

## シクロデキストリン共存下におけるピセンの2光子イオン化

竹下 達哉<sup>\*1</sup>, 久保 葉月<sup>\*2</sup>, 箕崎 知香<sup>\*2</sup>, 矢野 篤<sup>\*1</sup>, 原 道寛<sup>\*3</sup>

## Two-Photon Ionization of Picene in the Presence of Cyclodextrin

Tatsuya TAKESHITA<sup>\*1</sup>, Hazuki KUBO, Chika MINOSAKI, Atsushi YANO  
and Michihiro HARA<sup>\*1</sup> Student of Department of Applied Science and Engineering

Two-photon ionization (TPI) of picene (**Pi**) in the presence of cyclodextrin (**CD**) was investigated by using 266-nm laser pulse excitation. TPI of **Pi** was compared with TPI of phenanthrene (**PH**) and chrysene (**Ch**) from view point of the number of benzene rings. The formation of incorporation complex of **Pi** with **CD** (**Pi/CD**) was confirmed by <sup>1</sup>H NMR measurement. The transient absorption of hydrated electrons released by **Pi/CD** was observed at 720 nm after a 5 ns laser flash at 266 nm. The ionization quantum yield ( $\Phi_{\text{ion}}$ ) of **Pi** in the presence of  $\alpha$ -,  $\beta$ -, and  $\gamma$ -**CD** ( $1.0 \times 10^{-2}$  M) was calculated to be  $3.4 \pm 0.1\%$ ,  $1.9 \pm 0.1\%$ , and  $1.7 \pm 0.1\%$ , respectively, and it was attributed to the stabilization energy arising from solvation, which was affected by the area of **Pi** protruding from the cavity of the **CD**. When the concentration of **CD** was lowered to  $1.0 \times 10^{-3}$  M,  $\Phi_{\text{ion}}$  of **Pi** was increased by the stabilization energy arising from solvation. Additionally, we found that  $\Phi_{\text{ion}}$  of **Pi** with five benzene rings was much higher than **PH** and **Ch** with three and four benzene rings, respectively, which is because its structure is relatively susceptible to the stabilization of solvation. Overall, we concluded that the stabilization energy of solvation is important for the TPI of **Pi/CD**.

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

## 1. 緒 言

多環芳香族炭化水素 (**PAHs**) は2つ以上の芳香環が縮環した構造を有する炭化水素の総称であり, 芳香環の数や縮環位置の差異によって光学特性や物理特性が変化する. そのため, 様々な誘導体が設計・合成され, 有機薄膜太陽電池, 有機エレクトロルミネッセンス, 有機トランジスタのような有機エレクトロニクスデバイスの材料やナノカーボン部分構造として利用されている<sup>(1-7)</sup>. フェナセン類はベンゼン環がジグザグに縮環した **PAHs** であり, 有機エレクトロニクスデバイスの材料の1つであるアセン類 (tetracene や pentacene) と比較して, 空気中における安定性が高いことから, 優れた有機半導体として期待されている. Picene (**Pi**) は5つのベンゼン環が縮環したフェナセン類の1つであり, pentacene に替わる有機エレクトロニクスデバイスの材料として物性評価などが検討されている<sup>(8,9)</sup>. 例として, Nguyen らはヘリングボーン構造を有する **Pi** 結晶が  $\pi$ - $\pi$  スタック方向に沿って最大  $2.629 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  のドリフトホール移動度を示すことを見出し, **Pi** を含むフェナセン類が優れた空気安定性を有する半導体デバイスを提供すると述べている<sup>(10)</sup>. また, 岡本らは 3, 10-ditetradecylpicene を含む電界効果トランジスタを作製し,  $14 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  の電界効果移動度を達成している<sup>(11)</sup>. しかし, 優れた特性や耐久性を有する **PAHs** はデバイスの性能や耐久性を向上させる一方で, 使用後に水環境中などへ残留し, 負荷を与える可能性が懸念される. そのため, 優れた分子材料の設計・合成と同時に, 水環境中からの隔離や分解など環境負荷低減のための技術開発が将来的に重要となると考えられる.

