p-フェニレンジアミン誘導カーボンドットの表面修飾が蛍光特性に与える影響

Influence of Surface Modification of *p*-Phenylenediamine-Derived Carbon Dots

on Photoluminescence Properties

慶大理工 ⁰佐藤 康平, 佐藤 里奈, 磯 由樹, 磯部 徹彦

Keio Univ., °Kohei Sato, Rina Sato, Yoshiki Iso, Tetsuhiko Isobe

E-mail: isobe@applc.keio.ac.jp

【目的】*p*-フェニレンジアミン (*p*-PD, Fig. 1 (a)) から作製し たカーボンドット (CDs) は、分散媒により蛍光色が変化する 蛍光ソルバトクロミズムが報告されている。本研究では、デ カン酸 (DA, Fig. 1 (b)) およびパーフルオロデカン酸 (PFDA, Fig. 1 (c)) のカルボキシ基と、CDs 表面のアミノ基との脱水縮 合により CDs を表面修飾し、表面修飾が CDs の蛍光特性に与 える影響を調査した。

【実験方法】*p*-PD を投入したジフェニルエーテルを 250 °C で 8h 加熱還流し、遠心分離で CDs を得た。つぎに、CDs を DA または PFDA に加えて 170 °C で 4h 加熱還流し、それぞれ遠 心分離またはロータリーエバポレーターで精製し、DA-CDs および PFDA-CDs を得た。

【結果および考察】DA-CDs (Fig. 2(b)) および PFDA-CDs (Fig. 2(c))のFT-IR スペクトルには、CDsのFT-IR スペクトル (Fig. 2(a)) に見られなかった C=O 伸縮振動(6,8)、アミド結合の N-H伸縮振動(1,7)、およびアルキル基のC-H伸縮振動(2-5)また はパーフルオロアルキル基の C-F 伸縮振動(9)の吸収ピークが 見られた。これより、DA および PFDA はアミド結合で CDs 表面を修飾していると推察される。CDs 分散液(Fig. 3(a))は 蛍光ソルバトクロミズムを示し、クロロホルム分散液に対し てメタノール分散液は蛍光ピークが 55 nm レッドシフトした (Fig. 4 (a))。DA-CDs 分散液 (Fig. 3 (b))の蛍光ピークのレッ ドシフトは 3 nm であった (Fig. 4 (b))。 蛍光ソルバトクロミ ズムは、分散媒と CDs 表面の双極子の相互作用に起因する。 このため、DA-CDs で蛍光ソルバトクロミズムによる蛍光ピ ークのレッドシフトが減少した原因として、(i) 長鎖アルキル 基の立体障害によって分散媒の CDs 表面への接近が阻害され たことと、(ii) 分極の小さいアルキル基の導入によって CDs 表面の分極が減少したことが考えられる。PFDA-CDs 分散液 (Fig.3(c))では、蛍光ソルバトクロミズムによる蛍光ピーク のレッドシフトは 37 nm であった (Fig. 4 (c))。このように、 シフト幅が DA-CDs < PFDA-CDs < CDs の順序となった。こ の原因として、PFDA で修飾すると、(i) 電子求引性のパーフ

ルオロアルキル基の導入により CDs 表面の分極が増大し、C-F 結合を介して分散媒と CDs 表面の双極子が相互作用したことと、(ii) 立体障害によって分散媒の CDs 表面への接近が阻害されたこと、すなわち、シフト幅を増大と減少させる 2 つの要因が作用したことが考えられる。



DA-CDs, and (c) PFDA-CDs in chloroform (left) and methanol (right) under 365 nm UV light.



Fig. 4 Normalized PL/PLE spectra of (a) CDs, (b) DA-CDs, and (c) PFDA-CDs in chloroform (blue) and methanol (red). (solid line) PL and (broken line) PLE.