

## Использование системы «Норборнадиен- квадрициклан» для преобразования солнечной энергии в тепловую.

Кусая Виктория Сергеевна (СУНЦ МГУ)

В настоящее время в связи с ухудшением мировой экологической обстановки становится необходимым поиск альтернативных источников энергии. Использование нефти, газа, угля для получения энергии чаще всего влечет за собой вредные для экологической обстановки последствия, например выбросы в атмосферу, гидросферу, накопление в биосфере углекислого газа, что ведет за собой парниковый эффект, возможно, глобальное потепление. Человечество использует множество видов альтернативной энергии, таких как ветровая, тектоническая (энергия движения литосферных плит), энергия приливов и отливов. Одним из альтернативных источников энергии является солнце. Потенциал его изучения велик, так как энергию солнечного излучения можно преобразовать в тепловую, электрическую или энергию химических связей (последнее совершают растения путем фотосинтеза). Но есть и недостатки, такие как : зависимость от времени суток, погоды, сезона. Хотя сейчас из-за высокой стоимости получения солнечной энергии главными источниками энергии остаются нефть, газ и уголь; человечество ведет исследования, чтобы сделать альтернативную энергию более доступной и причинять меньший вред окружающей среде.

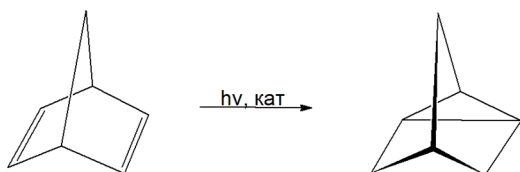
Существует множество систем, созданных человеком для запаса солнечной энергии и последующего превращения ее в другие виды. Но важно подобрать такую систему, чтобы она была доступна и выгодна для разных стран мира. Например, солнечные батареи, которые используются во многих типах технических устройств: от портативной электроники (плееры, калькуляторы) до космических аппаратов, но несмотря на все преимущества, такие как экологическая безопасность и неисчерпаемость ресурсов, солнечные батареи занимают достаточно большую площадь поверхности, к тому же, они отражают свет, что приводит повышению температуры атмосферы.

Другой способ решения данной проблемы - это запас энергии в напряженных химических соединениях. У него также есть недостатки, например, высокая стоимость оборудования, реагентов, к тому же этот способ еще не до конца изучен.

В данной работе будет рассмотрена классическая система аккумуляции солнечной энергии " Норборнадиен - квадрициклан ". Путем фотоизомеризации норборнадиена можно создать напряженный квадрициклан, а тот при переходе обратно в норборнадиен будет выделять энергию, которую человек может использовать в различных целях.

Механизм реакции:

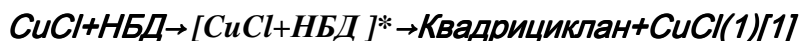
Квадрициклан может быть получен путем изомеризации из норборнадиена, у которого имеются две двойные связи. Под действием света пи-связи между углеродами 1-2 и 3-4 разрываются и сигма-связи соединяют углероды 2-3 и 1-4. Образуется напряженная, но стабильная молекула квадрициклана, состоящая из трех циклов: четырехчленного и двух пятичленных.



Проблема реакции фотоизомеризации заключается в том, что она имеет очень низкий квантовый выход. (Квантовый выход - это количество поглощенного света). Также реакция проходит достаточно медленно, поэтому необходимо использование так называемых фотосенсибилизаторов. (Фотосенсибилизаторы — это химические соединения, которые увеличивают чувствительность веществ к свету) Фотосенсибилизаторы поглощают энергию света и передают ее норборнадиену, чтобы тот переходил в возбужденное состояние и изомеризовался с образованием новых связей. Рассмотрим два различных сенсибилизатора, механизмы реакций с которыми являются основными:

- CuCl

При использовании в качестве сенсибилизатора CuCl наблюдаются следующие превращения(1). Хлорид меди(I) образует комплекс с исходным веществом и в этом состоянии начинает поглощать энергию света. Затем может быть два варианта превращения: или фотосенсибилизатор передает энергию норборнадиену, и образуется квадрициклан, который уже не связывается с хлоридом меди, и последний уходит; или молекулы возвращаются в исходное состояние, а энергия передается растворителю.

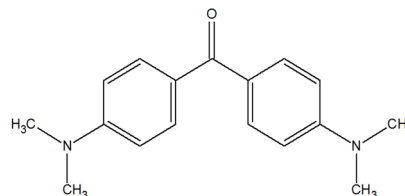


Преимуществами использования CuCl являются:

1. Достаточно высокий квантовый выход (0,2-0,4)[1] наблюдается за счет того, что комплекс хлорид меди(I) + норборнадиен может поглощать свет большей длины, чем просто норборнадиен (квантовый выход у норборнадиена около 0,05)[6]
2. Хлорид меди(I) необходим только в малых количествах, так как он не образует комплексов с квадрицикланом и может использоваться в качестве катализатора.

- Кетон Михлера

При использовании в качестве фотосенсибилизатора кетона Михлера, наблюдается другой механизм реакции(2).



Сенсибилизатор поглощает энергию света.

