

Syntese og ionisk selvsamling af tyndfilm med lamellar struktur af Po4R og Benzylidimethyldodecylammoniumchlorid vha. spincasting

Jesper Holmkvist, Allan P. Gerhardt, Mads B. Andreasen og Samsam Abokar

Modtaget (i København, Danmark) 7. oktober 2015, Accepteret 3. november 2015

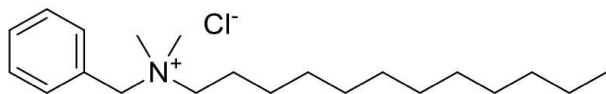
Der blev lavet syntese af farvestof-tensidkompleks[1] fra BC-12 og Po4R farvestof i vandig opløsning. Dette materiale blev brugt til at danne tyndfilm vha. spincasting. Der blev udført massespektrometri og elementaranalyse for at bekræfte indholdet i nanomaterialet til at være en del Po4R til tre dele BC-12. Vha. UV/Vis absorptionspektroskopi blev vinklen til dipolmomentet for Po4R blev bestemt til $75,32^\circ$ i forhold til glaspladen. Det blev også vist at vinklen er ensartet, hvilket tyder på en lamellar struktur. Der blev bestemt en enhedscelle indeholdende tre BC-12 og en Po4R med størrelsen $29,0 \times 4,4 \times 29,0 \text{ \AA}$ vha. teoretiske beregninger og XRD analyse. Denne højde blev bekræftet med AFM analyse. Ved optisk mikroskopi samt TEM kunne det ses at materialet lagde sig som film. Ved DSC analyse blev der fundet to faseovergange inden det endelige smeltepunkt.

Indledning

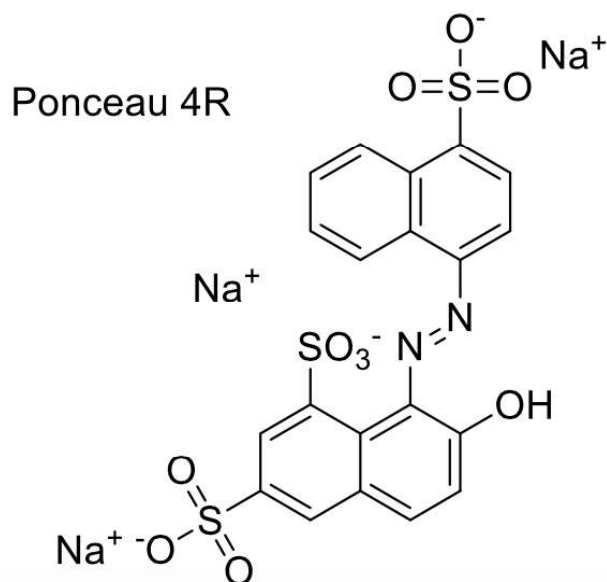
I nanovidenskab arbejder man i et felt, hvor man beskæftiger sig med at skabe nanostoffer, som individuelt har særlige egenskaber til at løse bestemte opgaver.[2] Ved at ændre på stoffets struktur formår man at ændre på stoffets egenskaber.[3] Denne artikel har fokus på ionisk selvsamling. Der blev undersøgt om det er muligt at skabe en tyndfilm, hvor man har et overblik over stoffets struktur, mere specifikt at skabe en tyndfilm der har en lamellar struktur.[4] Ved brug af farvestof Ponceau 4R (Po4R) og tensid BC-12 har man syntetiseret et ionisk selvsamlende stof. Udover det er formålet også at undersøge farvestoffet og tensidens overgangsfaser. For at komme tættere på strukturformen blev der gjort brug af AFM, optisk mikroskopi, TEM, XRD, DSC, UV/vis EA og MS. Disse forskellige metoder bygger videre til en overordnet forklaring på tyndfilmens egenskaber og formålet med forskningen.

Resultater og diskussion

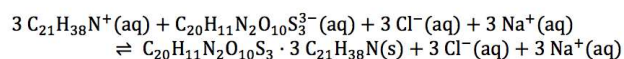
Syntese



Figur 1: strukturformel for den benyttede tensid, BC-12.



Figur 2: strukturformel for det benyttede farvestof, Po4R.



Figur 3: Reaktionsligning for fældningsreaktionen hvor farvestof-tensidkomplekset dannes.

