

Andreas Stanzel

Protokoll zu Versuch 10: Fluoreszenz-Solarkollektoren

1. Allgemeiner Teil

Dieser Versuch besteht vorwiegend daraus einen Fluoreszenz-Farbstoff herzustellen, der sich in einer organischen Matrix lösen kann. Als Farbstoff Template wird eine Perylenpigment verwendet. Um das Pigment 3,4:9,10-tetracarbonsäurebis-anhydrid löslich zu machen wird ein langkettiges Amin einkondensiert, um dessen Darstellung es in diesem Versuch geht. Der so hergestellte gelbleuchtende Fluoreszenzfarbstoff wird dann in Plexiglas einpolymerisiert. Man stellt etwa 4 mm dünne, planparallele Platten her, die bei Einfall von diffusem Sonnenlicht an den Kanten intensiv leuchten. Das in der Platte entstehende Fluoreszenzlicht wird wegen des hohen Brechungsindex des Plexiglasses fast vollständig totalreflektiert. Plexiglas eignet sich wegen seiner hohen Transparenz und Lichtehtheit besonders als Matrix. Das Perylensystem ist wegen seines starren Baus gut zur Fluoreszenz geeignet, weil keine Energie durch Rotation verbraucht werden kann. Der Farbstoff ist weiterhin gut in der organischen Matrix löslich und verfügt über eine hohe Photostabilität und Fluoreszenzquantenausbeute. Der experimentelle Teil des Versuches besteht aus einer 5-stufigen Synthese des Amins S-13 und dem Gießen der Solarkollektorplatten.

2. Experimenteller Teil

2.1 Synthese von n-Hexylcyanid

Eine Mischung aus 32,8 g (672 mmol) Natriumcyanid, 500 ml DMSO und 99g (600 mmol) 1-Hexylbromid (**1**) wurden in einem 500 ml Rundkolben mit Rückflusskühler und Calciumchlorid-Trockenrohr 4 Stunden unter rühren bei 125 °C erhitzt. Nach dem die nucleophile Substitution beendet war wurden nach Abkühlung 1000 ml Wasser dazu gegossen. Die entstandene Lösung wurde dreimal mit je 400 ml Chloroform extrahiert. Anschließend wurden die vereinigten organischen Phasen mit 400 ml halbkonzentrierter Salzsäure und anschließend mit 200 ml Wasser ausgeschüttelt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abrotieren des Chloroforms wurden 58,37 g (526 mmol, 87,6 % Ausbeute) n-Hexylcyanid (**2**) durch Destillation (Sdp. 82 – 93°C, bei 80 – 90 mbar) erhalten.

2.2 Synthese von 7-Tridecylketon (**3**)

In einem 1000 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter werden aus 104,1 g (631 mmol) n-Hexylbromid, 15,35 g (631 mmol) Magnesium und 123 ml abs. Diethylether ein Grignard-Reagenz hergestellt. Dazu wurde das Magnesium in 35 ml Ether vorgelegt und soviel n-Hexylbromid in Ether zugetropft bis die Reaktion anfang zu reagieren. Der Rest wurde langsam zugetropft, so dass die Reaktion nicht zum Stillstand kam, jedoch auch nicht zu heftig reagierte. Die Grignardlösung wurde anschließend noch 1,5 Stunden unter Reflux erhitzt. Zu dieser wurden dann 58,6 g (526 mmol) n-Hexylcyanid in 88 ml Ether zugetropft und anschließend 3,5 Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch vorsichtig auf 350 ml gesättigte Ammoniumchlorid-Lösung gegeben und anschließend dreimal mit je 100 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden dann mit je 100 ml gesättigter Natriumhydrogensulfid-Lösung, 100 ml Natriumhydrogencarbonat-Lösung und mit 50 ml Wasser ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wurde der Ether abrotiert und das Produkt wurde durch Destillation (Sdp. 110 – 143 °C bei 80 mbar) erhalten. Ausbeute 26,62 g (134,4 mmol, 25,6 %)

