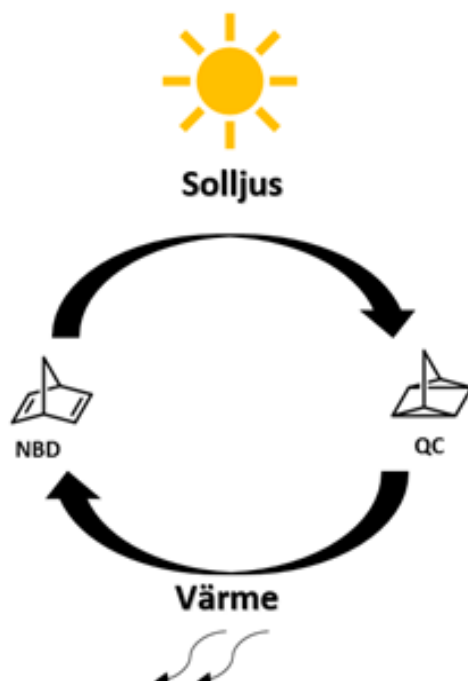




Molekylär termisk lagring av solenergi

Syntes av norbornadien

Examensarbete

ISMAR GUTIC

Abstract

Today global warming and different types of major environmental destruction happen in this writing moment. One of the causes is the usage and consumption of energy that mainly comes from fossil fuels and it is one of the biggest challenges that society faces. Although there have been major advances in capturing solar energy there is still the obstacle of storing solar energy. One of the possible solutions to this obstacle is molecular solar thermal energy storage (MOST). One possible molecule system for MOST is norbornadiene (NBD) and its photoisomer quadricyclane (QC). Though, it is quite complicated to design a fitting NBD/QC system. To be able to optimize a system with respect to a certain quality it's hard not to affect (sometimes negatively) other qualities.

The purpose of this project was to briefly examine the synthesis of NBD and to analyze how the criteria of MOST would be met. A low yield of NBD was achieved due to some errors and difficulties with product separation. The analysis of the NBD/QC system revealed the complexity of meeting the criteria of a MOST system because of the relation between different qualities. It was also examined how to optimize the synthesis of NBD continuously in a flow reactor compared to batch wise synthesis. Choice of solution, temperature and reaction time are the parameters that was considered during the optimization analysis. However, no complete conclusion could be made due to the sample loop of the flow reactor broke and compromised the results.

Sammanfattning

Just nu pågår det en global uppvärmning och en rad olika miljöförstörelser. Orsaken till detta är en av de största samhällsproblem som människan står inför; energiförbrukning- och användning. Under den senaste årtionden har det funnits stora framgångar av att fånga solenergi men att lagra solenergi återstår som ett stort problem. En möjlig lösning till detta som verkar lovande är molekylär lagring av solenergi (MOST, från engelskan molecular solar thermal energy storage). Det molekylsystem som kan användas för MOST är norbornadien (NBD) och dess fotoisomer quadricyklan (QC). Men att tillverka ett passande NBD/QC-system för MOST är dock komplicerat. För att kunna optimera ett system med avseende på en viss egenskap är det svårt att inte påverka andra egenskaper som kanske inte blir gynnande.

Syftet med detta projekt var att kort undersöka syntesen av NBD och analysera hur den skulle möta kriterierna för ett MOST-system. Ett lågt utbyte av NBD åstadkoms men det berodde på både felkällor samt problem under produktrening. Analysen av NBD/QC-systemet visade svårigheten att uppfylla kraven för ett MOST-system då egenskaperna påverkar varandra. Det undersöktes även om det gick att optimera syntesen av norbornadiener med en flödesreaktor gentemot satsvis syntes. Optimeringen undersöktes med avseende på val av lösningsmedel, temperatur och reaktionstid. Dock kunde inga slutsatser göras då injektionsloopen av flödesreaktorn gick sönder vilket påverkade resultaten.

Innehållsförteckning

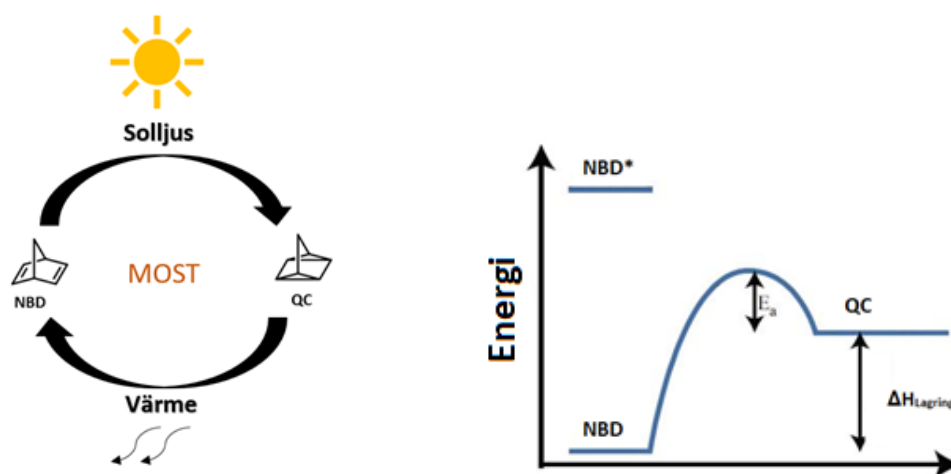
1. Inledning.....	1
1.1 Bakgrund och Teori	1
1.1.1 Molekylär termisk lagring av solenergi	1
1.1.2 Norbornadien och dess egenskaper	2
1.1.3 Diels-Alder	3
1.1.4 Kärnmagnetisk resonans	4
1.2 Syfte.....	5
1.2.1 Avgränsningar.....	5
2. Utförande och Resultat.....	6
2.1 Satsvis syntes av norbornadien och quadricyklan.....	6
2.1.1 Absorption-, och absorptivitetstudie för norbornadien och quadricyklan.....	7
2.1.2 Kinetisk studie av återisomerisering	8
2.1.3 Kalorimetrisk studie av återisomerisering.....	9
2.2 Kontinuerlig syntes av norbornadien	9
3. Diskussion	12
3.1 Analys av NMR	12
3.2 Satsvis syntes- och systemanalys	15
3.3 Kontinuerlig syntes- och systemanalys	17
4. Slutsats.....	18
Referenser.....	19
Bilaga.....	21

1. Inledning

1.1 Bakgrund och Teori

1.1.1 Molekylär termisk lagring av solenergi

Energiförbrukning- och användning är en av de största samhällsproblem som människan står inför. Detta är för att fossila energikällor så som olja, kol, naturgas konsumeras helt oproportionerligt vilket leder till den globala uppvärmningen och mängder av olika miljöförstörelser. Under de senaste årtionden har det funnits stora framgångar av att fånga solenergi med hjälp av solceller men det är en av dagens största hinder att på ett effektivt sätt lagra solenergi. För att komma runt detta hinder har det forskats fram ett sätt att förvara solenergi i form av värme. Detta är alltså en stor fördel framför att använda sig av värme från icke-hållbara källor. En av de metoder som verkar lovande för att förvara värme är att binda solenergi i molekyler med hjälp av fotoisomerisering, det vill säga att omvandla en molekyl till en metastabil, högenergisk isomer med hjälp av solstrålning. Denna teknik kallas för molekylär termisk lagring av solenergi och förkortas MOST (från engelskan molecular solar thermal energy storage). En potentiell molekyl som kan användas för denna teknik är norbornadien (NBD) då den under bestrålning omvandlas till den termiskt metastabila isomeren quadricyklan (QC) (Figur 1).



Figur 1 Schematisk bild över fotoisomeriseringen av NBD till QC i ett MOST system samt ett energidiagram som illustrerar de olika energinivåerna för NBD och QC samt lagringsenergin ($\Delta H_{\text{lagring}}$) och aktiveringsenergin för tillbaka reaktionen (E_a)

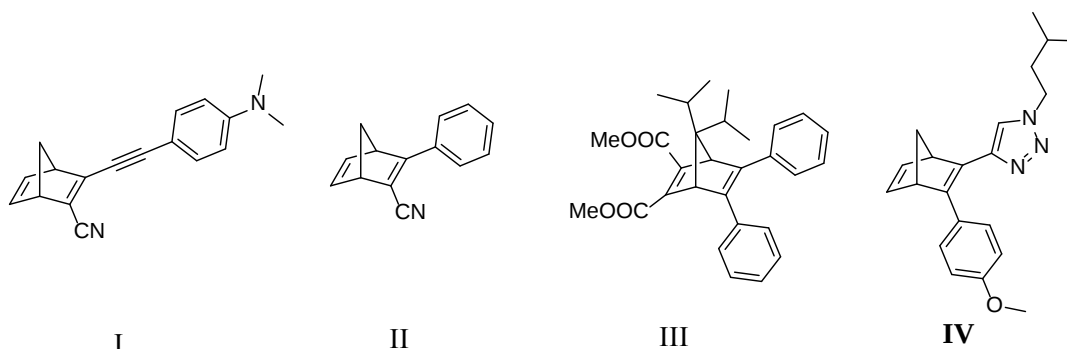
För att ett system ska kunna användas för MOST tekniken och vara praktiskt tillämpbar krävs det att de ska uppfylla vissa kritiska krav [1]: 1) Grundmolekylens absorptionsspektrum måste överensstämma ljusspektrumet. 2) Fotoisomeriseringen måste ske med högt kvantutbyte. 3) Fotoisomeren får inte överlappa grundmolekylens absorptionsspektrum. 4) Tillbakareaktionen av fotoisomeren får ej vara spontan med en hög aktivitetsenergi (E_a , se figur 1). Andra krav som systemet bör uppfylla är bland annat att molekylen ska ha en relativt låg molekylvikt så att systemet har en hög energidensitet.

Många olika system har tidigare studerats för MOST tekniken; bland annat Antracen-, Stillben-, Azobenzen- och Fulvalene-Dirutheniumsystemet [2]. Dock så har alla dessa system med avseende på de givna kraven ovan, vissa fördelar och nackdelar jämfört med varandra. Till exempel att vissa system är mer rödskiftade, d.v.s. deras absorptionsspektrum överlappar mer av ljusspektrumet men ofta är det på bekostnad av en lägre energidensitet, därför att man behöver fler funktionella grupper. Det finns många faktorer som påverkar ett systems egenskaper och det finns inte heller en universal lösning. Därför bör man ta hänsyn till tillämpningarna (tex husvärmning under natten eller långvarig förvaring mellan årstider) redan i ett tidigt stadie i utvecklingen av ett MOST system

1.1.2 Norbornadien och dess egenskaper

Det kommer troligen inte finnas ett universellt system som uppfyller alla behov, istället behöver man olika unika system för specifika behov. För att kontrollera en eller flera av egenskaperna hos norbornadien, till exempel halveringstid (av tillbakareaktionen) eller energilagringen, tillägger man elektrondonerande/borttagande grupper på norbornadienen [2, 3].