Der blev fremstillet farvestof-tensidkompleks af azo-farvestoffet Trinatrium-1-(1-naphthylazo)-2-hydroxynaphthalen-4',6,8-trisulfonat der som natriumsalt har sumformlen $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Na}_3\text{O}_{10}\text{S}_3$ [5] (herefter kaldet Po4R) vist i figur 1 og tensiden Benzylidimethyldodecylammoniumchlorid der som chloridsalt har sumformlen $\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{ClN}$ [6] (herefter kaldet BC-12), vist i figur 2. Opløst i vand har Po4R en ladning på 3- og BC-12 har en ladning på 1+. Derfor laves en blanding på tre dele BC-12 til en del Po4R, som hver opløses i vand og herefter blandes sammen. Derved sker en

fældningsreaktion, som vist på figur 3, af farvestof-tensidkomplekset. Opløsningen filtreres, hvorved stoffet separeres fra vandfasen, hvor Po4Rs modioner Na^+ og BC-12s modioner Cl^- fortsat er opløst. Til sidst blev stoffet tørret.

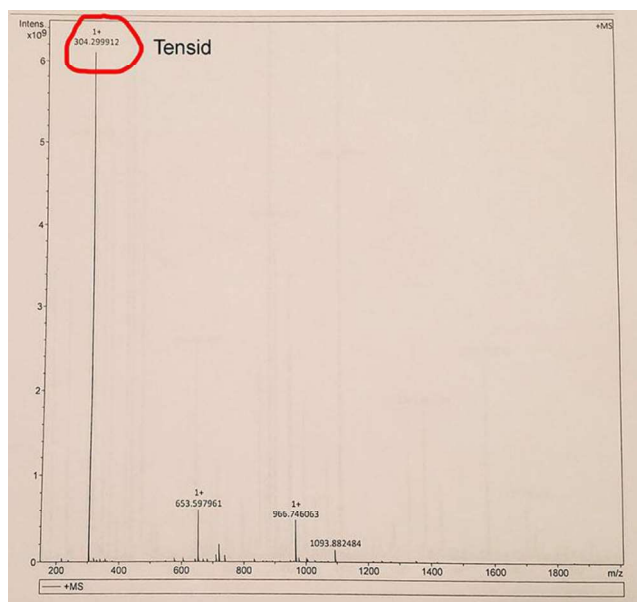
Elementaranalyse

	Teoretisk	Fundet	Korrigeret	Afvigelse
H	8,69	8,89	8,78	0,11
C	68,79	66,52	66,32	0,20
N	4,83	4,64	4,66	0,02

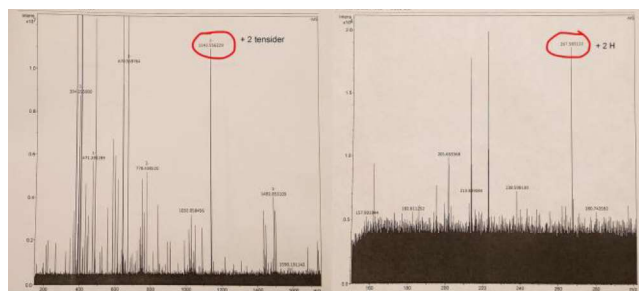
Tabel 1: Værdier fra elementaranalyse angivet i procent. Teoretisk udregnede værdier, fundne værdier i elementaranalyse, teoretiske værdier korrigeret med tre vandmolekyler samt afvigelsen mellem fundet værdi og korrigeret værdi i procentpoint.

I elementaranalysen undersøges procentdelen som massen af hhv. hydrogen, carbon og nitrogen udgør af den samlede masse af farvestof-tensidkomplekset.[7] De teoretiske værdier og fundne værdier, vist i tabel 1, afviger med mere end $\pm 0,5$ procentpoint. Da syntesen foregik i vandig opløsning, korrigeredes de teoretiske værdier med tre vandmolekyler, hvilket giver de korrigerede værdier i tabel 1. Når de korrigerede teoretiske værdier sammenlignes med de eksperimentelt fundne værdier, fås tilfredsstillende sammenhæng på hhv. 0,11 procentpoint for hydrogen, 0,20 procentpoint for carbon og 0,02 procentpoint for nitrogen. Det ses derfor at der i syntesen er dannet en enhedscelle med tre BC-12 og en Po4R.

Massespektrometri



Figur 4: ESP+ med peak ved 304,30 for BC-12

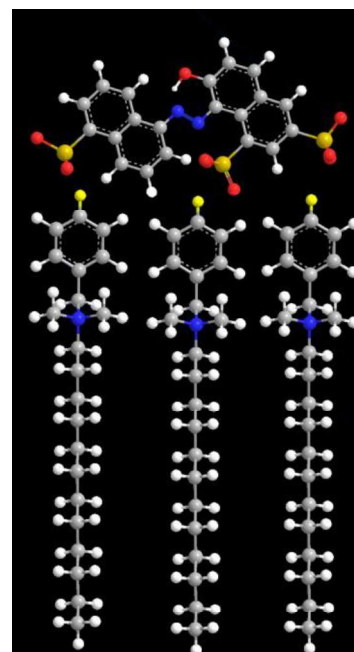


Figur 5: ESP- med peak ved 1143,56 for Po4R + 2 BC-12 og peak ved 267,98 for Po4R + H.

