

シクロデキストリンを用いたピレンの2光子イオン化

竹下 達哉^{*1}, 上松 伯章^{*2}, 佐々木 美緒^{*1}, 原 道寛^{*3}

Two-Photon Ionization of Pyrene in the Presence of Cyclodextrin

Tatsuya TAKESHITA^{*1}, Takanori Uematsu, Mio SASAKI and Michihiro HARA^{*1} Student of Department of Applied Science and Engineering

We investigated the two-photon ionization (TPI) of Pyrene (**Py**) in the presence of cyclodextrins (**CDs**) by using 266-nm laser pulse irradiation. The formation of the incorporation complex of **Py/CD** was confirmed by ¹H NMR measurement. TPI of **Py** within the laser flash (5 ns) generated a radical cation of **Py** and hydrated electrons. The ionization quantum yield (Φ_{ion}) of **Py** in the presence of α -**CD** and γ -**CD** (1.0×10^{-2} M) was calculated to be $64.6 \pm 1.1\%$, $0.5 \pm 0.1\%$, respectively. On the other hand, the Φ_{ion} of **Py** could not be calculated in the presence of β -**CD**. We concluded that these results were attributed to the decrease of the concentration of singlet excited state by excimer formation and stabilization energy arising from solvation, which was affected by the area of **Py** protruding from the cavity of the **CD**. When the concentration of **CD** was lowered to 1.0×10^{-3} M, the Φ_{ion} of **Py** was affected by the fluorescence lifetime, the stabilization energy of solvation, and the excimer formation. As a result, we found that the TPI of **Py** in the presence of **CD** were influenced by the fluorescence lifetime, the stabilization energy of solvation, and the excimer formation.

Key Words : Pyrene, Cyclodextrin, Two-Photon Ionization, Laser Flash Photolysis, Inclusion Complex

1. 緒 言

ピレン (**Py**, Fig. 1) は多環芳香族炭化水素の1つであり、エキシマー形成や高効率な蛍光量子収率を特徴とすることから有機エレクトロニクスデバイスなどの材料として使用されている⁽¹⁻³⁾. 特に、有機エレクトロルミネッセンス (OEL) 素子や蛍光センサーに利用されており、Hayoon らは EL 素子の高効率青色発光材料として 1-naphthalen-1-yl-6-(10-naphthalen-1-yl-anthracen-9-yl)-pyrene のような 1-anthracen-9-yl-pyrene 誘導体を合成し、 5.46 cd A^{-1} の EL 素子効率を報告している⁽⁴⁾. Wenting らはタンパク質の蛍光センサーとしてコレステロール誘導体化 **Py** プローブを合成し、その発光を dodecyltrimethylammonium bromide の凝集状態によって調整することで、ペプシンおよびオボアルブミン卵の高感度レシオメトリック応答を報告している⁽⁵⁾. また、**Py** はシクロデキストリン (**CD**) の空孔内に包接されることで、**Py** 同士が互いに近接し、エキシマーを形成することが知られている. この **CD** とは多数のグルコースユニットから構成される大環状化合物の1つであり、空孔内の疎水性相互作用によって種々のゲスト (難水溶性の化合物や貴ガスなど) を空孔内へ包接することで水溶液へ可溶化することができる⁽⁶⁻⁸⁾. 近年では、ポリカプロラクトンと **CD** との擬ロタキサンを用いた水溶液中におけるタンパク質のバイオコンジュゲーションやフォトクロミック分子と **CD** との包接錯体を含む色素増感太陽電池の作製など生体医学や有機エレクトロニクスデバイスなど幅広い分野に応用されている^(9, 10). **Py** に関する報告においても、**CD** 空孔内への **Py** 包接を利用した蛍光プローブやレーザーフラッシュフォトリソ法による **Py** と **CD** との包接錯体 (**Py/CD**) のダイナミクスの検討などが報告されている⁽¹¹⁻¹³⁾. しかし、**Py** 誘導体の中には benzo[a]pyrene や 1-nitropyrene など発癌性

* 原稿受付 2017年2月28日

^{*1} 応用理工学専攻 大学院生^{*2} 工学部 環境生命化学科学生^{*3} 環境情報学部 環境・食品科学科

E-mail: hara@fukui-ut.ac.jp

を示す可能性のある物質や環境汚染物質に該当する物質も存在しており、HPLC を用いた分析および高感度検出などが検討されている^(14, 15).

