

## Ionisk selvsamling med farvestoffet hydroxynaphthol blue og tensidet benzyldimethyldodecylammonium- chlorid

J. Kæstel-Hansen, M. Danielsen, R. T. Trojaborg og M. A. Pedersen

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

I den moderne nanovidenskab er det vigtigt at være i stand til bygge ordnede nanostrukturer ved hjælp af ”bottoms up”-metoden, da det åbner nye veje til at danne endnu mindre strukturer. Dette kan ske ved at udnytte naturens egne intermolekylære kræfter som det gøres ved ionisk selvsamling. Produktet af farvestoffet Hydroxynaphthol blue og tensidet Benzyldimethyldodecylammoniumchlorid blev undersøgt for lamellarstruktur for at påvise denne selvsamling. For at påvise den lamellar struktur i materialet gøres der brug af AFM, XRD, DSC, ES, MS, TEM, optisk mikroskopi og UV/VIS analyser. På baggrund af diverse analyser kan det sluttes, at produktet har lamellar struktur.

### Introduktion

Ionisk selvsamling er hvor molekyler samler sig i lagdelte strukturer for at danne stabile produkter. Ved at syntetisere farvestof og tensid til et nanomateriale, der opfylder betingelserne for ionisk selvsamling, vil disse f.eks. kunne fungere som organiske halvledere<sup>2</sup>. Ved at benytte Y. Guan, M. Antoniette, C.F.J. Fauls<sup>1</sup> metode forsøges der at lave et nanomateriale med ionisk selvsamling med farvestoffet Hydroxynaphthol blue og tensidet

Benzyldimethyldodecylammoniumchlorid. Gennem undersøgelser som MS, EA, XRD, TEM, OM, AFM, og UV/Vis, observeres det at stoffet ligger sig som tyndfilm med en pakket orden. På den måde er det lykkedes med lettilgængelig komponenter at lave et materiale med en tæt pakket struktur. At være i stand til at lave ionisk selvsamlende materiale er højt relevant i den moderne nanovidenskab, da et sådant materiale kan fungere som organiske halvledere<sup>2</sup>.

Som udgangspunkt er der brugt metoden, som beskrevet i artiklen “Ionic Self-Assembly of dye-surfaction”<sup>1</sup>. Denne metode er et godt udgangspunkt idet, at der i artiklen

Konkluderes at den er simpel, kræver let tilgængelige materialer og samtidig giver nogle interessante produkter. Metoden er brugt tidligere af andre studerende, der har opnået gode resultater.<sup>2</sup> Formålet med forsøget er at kunne efterligne de processer der forekommer i naturen hvor organismer er i stand til at etablere og opbygge stærke og komplekse strukturer for at skabe fungerende organismer. Farvestoffet hydroxynaphthol og tensidet benzyldimethyldodecylammoniumchlorid er nogle lovende bud på kationer og anioner der muligvis kan lave ionisk selvsamling.

### Metode

**1,61168 · 10<sup>-3</sup> mol Hydroxynaphthol blev opløst i 200 mL**

demineraliseret vand under konstant omrøring. 4,78669 · 10<sup>-3</sup> mol Benzyldimethyldodecylammoniumchlorid blev opløst i 100mL destilleret vand, som herefter langsomt blev tilsat

Hydroxynaphtholopløsningen. Denne opløsning blev tørret og blandes med DCM i koncentrationerne 5g nanomateriale:1mL DCM, 1g:1mL og 10g:1mL disse opløsninger blev spincastet.

Til DSC blev 2,98mg nanomateriale blev afvejet og placeret i en halv-kapsel som i blev lukket i stempel. Denne og en tom reference halv-kapsel placeres og smeltes via en Perkin Elmer DSC6 maskine, der er programmeret på forhånd. Programmet plotter den energi der går i nanomaterialet som funktion af temperatur relativt til referencekapslen(Heat-Flow)

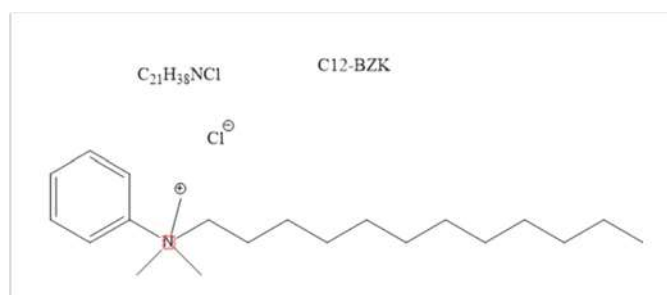
Til XRD blev noget af materialet pulveriseret og lagt i et fint, jævnt lag i en prøvebeholder, for derefter at blive sendt til pulverrøntgenspredningsanalyse i diffraktometer.

