

Ionisk selvsamling mellem farvestoffet Sunset Yellow og tensidet benzyldimethyldodecylammonium

Hussein Al-Saidi, Josephine Freja Iversen, Krestian Bendixen og Lauge Emil Nielsen.

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

Et nanokompleks mellem farvestoffet Sunset Yellow og tensidet benzyldimethyldodecylammonium er blevet fremstillet. XRD analyse er blevet brugt til at undersøge enhedscellens dimensioner, hvorefter der er blevet opstillet en pakningsmodel af komplekset. En tyndfilm af komplekset blev fremstillet ved spincasting, og denne film er blevet undersøgt ved UV/vis, AFM og Optisk Mikroskopi. Der er blevet opsamlet data, der giver tegn på, at nanokomplekset kan danne ordnede lamellare strukturer på nanoskala.

Introduktion

Undersøgelser af supramolekylær kemi kan bringe mennesket tættere på at være i stand til at efterligne naturens spontane organisering og udvikling af komplicerede kemiske systemer. I tidligere videnskabelige artikler er det blevet konstateret, at det er muligt at fremstille komplekse strukturer af molekyler i samlet orden gennem udnyttelse af supramolekylær kemi^{1, 2}. Ifølge tidligere resultater, er det lykkedes at fremstille disse selv samlede komplekser i en opløsning, i fast stof og isoleret som rent materiale.

Tidligere lykkedes det forfatterne³ at finde en metode, med hvilken det var muligt at udvinde en tynd film bestående af alkyl dimethylammonium og et azo-farvestof. Undersøgelserne beskrevet i denne artikel er baseret på førnævnte resultater. Mere specifikt undersøges det, om en todimensionel, lagdelt tyndfilm med høj molekylær orden kan fremstilles med tensidet benzyldimethyldodecylammonium og azofarvestoffet Sunset Yellow.

Eksperimentelt

Materialer. Farvestof: Sunset Yellow (SunY) med renhed på 80% købsted ukendt. Tensid: Benzyldimethyldodecylammoniumchlorid (BC12) med renhed på 99% købt af Sigma Aldrich.

Syntese. Nanomaterialet blev dannet ved at blande farvestof (SunY) med det valgte tensid (BC12). 1,20 g BC12 og 1,00 g SunY blev afvejet. Begge blev hver især blandet med 100ml demineraliseret vand. Da alt var opløst, tilføjes tensidopløsningen til farvestofopløsningen en dråbe ad gangen, mens farvestofopløsningen stod på en magnetorrør. Efter pipettering blev hele blandingen hældt igennem en filtertragt ved brug af sugeskolbe, men intet fast stof blev filtreret fra. Der blev brugt ekstrahering til at udvinde et fast stof. 100ml dichlormethan (DCM) blev tilsat nanoblandingen og det blev mikset grundigt. Efter omrystning hvilede det lidt for at lade faserne skilles, og DCM-fasen med nanomaterialet blev tappet af. Ekstrahering blev gentaget med yderligere 4x100ml DCM. Magnesiumsulfat blev blandet i for at binde eventuelle vandrestere. Det blev filtreret fra, så der kun var DCM og opløst nanomateriale tilbage. En rotavapor blev brugt til at destillere DCM fra nanoprodukt. Nanoproduktet blev skrabet ud af den rundbundet kolbe. Syntesen endte med 1,23 g nanomateriale.

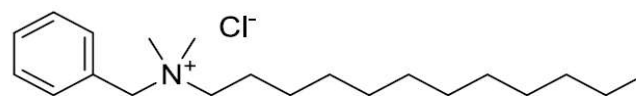
Analyser. Spincasting: To opløsninger blev lavet. 1 mg/ml opløsning

blev lavet med 100mg nanomateriale og 100ml DCM. 5 mg/ml opløsning blev lavet med 100mg nanomateriale og 20ml DCM. En spincasting med hver af opløsningerne på hver sin glasplade blev lavet. MS: 1 mg nanomateriale. EA: lille fnug nanomateriale, så det var synligt. XRD: Ca. halvdelen af det tilbageværende nanomateriale blev knust til fint pulver, og det blev sendt afsted i en prøveholder. TEM: tilsatte 10 mikroliter af 1 mg/ml nanoopløsning på et kobbernet. Der blev lavet 2 stk kobbernet. DSC: 3.21 mg nanomateriale blev afvejet på en finvægt i en aluminiumskapsel. UV/vis: 50 mikroliter nanoopløsning (1 mg/ml) blev opløst med 3 ml DCM i en 1x1 cm cuvette. 5 mg/ml tyndfilm fra spincasting skulle også bruges.

Resultater og diskussion

Syntese

Et nanomateriale ud fra azofarvestoffet SunY (sunset yellow) og tensidet BC12 (Benzyldimethyldodecylammonium) er blevet fremstillet. Tensidet har et hoved bestående af benzyldimethylammonium og en hale bestående af en alkylkæde med 12 carbonatomer. Den kemiske struktur for BC12 ses på figur 1, hvor chloridionen er modion til tensidet.