\* 原稿受付 2017年2月28日

<sup>\*1</sup> 応用理工学専攻 大学院生<sup>\*2</sup> 工学部 環境生命化学科学生<sup>\*3</sup> 環境情報学部 環境・食品科学科

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

今回、水に可溶化させる(水環境中から隔離する)ために使用するシクロデキストリン (CD) 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<sup>(12-14)</sup>。これまで、本研究室では工業用分子の水環境からの隔離や分解技術の開発を目的として、フォトクロミック分子、オリゴ-*p*-フェニレン類, Phenanthrene (PH) や Chrysene (Ch) などの PAHs を対象に、CD の包接効果を用いた水溶液への可溶化および光分解の1つとしてレーザー光を用いた2光子イオン化(TPI)を検討してきた。また、イオン化量子収率( $\Phi_{\text{ion}}$ )が蛍光寿命( $\tau$ )、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明らかにしている<sup>(15-22)</sup>。オリゴ-*p*-フェニレン類のTPIにおいては、ベンゼン環の数の差異に伴う包接錯体形成の変化によって $\Phi_{\text{ion}}$ に差が生じること、ベンゼン環が3つのターフェニルが最も効率的にイオン化することも見出している<sup>(19)</sup>。

本研究ではPHよりもベンゼン環が2つ、Chよりもベンゼン環が1つ多いPiを対象として、レーザー光照射を用いたCD水溶液中でのTPIを検討した。また、 $\Phi_{\text{ion}}$ を算出し、 $\Phi_{\text{ion}}$ と $\tau$ との関係、CDの濃度効果、ベンゼン環の数の観点からPHとChとの比較検討を系統的に行った。

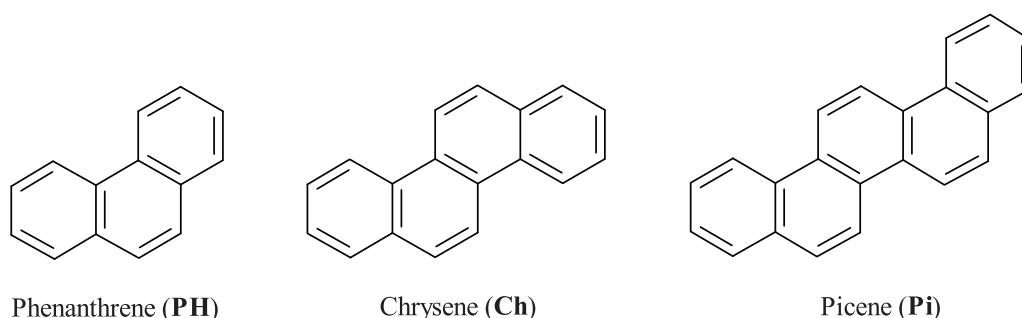


Fig. 1 Molecular structures of PH, Ch, and Pi.

## 2. 実験方法

Pi (東京化成工業株式会社,  $7.0 \times 10^{-5}$  M) をアセトニトリル ( $\text{CH}_3\text{CN}$ : 和光純薬株式会社, 純度 99%以上, 分光分析用) で溶解した溶液と各 CD ( $\alpha$ -CD,  $\beta$ -CD (ナカライテスク株式会社),  $\gamma$ -CD (関東化学株式会社)) を水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) で溶解させた溶液 ( $1.0 \times 10^{-2}$  M,  $1.0 \times 10^{-3}$  M) をそれぞれ 1:9 の体積で混合した。H<sub>2</sub>O 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。調製した溶液の吸収スペクトル, 蛍光スペクトル,  $\tau$  は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 mJ pulse<sup>-1</sup>, 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 ( $e_{\text{aq}}^-$ ) 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  $e_{\text{aq}}^-$  の吸収と Pi 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  $\mu\text{s}$  後の値を用いた。その後、 $e_{\text{aq}}^-$  濃度を分子、吸収光子数を分母として ( $\Phi_{\text{ion}}$ ) 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、 $\Phi_{\text{ion}}$  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<sup>(23)</sup>。Pi のイオン化ポテンシャル (IP) および Pi と CD の包接錯体 (Pi/CD) の最安定化構造はそれぞれサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定 (ビー・エー・エス株式会社, ALS/CHC Instruments Electro Chemical Analyzer Model 600B), 分子力学法 MM2 (Molecular Mechanics program 2, Cambridgesoft, Chem3D) の Minimize energy により算出した。また、Pi/CD 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<sub>3</sub>CN と D<sub>2</sub>O の混合溶媒 (1:9 v/v) 中における各 CD および Pi/CD の <sup>1</sup>H NMR を測定した。ここで、Pi 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 Pi と CD の包接錯体の形成

CD の空孔サイズによる **Pi** の TPI への影響を明確にするために、溶媒に露出する **Pi** の部分が最小となる状態、すなわち **Pi** が **CD** の空孔内に最も深く包接された **Pi/CD** の最安定化構造を MM2 の Minimize energy 用いて算出した (Fig. 2).  $\alpha$ -CD、 $\beta$ -CD、 $\gamma$ -CD の内径の大きさはそれぞれ 4.5 Å, 7.0 Å, 8.5 Å であり、環の深さはすべて 7.0 Å である。**Pi** の長軸、短軸はそれぞれ 13.6 Å, 4.5 Å である。包接錯体の計算結果より、 $\alpha$ -CD では **Pi** のベンゼン環の一部が包接され、 $\beta$ -CD では  $\alpha$ -CD より **Pi** が空孔内に深く包接されている。 $\gamma$ -CD では空孔内の中心深くまで包接されている可能性が示唆された。また、全ての **CD** において **Pi** と **CD** との 1:2 包接錯体形成の可能性が示唆された。