Til AFM blev tyndfilmen på glaspladen undersøgt vha. tappingmetoden

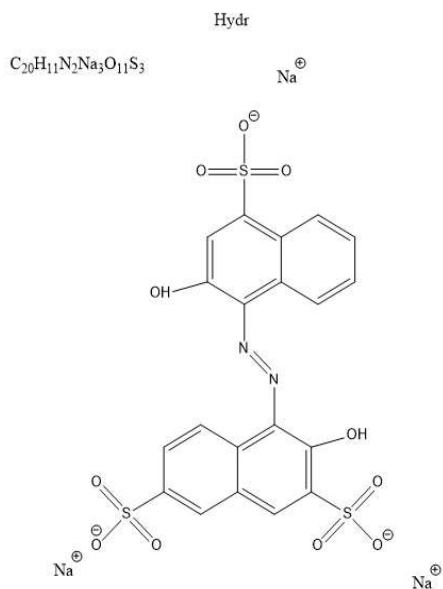
Til UV/Vis absorption blev en kuvette med materialet opløst i dichlormethan, blev sat i et spektrometer. Derefter blev glaspladen med den højeste koncentration af materialet sat i spektrometeret for at blive undersøgt fra forskellige vinkler med 100 interval.

Til optisk mikroskopi blev der anvendt den glasplade, der havde fået spincastet opløsningen af den højeste koncentration af materialet. Prøven blev undersøgt for krystaller og urenheder.

Til TEM blev en lille dråbe helt over et kobbernet for derefter at blive sat mikroskopet.



Figur 1: Molekylestruktur af Tensid – C12-BZK – Benzyldimethyldodecylammonium Chlorid – CAS nr. 139-07-1



Figur 2: Molekylestruktur af farvestof – Hydroxynaphthol – CAS nr. 63451-35-4

## Resultater og diskussion

### Syntese

Farvestoffet har tre ladninger og tensidet har en ladning som vist på figur 2. derfor er der tre gange så mange mol af tensidet.

$1,61168 \cdot 10^{-3}$  mol Hydroxynaphthol blev opløst i 200 mL demineraliseret vand under konstant omrøring.  $4,78669 \cdot 10^{-3}$  mol tensid (Benzyl-dimethyl-dodecylammoniumchlorid) blev opløst i 100mL destilleret vand, som herefter langsomt blev tilsat Hydroxynaphtholopløsningen, hvilket gav bundfald. Væsken blev trukket fra blandingen ved brug af büchnertragt og sugokolbe. Herefter stoffet blev tørret i en ovn ved 400C.

### Massespektrometri

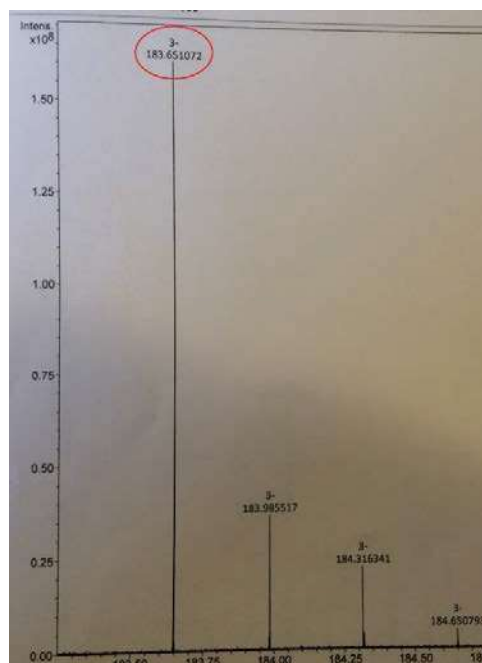
Massespektrometri kan identificere om de ønskede reaktanter er brugt ved at differentiere mellem masse per ladning. De forventede værdier er udregnet som vist.

ESP+= 304,54 M/z

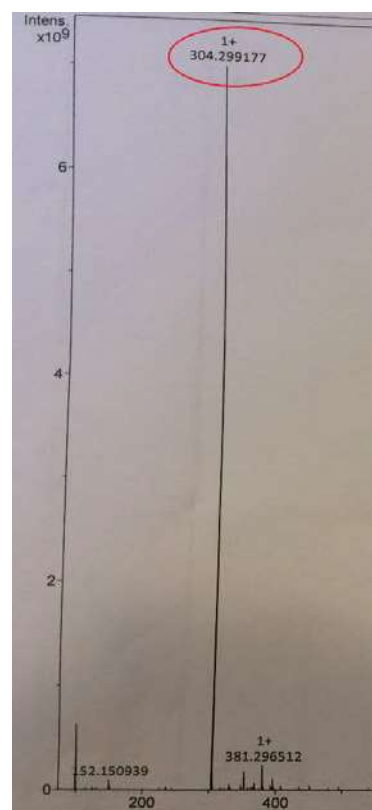
ESP-=551,49M/3z=183,83M/z

Som det ses af figur 4 kan tilstedeværelsen af BC12 påvises, idet den teoretiske værdi stemmer overens med den eksperimentelt fundne værdi. På samme vis kan tilstedeværelsen af Hydroxy naphthol påvises, som vist på figur 3.

Altså kan det konkluderes, at de rigtige stoffer, BC12 og Hydr, er valgt.



Figur 3 Massespektrotri der visser M/z for Benzyl-dimethyl-dodecylammonium Chlorid



Figur 4 : Massespektrometri der visser M/z for Hydroxynaphthol

### Elementaranalyse

I MS kunne der konkluderes, at de rigtige stoffer er tilstede. ES laves for at vurdere renheden af stoffet. De teoretiske masseprocent værdier står vist i tabel 1, dog er dataværdierne ikke

Overensstemmende med de teoretiske. Dette indikerer en lille

Urenhed fra andet molekyle, selvom Hydrogen m% passer dårligere passer Carbon m% og Nitrogen m% bedre. Den samlede differens er bedre så derfor tilordnes urenheden 1-vandmolekyle.