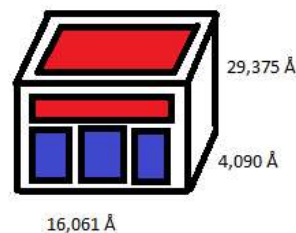
I massespektrometri undersøges en prøve af stoffer for masse pr. ladning.[8] Der undersøges først for positiv ladning, vist på figur 4. Da BC-12 har en molarmasse på 304,54 g/mol, forventes at se en peak her. Der ses en tydelig peak ved 304,30, det tydeligt at stoffet indeholder BC-12.

Der undersøges ligeledes for negative ladninger, vist på figur 5. Med en molarmasse på 535,49 g/mol og en ladning på 3-, har Po4R en vægt på 178,49 g/mol pr. ladning. Her ses ingen peak. Derfor forsøges en række forskellige kombinationer af modioner til Po4R. Protoniseres en af Po4Rs 3 negative ladninger, forventes en peak ved 268,25. Der findes en peak ved 267,98. Sættes to BC-12 på Po4R, forventes en peak ved 1144,56. Der findes en peak ved 1143,56, hvilket giver en afvigelse på 1,00. Denne afvigelse er lidt for stor til at drage konklusioner, men der er muligvis en sammenhæng. Alt i alt ses det dog, at stoffet indeholder både Po4R og BC-12.

Struktur



Figur 6: Todimensionel model for pakningen. Dybden er ikke illustreret, men den er at finde som det dybeste mål af stoffet, altså dybden af BC-12.



Figur 7: forenklet pakningsmodel

Po4R		BC-12	
Voluminet	589,54 Å ³	Voluminet	343,92 Å ³
Højde	7,744 Å	Areal af hovedet (benzen)	16,137 Å ²
Bredde	16,061 Å	Areal af halen	75,277 Å ²
Dybde	2,543 Å		

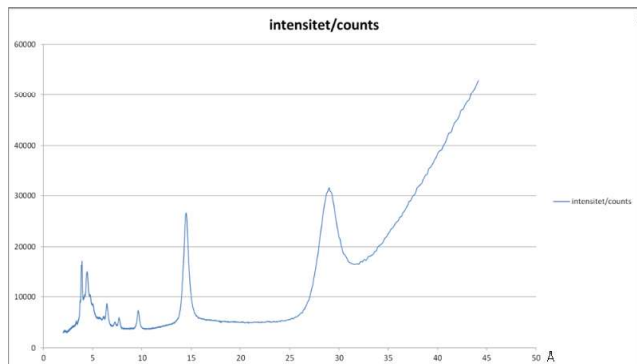
Tabel 2: Dimensionerne af BC-12 og Po4R som udregnet ved chemdraw.

På baggrund af følgende mål taget via chemdraw, set på tabel 2, postulerer vi strukturen vist i figur 6.

De tre tensidgrupper bindes til Po4R via ionisk binding. På farvestoffet er der tre minus ladninger ved enkelt bindingen fra svovl ud til et oxygenatom (vist på modellen som de gule/røde atomer).

Vi postulerer, at tensidhalerne sætter sig som vist på modellen, på den side af farvestoffet hvorved de 3 negative ladninger sidder, som er disse der vekselvirker med den positive ladning ved tensidets kationiske aminogruppe. Da bredden af tensidets benzenring er 4,990 Å, kan vi altså se, at $16,061 \text{ Å} / 4,990 \text{ Å} = 3,22$, altså plads til de 3 tensider kan binde sig ved de tre anioniske oxygen atomer uden de store steriske hindringer. En forenklet udgave af pakningsmodellen er vist i figur 6.

