1. はじめに

無機層状物質は,nmレベルの厚みを有する層が積み重 なった構造を持つ物質群であり,その一部の化合物では層 間に分子やイオンを取り込んで層間化合物を形成するイン ターカレーション反応が進行する。[1]一方,無機層状物 質の層間距離が無限に増加することを剥離とよび,得られ るナノシートは極めて異方性が高いナノ材料である。ナノ シートの最大の特徴は単原子から数原子の厚みを持つこと であり,高い割合の原子・イオンが表面に存在する。[2]

層状構造を有するグラファイトは、炭素の同素体の一 つであり、優れた電気伝導性など興味深い性質を有する 材料である。グラファイトを剥離することでナノシートの 1つであるグラフェンが得られる。[3] グラフェンの作製 法の中で、グラファイトを酸化することで層と層の間の結 合を弱め、剥離させる手法がある。中でも代表的な手法 はHammers法として知られており、過マンガン酸カリウム などを用いて酸化させる。得られたナノシートは酸化グラ フェンと呼ばれ、その表面には、カルボキシル(COOH) 基、水酸(COH)基、エーテル(COC)結合などの酸素を 含む官能基が存在しており、水中に容易に分散させること ができる。[4] グラフェンは優れた電気伝導性を有する半導 体であるが、酸化することで電気伝導性は大きく低下する。

モリブデンクラスタ六核錯体[MoX₈L₆]は、その発光特 性などから注目を集めている。[5]その構造では、モリブ デン金属が正八面体の頂点を占有し、正八面体の八つの 面にそれぞれ配位子Xが存在して[Mo₆X₈]クラスタを形 成し、さらにその外側に六つの配位子Lが存在している。 (図1A)中でも、光によって励起された錯体は、項間交差 をへて励起三重項状態となり、酸素分子と反応し、一重項 酸素(¹Δ₈)が生成する。[6](図1B)一方、ポルフィリン と酸化グラフェンの複合体では、光励起されたポルフィリ ンから酸化グラフェンに電子が移動し、移動した電子に より活性酸素種が生じることが報告されている。[7]した がって、モリブデンクラスタ六核錯体と酸化グラフェンを 組み合わせることで、励起されたモリブデンクラスタ六核 錯体の電子が酸化グラフェンに移動し、移動した電子と酸 素の反応を経た活性酸素種の生成が期待できる。

そこで本報告では、酸化グラフェンとモリブデンクラス

タ六核錯体の複合化と、得られた複合体の黄色ブドウ球菌 の光不活化への応用について述べる。[8]

2.酸化グラフェンの作製とモリブデンクラスタ六核錯体 との複合化

Hammers法によりグラファイト粉末を酸化することで 酸化グラフェンを作製した。[9] グラファイト粉末,硫酸, 硝酸ナトリウムを混合し,これに過マンガン酸カリウムを 加えて反応させた。得られた生成物を水に分散した後,過 酸化水素水をゆっくり添加し,洗浄することで酸化グラ フェン粉末を得て,ジメチルスルホキシド (DMSO) に分 散させることで1g/LのDMSO分散液を作製した。透過 型電子顕微鏡 (TEM) と原子間力顕微鏡 (AFM) 観察結果 から,ラテラルサイズは約2~20 nm,厚みは約1 nmで あった。

モリブデンクラスタ六核錯体としては[$\{Mo_6I_8\}$ (OCO-C₄H₈PPh₃)₆]Br₄ (Mo₆)を既報に従って合成し,DMSOに 溶解した (1 g/L)。[10]酸化グラフェンDMSO分散液と Mo₆のDMSO溶液を混合して一晩攪拌した後,これを水 で希釈して複合体 (Mo₆/酸化グラフェン)水分散液を得 た。

3. Mo₆/酸化グラフェン複合体のキャラクタリゼーション

Mo₆/酸化グラフェンのTEM観察では、酸化グラフェ ンナノシートの表面に19±8 nmのナノ粒子が存在して いた。高角度散乱暗視野法(HAADF-STEM:High-Angle Annular Dark Field Scanning Transmission Electron Microscopy)による元素マッピングから、ナノ粒子がMo とIを含んでいることがわかり、ナノ粒子はMo₆の凝集体 であると考えられた。この凝集体はMo₆のDMSO溶液を 水で希釈した時に生成しており、これが酸化グラフェンナ ノシート上に存在していたと考えられた。酸化グラフェン とMo₆のゼータ電位を測定したところ、酸化グラフェン 水分散液は負の値を、Mo₆水分散液は正の値を示した。酸 化グラフェン上には、水酸基やカルボキシル基が存在して いることから、カルボキシル基の解離により酸化グラフェ ンナノシートは水中で負に帯電していると考えられる。一 方、Mo₆のBr⁻の一部が解離することでナノ粒子は正に帯



