

# Ionisk selvsamling af nanomateriale bestående af Trypan Blue og benzyldimethylhexadecylammonium chlorid

C.R. Brøgger, N. Kold, M. Norup, K.T.F. Storm

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

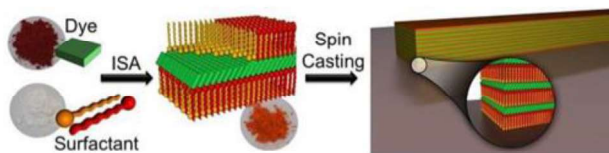
Ionisk selvsamling er en metode til at skabe supramolekulære materialer ved at udnytte ikke-kovalente bindinger. Her er en tyndfilm af et ionisk selvsamlet materiale blevet dannet, der har en lamellar orden. Lag af benzyldimethylhexadecylammonium chlorid bruges som en kationisk template, hvori det negativt ladede farvestof TryB har lagt sig i lag imellem. Materialets faseovergange er fundet og beskrevet.

## Introduktion

Tidligere har videnskabelige artikler angivet, at det er lykkedes at lave komplekse supramolekulære materialer ved ionisk selvsamling med lamellar struktur. [1][2]. Disse materialer er blevet dannet som opløsninger, faste stoffer og rene materialer [1][2].

Formålet med at lave disse supramolekulære materialer er at efterligne naturens autonomt selvsamlende materialer med en forhåbning om anvendelse indenfor mikromekanik og litografi.

Metoden, vi bruger, er den samme som den anvendt af forfatterne af reference [2], da det tidligere lykkedes for dem at designe en metode til at producere tyndfilm med et matrix bestående af surfaktanten alkyldimethylbenzylammonium [2]. Vi forsøger at genskabe deres succes og lave en tyndfilm ved selvsamling af azofarvestoffet Trypan Blue og benzyldimethylhexadecylammonium som vist i figur 1, samt at finde eventuelle faseovergange i materialet ved brug af Differential Scanning Calorimetry (DSC).



Figur 1: Målet med den ioniske selvsamling. Lamellar struktur [2].

## Eksperimenter

Til fremstillingen blev der anvendt farvestoffet Trypan Blue (TryB) og tensidet BC16. For at kunne fremstille nanomaterialet, blev både tensidet og farvestoffet først opløst i demineraliseret vand. 1,6 gram BC16 blev opløst i 200 mL demineraliseret vand ved brug af magnetomrører med varme. Ligeledes blev der opløst 1,0 gram TryB i 100 mL demineraliseret vand. Der blev her ligeledes anvendt en magnetomrører, dog uden varme. Efterfølgende blev TryB-opløsningen langsomt tilsat tensid-opløsningen under magnetomrøring. Efterfølgende blev nanomaterialet filtreret fra ved brug af en büchnertragt og en sugeskolpe. Nanomaterialet blev skrabet op ad büchnertragten med en spatel og anbragt i en beholder. Det blev efterfølgende sendt til tørring. Noget af nanomaterialet blev her sendt til elementaranalyse og massespektrometri.

Nanomaterialet blev herefter blandet op med dichlormethan i 2 opløsninger på hhv. 1 mg pr. mL og 5 mg pr. mL. Efterfølgende blev der lavet to tyndfilm på glasplader ved spincasting.

Farvestoffet samt tensidet blev tegnet, for at beregne arealet [6,7]. Tegningen af TryB på figur 8 er figuren der blev brugt til arealberegning. Arealet blev forsøgt beregnet ved brug af flere forskellige figurer, samt tælling af firkanter. Hvor den tegnede firkanten gav det bedste gennemsnit. Arealet af farvestoffet  $198,75 \text{ \AA}^2$ , derefter blev volumen beregnet på  $810,9 \text{ \AA}^3$ . Ses i tabel 2.

Det blev gentaget med figur 9 og 10 som er henholdsvis tværsnit af halen og hoved. Hvor den tegnede firkant igen viser arealet som beregnet. Halen havde et tværsnitsareal på  $19,77 \text{ \AA}^2$  og hovedet havde et tværsnitsareal på  $21,08 \text{ \AA}^2$ , det gav et samlet volumen for tensidet på  $500,68 \text{ \AA}^3$ . Se tabel 2.