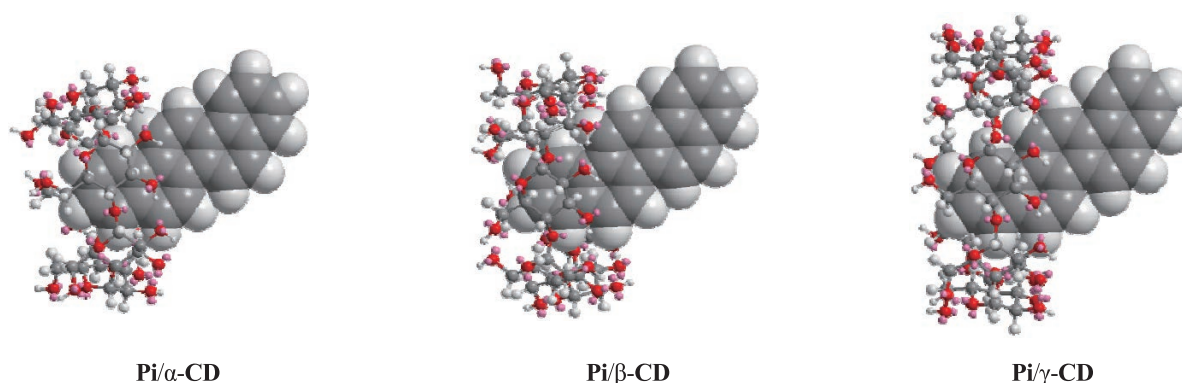


Fig. 2 Minimum energy structures of **Pi/CD** complexes calculated by MM2.

次に、**Pi** の添加による **CD** の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルのシフトより **Pi/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<sup>(19)</sup>. ここで、5 ppm 付近に観測されたピークはグルコースユニットの 1 位の  $^1\text{H}$  を示しており、**Pi** 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). 一方で、2 ppm 付近に観測された  $\text{CD}_3\text{CN}$  のピークは変化しないことが確認された (Fig. 3, right 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  $^1\text{H}$  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<sup>(19)</sup>. これらの結果および報告より、**Pi/CD** の形成が確認された。また、この低磁場シフトはいずれの **CD** においても観測された。

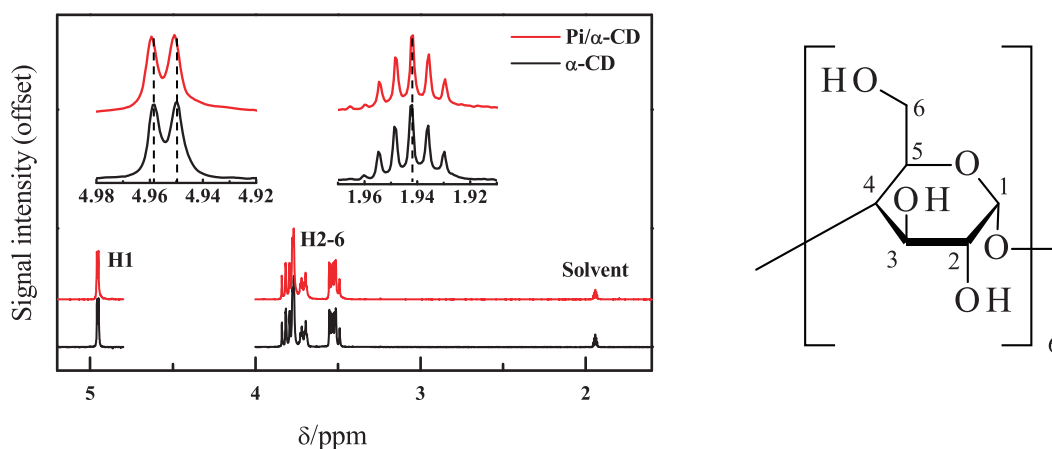


Fig. 3 Left)  $^1\text{H}$  NMR spectra (400 MHz, 25 °C) of  $\alpha$ -CD ( $1.0 \times 10^{-2}$  M) in the absence and presence of **Pi** ( $7.0 \times 10^{-6}$  M) in  $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$  (1:9 v/v). Inset shows the enlarged image of  $^1\text{H}$  NMR spectra at around 5.0 and 2.0 ppm. Right) Molecular structure of  $\alpha$ -CD.

