンの光原子価異性化反応

NBD は石油の C_7 留分であり、またその誘導体もシクロペンタジエンとアセチレン化合物との Diels-Alder 反応により比較的容易に合成あるいは入手できる。これを光照射すると、分子内の 2 つの二重結合が原子価異性化反応し、三員環、五員環各 2 個と四員環 1 個を持つ高歪み化合物 QC が生成する (1 式)。生成した QC は逆異性化し元の NBD に変換する際に熱エネルギーを放出する。すなわち、この系を用いると光エネルギーを QC の歪みエネルギーとして貯蔵し、また必要に応じ熱エネルギーに変換することができる。しかしながら、NBD は分子内に太陽光を吸収する発色団がなく直接太陽光を利用できないという欠点がある。これを補うため、これまで NBD の分子内に発色団を導入する方法あるいは増感剤を用いる方法が採られてきた。前者の方法としては、多

飯澤孝司 広島大学工学部化学工学教室 (739 東広島市鏡山 1-4-1) 助教授、工博
1978 年山形大学大学院修士課程修了。1979 年神奈川大工学部応用化学科助手、1985 年~86 年オタワ大客員研究員、1989 年より広島大工学部助教授。専門は高分子合成、反応工学。
〈趣味〉読書、園芸

Conversion of Solar Energy into Thermal Energy—Polymer Functioning as Storage of Solar Energy and its Conversion into Thermal Energy

スキーム 1

くの NBD 誘導体が合成されている。例えば、丸山ら⁴⁾は水溶性の 2,5-ジカルボン酸モノアニリド ($R_1 = \text{COOH}$, $R_2 = \text{CONHPh}$, $R_3 = R_4 = R_5 = \text{H}$) 誘導体を合成し、その吸収帯の長波長化について検討している。三木ら⁵⁾は、電子供与性のメチル基と電子吸引性のシアノ基を発色団として持つ NBD 誘導体 ($R_1 = R_2 = R_5 = \text{Me}$, $R_3 = R_4 = \text{CN}$) が高い量子収率で 490 nm までの長波長の光を利用できることを見出した。さらに、ベンチスケールでコバルト触媒を担持したアルミナ固定床リアクターに生成した QC のイソオクタン溶液 (約 1 mol/L) を流通させることにより液温を室温から約 60°C 昇温させるのに成功している⁶⁾。

一方、NBD の増感剤としては古くからベンゾフェノンあるいはアセトフェノン等のフェノン系の増感剤が用いられているが、光反応終了後逆異性化する際に反応系から増感剤を除去しなければならず、この方法は実用的ではなかった。これを解決する方法として Hautala ら⁷⁾はベンゾフェノン型の高分子増感剤 (1) を用いた光化学リアクターと高分子固定化触媒を用いた発熱モジュールから成る流通循環型装置 (図 1) を提案している。このシステムは前者の方法より安価な無置換の NBD を使用

図 1 NBD を用いた光-熱変換・蓄積プロセス

できる点で優れているが、フェノン系の高分子増感剤の光安定性が低いという問題がある。この原因は、カルボニル基の光水素引き抜き反応などの副反応により⁸⁾、増感効率が反応時間とともに急激に低下するためである。これを防ぐため Neckers らは架橋点に増感基を固定化してその分子運動を制限した不溶性高分子増感剤 (2)⁹⁾ や脂肪族水素を持たないパーフロロ化ポリビニルベンゾフェノン (3)¹⁰⁾ などの高分子増感剤を合成しているが、期待したような高い安定性は得られていない。また Gleria ら¹¹⁾はポリフォスファゼンに固定化した高分子ベンゾフェノン (4) が不均一系で高い光安定性を示すことを報告しているが、十分な安定性を示すまでには至っていない。また他の問題点は、高分子増感剤の増感効率が低分子増感剤に比べ著しく低い点である。西久保ら¹²⁾は、以前よりケイ皮酸カリウムの *trans-cis* 光異性化反応などを効率よく行う方法として、基質をポリマー鎖に引きつけ濃縮する作用を持つ機能団 (基質吸引基) を導入し複合機能化することを提案するとともに、光反応性のアニオンを静電気相互作用により引きつけるアンモニウム塩やホスホニウム塩を持つ複合機能型高分子増感剤 (5) を合成している。この不溶性高分子増感剤 5 を用いると、NBD のカルボン酸誘導体 ($R_1 = \text{COOH}$, $R_2 = \text{Ph}$, $R_3 = R_4 = R_5 = \text{H}$) のカリウム塩においても NBD から QC への異性化反応が低分子増感剤より十数倍高い効率で起こることを報告している¹³⁾。低分子 NBD を用いた光エネルギー変換・蓄積系については、基礎的な研究を終え、いずれの方法を採用するにしても経済性の高いシステムを開発し、実用化が可能かどうか検討する段階まで進んでいるように思われる。