Tabell 1 fyra strukturellt olika norbornadiener (I-IV) och deras MOST egenskaper [1,4,5]



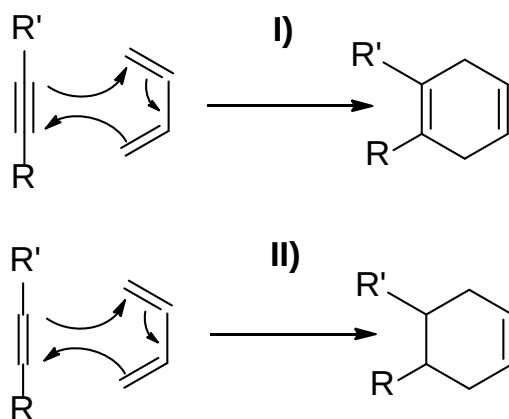
NBD	ABSORPTIONS- START (nm)	MAXIMAL ABSORPTION (nm)	HALVERINGSTID (dagar, 25°C)	$\Delta H_{\text{Lagring}}$ (kJ/mol)	KVANTUTBYTE (%)	MOLEKYLVIKT
I	456	398	0,21	103	28	260,33
II	358	X	55	122	58	193,24
III	414	349	2,33	46	88	445
IV	383	309	402	86	35	336

I tabell 1 finns det 4 olika norbornadiener som har olika egenskaper som är "mer ideala" (vad som anses ideellt är relativt eftersom ett MOST-system kan uppfylla olika behov) men andra egenskaper har då påverkats på grund av det. När man vill försöka optimera en viss egenskap kan man se hur de andra egenskaperna påverkas på grund av det.

Till exempel kan ett absorptionsspektrum som bättre matchar solens ljusspektrum leda till att halveringstiden av QC påverkas negativt (**I**). Notera att absorptionsstart är när NBD börjar absorbera ljus vid en viss våglängd, se figur 6 i avsnitt 2.1.1 för extra förtydning. Ett annat exempel kan vara att om man vill ha ett högt halverings tid kan $\Delta H_{\text{Lagring}}$ bli låg, även kvantutbytet (**IV**). Även molekylvikten spelar stor roll, om den är för hög kan $\Delta H_{\text{Lagring}}$ bli väldigt låg samt så kan MOST-systemet få en låg energidensitet (**III**).

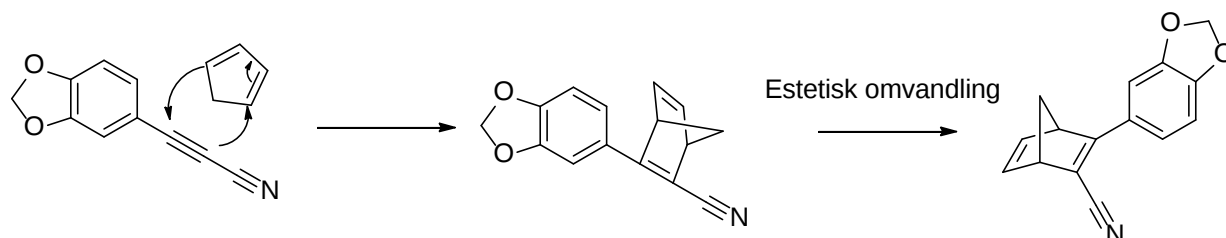
1.1.3 Diels-Alder

Diels-Alder reaktionen är idag en välanvänd reaktionsmekanism inom organkemin för att syntetisera diverse produkter. Den kommer från de tyska kemisterna Otto Diels och Kurt Alder. Deras arbete, som gav Nobel Priset i kemi 1950 [6], beskrev hur vissa alkener och alkyner (dienofiler) reagerar med diener genom 2,4-cykloaddition som ger cyklohexadiener. Reaktionen mellan alkyner och dienen kan se i två typiska fall:



Figur 2 Reaktionsmekanismen för en Diels-Alder reaktion mellan I) en alkyne och diene samt II) en alkene och diene.

För att syntetisera Norbornadiener används oftast Diels-Alder och mekanismen (**I**) kan man se i figur 3 där 3-(benzo[d][1,3]dioxol-5-yl)propiolonitrile (dienofil) reagerar med cyklopentadiene (diene).

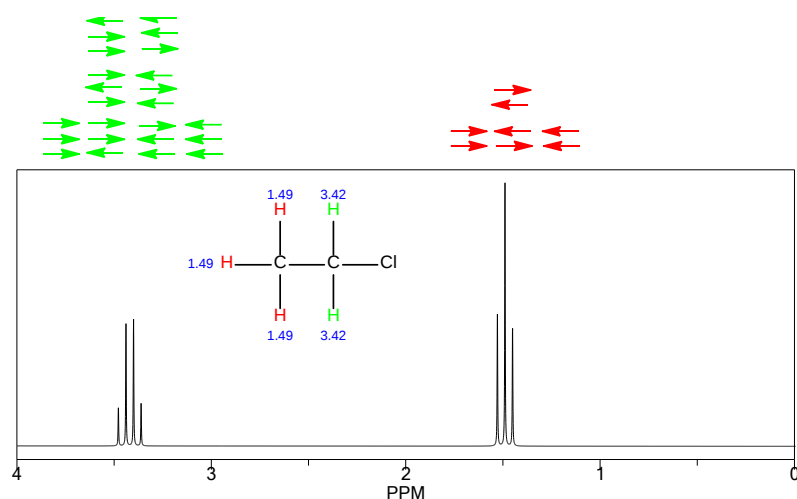


Figur 3 Reaktionsmekanismen för en Diels-Alder reaktion då en substituerad norbornadien syntetiseras.

1.1.4 Kärnmagnetisk resonans

Kärnmagnetisk resonans (NMR, från engelskans nuclear magnetic resonance) spektroskopi är ett mångsidigt analytiskt verktyg som används för att identifiera individuella föreningar och bestämma strukturen för de flesta organiska ämnen. Den är mångsidig för att NMR baseras på det faktum att atomkärnor roterar kring sin axel (spin) och att det kan vara positivt laddade. Dock innebär detta att man bara kan analysera atomkärnor med udda antal protoner. Med deras spin och laddning gör det att de är som små magneter och kan påverkas av ett externt magnetfält, vilket gör att de kommer antingen justeras parallellt med eller mot magnetfältet varav när de är justerade med magnetfältet befinner de sig i ett lägre energitillstånd. När atomkärnorna bestrålas med elektromagnetisk strålning med en viss frekvens kommer de atomkärnor som är justerade med magnetfältet vändas mot magnetfältet, i ett högre energitillstånd. De signaler man avläser i ett NMR-spektrum är när magnetfältet avlägsnas och atomkärnorna relaxerar, som avger energi och detekteras.

Intuitivt bör alltså varje atomkärna avge en signal, dock är det inte så pass enkelt. Beroende på vad man analyserar, till exempel väteatomer, kan flera protoner *koppla* med varandra som gör att signaler *splittras*. Koppling är en interaktion av grannprotoners magnetfält, det vill säga att deras lokala magnetfält påverkar deras spin. Beroende på hur grannprotoner kopplas med varandra kommer deras signal att splittras till en typ av multiplett (flera signaler). Protoner som befinner sig i samma typ av kemisk och magnetisk miljö sägs vara kemiskt ekvivalenta, till exempel protonerna hos en metylgrupp. De protoner som är kemiskt ekvivalenta registreras i samma signal eftersom deras koppling med varandra är likadana. Om man betraktar exemplet av klorethan (figur 4) så finns det totalt 5 protoner men det registreras totalt 2 signaler, en tripplett och en kvartett. Detta beror på att protonerna med kopplingskonstanten 3.42 är kemiskt ekvivalenta samt de protonerna med kopplingskonstanten 1.49.



Figur 4 Exempel på NMR-spektrum och splittring av signaler för klorethan

Anledningen till att varför signalerna registreras som triplett respektive kvartett kan man förklara med N+1 regeln, där N är antalet grannliggande protoner. Om man först utgår från protonerna i metylgruppen kommer deras signal bli en triplett eftersom har två grannliggande protoner ($2+1=3$). Med samma logik kommer alltså de två andra protonerna bli en kvartett på grund av de tre grannliggande protonerna ($3+1=4$). N+1 regeln baseras på att protonerna är kemiskt ekvivalenta samt hur de grannliggande protonernas spinn orienterar sig och därmed påverkar protonernas magnetiska fält. Beroende på hur många grannliggande protoner som finns kan deras spinn orientera sig på olika sätt som man kan se på figur 4 [7].

1.2 Syfte

Syftet med detta projekt är att undersöka hur det fungerar att syntetisera norbornadien och analysera hur den skulle möta kriterierna för ett MOST-system. Det kommer också undersökas om det går att optimera syntesen av norbornadiener med flödesreaktor gentemot satsvis syntes. Optimeringen kommer undersökas med avseende på val av lösningsmedel och reaktionstid.

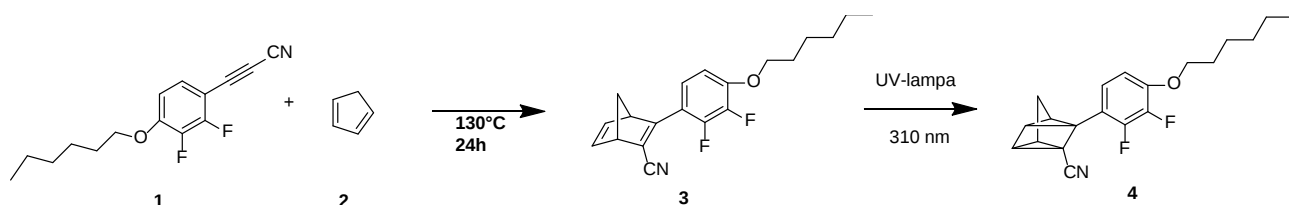
1.2.1 Avgränsningar

Denna rapport kommer inte djupgående förklara de exakta sambanden mellan norbornadienens fysikaliska och kemiska egenskaper, så som absorptionsspektrum, $\Delta H_{\text{Lagring}}$ eller halveringstid. Inte heller kommer det förklaras djupgående hur man eventuellt skulle kunna förbättra specifika egenskaper.

2. Utförande och Resultat

^1H NMR, ^{13}C NMR, COSY NMR och HSQC NMR utfördes med Varian MR-400 spektrometer under frekvensen 400 MHz och 100 MHz. Alla NMR-spektrum analyserades med mjukvaruprogrammet MestReNova. Reaktionerna utfördes på microvågsreaktorn Biotage Initiator+ och flödesreaktorn Syrris Asia Flow Chemistry (Syringe Pump, Pressure Controller, Pressurized Input Store, Reagent Injector, Heater). TLC utfördes på silikaplatlor (Merck, Silica gel 60 F_{254}) och visualiserades med UV-ljus. En fiberkopplad LED-lampa (M365F1 (365 nm)) användes för bestrålning av prover. Vid spektrofotometrisk analys användes Cary 100 Bio UV/Vis-spektrofotometer och Cary 60 UV/Vis-spektrofotometer. Kalorimetriska studier utfördes med en Mettler Toledo DSC 2 apparat. Alla figurer och data förvärvades med MATLAB R2018a och ChemDraw Ultra.