Pulverrøntgenspredning (XRD)



Figur 8: Intensiteten af røntgenbølgerne plottet mod afstandene fundet ved Braggs lov

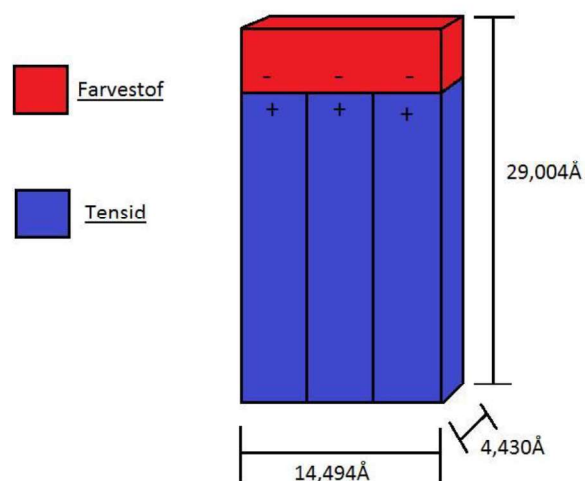
	d
1	3,918
2	4,430
3	6,437
4	7,272
5	7,692
6	9,623
7	14,494
8	29,004

Tabel 3: Dimensionerne af molekylet som udregnet via Braggs lov.

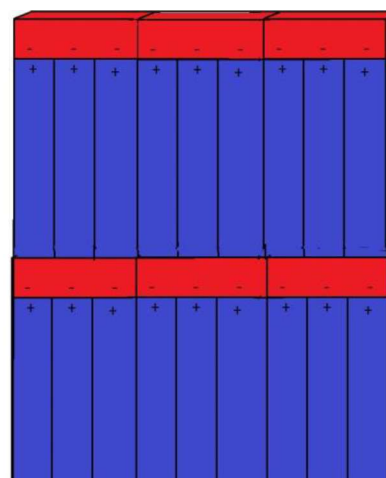
Man kan via pulverrøntgenspredning (vist på figur 8) udregne dimensioner af et stof ved Braggs lov.[9] På figur 8 ses intensiteten plottet mod 2θ . Ved peaksne er der konstruktiv interferens, derfor får vi højere intensitet. Ved Braggs lov kan afstandene i stoffet udregnes. Ved at anvende Braggs lov ved peaksne på grafen, er d-værdierne (afstandsværdier) på tabel 3 fundet og disse svarer til stoffets dimensioner, altså til stoffets dybde, bredde og længde.

Ud fra disse kan densiteten af stoffet beregnes. Dybde: 4,430 Å, højde: 29,004 Å, bredde: 14,494 Å, rumfang: $1.862303 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^3$, densitet: $1,295 \text{ g/cm}^3$

Pakning



Figur 9: kubisk model af stoffet, med de målte dimensioner.



Figur 10: Pakningsmodel på baggrund af strukturberegning og XRD data.

I afsnittet struktur, blev en teoretisk pakningsmodel foreslået, med dimensioner. Vi har nu her, via pulverrøntgenspredning fået målt hvad dimensionerne i virkeligheden er. Pakningsmodellen er da som angivet på figur 10.

Mikroskopi



Figur 11: Kanten af tyndfilmen set gennem optisk mikroskop.



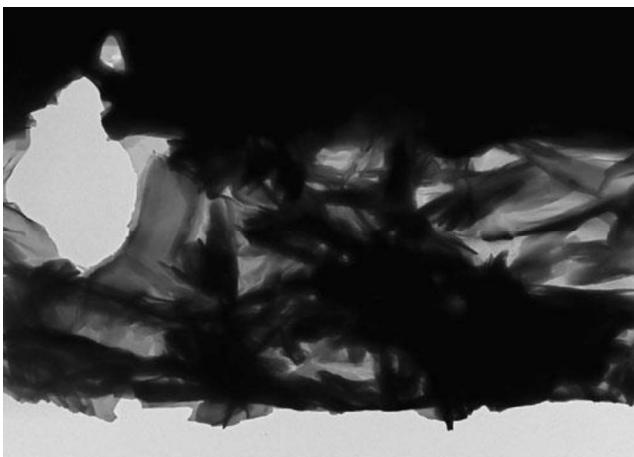
Figur 12: Urenheder på midten tyndfilmen set gennem optisk mikroskop.

På figur 11 kan kanten af stoffet observeres. Ud fra billedet kan det ses, at der ikke er klumper og ujævnheder i stoffet, da billedet viser lige linjer. En reel lamellar struktur er ikke tydelig her, men det observeres, på samme figur, at vores tyndfilm er flad og ensartet, hvilket er aspekter af en lamellar struktur. Dog kan der ses urenheder på figur 12. Urenheder som disse skal så vidt muligt undgås, da der gerne vil opnås et rent stof. Urenhederne kan fx være opstået hvis glasset ikke blev gjort grundigt rent inden prøven blev taget.