図1 (A) モリブデンクラスタ六核錯体[MoX₈L₆]の構造と (B) モリブデンクラスタ六核錯体からの一重項酸素の形成。

電していると思われる。従って両者の間の静電相互作用に より, Mo₆ナノ粒子が酸化グラフェン上に固定されている と考えられる。

次に、 Mo_6 の光学的性質が複合化によりどのように変化 したかを調査した。 Mo_6 ,酸化グラフェン、 Mo_6 /酸化グ ラフェンの400 nmの波長の光で励起した時の最大発光波 長 λ ,アルゴン中と空気中での平均蛍光寿命 $\tau_{Ar} \geq \tau_{Air}$,量 子収率 Φ を表 1 にまとめた。

表1 最大発光波長λ, アルゴン中と空気中での平均蛍光寿命 τ_{Ar}とτ_{Air}, 及び量子収率Φ

サンプル	λ/nm	$\tau_{\rm Ar}/\mu{ m m}$	$\tau_{\rm Air}/\mu{ m m}$	Φ
酸化グラフェン	670	0.7×10^{-3}	0.7×10^{-3}	< 0.01
Mo ₆	706	88	29	0.24
Mo ₆ /酸化グラフェン	722	2.4	2.3	0.01

Mo₆の発光最大波長は、複合化によりレッドシフトした。それに伴い発光強度が大きく減少し、それに対応して量子収率が大きく減少した。また、Mo₆の平均蛍光寿命は、アルゴン雰囲気下の方が大きく、これは空気中の酸素による失活が起こっていることを示している。一方、複合化後は、平均蛍光寿命は雰囲気によらずほぼ同じ値となっている。これは、空気中の酸素による励起三重項状態の失活がほとんど起こらないことを示している。従って、Mo₆/酸化グラフェン複合体の失活は、Mo₆から酸化グラフェンへの電子移動によって起こっていると考えることできる。一重項酸素がMo₆/酸化グラフェンでは生成していないことは、約1270 nmに通常認められる一重項酸素のりん光が観測されない実験事実と一致している。

4. 黄色ブドウ球菌の光不活化

黄色ブドウ球菌の光不活性化は、100 μLの黄色ブドウ 球菌をMo₆,酸化グラフェン、あるいはMo₆/酸化グラ フェンを最終濃度が0.01 g/Lになるように添加した後、2 時間暗所で培養し、ついで460 nmのLED光を15分間照射 して行った。光を照射しない実験では、いずれの添加物も 黄色ブドウ球菌に対して無害であった。一方、光照射した 場合の実験では、酸化グラフェンは無害であったのに対 し、Mo₆とMo₆/酸化グラフェンの添加により、黄色ブド ウ球菌のコロニー数は減少した。Mo₆の添加ではコロニー 形成単位は29±12%に減少したのに対して,Mo₆/酸化グ ラフェンの添加では0.06±0.01%にまで減少した。これは, Mo₆/酸化グラフェンでは,光照射により生じた励起三重 項状のMo₆から酸化グラフェンへの電子移動が起こり, 移動した電子により活性酸素種が生じ,この活性酸素種に より黄色ブドウ球菌が不活性化されたものと推定される。

5. まとめ

モリブデンクラスタ六核錯体Mo₆を酸化グラフェンと 組み合わせることで,黄色ブドウ球菌を効率的に光不活性 化することに成功した。その機構では,光励起された三 重項状態のMo₆から酸化グラフェンに電子移動が起こり, 移動した電子が酸素と反応して活性酸素種が生じ,これが 黄色ブドウ球菌を不活性化したものと推定された。本手法 の有効性から,本手法はさまざまな技術に応用展開が可能 と思われる。

参考文献

- [1] Intercalation Chemistry, edited by M. S. Whittingham and A. J. Jacobson, Academic Press (1982).
- [2] V. Nicolosi et al., Science, 340, 1226419 (2013).
- [3] 谷口貴章ら, J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy., 71, 154 (2024).
- [4] T. Terasawa and K. Saiki, in "Inorganic Nanosheets and Nanosheet-Based Materials, Fundamentals and Applications of Two-Dimensional Systems", edited by T. Nakato, J. Kawamata, S. Takagi, p. 101, Springer Japan (2017).
- [5] N. A. Vorotnikova et al., Coord. Chem. Rev., 500, 215543 (2024).
- [6] K. Kirakci et al., Coord. Chem. Rev., 5481, 215048 (2023).
- [7] A. R. Monteiro, et al., Chem Plus Chem, 85, 1857 (2020).
- [8] R. Guégan et al., Inorg. Chem., 62, 14243 (2023).
- [9] W. S. Hummers, Jr. et al., J. Am. Chem. Soc., 80, 1339 (1958).
- [10] K. Kirakci et al., Biomater. Sci., 7, 1386 (2019).

