

# 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

竹下 達哉<sup>\*1</sup>, 笠羽 祐太<sup>\*1</sup>, 窪田 恭平<sup>\*2</sup>, 矢野 篤<sup>\*2</sup>, 原 道寛<sup>\*3</sup>

## Two-Photon Ionization of Chrysene and Phenanthrene in Cyclodextrin Aqueous Solution

Tatsuya TAKESHITA<sup>\*1</sup>, Yuuta KASABA<sup>\*1</sup>, Kyouhei KUBOTA<sup>\*2</sup>, Atsushi YANO<sup>\*2</sup> and

Michihiro HARA<sup>\*3</sup>

<sup>\*1</sup> Student of Department of Applied Science and Engineering

<sup>\*2</sup> Student of Department of Environmental and Biological Chemistry

<sup>\*3</sup> Department of Environmental and Biological Chemistry

Formations of chrysene (**Ch**) and phenanthrene (**PH**) radical cation and hydrated electrons during two-photon ionization (TPI) of **Ch** and **PH** in the presence of cyclodextrins (**CD**) were studied by transient absorption measurement using 266-nm laser flash photolysis (LFP) technique. Ionization of **Ch** occurred within the time interval of the laser flash (5 ns) to give the radical cation, which was confirmed by the observation of hydrated electrons at 720 nm in the presence of  $\alpha$ -,  $\beta$ - and  $\gamma$ -**CD** in water. The electron was generated by two-photon excitation by means of simultaneous irradiation from a 266-nm laser. The ionization quantum yield ( $\Phi_{\text{ion}}$ ) of **Ch** obtained by LFP in the presence of  $\alpha$ -,  $\beta$ - and  $\gamma$ -**CD** ( $1.0 \times 10^{-2}$  M) were  $36.2 \pm 2.2\%$ ,  $1.2 \pm 0.7\%$  and  $0.8 \pm 0.4\%$ , respectively. Additionally,  $\Phi_{\text{ion}}$  of **Ch** in the presence of **CDs** was due to the stabilization energy of solvation. These behaviors suggest that the useful two-photon ionization results from the complexes of **Ch** and  $\alpha$ -,  $\beta$ - and  $\gamma$ -**CD**, respectively. In the case of changed concentration of **CDs** (from  $1.0 \times 10^{-2}$  M to  $1.0 \times 10^{-3}$  M),  $\Phi_{\text{ion}}$  of **Ch** in the presence of  $\alpha$ -**CD** was dependent on the fluorescence lifetime ( $\tau$ ). In contrast,  $\Phi_{\text{ion}}$  of **Ch** in the presence of  $\beta$ - and  $\gamma$ -**CD** increased with decreasing  $\beta$ - and  $\gamma$ -**CD** concentration, and independent on the  $\tau$ . This result suggested that increase of  $\Phi_{\text{ion}}$  was due to the stabilization energy of solvation with change of formation of inclusion complexes **Ch** and **CDs**. In this study, we found that TPI of **Ch** depended on the properties of the complexes with **CDs**. Finally, we compared  $\Phi_{\text{ion}}$  of **Ch** and **PH**, which was observed two-photon ionization process of **PH** in the presence of  $\alpha$ -,  $\beta$ - and  $\gamma$ -**CD** in water.

**Key Words** : Two-Photon Ionization, Laser Flash Photolysis, Cyclodextrin, Chrysene, Phenanthrene

## 1. 緒 言

多環芳香族化合物は、有機 EL 素子や機能性材料などに使用される物質の一つであり、高い耐久性（耐候性や難水溶性）を有している。また、食品添加物でもあるシクロデキストリン（**CD**）の包接効果を使用することで、水に不溶な多環芳香族炭化水素を水溶液に溶解し、**CD** との会合定数の決定、抗腫瘍剤<sup>(1)</sup>、超分子反応プラットフォーム<sup>(2)</sup>、ドラッグデリバリー<sup>(3)</sup>、抗がん剤<sup>(4)</sup>などの研究が行われている。**CD** は食品添加物や医薬品の分野で、食品の凝固剤や消臭剤、可溶化による薬剤の吸収効率の増大など様々な用途に用いられている<sup>(5)</sup>。しかしながら、耐候性や難水溶性を有する多環芳香族化合物は、環境汚染や環境負荷リスクの原因となる物質としても問題視されている。そのため、有機溶媒中などの研究を中心に、光分解や光イオン化の研究が行われている。中でも chrysene : **Ch** (Fig.1) はパイプラインより土壤中に漏洩した多環芳香族化合物による汚染度合いの調査を目的とした研究においても検討されていた物質の一つであり<sup>(6)</sup>、解毒酵素に対する **Ch** の影響を評価することを目的とした研究<sup>(7)</sup> や学術的な視点から ns-ps の二色ニレーザフラッシュフォトリシス法で直接的に測定した **Ch** の寿命に基づいた、高励起三重項状態での **Ch** から二分子三重項エネルギー移動の速度定数の検討も行われている<sup>(8)</sup>。