2.3 Synthese von 7-Tridecylketoxim (4)

26,62 g (134,4 mmol) 7-Tridecylketon und 14,0 g (201,6 mmol) Hydroxylaminhydrochlorid wurden in einem 500 ml Dreihalskolben mit Tropftrichter in 200 ml Methanol suspendiert. Über den Tropftrichter wurden langsam 37,2 g (403 mmol) 3-Picolin zugegeben. Das über Nacht beim Rühren entstandene Zweiphasen-System wird abrotiert und der Rückstand dreimal gegen Ether/Wasser ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden je einmal mit 50 ml 2 molarer Salzsäure, 50 konz. Kochsalzlösung, 50 ml Hydrogencarbonatlösung und 100 ml Wasser extrahiert. Nach Trocknung über Magnesiumsulfat und dem Abtrennen des Lösemittels wurden 28,22 g (132,5 mmol, 98,6 % Ausbeute) des Produktes 7-Tridecylketoxim erhalten.

2.4 Synthese von 7-Tridecylamin (5)

In einem 500 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter wurden 95,37 g (330 mmol) einer 70% Lösung von Natriumaluminiumbis-(2-methoxyethoxy)-dihydrid in abs. Toluol auf 140°C erhitzt. Zu dieser Lösung wurden langsam 28,22 g (132,5 mmol) 7-Tridecylketoxim dazu getropft. Die Reaktionslösung begann durch entstehendes Wasserstoffgas zu schäumen. Nach 4 stündigem Erhitzen auf 140 °C und anschließender Abkühlung wurde das Reaktionsgemisch auf 260 ml Eiswasser geschüttet. Die mit einer konz. Natronlauge basisch gestellte Lösung wurde dann dreimal mit Methyl-tert-Butylether (Driveron) extrahiert. Die vereinigten Etherphasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösemittel abgezogen und das Produkt 7-Tridecylamin (15,52 g, 78,4 mmol, 59,2 % Ausbeute) wurde durch Destillation (86°C) im Ölpumpenvakuum ($3,7 \cdot 10^{-2}$ mbar) gewonnen.

2.5 Synthese des Perylenfarbstoffes (7)

In einem 1000 ml Rundkolben mit Rückflusskühler wurden 2,0 g (5,1 mmol) Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisanhydrid (6), 2,4 g (12 mmol) 7-Tridecylamin und 10 g Imidazol als Lösemittel gegeben. Anschließend wurde 1,5 Stunden bei 140 °C gerührt. In die noch warme Reaktionslösung wurden über den Rückflusskühler 200 ml Ethanol gegeben. Nach dem Überführen dieser Suspension in einen 1000 ml Erlenmeyerkolben wurde sie mit 400 ml eines 1:1 Gemisches aus 2 molarer Salzsäure und Eisessig versetzt. Nach einstündigen Rühren bei Raumtemperatur wurde der Farbstoff durch einen großen Faltenfilter abfiltriert. Der Filterkuchen wurde an Luft getrocknet und in eine Soxhlet-Hülse überführt. Der Farbstoff wurde innerhalb einer Stunde in 100 ml Chloroform extrahiert. Anschließend wurde das Lösemittel bis zu Trockne abrotiert.

2.6 Aufreinigung des Perylenfarbstoffes durch Säulenchromatographie

Der trockene Farbstoff aus 2.5 wurde in etwa 30 ml Chloroform gelöst und auf eine 800 mm hohe und 40 mm dicke mit Kieselgel gefüllte Chromatographiesäule aufgetragen. Die Farbstofffraktion wurde durch seine intensiv rote Farbe und seine Fluoreszenz im DC identifiziert. Nach dem Abrotieren des Chloroforms erhielt man 2,9 g Farbstoff (3,92 mmol, 76,8 % Ausbeute).