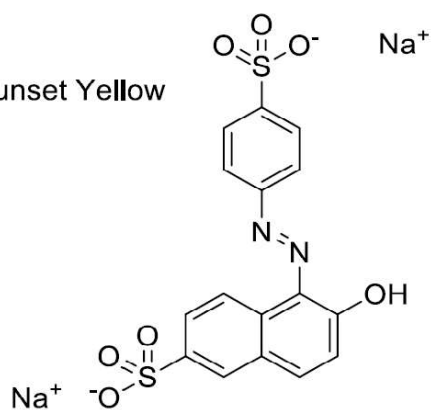


Tensid: Benzyldimethyldodecylammonium clorid (Bc12)

Figur 1 Kemisk struktur af tensidet (BC12)

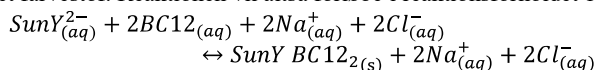
Azofarvestoffet SunY (Sunset Yellow) er et β -naphтол farvestof med to sulfogrupeer og en alkohol. Strukturformlen for SunY ses på figur 2, hvor natriumionerne er modioner til farvestoffet.

Farvestof: Sunset Yellow



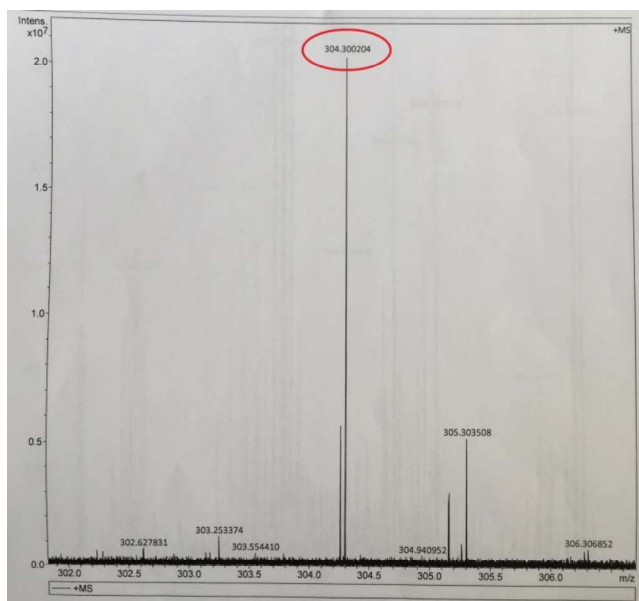
Figur 2: Kemisk struktur af farvestoffet (SunY)

Tensidet har en positiv ladning, mens farvestoffet har to negative ladninger. Derfor forventes det, at komplekset vil bestå af to tensider og et farvestof. Reaktionen vil altså forløbe i reaktionsforholdet 1:2:



Massespektrometri

Når man har udført en syntese, er det vigtigt at undersøge om det fremstillede materiale, er det forventede kompleks. Massespektrometri (MS) og elementaranalyse (EA) er to metoder, der kan benyttes til at undersøge dette.



Figur 3 MS data for ESP+, her ses tensidet ved peaket på 304

Massespektrometri blev anvendt til at undersøge indholdet af pulveret. Massespektret viser intensiteten af detekterede ioner, som funktion af masse per ladning (m/z). Det forventes at kunne se en top, der indikerer tilstedeværelse af farvestoffet SunY samt en top, der indikerer tilstedeværelse af tensidet BC12. Molarmassen af BC12 er 304,54 g/mol, og da BC12 har 1 ladning, søges der efter en top ved 304,54 m/z ($\text{ESP}^+ = 304,54/1 = 304,54$). På figur 3 ses det fundne peak for BC12.

Molarmassen af SunY er 406,38 g/mol, og da SunY har 2 negative ladninger, søges der efter et peak ved x-værdien 203,19 m/z ($\text{ESP}^- =$

$406,38/2 = 203,19$). Intet peak, der indikerer tilstedeværelse af SunY, blev fundet.

Elementaranalyse

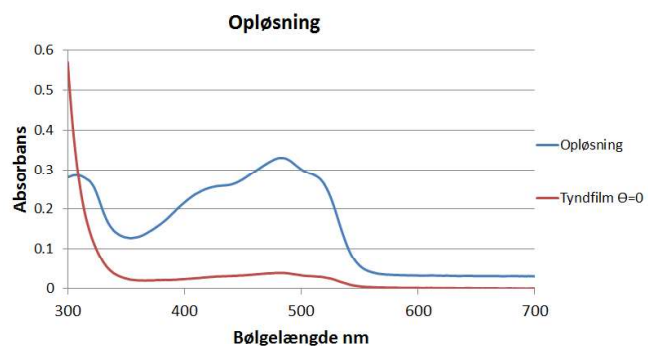
Tablet 1 Teoretiske værdier, eksperimentelt fundne data ved EA og værdier korrigeret med et vandmolekyle.