スキーム 2

3. NBD の高分子化とその分子設計

第三の NBD の利用法として、NBD を高分子化する手法がある。NBD 誘導体は、原液あるいは溶液として利用するため、図 1 のような大がかりな装置が必要となる。高分子化すると、低分子系と同様の使用法以外に異性化反応を微小のポリマーフィルム内で行うことができることや高分子を分解や変形することなしにエネルギー変換できるなど低分子と異なる新しい機能が期待できる。しかしそのためには、以下の条件を満足するよう NBD ポリマーの分子設計を行わなければならない。1) 高分子支持体は太陽光の吸収帯を持たない。2) NBD 誘導体は置換基として適当な発色団を持つ。3) その置換基の 1 つ以

上が高分子支持体と結合する反応性基あるいは重合性の置換基でなければならない。

NBD ポリマーの合成には、種々の機能性高分子の合成法が応用できる。NBD ポリマーの簡便で最も有効な合成法は、反応性高分子と NBD 誘導体との高分子反応である。この方法は種々の NBD 誘導体残基を有するポリマーを容易に合成できるという特徴がある。特にポリクロロメチルスチレン(PCMS)とNBDのカルボン酸あるいはフェノール誘導体のカリウム塩との反応は相間移動触媒(PTC)存在下非プロトン性極性溶媒中、穏和な条件下で定量的に進行し、NBD ポリマー (6) が容易に合成できる (2 式)^{14)~16)}。また筆者らは、ポリ(2,6-ジメチル-p-フェニレンオキシド)¹⁷⁾ やポリイミド¹⁸⁾などの側鎖に

スキーム 3

メチル基を有するポリマーも、メチル基を選択的にブロム化し生成したブロモメチル基を利用することにより NBD ポリマー (7, 8) が合成できることを明らかにした。他の高分子反応による合成法として、西久保らはポリ(グリシジルメタクリレート) およびその共重合体と NBD のカルボン酸¹⁹⁾ およびアシルクロリド誘導体²⁰⁾ との付加により、それぞれ高い導入率の NBD ポリマー 9, 10 を合成している。この二つの反応はともに反応位置が選択的であり、しかも NBD 残基が入る位置が異なる点が興味深い。

NBD ポリマーは対応する NBD モノマーの重合からも合成することができる。鴨川ら²¹⁾ は 6 をモノマーのラジカル重合から合成しているが、NBD の分子内に重合性の二重結合を有しているため線状で分子量の高いポリマーは得られなかった。しかし、ビニルエーテル誘導体のカチオン重合あるいは共重合²²⁾ およびジェンのアニオン重合²³⁾ により、それぞれ可溶性の NBD ポリマー 11a, 12 の合成が報告されている。

西久保らは、NBD のジカルボン酸あるいはジアシルクロリド誘導体とジアミンの重縮合²⁴⁾ により 13 で代表されるような NBD を主鎖に持つポリアミドを合成している。また、鴨川ら²⁵⁾ はジ(*p*-ニトロフェニルエステル)誘導体より同様の構造を持つポリアミドの合成を報告している。しかし、いずれの場合も用いた NBD が 1,2-シス誘導体のため、主鎖に NBD を有する高分子量のポリマーは得られていない。

4. NBD ポリマーの光反応特性

ポリマー側鎖の NBD から QC への光原子価異性化反応は、フィルム状態で太陽光あるいは高圧水銀灯照射により溶液中と同様に円滑に進行する。溶液中での光反応性は相当する低分子 NBD と比べ、同等かわずかに高い反応性を示す。代表的な NBD ポリマーの特性を表 1 にまとめた。NBD ポリマーの光異性化速度は、吸光度、吸光帯の波長、量子収率など NBD 残基の性能に大きく依存しており、優れた NBD ポリマーを開発するには、NBD 残基、特に置換基の選択が重要である。例えば、6a のフィルムは冬の太陽光 5 分間の照射で定量的に QC へ変換できる¹⁴⁾。12, 13 は有効な発色団がないので光反応性が低いと予想される。NBD ポリマーの光反応性は増感剤としてミヒラズケトンを加えると向上し¹⁴⁾、特に発色団を持たない 13 では大きな増感効果が報告されている²⁴⁾。