2.7 Herstellung der Fluoreszenz-Solarkollektoren

Zwei etwa 1 cm dicke Glasplatten wurden etwas zueinander verschoben übereinander mit Schraubzwingen zusammen geschraubt. Zwischen den Glasplatten befand sich ein etwa 8 mm starker PVC-Schlauch der auf etwa 4 mm zusammen gequetscht wurde. Diese Konstruktion

wurde vor dem Befüllen bei 40 °C getempert. In einem 1000 ml Erlenmeyerkolben wurden 250 ml frisch destilliertes Methylmethacrylat mit 10 % PMMA-Granulat versetzt. Durch Erwärmen entstand eine Lösung in die man noch ca. 40 mg des Perylenfarbstoffes eingerührt hat. Die leuchtend gelbe Flüssigkeit liess man Abkühlen und gab noch 400 mg Azobisisobutyronitril als Starter zu. Die Flüssigkeit wurde direkt in den Schlitz zwischen den beiden Glasplatten filtriert. Die Platten wurden anschließend eine Tag bei Raumtemperatur und 3 Tage lang bei 75 °C getempert. Nachdem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die Platten über Nacht in Wasser eingelegt. Jetzt konnte man die Platte voneinander trennen und aus der Fluoreszenz-PMMA-Platte Figuren aussägen.

3. Messwerte und Auswertung

Von den Zwischenprodukten n-Hexylcyanid (POLAS1), 7-Tridecylketon (POLAS2), 7-Tridecylketoxim (POLAS3), 7-Tridecylamin (POLAS4) und des Perylenfarbstoffes (POLAS5) wurden jeweils ¹H-NMR – Spektren (300 MHz) aufgenommen.

n-Hexylcyanid: ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 0,55 (t, 3H, CH₃), 0,95 (m, 4H, CH₂), 1,1 (m, 2H, CH₂), 1,3 (m, 2H, CH₂), 2,0 (t, 2H, CH₂CN).

7-Tridecylketon: ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 0,8 (t, 6H, CH₃), 1,2 (m, 12H, CH₂), 1,45 (q, 4H, CH₂), 2,3 (t, 4H, CH₂C=O).

7-Tridecylketoxim: ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 0,8 (t, 6H, CH₃), 1,2 (m, 12H, CH₂), 1,45 (m, 4H, CH₂), 2,1 (t, 2H, CH₂-C=NOH), 2,3 (m, 2H, CH₂-C=NOH), 10,3 (s, 1H, NOH).

7-Tridecylamin: ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 0,8 (m, 6H, CH₃), 1,25 (m, 20H, CH₂), 2,6 (m, 1H, CH-NH₂).

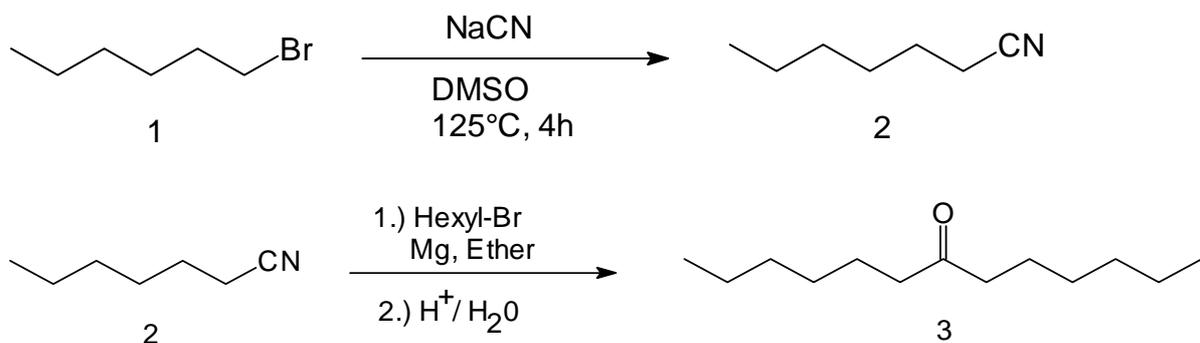
Perylenfarbstoffe: ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 0,8 (t, 12H, CH₃), 1,2 (m, 32H, CH₂), 1,9 (m, 4H, CH₂), 2,2 (m, 4H, CH₂), 5,2 (m, 2H, CH-N), 8,6 (m, 8H, aromatische H).