	C	H	N
Teoretisk	68,6 %	8,54 %	5,52 %
Data	67,8 %	8,89 %	5,36 %
+H ₂ O	67,4 %	8,58 %	5,42 %

Elementaranalyse bruges til at bestemme renheden af komplekset. Den fundne masseprocent af carbon afveg mere end +/- 0,5 fra den teoretiske værdi. Der blev undersøgt, om et vandmolekyle havde sat sig i komplekset (se tabel 1). Herefter afviger ingen af masseprocenterne +/- 0,5 fra de teoretiske værdier, og det tyder derfor på, at et vandmolekyle pakker sig med farvestof-tensid-komplekset.

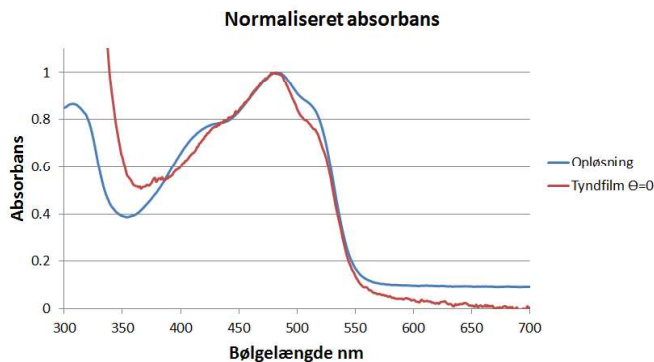
Absorptionspektroskopi

Med absorptionspektroskopi kan polariseret lys anvendes til at undersøge, hvordan farvestoffet ligger i tyndfilmen. Nanoopløsningen med koncentrationen 1mg/ml og tyndfilmen fremstillet med opløsningen på 5mg/ml blev undersøgt. Nanoopløsningen blev inden undersøgelsen fortyndet med yderligere 3 ml dichlormethan, for at undgå at koncentrationen af farvestoffet var så høj, at farvestofferne skyggede for hinanden. Figur 4 viser absorptionspektrene for opløsningen og tyndfilmen ved vinklen $\theta = 0$, dvs. indfaldsvinklen 90 grader.



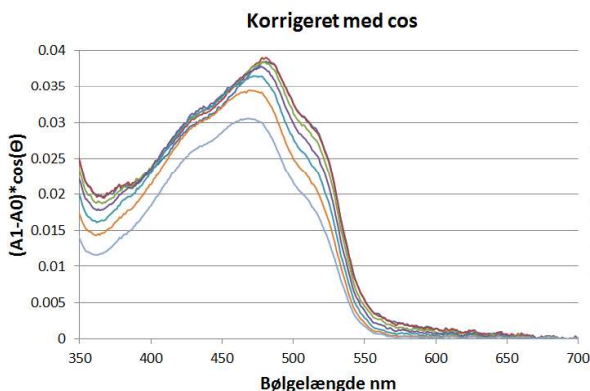
Figur 4 Graf over opløsningen og tyndfilmen ved 0 θ .

Ydermere fremgår det af grafen, at opløsningen absorberer væsentligt mere lys end tyndfilmen. Forskellen er ikke overraskende, eftersom absorbansen både afhænger af stofkoncentrationer og vejlængde. For at korrigerer for dette og derved skabe sammenlignelige data, normaliseres begge kurver ved division af alle y-værdierne på en kurve med dennes højeste y-værdi.



Figur 5 Normaliserede data for opløsningen og tyndfilmen ved 0°

Figur 5 for de normaliserede data viser, at der stort set ikke er forskel på farvestofferne i opløsningen og tyndfilmen. I opløsningen ligger farvestofferne frit, og har ingen elektronkontakt med hinanden. Det faktum, at de normaliserede data er så ens, tyder på at farvestofferne i tyndfilmen heller ingen elektronkontakt har.



Figur 6 Data korrigerede for baggrunden og vejlængden, vist for θ fra 0-60.

SunY er rødorange, og det forventes derfor, at det vil absorbere lys med korte bølgelængder på omkring 400-550 nm (violet/blåt/grønt lys) og reflektere lys med længere bølgelængder (gult/orange/rødt lys). Det stemmer med det, som vi ser på figur 6.

For at undersøge vinklen mellem glaspladen og farvestofferne i tyndfilmen, drejes tyndfilmen et antal gange, 10 grader ad gangen. Denne vinkel betegnes med θ . Figuren 6 viser spektret ved forskellige vinkler (fra $\theta = 0$ til $\theta = 60$). På figur 6 er der korrigeret for baggrund og at vejlængderne ændrer sig, når θ forøges. Når der stadig kan ses en ændring, skyldes det altså kun ændringen i det polariserede lys' indfaldsvinkel. Hvis stoffet havde ligget fuldstændigt uordnet, ville denne ændring ikke kunne ses på spektret. Komplekserne er altså ordnet i filmen. Vinklen mellem normalen til substratet og glaspladen betegnes α . De bølgelængder, som anvendes til at finde vinkel α , er 475, 490 og 510 nm.