原稿受付 2015 年 2 月 27 日

<sup>\*1</sup> 応用理工学専攻大学院生

<sup>\*2</sup> 環境生命化学科学生

<sup>\*3</sup> 環境生命化学科

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

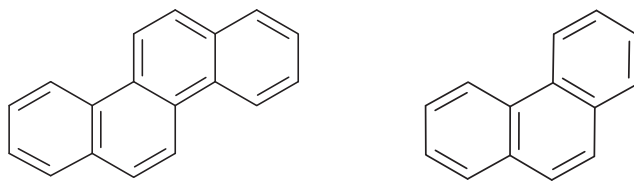


Fig.1 Molecular structures of PH (Left) and Ch (Right).

本研究室ではこれまで、**CD** 共存下における低負荷環境水溶液中でのビフェニルやターフェニルなどの多環芳香族化合物を対象に、2光子イオン化 (two-photon ionization: TPI) の検討を行ってきた<sup>(9-17)</sup>. TPI とは、物質に周波数 $\nu$ の強い光を入射させた時、2つの $h\nu$ のエネルギー、あるいは2つの周波数 $\nu_1$ と $\nu_2$ の光を入射させたとき $h\nu_1+h\nu_2$ のエネルギーを物質が吸収または放出 (遷移) し、ラジカルカチオンと電子を生成することである. この TPI<sup>(9-32)</sup> は一般的に、蛍光寿命( $\tau$ )が長いほうが、2光子目の吸収が増すことで TPI が起こりやすくなると言われている. 本研究では **Ch** を対象とし、各種 **CD** 共存下における水溶液にレーザー光パルス照射を用いたレーザーフラッシュフォトリシス法により、TPI の検討を行った. また、**Ch** よりベンゼン環が1つ少ない **PH** の TPI を検討し、分子の大きさの違いの観点から **Ch** と **PH** の比較検討を行った.

## 2. 実験方法

サンプルとしてアセトニトリル (ACN: 和光純薬株式会社, 純度 99%以上, 分光用) 中における **Ch** (東京化成工業株式会社, 純度 97%) または **PH** (東京化成工業株式会社, 純度 98.5%) と水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) 中における各 **CD** ( $\alpha$ -**CD**,  $\beta$ -**CD**,  $\gamma$ -**CD**) ( $1.0 \times 10^{-3}$  M,  $1.0 \times 10^{-2}$  M) を 1:9 の体積比で混合し、溶液を作製した.  $\text{H}_2\text{O}$  は超純水製造装置 (arium 611DI, sartorius stedim biotech) によって準備された. 全ての試薬は精製を行わずに使用された. その後、サンプルの吸収スペクトル、蛍光スペクトルをそれぞれ分光光度計 (HITACHI, U-3310), 蛍光分光光度計 (Perkin Elmer, LS55) で測定した. また、 $\tau$  を蛍光寿命測定装置 (HAMAMATSU, C11367) で測定した.