Transmission Electron Microscopy (TEM)



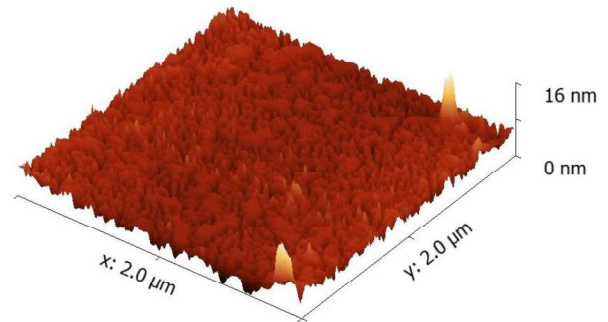
Figur 13: Krystallisk struktur set gennem TEM.



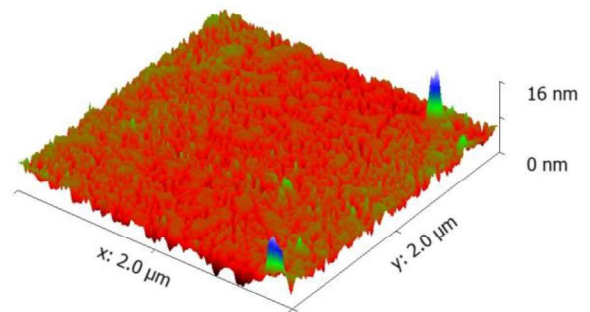
Figur 14: Sammenkrøllet materiale set gennem TEM.

står og at strukturen, som kan ses på figur 13 har en krystalstruktur, hvor nogle områder er lysere end andre. Dette indikerer, at der er flere lag ved de mørke steder, end der er ved de lysere steder. Denne skildring mellem lyse og mørke områder kan tydeligt observeres på figur 14. På samme figur kan det observeres, at krystalstrukturene sidder kaotisk, uden den store form for orden.

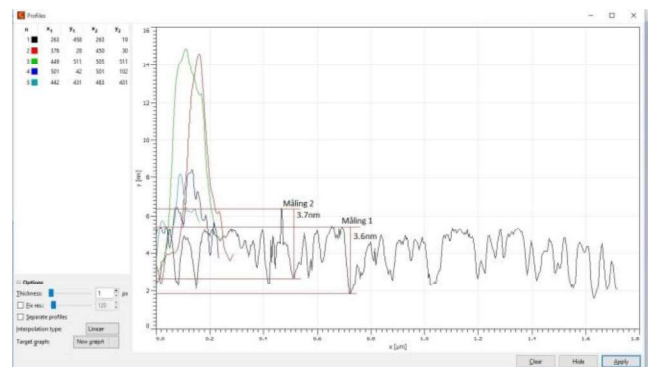
Atomic Force Microscopy (AFM)



Figur 15: 3D illustration af stoffets struktur.

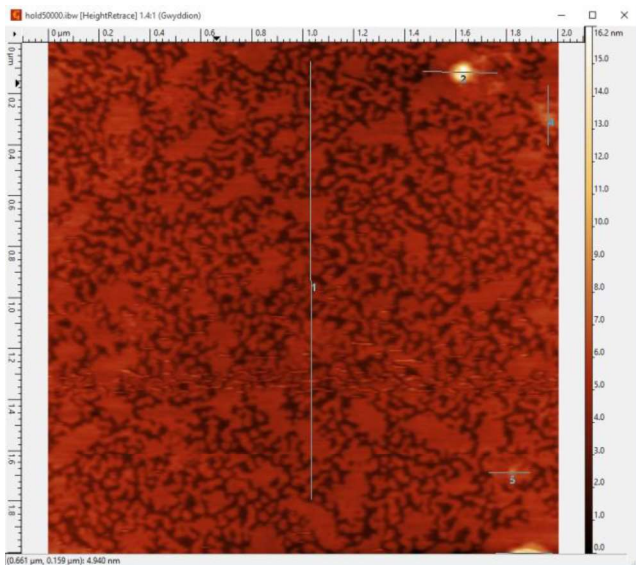


Figur 16: illustration af stoffets højdevariationer.

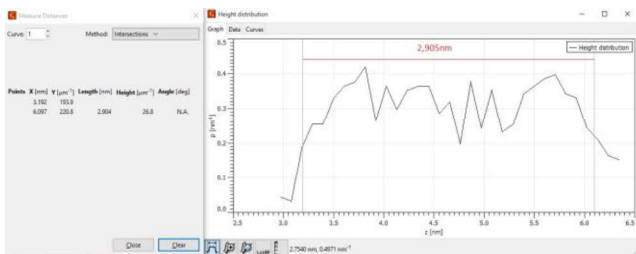


Figur 17: Højdemålinger til sammenligning af 5 profiler.

