

NACHRICHTEN 10

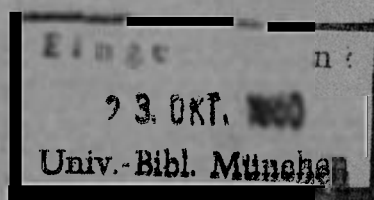
AUS CHEMIE, TECHNIK UND LABORATORIUM

Band 28 · Heft 10/1980

Herausgegeben von der
Gesellschaft Deutscher Chemiker



Biomasse



Solarkollektoren

Zeitaufgelöste

Raman-Spektroskopie

Bicyclo[2.2.1]heptane

Gentechnologie

Forschung in England

Chemikerstatistik

Inhalt

Nachrichten aus Chemie, Technik und
Laboratorium · Bd. 28 · Heft 10/80

Leitartikel	715
Farbstoffe für Fluoreszenz-	
Solarkollektoren	716
Zeitaufgelöste Raman-Spektroskopie . .	718
Synthesen mit Bicyclo[2.2.1]heptanen . .	724
Die Genentech-Story	726
Universitätsforschung in England	731
Wer ist's? — Burchard Franck	732
Wer ist's? — Ludwig Acker	734
Ausbildung auf dem Polymergebiet . . .	735
Statistik der Chemiestudierenden	743

Notizen 713, Fürs Laboratorium 738, Bücher
751, Drucksachen 755, Personalmeldungen
756, Tagungen 758, Tagungskalender 759,
GDCh-Nachrichten (Fortbildungskurse 767,
Neuanmeldungen 767), GDCh-Bewerberliste
769, GDCh-Stellenliste 772.

For USA and Canada: Published monthly by Verlag Chemie,
GmbH, Weinheim, West Germany. Annual subscription price:
\$ 39.00 including postage. Application to mail at second-class
postage rate pending at Jamaica, N.Y. Printed in West Germa-
ny. Air-freighted and mailed in the United States by Publica-
tions Expediting Inc., 200 Meacham Avenue, Elmont, N.Y.
11003. Subscribers in North America should place their order
through Verlag Chemie International Inc., Plaza Centre, Suite E,
1020 N.W. Sixth Street, Deerfield Beach, Florida 33441

Sonnenenergie

Farbstoffe für Fluoreszenz-Solarkollektoren

Die Energiekrise des Jahres 1973 und die daraufhin einsetzende Energie-Diskussion hat bewußt gemacht, welche Bedeutung der Gewinnung von Primärenergie in der Technik zukommt. Eine Energiequelle, die bisher nur in geringem Umfang genutzt worden ist, aber praktisch in unbegrenztem Umfang zur Verfügung steht, ist die Solarenergie. Einer direkten Nutzung von Solarleistung (und damit Solarenergie) steht die Tatsache im Wege, daß sie im Gegensatz zu den heute genutzten anderen Primärenergiequellen über große Flächen verteilt vorliegt. Bei einer rein thermischen Nutzung stört die geringe Leistungsdichte ($AM1$ -Spektrum¹⁾ bei vollem Lichteinfall²⁾ ca. $800 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$), weil die praktisch erreichbaren Temperaturen für die meisten Anwendungen zu gering sind. Bei Energiewandler-Systemen wie z. B. photovoltaischen Zellen stört die geringe Leistungsdichte ebenfalls, weil man diese teuren Systeme großflächig anlegen muß. Wirtschaftlich arbeitende Solarsysteme benötigen daher Konzentratoren für Solarleistungsdichte, die dem eigentlichen Nutzsystem vorgeschaltet werden. Bisher werden für diesen Zweck Spiegel (und in geringerem Umfang Linsen) verwendet, also Systeme, die eine Lichtkonzentration mit geometrischer Optik erreichen. Eine geometrische Optik³⁾ kann jedoch aus thermodynamischen Gründen⁴⁾ nur gerichtete, aber keine diffuse Strahlung konzentrieren (allgemein ist bekannt, daß schon bei schwach bewölktem Himmel ein Brennglas nicht mehr verwendet werden kann). Konzentratoren mit geometrischer Optik eignen sich daher allenfalls für Wüstenregionen mit direkter Solarstrahlung. In den gemäßigten Breiten, in denen ein großer Teil der Solarstrahlung diffus ist, können Anlagen dieser Art kaum wirtschaftlich genutzt werden.