これまで、本研究室では低負荷環境中における工業用分子の光分解を目的として、**CD** 水溶液中における有機化合物（フォトクロミック分子やオリゴ-*p*-フェニレン類など）のレーザー2光子イオン化（TPI）を検討し、イオン化量子収率（ Φ_{ion} ）が蛍光寿命（ τ ）、溶媒和の安定化エネルギー、エキシマー形成のような励起状態からの光反応によって変化することを見出している⁽¹⁶⁻²³⁾. 本研究では、発癌物質や環境汚染物質に該当する benzo[a]pyrene や 1-nitropyrene などの基本骨格である **Py** を選定し、レーザーフラッシュフォトリシス法を用いた **CD** 水溶液中における TPI を検討した. また、 Φ_{ion} を算出し、 Φ_{ion} と τ との関係、**CD** の濃度効果についても検討した.

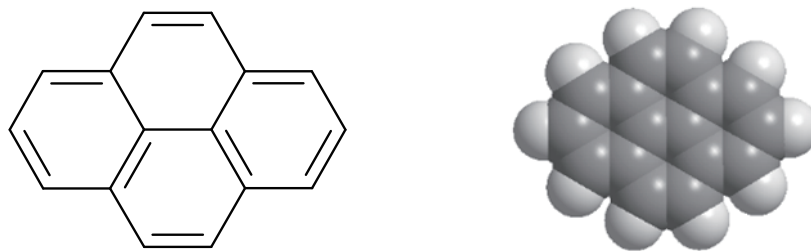


Fig. 1 Molecular structure (left) and minimum energy structure (right) of **Py** calculated by MM2.