著書・論文

J. Li, W. Xia, Y. Guo, R. Qi, X. Xu, D. Jiang, T. Wang, Y. Sugahara, J. He and Y. Yamauchi Surface Curvature Effect on Single-Atom Sites for the Oxygen Reduction Reaction: A Model of Mesoporous MOF-Derived Carbon Chem. Eng. J., 477 (2023), 146841 R. Guégan, X. Cheng, X. Huang, Z. Němečková, M. Kubáňová, J. Zelenka, T. Ruml, F. Grasset, Y. Sugahara, K. Lang and K. Kirakci Graphene Oxide Sheets Decorated with Octahedral Molybdenum Cluster Complexes for Enhanced Photoinactivation of *Staphylococcus aureus*

Inorg. Chem., 62 (2023), 14243-14251

F. Xian, L. Jia, Y. Sugahara, Y. Yamauchi, T. Sasaki and R. Ma

Achieving High Ion Flux and Asymmetric Transport in Nanofluidic Membranes Reconstructed from Layered Double Hydroxide Nanosheets

Chem. Eng. J., 471 (2023), 144703

L. Jia L, H. Xue, F. Xian, Y. Sugahara, N. Sakai, J. Nan, Y. Yamauchi, T. Sasaki and R. Ma Porous and Partially Dehydrogenated Fe²⁺-Containing Iron Oxyhydroxide Nanosheets for Efficient Electrochemical Nitrogen Reduction Reaction (ENRR) Small, (2023), 2303221

M. Du, Y. Asakura, T. Kamibe, Y. Yamauchi and Y. Sugahara Synthesis of a Hybrid Composed of Anisotropic Niobate Layers Modified with MoC Nanoparticles Chem. - Eur. J., 29 (2023), e202300218

菅原義之

ブルーゲル法の最新動向
 I. 基礎編:反応,構造制御,構造形成
 第3章 有機-無機ハイブリッド材料の創成~金属アルコキシドと層状物質を用いた研究展開~
 中西和樹監修,(シーエムシー出版,日本,2023),pp.35-44
 鈴木涼子,菅原義之
 月刊ファインケミカル
 【特集】組み合わせの高機能材料:元素ブロック高分子の新展開
 無機骨格を有するヤヌスナノシートの作製とその機能
 Preparation of Janus Nanosheets Bearing an Inorganic Framework and Their Functions
 (シーエムシー出版,日本,2024), Vol.53, pp.5-13

講演・発表

Development of surface modification processes for niobate nanosheets and their possible applications as functional materials 熊本大学, 2023.5.17, 依頼講演

Liquid-liquid phase separation of graphene oxide nanosheet dispersions induced by complexation with Pluronic block polymers 粉体粉末冶金協会 2023年度春季大会 (第131回講演大会), 2023.6.6, 一般

スーパーキャパシタ電極への応用を目指した還元型酸化グラフェンと規則性メソポーラスカーボンによるナノハイブ リッド

Reduced graphene oxide-Ordered mesoporous carbon nano-hybrids for the application to electrode of supercapacitor 粉体粉末冶金協会 2023年度春季大会(第131回講演大会), 2023.6.6, 一般

Sol-gel chemistry of alkoxysilanes: characteristics and contribution to materials chemistry development Balard Chemistry Conferences 2023. 6. 15, Invited

材料の科学(無機個体材料の化学結合と構造を中心に) 粉末冶金入門講座4, online, 2023.8.4, 依頼講演

ポリメタクリル酸メチル鎖で片面修飾したヤヌスナノシートの作製とその評価 日本セラミックス協会 第36回秋季シンポジウム, 2023.9.7, 一般

Sensing of toxic aromatic compounds by adsorption into interlayer with fluorescent moiety using water dispersible double-layered nanosheets

International Conference on Powder and Powder Metallurgy, 2023, Kyoto (JSPMIC2023), 2023. 10. 18, General

Preparation of Janus-type surface-modified niobate nanosheets 2023 Fall Meeting of the Korean Ceramic Society, 2023. 10. 18, Invited

プルロニックブロックポリマーとグラフェンオキサイドナノシートの相互作用により形成される複合体の液-液相分離 第42回無機高分子研究討論会,2023.11.17,一般 ZIF-8/ZIF-67 derived (Zn, Co)OOH@MoS₂ as efficient bifunctional catalysts for electrochemical water splitting The 37th International Korea-Japan Seminar on Ceramics (KJ-Ceramics 37), 2023. 11. 17, General

Reduced graphene oxide–Ordered mesoporous carbon nano-hybrids for the application to electrode of supercapacitor The 37th International Korea-Japan Seminar on Ceramics (KJ-Ceramics 37), 2023. 11. 17, General

KNiF₃を自己犠牲テンプレートとして用いたNi (OH)₂中空粒子の合成 日本セラミックス協会 第62回セラミックス基礎科学討論会, 2024.1.7, 一般

"On water reaction" in an o/w emulsion stabilized by the Janus nanosheet surfactant 日本セラミックス協会 第62回セラミックス基礎科学討論会, 2024.1.7, 一般

Synthesis of metal/carbon hetero-bilayer scrolls 日本セラミックス協会 第62回セラミックス基礎科学討論会, 2024.1.7, 一般

Synthesis of magnetite nanoparticles modified with *n*-dodecylphosphonic acid in a microchannel 日本セラミックス協会 第62回セラミックス基礎科学討論会, 2024.1.7, 一般