**Elemental analysis**

	Carbon %	Hydrogen%	Nitrogen%
Teoretisk	68,042%	8,600%	4,780%
Data	66,800%	8,570%	4,180%
H <sub>2</sub> O	67,210%	8,630%	4,720%

**Tabel 1:** Ved syntesen er det vigtigt at vide om man har det rigtige stof, derfor er det vigtigt at kende renheden og om det er de rigtige stoffer der er i. Ud fra de eksperimentelle data kan det konkluderes at det med god tilnærmelse er det ønskede stof, dog med et ekstra vand-molekyle.

**Absorptionspektroskopi**

Materialet undersøges både i opløsning og på tyndfilm. absorptionspektret for opløsningen ses på figur 5. Det ses at opløsningen absorberer mest omkring 550nm altså omkring det gul-grønne spektr. Hvilket var forventet da stoffet er rødlig lilla farve gående mod rød ved svage opløsninger og mod lilla for stærke koncentrationer.

Absorptionen for tyndfilmen ses på figur 5. absorptionen er meget lig opløsningens dog med to toppe. Ved bølgelængderne 530nm, 570nm og 600nm ses henholdsvis toppe og en dal i kurven for absorptionen derfor undersøges disse punkter

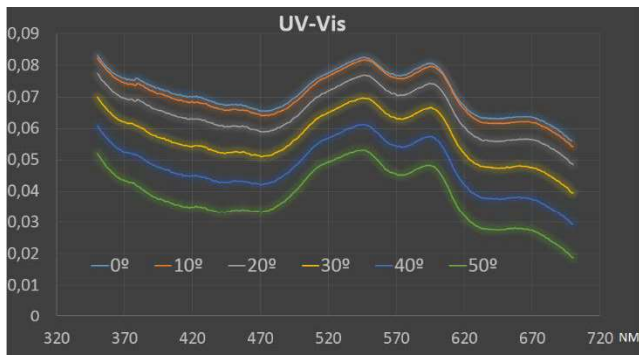
**Vinkel  $\alpha$  for  $\lambda$**

Bølgelængde(nm)	K(f)	Vinkel $\alpha$ i°
530	0,284582	57,7603
570	0,386904	51,5365
600	0,236971	60,6882

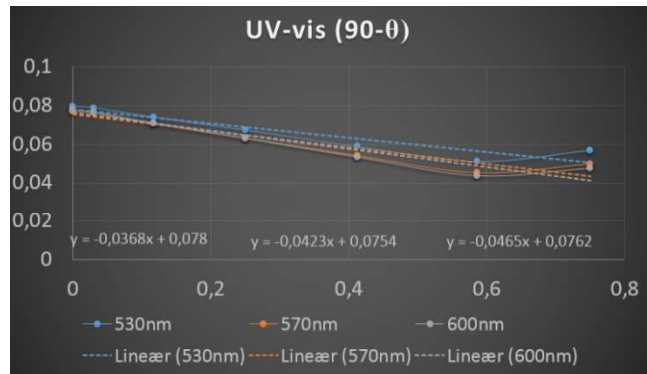
**Tabel 4:**

Tabellen repræsenterer forholdet mellem bølgelængderne på de to bølgetoppe og den ene dal.

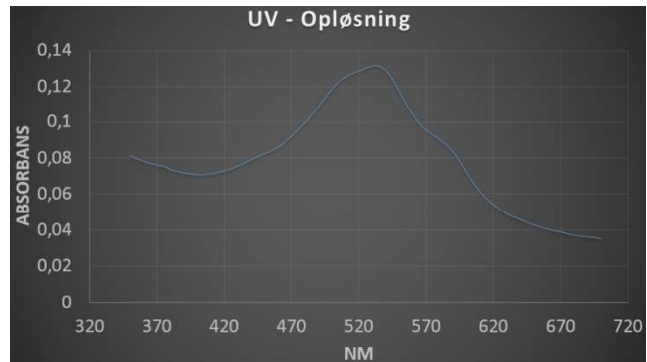
De to toppe tilordnes to dipole der absorberer planpolariseret lys mere på grund af interaktionen med lysets elektriske felt og farvestoffets dipoler. Altså må Hydr have to separate dipol momenter. Ud fra dette kan det sluttes at farvestoffet udviser en ordnet struktur i planen da dipol momenterne ikke ligger tilfældigt og viser en ens absorption som i opløsningen. Vinklen ses i tabel 4.



Figur 5 : Absorptionspektroskopi af Nanomaterialet på tyndfilm ved forskellige vinkler.



Figur 5 : Absorptionspektroskopi af Nanomaterialet på tyndfilm korrigeret for mængden af materiale lyset skal igennem.