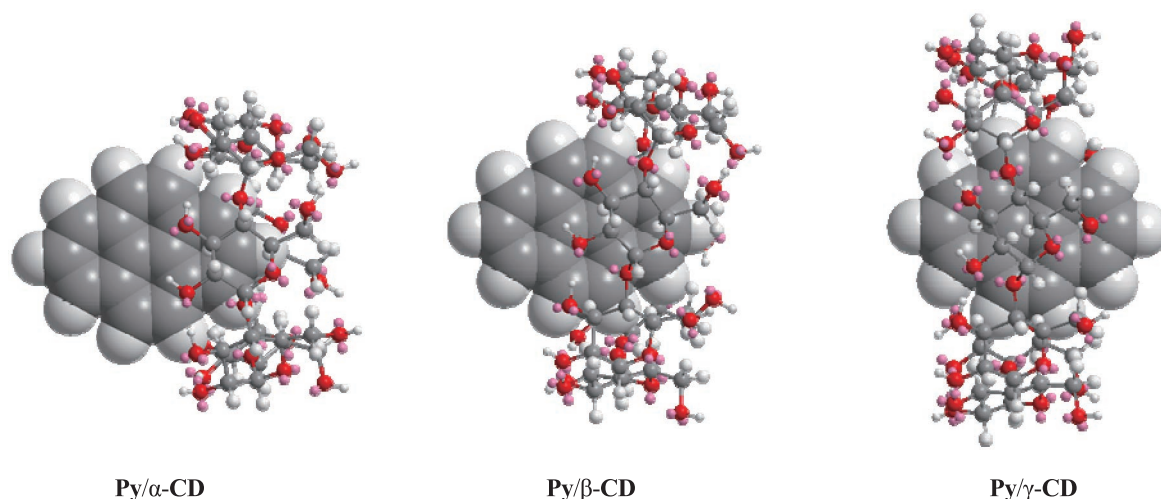
2. 実験方法

Py（東京化成工業株式会社，純度 98.0%，昇華精製品）を含むアセトニトリル（ CH_3CN ：和光純薬株式会社，純度 99%以上，分光分析用）溶液と各 **CD**（ α -**CD**、 β -**CD**（ナカライテスク株式会社）、 γ -**CD**（関東化学株式会社））を含む水溶液（ H_2O ）（ $1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ 、 $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ ）をそれぞれ 1:9 の体積比で混合した. ここで、**Py** の濃度は α -**CD**、 β -**CD** 水溶液中では $1.9 \times 10^{-5} \text{ M}$ 、 γ -**CD** 水溶液中では $6.3 \times 10^{-6} \text{ M}$ とした. H_2O は超純水製造装置（Sartorius stedim biotech, arium 611DI）を用いて得られた超純水を使用した. 全ての試薬は購入したものをそのまま使用した. その後、サンプルの吸収スペクトルと蛍光スペクトル、 τ をそれぞれ分光光度計（Hitachi, U-3310）、蛍光分光光度計（Perkin Elmer, LS55）、蛍光寿命測定装置（HAMAMATSU, C11367）を用いて測定した. レーザーフラッシュフォトリシス法は照射源として Nd:YAG レーザー（266 nm, 15-20 mJ pulse⁻¹, FWHM = 5 ns）（Spectra-Physics, GCR-130-10）、観測光としてキセノンランプを使用して行われた. 水和電子（ e_{aq}^- ）の過渡吸収（ $\Delta\text{Abs.}$ ）を観測するために観測波長は 720 nm とした. ここで、レーザー光照射直後は e_{aq}^- の吸収と **Py** のトリプレット-トリプレット吸収（T-T Abs.）がオーバーラップして観測される可能性があるため、 $\Delta\text{Abs.}$ 値はレーザー光照射から 1.5 μs 後の値を用いた. また、720 nm には **Py** のラジカルカチオン（**Py**^{•+}）の $\Delta\text{Abs.}$ も観測されるため、 CH_3CN 中で得られた **Py**^{•+} の $\Delta\text{Abs.}$ で補正した値を e_{aq}^- の $\Delta\text{Abs.}$ 値とした⁽¹³⁾. その後、 e_{aq}^- 濃度を分子、吸収光子数を分母として（ Φ_{ion} ）を算出した. 吸収光子数はアクチノメーターとして用いたベンゾフェノンの T-T Abs. より算出した. また、 Φ_{ion} の確率誤差を算出し、確率誤差が 10% 以内となるまで測定を行った⁽²⁴⁾. **Py/CD** の最安定化構造は分子力学法 MM2（Molecular Mechanics program 2, Cambridgesoft, Chem3D）の Minimize energy を用いて算出した. また、包接錯体の形成を確認するために、核磁気共鳴（NMR）装置（JEOL JNM-AL 400, 400 MHz）を用いて CD_3CN と D_2O の混合溶媒（1:9 v/v）中における各 **CD** および **Py/CD** の ^1H NMR を測定した. ここで、**Py** および **CD** の濃度はレーザーフラッシュフォトリシス法による $\Delta\text{Abs.}$ の観測時と同条件とした.

3. 結果・考察

3.1 **Py** と **CD** の包接錯体の形成

Py が **CD** の空孔内に最も深く包接された状態をシミュレーションするために、MM2 の Minimize energy を用いて **Py/CD** の最安定化構造を算出した（Fig. 2）. これは、溶媒に露出させる部分を最小にすることで TPI への影響

Fig. 2 Minimum energy structures of **Py/CD** complexes calculated by MM2.

を明確にするためである．各 **CD** の内径は α -**CD**、 β -**CD**、 γ -**CD** それぞれ 4.5 Å, 7.0 Å, 8.5 Å であり、環の深さはいずれも 7.0 Å である．**Py** の長軸、短軸はそれぞれ 9.2 Å, 7.0 Å である．包接錯体の計算結果より、 α -**CD** では **Py** のベンゼン環の一部が包接され、 β -**CD** では α -**CD** より **Py** が空孔内に深く包接されている． γ -**CD** では **Py** が空孔内の中心まで深く包接されている可能性が示唆された．

次に、**Py** の添加による **CD** の ^1H NMR スペクトルのシフトより **Py/CD** の形成を確認した (Fig. 3)．**CD** のピークは以前の報告より同定した⁽²⁰⁾．ここで、5 ppm 付近に観測されたピークはグルコースの 1 位の ^1H を示しており、**Py** の添加によってわずかに低磁場シフトすることが確認された (Fig. 3, left inset)．以前、我々は **CD** に包接されたオリゴ-*p*-フェニレン類の TPI を検討しており、芳香環の環電流効果に起因するグルコースの 1 位の ^1H ピークのシフトよりオリゴ-*p*-フェニレン類と **CD** との包接錯体形成を報告している⁽²⁰⁾．これらの結果および報告より、**Py/CD** の形成が確認された．また、この結果はいずれの **CD** においても観測された．

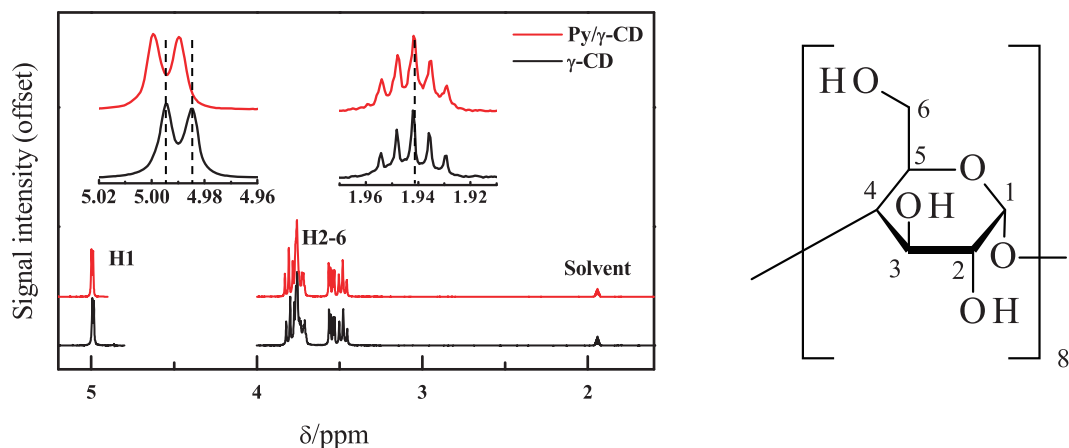


Fig. 3 Left) ^1H NMR spectra (400 MHz, 25 °C) of γ -**CD** (1.0×10^{-2} M) in the absence and presence of **Py** in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ (1:9 v/v). Inset shows the enlarged image of ^1H NMR spectra at around 5.0 and 2.0 ppm. Right) Molecular structure of γ -**CD**.