2.1 Satsvis syntes av norbornadien och quadricyklan



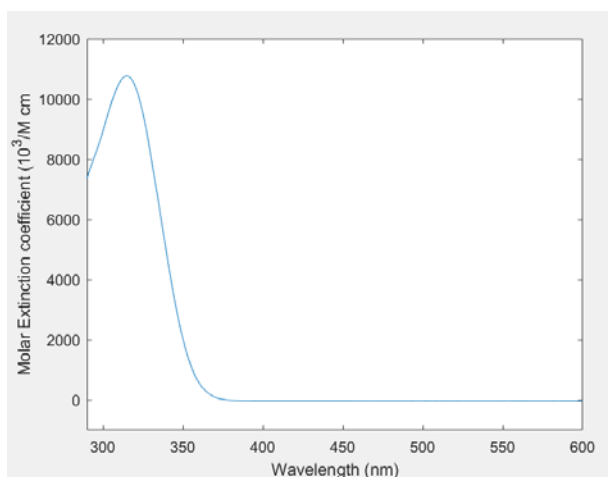
Figur 5 Reaktionsschema för syntes av NBD **3** och QC **4**

Norbornadienen 3-(2,3-difluoro-4-(hexyloxy)fenyl)-2,5-norbornadien-2-karbonitril (**3**) syntetiserades enligt figur 5 genom att blanda 3-(2,3-difluoro-4-(hexyloxy)fenyl)propionitril (**1**) (0.7 g, 2.685 mmol) och 1 ml cyklopenta-1,3-dien (**2**) (~0.7 g, 5.3 mmol), som löstes upp i 1 ml klorbensen. Blandningen fick reagera i 130°C under 24h i en microvågsreaktor. Reaktionsblandningen renades till produkt med kolonnkromatografi och TLC användes för att testa lämpliga elueringssystem och följning av produkt under eluering. Allt lösningsmedel i fraktionerna mellan kolonnerna avdunstades under reducerat tryck. 1:4, 2:5 och 1:2 DCM-hexan testades varav 2:5 systemet valdes då 1:4 och 1:2 eluerade för långsamt respektive för snabbt. För kolonnkromatografien ersattes hexan med petroleum eter då det efterliknar hexans egenskaper och är billigare. Dock gick inte separationerna som väntat främst på grund av föroreningar som fanns med produkten vilket slutade med att ytterligare två kolonner förberedes varav den sista kolonnen användes att annat elueringssystem (6:100 etylacetat-heptan). Efter slutlig avdunstning med vakuumpump återstod 160 mg av produkten, vilket resulterade i 18.1 % utbyte. Produkten bekräftades av NMR spektrum; ^1H NMR (CDCl_3) δ = 7.32 (ddd, J = 8.9, 7.7, 2.4 Hz, 1H), 6.94 (ddd, J = 5.2, 2.9, 0.7 Hz, 1H), 6.88 (dd, J = 5.1, 3.1 Hz, 1H), 6.76 (ddd, J = 9.2, 7.4, 1.9 Hz, 1H), 4.13 (dddd, J = 4.0, 3.2, 1.6, 0.8 Hz, 1H), 4.07 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 3.90 (ddh, J = 3.2, 2.5, 0.8 Hz, 1H), 2.31 (dt, J = 6.9, 1.7 Hz, 1H), 2.20 (dt, J = 6.9, 1.6 Hz, 1H), 1.89 – 1.77 (m, 2H), 1.51 – 1.41 (m, 2H), 1.40 – 1.27 (m, 4H), 0.96 – 0.86 (m, 3H).

En liten mängd produkt bestrålades av en LED-lampa i 24h och analyserades av NMR för att bekräfta full isomerisering till QC (**4**). ^1H NMR (CDCl_3) δ = 6.96 (ddd, J = 8.7, 7.7, 2.3 Hz, 1H), 6.67 (ddd, J = 9.0, 7.4, 2.0 Hz, 1H), 4.01 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 2.63 (dd, J = 4.9, 2.6 Hz, 1H), 2.47 (dt, J = 11.9, 1.4 Hz, 1H), 2.36 (dt, J = 4.6, 1.5 Hz, 1H), 2.33 (ddd, J = 5.0, 2.6, 0.7 Hz, 1H), 2.23 (dt, J = 11.9, 1.5 Hz, 1H), 1.91 (dt, J = 5.1, 1.5 Hz, 1H), 1.80 (dq, J = 7.9, 6.6 Hz, 2H), 1.46 (dtd, J = 9.7, 7.2, 5.0 Hz, 3H), 1.33 (dtd, J = 7.1, 4.8, 4.2, 2.1 Hz, 5H), 0.94 – 0.86 (m, 4H).

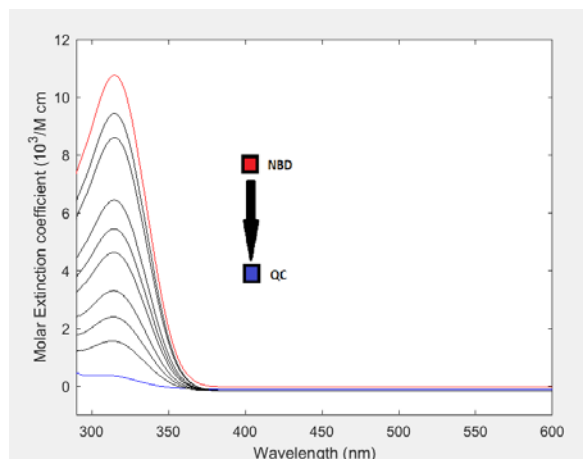
2.1.1 Absorption-, och absorptivitetstudie för norbornadien och quadricyklan

Tre separata prover (A, B, C) förbereddes för mätning av den molära absorptiviteten genom att väga upp 2.48, 2.79 och 2.23 mg av **3** (A, B, resp. C) med aluminiumbåt som späddes till 100 ml toluen med mätkolvar. Mätkolvorna var täckta med aluminiumfolie för förhindring av konversion till quadricyklan. Lösningarna A, B och C fördes över till respektive kuvette och analyserades med spektrofotometer (Cary 60). Lösningarnas respektive absorption sammanställdes (bilaga, figur 1) med samt den genomsnittliga molära absorptiviteten (figur 6) med Lambert-Beers lag.



Figur 6 Medelvärde av 3 olika mätningar av de molära absorptivitetsspektra för NBD **3**

En kuvette med lösning C bestrålades med en LED-lampa i 10 minuter för fotoisomerisering av norbornadien till quadricyklan och analyserades med spektrofotometern. Två grafer togs fram med MATLAB; en där man kunde stegvis se isomeriseringen av norbornadien till quadricyklan med några minuters mellanrum (figur 7) och en där full isomerisation har skett (bilaga, figur 2). Absorptionsmaximum resulterade sig ligga vid 315 nm och har en absorptionsstart vid 370 nm.



Figur 2 Isomerisering av NBD 3 till QC. Den röda linjen är absorptionsspektrumet för NBD och den blå linjen för QC

2.1.2 Kinetisk studie av återisomerisering

En kuvette innehållande lösning C bestrålades med en LED-lampa i 10 minuter och sedan analyserades med spektrofotometer (Cary 100) för mätning av reaktionshastighetskonstanten av återisomeriseringen för quadricyklan till norbornadien. 4 stycken analyser genomfördes under temperaturerna 80°C, 85°C, 90°C respektive 95°C med våglängdsspektrumet mellan 400 och 290 nm med 10 minuter mellan varje skanning (bilaga, figur 3–6). Analysernas längd varierade mellan 350 – 1200 minuter, beroende på om de lämnades över natten eller inte.

För att få fram respektive reaktionshastighetkonstant för varje temperatur sammanställdes grafer med absorptionen mot tiden vid 315 nm (bilaga, figur 7–10) varav en exponentiell fit gjordes med den integrerade hastighetsekvationen för första ordningen (bilaga, figur 11–14):

$$[A] = [A]_0 * e^{-k*t} + C$$

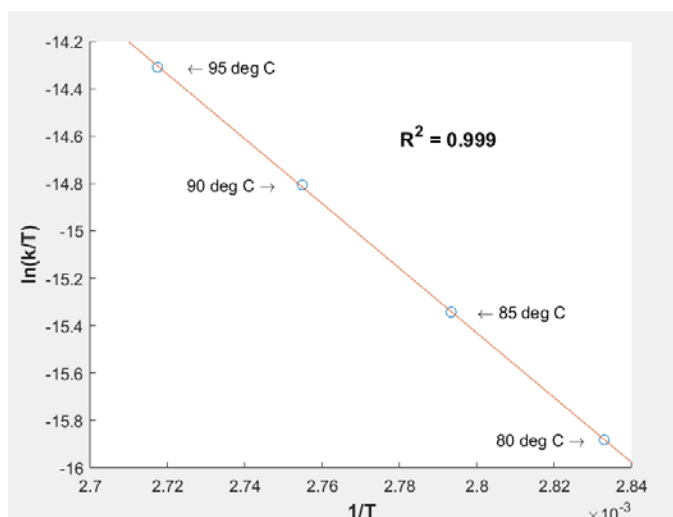
Ekv 1 Första ordningens hastighetsekvation

De hastighetskonstanterna som räknades fram plottades mot den logaritmerade versionen av Eyring ekvationen;

$$\ln \frac{k}{T} = \frac{-\Delta H^\ddagger}{R} * \frac{1}{T} + \ln \frac{\kappa k_B}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}$$

Ekv 2 Eyring ekvationen

och gav följande graf (figur 8).



Figur 3 Plott mot Eyring ekvationen

Med den grafen från figur 7 kunde man extrapolera fram hastighetskonstanten för 25°C och från den kunde man räkna fram halveringstiden (ekvation 3) i 25°C; 267 dagar.

$$T_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k}$$

Ekv 3 Halveringstiden för första ordningens reaktion

2.1.3 Kalorimetrisk studie av återisomerisering

15 mg av norbornadien (**3**) upplöst i deutererad kloroform belystes med en LED-lampa från tidigare studie under minst 24h ty så att all norbornadien var helt isomeriserad till quadricyklan. Lösningssmedlet i quadricyklanlösningen evaporerades genom att flöda kvävgas ner i provet i en isbädd under 30 min. 3 separata prover av QC (Sample1, Sample2, Sample3) förberedes för mätning av energilagring (ΔH). 1.25, 1.12 respektive 1.10 mg av QC vägdes upp i små metalldegler och lades in i DSC apparaten för analys (bilaga, figur 15–17). Ett medelvärde av energilagringen räknades fram till 226.1 J/g ($\pm$ ca 6% skillnad) eller 74.5 kJ/mol.

2.2 Kontinuerlig syntes av norbornadien

Norbornadiensyntesen av (1*S*,4*R*)-3-(benso[*d*][1,3]dioxol-5-yl)-2,5-norbornadien-2-karbonnitril (**6**) (se figur 8) har undersökts om reaktionen kan optimeras, framförallt med hänsyn till kortare reaktionstid, temperatur och miljövänligare lösningssmedel. De experiment som utfördes kan översiktligt ses i tabell 1 och flödesreaktor-uppsättningen som användes kan ses i figur 9 nedan.

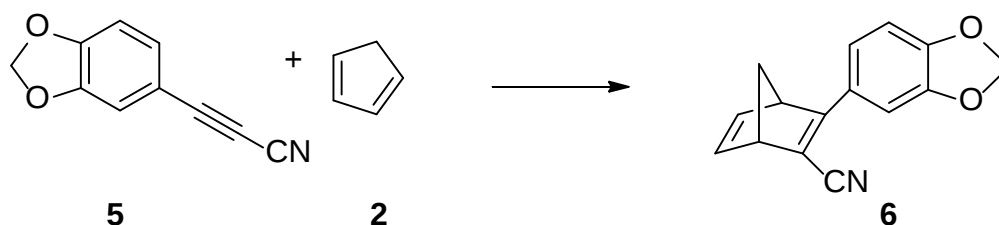


Figur 4 Uppsättning av flödesreaktorn och tillhörande delar

Tabell 2 Experiment som utfördes med flödesreaktorn. X syftar på resultat där inga slutsatser kunde dras.