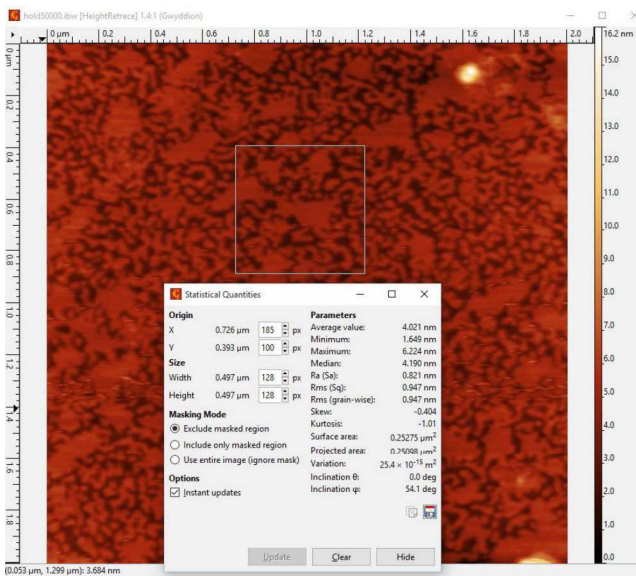
Ud fra TEM billeder kan der observeres hvordan de fritstående film



Figur 18: Viser hvor på prøven målingerne til profilerne blev taget.



Figur 19: Måling af lagtykkelsen for stoffet.



Figur 20: Gennemsnitsmåling for ruheden af stoffet.

Stoffets overflade har en relativ gentagende struktur med kun små variationer i højden, et overblik om strukturen ses bedst på figur 15, hvor et ensfarvet farveformat er blevet valgt, da dette gør strukturen mest synligt. Her kan der også observeres hvordan overfladestrukturen består af en blanding af spidse kegleformede og plateauer. Højde variationerne er mest tydelige på figur 16, pga. denne farveformat skildrer bedre mellem højderne og gør dem derved mere synlige. Spidserne og plateauerne ses her som de grønne farver, hvor de røde farver er dale, eller kløfter, mellem dem. Dette tyder på en form for lamellar struktur. Mere præcise målinger kan aflæses på

grafen vist på figur 17, hvor observationerne om strukturen bliver bekræftet, hertil med vejledende målinger. Både på figur 15, 16 og 17, er det synligt, at der er nogle få artefakter, som tydeligt kan ses på figur 16 med stærk lysegrønne og blå farver. Disse artefakter er også noteret på figur 17 som profil 2-5 (lokationerne for målingerne kan ses på figur 18) og hvis de sammenlignes med profil 1, der virker som 'grundlinjen' for stoffet, så er det tydeligt, at de skiller sig ud. For at få en opfattelse af tykkelsen af lagene, som der kan sammenlignes med den teoretiske beregning, hvilket er på ca. 29Å, eller tilsvarende 2,9nm, så blev der nødt til at laves en højde måling for plateauerne, hvilket kan ses på figur 19, hvor vores teoretiske beregning bliver bekræftet af højdemålingen for plateauet. På figur 20, kan målingen for en gennemsnits ruhed af stoffets ses, denne måling er på ca. 0,82 nm, hvilket er utrolig fladt, hvis det stilles op i forhold til tykkelsen af stoffets lag.

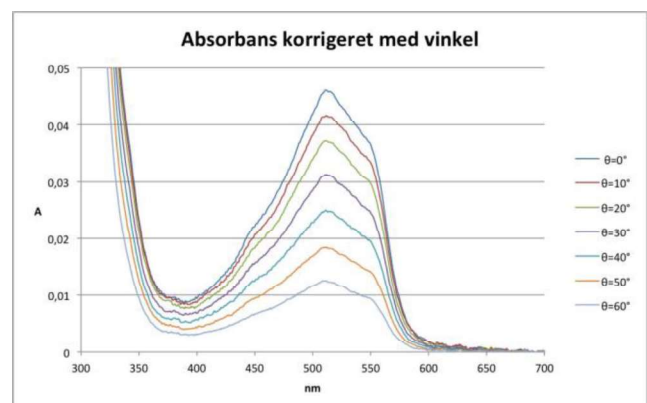
Tyndfilm

Tyndfilmen blev fremstillet ved brug af vores 1 mg/mL opløsning, hvor en dråbe blev lagt på spincasting pladen, der roterede med 3000 omdrejninger i minuttet. Dette gjorde, at stoffet blev slynget ud langs glaspladen, som det lå på, i et meget tyndt lag, heraf tyndfilm. Tyndfilmen har et relativ klar struktur med få urenheder på mikroskopisk niveau. Man kunne også se at tyndfilmen lå i fine lag uden større forstyrrelser. Ved kig på TEM billederne kan der ses hvordan stoffet overlapper sig selv, både i aflange krystal strukturer samt i mange lag. Lagene kan tydeligt ses på TEM figur 12. hvor de grå nuancer bliver mørkere og mørkere som antallet af lag bliver større. Modsat til mikroskopi, hvor stoffet ser klart og glat ud, kan man på AFM prøver se at stoffet ser væsentlig mere groft ud og med flere urenheder. Selvom stoffet ser groft ud, så varierer det stadig kun med få nanometer i højden af stoflaget.

