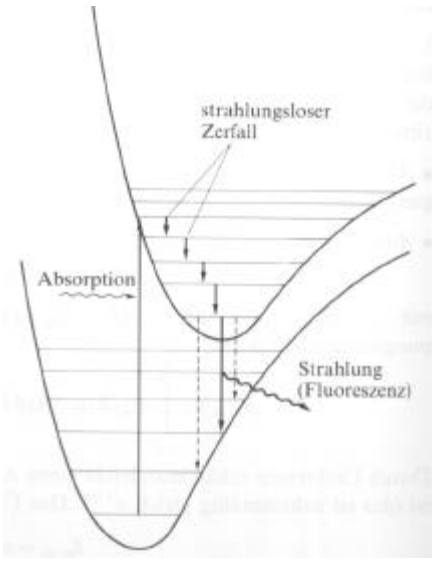
Protokoll

über Versuch Nr. 10

Fluoreszenz-Solarkollektoren

1. Allgemeiner Teil

Ziel des Versuchs ist es, eine mit einem Fluoreszenzfarbstoff eingefärbte Plexiglasscheibe herzustellen. Diese kann als Fluoreszenz-Solarkollektor genutzt werden, da sie im Stande ist, auch diffuse Lichtstrahlung zu konzentrieren, im Gegensatz zu Spiegeln und Linsen, die gerichtete Strahlung benötigen. Da Plexiglas (Polymethylmethacrylat) einen höheren Brechungsindex als Luft hat, wird einfallendes Licht gebrochen. In der Platte findet Absorption statt und das emittierte Fluoreszenzlicht wird in der Platte durch Totalreflexion geleitet und kann die Platte nur an den Stirnflächen verlassen. Dadurch erzielt man den Effekt der Lichtbündelung.
Fluoreszenz entsteht durch Anregung eines Elektrons aus dem Grundzustand S_0 in den ersten angeregten Zustand S_1. Durch Stöße mit der Umgebung verliert es Energie und fällt strahlungslos in das unterste Schwingungsniveau von S_1 zurück. Von hier kann es durch spontane oder induzierte Emission in den Grundzustand zurückkehren und dabei das Fluoreszenzlicht emittieren. Dieses Fluoreszenzlicht hat dabei eine geringere Energie, d. h. ein längere Wellenlänge als das Absorptionslicht. Daher fluoreszieren viele Stoffe intensiv im sichtbaren bereich, wenn man sie mit ultraviolettem Licht anregt.

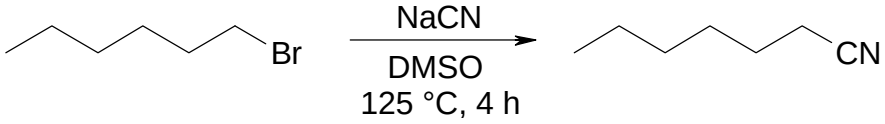


Als Farbstoff verwendet man ein Perylensystem (s. u.). Aufgrund des starren Baus ist es besonders zur Fluoreszenz geeignet, da keine Energie an die Rotationsfreiheitsgrade abgegeben werden kann. Weiterhin hat dieser Farbstoff den Vorteil, dass er in der organischen Matrix löslich ist, er zeigt sehr hohe Lichtechtheit (Photostabilität), eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute. Darüber hinaus ist die Überlappung von Absorptions- und Fluoreszenzspektrum gering (großer Stokes-Shift).
Als festes Trägermaterial für Fluoreszenz-Solarkollektoren wird Polymethylmethacrylat (PMMA, Plexiglas) verwendet, das mit seinem Brechungsindex von etwa 1.5 und seiner hohen Transparenz und Lichtechtheit optimale optische Eigenschaften besitzt.

2. Experimenteller Teil

Die Darstellung des Farbstoffes N,N'-Di-(7-tridecyl)-perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid erfolgt über folgende Stufen:

n-Hexylcyanid:



In einem 500-ml-Rundkolben mir Rückflusskühler werden 49.5 g (300 mmol) n-Bromhexan und 16.4 g (336 mmol) Natriumcyanid in 250 ml DMSO vier Stunden unter Rückfluss auf ca. 125 °C erhitzt. Dabei geht alles Natriumcyanid in Lösung. Nach dem Abkühlen gießt man das Reaktionsgemisch auf 500 ml Wasser und extrahiert drei Mal mit je 200 ml Chloroform. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 200 ml halbkonzentrierter Salzsäure, anschließend mit 200 ml Wasser gewaschen. Man trocknet über Magnesiumsulfat. Das Trockenmittel wir abfiltriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird im Vakuum fraktioniert destilliert.
Man erhält das Produkt als farblose Flüssigkeit.