Tyndfilmen lavet ved 5 mg pr. mL blev anvendt til Atomic Force Microscopy (AFM). Her blev et område på  $5 \text{ \mu m} \times 5 \text{ \mu m}$  undersøgt med tapping-mode.

Noget af det tilbageværende nanomateriale blev pulveriseret og herefter sendt til pulver røntgen diffraktion (XRD).

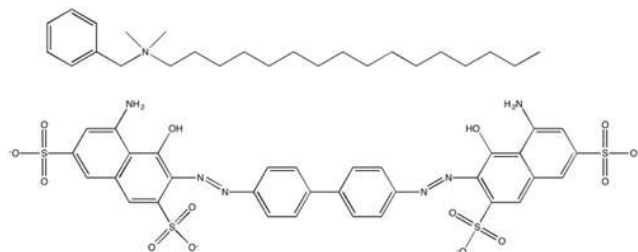
Til Transmission Electron Microscopy (TEM) blev en dråbe af opløsningen placeret på to kobbernet og herefter undersøgt for at bekræfte, hvorvidt der var tale om en tyndfilm.

Til DSC blev 5,30 mg materiale afmålt og placeret i en aluminiumskapsel. Det blev herefter placeret i et Differential Scanning Calorimeter (DSC) sammen med en tom kontrolkapsel. Prøven blev varmet op fra  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  til  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  ved en varmemstrøm svarende til  $10 \text{ K/min}$  for at finde materialets faseovergange.

Til Absorptionsspektroskopi (UV/Vis) blev en grundprøve lavet med 100 % methanol. Efterfølgende blev materialet videre opløst 1 til 100 i methanol og blev undersøgt ved at blive drejet mellem  $0$  til  $60^\circ$ , med et interval på  $10^\circ$ .

## Syntese

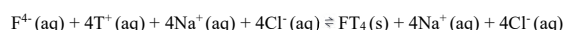
Til syntesen blev der anvendt farvestoffet Trypan Blue(TryB) [3] og tensidet (BC16) [4]. Den molekylære struktur vises i figur 2.



Figur 2: Molekylær struktur af tensidet BC16, benzyldimethylhexadecylammonium chlorid (øverst) og Trypan Blue (nederst)

Der blev brugt 1,6 gram BC16 samt 1,0 gram TryB. Til opløsninger blev der brugt 300 ml demineraliseret vand i alt.

Efter tørring var der 1,43 gram nanomateriale tilbage. Dette giver en udbytteprocent på 53,96%. Reaktionsskemaet mellem TryB og BC16 ses nedenfor.



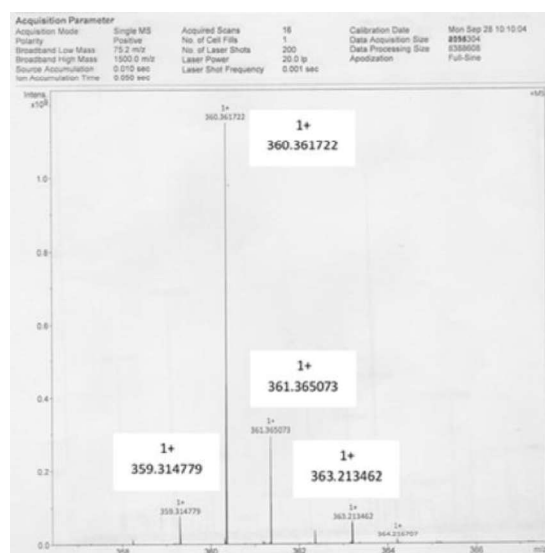
### Elementaranalyse (EA) og Massespektrometri (MS)

Produktets renhed er bestemt ud fra en elementaranalyse. Der blev fundet en differens i forhold til det forventede, hvilket kunne attribueres til en tilsætning af vandmolekyler. De nye procenter i materialet fremgår af tabel 1.

|          | Teoretisk | Eksperimentel | Teoretisk +2*H <sub>2</sub> O |
|----------|-----------|---------------|-------------------------------|
| Carbon   | 69,63%    | 68,44%        | 68,56%                        |
| Hydrogen | 9,07%     | 9,36%         | 9,10%                         |
| Nitrogen | 6,06%     | 5,45%         | 5,97%                         |

Tabel 1: Skema for elementaranalyse.