フィルム中では高分子支持体の構造によっても光反応性が変化し、 T_g が室温より低い 11a は 6a より高い反応性を示すことが報告されている²²⁾。さらに、このポリマー骨格は、250 nm 程度の短波長の光に対しても透明

表 1 NBD ポリマーの特性

ポリマー No.	光反応性 (min)	蓄 熱 量		半減期 ^{a)} (day)
		(kJ/mol)	(J/g)	
6a	6	94.7	289	730
6b	1	84.5	209	59
8b	—	—	—	2151
11a	3	86.5	307	—
12	—	64.0	444	—
13	30 ^{b)}	—	—	—
NBD	—	96.3	1047	—

a) 相当する QC ポリマーフィルム、25°C の半減期

b) 5 mol% ミヒラズケトンを添加

なため、生成した QC を 248 nm の単色光で効率よく逆異性化することができる。しかしながら、NBD の吸収を妨げるような長波長側に吸収を持たなければ剛直な構造を有する 7, 8 でも 6 と同等の光反応性を示し、 T_g の高いポリマーではポリマー骨格の剛直性の影響はないように思われる^{17), 18)}。

NBD ポリマーの蓄熱容量は、ポリマーにより若干異なるが、6a, b^{14), 16)} および 11a²²⁾ では、約 85–95 kJ/mol ではほぼ低分子と同程度である。しかしながら、1 g 当たりの蓄熱量に換算すると低分子に比べ著しく低くなる。この点から考えると、NBD への発色団や高分子支持体の導入は不利であり、実用上からは NBD ポリマーの重量当たりの NBD の含有率を上げることが最も重要な課題となる。現在のところ、11 あるいは繰り返し単位当たり二分子の NBD 残基を導入することの可能な 7 が有望と考えられる。また、ポリマーに低分子量の NBD を添加する方法は非常に簡便であるが、NBD の含有率を上げることが困難であることから光-熱エネルギー変換高分子としては適さないように思われる。

5. ポリマー側鎖の QC から NBD への逆異性化

光照射による生成した QC の逆異性化には以下の 3 種の方法がある。1) テトラポルフィリンコバルト (II) 錯体 (CoTPP) などの逆異性化触媒を添加する¹⁵⁾。2) 250 nm 程度の短波長の光を照射する²²⁾。3) 加熱あるいは室温で長期間放置する^{17), 18)}。初めの 2 つの方法では逆異性化が円滑に進行し、光原子価異性化反応と逆異性化反応を 10 回程度の短期間繰り返しても劣化は認められない。NBD の劣化の主な原因は、逆異性化の際の局部加熱に起因する逆 Diels-Alder 反応と考えられる。高温で加熱して逆異性化した場合には、副反応が加速され NBD ポリマーの劣化が起こる。さらに長期間使用した際の安定性を推定するため、高温での逆異性化を用いて繰り返し異性化試験を行った場合には、7, 8 など剛直な高分子

支持体を持つ NBD ポリマーが高い安定性を示すことが明らかにされている¹⁸⁾。また、NBD ポリマー (14) の逆 Diels-Alder 反応を利用し、ポリアレンあるいはポリアセチレンの合成が試みられているが、その詳細はまだ報告されていない²⁶⁾。

低分子 QC の保存安定性はあまり良くなく、放置すると元の NBD に徐々に戻る。特に溶液中では不安定で、例えば QC ($R_1 = \text{COOBzl}$, $R_2 = \text{Ph}$, $R_3 = R_4 = R_5 = \text{H}$) は室温でも半減期が数日程度である¹⁵⁾。しかしながら、QC ポリマーはフィルム状態で非常に安定であり、半減期は QC 残基と高分子支持体の組み合わせにより異なるが、室温で数十日から数年となる¹⁸⁾。さらに、0°C 程度の低温下で保存すると QC の逆異性化がほとんど起こらない。すなわち、NBD の高分子化はエネルギーの貯蔵あるいは分子メモリなどとして考えた場合には、非常に有効な方法である。逆に QC の安定性が悪い場合、照射により蓄えられた歪みエネルギーを照射後徐々に熱エネルギーとして放出するという機能の発現が期待できる。フィルム中の QC の逆異性化を促進する方法としては CoTPP などの逆異性化触媒添加する方法もあるが、さらに目的に応じて QC の半減期の異なる NBD ポリマーを開発することが今後に残された課題である。