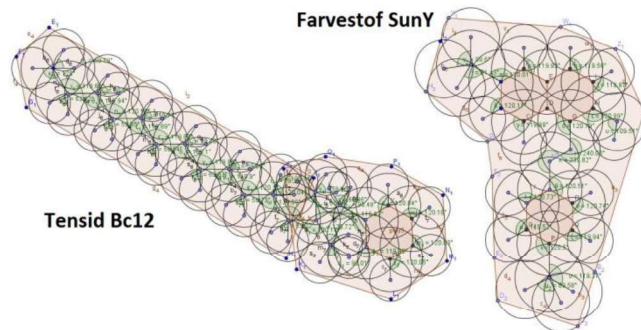
De fundne α vinkler er mellem 70 og 80 grader, og det fortæller os, at vores farvestof ligger 70-80 grader fra normalen til vores tyndfilm (se tabel 2). Dette svarer til 20-30 grader i forhold til vores glasplade med tyndfilm. Det kan konkluderes, at komplekserne ligger ordnet i tyndfilmen.

Table 2 Fundne værdier til udregning af α vinklen for farvestoffet

λ (nm)	a	b	c	K_f	α°
475	-0.0346	0.0761	0.0378	0.351	69.44
490	-0.0449	0.075	0.0369	0.283	73.55
510	-0.0525	0.0685	0.0303	0.173	80.04

XRD

SunY og BC12 er blevet tegnet i programmet Geogebra i rigtigt størrelsesforhold.⁴ (se Figur 7)



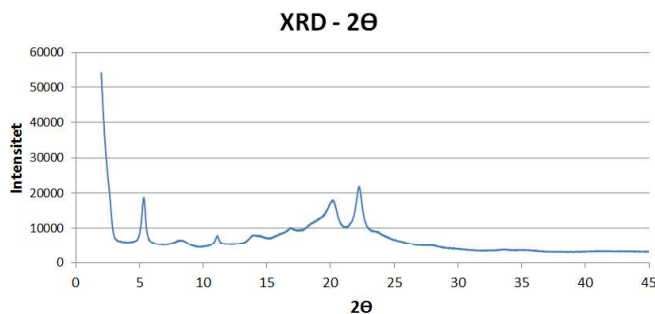
Figur 7 Tensid BC12 og farvestoffet SunY tegnet i programmet geogebra.

Table 3 angiver målene for tensidet BC12 og farvestoffet SunY. Et muligt volumen af BC12 og SunY er beregnet ud fra de fundne længder, breder, højder og arealer i Geogebra og vdW radierne⁵. Volumen af SunY er beregnet til at være 467.6 Å³, og volumen af BC12 til at være 664.4 Å³.

Table 3 Målene for tensid BC12 og farvestoffet SunY, samt deres volumen.

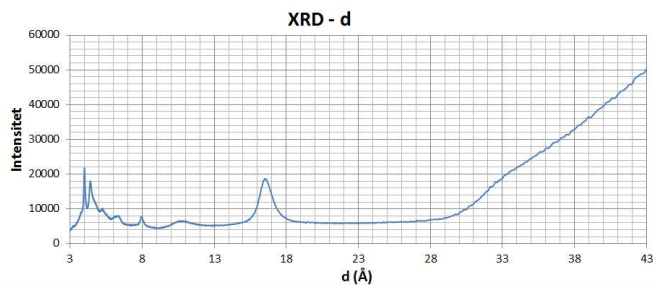
	h	b	d	A_{noved}	A_{hale}	Volumen
SunY	3,6 Å	19,1 Å	6,8 Å			467,6 Å ³
Bc12				48 Å ²	70 Å ²	664,4 Å ³

Pulverrøntgendiffraktion (XRD) blev anvendt til at bestemme dimensionerne i farvestof-tensid-kompleksets enhedscelle. Figur 8 viser grafen over disse data. Bølgelængden, for strålingen der blev brugt til XRD, er 1,5406 Å.



Figur 8 Intensiteten som funktion af 2θ . Peaks indikerer, hvor der er konstruktiv interferens.

Sammenhængen mellem røntgenstrålens indfaldsvinkel (θ) og intensitet er udtrykt ved Braggs lov. Ved at isolere d i ligningen, er det muligt at plote intensiteten som funktion af netop d (se Figur 9)



Figur 9 Intensiteten som funktion af afstanden d i den lamellar struktur. Ud fra peaks kan strukturen af enhedscellen bestemmes.