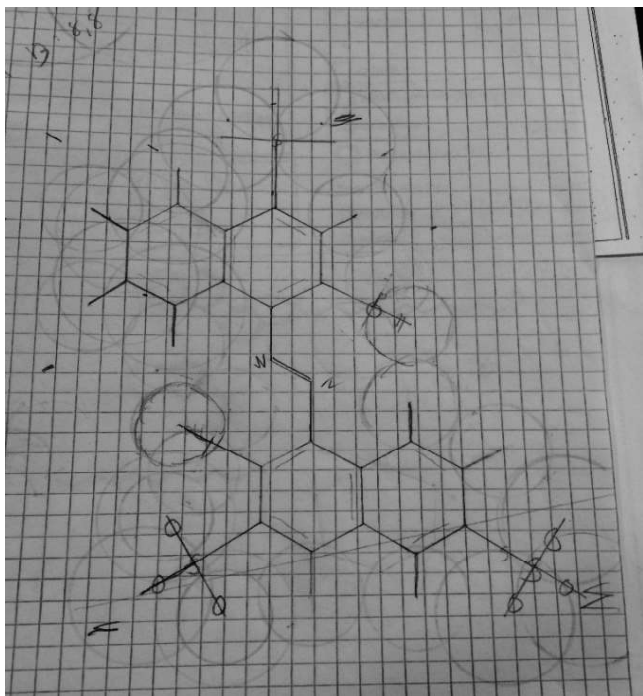
Figur 5 : Absorptionspektroskopi af Nanomaterialet på 1:1 opløsning fortyndet 30x

**Geometriske beregninger.**

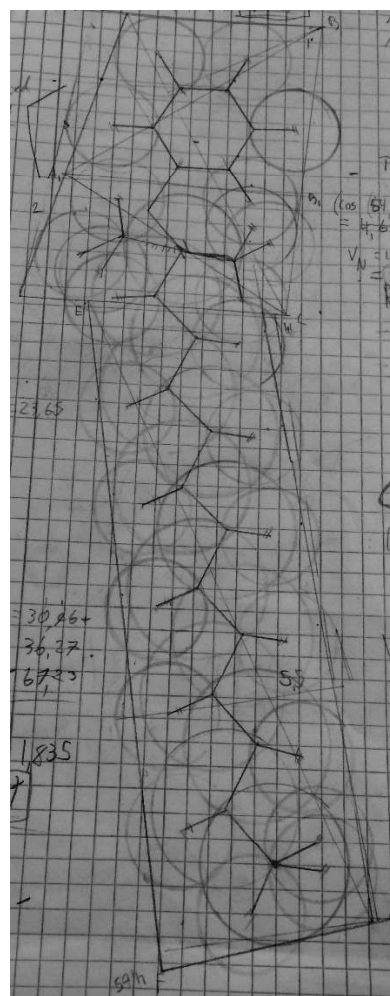
For at få en bedre forståelse af, hvordan molekylerne i det ionisk selvsamlende system ligger sig i forhold til hinanden. Så er det vigtigt at kende voluminet af hver molekyle og deres dimensioner. Da der ikke er en optimal metode vælges det at tegne molekylerne i størrelsesforhold 1cm:1Å som vist i figur 6 og 7. vha. bindingslængder, -vinkler og Van der Waals radi og herfra indtegne passende trekant der dækker molekylet så tilnærmelsesvis som muligt og addere summen af trekanternes areal. Voluminet er fundet ved yderligere at multiplicere med Van der Waals radius for Carbon. Denne metode har vist sig at være en passende model for udregning af areal og volumen da der ikke er en lettere metode. Værdierne står vist i tabel 2.

Geometriske beregninger	Hydr
Farvestof	17Å
Højde	13Å
Bredde	3,4Å
Dybde	
Voluminet	$651,2\text{Å}^3$
Tensid	BC12
Arealtværsnit hoved	$21,14\text{Å}^2$
Arealtværsnit Hale	$22,79\text{Å}^2$
voluminet tensid	$441,78\text{Å}^3$
Bredde tensid	
Højde tensid	5,44Å
	15,3Å

Tabel 2: Teoretisk beregnet geometriske datasæt for Hydr og BC12



Figur 6: Hydr tegnet med Van der Waals radius, bindingsvinkler og -længder.



Figur 7 : tensid tegnet med Van der Waals radius, bindingsvinkler og -længder.

### Pulverrøntgenspredning

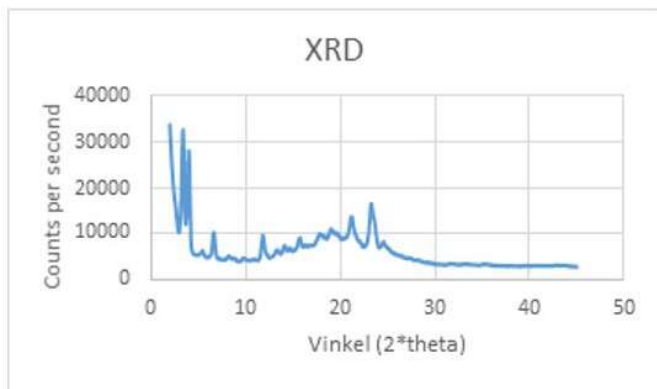
Ved hjælp af pulverrøntgensdiffraktion undersøges de virkelige værdier for enhedscellens dimensioner og de vurderes relativt til de teoretiske. Figur 8 viser et diffraktionsmønster, fra hvilket der kan udledes at der er forekommer en struktur i materialet, der er ordnet. Figur 9 viser gitterparameterne vha. Braggs lov hvor der bliver plottet tællinger per sek som funktion af afstanden(d) fra braggs lov. Tre toppe på figur 9 undersøges vha. af et punkt-søgningsprogram, da de svarer til de eksperimentelt bestemte dimensioner af materialet. Tallene ses i tabel 3.

