



Title	Study on Microstructure of Amphiphilic Porphyrin Adsorbed at Oil/Water Interface
Author(s)	Gusman, Tania Avianda
Citation	大阪大学, 2021, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/85276
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

Abstract of Thesis

Name (TANIA AVIANDA GUSMAN)	
Title	Study on Microstructure of Amphiphilic Porphyrin Adsorbed at Oil/Water Interface (油/水界面へ吸着した両親媒性ポルフィリンの微細構造に関する研究)

Abstract of Thesis

Abstract

Study on Microstructure of Amphiphilic Porphyrin Adsorbed at Oil/Water Interface

Tania Avianda Gusman

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Osaka University, Japan

Porphyrin aggregation is one of interesting research fields because it is considered as a key process for bottom-up nanotechnology and it has potential application in photocatalysis, sensors, and material sciences. In this research, the aggregation of amphiphilic monocarboxylated porphyrin, 5-(4-Carboxyphenyl)-10,15,20-Triphenylporphyrin (TPPCOOH), was conducted at interface of toluene/water. The TPPCOOH has a large hydrophobic porphyrin ring and a small hydrophilic carboxylic acid group that can be deprotonated in alkaline aqueous solution. The objective of this thesis is to study the effects of TPPCOOH concentration, pH of aqueous solution, and the presence of alkali metal ions and cationic surfactants on the adsorption and aggregate formation of $\text{TPPCOO}^- \text{M}^+$ at the interface. To complete this study, TPPCOOH concentrations in toluene phase were varied between 5×10^{-8} and $5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, pHs of aqueous phase were varied from 10 to 13, salt solution of lithium chloride, sodium chloride, and potassium chloride were chosen and cationic surfactants of butyl trimethyl ammonium bromide (C_4TAB) and dodecyl trimethyl ammonium bromide (C_{12}TAB) were used. UV-Vis spectrophotometry was employed to determine the distribution of TPPCOOH between two phases as well as to identify the TPPCOOH species. A pendant drop method was employed to calculate the interfacial tension (IFT) change during the adsorption of $\text{TPPCOO}^- \text{M}^+$ at interface. Thickness and the anisotropy properties of the $\text{TPPCOO}^- \text{M}^+$ aggregate was studied using Atomic Force Microscopy (AFM) and microspectrophotometry coupled with CCD camera respectively.

As the results, IFT toluene/water decreased as the concentration of TPPCOOH increased; and the lowering of IFT become more prominent as higher the pH of aqueous phase. It is caused by the adsorption of alkali salt $\text{TPPCOO}^- \text{M}^+$ at interface. When alkali ions were replaced with cationic surfactant, the results were the same, the IFT decreased as cationic surfactant and pH increased. The decrease in IFT is due to the adsorption of the negatively charged TPPCOO^- and the positively charged cationic surfactant at interface. The interfacial concentration of aggregates was calculated by employing Gibbs adsorption isothermal equation on curve of IFT vs TPPCOOH initial concentration. The maximum adsorption was calculated to be $\Gamma_{\text{max}} = 5.9 \times 10^{-7}; 9.0 \times 10^{-7}$ and $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$ for LiCl, NaCl, KCl for respectively. From the interfacial concentration, the area per particle, A_{min} , was estimated to be $1.6 \times 10^{-18}; 1.8 \times 10^{-18}$ and $2.8 \times 10^{-18} \text{ m}^2$ for LiCl, NaCl, KCl respectively. This study explains the TPPCOOH adsorption dependency by pH solution of aqueous phase. In the presence of alkali metal ions, only needle aggregates were obtained. The maximum absorbance of aggregate irradiated by

polarized light was used to calculate interfacial concentration (Γ) using modified Lambert-Beer law for two dimensional interfaces. Molar absorptivity (ϵ) of needle aggregate was $3.4 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{m}^2$. From these values, calculated Γ were 1.1×10^{-6} ; 1.5×10^{-6} and $1.6 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$ for Li^+ , Na^+ , and K^+ respectively. The AFM showed line formed for $\text{TPPCOO}^-\text{M}^+$ aggregates. AFM measurement showed that the thickness of needle aggregate was 2.15 nm. This mean that TPPCOOH aggregate was monolayer in which the TPPCOOH in aggregate was standing up and the carboxylic groups pointed to aqueous phase. This agreed well with Avogadro calculation in which the length of monomer size of TPPCOOH was 1.95 nm.

Polarized light absorbance spectra showed that the absorption of needle depended on the polarization angle of incident light. By using the transition possibility (P) for an absorption transition dipole moment (μ) stated as:

$$P \propto |\mu \cdot E|^2 = |\mu|^2 |E|^2 \cos^2 \theta \quad (1)$$

where E is a unit vector of the electric field of the incident light, and θ is the angle between μ and E , the transition dipole moment direction in aggregates can be determined. Considering transition dipole moment direction of the needle aggregate, there were two type of aggregates. One had transition dipole moment parallel to major axis of aggregate and another had transition dipole moment perpendicular to major axis of aggregate. The amount of these two aggregates is almost same. The elongation process and the growth of branched were also studied and they showed that the transition dipole moment direction on needle aggregate was not changed during elongation process and branch formation.

The addition of a cationic surfactant resulted leaf aggregates as shown in Figure 1b. λ_{max} of needle aggregate and leaf aggregate is different indicating that the aggregate is different. By following the equation (1), we can determine the transition dipole moment of leaf aggregate. The result is similar with needle aggregates. One had transition dipole moment parallel to major axis of aggregate and another had transition dipole moment perpendicular to major axis of aggregate. It indicated that the orientation of leaf aggregate is not affected by different of type cationic surfactant. The leaf aggregates were not stable and they underwent transformation to needle aggregates within several minutes.