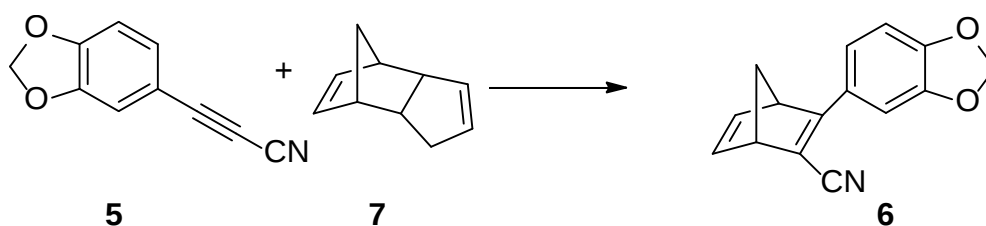
EXPERIMENT	REAKTIONSTID (min)	TEMPERATUR (C)	TRYCK (bar)	LÖSNINGSMEDEL	KONVERTERING
1	40	200	6	Klorbensen	~ 100 %
2	35	200	6	Klorbensen	X
3	30	200	6	Klorbensen	66 %
4	40	150	6	Klorbensen	0 %
5	40	130	6	Klorbensen	0 %
6	10	200	6	Klorbensen	0 %
7	20	200	6	Klorbensen	0 %
8	25	200	6	Klorbensen	0 %
9	30	200	6	Klorbensen	0 %
10	35	200	6	Klorbensen	0 %
11	40	200	6	Klorbensen	X
12	40	190	6	Klorbensen	X
13	40	180	6	Klorbensen	X
14	40	200	15	Toluen	X
15	40	200	6	Mesitylen	X
16	40	200	15	Acetronitril	X

Experiment 1–5 (reaktion enl. figur 8) utfördes med 3-(benzo[d][1,3]dioxol-5-yl)propiolonitril (**5**) (0.1 g) som löstes upp med 5 ml klorbensen och cyklopentadien (**2**) (0.1 ml) som späddes ut med 4.9 ml klorbensen; med ekvivalensförhållandet 1:2.



Figur 9 Reaktionsschema för NBD-syntes med cyklopentadien

Experiment 6–10 (reaktion enl. figur 10) utfördes för att testa om dimeriserad cyklopentadien (**7**) kunde ge samma resultat som experiment 1–3. Experiment 6–10 utfördes med **5** (0.2 g) och **7** (0.16 ml); med ekvivalensförhållandet 1:1.



Figur 10 Reaktionsschema för NBD-syntes med dimer

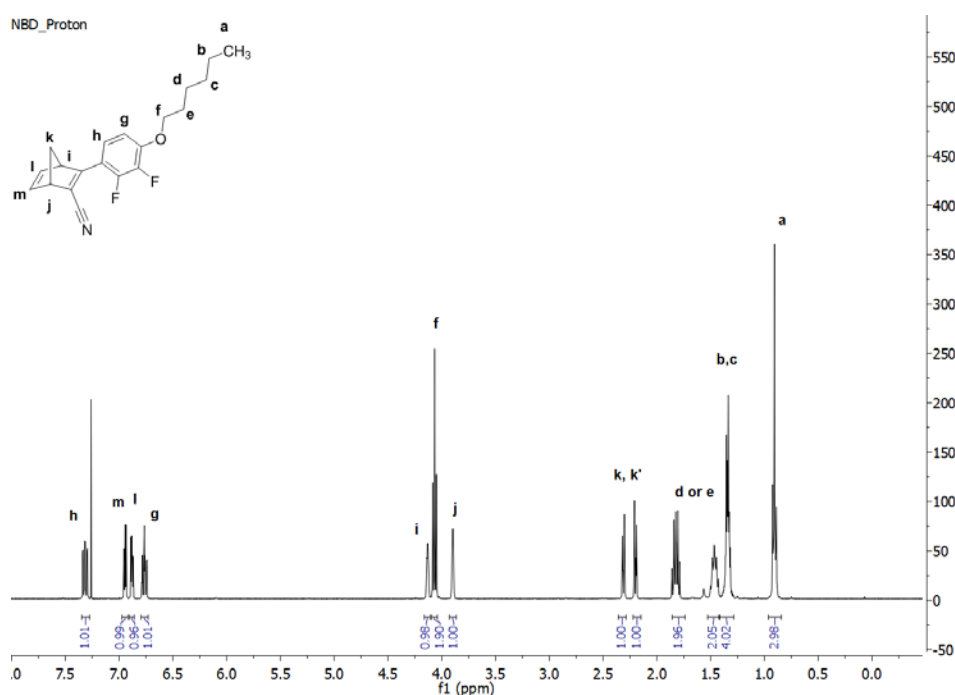
Experiment 11–13 (reaktion enl. figur 9) utfördes för att testa om man kunde replikera experiment 1 med lägre temperatur och dubbel så hög koncentration av **5** och **2**. Experiment 14–16 (reaktion enl. figur 9) utfördes för att testa om man kunde replikera experiment 1 med miljövänligare lösningsmedel. Vid användning av toluen och acetonitril var man tvungen att höja trycket till 15 bar för att förhindra kokning vid 200 grader.

För mätning av konvertering användes NMR genom att jämföra produkt- och reagenstoppar.

3. Diskussion

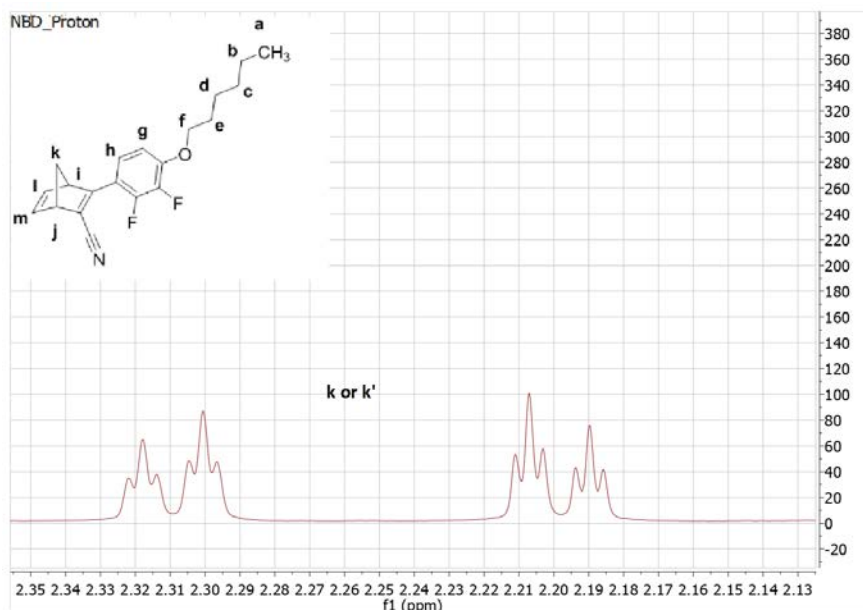
3.1 Analys av NMR

För att bekräfta ren produkt av norbornadienen 3-(2,3-difluoro-4-(hexyloxy)fenyl)-2,5-norbornadien-2-karbonitril (**3**) (avsnitt 2.1) och (1*S*,4*R*)-3-(benzo[d][1,3]dioxol-5-yl)-2,5-norbornadien-2-karbonitril (**6**) (avsnitt 2.2) studerades det ett flertal NMR-spektrum; ^1H NMR, ^{13}C NMR, COSY NMR och HSQC NMR.). I figur 11 kan man se hela ^1H NMR spektrumet för NBD (**3**).



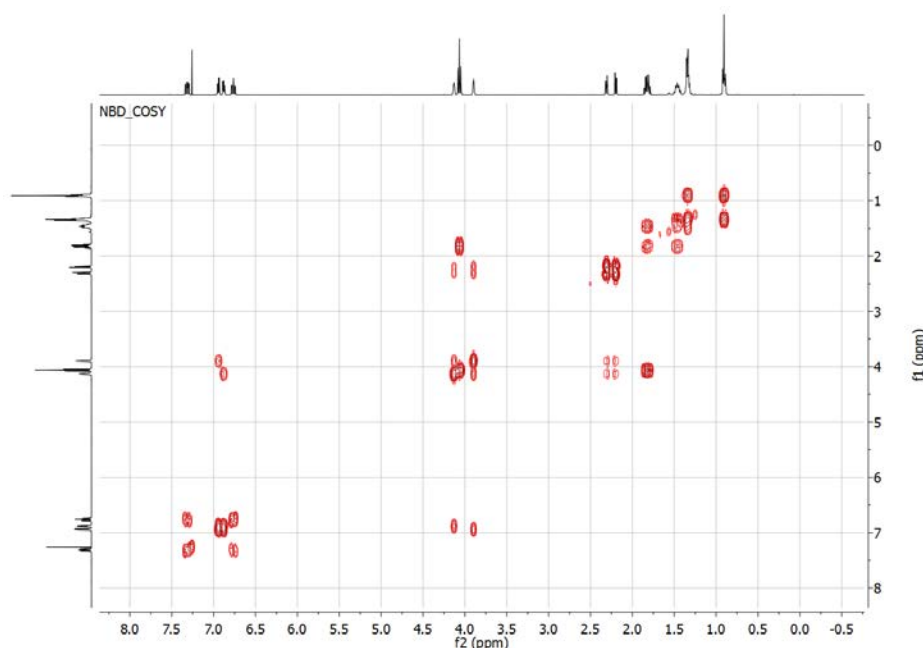
Figur 11 ^1H NMR spektrum av NBD **3**

För att snabbt identifiera om man har lyckats syntetisera NBD finns det "klassiska" toppar man alltid kan se på ett ^1H NMR-spektrum. Det är nämligen topparna från de två protonerna som är bundna på "toppen" av NBD (**k** och **k'**) (se figur 12).



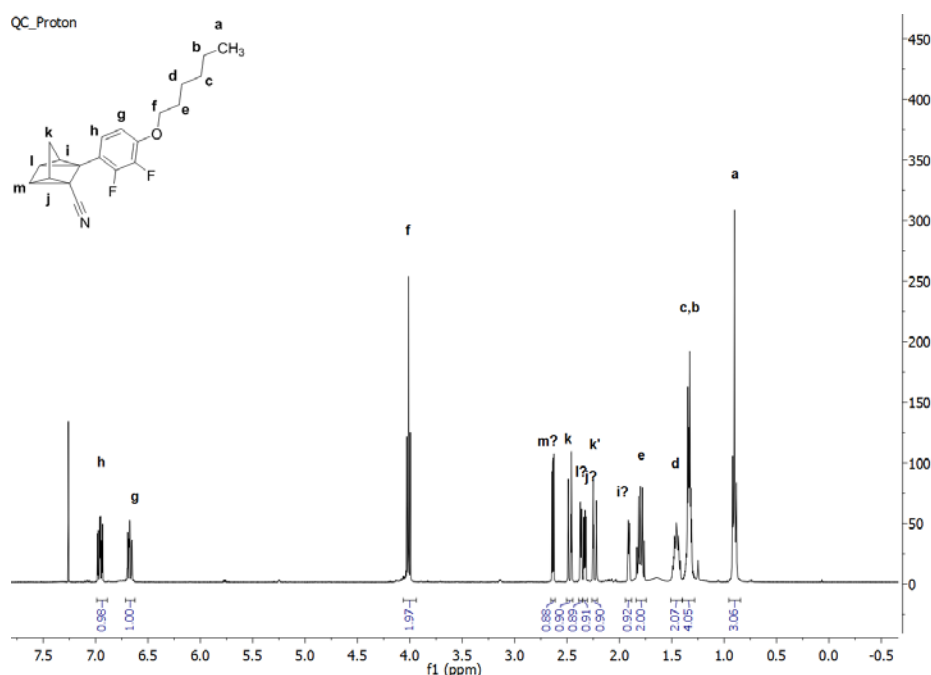
Figur 12 ^1H NMR spektrum av NBD 3; in zoomad.