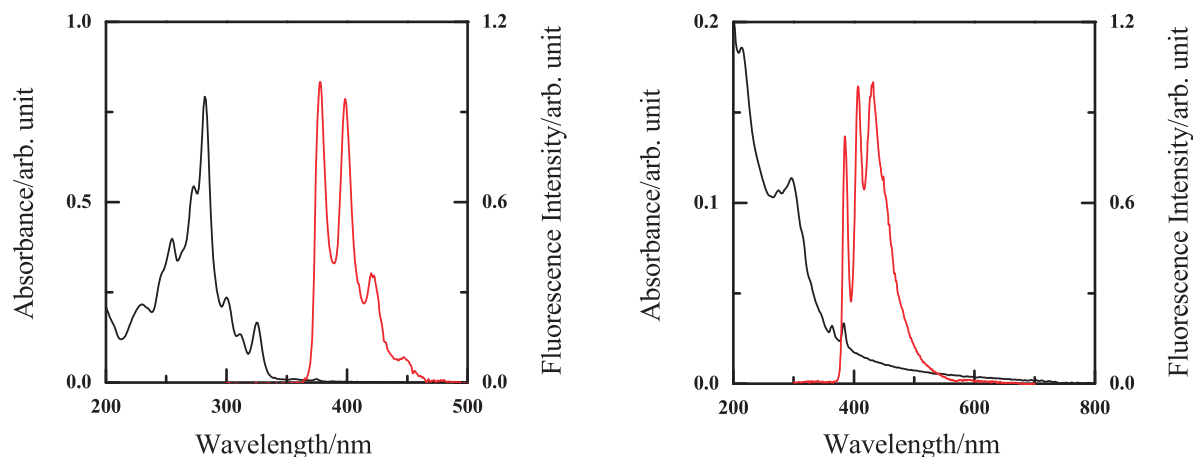


Fig. 4 Left) Absorption and fluorescence spectra of **Pi** ( $1.1 \times 10^{-5}$  M) in  $\text{CH}_3\text{CN}$  under 266-nm excitation. Right) Absorption and fluorescence spectra of **Pi** ( $7.0 \times 10^{-6}$  M) in the presence of  $\alpha\text{-CD}$  ( $1.0 \times 10^{-2}$  M) in  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$  (1:9 v/v) under 266-nm excitation.

### 3.2 **Pi** の吸収スペクトルおよび蛍光スペクトル

$\text{CH}_3\text{CN}$  中における **Pi** ( $1.1 \times 10^{-5}$  M) の吸収スペクトルを測定した結果、吸収極大波長は 280 nm 付近に観測された (Fig. 4). また、266 nm 励起下で 380 nm 付近に極大波長を示す蛍光スペクトルが観測された. 同様に、各 **CD** ( $1.0 \times 10^{-2}$  M) 共存下における **Pi** の吸収スペクトルを測定した結果、 $\text{CH}_3\text{CN}$  中における **Pi** と比較して吸収帯

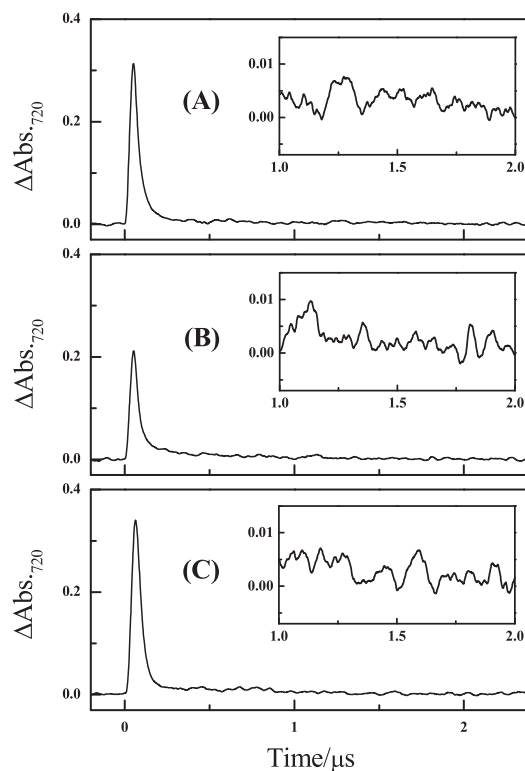


Fig. 5 Time profiles of transient absorption of **Pi** ( $7.0 \times 10^{-6}$  M) in the presence of **CD** ( $1.0 \times 10^{-2}$  M) in  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$  (1:9 v/v) after a 5 ns laser flash at 266 nm. (A)  $\alpha\text{-CD}$ , (B)  $\beta\text{-CD}$ , and (C)  $\gamma\text{-CD}$ .