Produktets sammensætning blev kontrolleret ved brug af et Electro Spray Ionisering massespektrometer. Prøven indikerede, at tensidet tydeligt indgik i sammensætningen. På figur 3 ses et toppunkt på 360.361, der stemmer overens med molvægten for tensidet uden chlor [8].



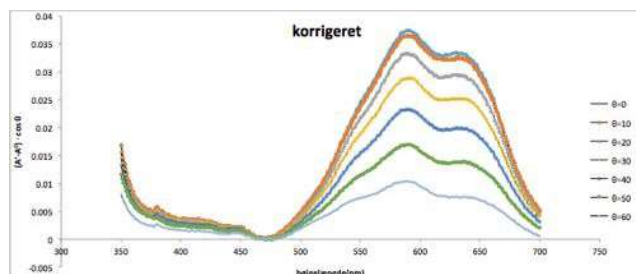
Figur 3: Massespektrometri- Tensidet ses på 2. toppunkt.

Der kunne dog ikke gøres rede for, hvorvidt dette var tilfældet for farvestoffet. Dette kan være pga. farvestoffets størrelse, idet der er en

mulighed for, at farvestoffet er knækket eller at de fire ladninger har indgået bindinger, der ikke kan gøres rede for.

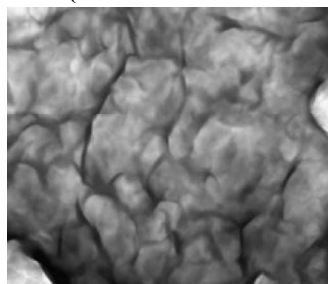
### UV/VIS (UV-Visible Spectroscopy)

Ud fra den korrigerede data på figur fra UV/VIS, kan det ses at nanomaterialet absorberede lys i det røde spektrum, hvilket betyder at materialet er blå. Materialet må derfor indeholde farvestoffet TryB.



Figur 4: Den korrigerede data fra UV/VIS

### TEM (Transmission electron microscopy) og optisk mikroskopi

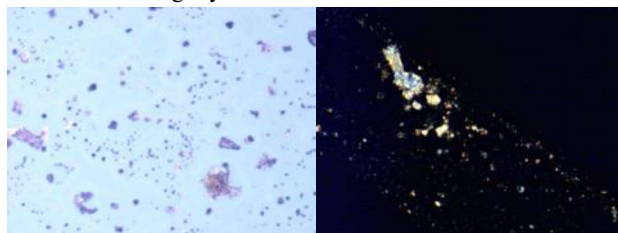


Figur 5: TEM-billede af sammenkrøllet tyndfilm.

På figur 5 ses det at prøven er blevet krøllet sammen som et stykke papir, hvilket viser, at der blev dannet en tyndfilm.

### Optisk mikroskopi.

Figur 7 viser midten af overfladen, hvorpå der kan ses mange partikler i forskellige størrelser. Figur 7 viser kanten på tyndfilmen, hvor der ses en samling krystaller.



Figur 6: t.h. - Billede taget ved mikroskopi med darkfield ved kanten(10x EpiPol 90grad).

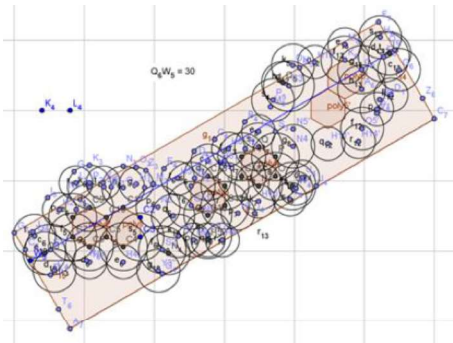
Figur 7: t.v. - Billede fra mikroskopi midt på spincast pladen ved alm lys(10x EpiBF).