Einen Ausweg bietet der von Garvin⁵⁾ entwickelte und von Götzberger und Greubel³⁾ verbesserte Fluoreszenz-Solarkollektor, der in der Lage ist, auch diffuse Lichtstrahlung zu konzentrieren. Der Fluoreszenz-Solarkollektor³⁾ besteht aus einer planparallelen Platte aus hoch lichtbrechendem Material (z. B. Plexiglas mit $n_D^{20} \approx 1,5$), das homogen

mit einem Fluoreszenzfarbstoff eingefärbt ist (Abbildung 1). Lichtstrahlung I , die aus allen Richtungen die Fläche der Platte trifft, kann (unter Lichtbrechung) in das optisch dichtere Material eindringen und wird dort vom homogen gelösten Farbstoff absorbiert. Die anschließende Fluoreszenz $F_1 \dots F_4$ wird (statistisch) nahezu isotrop in alle Raumrichtungen ausgesandt. Vom emittierten Fluoreszenzlicht kann jedoch nur der geringere Teil die Platte direkt wieder verlassen, der steiler als im Grenzwinkel der Totalreflexion auf die Plattenoberfläche trifft. Der überwiegende Teil des Fluoreszenzlichtes wird durch Totalreflexion in der Platte geführt und kann diese erst an der Kantenfläche wieder verlassen. Da die Fläche der Platte wesentlich größer als die Kantenfläche ist, resultiert daher eine Lichtkonzentration. In der Praxis sind Konzentrationsfaktoren bis zu 200 zu erwarten³⁾. Der maximal erreichbare Konzentrationsfaktor ist $\exp(h\Delta\nu/k_B T)$, worin $\Delta\nu$ die Stokessche Verschiebung des verwendeten Fluoreszenzfarbstoffs ist⁴⁾.

Für dieses Fluoreszenz-Solarkollektor-System werden Fluoreszenz-Farbstoffe mit folgenden Eigenschaften benötigt, die gleichzeitig vorliegen müssen:

1. Homogene Löslichkeit in organischer Matrix,
2. sehr hohe Lichtechtheit (Photostabilität),
3. Fluoreszenzquantenausbeute um 100 %,
4. geringe Überlappung zwischen Absorptions- und Fluoreszenzspektrum,
5. Anpassung an alle benötigten Spektralbereiche der sichtbaren bzw. nahen IR-Strahlung.

Die Punkte 1 bis 5 scheinen sich (wenigstens teilweise) gegenseitig auszuschließen und stellen eine Herausforderung an die Farbstoff-Chemie dar. Farbstoffe, die alle Eigenschaften kombiniert aufweisen, sind zur Zeit nicht bekannt. Die Einsetzbarkeit der Fluoreszenz-Solarkollektoren hängt jedoch entscheidend von der Synthese geeigneter Farbstoffsysteme ab.

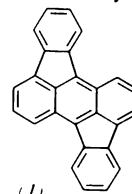
Für die Punkte 1 bis 5 sind bisher immerhin Teillösungen erarbeitet worden, die erwar-

ten lassen, daß Farbstoffe synthetisierbar sind, die die Forderungen synchron erfüllen können.

Löslichkeit

Die Löslichkeit aromatischer Systeme in organischen Lösungsmitteln nimmt bekanntlich mit steigender Zahl verknüpfter Ringsysteme ab⁶⁾, und bei genügender Anzahl der Ringe sind solche Systeme schließlich in üblichen organischen Lösungsmitteln bei Zimmertemperatur völlig unlöslich. Aromatische, polycyclische Systeme werden jedoch als Chromophore für die Absorption im langwelligen sichtbaren oder nahen IR-Bereich benötigt. In der Färbetechnik können solche Farbstoffe in den meisten Fällen als Pigmente eingesetzt werden (z. B. die Indanthrenfarbstoffe in der Textilfärberei), bei denen die Schwerlöslichkeit ein erwünschter Nebeneffekt ist. Im Fluoreszenzcollector bildeten die Pigmentteilchen jedoch Streuzentren, die den Wirkungsgrad des Systems erniedrigten. Für diese Anwendung ist daher für alle Farbstoffe homogene Löslichkeit Bedingung.