レーザーフラッシュフォトリシスは Nd:YAG レーザー (266-nm, 5 ns (Spectra-Physics GCR-130-10)) を使用して行われた. 今回、水和電子の過渡吸収 ( $\Delta\text{O.D.}$ ) を観測するために観測波長を 720 nm とした. 得られた水和電子濃度を求め、 $\Phi_{\text{ion}}$  を算出した<sup>(9-17)</sup>. また、 $\Phi_{\text{ion}}$  は吸収光子濃度を分母とし、サンプルにレーザー光照射時に生じた水和電子の濃度を分子として算出した<sup>(9-17)</sup>. 吸収光子濃度の算出には、ベンゾフェノンの三重項励起状態の過渡吸収をアクチノメーターとして用いた. **Ch** と **PH** のイオン化ポテンシャル (I.P.) はサイクリックボルタメトリー (CV) 測定で算出した. CV 測定とは、電極電位を直線的に掃引し、応答電流を測定する方法であり、溶媒に ACN, 溶質に **Ch** または **PH**, 電解液に過塩素酸テトラブチルアンモニウム (0.1 M), 参照電極に硝酸銀 ( $1.0 \times 10^{-2}$  M), 標準溶液としてフェロセン ( $1.0 \times 10^{-2}$  M) を用いて測定を行った. また、最安定化構造は、分子力学法 MM2 (Molecular Mechanics program 2) の Minimize energy を用いて算出した.

## 3. 結果・考察

### 3.1 吸収スペクトル・蛍光スペクトル

ACN 中における **Ch** の吸収極大波長は 266 nm に観測され紫外領域にのみ吸収が観測された (Fig. 2). また、蛍光極大波長は 381 nm に観測された. ACN/ $\text{H}_2\text{O}$  (1/9 v/v) 溶液中における  $\alpha$ -**CD** ( $1.0 \times 10^{-2}$  M) 共存下の **Ch** ( $1.1 \times 10^{-6}$  M) の吸収極大波長、蛍光極大波長は ACN 中における **Ch** と同様の波長に観測された. しかし、 $\alpha$ -**CD** 添加によって **Ch** の吸収スペクトルバンドはブロードに変化し、可視光領域 (340-500 nm) における吸収が観測された. このことから、**Ch** が **CD** に包接されているということが示唆された. また、難水溶性を有する **Ch** が、ACN/ $\text{H}_2\text{O}$  (1/9 v/v) 溶液中において懸濁しなかったことから、**Ch** に  $\alpha$ -**CD** が包接することで水に可溶となったことが示

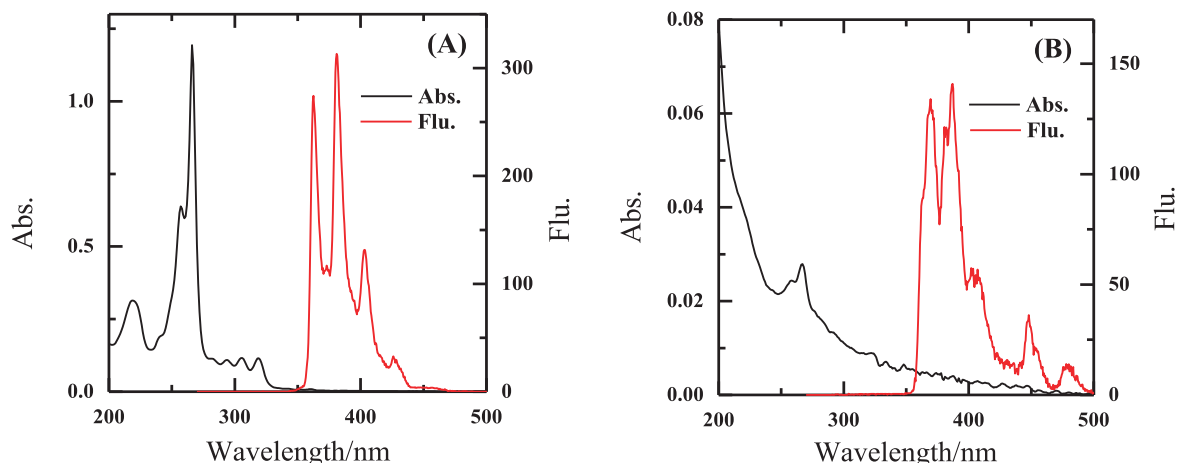


Fig. 2 (A) Absorption (black line) and fluorescence (red line) spectra of **Ch** ( $1.1 \times 10^{-6}$  M) in ACN and (B) absorption (black line) and fluorescence (red line) spectra of **Ch** ( $1.1 \times 10^{-6}$  M) in the presence of  $\alpha$ -CD ( $1.0 \times 10^{-2}$  M) in ACN/H<sub>2</sub>O (1/9 v/v).