がブロードに変化するとともに、可視光領域 (400-800 nm) における吸収帯の増大が観測された。この結果は、 $^1\text{H}$  NMR 測定によって確認された **Pi/CD** の形成を支持している。また、266 nm 励起下で蛍光スペクトルを測定した結果、 $\alpha$ -**CD**、 $\beta$ -**CD** 共存下では 430 nm 付近、 $\gamma$ -**CD** 共存下では 405 nm 付近に蛍光極大波長が観測された。**CD** の添加による吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルの変化は  $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$  の **CD** 添加時にも観測された。また、観測された蛍光極大波長より各 **CD** 共存下における **Pi** の励起一重項状態( $S_1$ )のエネルギー( $E_{S1}$ )は 2.9 eV と算出された。

### 3.3 Pi の TPI

各 **CD** ( $1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ ) 共存下における **Pi** ( $7.0 \times 10^{-6} \text{ M}$ ) 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  $e^-_{\text{aq}}$  に帰属する  $\Delta\text{Abs}$  が観測された (Fig. 5)。この結果は **Pi** の光イオン化を示している。しかし、CV 測定によって得られた **Pi** の標準酸化還元電位(0.34 V)より算出された IP は 6.3 eV であり、266-nm レーザー光照射による 1 光子 (4.7 eV) では **Pi** の IP に 1.6 eV 届かない。よって、**Pi** の光イオン化は  $S_1$  ( $E_{S1} = 2.9 \text{ eV}$ ) を経た段階的な 2 光子吸収による光イオン化、すなわち TPI であることが明らかとなった (Fig. 6)。

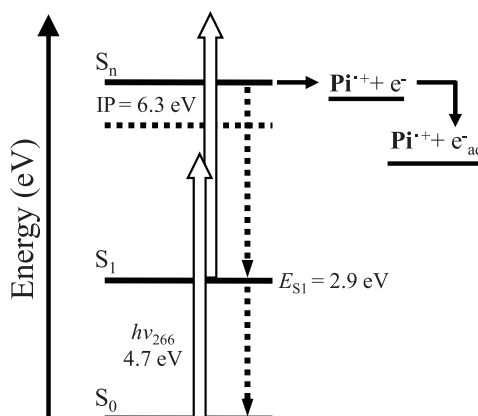


Fig. 6 Energy level diagram for TPI of **Pi** by using 266-nm laser pulse irradiation. White and dashed arrows indicate photoabsorption and energy dissipation, respectively.

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

<b>CD</b>	Conc. ( $10^{-3} \text{ M}$ )	$\Phi_{\text{ion}}$ (%)	$\tau_1$ (ns)	$\tau_2$ (ns)	$\tau_{\text{av}}$ (ns)	$A_1$ (%)	$A_2$ (%)	CHI
$\alpha$ - <b>CD</b>	10	$3.4 \pm 0.1$	4.9	18.2	6.1	91.0	9.0	1.00
	1	$14.8 \pm 1.3$	4.5	15.4	5.7	89.2	10.8	1.00
$\beta$ - <b>CD</b>	10	$1.9 \pm 0.1$	5.5	2.7	3.5	69.2	30.8	1.00
	1	$12.7 \pm 0.5$	4.3	14.1	5.3	89.3	10.7	1.00
$\gamma$ - <b>CD</b>	10	$1.7 \pm 0.1$	3.9	35.6	6.3	92.6	7.4	1.06
	1	$12.3 \pm 0.7$	5.0	19.0	6.2	91.5	8.5	1.00

### 3.4 Pi のイオン化量子収率と蛍光寿命

各 **CD** 共存下における **Pi** の  $\Phi_{\text{ion}}$  と  $\tau$  を Table 1 に示す。ここで、A は成分比、CHI ( $\chi^2$ ) は 1 に近いほど解析の精度が高いことを示している。 $\alpha$ -**CD**、 $\beta$ -**CD**、 $\gamma$ -**CD** ( $1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ ) 共存下における **Pi** の  $\Phi_{\text{ion}}$  はそれぞれ  $3.4 \pm 0.1\%$ 、 $1.9 \pm 0.1\%$ 、 $1.7 \pm 0.1\%$  と算出され、**CD** の空孔サイズに依存して  $\Phi_{\text{ion}}$  が減少することが確認された。また、この時の **Pi** の  $\tau_{\text{av}}$  は  $\alpha$ -**CD**、 $\beta$ -**CD**、 $\gamma$ -**CD** 共存下においてそれぞれ 6.1 ns、3.5 ns、6.3 ns と得られ、各 **CD** 共存下における **Pi** の  $\Phi_{\text{ion}}$  が  $\tau$  に依存しないことが明らかとなった (Fig. 7)。これらの結果は、各 **CD** 共存下における **Pi** の  $\Phi_{\text{ion}}$