Men varför ser topparna ut som de gör då? Som förklarat innan i avsnitt 1.1.4 kan toppar splittras bland annat om protonerna resonerar till en närliggande proton, dvs att de kopplar med varandra. Med avseende på en av protonerna, kommer den kopplas till den andra direkt bredvid eftersom de två protonerna inte är kemiskt ekvivalenta. De är inte kemiskt ekvivalenta på grund av den strikta vinkeln mellan kolatomerna som gör att protonerna inte kan röra på sig. Denna splittring av signalen skulle sluta som en enkel dubblett men eftersom protonen kan också koppla till både i och j protonerna gör då att varje splittringssignal blir en tripplett och där med hela (k eller k') signalen blir en dubbel tripplett (dt). Man kan också se hur k eller k' protonerna kopplar med sina grannar genom att studera ett COSY NMR-spektrum (se figur 13).



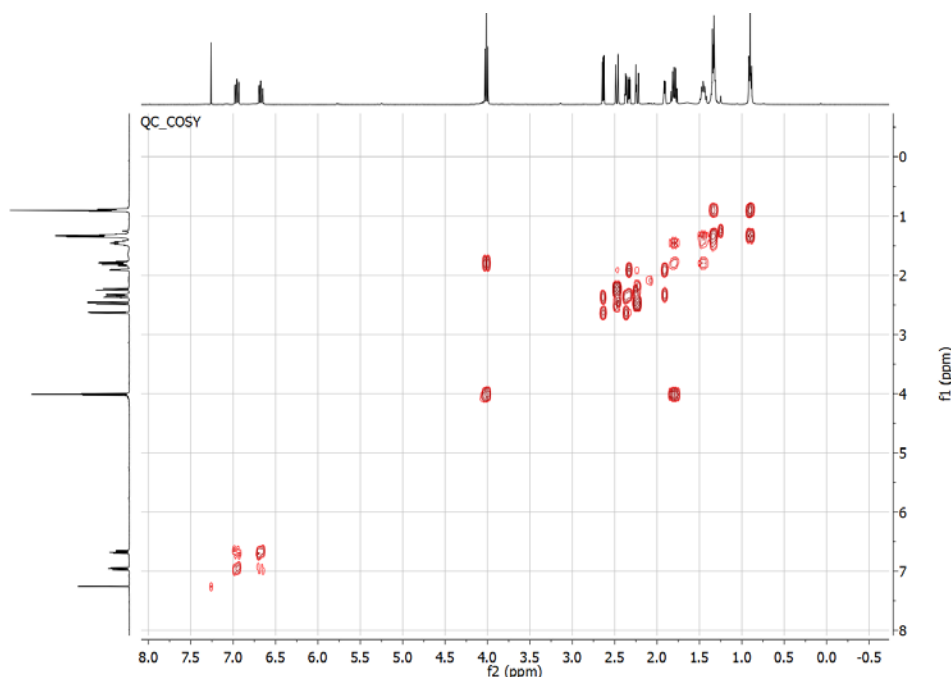
Figur 13 COSY NMR spektrum av NBD 3

Om man låter blicken vandra ned från **k** och **k'** signalen i det övre protonspektrumet möter man en stor och ihop klumpad signal vid (2.2 x 2.3 (f1 x f2)) varav kan man avskilja att det är 4 stycken signaler som står riktigt tätt mellan varandra, det betyder att **k** och **k'** protonerna kopplar med varandra. Om man fortsätter låta blicken vandra rakt ned eller horisontellt möter man signaler som står rakt under **i** och **j** signalerna i protonspektrumet. Eftersom signalerna **i** och **j** är parallella med signalerna **k** och **k'** bevisar det att de kopplar med varandra som tidigare förklarat. Liknande NMR analys kan man göra för NBD med avseende på kolatomerna, dvs vilka kolatomer man har och vilka som kopplar med varandra (med ^{13}C NMR respektive HSQC NMR) (bilaga, figur 18–19). Det var med dessa NMR spektrum att alla toppar på NBD protonspektrum kunde identifieras med samma tankesätt som nyligen demonstrerat. På samma sätt har signaler identifierats för QC som man har gjort för NBD (figur 14).



Figur 14 ^1H NMR spektrum av QC

Här kan man se att många av signalerna med högre kemiskt skift (3.5–7.5 ppm) har blivit lägre skiftade signaler (2.7–1.5 ppm). Detta är för att när NBD isomeriseras till QC bryts de aromatiska resonansbindningarna och blir alifatiska (d.v.s. enkelbindningar som har lägre skift). Alltså är det signalerna för **m**, **i**, **j** och **l** som blir lägre skiftade. Som man kan se på protonspektrumet blir det väldigt tätt mellan signalerna. Detta blir också samma sak för COSY-spektrumet (figur 15) vilket gör det svårt att avgöra vilka signaler tillhör vilken proton. Självklart går det med NMR att identifiera exakt vilka signaler som tillhör vilka protoner för både NBD och QC. Detta skulle dock kräva en djupare analys än vad som är inom ramen för detta arbete och eventuellt skulle fler typer av avancerade 2D-NMR experiment behöva utföras.



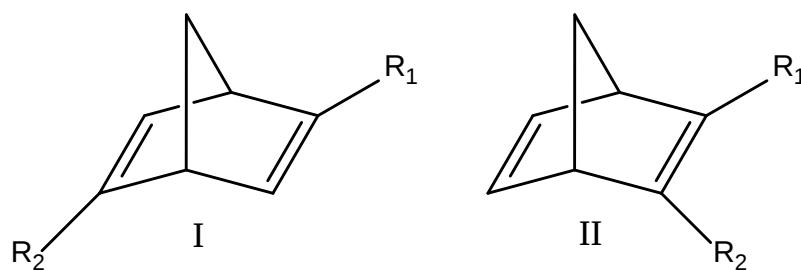
Figur 15 COSY NMR spektrum av QC

3.2 Satsvis syntes- och systemanalys

Utbytet av reaktionen (figur 6) blev märkbart lågt. Detta berodde nog inte på att reaktionen inte blev fullständig från början eftersom TLC analysen som kördes efter reaktionen visade att inget eller väldigt låg mängd av startmaterial fanns. Det låga utbytet kunde bero på att det tog totalt tre separationskolonner för att rena produkten. Främst berodde detta på att det fanns föroreningar eller oönskad produkt i produktlösningen vilket var svårt att rena bort ty de hade liknande R_f värden, men detta påverkade mest för den första kolonnen då det mesta av föroreningarna avlägsnades. I efterhand var det egentligen den andra kolonnen som var ett misslyckande då det användes ett olämpligt elueringssystem samt som att hexanet (som användes för att testa elueringssystemet med TLC) ersattes med petroleum eter. Med den tredje och sista kolonnen lyckades de resterade föroreningarna avlägsnas med det nya elueringssystemet av 6:100 etylacetat-heptan, trots liknande R_f värden mellan produkten och föroreningarna. En annan möjlig orsak till det låga utbytet kunde vara att en del av produkten kan ha reagerat med kiselgelen i kolonnen på grund av att kiselgelen och TLC plattorna har olika pH-värden; vilket skulle förklara varför detta inte märktes på TLC-analysen.

Trots lågt utbyte renades det fram tillräckligt med produkt för att analysera egenskaperna av norbornadienen och quadricyklanet och därmed ge en översiktlig bild av NBD/QC-systemet. För att ett NBD-system ska vara praktiskt tillämpbart behöver systemet uppfylla vissa specifika krav; vilket nämnde i tidigare avsnitt (1.1.1). Dessa krav eller systemegenskaper är svåra att se till att alla uppfylls ideellt och egenskaperna av systemet står i balans med varandra. För att få en viss egenskap, t.ex. mer rödskiftat absorptionsspektrum, resulterar det till att andra egenskaper blir påverkade. Detta gör att (med avseende på fotoisomeriseringsystem) det inte kommer finnas ett universellt system som uppfyller flera behov och istället behöver man olika unika system för specifika behov.

Med absorption-, och absorptivitetstudien kunde vi se vilket absorptionsspektrum respektive molekyl har och om det överensstämmer med solens ljusspektrum samt om quadricyklanets absorptionsspektrum överlappar med norbornadien. Tyvärr så ligger inte norbornadienens absorptionsspektrum inom det synliga ljusets våglängdsspektrum då det synliga ljusets våglängder är inom intervallet 390 – 770 nm [8] och norbornadienen har en absorptionsstart vid 370 nm. Detta är dock en klar förbättring av absorptionsstartjämfört med en osubstituerad norbornadien, vars absorptionsstart är vid 267 nm [1]. Det finns kända taktiker för att påverka norbornadienens spektroskopiska egenskaper så att den blir mer rödfärgad. Utan att börja diskutera om komplicerade metall-komplex så kan man tillägga elektrondonerande eller elektronborttagande och elektrondonerande grupper på en av dubbelbindningarna av norbornadienen (figur 16, typ II) eller så lägger man till elektrondonerande och elektronborttagande grupper på olika dubbelbindningar av norbornadienen (figur 16, typ I), vilket bildar en laddningsöverföringsband mellan de två grupperna [3]. Man kan se på figur 16 (typ I) hur ett laddningsöverföringsband kan bilda ett visst "dragkamps-effekt" mellan elektronerna om R_1 och R_2 är ett elektrondonerande respektive elektronborttagande sidogrupper.



Figur 16 Norbornadien med ett laddningsöverföringsband

Om ens mål för ett norbornadiensystem är att ha en så pass ideal absorptionsspektrum som möjligt så kan det som sagt resultera till andra egenskaper som är mindre ideala. T.ex. om man har starkt elektrondonerande/borttagande grupper kan det negativt påverka halveringstiden och energiförvaringen av systemet [2, 3] dock är det relativt, beroende på vilka behov man har. Dock så har norbornadien **3** en dålig match av solens ljusspektrum på grund av de sidogrupper som den har, men tack vare florgrupperna åstadkoms en hög halveringstid. Orsakerna till varför grupper som flör ökar halveringstiden är oklara men det är väl dokumenterat att norbornadienderivat med florgrupper har höga halveringstider [9]. Alltså är det halveringstiden som är mer ideal för exempelvis långvarig energilösning (så som sommar/vinter-förvaring) men absorptionsegenskaperna påverkas negativt på grund av det. Något annat som påverkades negativt var de kalorimetriska egenskaperna då 74,5 kJ/mol anses relativt lågt jämfört med andra norbornadiener som kan ha energilagringvärde upp till ca 110 kJ/mol [1, 3, 10].

3.3 Kontinuerlig syntes- och systemanalys

Att låta en reaktion ske i en flödesreaktor kan ha många fördelar jämfört med en mikroreaktor. Detta beror givetvis på vilken reaktion det är. Om man till exempel har ett multifas reaktion (gas-vätska eller solid-vätska) så har flödes kemi en stark fördel då man kan ha en mycket större aktiv area. Om en reaktion är exotermisk har man en effektivare värmeöverföring (på grund av den större aktiva arean) och därmed kan man enklare kontrollera reaktionsparametrar så som temperatur [11]. Detta tillämpar sig bland annat för Diels-Alder reaktionen ty den är exotermisk. I och med att man kan effektivt kontrollera temperaturen kan det också leda till mindre risk för att sidoprodukter bildas och därmed ger renare reaktioner. Dock ger inte flödesreaktorn någon stor fördel i detta fall. Eftersom man behöver en reaktionstid på 40 minuter blir flödes hastigheten 50 $\mu\text{l}/\text{min}$, vart går gränsen till att det slutar anses "i flöde"?