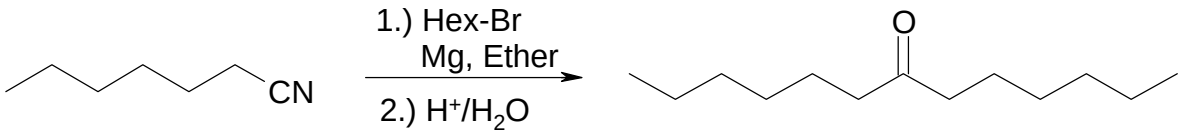
Ausbeute: 31.6 g (95 %)

Sdp.: 50 °C / 0-10 mbar

IR (Film): ν = 2959 cm^{-1} s, 2933 s, 2861 s, 2247 m (CN), 1630 vw, 1467 m, 1428 m, 1380 w, 1328 vw, 1116 vw, 1063 w, 948 w, 886 w, 844 vw, 726 w.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$/TMS, 300 MHz): δ = 0.86 (t, 3 H, CH_3), 1.27 (m, 4 H, CH_2), 1.38 (m, 2 H , CH_2), 1.59 (m, 2 H, CH_2), 2.27 (t, 2 H, CH_2CN).

7-Tridecylketon:



Die folgende Reaktion wird unter Schutzgas durchgeführt. In einem 500-ml-Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter werden 8.21 g (342 mmol) Magnesium in 20 ml absolutem Ether vorgelegt. Durch den Tropftrichter gibt man langsam 56.4 g (342 mmol) n-Bromhexan in 50 ml absolutem Ether. Am Aufschäumen kann man erkennen, dass die Grignard-Reaktion in Gang kommt. Wenn alles zugetropft ist, erhitzt man noch 1.5 Stunden zum Rückfluss. Zu dieser Lösung tropft man eine Lösung von 31.6 g (285 mmol) Hexylcyanid in 50 ml absolutem Ether. Nach vollendeter Zugabe wird noch 3.5 Stunden zum

Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionslösung auf 200 ml gesättigte Ammoniumchloridlösung getropft. Dabei entsteht ein gelber Niederschlag. Man extrahiert drei Mal mit je 200 ml Ether, wäscht die vereinigten Etherphasen mit je 100 ml gesättigter Natriumhydrogensulfitlösung, Natriumhydrogencarbonatlösung und anschließend mit 50 ml Wasser. Die erhaltene gelbe Lösung wird über Magnesiumsulfat getrocknet und nach dem Abfiltrieren vom Trockenmittel das Lösemittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird im Vakuum fraktioniert destilliert.
Man erhält das Produkt als farblose Flüssigkeit, die bei Raumtemperatur erstarrt.

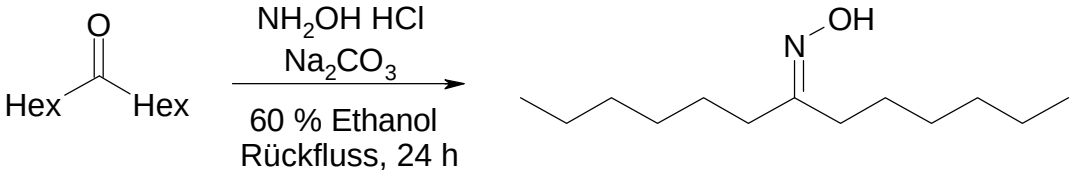
Ausbeute: 26.8 g (47 %)

Sdp.: 105 °C / 0-10 mbar

IR (Film): ν = 3392 cm^{-1} m, 2955 s, 2928 s, 2856 s, 1705 s, 1666 vw, 1467 m, 1418 w, 1372 w, 1125 vw, 1079 vw, 987 vw, 894 vw, 802 vw, 721 m.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$/TMS, 300 MHz): δ = 0.88 (t, 6 H, CH_3), 1.28 (m, 12 H, CH_2), 1.56 (q, 4 H CH_2), 2.38 (t, 4 H, CH_2C=O).