Absorptionspektroskopi (UV/vis)



Figur 21: absorptionspektum for stoffet opløst i dichlormethan.



Figur 22: absorptionspektre for tyndfilm med vinkel relativt til vinkelret på lyskilden.

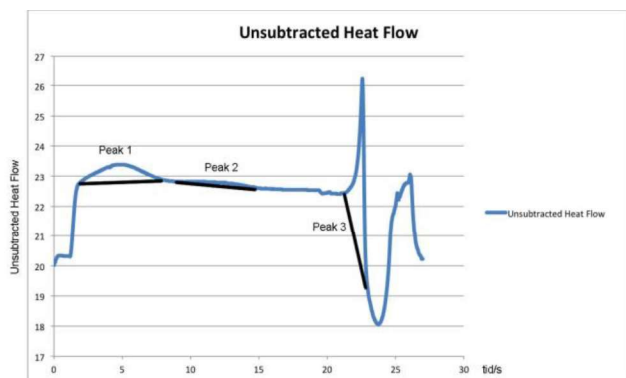
Bølgelængde	452 nm	500 nm	550 nm
$K_t(\lambda)$	0,05804	0,06862	0,06622
θ	76,06°	74,81°	75,08°

Tabel 4: Værdier for $K_t(\lambda)$ og for vinkel θ mellem glaspladen og dipolmomentet for Po4R.

I absorptionspektroskopi undersøges først farven af stoffet i en opløsning af dichlormethan. I absorptionspektret for stoffet opløst i dichlormethan, vist i figur 21, ses en stor peak ved 520 nm, hvilket er bølgelængden af grønt lys. Komplementærfarven til dette er rød, hvilket også er farven på opløsningen.

I absorptionspektroskopi undersøges også vinklen af dipolmomentet for det aktive stof, Po4R, i forhold til glaspladen. Der blev foretaget syv målinger af absorptionspektre for tyndfilmen fremstillet af 5 mg/mL opløsningen. Den blev først placeret vinkelret på lyskilden, herefter drejet 10° indtil 60°, således at der findes målinger for 0°, 10°, 20°, 30°, 40°, 50° og 60°. Disse korrigeres først i forhold til basislinjen og herefter i forhold til de forskellige afstande afhængigt af filmens vinkel i forhold til lyskilden. De korrigerede absorptionspektre er plottet i figur 22, hvor det i øvrigt også ses at der er peak ved samme bølgelængde som i absorptionspektret for opløsningen, hvorfor de begge er røde. Ved hhv. 452 nm, 500 nm og 550 nm udregnes en faktor $K_t(\lambda)$, vist i tabel 4, hvorfra vinklerne af dipolmomentet i forhold til glaspladen beregnes til 76,06° ved 452 nm, 74,81° ved 500 nm og 75,09° ved 525 nm. Gennemsnittet af de tre vinkler er 75,32°. Da de tre vinkler ligger forholdsvis tæt på hinanden, ses det at Po4R ligger ensartet i forhold til glaspladen, samt at dipolmomentet for Po4R har en vinkel på 75,32° i forhold til glaspladen.

Differential Scanning Calorimetry (DSC)



Figur 23: DSC

Ud fra DSC data kan der observeres, at der fremkommer tre peaks, som er vist på figur 23. Der gik ikke særlig lang tid før det første peak forekom, hvilket betød at det ikke kunne være smeltepunktet af stoffet, men i stedet er en strukturændring. Det kan være svært at sige præcis hvilken form for strukturændring der forekom. Et kvalificeret gæt vil være, at den krystallinske struktur havde en smektisk faseovergang ved dette peak, da det giver god mening, at den solide krystalstruktur, som stoffet normalt består af, bliver exciteret ved denne energitilførsel og derfor fik øget bevægelse. Det andet peak blev der ikke lagt mærke til i første omgang, da det var så småt, men ved yderligere observationer kunne det ses at en form for strukturændring fandt sted. Det lave heat flow ved dette peak kunne skyldes, at stoffets krystallinske struktur gennemgik en nematisk

faseovergang. Den nematiske fase er en mere exciteret fase, og har dermed flere ligheder med væsker en den smektiske fase. Usikkerheden ved hvilke faseovergange som foregik, er vi ikke alene om.[1] Ved det tredje peak er det tydeligt at observere, at det er smeltepunktet der forekom. Det skete dog meget senere end der blev regnet med, hvilket må betyde at bindingskræfterne i stoffet er relativt stærke.