Att se hur flödes kemi tillämpades på syntesen av norbornadien **5** blir svårt att säga. Tyvärr gick injektionsloopen av flödesreaktorn sönder vid en okänd tidpunkt så majoriteten av de senare resultaten (någonstans från experiment 11) blev opålitliga eller oklara och inga slutsatser kunde dras. Dock fick man lyckligtvis fram resultat vid experiment 1 och 3 som visade hög konvertering vid mycket lägre reaktionstid. Att påstå att det blev nästan 100 % konvertering vid experiment 1 är lite djärvt då inget lösningsmedel avdunstades innan mätning med NMR vilket gav en extrem stor topp på spektrumet (bilaga, figur 20) som kunde ha dolt eventuella toppar från startmaterial. För smidigare analys av provsammansättning borde kanske NMR ersättas med HPLC för enklare separering av små provvolymmer. Experiment 6–10 testades för att se om man kunde använda dimeriserad cyklopentadien (DCP) vilket skulle innebära att man kunde hoppa över en långdragen destillering- och värmningsprocess ifall experimenten fungerade. Dock så gjorde det inte och NMR-spektrum visade många okända toppar vilket tydde på sidoreaktioner.

Målet med MOST är att man ska kunna använda NBD/QC-systemet helt utan lösningsmedel men det är en lång väg dit. Normalt när man syntetiserar används klorbensen då den har en hög kokpunkt, men den är dock inte miljövänlig med avseende på luft- och vattenmiljöer samt så är den problematisk för avfallshantering, och så är den mycket giftig med avseende på hälsa [12]. Alltså är det fördelaktigt att ersätta klorbensen med "grönare" lösningsmedel. Olika riskanalyser använder sig av olika modeller så det är svårt att hitta "gröna" lösningsmedel som erbjuder bra löslighet men även hög koktemperatur, men onekligen är de lösningsmedlen som testades (toluen, mesitylen och acetonnitril) bättre än klorbensen [12, 13, 14]. Dock som sagt så gick injektionsloopen sönder och det är oklart hur reaktionen beter sig med dessa lösningsmedel, ty lösningsmedel kan påverka reaktionens löslighet, stabilitet och reaktionshastighet [15].

4. Slutsats

Att tillverka ett NBD/QC-system för MOST applikationer är komplicerat. Det är svårt att optimera ett system med avseende på en viss egenskap utan att påverka andra egenskaper. Som sagt finns det ingen, och kommer förmodligen aldrig finnas, ett universellt system som täcker alla behov. QC från NBD **3** skulle eventuellt passa bra för långvarig energilagring från sommar till vinter om NBD med avseende på systemets långa halveringstid, dock hade ett bättre absorptionsspektrum som överensstämde solens ljusspektrum samt lite högre energikapacitet behövts.

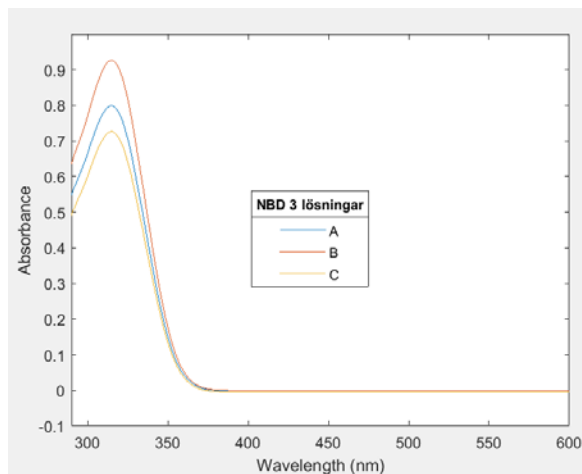
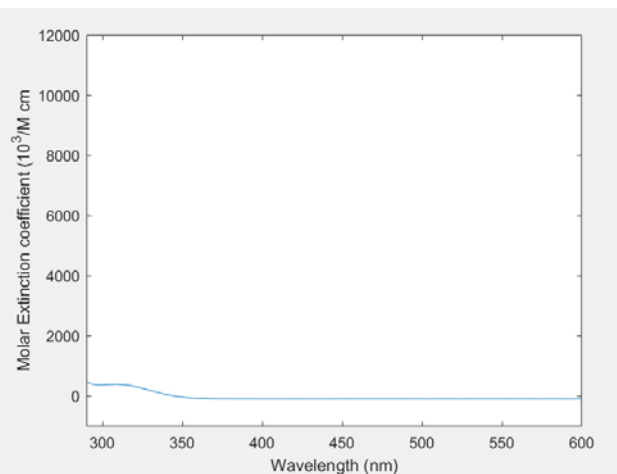
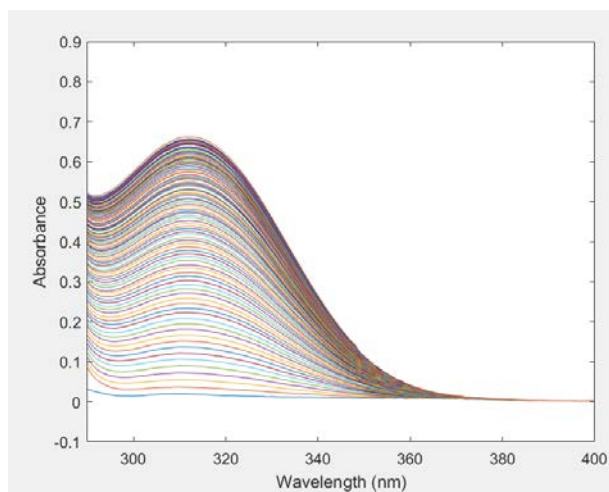
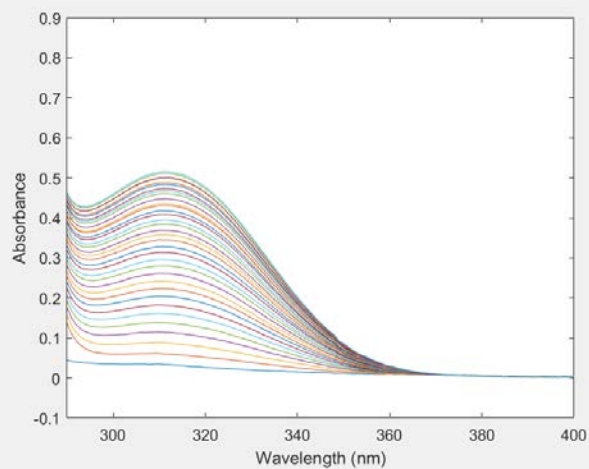
Att försöka optimera syntesen med en flödesreaktor istället för en microvågsreaktor gick inte som väntat. Reaktionstiden gick upp till 40 minuter för att få full konvertering, vilket innebar att flödes hastigheten var 50 $\mu\text{l}/\text{min}$. Detta i sig är ingen stor skillnad från att anses "stilla" som i en satsvis syntes. Samt om man vill ha längre temperatur (för mindre energiförbrukning) behöver man en längre reaktionstid och därmed en ännu lägre flödes hastighet. I dagsläget är det alltså ingen större fördel med att använda en flödesreaktor för NBD-syntes. Samt så är det inte heller lika lätt att utföra reaktionen med samma parametrar från flödesexperimenten i microreaktorn, ty då blir det svårt att kontrollera tryck och temperatur eftersom reaktionen är exoterm samt så blir det högre risk för sidoreaktioner att ske. Istället kommer det nog i framtiden bli aktuellt att kontinuerligt syntetisera norbornadiener när MOST-systemet ska kommersialiseras. Man bör dock överväga att lägga tid för nya projekt för att ersätta farliga lösningsmedel med miljövänligare alternativ under tiden MOST-system undersöks.

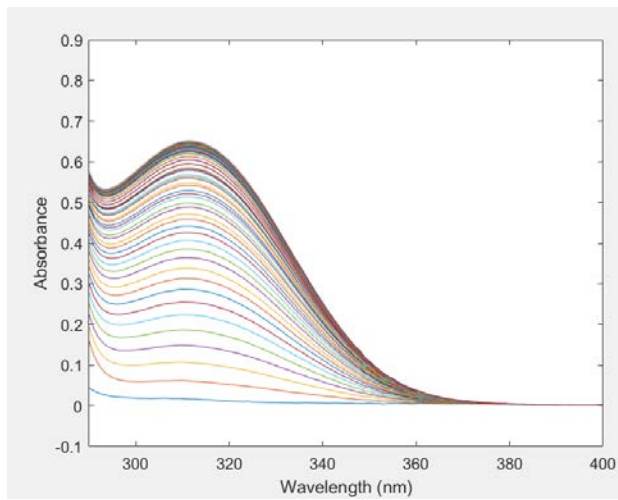
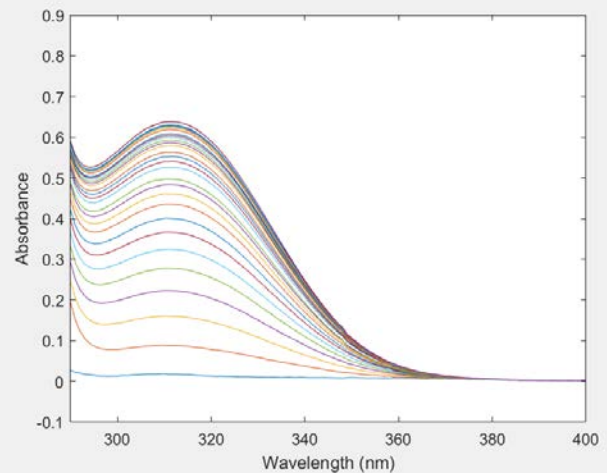
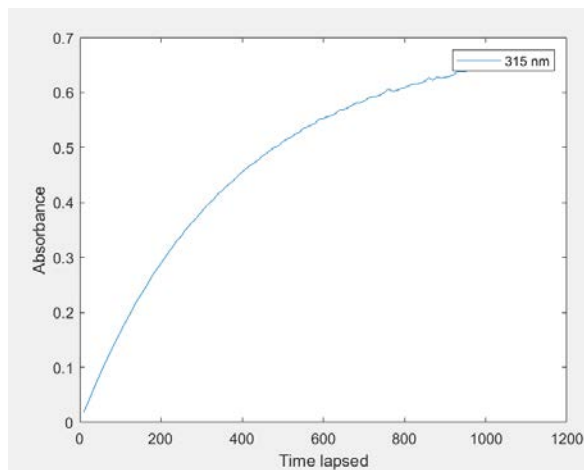
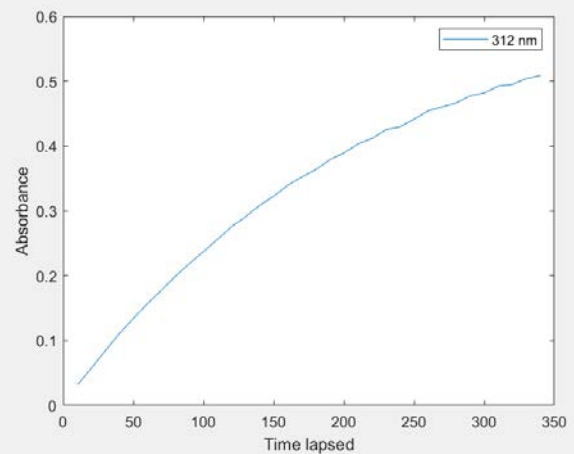
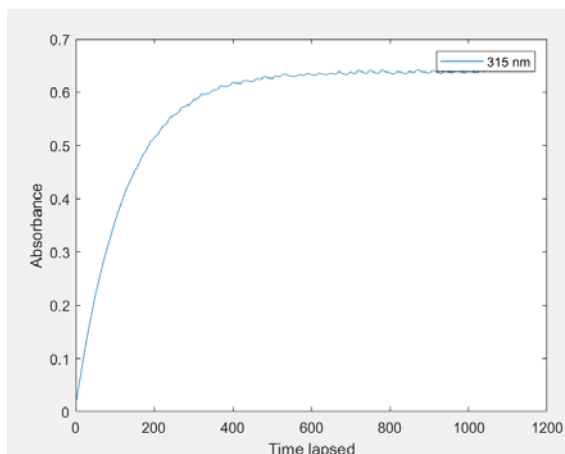
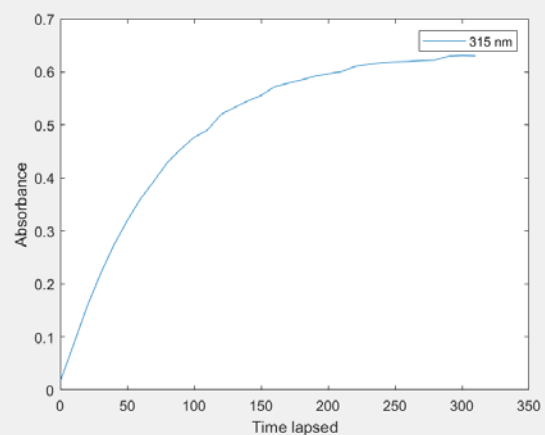
Referenser