### Enhedscele

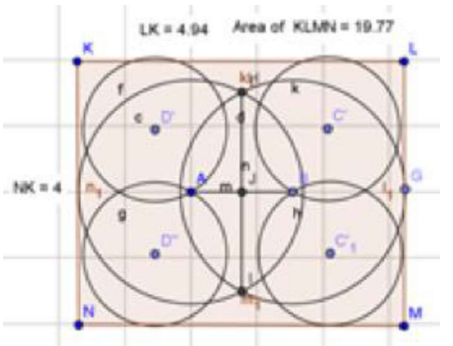
En teoretisk enhedscele (figur 11) blev opstillet ud fra tegninger af TryB og tværsnitsarealerne af tensidhoved og -hale, konstrueret ud fra bindingslængderne [7] og van der Waal-radierne[6] i materialerne, se figur 8-10. De forventede dimensioner for enhedscellen kan findes i tabel 2.

|                      | H      | B     | D     | A-Tværsnit           | V                     |
|----------------------|--------|-------|-------|----------------------|-----------------------|
| BC16-Hoved           | 6,2Å   | 5,83Å | 3,4Å  | 21,08Å <sup>2</sup>  |                       |
| BC16-Hale            | 20,12Å | 4,94Å | 4Å    | 19,77Å <sup>2</sup>  | 500,68Å <sup>3</sup>  |
| TryB                 | 7,95Å  | 25Å   | 3,4Å  | 198,75Å <sup>2</sup> | 810,9Å <sup>3</sup>   |
| Teoretisk enhedscele | 27Å    | 25Å   | 4,25Å |                      | 2868,75Å <sup>3</sup> |

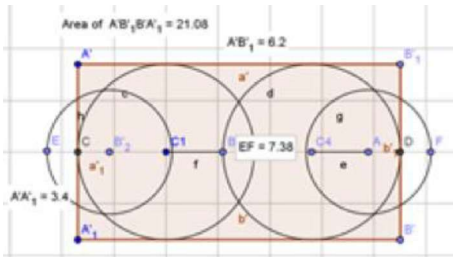
Tabel 2: Arealet og volumen samt højde, bredde og dybde for BC16, TryB og enhedscelle.



Figur 8: Tegning af TryB samt areal (firkant)



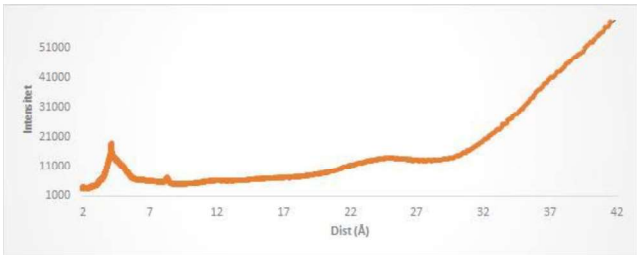
Figur 9: Tværsnit af tensid halen



Figur 10: Tværsnit af tensidhoved

### XRD (X-Ray Diffraction)

På XRD-grafen aflæses tre toppunkter, det første toppunkt er 4,25Å, andet toppunkt aflæses til 8Å og tredje toppunkt er meget bredt, så her er der en formodning om, at der to toppunkter i et. Toppunkterne vises i tabel 11 samt i tabel 4.



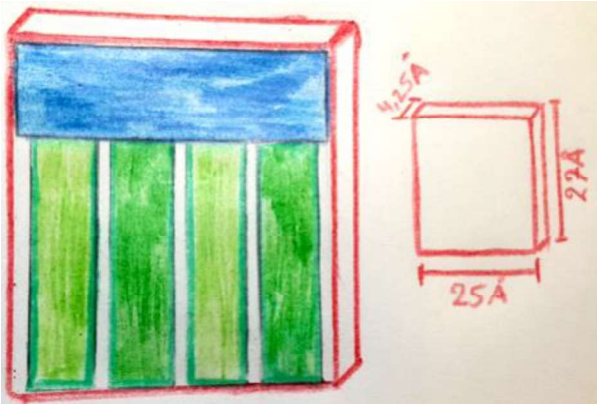
Tabel 3: Grafen for XRD-data.