Enhedscellen for materialet må derfor tilordnes dimensionerne  $26 \times 22 \times 4$  som det fremgår af tabel 3. det er bort fra toppen ved ca. 13 da den er halvdelen af toppen ved 26 og derfor tilordnes at have samme vinkel men være 2. orden og derfor fremgår som en mindre afstand. Densiteten af komplekset udregnes vha. Molarmassen af den teoretiske sumformel og voluminet, samt kvotienten af dette divideres med Avogadros tal og der fås en densitet pr. molekyle.

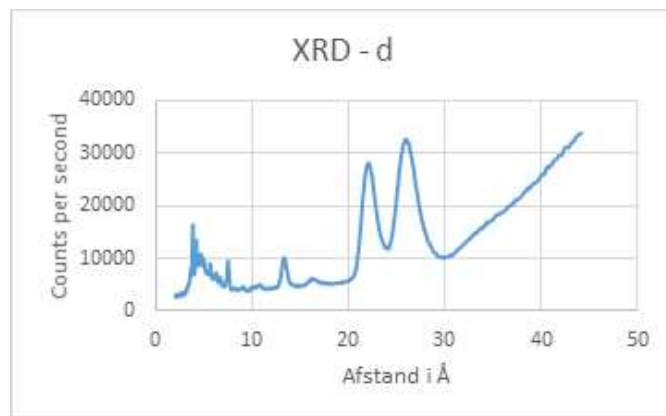
#### XRD data

	Højde	Bredde	Dybde	Voluminet	Densitet
Teoretisk	32,3Å	18,44Å	3,4Å	1976,54Å <sup>3</sup>	1,208*10 <sup>-24</sup> Å <sup>3</sup>
Eksperimentielt	26Å	22Å	4Å	2288Å <sup>3</sup>	1,044*10 <sup>-24</sup> Å <sup>3</sup>

Tabel 3:



Figur 8 : XRD: tællinger per sek. Som funktion af 2 theta.



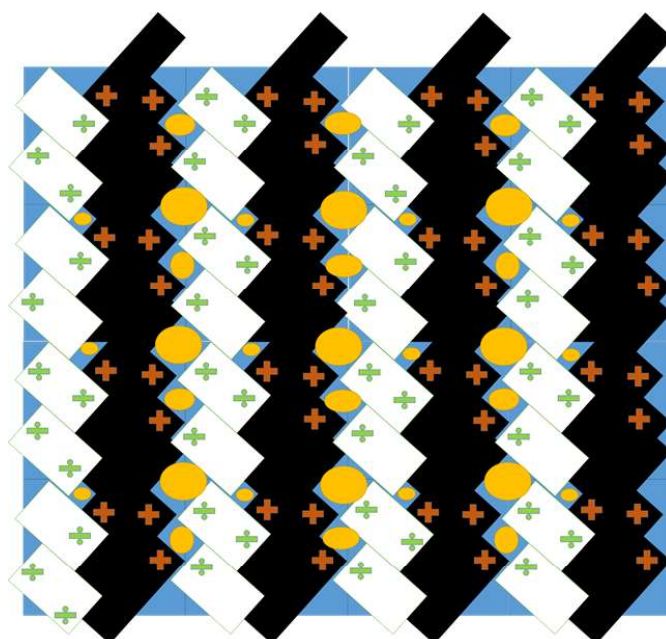
Figur 9 XRD: tællinger per sek. Som funktion af afstanden.

Som det fremgår af tabel 3 så ligger dimensionerne teoretisk og eksperimentelt relativt tæt, men den eksperimentelt lavere højde men bredere bredde tyder på tensid-halene står med en vinkel.

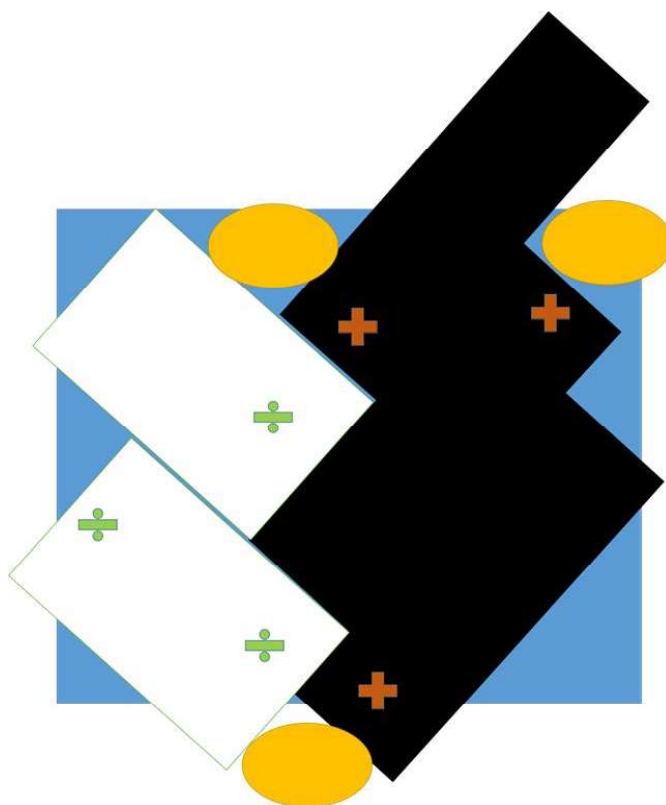
#### Pakning

XRD viste, at tensiderne måtte stå skråt for at kunne tilegne sig den fundne højde. AFM undersøgelsen viste en flad struktur, hvilket viste sig i mikroskopi at være repræsentativt for nanomaterialet, yderligere lagde det sig i en lamellar struktur stablet oven på hinanden. Pakningsmodellen støtter og passer med begge datasæt.