Di-n-hexylketoxim:



In einem 500-ml-Dreihalskolben werden 19.7 g (99.6 mmol) Di-n-hexylketon und 10.4 g (149 mmol) Hydroxylaminhydrochlorid in 100 ml 96 % Ethanol und 50 ml Wasser aufgeschwemmt. Unter Rühren versetzt man mit 19.0 g (179 mmol) Natriumcarbonat. Dabei schäumt das Reaktionsgemisch leicht auf. Die Suspension wird 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen gießt man auf 200 ml Wasser. Man extrahiert vier Mal mit je 100 bis 200 ml Methyl-*tert*-butylether. Die vereinigten Etherphasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und nach dem Abfiltrieren des Trockenmittels das Lösemittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird im Hochvakuum fraktioniert destilliert.
Man erhält das Produkt als farblose Flüssigkeit.

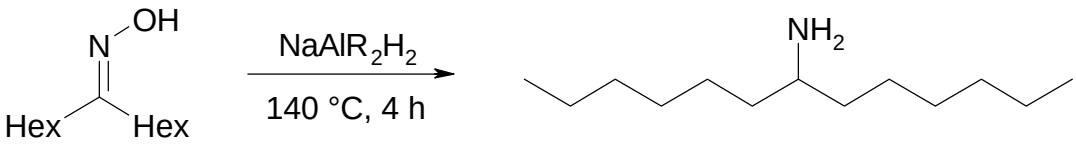
Ausbeute: 16.9 g (80 %)

Sdp.: 125 °C / 6 · 10^{-1} mbar

IR (Film): ν = 3248 cm^{-1} m br., 2957 s, 2928 s, 2859 s, 1658 w, 1467 m, 1379 s, 1355 vw, 1181 vw, 1119 w, 1009 w, 961 m br. (N-O), 890 vw, 726 w.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$/TMS, 300 MHz): δ = 0.88 (t, 6 H, CH_3), 1.30 (m, 12 H CH_2), 1.48 (m, 4 H, CH_2), 2.17 (m, „ H, CH_2-C=NOH), 2.33 (m, 2 H, CH_2-C=NOH), 9.6 (s, 1 H, N-OH).

1,1-Di-n-hexylmethylamin:



91.7 g (317 mmol) einer 70 %-igen Lösung von Natriumaluminiumbis-(2-methoxyethoxo)-dihydrid in Toluol werden in einem 250-ml-Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter auf 140 °C erhitzt. Dazu tropft man 16.9 g (79.3 mmol) Di-n-hexylketoxim. Hierbei entwickelt sich unter Schäumen Wasserstoff. Nach beendeter Zugabe erhitzt man vier Stunden auf 140 °C. Nach dem Abkühlen tropft man das Reaktionsgemisch auf 200 g Eis, dann stellt man mit Natronlauge stark basisch. Die basische Lösung wird sofort drei Mal mit je 200 ml Methyl-*tert*-butylether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und nach dem Abfiltrieren des Trockenmittels das Lösemittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird im Hochvakuum fraktioniert destilliert.
Man erhält das Produkt als farblose Flüssigkeit.

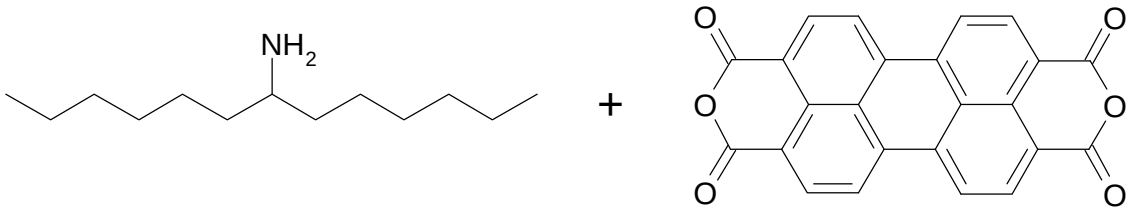
Ausbeute: 11.5 g (73 %)