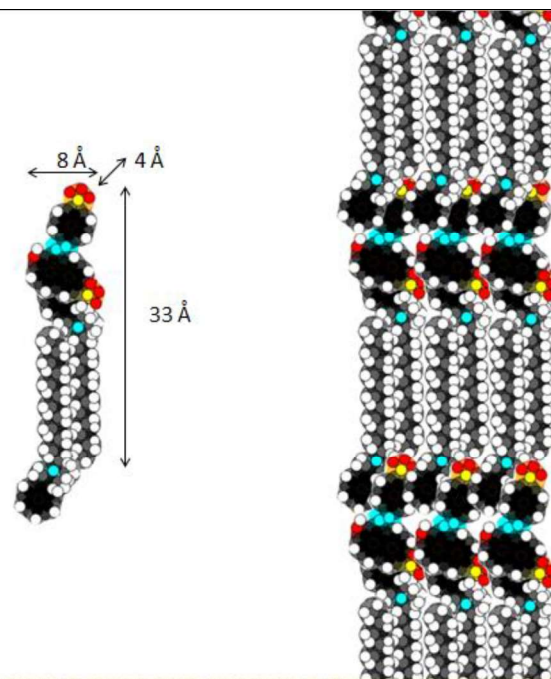
Et peak på en sådan graf er resultat af opfyldelse af Braggs lov. Grafens peaks er blevet undersøgt ved at sætte n til hhv. 1, 2 og 3, for at undgå afstande, der indikere at afstanden d bare er den halve eller kvarte afstand. Enhedscellens dimensioner er fundet til at være henholdsvis 4, 8 og 33 Å (se tabel 4). Så baseret på dette, burde vi kunne opstille en pakningsmodel, der opfylder kravene for enhedscellens dimensioner.

Tabel 4 De fundne værdier for vores enhedscelle.

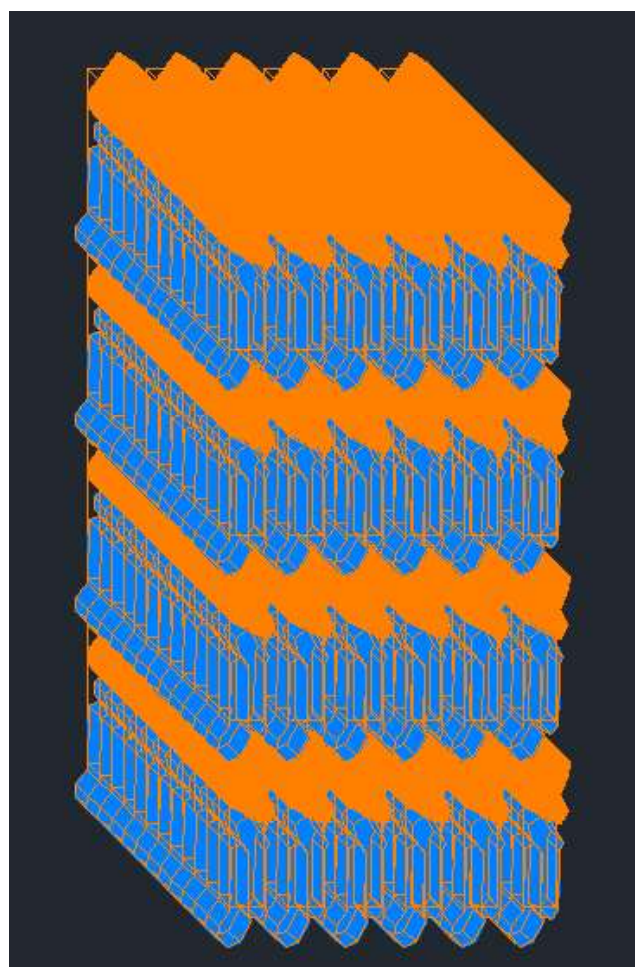
2Θ	x	y	Z
d (Å)	2,7	11	22,3
	33	8	4

Pakningsmodel

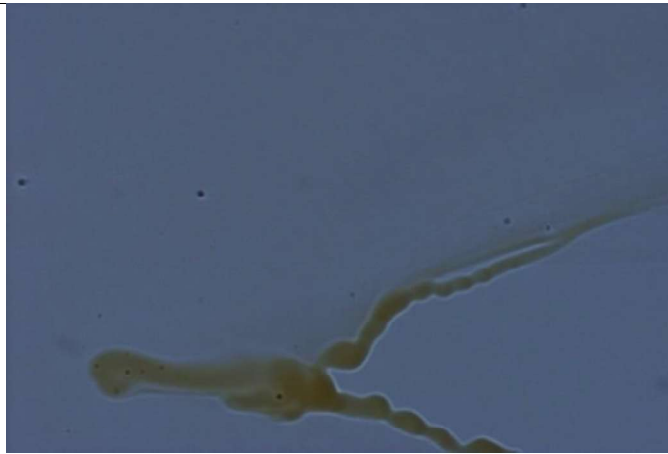
Fra XRD vides det, at dimensionerne i enhedscellen er $4 * 8 * 33$ Å. Volumen af enhedscellen er 1056 \AA^3 . Komplekset pakker sig således, at tensidernes positive ladninger lægger sig op ad farvestoffets negative ladninger. Tensidets hoved pakker sig lidt ind i farvestoffer, og vores teoretiske beregning for tensidets volumen, vil næsten kun være volumet af tensidets hale, som er ca. 250 \AA^3 . Enhedscellen vil bestå af et farvestof og 2 tensider. Den teoretiske volumen af enhedscellen bliver så 2 voluminer af tensidhaler og voluminet af farvestoffet. Det giver en samlet volumen på 968 \AA^3 , som ligger tæt op af den fundne volumen af enhedscellen fra XRD data. Ud fra denne viden er der blevet opstillet et forslag til pakningen af komplekset, og dette forslag kan ses på figur 10 og 11.