Im Zusammenhang mit den Arbeiten über Fluoreszenz-Farbstoffe für Solarkollektoren wurde gefunden⁷⁾, daß bei Substitution eines aromatischen Systems mit *tert*-Butylgruppen die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln drastisch erhöht wird. Dieses Prinzip ist bei Farbstoffen sehr unterschiedlicher Struktur mit Erfolg angewendet worden. Der Ersatz eines Wasserstoffs im Molekül durch eine *tert*-Butylgruppe erhöht die Löslichkeit der Verbindung etwa um einen Faktor 10, nahezu unabhängig vom Lösungsmittel. Durch Einführen von einer bis acht *tert*-Butylgruppen können daher als völlig unlöslich bekannte Verbindungen homogen in Lösung gebracht werden. Als Beispiel kann hier das Rubicen-System (1) aufgeführt werden, bei



dem der Grundkörper in aliphatischen Lösungsmitteln sehr schwer und in aromatischen Lösungsmitteln schwerlöslich ist. Durch Einführen von vier *tert*-Butylgruppen (mit unbekanntem Substitutionsort) erhöht sich die Löslichkeit des Systems in üblichen

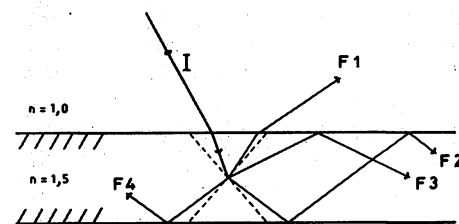


Abb. 1. Wirkungsweise des Fluoreszenz-Solarkollektors. I : einfallender Lichtstrahl, $F_1 \dots F_4$: Fluoreszenzlicht.

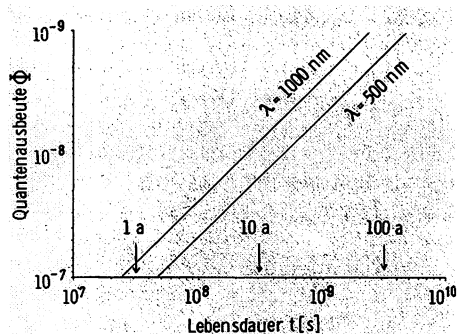
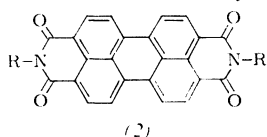


Abb. 2. Zusammenhang zwischen Lebensdauer von Solarkollektoren und Quantenausbeuten von Photobleichreaktionen der verwendeten Farbstoffe. Die Geraden beziehen sich auf die mittleren Absorptionswellenlängen von 500 bzw. 1000 nm.

Lösungsmitteln ca. um den Faktor 10^4 . Die Einführung von *tert*-Butylgruppen hat noch besondere Vorteile, da sie die Photostabilität von Farbstoffen nicht nachteilig beeinflussen, das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum kaum verändern und die Fluoreszenzquantenausbeute meist (geringfügig) erhöhen. Außerdem können sie problemlos durch elektrophile oder nucleophile Substitution in den Farbstoff selbst oder dessen Vorstufen eingeführt werden.

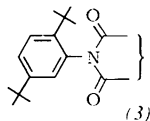
Photostabilität

Damit Solar-Kollektoren wirtschaftlich eingesetzt werden können, sollten sie eine Lebensdauer von minimal fünf bis 20 Jahren haben. Unter vereinfachenden Annahmen und Berücksichtigung der besonderen Eigenschaften des Fluoreszenz-Kollektor-Systems kann ein quantitativer Zusammenhang zwischen Quantenausbeuten von Photobleichreaktionen der verwendeten Farbstoffe und Lebensdauer des Systems hergestellt werden⁸⁾. Wie aus Abbildung 2 zu ersehen ist, dürfen die Quantenausbeuten für Photobleichreaktionen nicht größer als 10^{-8} bis 10^{-9} sein. Außerdem dürfen Photolyseprodukte die Fluoreszenz nicht löschen. Farbstoffsysteme, die diese Bedingungen erfüllen, sind durch Kombination von sehr photostabilen Chromophoren mit sehr photostabilen auxochromen Gruppen erhalten worden. Als Grundlage dienen die Erfahrungen, die von der Herstellung stabiler Küpenfarbstoffe vorliegen. So ist z. B. bekannt, daß sich das Perylen-Grundgerüst besonders für die Bildung photostabiler Farbstoffe eignet. Auf dieser Basis sind z. B. Perylenfarbstoffe (2) synthetisiert worden⁹⁾,