唆された.  $\beta$ -CD,  $\gamma$ -CD 添加時にも, **Ch** の懸濁は見られず,  $\alpha$ -CD 共存下と同様の極大波長を示す吸収スペクトル・蛍光スペクトルが得られた.

### 3.2 Ch の 2 光子イオン化

**Ch** の蛍光極大波長 381 nm より, 励起一重項エネルギー ( $S_1$ ) は 3.3 eV と算出された. また, CV 測定から算出された実測値より, 酸化還元電位 ( $E_{1/2}^{ox} = 0.79$  eV) を算出し, 水溶液中における **Ch** の I.P. を 7.0 eV と求めた<sup>(9-17)</sup>. **Ch** のエネルギーダイアグラムを Fig. 3 に示す.

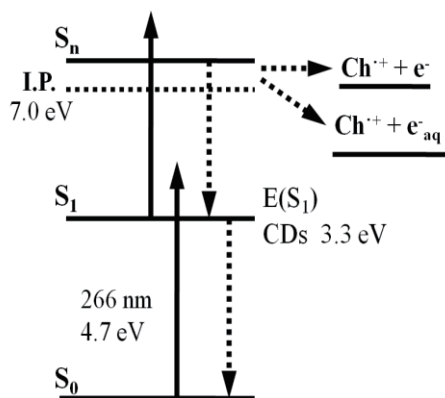


Fig. 3 Energy levels diagram for **Ch** in the ground state and excited state.

ACN/H<sub>2</sub>O (1/9 v/v) 水溶液中における各 CD ( $1.0 \times 10^{-2}$  M) 共存下の **Ch** に 266-nm レーザー光を照射した直後, 観測波長 720 nm において  $\Delta O.D.$  が観測された. これは, 水和電子に帰属していると考えられ, **Ch** の光イオン化が示唆された. しかし, 1 光子 (4.7 eV) では I.P. (7.0 eV) に 2.3 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, 2 光子以上が関与した段階的な励起によるイオン化過程が考えられる. すなわち, TPI であることが示唆された. 同様に, ACN/H<sub>2</sub>O (1/9 v/v) 水溶液中における各 CD ( $1.0 \times 10^{-3}$  M) 共存下の **Ch** でも水和電子の  $\Delta O.D.$  が観測され, TPI であることが示唆された. 各 CD 共存下の **Ch** の過渡吸収減衰曲線を Fig. 4 に示す. また, 今回得られた  $\Phi_{ion}$  はレーザー照射から, 1.5  $\mu$ s 後の  $\Delta O.D.$  値を用いて算出を行った. これは, レーザー照射直

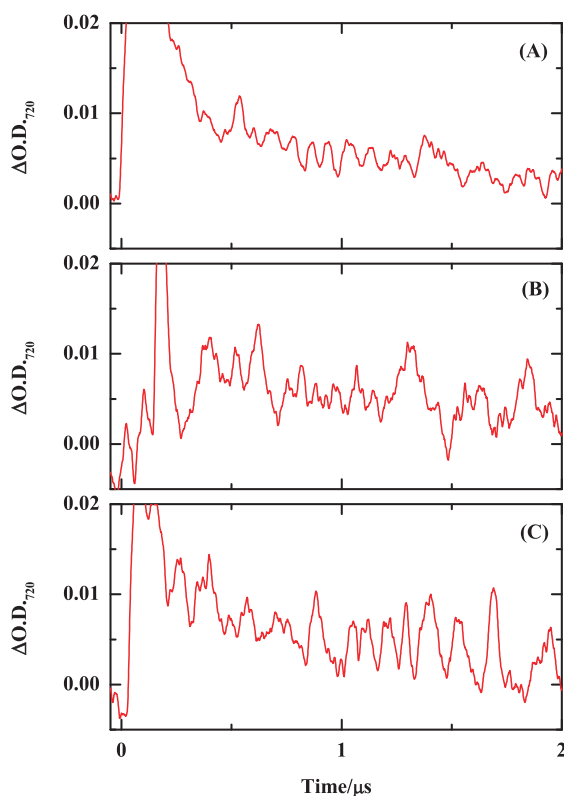


Fig. 4 Time profiles of  $\Delta O.D._{720}$  during 266-nm laser flash photolysis of **Ch** ( $1.1 \times 10^{-6}$  M) in the presence of (A)  $\alpha$ -CD, (B)  $\beta$ -CD, (C)  $\gamma$ -CD ( $1.0 \times 10^{-2}$  M) in air-saturated ACN/H<sub>2</sub>O (1/9 v/v).