3.2 **Py** の吸収スペクトルおよび蛍光スペクトル

CH_3CN 中における **Py** の吸収スペクトルおよび 266 nm 励起下での蛍光スペクトルを測定した結果、吸収極大波長、蛍光極大波長はそれぞれ 240 nm 付近、370 nm 付近に観測された (Fig. 4)．各 **CD** (1.0×10^{-2} M) 共存下

における **Py** においても 240 nm 付近に吸収極大波長が観測された。ここで、 α -CD、 β -CD 共存下における **Py** の蛍光スペクトルは CH_3CN 中における **Py** とほぼ同様なスペクトルが観測された、一方で γ -CD 共存下では 480 nm 付近に新たな蛍光極大波長が観測された (Fig. 5)。これは、**Py** のエキシマー発光に起因しており、**Py** と γ -CD が 2 : 1 または 2 : 2 包接錯体を形成していることを示している⁽¹³⁾。しかし、 $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ の γ -CD 共存下ではエキシマー発光は観測されなかった (Fig. 5)。これは、CD の濃度の減少に伴って **Py** と γ -CD の 2 : 1 または 2 : 2 包接錯体の濃度が減少したためと示唆された (Fig. 5)。

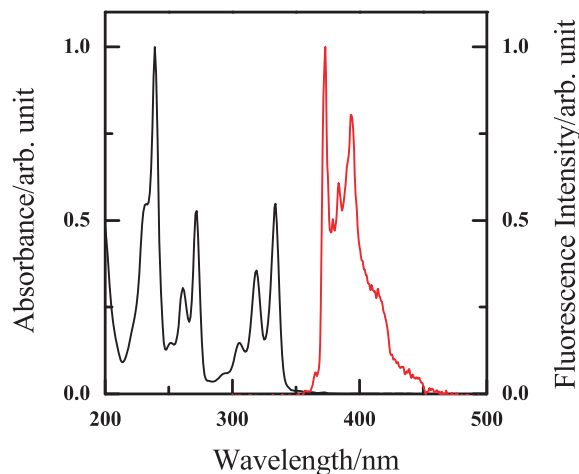


Fig. 4 Absorption and fluorescence spectra of **Py** ($1.1 \times 10^{-4} \text{ M}$) in CH_3CN .

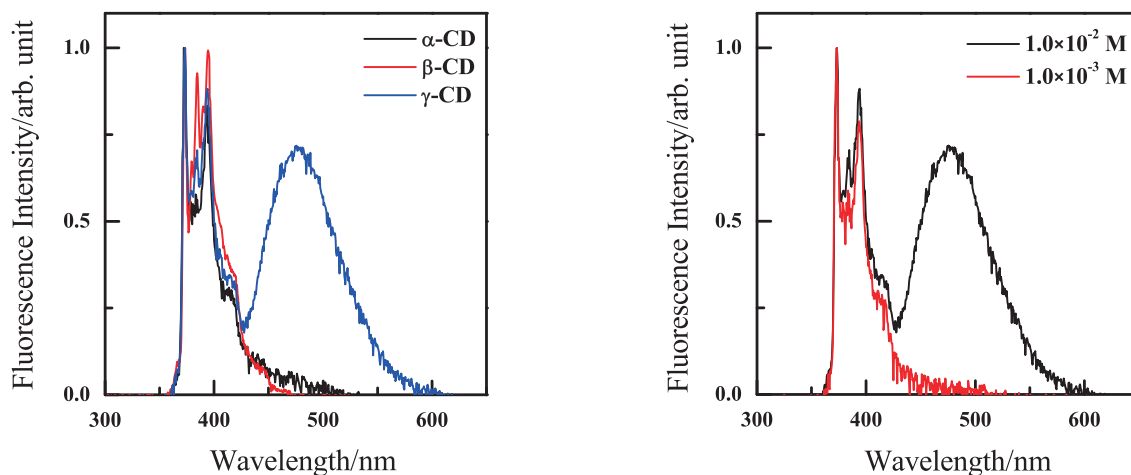


Fig. 5 Left) Fluorescence spectra of **Py** in the presence of CD ($1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$) in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (1:9 v/v). Right) Fluorescence spectra of **Py** in the presence of γ -CD ($1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ (black line) and $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ (red line)) in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (1:9 v/v).