die den Anforderungen für Fluoreszenz-Kollektoren einigermaßen gerecht werden. Um eine genügende Löslichkeit in organischer Matrix zu erhalten, ist R ein mit *tert*-Butylgruppen substituierter Phenylrest¹⁰⁾. Als

günstiger Kompromiß zwischen Quantenausbeute, Photostabilität und Löslichkeit hat sich ein Farbstoff mit der Substitution gemäß (3) herausgestellt. Eine Schlüsselstellung bei Photobleichreaktionen scheint dem Singulett-Sauerstoff zuzukommen, der den



Chromophor in gewissen Fällen durch Diels-Alder-analoge oder En-Reaktionen zerstören kann. Der Singulett-Sauerstoff wird vom Farbstoff selbst über dessen T_1 -Zustand durch Sensibilisierung gebildet¹¹⁾. Um nun den Farbstoff gegen seine Bleichwirkung zu schützen, können Singulett-Sauerstoff-Quencher wie z. B. 1,4-Diazabicyclo [2.2.2]octan¹²⁾ eingesetzt werden, die in einem Experiment die Lebensdauer von Farbstoffen verdoppeln konnten. Um den Schutz vor Singulett-Sauerstoff zu optimieren, könnte man daran denken, den Quencher direkt am Farbstoffmolekül zu fixieren.

Quantenausbeute

Über den Zusammenhang Struktur — Fluoreszenzquantenausbeute ist noch wenig bekannt. Die wichtigsten Konkurrenzprozesse zur Fluoreszenz sind strahlungslose Desaktivierung und intersystem crossing zum Triplett-Zustand¹³⁾.

Um strahlungslose Desaktivierungen über Prädissoziation¹³⁾ zu vermeiden, sollten die Farbstoffe keine Gruppen mit schwachen Bindungen wie Nitro- oder Methoxygruppen enthalten. Weitere Desaktivierungsmöglichkeiten, die vermieden werden sollten, werden durch konformativ labile Gruppen heringebracht oder durch Gruppen, die über eine Protonenverschiebung die Anregungsenergie aufzehren. Um das intersystem crossing gering zu halten, sollte der Farbstoff keine Schweratome wie z. B. Brom enthalten. Weiterhin sollte bei Anregung bzw. Fluoreszenz kein Überlappungsverbot vorliegen (günstig ist im allgemeinen eine $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung). Von besonderer Bedeutung ist noch der Reinheitsgrad der Farbstoffe, da Verunreinigungen von der Synthese her zuweilen sehr effiziente Fluoreszenzlöcher sein können. Unter Berücksichtigung dieser Ausführungen sind Farbstoffe mit Fluoreszenzquantenausbeuten bis zu 100 % erhalten worden.

Überlappung zwischen Absorption und Fluoreszenz

Das Fluoreszenzlicht wird zur Sammlung über größere Strecken im Solarkollektor geführt (in der Praxis rechnet man mit Laufstrecken zwischen 1 und 5 m). Dabei sollte keine Reabsorption des Fluoreszenzlichtes zu Lichtverlusten führen. Für Fluoreszenz-Solarkollektoren werden daher Fluoreszenz-

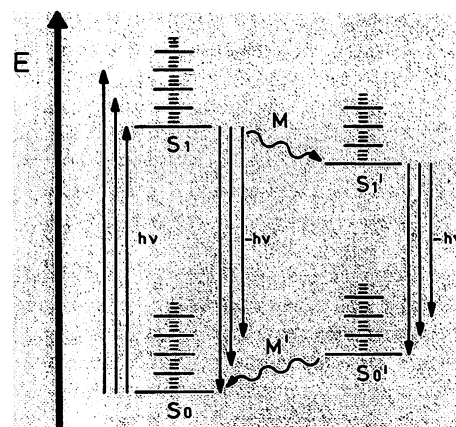


Abb. 3. Jablonski-Diagramm für Absorption und Fluoreszenz. M, M': Modifizierung des Farbstoffs.

farbstoffe mit möglichst gut getrennten Absorptions- und Fluoreszenzspektren benötigt (minimale spektrale Überlappung). Wie sich jedoch aus dem Jablonski-Diagramm nach Abbildung 3 ergibt, ist der 0-0-Übergang in Absorption und Fluoreszenz identisch.