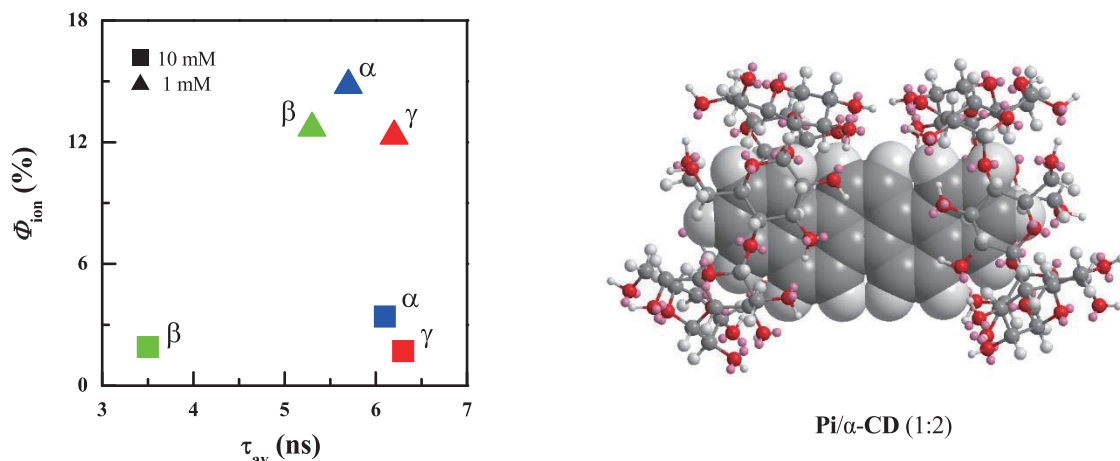


Fig. 7 Left) Plot of  $\Phi_{\text{ion}}$  vs.  $\tau_{\text{av}}$  of  $\text{Pi}$  in the presence of  $\text{CD}$  ( $1.0 \times 10^{-2}$  and  $1.0 \times 10^{-3}$  M) in  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$  (1:9 v/v). Right) Minimum energy structure of  $\text{Pi}/\alpha\text{-CD}$  (1:2) complex calculated by MM2.

が  $\text{CD}$  の空孔外へ露出した  $\text{Pi}$  が受ける溶媒和の安定化エネルギーの影響に起因していることを示唆している。添加する  $\text{CD}$  の濃度効果 ( $1.0 \times 10^{-2} \text{ M} \rightarrow 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) において、 $\alpha\text{-CD}$ 、 $\beta\text{-CD}$ 、 $\gamma\text{-CD}$  共存下における  $\text{Pi}$  の  $\Phi_{\text{ion}}$  はそれぞれ  $3.4 \pm 0.1\%$  から  $14.8 \pm 1.3\%$ 、 $1.9 \pm 0.1\%$  から  $12.7 \pm 0.5\%$ 、 $1.7 \pm 0.1\%$  から  $12.3 \pm 0.7\%$  へと増大した。ここで、 $\text{Pi}$  の  $\tau_{\text{av}}$  は  $\alpha\text{-CD}$ 、 $\beta\text{-CD}$ 、 $\gamma\text{-CD}$  共存下においてそれぞれ 6.1 ns から 5.7 ns、3.5 ns から 5.3 ns、6.3 ns から 5.2 ns へ変化した。  $\beta\text{-CD}$  を除いて  $1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$  の  $\text{CD}$  添加時と同様に、 $\text{Pi}$  の  $\Phi_{\text{ion}}$  が  $\tau$  に依存しないことが明らかとなった (Fig. 7)。よって、 $\text{CD}$  の濃度の減少に伴う  $\text{Pi}$  の  $\Phi_{\text{ion}}$  の増大は包接錯体形成の変化に起因していると考えられる。要因として、 $\text{CD}$  の濃度の減少に伴う 1:2 包接錯体 (Fig. 7) の濃度の減少が考えられ、結果として 1:1 包接錯体の濃度が増大することで溶媒和の安定化エネルギーの影響を受けやすくなったと考えられる。よって、各  $\text{CD}$  共存下における  $\text{Pi}$  の TPI 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の影響に起因していることが示唆された。