Figur 10 Pakningsmodel af tensid og farvestof



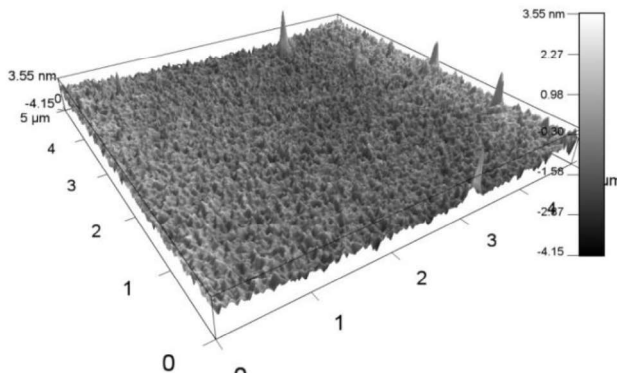
Figur 11 Pakningsmodel for lamellar struktur af tensid og farvestof



Figur 12 Polariserede lys ved 10X optisk zoom af vores tyndfilm (5 mg/ml)

Optisk mikroskopi blev anvendt til at undersøge tyndfilmen. Af billedet (figur 12) fremgår det, at tyndfilmen har en kant og ellers er resten af tyndfilmen ensartet. Tyndfilmen, der er undersøgt, er lavet på opløsningen 5 mg/ml, og der er anvendt polariserede lys og et 10x almindeligt optisk zoom.

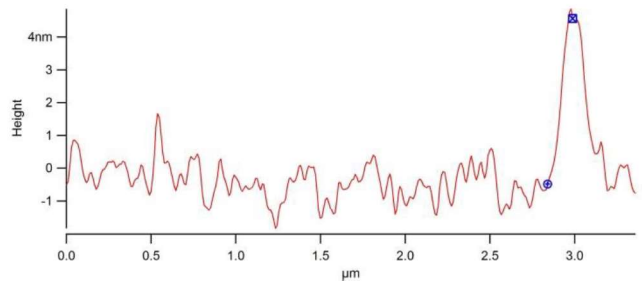
AFM



Figur 13 3D AFM billede af tyndfilmen (5 mg/ml). Viser overfladen af tyndfilmen

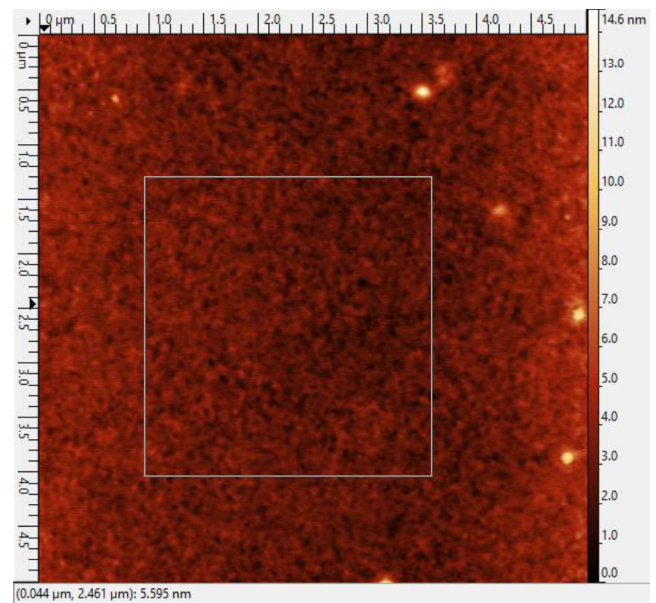
Atomic Force Microscopy (AFM) er blevet brugt til at undersøge tyndfilmens overflade samt højdeforskelle mellem eventuelle lag. Der er blevet scannet et areal på 5*5 mikrometer ca. midt på tyndfilmen.