Daraus folgt zwangsläufig eine spektrale Überlappung von Absorptions- und Fluoreszenzspektrum. Für eine quantitative Beschreibung der Überlappung ist ein mathematisches Modell entwickelt worden¹⁴⁾. Eine Möglichkeit, diese Überlappung zu beseitigen, bietet eine Modifizierung des Farbstoffs nach Anregung (Abbildung 3). Der ganze Vorgang kann in einem Kreisprozeß ablaufen:

1. Anregung durch Absorption ($S_0 \rightarrow S_1$)
2. Modifizierung M unter Energieerniedrigung ($S_1 \rightarrow S_1'$)
3. Fluoreszenz ($S_1' \rightarrow S_0'$)
4. Modifizierung M' zum Grundzustand ($S_0' \rightarrow S_0$).

Durch zweifache Modifizierung M und M' resultiert eine Verschiebung des Fluoreszenzspektrums zu längeren Wellenlängen und damit eine Trennung zwischen Absorptions- und Fluoreszenzspektrum. Als wichtigste Modifizierungsvorgänge kommen eine Relaxation der Solvathülle (wenn sich bei Anregung des Farbstoffes sein Dipolmoment ändert), eine Deprotonierung-Protonierung nach dem Förster-Mechanismus¹⁵⁾, eine Änderung der Molekülgeometrie oder ein Energie-Übertragungsmechanismus infrage.

Fluoreszenz durch langwellige Anregung

Für die Bereiche kürzerer Wellenlängen sind bereits Farbstoffe erhalten worden, die den Anforderungen einigermaßen gerecht werden. Probleme bereiten zur Zeit der langwellige sichtbare und der IR-Bereich. Es ist bisher nicht gelungen, photostabile Farbstoffe zu erhalten, die im IR-Bereich mit hohen Quantenausbeuten fluoreszieren. Man hofft, von Küpenfarbstoffen ausgehend Fluoreszenzfarbstoffe mit entsprechenden Eigenschaften zu erhalten.

Ausblick

Für Punkt 1 ist eine universelle Lösung gefunden worden. Die Punkte 2 und 3 sind für einzelne Farbstoffsysteme realisiert, und die daraus resultierenden Ergebnisse lassen sich auf andere Farbstoffklassen übertragen. Allgemeine Lösungen für die Punkte 4 und 5 stehen zwar noch aus, jedoch ist mit den bereits vorliegenden Ansätzen mit einer Realisierung zu rechnen. Damit steht zu erwarten, daß der Fluoreszenz-Solarkollektor in den nächsten Jahren in der Praxis eingesetzt werden kann. Dann ist zu prüfen, in welchen Bereichen sein Einsatz zur Gewinnung von Solarenergie ökonomisch ist.

Heinz Langhals

- 1) R. Bolton: „Solar Power and Fuels“. Academic Press, New York 1977, S. 127.
- 2) F. S. Johnson, J. Meteorol. 2, 431 (1955).
- 3) A. Goetzberger, und W. Greubel, Appl. Phys. 14, 123 (1977).

- 4) E. Yablonovitch, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 5) R. L. Garrin, Rev. Sci. Instr. 31, 1010 (1960).
- 6) E. Clar: „Polycyclic Hydrocarbons“. Academic Press, New York 1964.
- 7) H. Langhals, DOS 3016764.7 vom 30. 4. 1980.
- 8) H. Langhals, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 9) A. Rademacher, Dissertation Univ. Freiburg, in Vorbereitung.
- 10) H. Langhals, DOS 3016765.8 vom 30. 4. 1980.
- 11) D. R. Kearns, Chem. Rev. 71, 395 (1971).
- 12) C. Quannes und T. Wilson, J. Am. Chem. Soc. 90, 6527 (1968).
- 13) H. A. Staab: „Einführung in die theoretische organische Chemie“. Verlag Chemie, Weinheim 1975.
- 14) H. Langhals, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 83, 730 (1979).
- 15) Th. Förster, Z. Elektrochem. 54, 42 (1950).