後の水和電子の吸収と **Ch** のトリプレットの吸収が重なって観測される可能性があるので、その減衰が観測されない 1.5  $\mu s$  後の  $\Delta O.D.$  値を用いた。

### 3.3 最安定化構造

CD 共存下における **Ch** の TPI は、CD の空孔の内径に起因する包接錯体形成による寄与を受けることが予想される。そこで本研究では、分子力学法 MM2 を用いて最安定構造を算出した (Fig. 5) 。この MM2 により得られた最安定化構造から各 CD での構造の違いを比較検討した。各 CD の内径は  $\alpha$ -CD,  $\beta$ -CD,  $\gamma$ -CD それぞれ 4.5 Å, 7.0 Å, 8.5 Å, 環の深さはいずれも 7.0 Å である。**Ch** の長軸, 短軸はそれぞれ 9.3 Å, 4.4 Å である。MM2 の算出結果より、 $\alpha$ -CD では **Ch** のベンゼン環の一部が包接されていることが示唆された。 $\beta$ -CD,

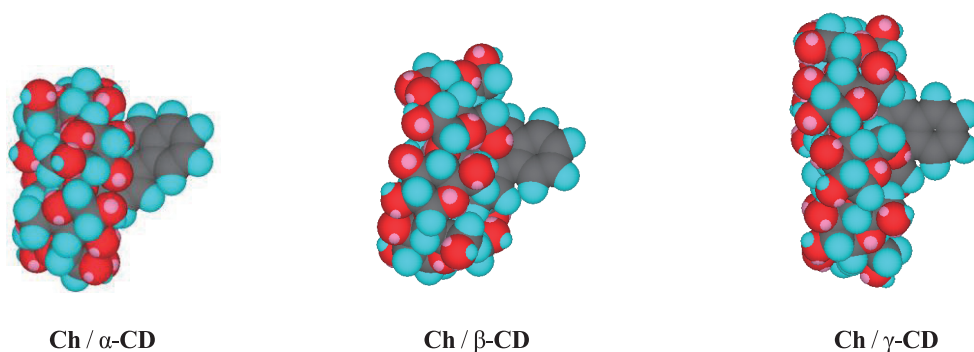


Fig.5 Minimum energy structure of **Ch**/CDs complexes calculated by MM2.

$\gamma$ -CD においては空孔の内径が広く、 $\alpha$ -CD よりも深く包接されている。 $\alpha$ -CD 共存下では、溶媒に露出している面積が広いと、溶媒和の安定化エネルギーを受けやすいと考えられる。そのため、光イオン化において、TPI 効率の向上が期待される。

Table 1 Ionization quantum yields ( $\Phi_{\text{ion}}$ ) and fluorescence lifetimes ( $\tau$ ) of Ch ( $1.1 \times 10^{-6}$  M) in the presence of CDs in ACN/H<sub>2</sub>O (1/9 v/v).

CD	mM	$\Phi_{\text{ion}}(\%)$	$\tau_1(\text{ns})$	$\tau_2(\text{ns})$	$A_1(\%)$	$A_2(\%)$	$\tau_{\text{av}}(\text{ns})$	CHI
$\alpha$ -CD	10	36.2 $\pm$ 2.2	4.3	17.3	40.4	59.5	12.0	1.00
	1	8.3 $\pm$ 0.4	5.2	15.0	48.9	51.5	10.2	1.00
$\beta$ -CD	10	1.2 $\pm$ 0.7	5.4	36.5	11.7	88.3	32.9	1.00
	1	9.2 $\pm$ 0.4	2.8	19.4	77.0	23.0	6.4	1.00
$\gamma$ -CD	10	0.8 $\pm$ 0.4	4.7	34.7	5.1	94.9	33.6	1.00
	1	7.2 $\pm$ 0.7	3.7	16.3	47.7	52.3	10.3	1.00