Som det fremgår af billedet (figur 13), er scanningen næsten flad, og kun meget få steder, ses der høje toppe. Disse toppe kan være tegn på, at noget snavs har sat sig på tyndfilmen. På figur 14 ses en lille del af scanningen fra siden. Her kan toppenes højder aflæses. Den højeste top er ca. 4 nm høj, men som sagt, er det muligvis forårsaget af snavs på tyndfilmen. Hvis AFM-scanningen havde vist ét eller flere tydelige trin, ville det være tegn på, at filmen var lagdelt, og trinnes højder ville da være højden mellem lagene. De høje toppe, der ses på scanningen, er dog så langt fra hinanden, at de næppe har noget med hinanden at gøre. Der kan altså ikke entydigt konkluderes noget om laghøjder ud fra disse data, men kun at tyndfilmen har en meget flad overflade.



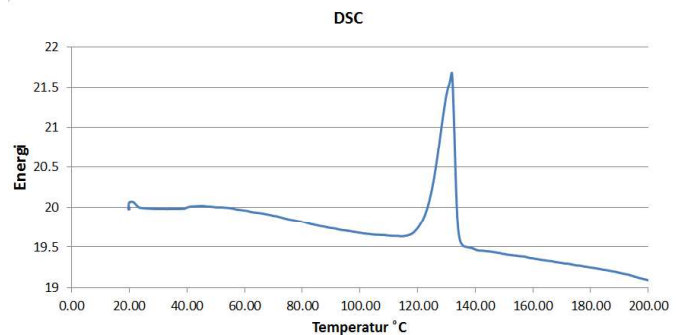
Figur 14 Viser overfladen set fra siden, hvor højderne af en mulig partikel er markeret med blå prik.

Overfladeruheden kan bestemmes. Da de høje toppe af overfladen er tegn på snavs, ses der bort fra dem, når ruheden bestemmes. Der er valgt et område ud på AFM data, hvor ruheden bliver undersøgt. Det ses på figur 15. Ruheden af overfladen er 0,521 nm.



Figur 15 2D billede af tyndfilmens overflade. Overfladens ruhed bestemmes indenfor kassen. De hvide områder/prikker er høje toppe.

DSC



Figur 16 DSC data for nanostoffet. Viser faseovergange.

Med DSC er faseovergangene for nanomaterialet blevet undersøgt. 3,21 mg nanostof blev indsat i DSC-maskinen. På figur 16 ses 2 faseovergange af nanomaterialet. Der er et lille peak på omkring 39°C, og et stort peak omkring på 118°C. Disse peaks indikerer faseovergange. Det største peak indikerer, hvornår al stoffet i prøven er smeltet. Det lille peak indikerer en anden faseovergang, som kan være når enten tensidet BC12 eller farvestof SunY smelter. Arealet af

peaket er fundet for at bestemme hvor meget energi, der skal til at smelte nanomaterialet. Ved udregning af arealet er der taget højde for, at x-aksen er i grader, som først er blevet omregnet til sekunder, da temperaturstigningen på 7 °C/min er kendt. Arealet af peaket er fundet til 110,5 mJ, som er energien det kræver at smelte vores afmålte stof (3,21 mg). Det svarer til 34,96 kJ/mol.

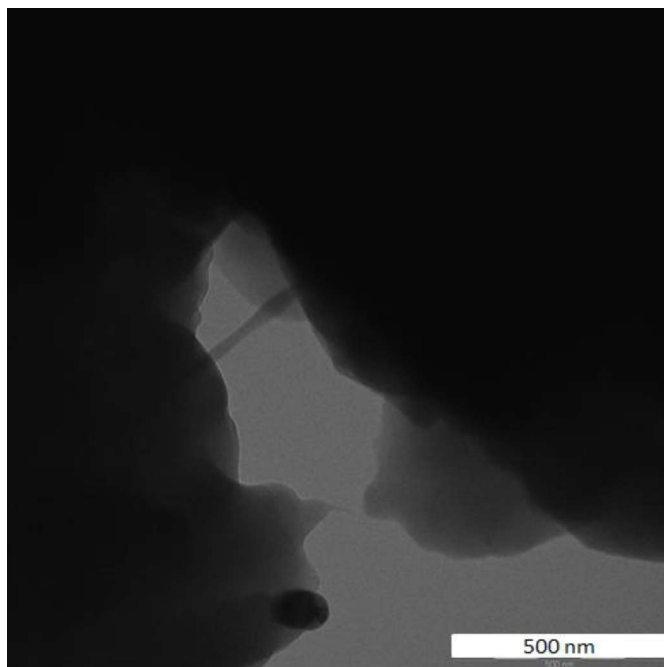
TEM

Der er anvendt Transmission Electron Microscopy (TEM) for at undersøge tykkelser i nanomaterialet. Jo tykkere et stoflag er, desto færre elektroner trænger igennem det. Dette giver muligheden for at se stoffet i meget små dimensioner. Til TEM-undersøgelsen er opløsningen med 1 mg nanomateriale pr. ml anvendt.