|                           | Toppunkt 1 | Toppunkt 2 | Toppunkt 3 |
|---------------------------|------------|------------|------------|
| d (Å)                     | 4,25       | 8          | 24-27      |
| Teoretisk enhedscelle (Å) | 4.25       | 25         | 27         |

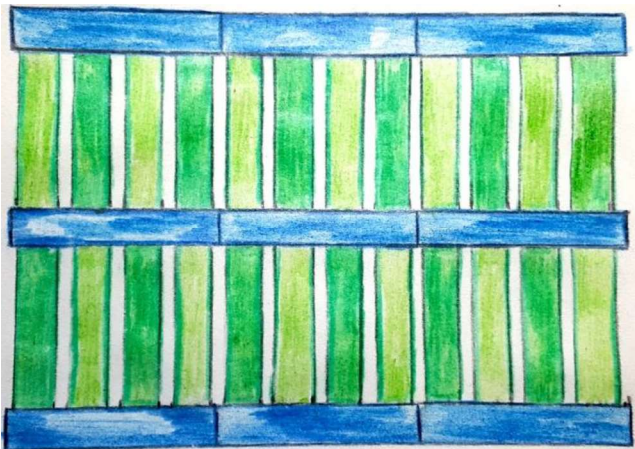
Tabel 4: Toppunkter fra XRD

Ud fra toppunkterne i tabel 4 og dataene i tabel 2 blev to forskellige enhedsceller undersøgt - en cylinderstruktur og en kassestruktur. En cylinderstruktur med en radius på 8 Å og en højde på 25 Å gav en densitet, der var under 1, hvilket er under densiteten for  $\beta$ -naptalens og blev derfor forkastet.

Kassestrukturen, med mål som vores enhedscelle, passede med de fundne toppunkter i tabel 4, såfremt toppunkt 3 formodes at indeholde to toppunkter. En pakningsmodel blev opstillet på baggrund af figur 11, se figur 12.



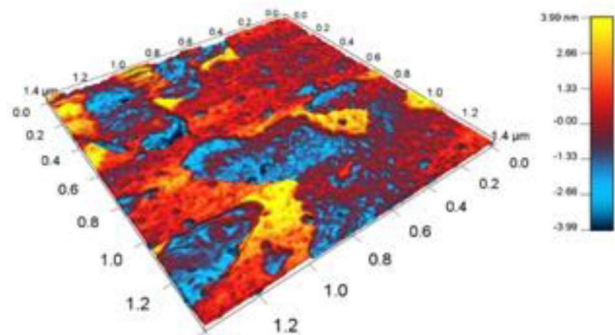
Figur 11: Enhedscelle.



Figur 12: Pakningsmodel.

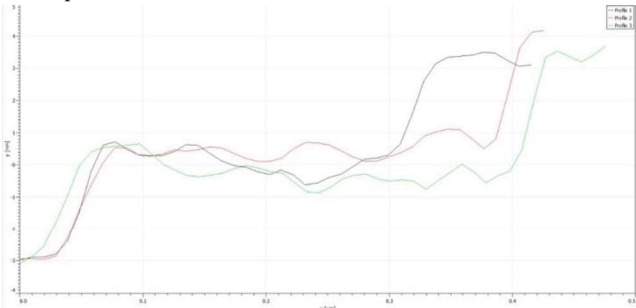
### AFM (Atomic Force Microscopy)

For at bekræfte pakningsmodellen samt strukturen analyseres AFM billederne. Figur 13 viser, at der findes terrasser på glaspladen, hvilket betyder at der er en lamellar struktur i tyndfilmen.



Figur 13: Viser det scannede område samt højdeforskellene i tyndfilmen via en farveskala.

Databehandlingen af det scannede stykke, ved brug af stregmålinger, se figur 14, viser, at terrasserne er forholdsvis ens. De varierer med et maks. på 0,29 nm se tabel 5.