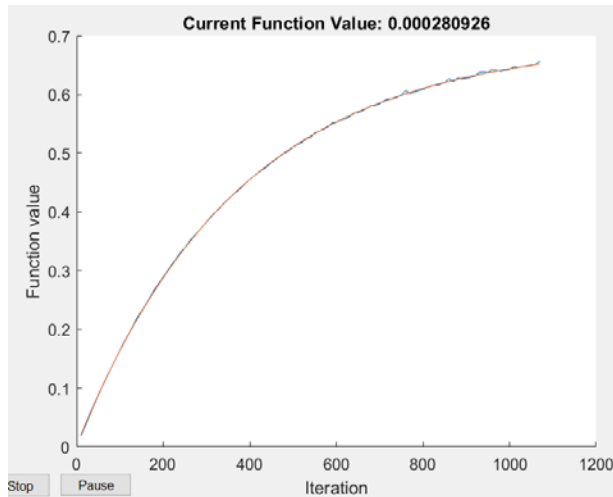
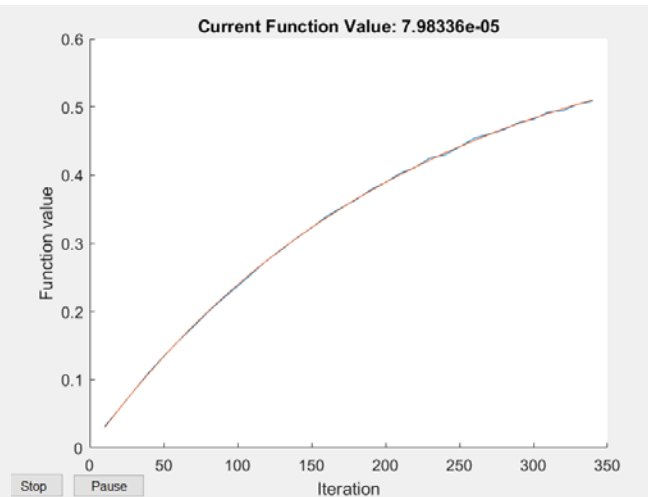
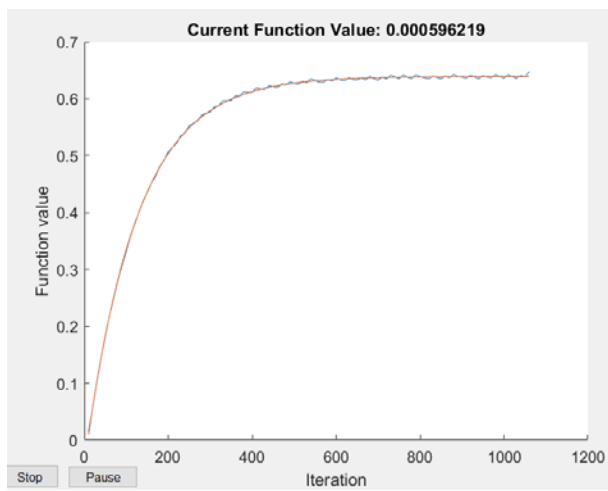
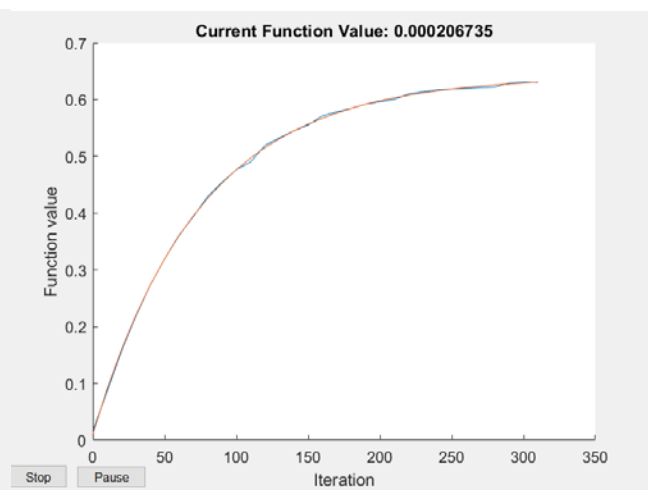
1. Quant M, Lennartson A, Dreos A, Kusima M, Erhart P, Börjesson K, Moth-Poulsen K. Low Molecular Weight Norbornadiene Derivates for Molecular Solar-Thermal Energy Storage. *CHEMISTRY A European Journal* [Internet]. 2016 [citerad 6 april 2018] 22(37):13265–13274. Tillgänglig från: <https://doi.org/10.1002/chem.201602530>
2. Moth-Poulsen K, Lennartson A, Roffey A. Designing photoswitches for molecular solar thermal energy storage. *Tetrahedon Letters* [Internet]. 2015 [citerad 6 april 2018] 56(2015):1457–1465. Tillgänglig från: <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2015.01.187>
3. V.A Bren, A.D Dubonosov, V.I Minkin, V.A Chernov. Norbornadiene–quadricyclane — an effective molecular system for the storage of solar energy. *Russian Chemical Reviews* [Internet]. 1991 [citerad 27 maj 2018] 60(5):451–456. Tillgänglig från: <http://iopscience.iop.org/article/10.1070/RC1991v060n05ABEH001088>
4. Jorner K, Dreos A, Emanuelsson R, El Bakouri O, Fdez. Galván I, Roffey A, Börjesson K, Feixas F, Lindh R, Zietz B, Moth-Poulsen K, Ottosson H. Unraveling Factors Leading to Efficient Norbornadiene-Quadricyclane Molecular Solar-Thermal Energy Storage Systems. *Journal of Materials Chemistry* [Internet]. 2017 [citerad 31 maj 2018] 24(5):12369–12378. Tillgänglig från: <https://doi.org/10.1039/C7TA04259K>
5. Ugleholdt Petersen A, Jevric M, Moth-Poulsen K. Triazole functionalized Norbornadiene-Quadricyclane Photoswitches for Solar Energy Storage. *European Journal of Organic Chemistry* [Internet]. 2018 [citerad 31 maj 2018]. Tillgänglig från: <https://doi.org/10.1002/ejoc.201800558>
6. The Nobel Prize in Chemistry 1950 [Internet]. *Nobelprize.org*. Nobel Media AB; 2014 [citerad 30 maj 2018]. Tillgänglig från: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1950/
7. McMurry J. *Fundamentals of Organic Chemistry*. 7 uppl. Belmont: Brooks/Co; 2007
8. Nordling C. Ljus. I: *Nationalencyklopedin* [Internet]. 2018 [citerad 27 maj 2018]. Tillgänglig från: <http://www.ne.se/uppslagsverk/encyklopedi/lång/ljus>
9. Nagai T, Fujii K, Takahashi I, Shimada M. Trifluoromethyl-Substituted Donor–Acceptor Norbornadiene, Useful Solar Energy Material. *Bulletin Chemical Society Japan* [Internet]. 2001 [citerad 28 maj 2018] 74:1673–1678. Tillgänglig från: <https://doi.org/10.1246/bcsj.74.1673>
10. Dreos A, Börjesson K, Wang Z, Roffey A, Norwood Z, Kushnir D, Moth-Poulsen K. Exploring the potential of a hybrid device combining solar water heating and molecular solar thermal storage. *Energy Environmental Science* [Internet]. 2017 [citerad 28 maj 2018] 10:728–734. Tillgänglig från: <https://doi.org/10.1039/c6ee01952h>

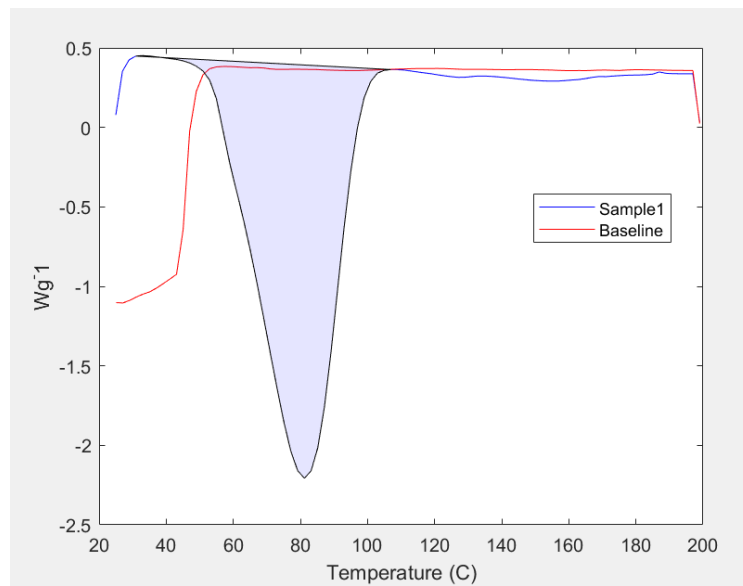
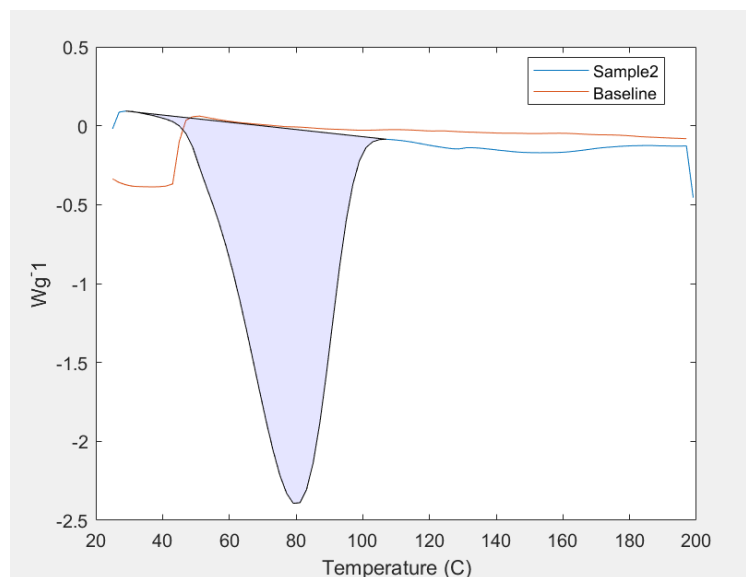
11. Plutschack M.B, Pieber B, Gilmore K, Seeberg P.H. The Hitchhiker's Guide to Flow Chemistry. Chemical Reviews [Internet]. ASC Publications 2017 [citerad 29 maj 2018] 117(18):11796–11893. Tillgänglig från: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00183>
12. ACS Green Chemistry Institute® Pharmaceutical Roundtable. Solvent Selection Guide: Version 2.0 [Internet]. March 21, 2011. [Citerad 29 maj 2018] Tillgänglig från: <http://www.acs.org/content/acs/en/greenchemistry/research-innovation/tools-for-green-chemistry.html>
13. Byrne F.P, Jin S, Paggiola G, Petchey T.H.M et al. Tools and techniques for solvent selection: green solvent selection guides. Sustainable Chemical Process [Internet]. 2016 [citerad 29 maj 2018] 4(7). Tillgänglig från: <https://doi.org/10.1186/s40508-016-0051-z>
14. Tobiszewski M, Namiesnik J, Pena-Pereira F. Environmental risk-based ranking of solvents using the combination of a multimedia model and multi-criteria decision analysis. Green Chem [Internet]. 2017 [citerad 29 maj 2018] 19:1034–1042. Tillgänglig från: <https://doi.org/10.1039/c6gc03424a>
15. Solvent effects on chemical reaction [Internet]. Indien: Worldofchemicals.com; 2018 [citerad 29 maj 2018]. Tillgänglig från: <http://www.worldofchemicals.com/559/chemistry-articles/solvent-effects-on-chemical-reaction.html>