Затем он передает энергию норборнадиену, тот переходит в возбужденное состояние, и после этого происходит изомеризация с запасанием энергии в виде химических связей. У кетона Михлера есть недостаток: в отличие от CuCl, который катализирует получение единственного продукта — квадрициклана, кетон Михлера может способствовать образованию побочных продуктов фотоприсоединения.



Кроме двух перечисленных выше сенсибилизаторов можно использовать множество других, но реакция будет идти по одному из механизмов (1) или (2).

Примеры других сенсибилизаторов:

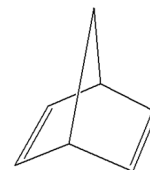
(1) CuBr, CuI;

(2) бензофенон (квантовый выход 0,45), трифенилен (квантовый выход 0,02), 4-метилбензофенон (квантовый выход 0,50)

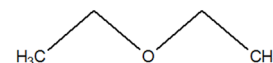
## Синтез

Вещества, необходимые для получения квадрициклана.

- Норборнадиен ( $C_7H_8$ )-бициклический напряжённый диен, обладает очень высокой химической активностью. В стандартных условиях представляет собой бесцветную жидкость. Норборнадиен получают из циклопентадиена и ацетилену при  $350^\circ C$  [7](Реакция Дильса-Альдера). Его физические свойства: температура кипения  $89,5^\circ C$ , плотность  $0,906 \text{ г/см}^3$ [7]. Норборнадиен, кроме аккумуляции солнечной энергии, используется для создания особых пористых полимеров

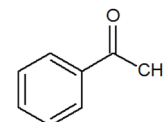


- Растворитель ( $C_4H_{10}O$ ) — диэтиловый эфир. Бесцветная, прозрачная, очень подвижная, летучая жидкость со своеобразным запахом и жгучим вкусом. Легко воспламеняется, в том числе пары; в определённом соотношении с кислородом или воздухом пары эфира взрывоопасны.



Диэтиловый эфир получают окислением этилового спирта. Его физические свойства: температура кипения  $34,6^\circ C$ , плотность  $0,714 \text{ г/см}^3$ [8].

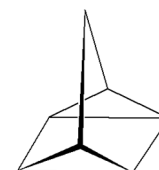
- Сенсibilизатор — ацетофенон ( $C_8H_8O$ ) — бесцветная маслянистая жидкость, обладающая сильным запахом черемухи. Ацетофенон получают с помощью реакции Фриделя-Крафтса из бензола и уксусного ангидрида.



Физические свойства: температура кипения  $202^\circ C$ , плотность  $1,0281 \text{ г/см}^3$ [9].

Продукт реакции - квадрициклан. Это напряженный углеводород, в стандартных условиях представляет собой бесцветную жидкость.

Квадрициклан также используется для создания мембран с порами различных размеров, которые используются, например, для получения воздуха с большим содержанием кислорода(для искусственной вентиляции легких)[5]. Его физические свойства : плотность  $0,982 \text{ г/см}^3$ , температура кипения  $108^\circ C$ [6].



Преимущества использования системы « Норборнадиен- квадрициклан»

- При фотоизомеризации 1 моль НБД запасается  $89 \text{ кДж}$  энергии. [1]
- Квадрициклан достаточно термоустойчивое вещество (разлагается при  $200^\circ C$ )[6], благодаря этому оно удобно для транспортировки. Ранее планировалось использование квадрициклана в качестве добавки к ракетному топливу, однако на практике двигательные установки работают при температурах, превышающих  $400^\circ C$ [6].
- Данная система является экологически чистой и безопасной
- Солнечная энергия является неисчерпаемым ресурсом
- Энергия солнца является бесплатной

Применение

- В качестве источника тепла для отопления зданий
- Для получения электроэнергии из энергии пара низкого давления .
- В качестве источника энергии в труднодоступных районах планеты или в космосе

## Список литературы

1. Брень В. А., Дубоносов А. Д., Минкин В. И., Черноиванов В. А. Норборнадиен-квадрициклан - эффективная молекулярная система аккумуляции солнечной энергии. Москва.: Успехи химии, 1991, Т.60. Вып.5. С. 913 – 948.
2. С.А. Дураков, В.Р. Флид, С.В. Леонтьева, О.Л. Каляя ОРГАНИЧЕСКИЕ Органические конвертеры преобразования солнечной энергии в тепловую. Москва IX конкурс проектов молодых ученых, 2015, тезисы докладов с. 12 – 13
3. Claibourne D. Smith. Organic Syntheses, США, 1988 с. .962 ;
4. Charles D. DeBoer<sup>1</sup>, Nicholas J. Turro<sup>2</sup>, George S. Hammond. Organic Syntheses, США , 1973, с.528 ;
5. Бермешев Максим Владимирович. Синтез и полимеризация непредельных би- и трициклических карбосиланов, Москва, 2009, автореферат;
6. Свободная энциклопедия Википедия, Квадрициклан, <https://ru.wikipedia.org/wiki/Квадрициклан>;
7. Свободная энциклопедия Википедия, Норборнадиен, <https://ru.wikipedia.org/wiki/Норборнадиен>;
8. Свободная энциклопедия Википедия, Диэтиловый эфир, [https://ru.wikipedia.org/wiki/Диэтиловый\\_эфир](https://ru.wikipedia.org/wiki/Диэтиловый_эфир);
9. Свободная энциклопедия Википедия, Ацетофенон, <https://ru.wikipedia.org/wiki/Ацетофенон>;