### 3.5 PH, Ch および $\text{Pi}$ の TPI の比較

以前の研究において、我々は各  $\text{CD}$  共存下における  $\text{PH}$  と  $\text{Ch}$  の TPI を報告しており、ベンゼン環の数の差による溶媒和の安定化エネルギーの受けやすさによって  $\Phi_{\text{ion}}$  が変化することを見出している<sup>(21)</sup>。そこで、 $\text{PH}$  よりもベンゼン環が 2 つ、 $\text{Ch}$  よりもベンゼン環が 1 つ多い  $\text{Pi}$  の TPI を  $\text{PH}$  および  $\text{Ch}$  と比較し、ベンゼン環の数の

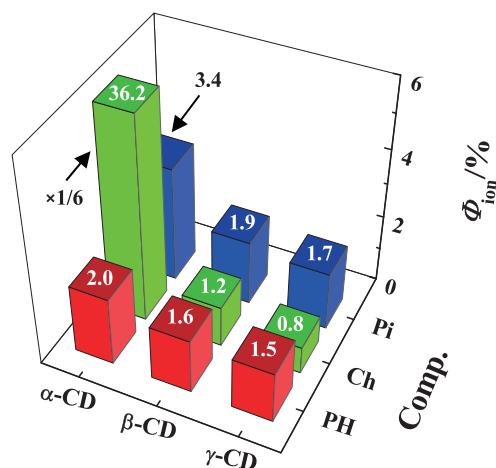


Fig. 8 The  $\Phi_{\text{ion}}$  of  $\text{Pi}$ ,  $\text{Ch}$ , and  $\text{PH}$  in the presence of  $\text{CD}$  ( $1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ ) in  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$  (1:9 v/v).

差異による分子サイズの観点から PAHs の TPI のメカニズムを検討した (Fig. 8). 各 CD 共存下における PH, Ch, Pi の  $\Phi_{\text{ion}}$  は  $\alpha$ -CD 共存下において最も高い値を示すことが確認され, PH, Ch, Pi の TPI に  $\alpha$ -CD が有用であることを見出した. また,  $\alpha$ -CD 共存下における PH, Ch, Pi の  $\Phi_{\text{ion}}$  はそれぞれ 2.0%, 36.2%, 3.4% と算出されており, Ch が最も高い  $\Phi_{\text{ion}}$  を示した. 以前に報告した PH と Ch の比較において, ベンゼン環の数が 1 つ増えることで  $\Phi_{\text{ion}}$  が増大することを見出しているが, Ch と Pi の比較においてはベンゼン環の数が 1 つ多いにも関わらず  $\Phi_{\text{ion}}$  が減少することが確認された. ここで,  $\alpha$ -CD 共存下における Ch および Pi の  $\tau_{\text{av}}$  は 12.0 ns, 6.1 ns であることから, Ch および Pi の TPI においては  $\tau$  に起因していると考えられる.  $\beta$ -CD,  $\gamma$ -CD 共存下においては Pi の  $\Phi_{\text{ion}}$  が最も高い値を示した. この結果は, ベンゼン環の数の増大によって溶媒和の安定化エネルギーの影響を受けやすくなったためと示唆された. これらの結果より,  $\alpha$ -CD 共存下における Ch のみ特異的な TPI を示すものの, ベンゼン環の数の増大による溶媒和の安定化エネルギーの受けやすさが PAHs の TPI に起因していることが示唆された.

#### 4. 結 言

本研究では, 環境負荷低減のための光分解技術の開発や光分解の 1 つである TPI のメカニズムの解明を目的として, PH よりもベンゼン環が 2 つ, Ch よりもベンゼン環が 1 つ多い Pi を対象として, レーザー光照射を用いた CD 水溶液中での TPI を検討した. また,  $\Phi_{\text{ion}}$  を算出し,  $\Phi_{\text{ion}}$  と  $\tau$  との関係, CD の濃度効果, ベンゼン環の数の観点から PH と Ch との比較検討を行った.

各 CD 共存下における Pi に対して 266-nm レーザー光を照射後,  $e_{\text{aq}}^-$  の  $\Delta\text{Abs.}$  が観測されたことから Pi の TPI が明らかとなった. Pi の  $\Phi_{\text{ion}}$  は  $\alpha$ -CD 共存下において最も高い値を示し,  $\alpha$ -CD が Pi の TPI に有用であることを見出した. また, 各 CD 共存下における Pi の TPI は CD の空孔サイズの変化に伴う溶媒和の安定化エネルギーに起因しているとし唆された. CD の濃度効果 ( $1.0 \times 10^{-2} \text{ M} \rightarrow 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) においては, CD の濃度の減少に伴う  $\Phi_{\text{ion}}$  の増大が観測され, 包接錯体形成の変化による溶媒和の安定化エネルギーに起因していることが示唆された.