Enhedscellen blev eksperimentelt fundet ved XRD til 26x22x4 sammenfattet med de geometriske beregninger fås en pakkemodel som vist på figur 11. Disse enhedsceller kan lægge sig systematisk som vist i figur 10.



Figur 10 viser pakningsmodellen for flere enhedsceller af det lamellar struktureret komposit. 2 hvide kasser: Hydr, sort kasse: tensidhale, orange kugle: tensidhovede og metylgrupper. Billedet understreger den lamellare struktur.



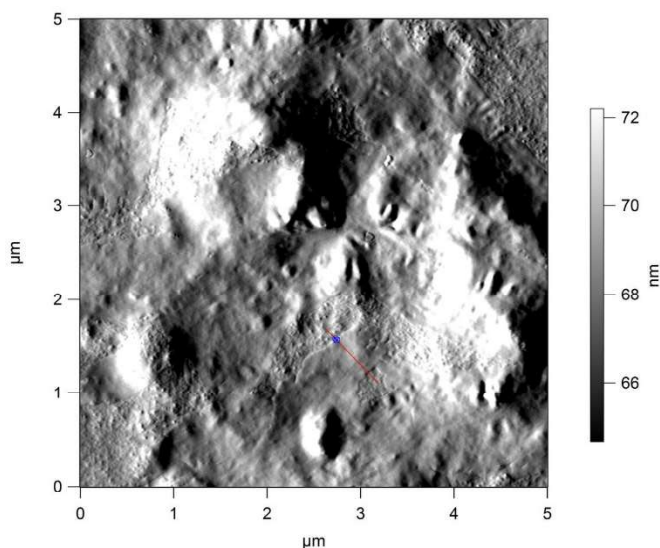
Figur 11 enhedscellen for nanomaterialet. . 2 hvide kasser: Hydr, sort kasse: tensidhale, orange kugle: tensidhovede og metylgrupper.

#### AFM (Atomic Force Microscopy)

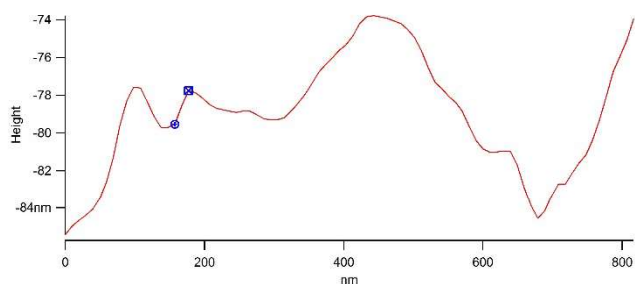
Figur 12 viser et område der viser både flade homogene områder men samtidig også områder med urenheder i form af partikler ligesom på figur 16. Det mikroskopiske undersøgte område viser i den flade del en meget flad struktur med den største højde

differens på ca. 2 nm. Som det ses af sekvensbillede på figur 13, hvor det er det markerede område vist på figur 13, der er undersøgt, kan man se en dyngne, der tyder på en lamellar struktur i dobbeltlag

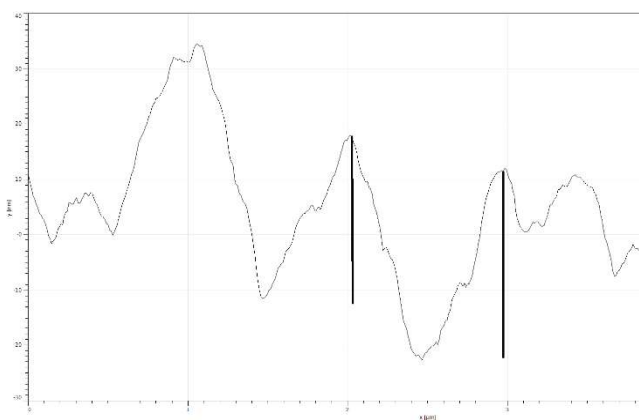
Mens figur 13b viser det flade område af nanomaterialet, hvilket tyder på en tyndfilmstruktur, mens figur 13a viser højden af to dynger der stemmer overens med de fundne værdier i XRD.



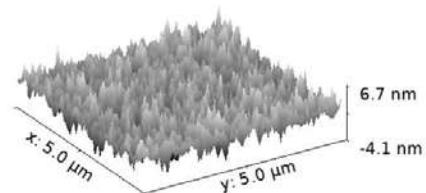
Figur 12 AFM-billede



Figur 13 sekvensbillede for det markerede område i figur 12



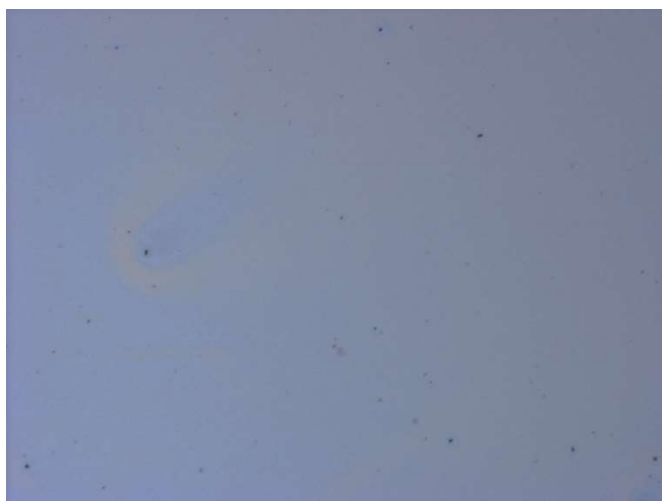
Figur 13a viser højdeforskellen på 2 dynger disse højder er ca. 26nm, hvilket stemmer overens med vores gitterparameter fra XRD.