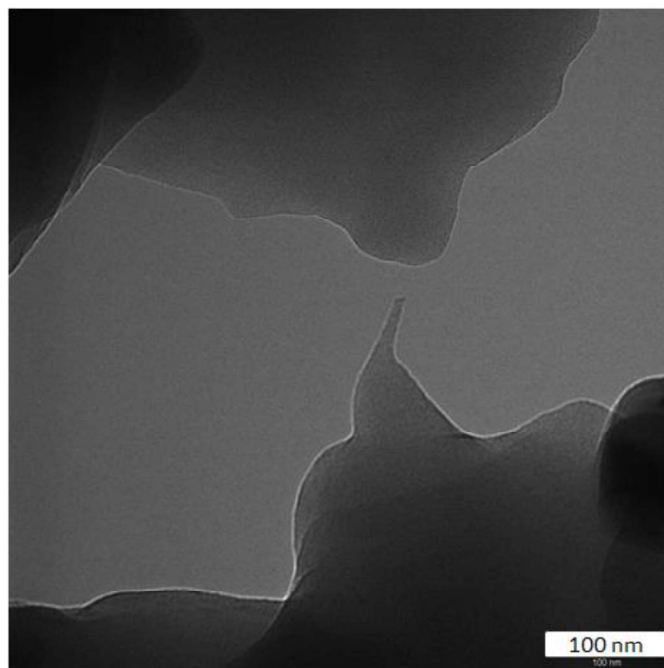
Figur 17 TEM billede af en klump nanostof.

Nanostoffet har lagt sig i klumper på kobbernettet, og billedet (figur 17) viser en af disse klumper. De tydelige, sorte linjer i billedet er kobbernettet, og skyggen i midten er nanostoffet. På figur 18 zoomes der tættere ind på den lille kløft, der er i klumpen.



Figur 18 TEM billede for udsnittet af den lille kløft fra figur 17

Figur 18 viser et nærbillede af kløften. Billedet viser, at stoffets tykkelse varierer fra sted til sted, og det ser ud til, at stoffet har foldet sig, men der kan ikke skelnes mellem enkelte lag endnu.



Figur 19 TEM billede zoomet mere ind på lamellarstruktur af kløften fra figur 18

Billedet (figur 19) er zoomet længere ind for at se lag. Dette billede viser et nærbillede af den lille spids i den nedre del af forrige billede. Det ser ikke ud til at stoffet har foldet sig omkring spidsen, og forskellen i elektronintensitet tyder derfor på, at det har lagt sig i lamellare strukturer. Omkring spidsen kan der ses fire lag. TEM-billeder siger dog intet om laghøjder.

Konklusion

Det var muligt at syntetisere et ionisk selvamlet produkt ved at blande SunY-farvestoffet og BC12-tensidet. Dette dannede kompleks var et orangerødt pulver. På TEM-billeder og optisk mikroskopi kunne det ses, at komplekset dannede noget, der lignede lamellare strukturer. AFM-scanning af en spincasting af nanomaterialet gav ingen information om højdefastande i disse lamellare strukturer, men det viste dog at filmen var flad og havde en ruhed på 0,521 nm. Den absorptionsspektrometriske undersøgelse viste, at komplekserne havde lagt sig med høj nanoskopisk orden i filmen. Ved hjælp af XRD kunne det ses, at der i det syntetiserede pulver var en krystal-linsk struktur, i hvilken enhedscellens dimensioner var blevet be-stemt, og ud fra hvilke der blev lavet en pakningsmodel. Der blev fundet to faseovergange i vores DSC undersøgelse, som viser tensid og farvestof smelter separat. Smeltepunktet for det samlede kompleks blev fundet til 118°C og det krævede 34,96 kJ/mol at smelte kom-plekset.

Anerkendelse

Vi takker Thomas Just Sørensen for undervisning og vejledning til at kunne undersøge ioniskselvsamling. Vi takker desuden Miguel, Marco, Tue, Cecilie og Freja for hjælp og vejledning til de anvendte analyse metoder.

Notes and references

Address: Nano-Science Center, University of Copenhagen, Universitetsparken 1, 2400 København Ø, Denmark.
Y. Guan, M. Antonietti, C. F. Faul, *Self-Assembly of Dye-Surfactant Complexes: Influence of Tail Lengths and Dye Architecture on the Phase Morphology*, 2000, **18**, 5939-5945

² T. J. Sørensen, *Template-Guided Ionic Self-Assembled Molecular Materials and Thin Films with Nanoscopic Order*, 2015, **1**, 253-258

³ Y. Guan, M. Antonietti og C. FJ Faul.

⁴ Bindingslængder til tegning af farvestof og tensid
http://www.wiredchemist.com/chemistry/data/bond_energies_lengths.htm
1 (Besøgt 30/9/2015)

⁵ vdW radier til tegning af farvestof og tensid
<http://periodictable.com/Properties/A/VanDerWaalsRadius.v.html>
.html (Besøgt 30/9/2015)