PH, Ch, Pi の TPI においては,  $\alpha$ -CD が最も有用であることを見出した. また, 各 CD 共存下における PAHs の TPI におけるベンゼン環の数の観点からの比較では, ベンゼン環の数の増大に伴う溶媒和の安定化エネルギーの受けやすさによって  $\Phi_{\text{ion}}$  が増大することを見出した.

#### 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) L. Zhang, Y. Cao, N. S. Colella, Y. Liang, J.-L. Bredas, K. N. Houk and A. L. Briseno, "Unconventional, Chemically Stable, and Soluble Two-Dimensional Angular Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: From Molecular Design to Device Applications", *Accounts of Chemical Research*, Vol. 48, No. 3 (2015), pp. 500-509.
- (2) S. Fiat Varol, S. Sayin, S. Eymur, Z. Merdan and D. Unal, "Optical performance of efficient blue/near UV nitropyridine-conjugated anthracene (NAMA) based light emitting diode", *Organic Electronics*, Vol. 31, No. (2016), pp. 25-30.
- (3) S. Thomas, J. Ly, L. Zhang, A. L. Briseno and J.-L. Bredas, "Improving the Stability of Organic Semiconductors: Distortion Energy versus Aromaticity in Substituted Bistetracene", *Chemistry of Materials*, Vol. 28, No. 23 (2016), pp. 8504-8512.
- (4) Y. Li, R. G. Clevenger, L. Jin, K. V. Kilway and Z. Peng, "Spin-Coated Thin Films of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Exhibiting High SCLC Hole Mobilities", *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 120, No. 2 (2016), pp. 841-852.
- (5) Y. Li, R. Clevenger, K. Scheel, K. V. Kilway and Z. Peng, "High-mobility polycyclic aromatic hydrocarbon-based hole-transporting materials for highly efficient perovskite solar cells", *Abstracts, 51st Midwest Regional Meeting of the American Chemical Society, Manhattan, KS, United States, October 26-28*, Vol. No. (2016), pp. MWRM-422.

- (6) H. Omachi, T. Nakayama, E. Takahashi, Y. Segawa and K. Itami, "Initiation of carbon nanotube growth by well-defined carbon nanorings", *Nature Chemistry*, Vol. 5, No. 7 (2013), pp. 572-576.
- (7) K. Kawasumi, Q. Zhang, Y. Segawa, L. T. Scott and K. Itami, "A grossly warped nanographene and the consequences of multiple odd-membered-ring defects", *Nature Chemistry*, Vol. 5, No. 9 (2013), pp. 739-744.
- (8) A. Okemoto, K. Kishishita, S. Maeda, S. Gohda, M. Misaki, Y. Koshiba, K. Ishida, T. Horie, K. Taniya, Y. Ichihashi and S. Nishiyama, "Application of picene thin-film semiconductor as a photocatalyst for photocatalytic hydrogen formation from water", *Applied Catalysis, B: Environmental*, Vol. 192, No. (2016), pp. 88-92.
- (9) T. Hosokai, A. Hinderhofer, F. Bussolotti, K. Yonezawa, C. Lorch, A. Vorobiev, Y. Hasegawa, Y. Yamada, Y. Kubozono, A. Gerlach, S. Kera, F. Schreiber and N. Ueno, "Thickness and substrate dependent thin film growth of picene and impact on the electronic structure", *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 119, No. 52 (2015), pp. 29027-29037.
- (10) T. P. Nguyen, J. H. Shim and J. Y. Lee, "Density Functional Theory Studies of Hole Mobility in Picene and Pentacene Crystals", *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 119, No. 21 (2015), pp. 11301-11310.
- (11) H. Okamoto, S. Hamao, H. Goto, Y. Sakai, M. Izumi, S. Gohda, Y. Kubozono and R. Eguchi, "Transistor application of alkyl-substituted picene", *Scientific Reports*, Vol. 4, No. (2014), pp. 5048.
- (12) M. V. Rekharsky and Y. Inoue, "Complexation Thermodynamics of Cyclodextrins", *Chemical Reviews (Washington, D. C.)*, Vol. 98, No. 5 (1998), pp. 1875-1917.
- (13) 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.
- (14) S. Hamai and A. Nakamura, "Inclusion complexes of cyclodextrins in aqueous solutions", *Handbook of Photochemistry and Photobiology*, Vol. 3, No. (2003), pp. 59-119.
- (15) 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.
- (16) 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.
- (17) 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. 441-446.
- (18) 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. 325-330.
- (19) 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.
- (20) 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.
- (21) 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.
- (22) 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. 369-374.
- (23) 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)