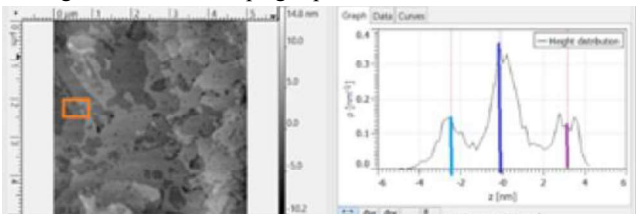
Figur 14: Grafen viser to terrasser på profilerne sort, grøn og rød.

| Profiler         | y <sub>1</sub> (nm) | y <sub>2</sub> (nm) | Højde(nm) |
|------------------|---------------------|---------------------|-----------|
| Første terrasse: |                     |                     |           |
| Sort             | -2,90               | 0,72                | 3,62      |
| Grøn             | -2,90               | 0,66                | 3,56      |
| Rød              | -2,90               | 0,55                | 3,46      |
| Anden terrasse:  |                     |                     |           |
| Sort             | 0,84                | 4,14                | 3,33      |
| Grøn             | -0,18               | 3,52                | 3,70      |
| Rød              | 0,32                | 3,52                | 3,20      |

Tabel 5: Højder på terrasser.

Det ses også at terrasserne starter (y<sub>1</sub>) og stopper (y<sub>2</sub>) ved samme højde, se figur 14 og tabel 5. På figur 12 kan højdeforskellen for profilerne – sort, grøn og rød samt 1. og 2. terrasse – ses. I tabel 5 ses de aflæste højder for henholdsvis sort, grøn og rød profil. Det ses derfor, at der på tyndfilmen er en gentagende struktur, hvilket bekræfter den lamellære struktur i tyndfilmen. For at undersøge højderne bedre laves en højdeprofilsundersøgelse over et større, sammenhængende område.

I figur 15 samt tabel 6 kan de givne medianer over højder på x-aksen over området ses. Målene sammenlignes med den beregnede enhedscellens højde på 27Å=2,7 nm. Enhedscellen må derfor forventes at stå så godt som vinkelret på glaspladen.



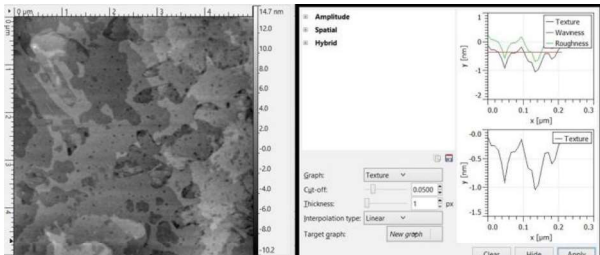
Figur 15: Måling over den orange firkant, grafen viser medianerne.

|        | X(nm) | Højdeforskel(x-aksen) (nm) |
|--------|-------|----------------------------|
| Blå    | -2,47 |                            |
| Violet | -0,10 | 2,37                       |
| Rød    | 3,16  | 3,26                       |

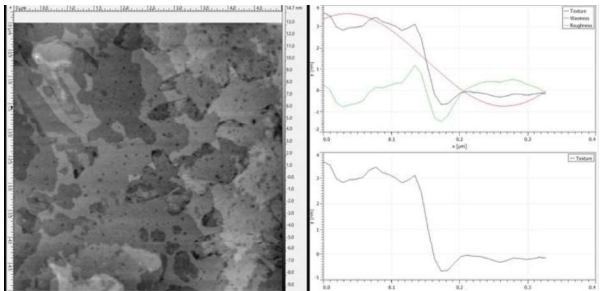
Tabel 6: X-værdierne på grafen(figur15), samt længderne(højden) mellem medianerne.

Pakningsstrukturen er givet ved en kassestruktur. I teorien er farvestoffet plant. Ved at undersøge ruheden af stoffet, kan både kassestrukturen, samt den lamelære struktur, bekræftes.

Der er undersøgt to områder på tyndfilmen. Dette kan ses på figurerne 16, 17.



Figur 16: Ruhed på en terrasse.