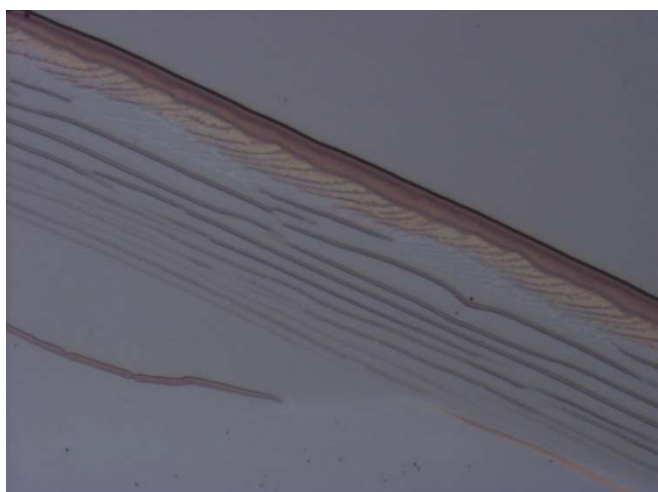
Figur 13b viser den homogene flade struktur af stoffet med en højdeforskel på 10,8nm

### Mikroskopi

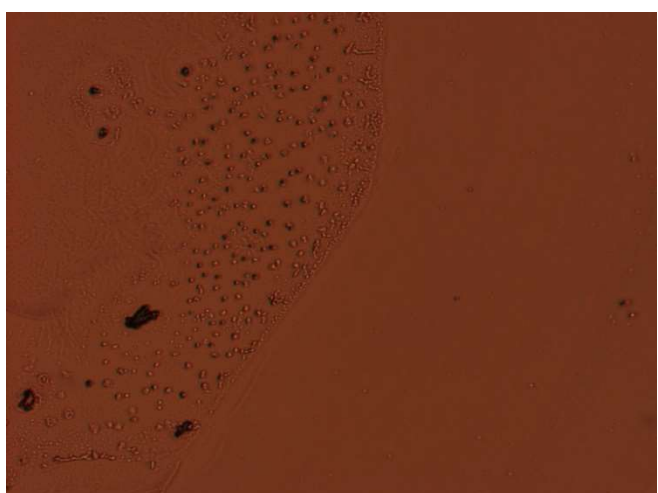
Kanten på figur 15 dynger, hvilket støtter observationen at der er en lamellar systematisk struktur. Som det fremgår af figur 14 kan det ses, at tyndfilmen er vægtende flad med ensartet struktur, men som der observeres er der også samlinger af partikler som tyder på at være krystaller, fordi de drejer planpolariseret lys. Som det fremgår af Kanterne vist i figur 15 tyder det på at nanomaterialet ligger en lamellar homogen struktur. Denne makroskopiske observation giver hjemmel for AFM billederne er repræsentativt for hele prøven.



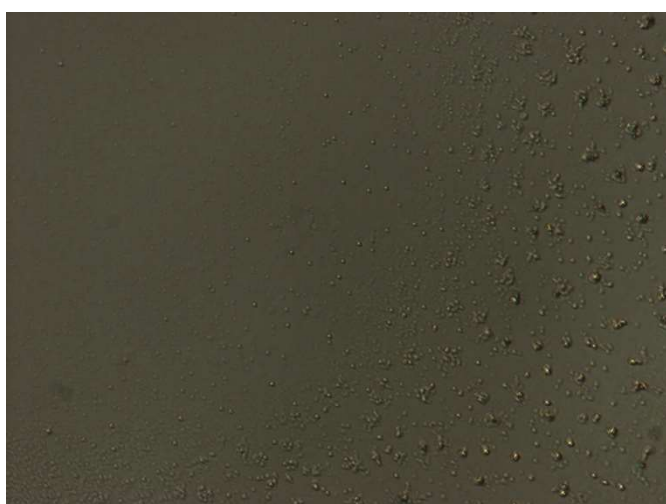
Figur 14 Mikroskopi-billede der viser den flade homogene struktur.



Figur 15 optisk mikroskopbillede af kanten der viser dynger.



Figur16. her ses billedet er orange fordi det blå lys reflekteres tilbage.