3.3 **Py** の TPI

$\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (1:9 v/v)中における各 CD 共存下 **Py** に 266-nm レーザー光を照射した結果、観測波長 720 nm において e_{aq}^- に帰属する $\Delta\text{Abs.}$ が観測された (Fig. 6, black line)。これは、**Py** の光イオン化を示している。ここで、720 nm における $\Delta\text{Abs.}$ は CH_3CN 中における **Py** においても観測され (Fig. 6, red line)、この $\Delta\text{Abs.}$ は **Py** $^{\cdot+}$ に起因していると示唆された。そのため、各 CD 共存下において観測された $\Delta\text{Abs.}$ は e_{aq}^- と **Py** $^{\cdot+}$ の $\Delta\text{Abs.}$ がオーバーラップしていると示された。次に **Py** の光イオン化のメカニズムを検討した。**Py** の IP は 7.4 eV と報告されている⁽¹³⁾。そ

のため、266-nm レーザー光の1光子 (4.7 eV) ではIP に2.7 eV 届かず、1光子吸収によるイオン化は不可能である。よって、**Py** の光イオン化は2光子以上が関与していると考えられる。この事実を確認するために、エネルギーダイアグラムを作成した (Fig. 7)。ここで、 S_0 , S_1 , S_n はそれぞれ基底状態、励起一重項状態、高励起状態を示している。ここで、蛍光極大波長より算出された S_1 のエネルギーは3.3 eV であり、 S_1 を経た段階的な2光子吸収による光イオン化がエネルギー的に可能である、すなわち、TPI が起こっていることが明らかとなった。同様に、 1.0×10^{-3} M の各 **CD** 共存下 **Py** においても $\Delta\text{Abs.}$ が観測され、TPI であることが確認された。

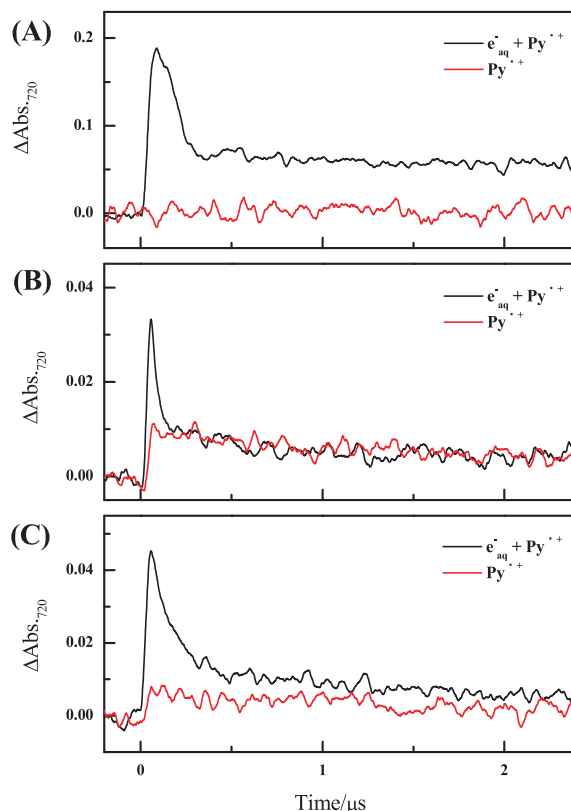


Fig. 6 Time profiles of transient absorption of **Py** in the absence (red line) and presence (black line) of **CD** (1.0×10^{-2} M) observed at 720 nm after a 266-nm laser pulse irradiation. (A) α -**CD**, (B) β -**CD**, and (C) γ -**CD**.

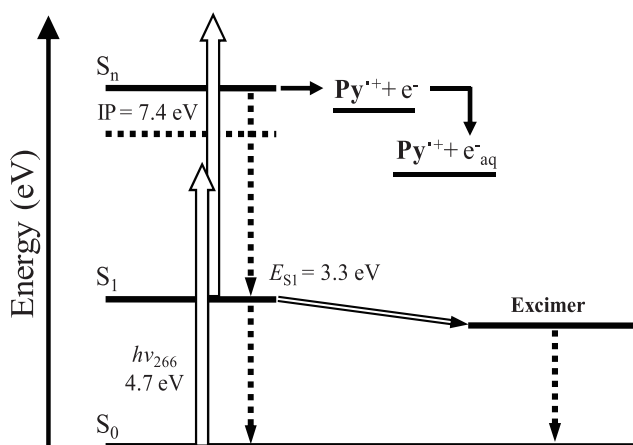


Fig. 7 Energy level diagram for the TPI of **Py** by using 266-nm laser irradiation. White and dashed arrows indicate photoabsorption and energy dissipation, respectively.

