

表面修飾による *p*-フェニレンジアミン誘導カーボンドットの 蛍光溶バトクロミズムの制御

Controlling Fluorescence Solvatochromism of

p-Phenylenediamine-Derived Carbon Dots by Surface Modification

慶大理工 °佐藤 康平, 磯 由樹, 磯部 徹彦

Keio Univ., °Kohei 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) から作製したカーボンドット (CDs) は、分散媒との双極子相互作用により蛍光色に変化する蛍光溶バトクロミズムを示す。この CDs の表面を、アミド結合を介してデカン酸 (DA) やパーフルオロデカン酸 (PFDA) で修飾することで、蛍光溶バトクロミズムを調節できることを実証した[1]。本研究では、酢酸 (AA) およびトリフルオロ酢酸 (TFA) で同様に表面修飾を行い、前報の結果と比較しながら、表面修飾分子の炭素鎖長およびフッ素原子の有無が CDs の蛍光特性に与える影響を調査した。なお、各分子の構造は Fig. 1 に示されている。

【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 加熱還流して CDs を得た。つぎに、CDs を無水酢酸に加えて室温で 2 h 攪拌して AA-CDs を得た。また、CDs をジクロロメタンに分散させ、トリエチルアミンとトリフルオロ酢酸無水物を加えて室温で 2 h 攪拌して TFA-CDs を得た。

【結果および考察】それぞれの CDs の分散液の試料外観を Fig. 2 に、励起・蛍光 (PL/PLE) スペクトルを Fig. 3 に示す。クロロホルム分散液に対するメタノール分散液の蛍光ピークのレッドシフトの値 $\Delta\lambda_{em}$ は、CDs では 55 nm、長鎖カルボン酸で修飾した DA-CDs と PFDA-CDs ではそれぞれ 3 nm および 37 nm、短鎖カルボン酸で修飾した AA-CDs と TFA-CDs ではそれぞれ 22 nm および 56 nm であった。このように、 $\Delta\lambda_{em}$ は、表面修飾分子の炭素鎖長が短く、フッ素を含むほど大きかった。炭素鎖長が短いほど表面修飾分子による立体障害が小さくなり、分散媒分子は CDs 表面に接近しやすくなる。また、フッ素を含む分子で CDs を修飾すると、CDs 表面の分極が増大する。これらの効果によって、分散媒と CDs 表面の双極子の相互作用は大きくなり、 $\Delta\lambda_{em}$ が増大したと解釈される。よって、表面修飾分子の立体障害と修飾した CDs 表面の分極を設計することによって、CDs の蛍光溶バトクロミズムによる蛍光ピークのシフト幅を制御できると結論付けられる。

【参考文献】[1] 佐藤康平, 佐藤里奈, 磯由樹, 磯部徹彦, 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会, 19a-PB3-14 (2019)。

【謝辞】本研究は JSPS 科研費 JP19K22236 の助成を受けたものです。

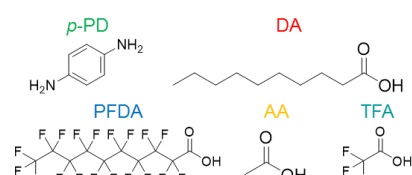


Fig. 1 Molecular structures of *p*-PD, DA, PFDA, AA, and TFA.

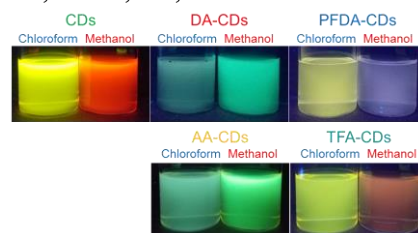


Fig. 2 Photographs of CDs, DA-CDs, PFDA-CDs, AA-CDs, and TFA-CDs in chloroform (left) and methanol (right) under 365 nm UV light.

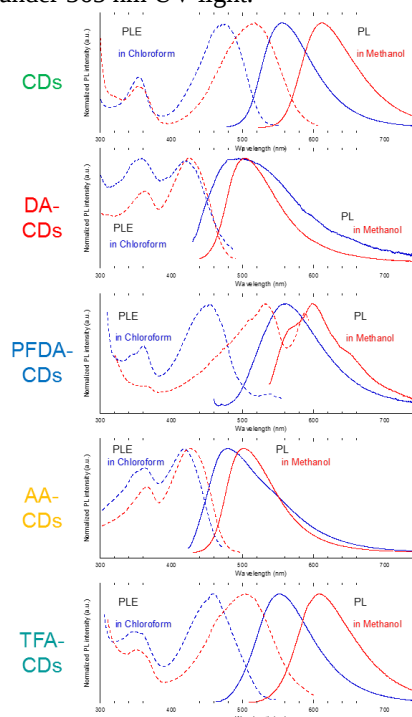


Fig. 3 Normalized PL/PLE spectra of CDs, DA-CDs, PFDA-CDs, AA-CDs, and TFA-CDs in chloroform (blue) and methanol (red). (solid line) PL and (broken line) PLE.