### 3.4 Ch のイオン化量子収率と蛍光寿命

各 CD ( $1.0 \times 10^{-3}$  M,  $1.0 \times 10^{-2}$  M) 共存下における Ch の  $\Phi_{\text{ion}}$  と  $\tau$  を Table 1 に示す。各 CD ( $1.0 \times 10^{-2}$  M) 共存下における Ch の  $\Phi_{\text{ion}}$  は、 $\alpha$ -CD,  $\beta$ -CD,  $\gamma$ -CD それぞれ 36.2%, 1.2%, 0.8% と算出された。ACN 中における Ch の  $\tau$  が 2.0 ns を示したことから、 $\tau_1$ ,  $\tau_2$  はそれぞれ、比較的フリーな Ch, 各 CD と Ch との包接錯体の  $\tau$  と仮定された。 $\tau_{\text{av}}$  は  $\tau_1$  と  $\tau_2$  の平均である。ここで、 $\alpha$ -CD,  $\beta$ -CD,  $\gamma$ -CD 共存下における Ch の  $\tau_{\text{av}}$  が 12.0 ns, 32.9 ns, 33.6 ns を示したことから、各 CD ( $1.0 \times 10^{-2}$  M) 共存下における Ch の  $\Phi_{\text{ion}}$  は  $\tau_{\text{av}}$  以外の影響が起因している可能性が考えられ、その一つとして、溶媒和の安定化エネルギーの影響が示唆される。

$\alpha$ -CD 共存下の Ch の  $\Phi_{\text{ion}}$  が他の CD と比べて 2 倍以上大きい値を示したのは、Ch の長軸、短軸がそれぞれ 9.3 Å, 4.4 Å であるのに対して、 $\alpha$ -CD の空孔内が 4.5 Å と比較的小さいため、溶媒に露出した表面積が広く、溶媒和の影響を他の CD に比べて受けやすくなっているためと考えられる。 $\beta$ -CD,  $\gamma$ -CD 共存下の Ch は、Ch の分子サイズに対して空孔の内径が大きいと、空孔内に深く包接されことで、溶媒和の影響を受けにくく、 $\Phi_{\text{ion}}$  が低下したと示唆される。また、 $\beta$ -CD,  $\gamma$ -CD 共存下の Ch は、Ch と CD の 1:2 包接錯体を形成し、溶媒和の影響を受けにくくなっていると考えられる<sup>(36)</sup>。

添加する CD の濃度効果 ( $1.0 \times 10^{-2}$  M から  $1.0 \times 10^{-3}$  M) において、Ch の  $\Phi_{\text{ion}}$  は、 $\alpha$ -CD,  $\beta$ -CD,  $\gamma$ -CD 共存下でそれぞれ 36.2% から 8.3%, 1.2% から 9.2%, 0.8% から 7.2% へと変化した。 $\alpha$ -CD 共存下では Ch の  $\Phi_{\text{ion}}$  が減少したのに対し、 $\beta$ -CD,  $\gamma$ -CD 共存下における Ch の  $\Phi_{\text{ion}}$  は増大することが観測された。これは、 $\alpha$ -CD 共存下における Ch の  $\tau_{\text{av}}$  が 12.0 ns から 10.2 ns へと短くなり、2 光子吸収が起こりにくくなったことに起因していると考えられる。 $\beta$ -CD,  $\gamma$ -CD 共存下の Ch の  $\Phi_{\text{ion}}$  の増大は、 $\Phi_{\text{ion}}$  が  $\tau_{\text{av}}$  に依存していないことから、CD 濃度の減少に伴って、溶媒和の影響を受けやすくなったことに起因していると考えられる。よって、各 CD ( $1.0 \times 10^{-2}$  M) 共存下における Ch の TPI においては溶媒和が寄与し、CD の濃度効果 ( $1.0 \times 10^{-2}$  M から  $1.0 \times 10^{-3}$  M) においては、 $\alpha$ -CD 共存下の場合は  $\tau$  に依存し、 $\beta$ -CD,  $\gamma$ -CD 共存下の場合では溶媒和が影響することを見出した。