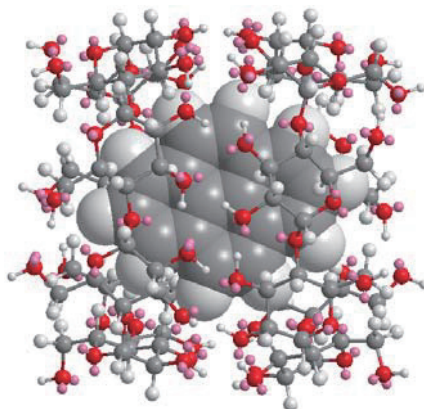
Table 1 Ionization quantum yields (Φ_{ion}) and fluorescence lifetimes (τ) of **Py** in the presence of **CD** in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (1:9 v/v).

| CDs | Conc. (10^{-3}M) | Φ_{ion} (%) | τ_1 (ns) | τ_2 (ns) | τ_3 (ns) | τ_{av} (ns) | A ₁ (%) | A ₂ (%) | A ₃ (%) | CHI |
|--------------|-----------------------------|-------------------------|---------------|---------------|---------------|-------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|------|
| α -CD | 10 | 64.6 \pm 1.1 | 18.3 | 142.7 | - | 129.2 | 10.8 | 89.2 | - | 1.00 |
| | 1 | 50.4 \pm 1.8 | 20.0 | 130.6 | - | 99.3 | 28.3 | 71.7 | - | 1.00 |
| β -CD | 10 | - | 100.2 | 305.9 | - | 291.8 | 6.8 | 93.2 | - | 1.00 |
| | 1 | 30.4 \pm 1.2 | 98.4 | 219.2 | - | 152.7 | 55.0 | 45.0 | - | 1.00 |
| γ -CD | 10 | 0.5 \pm 0.1 | 3.8 | 117.1 | 209.5 | 97.7 | 49.0 | 11.9 | 39.1 | 1.00 |
| | 1 | 2.8 \pm 0.1 | 2.9 | 147.8 | 347.8 | 112.8 | 28.6 | 68.2 | 3.2 | 1.00 |

3.4 Pyのイオン化量子収率と蛍光寿命

各 **CD** 共存下における **Py** の Φ_{ion} と τ を Table 1 に示す. ここで, A は成分比, CHI (χ^2) は 1 に近いほど解析の精度が高いことを示している. α -CD, γ -CD ($1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$) 共存下における **Py** の Φ_{ion} はそれぞれ, 64.6%, 0.5% と算出された. また, β -CD 共存下においては算出されず, **CD** の空孔サイズによって Φ_{ion} に差異が生じることが確認された. また, この時の τ_1 (**Py** モノマーの τ) はそれぞれ 18.3 ns, 100.2 ns, 3.8 ns を示し, 各 **CD** 共存下における **Py** の Φ_{ion} は τ に依存しないことが明らかとなった. このことから, 各 **CD** ($1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$) 共存下における **Py** の Φ_{ion} はエキシマーの形成または溶媒和の安定化エネルギーに起因していると考えられる. γ -CD 共存下では **Py** のエキシマー形成が確認されたことから (Fig. 5), **Py**/ γ -CD の Φ_{ion} はエキシマーの形成に伴う **Py** モノマーの S_1 の濃度の減少に起因していると示唆された (Fig. 7). 一方で, **Py**/ α -CD, **Py**/ β -CD ではエキシマー蛍光が観測されなかったことから, **Py**/ α -CD, **Py**/ β -CD の Φ_{ion} は溶媒和の安定化エネルギーに起因していると示唆された. 特に, **Py**/ β -CD の Φ_{ion} が算出されなかったのは **Py** が β -CD の空孔内の中心深くまで包接されている, または **Py** と β -CD の 1:2 包接錯体形成 (Fig. 8) によって溶媒和の安定化エネルギーを受けにくくなったためと示唆された. また, τ_1 および τ_2 が 100 ns 以上であることから O_2 の影響をほぼ受けていないことが確認され, 以上のことから **Py** が β -CD 空孔内にほぼ全体的に包接されていることが示唆された.