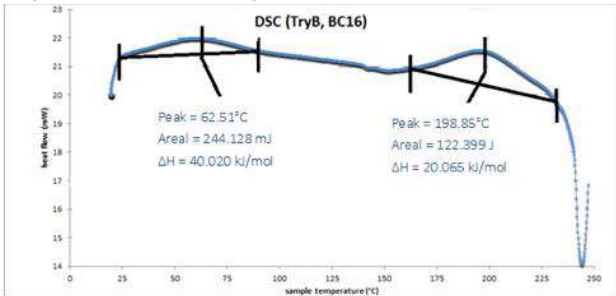


Figur 17: Ruhed over to terrasser.

Det blev observeret, at nanomaterialet er relativt fladt. Yderligere blev ruheden observeret over en terrasse, som vist på figur 17. Her kan det tydeligt ses, at der er tale om en terrasse. Ligeledes kan det ses på bølgestrukturen.

### DSC (Differential Scanning Calorimetry)

Ved forsøget blev der fundet, to overgange, se figur 15. Det første toppunkt viser, hvor tensidlaget smeltede, hvilket skete ved 62.51°C. Derefter ses et toppunkt mere hvor smeltning af selve farvestoflaget aflæses til 198.85°C. ΔH for begge overgange ses i figur 15. Til sidst på grafen ses afbrænding af materialet, som der ses bort fra.



Figur 18: Graf over energitilførslen ved DSC.

### Konklusion

Ved ionisk selvsamling kan farvestoffet TryB og tensidet BC16 samles til et nanomateriale med en lamellar orden. Materialet kan

---

laves til tyndfilm, hvor det bibeholder den lamellare orden og ligger ordnet i forhold til substratet. Det blev vist, at tyndfilmen består af enhedsceller med dimensionerne  $25 \text{ \AA} \times 27 \text{ \AA} \times 4,25 \text{ \AA}$ . Dette betyder, at positionen og orienteringen af supramolekylerne er kendt. Der blev fundet to faseovergange i materialet. Første faseovergang var ved  $62.5^\circ\text{C}$ , da tensidlaget smeltede. Anden faseovergang var ved  $198.9^\circ\text{C}$ , da farvestoflaget smeltede.

### Tak til:

Tak til vores underviser Thomas Just Sørensen for at guide os igennem projektet, samt hjælp til skrivningen af denne rapport.

Tak til studievejlederne Freja Eilsø Storm, Cecilie Lindholm Andersen, Miguel Carro og Marco Santella, for hjælpen med forsøgsarbejdet samt databehandling. Tak til CFIM-forskerne for hjælp til TEM. Tak til Tue Hassenkam med hjælpen til AFM-scanning og forklaringer. Derudover tak til KU Science for lån af lokaler og materialer.

### Notes and references

Address: Nano-Science Center & K.T.F. Storm, University of Copenhagen, Universitetsparken 5, 2100 København Ø, Denmark.; E-mail: [Kath-tardum@gmail.com](mailto:Kath-tardum@gmail.com)

Fodnoter:

- [1] Ionic Self-Assembly of Dye-Surfactant Complexes: Influence of Tail Lengths and Dye Architecture on the Phase Morphology, Ying Guan, Markus Antonietti, and Charl FJ Faul, Max Planck Institute of Colloids and Interfaces 2002, 18, 5939-5945
- [2] Template-Guided Ionic Self-Assembled Molecular Materials and Thin Films with Nanoscopic Order, ChemNanoMat 2015, 1, 253-258

3:[http://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB8315001\\_EN.htm](http://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB8315001_EN.htm)

4:[http://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB3216903\\_EN.htm](http://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB3216903_EN.htm)

5:[https://www.applichem.com/fileadmin/datenblaetter/A1547\\_da\\_DK.pdf](https://www.applichem.com/fileadmin/datenblaetter/A1547_da_DK.pdf)

6:<http://periodictable.com/Properties/A/VanDerWaalsRadius.v.html>

7: [http://www.wiredchemist.com/chemistry/data/bond\\_energies\\_lengths.html](http://www.wiredchemist.com/chemistry/data/bond_energies_lengths.html)

[8]:

<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/b4136?lang=en&region=DK&gclid=Cj0KEQjw75yxBRD78uqEnuG-5vcBEiQAQbaxSNWXHm-794IM9gcy66PDFPK5Bnc0yTwAtOIPIAgV77UaApyt8P8HAQ>