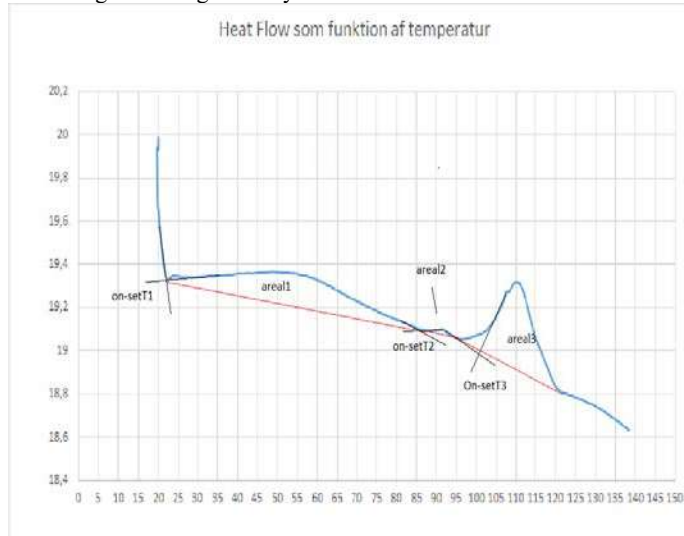
Figur17. her ses lys trænger igennem partiklerne selvom de polariserende filter står ortogonalt på hinanden, hvilket tyder på en specifik drejning grundet et chiral center i en krystalstruktur.

#### DSC- Differential scanning calorimetry

På grafen på figur 18 ses flere peak som indikerer faseovergange i nanomaterialet. Ved at finde arealet under et enkelt peak fås ændringen i entalpi ( $\Delta H$ ) for faseovergangen. Dette gøres ved at

lave en ret linje, der afgrænser og indrammer peaket og inddeler arealet i trapezser og finder den totale trapezsum

Ved alle peaks på figur 18 ses en absorption af energi, der svarer til en positiv  $dH/dt$ . ( $H$ =heat flow), altså en endotermisk overgang. De første to peaks s tilordnes til en strukturændring i materialet, mens det sidste peak svarer til smeltningen af stoffet. De tilhørende on-set temperaturer ses i tabel og passer overens med tidligere målinger fra Hydr BC123.



Figur18

Her ses Heat flow som funktion af temperaturen. De rette linjer er brugt til beregning af arealet under et peak svarende til  $\Delta H$  data ses i tabel 4. On-set temperaturen er skæringen mellem 2 sorte linjestykker.

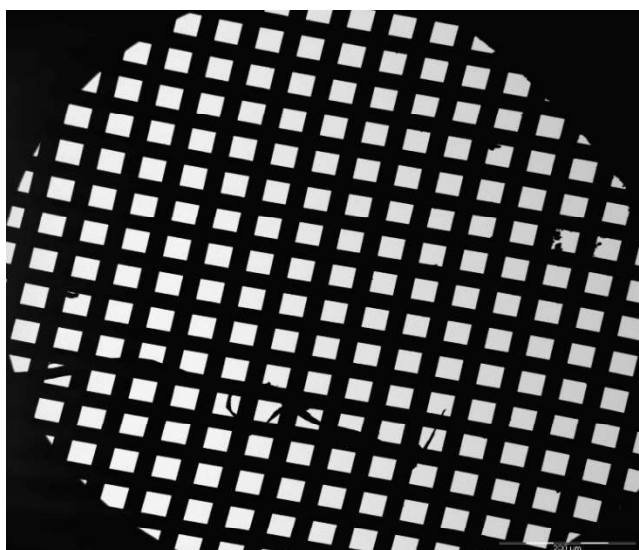
#### DSC data

Areal 1	Areal 2	Areal 4	On-set 1	On-set 2	On-set 3
67,549mJ	9,575mJ	42,83mJ	22,5°C	86°C	101°C

#### Tabel 4:

#### TEM

På TEM billede ses det at intet af nanomaterialet har bundet sig til kobber-nettet. Ud fra figur 19 kunne det tyde på, at nanomaterialets selvsamlende egenskaber ikke er tilstrækkelige til at danne tyndfilm eller lamellar struktur på en delvist støttende overflade.



Figur 19 TEM billede

## Konklusion

Gennem massespektrometri og elementaranalyse er der en bekræftelse på, at de stoffer som materialet består af, er de stoffer og stofmængder, som det burde være. Pulver-røntgenspredningsanalyse og de geometriske beregninger, giver muligheden for at lave pakningsmodeller for materialet. UV/Vis absorptions viser at materialet er pænt stablet, ligesom den optiske mikroskopi viser at materialet er en flad og homogen tyndfilm. AFM bekræfter dette. Samlet set igennem de kemiske analyser, ses det at den ønskede lamellare struktur er opnået.

## Anerkendelser

Tak til Miguel Carro for UV/Vis absorption, Freja Eilsø Storm for MS, EA og DSC, Cecilie Lindholm Andersen for optisk mikroskopi, Tue Hassenkam for AFM, Marco Santella for syntese, CFIM på Panum instituttet på Københavns Universitet for TEM. Tak til Thomas Just Sørensen for undervisning og vejledning i emnet og udarbejdelse/opbygning af denne rapport og Nanoscience-centeret på HC Ørstedsinstituttet på Københavns Universitet for faciliteterne.

## Notes and references

### ADRESSE MANGLER

- 1 Y. Guan, M. Antoniette, C.F.J. Faul, Langmuir, 2002, 18, 5939-5945.
- 2 T. Just Sørensen et al., Chemnanomat, 2015, 1, 253-258
- 3 Freja Eilsø Storm Phd., Kemisk Institut, Københavns Universitet..