CD の濃度変化 ($1.0 \times 10^{-2} \text{ M} \rightarrow 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$) においては, **Py**/ α -CD, **Py**/ γ -CD の Φ_{ion} はそれぞれ 64.6% から 50.4%, 0.5% から 2.8% へ変化し, **Py**/ β -CD の Φ_{ion} は 30.4% と算出された. ここで, **Py**/ α -CD の τ_{av} は 129.2 ns から 99.3 ns へ短くなったことから, **Py**/ α -CD の Φ_{ion} の減少は τ_{av} に起因していると考えられる. **Py**/ β -CD においては, τ_{av} が 291.8 ns から 152.7 ns へ短くなっているにもかかわらず, Φ_{ion} が算出された. よって, これは β -CD の濃度の減少に伴う 1:2 包接錯体の濃度の減少によって溶媒和の影響を受けやすくなったためと示唆された. **Py**/ γ -CD においては, エキシマーに由来する蛍光極大波長が観測されなかったことから (Fig. 5), **Py** モノマーの S_1 の濃度の増大に起因していると示唆された. これらの結果より, **Py**/**CD** の TPI には τ , 溶媒和の安定化エネルギー, エキシマー形成が寄与していることを見出した.

Fig.8 Minimum energy structure of **Py**/ β -CD (1:2) complex calculated by MM2.

4. 結 言

本研究では、発癌物質や環境汚染物質に該当する benzo[a]pyrene や 1-nitropyrene などの基本骨格である **Py** を選定し、レーザーフラッシュフォトリシス法を用いた **CD** 水溶液中における TPI を検討した。また、 Φ_{ion} を算出し、 Φ_{ion} と τ との関係、**CD** の濃度効果についても検討した。

266-nm レーザー光照射時に各 **CD** 共存下における **Py** の TPI が観測され、**Py** の TPI には α -**CD** が最も有用であることを見出した。各 **CD** 共存下 (1.0×10^{-2} M) における **Py** の Φ_{ion} は **Py** モノマーの τ に依存せず、溶媒和の安定化エネルギーおよびエキシマーの形成の寄与に起因していることを見出した。

また、**CD** の濃度変化 (1.0×10^{-2} M \rightarrow 1.0×10^{-3} M) において、 α -**CD** 共存下では τ_{av} に依存して Φ_{ion} が減少することが示唆された。一方、 β -**CD** および γ -**CD** 共存下では、包接錯体形成の変化に伴う溶媒和の安定化エネルギーおよびエキシマーの濃度の減少によって Φ_{ion} が増大することが示唆された。これらの結果より、**Py/CD** の TPI にはエキシマーの形成や溶媒和の安定化エネルギーが寄与している事を見出した。

謝 辞

本研究は、福井工業大学学科事業費の補助を受けて行ったものであり、謝意を表します。

文 献

- (1) C.-T. Yeh and C.-Y. Chen, "pH-Responsive and pyrene based electrospun nanofibers for DNA adsorption and detection", *RSC Advances*, Vol. 7, No. 10 (2017), pp. 6023-6030.
- (2) M. Kohmoto, H. Ozawa, L. Yang, T. Hagio, M. Matsunaga and M.-a. Haga, "Controlling the Adsorption of Ruthenium Complexes on Carbon Surfaces through Noncovalent Bonding with Pyrene Anchors: An Electrochemical Study", *Langmuir*, Vol. 32, No. 17 (2016), pp. 4141-4152.
- (3) A. Fujii, Y. Sekiguchi, H. Matsumura, T. Inoue, W.-S. Chung, S. Hirota and T. Matsuo, "Excimer Emission Properties on Pyrene-Labeled Protein Surface: Correlation between Emission Spectra, Ring Stacking Modes, and Flexibilities of Pyrene Probes", *Bioconjugate Chemistry*, Vol. 26, No. 3 (2015), pp. 537-548.
- (4) H. Lee, B. Kim, S. Kim, J. Kim, J. Lee, H. Shin, J.-H. Lee and J. Park, "Synthesis and electroluminescence properties of highly efficient dual core chromophores with side groups for blue emission", *Journal of Materials Chemistry C: Materials for Optical and Electronic Devices*, Vol. 2, No. 24 (2014), pp. 4737-4747.
- (5) W. Hu, L. Ding, J. Cao, L. Liu, Y. Wei and Y. Fang, "Protein Binding-Induced Surfactant Aggregation Variation: A New Strategy of Developing Fluorescent Aqueous Sensor for Proteins", *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 7, No. 8 (2015), pp. 4728-4736.
- (6) M. V. Rekharsky and Y. Inoue, "Complexation Thermodynamics of Cyclodextrins", *Chemical Reviews (Washington, D. C.)*, Vol. 98, No. 5 (1998), pp. 1875-1917.
- (7) A. Quaranta, Y. Zhang, S. Filippone, J. Yang, P. Sinay, A. Rassat, R. Edge, S. Navaratnam, D. J. McGarvey, E. J. Land, M. Brettreich, A. Hirsch and R. V. Bensasson, "Photophysical studies of six amphiphilic 2:1 cyclodextrin:[60]fullerene derivatives", *Chemical Physics*, Vol. 325, No. 2-3 (2006), pp. 397-403.
- (8) S. Hamai and A. Nakamura, "Inclusion complexes of cyclodextrins in aqueous solutions", *Handbook of Photochemistry and Photobiology*, Vol. 3, No. (2003), pp. 59-119.
- (9) M. Oster, G. Schlatter, S. Gallet, R. Baati, E. Pollet, C. Gaillard, L. Averous, C. Fajolles and A. Hebraud, "Study of the pseudo-polyrotaxane architecture as a route for mild surface functionalization by click-chemistry of poly(ϵ -caprolactone)-based electrospun fibers", *Journal of Materials Chemistry B: Materials for Biology and Medicine*, Vol. No. (2017), pp. Ahead of Print.
- (10) T. Takeshita, T. Umeda and M. Hara, "Fabrication of a dye-sensitized solar cell containing a noncarboxylated spiropyran-derived photomerocyanine with cyclodextrin", *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, Vol. 333, No. (2017), pp. 87-91.

