

ビスアゾベンゼン誘導体の光異性化による固液相変化および蓄熱特性

(九大院工¹・九大 CMS²) ○山中 雄太¹・森川 全章^{1,2}・君塚 信夫^{1,2}

Photon energy storage and phase change properties of bisazobenzene photoswitches

(¹Grad. Sch. of Eng., Kyushu Univ., ²CMS, Kyushu Univ.)

○Yuta Yamanaka,¹Masa-aki Morikawa,^{1,2} Nobuo Kimizuka^{1,2}

Azobenzene derivatives are promising as solar thermal fuels that absorb and store photon energy and release it as heat upon *E-Z* isomerization. However, the isomerization enthalpy is relatively small, so the energy density needs to be increased for practical applications. In this study, we have synthesized bisazobenzene derivatives and achieved more than two-fold higher energy density than the conventional azobenzene derivatives by harnessing the enthalpy of isomerization due to the two azobenzene groups and the latent heat of *Z* (liquid)-to-*E* (crystal) phase change.

Keywords : bisazobenzene, photoisomerization, phase change, molecular solar thermal fuel

太陽光エネルギーを有効活用する技術の一つとして、光安定性の高いアゾベンゼン分子の光異性化現象を光化学蓄熱システムに応用する Molecular Solar Thermal Fuel が興味を集めている。一方、アゾベンゼン誘導体の *Z-E* 異性化におけるエンタルピー変化 ΔH (蓄熱量) が比較的低い課題がある。本研究では、一つのフェニル基を二つのアゾ基により共有したビスアゾベンゼン誘導体 **1**, **2** を開発し (Fig. 1)、単位重量当たりのエネルギー密度向上を図った。また、*E-Z* 異性化と固-液相変化を同期させ、*Z* 体 (液体) $\rightarrow$ *E* 体 (固体) 転移の潜熱を導入することによる貯蔵エネルギー密度の増大について検討した。

ビスアゾベンゼン誘導体 (*E, E*)-**1** と (*E, E*)-**2** は、それぞれ室温にて液体、固体として得られ、溶液中において従来のアゾベンゼン誘導体と同様の異性化特性を示した。UV 光照射により得られた液体 **1** について DSC 測定を行ったところ、昇温過程において *Z* $\rightarrow$ *E* 熱異性化に基づく $\Delta H = -102$ kJ/mol (230 J/g, *Z* 体 100% 換算) の発熱が観測された。これは従来のアゾベンゼン誘導体の約 2 倍の異性化熱に相当する。一方、(*E, E*)-**2** は UV 光照射による光異性化に伴って固体から液体へ光相変化した。また、得られた液体 **2** の DSC 測定から昇温過程において *Z* $\rightarrow$ *E* 熱異性化と同時に (*E, E*)-**2** の結晶化による発熱 (320 J/g, *Z* 体 100% 換算) が観測され、異性化熱と相変化潜熱を組合せることにより貯蔵エネルギー密度を大きく向上させることに成功した。

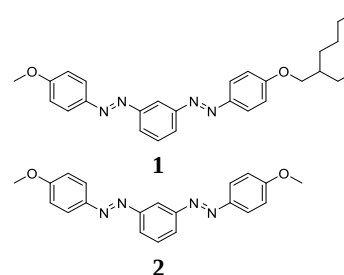


Fig. 1 Chemical structures of bisazobenzene derivatives.