6. おわりに

低分子 NBD 誘導体を用いた光エネルギー変換・蓄積はかなり実用的なところまで進んでいる。しかし、経済性やこのシステムの適した分野が見つからないことからまだ実用化には至っていない。一方、光-熱エネルギー変換高分子の研究はまだ端緒についたばかりであり、実用化するには多くの障害を越えなければならない。また最近、NBD あるいは QC ポリマーは光-熱エネルギー変換高分子以外の応用として、固体ロケット燃料のバインダー²³⁾や光デバイス²⁷⁾などへの応用も検討されており、低分子 NBD 化合物の光エネルギー変換・蓄積を含め今後の発展を期待したい。

文 献

1) 山田 瑛, 戸嶋直樹, 金子正夫: 高分子錯体 **6**, 光エネ

- ギー変換, 学会出版センター (1983)
- 2) 高分子学会編: 光機能材料, 共立出版 (1991)
- 3) 三木定雄: 化学, **47**, 400 (1992)
- 4) K. Maruyama, H. Tamiaki, S. Kawabata: *J. Org. Chem.*, **50**, 4742 (1985)
- 5) S. Miki, Y. Asako, T. Ohno, T. Tohma, S. Toyama, Z. Yoshida: *Chem. Lett.*, **1988**, 861
- 6) S. Miki, Y. Maruyama, M. Morimoto, T. Ohno, Z. Yoshida, T. Maruyama, M. Fukuoka: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 973 (1988)
- 7) R. R. Hautala, R. B. King, C. Kutal: *Solar Energy, Humana, Clifton* (1979)
- 8) J. L. Bourdelande, J. Font, F. Sanchez-Ferrando: *Can. J. Chem.*, **61**, 1007 (1983)
- 9) S. N. Gupta, L. Thijs, D. C. Neckers: *Macromolecules*, **13**, 1037 (1980)
- 10) N. Asai, D. C. Neckers: *J. Org. Chem.*, **45**, 2903 (1980)
- 11) M. Gleria, F. Minto, S. Lora, L. Busulini, P. Bortolus: *Macromolecules*, **19**, 574 (1986)
- 12) T. Nishikubo, J. Uchida, K. Matsui, T. Iizawa: *Macromolecules*, **21**, 1583 (1988)
- 13) T. Nishikubo, T. Kawashima, T. Inomata, A. Kameyama: *Macromolecules*, **25**, 2312 (1992)
- 14) T. Nishikubo, T. Shimokawa, A. Sahara: *Macromolecules*, **22**, 8 (1989)
- 15) T. Nishikubo, C. Hijikata, T. Iizawa: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **29**, 671 (1991)
- 16) 岸 克彦, 伴野 均, 亀山 敦, 西久保忠臣: 高分子論文集, **51**, 295 (1994)
- 17) T. Iizawa, T. Sueyoshi, C. Hijikata, T. Nishikubo: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **32**, 3091 (1994)
- 18) T. Iizawa, H. Ono, F. Matsuda: *Reactive Polymer*, in press.
- 19) T. Nishikubo, T. Kawashima, S. Watanabe: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **31**, 1659 (1993)
- 20) 岸 克彦, 亀山 敦, 西久保忠臣: 高分子論文集, **50**, 137 (1993)
- 21) H. Kamogawa, M. Yamada: *Macromolecules*, **21**, 918 (1988)
- 22) T. Nishikubo, A. Kameyama, K. Kishi, T. Kawashima, T. Fujiwara, C. Hijikata: *Macromolecules*, **25**, 4469 (1992)
- 23) M. E. Wright, G. D. Allred: *J. Org. Chem.*, **58**, 4122 (1993)
- 24) T. Nishikubo, A. Kameyama, K. Kishi, T. Nakajima: *Macromolecules*, **27**, 1087 (1994)
- 25) H. Kamogawa, M. Yamada: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 2306 (1992)
- 26) F. E. Goodson, B. M. Novak: *Polym. Prepr. (ACS, Div. Polym. Chem.)*, **37**, 171 (1995)
- 27) S. Morino, T. Watanabe, Y. Magaya, T. Yamashita, K. Horie, T. Nishikubo: *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **7**, 121 (1994)