### 3.5 PH のイオン化量子収率と蛍光寿命

Ch と同様に、各 CD 共存下における PH に 266-nm レーザー光を照射した直後、観測波長 720 nm に  $\Delta$ O.D. が観測されたことから、PH の I.P. (6.3 eV) を超えた TPI が起こったことが示唆された。 $\alpha$ -CD,  $\beta$ -CD,  $\gamma$ -CD 共存下における PH の  $\Phi_{\text{ion}}$  はそれぞれ 2.0%, 1.6%, 1.6%,  $\tau_2$  はそれぞれ 38.9 ns, 47.0 ns, 44.5 ns と算出された (Table 2)。この結果より、各 CD 共存下における PH の TPI は  $\tau$  には依存せず、CD の空孔サイズに起因する溶媒和の安定化エネルギーの影響によって  $\Phi_{\text{ion}}$  が増大することが示唆された。また、CD の濃度効果では、濃度の減少に伴って  $\Phi_{\text{ion}}$  の減少が観測された。 $\tau_2$  は各 CD 共存下においてそれぞれ 37.7 ns, 39.8 ns, 39.6 ns と算出された。よって、各 CD



共存下 ( $1.0 \times 10^{-2}$  M) 共存下では, 溶媒和の安定化エネルギーによって  $\Phi_{\text{ion}}$  が増大する一方で, **CD** の濃度効果では, **PH** の TPI は  $\tau$  に依存することを見出した.

Table 2 Ionization quantum yields ( $\Phi_{\text{ion}}$ ) and fluorescence lifetimes ( $\tau$ ) of **PH** ( $1.1 \times 10^{-5}$  M) in the presence of **CDs** in ACN/H<sub>2</sub>O (1/9 v/v).

CD	mM	$\Phi_{\text{ion}}$ (%)	$\tau_1$ (ns)	$\tau_2$ (ns)	A <sub>1</sub> (%)	A <sub>2</sub> (%)	$\tau_{\text{av}}$ (ns)	CHI
<b><math>\alpha</math>-CD</b>	10	2.0	2.5	38.9	13.3	86.7	1.00	2.0
	1	0.9	0.2	37.7	91.8	8.2	1.00	0.9
<b><math>\beta</math>-CD</b>	10	1.6	2.6	47.0	45.9	54.1	1.00	1.6
	1	1.1	2.3	39.8	6.9	93.1	1.03	1.1
<b><math>\gamma</math>-CD</b>	10	1.5	4.9	47.5	16.2	83.8	1.00	1.5
	1	1.0	3.1	41.6	5.8	94.2	0.98	1.0

### 3.6 Ch と PH の差異

本研究において対象とした, ベンゼン環が4つである **Ch** と1つ少ない **PH** について, 分子の大きさの違いによる TPI を検討した. **PH** の TPI は,  **$\alpha$ -CD** ( $1.0 \times 10^{-2}$  M) 共存下において最も高い 2.0% の  $\Phi_{\text{ion}}$  を観測している. また, この  $\Phi_{\text{ion}}$  は溶媒和の安定化エネルギーの寄与に起因している. **Ch** も **PH** と同様に,  **$\alpha$ -CD** 共存下において最も効率的な TPI を示した. しかし, **Ch** の  $\Phi_{\text{ion}}$  (36.2%) は **PH** の  $\Phi_{\text{ion}}$  (2.0%) よりも約 18 倍大きい値を示した. これは, ベンゼン環の数の差によるものと考えられる. 3つのベンゼン環が縮環した構造を持つ **PH** に対し, **Ch** は4つのベンゼン環が縮環した構造を持っているため, **Ch** は **PH** に比べて, 各 **CD** の空孔から溶媒に露出する面積が広くなり, 溶媒和の安定化エネルギーをより多く受けやすくなったためと示唆された. また, **PH** に対する  **$\alpha$ -CD** の濃度効果は,  $\tau$  が短くなると伴い  $\Phi_{\text{ion}}$  が減少したことから,  $\Phi_{\text{ion}}$  が  $\tau$  に依存していることを見出している. 同様に, **Ch** の TPI においても, **PH** と同様な現象が観測され,  $\tau$  に依存していることを見出した.