- (11) N. Li, L. Qi, J. Qiao and Y. Chen, "Ratiometric Fluorescent Pattern for Sensing Proteins Using Aqueous Polymer-Pyrene/ γ -Cyclodextrin Inclusion Complexes", *Analytical Chemistry (Washington, DC, United States)*, Vol. 88, No. 3 (2016), pp. 1821-1826.
- (12) M. Barra, O. Panic, Y. Chu and M. McGinty, "Effect of host substitution on photochemical properties of pyrene/ β -cyclodextrin solid complexes", *Supramolecular Chemistry*, Vol. 18, No. 8 (2006), pp. 615-619.
- (13) M. Hara, S. Tojo and T. Majima, "Inhibition of one-electron oxidation of 1-pyrenesulfonate included in cyclodextrin by sulfate radical anion", *Chemical Physics Letters*, Vol. 387, No. 4-6 (2004), pp. 283-286.
- (14) M. Carradus, K. G. McAdam, J. D. H. van Heemst, C. H. A. Goss and C. Wright, "A validated method to measure benzo[a]pyrene concentrations in tobacco by high-performance liquid chromatography-fluorescence detection", *Analytical Methods*, Vol. 7, No. 4 (2015), pp. 1590-1599.
- (15) J. Brichac, J. Zima and J. Barek, "HPLC determination of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons after their reduction to amino derivatives", *Analytical Letters*, Vol. 37, No. 11 (2004), pp. 2379-2392.
- (16) M. Hara, M. Miwa, T. Takeshita and S. Watanabe, "Resonance Two-Photon Ionization of Diarylethene in the Presence of Cyclodextrin", *International Journal of Photoenergy*, Vol. 2013, No. 2013 (2013), pp. Article ID 374180.
- (17) T. Takeshita and M. Hara, "Resonance photoionization of a diarylethene derivative in the presence of cyclodextrins using multi-color multi-laser irradiation", *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, Vol. 310, No. (2015), pp. 180-188.
- (18) 原道寛, 三輪誠, “シクロデキストリン共存下におけるジアリールエテン誘導体の2光子イオン化”, *福井工業大学研究紀要*, Vol. 42, No. (2012), pp. 411.
- (19) 原道寛, 竹下達哉, 稲飯貴史, 渡邊翔平, 川端友也, 三輪誠, “シクロデキストリン共存下におけるスピロピラン誘導体の2光子イオン化”, *福井工業大学研究紀要*, Vol. 43, No. (2013), pp. 325.
- (20) T. Takeshita, Y. Kasaba and M. Hara, "Resonant two-photon ionization of aromatic hydrocarbons included in cyclodextrins", *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, Vol. 321, No. (2016), pp. 128-136.
- (21) 原道寛, 渡邊翔平, 三輪誠, 川端友也, “シクロデキストリンを用いた水溶液中におけるビフェニルの2光子イオン化”, *福井工業大学研究紀要*, Vol. 43, No. (2013), pp. 320-324.
- (22) 竹下達哉, 笠羽祐太, 窪田恭平, 矢野篤, 原道寛, “シクロデキストリン水溶液中におけるクリセンとフェナントレンの2光子イオン化”, *福井工業大学研究紀要*, Vol. 45, No. (2015), pp. 277-284.
- (23) 原道寛, 鎌田裕久, “シクロデキストリン存在下におけるナフタレンのレーザー2光子イオン化”, *福井工業大学研究紀要*, Vol. 41, No. (2011), pp. 369.
- (24) 原道寛, 竹下達哉, 北畑香純, 小西健斗, 渡邊翔平, “シクロデキストリン共存下におけるカルバリルの2光子イオン化”, *福井工業大学研究紀要*, Vol. 44, No. (2014), pp. 208-214.

(平成 29 年 3 月 31 日受理)