Eksperimentelt

Syntesen startede med at afmåle 1 g. Po4R og derefter blev der afmålt 1,68 g. af BC-12. De to stoffer er da i ækvivalente mængder. Derefter blev der afmålt 250 ml demineraliseret vand til hver af de to 250 ml kolber, hvorefter stofferne blev opløst i hver deres kolbe. Da BC-12 viste sig sværere at opløse, anvendtes en magnetomrører samt opvarmning af opløsningen. Ved 22°C var stoffet fuldstændig opløst. Derefter dryppedes BC-12 opløsningen over i farvestof opløsningen under omrøring, én dråbe ad gangen. Efter overstået tildrypning, stod blandingen i 10 minutter. Tensid-farvestofkomplekset udfældte da klart. Der blev da anvendt en büchnertragt og sugekolbe til at filtrere det udfældede stof fra opløsningen. Det filtrerede stof blev da afleveret til vejleder for at få det tørret. Efter endt tørring afmålte først den glasbeholder stoffet overførtes i, og derefter også når stoffet var overført, for derved at få målt udbyttet. Der blev da lavet to 20 ml opløsninger af stoffet i dichlormethan på henholdsvis 1 mg/ml og 5mg/ml. Så rengjordes to glasslides, først i acetone og derefter i methanol. Disse to blev anvendt til at foretage to spincast, en for hver af de to opløsninger som blev afleveret til vejlederen. Til slut målte vi ca. 10 gram af til elementaranalyse, og en lille krystal til massespektrometri. Der blev desuden forberedt en prøve til XRD og to prøver til TEM. Fremgangsmåden er inspireret af reference 1.

Konklusion

Der er med succes lavet syntese af farvestof-tensidkompleks af en del Po4R og tre dele BC-12. Med elementaranalyse blev denne sammensætning bekræftet, dog med tre vandmolekyler tilføjet pr. enhedscelle. Massespektrometri viste at prøven indeholder BC-12 og Po4R. XRD viste klare afstande i enhedscellen, som passede nogenlunde med teoretisk udregnede værdier. Vi kan da fremvise en pakningsmodel der stemmer overens med anden funden data. Ved TEM konkluderes det at der er dannet fritstående tyndfilm som består af en kaotisk krystalstruktur. Disse data understøttes af AFM, da stoffets lagtykkelse er blevet beregnet til ca. 2,9 nm. Denne måling stemte overens med vores teoretiske udregninger. Stoffet er desuden utrolig fladt, da dens ruhed er på ca. 0,8 nm. Den lille ruhed relativt til lagtykkelsen tyder på en lamellar struktur. I UV/vis ses det at absorptionspektret for både opløsningen og tyndfilmen passer med stoffets røde farve. Det konkluderes også at vinklen på dipolmomentet for Po4R er på 75,32° i forhold til glaspladen. DSC prøven viste to faseovergange inden det samlede smeltepunkt. Disse er muligvis en smektisk og nematisk faseovergang.

Acknowledgements

Thomas Just Sørensen, Freja Eilsø Storm, Cecilie Lindholm Andersen, Miguel Carro og Marco Santella

Noter and referencer

Address: Nano-Science Center, University of Copenhagen, Universitetsparken 5, 2100 København Ø, Denmark.; E-mail: kmz369@alumni.ku.dk

-
- 1 Ying Guan, Markus Antonietti, og Charl FJ Faul, *Ionic Self Assembly of Dye-Surfactant Complexes: Influence of Tail Lengths and Dye Architecture on the Phase Morphology*, 2002, **18**, 5939-5945
 - 2 <http://www.biokemi.org/biozoom/issues/504/articles/2137>
 - 3 http://nano.ku.dk/nanotek/undervisningsmateriale/enkeltag/sam_baggrund.pdf
 - 4 <http://www.danskkemi-online.dk/2011/05/01/nye-nanomaterialer/>
 - 5 <http://www.kemibrug.dk/KBA/CAS/109620/>
 - 6 <http://www.kemibrug.dk/KBA/CAS/106189/>
 - 7 Karen J. Etherington, Alison Rodger og Paul Hemming, *CHN microanalysis-a technique for the 21st century?*, 2001
 - 8 http://www.isogklima.nbi.ku.dk/forskning/boring_og_analyse/udskaering_og_analyse/vandisotoper/massespektrometri/
 - 9 <http://particle.dk/methods-analytical-laboratory/xrd-analysis/>