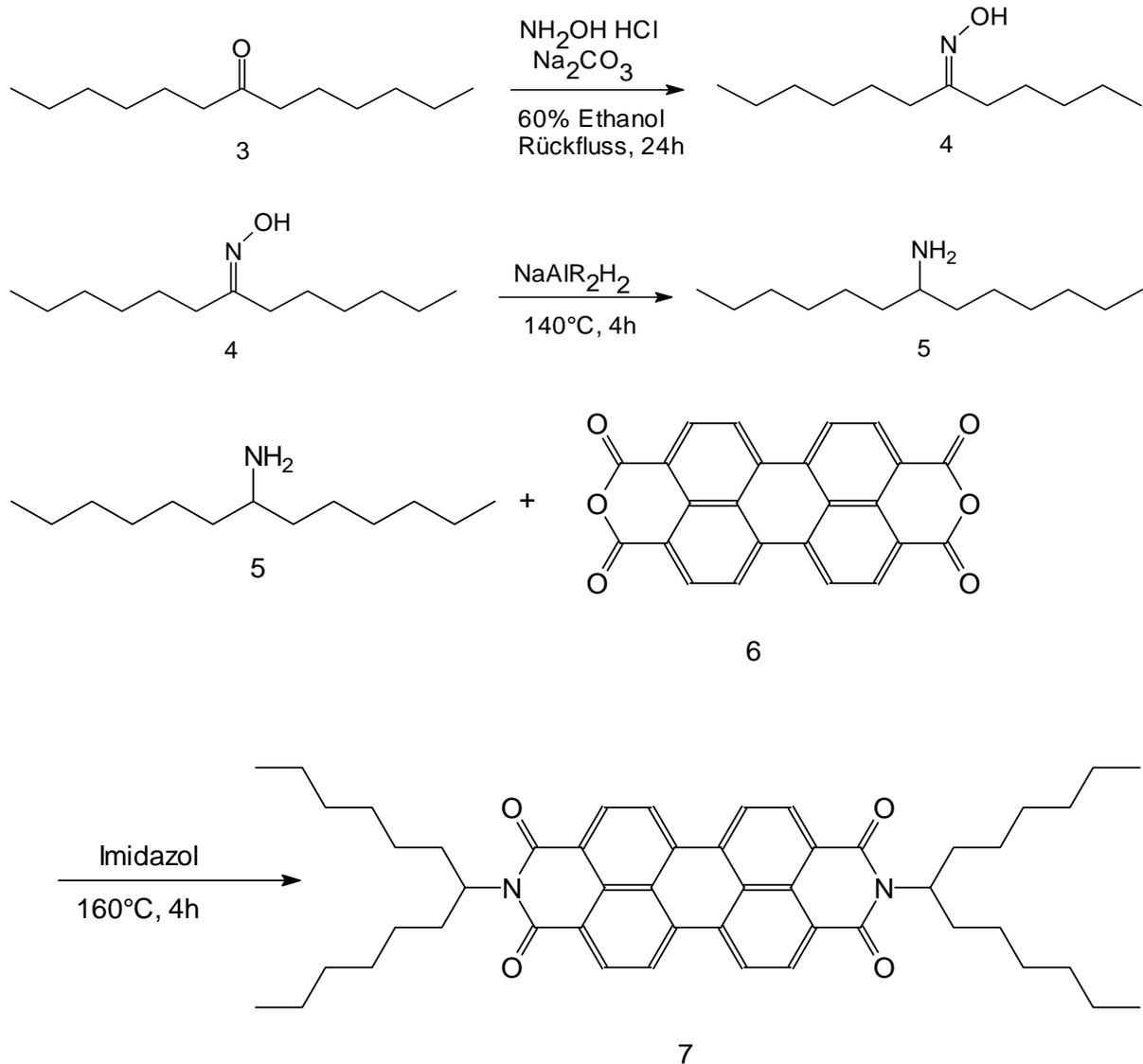
Vom Perylenfarbstoff wurde ein UV-Spektrum und ein Fluoreszenzspektrum gemessen.

UV/VIS (CHCl₃): λ_{max} (rel. Intensität) = 432,8 nm (0,057), 457,7 nm (0,21), 489,2 nm (0,60), 525,8 nm (1,00).

Fluo (CHCl₃): λ_{max} = 533,98 nm, 575,53 nm, 625,32 nm.

4. Reaktionsgleichungen





5. Literatur

Praktikumsanleitung

B. Vollmert, *Grundriss der makromolekularen Chemie*, Vollmert-Verlag, Karlsruhe 1988