## 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

 ${\bf Influence\ of\ Surface\ Modification\ of\ } {\it p-} {\bf Phenylene diamine-Derived\ Carbon\ Dots}$  on Photoluminescence Properties

## 慶大理工 ○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 8 h 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 4 h 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。

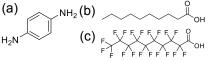


Fig. 1 Molecular structures of (a) *p*-PD, (b) DA, and (c) PFDA.

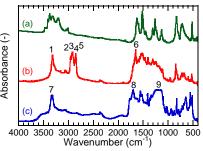


Fig. 2 FT-IR spectra of (a) CDs, (b) DA-CDs, and (c) PFDA-CDs.

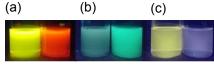


Fig. 3 Photographs of (a) CDs, (b) DA-CDs, and (c) PFDA-CDs in chloroform (left) and methanol (right) under 365 nm UV light.

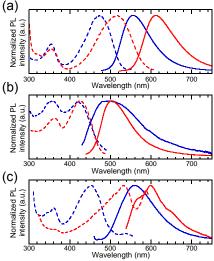


Fig. 4 Normalized PL/PLE spectra of (a) CDs, (b) DA-CDs, and (c) PFDA-CDs in chloroform (blue) and methanol (red). (solid line) PL and (broken line) PLE.