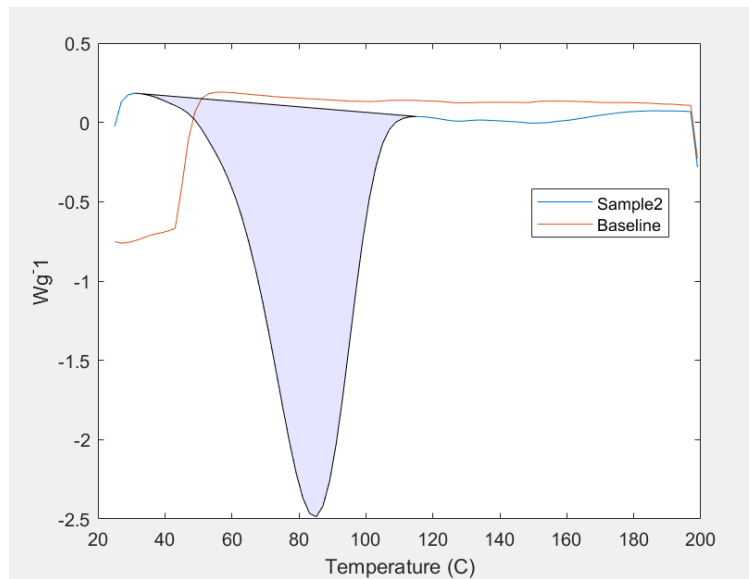
Bilaga

Absorption-, och absorptivitetstudie för NBD och QC:**Figur 1** Absorptionspektra av NBD (3), lösning A, B och C**Figur 2** Absorptivitetspektra för QC**Kinetisk studie av återisomerisering:****Figur 3** Absorptionspektra 80°C**Figur 4** Absorptionspektra 85°C

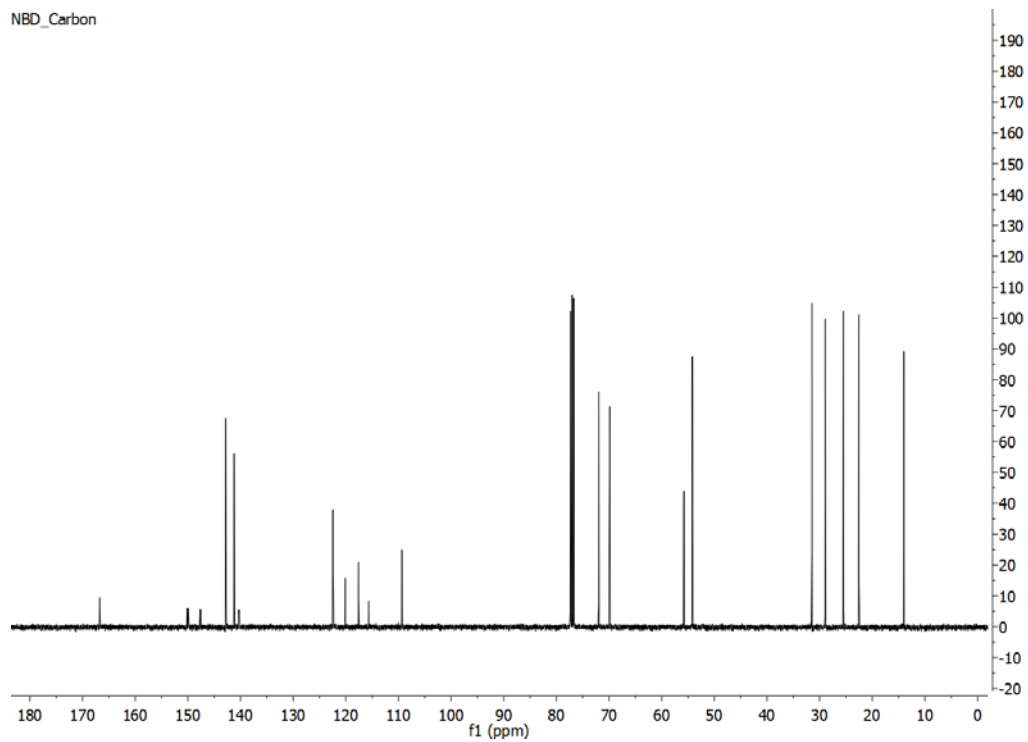
**Figur 5** Absorptionspektra 90°C**Figur 6** Absorptionspektra 95°C**Figur 7** Abs mot tid, 80°C**Figur 8** Abs mot tid, 85°C**Figur 9** Abs mot tid, 90°C**Figur 10** Abs mot tid, 95°C

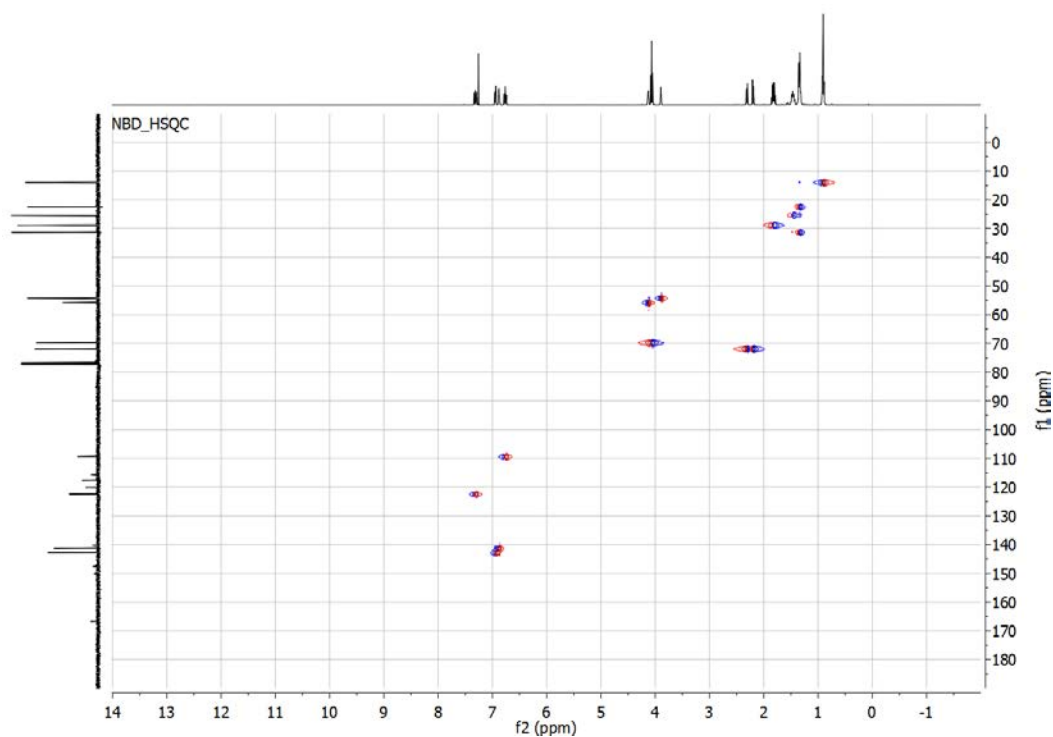
**Figur 11** Exponentiell fit, 80°C**Figur 12** Exponentiell fit, 85°C**Figur 13** Exponentiell fit, 90°C**Figur 14** Exponentiell fit, 95°C

Kalorimetrisk studie av återisomerisering:**Figur 15** DSC termogram, sample 1**Figur 16** DSC termogram, sample 2

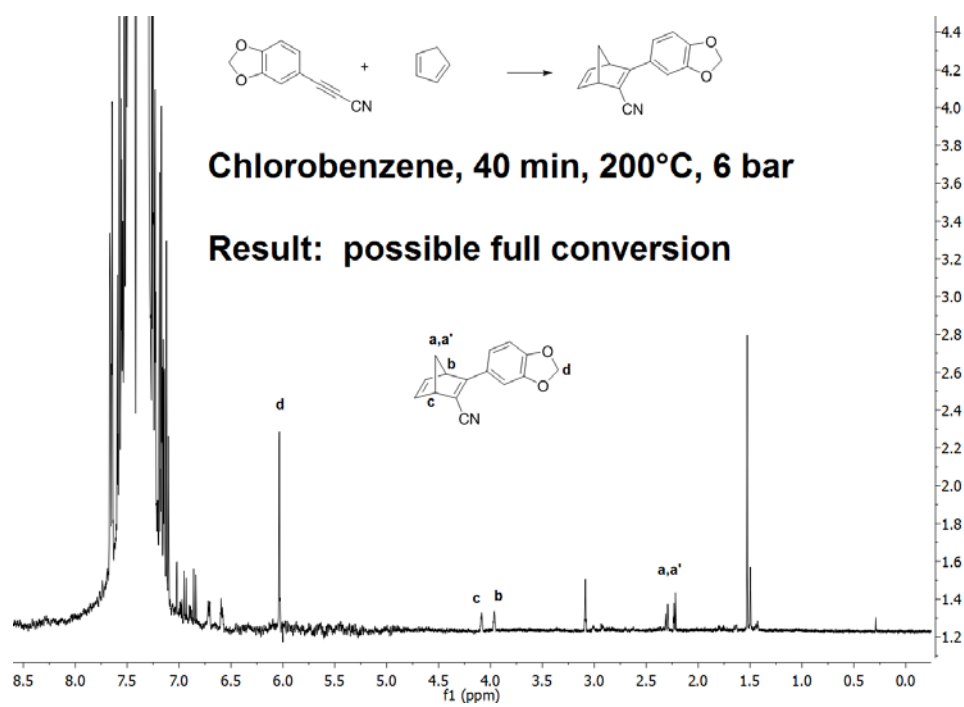
**Figur 17** DSC termogram, sample 3

NMR analys:

**Figur 18** NBD 3 ¹³C NMR spektrum



Figur 19 NBD 3 HSQC NMR spektrum

Kontinuerlig syntes- och systemanalys:Figur 20 NBD 5 ^1H NMR spektrum