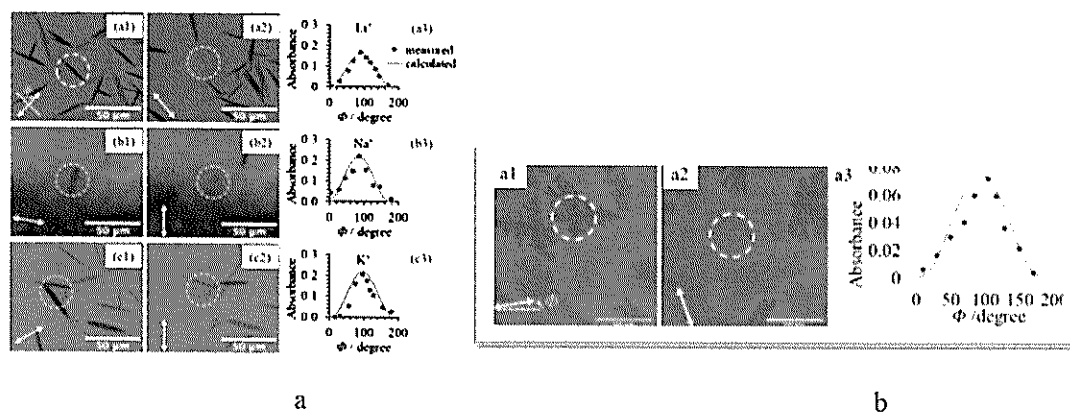


Fig 1. Microscope picture of aggregate at the toluene/ aqueous alkaline interface with a) addition alkali metal ion in aqueous phase and b) addition cationic surfactant in aqueous phase.

Keywords: porphyrin aggregate, interfacial tension, pendant drop method, microspectrophotometry, cationic surfactant.

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (Tania Avianda Gusman)		
	(職)	氏 名
論文審査担当者	主 査	教授 塚原 聡
	副 査	教授 中野 元裕
	副 査	教授 水谷 泰久

論文審査の結果の要旨

ポルフィリンの会合体は、光触媒、光学センサー、材料科学などへの応用が期待される興味深い研究対象の 1 つである。本研究では、両親媒性のポルフィリンである 5-(4-carboxyphenyl)-10,15,20-triphenylporphine (TPPCOOH)の会合を、トルエン／水界面で検討した。TPPCOOH は、大きく疎水的なポルフィリン環と小さく親水的なカルボン酸基を持ち、pH の中性領域で酸解離を起こす。本論文の目的は、TPPCOOH の界面への吸着や会合体形成に及ぼす種々の影響を調べることである。

まず、トルエン／水界面の界面張力をペンダントドロップ法で測定した。その結果、TPPCOOH の濃度が高くなると界面張力は低下した。また、水相の pH が高くなると界面張力は低下した。さらに、アルカリ金属イオン M^+ の塩の濃度を増加させたところ、界面張力は減少した。以上のことは、酸解離した $TPPCOO^-$ が、 M^+ とともに界面に吸着していることを意味している。アルカリ金属イオンを、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ に変えて実験を行ったが、大きな違いは見られなかった。

薄層二相マイクロセルに、TPPCOOH のトルエン溶液とアルカリ金属イオンを含む水相を入れて接触させ、トルエン／水界面を調製した。それを、光源、モノクロメーター、偏光子を組み込んだ光学顕微鏡のステージの上に置き、トルエン／水界面を観測した。その結果、吸着した $TPPCOO^-M^+$ は、界面で均一に存在するのではなく、針状の会合体を形成することがわかった。さらに、偏光方向を回転させながら、界面に対して垂直に偏光を照射したところ、偏光方向に依存して、会合体の明度が変化することがわかった。このことは、会合体内において、 $TPPCOO^-$ はランダム配向ではなく、一定の方向に配向していることを意味する。さらに、画像処理から得られた会合体の最大吸光度を用いて、二次元界面に対する修正 Lambert-Beer 法を用いて界面過剰量 (Γ) を算出した。

上記のようにトルエン／水界面に形成した $TPPCOO^-M^+$ 会合体を基板上に移し、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて観測した。その結果、針状会合体の厚さとして 2.15 nm が得られた。一方、分子力学法 (ソフトウェア: Avogadro) を用いて TPPCOOH の大きさを計算したところ、最大の長さとして 1.95 nm が得られた。これらの結果から、 $TPPCOO^-M^+$ 会合体は単層であることを確認した。

上記の系に、陽イオン性界面活性剤の butyltrimethylammonium bromide (C_4 TAB) または dodecyltrimethylammonium bromide (C_{12} TAB) を添加すると、葉状の会合体が形成した。これは、陽イオン性界面活性剤と $TPPCOO^-$ の会合体であると考えられる。調製直後には葉状会合体が形成するが、時間とともに葉状会合体の量は減っていき、針状会合体の量が増えることがわかった。このことは、 $TPPCOO^-$ は界面に多く存在する界面活性剤と最初は会合するが、時間とともにより熱力学的に安定な針状会合体 (アルカリ金属イオンとの会合体) に変化する動的な変化が起こっていることを意味している。

以上のように、本論文は、トルエン／水界面において形成する $TPPCOO^-$ 会合体の特性を明らかにし、多くの新しい知見を得た。よって、本論文は博士 (理学) の学位論文として十分価値あるものと認める。