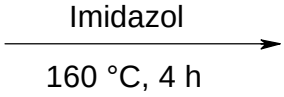
Sdp.: 75 °C / $3.0 \cdot 10^{-1}$ mbar

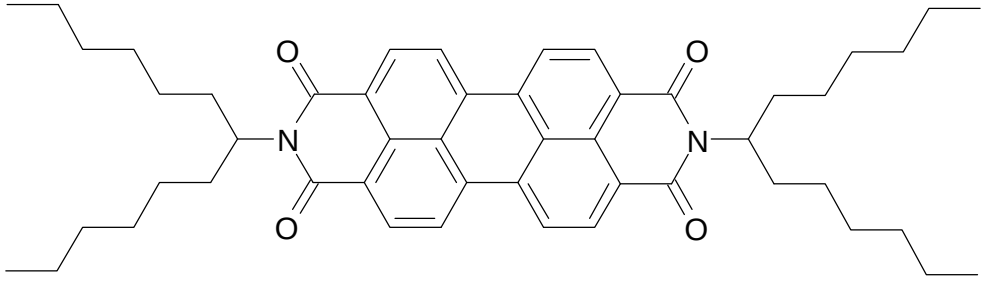
IR (Film): ν = 3292 cm^{-1} vw, 2957 s, 2926 s, 2856 s, 1580 w, 1466 m, 1378 w, 1305 vw, 1142 vw, 1094 vw, 816 w, 724 w.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$/TMS, 300 MHz): δ = 0.89 (m, 6 H, CH_3), 1.06 (s, 2 H, NH_2), 1.36 (m, 20 H, CH_2), 2.53 (m, 1 H, CH-NH_2).

N,N'-Di-(7-tridecyl)-perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid:







In einem 250-ml-Rundkolben werden 1.70 g (4.34 mmol) Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisanhydrid, 2.03 g (10.2 mmol) 1,1-Di-n-hexylamin und 8.50 g Imidazol eine Stunde auf 150 °C erhitzt. Nach Zugabe von 170 ml Ethanol erhält man eine tiefrote Suspension. Man überführt in einen 1-l-Erlenmeyerkolben und gibt unter Rühren 340 ml 2 M Salzsäure zu. Nach einer Stunde Rühren filtriert man den Farbstoff ab und trocknet an der Luft. Der Farbstoff wird in einer Extraktionshülse mit Chloroform so lange extrahiert, bis das Extrakt klar erscheint. Die Farbstofflösung wird im Vakuum eingeengt, so dass noch kein Farbstoff ausfällt. Diese Lösung wird auf eine mit Silicagel gefüllte Chromatographiesäule (800 mm x 40 mm) aufgetragen und mit Chloroform chromatographiert. Der Farbstoff erscheint nach einem grünlichen Vorlauf als intensiv rote Bande. nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum erhält man das Produkt als dunkelrotes Pulver.

Ausbeute: 2.31 g (70 %)

IR (Film): ν = 3436 cm^{-1} m br., 2954 m, 2926 s, 2856 m, 1698 vs, 1657 vs, 1595 s, 1578 m, 1507 w, 1459 w, 1434 w, 1406 m, 1338 vs, 1252 m, 1209 vw, 1174 w, 1124 vw, 1107 w, 960 vw, 850 w, 810 m, 747 m, 726 vw, 621 w, 492 w, 431 w.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$/TMS, 300 MHz): δ = 0.83 (t, 12 H, CH_3), 1.24 (m, 32 H, CH_2), 1.85 (m, 4 H, CH_2), 2.23 (m, 4 H, CH_2), 5.15 (m, 2 H, CH-N), 8.65 (m, 8 H, arom. H).

UV/VIS ($CHCl_3$): λ_{max} = 433 nm, 458, 489, 526

Fluoreszenz ($CHCl_3$): λ_{max} = 534 nm, 577, 624

Herstellung des Fluoreszenz-Solarkollektors:

Die Form für den Kollektor wird aus zwei Glasplatten hergestellt, zwischen denen mit Schraubzwingen ein PVC-Schlauch eingeklemmt ist. Dabei ist darauf zu achten, dass die Platten fett- und staubfrei sind.
220 ml frisch destilliertes Methylmethacrylat werden unter Erwärmen durch Auflösen von 22 g Polymethylmethacrylat angedickt. In dieser warmen Lösung werden30 mg Perylenfarbstoff gelöst. Nach dem Abkühlen setzt man der Lösung 40 mg Azobisisobutyronitril zu. Die Lösung wird über mehrere Faltenfilter in die auf 40 °C temperierte Form filtriert. Die gefüllte Form wird vier Tage bei 40 °C durchpolymerisiert, anschließend zum Nachtempern vier Stunden auf70 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen löst sich der fertige Solarkollektor leicht aus der Form.
In der Durchsicht ist der Kollektor rot gefärbt, die Kanten leuchten intensiv rot.

3. Literatur

[1] Praktikumsanleitung
[2] B. Vollmert, *Grundriss der makromolekularen Chemie*, Vollmert-Verlag, Karlsruhe **1988**