**$\beta$ -CD**,  **$\gamma$ -CD** 共存下における **PH** の  $\Phi_{\text{ion}}$  は 1.6%, 1.6% と算出され, **Ch** の  $\Phi_{\text{ion}}$  は  **$\beta$ -CD**,  **$\gamma$ -CD** 共存下において 1.2%, 0.8% と得られ, **PH** の  $\Phi_{\text{ion}}$  よりも低い値を示した. これは,  $\tau$  の差に起因している可能性も考えられるが,  $\tau$  の減少と  $\Phi_{\text{ion}}$  の関係より,  $\Phi_{\text{ion}}$  の減少幅が大きく観測されたことから, **Ch** と **CD** の 1:2 包接錯体形成によって, 溶媒和の影響を受けにくくなっていると考えられる. また,  **$\beta$ -CD**,  **$\gamma$ -CD** の濃度効果における **PH** の  $\Phi_{\text{ion}}$  は  $\tau$  に依存を示した. しかし,  **$\beta$ -CD**,  **$\gamma$ -CD** 共存下の **Ch** の  $\Phi_{\text{ion}}$  は  $\tau$  よりも溶媒和の影響を強く受けることが示唆された. これは, **Ch** と **CD** の 1:2 包接錯体形成の可能性が考えられることから, **CD** 濃度の減少に伴う 1:1 包接錯体の割合の増大に起因していると考えられる.

よって,  **$\alpha$ -CD** 共存下における **Ch** の TPI は, **PH** と同様に, 溶媒和の影響によって  $\Phi_{\text{ion}}$  が増大し, 濃度効果では  $\tau$  に依存を示した. 一方,  **$\beta$ -CD**,  **$\gamma$ -CD** では, 1:2 包接錯体形成による溶媒和の安定化エネルギーの寄与を受けにくく  $\Phi_{\text{ion}}$  が減少し, 濃度効果では, 1:1 包接錯体の割合の増大に起因する  $\Phi_{\text{ion}}$  の増大を見出した.

## 4. 結 言

本研究ではベンゼン環が4つの芳香族化合物である **Ch** とベンゼン環が1つ少ない **PH** を対象とし, TPI の検討を行った. また,  $\Phi_{\text{ion}}$  と  $\tau$  との比較検討, **CD** の濃度効果についても検討を行った.

各 **CD** ( $1.0 \times 10^{-2}$  M,  $1.0 \times 10^{-3}$  M) 共存下における **Ch** に 266-nm レーザー光を照射した直後に, 水和電子の  $\Delta\text{O.D.}$  が観測されたことから, **Ch** の TPI が示唆された. 各 **CD** ( $1.0 \times 10^{-2}$  M) 共存下において **Ch** の  $\Phi_{\text{ion}}$  は,  **$\alpha$ -CD** 共存下で 36.2% と最も高い値を示した.  $\tau$  との比較検討により,  $\tau$  の影響よりも溶媒和の安定化エネルギーの影響の方が大きく, **CD** 空孔の内径の大きさに起因する包接錯体形成の影響が示唆された. また, **CD** の濃度を  $1.0 \times 10^{-3}$  M に減少させた場合は,  **$\alpha$ -CD** 共存下において  $\Phi_{\text{ion}}$  が  $\tau$  に依存することを見出した. 一方,  **$\beta$ -CD**,  **$\gamma$ -CD** 共存下では **CD** 濃度の減少に伴って **Ch** と **CD** が 1:1 包接錯体を形成し, 溶媒和の安定化エネルギーの影響を受け, その結果,  $\Phi_{\text{ion}}$  は増加した.

各 **CD** ( $1.0 \times 10^{-2}$  M) 共存下における **PH** と **Ch** の差異としては、ベンゼン環の数の増加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、 $\Phi_{\text{ion}}$  が変化することが示唆された。また、 $\beta$ -**CD**,  $\gamma$ -**CD** 共存下ではベンゼン環の数が増加することで 1:2 包接錯体を形成しやすくなり、 $\Phi_{\text{ion}}$  が減少することを見出した。**CD** の濃度効果に関しては、 $\alpha$ -**CD** 共存下 **Ch** は **PH** と同様に  $\tau$  の影響を受けるものの、 $\beta$ -**CD**,  $\gamma$ -**CD** 共存下では、 $1.0 \times 10^{-2}$  M の濃度で添加した時と同様に、 $\tau$  の影響よりも溶媒和の安定化エネルギーが **Ch** の TPI に起因していることを見出した。

## 謝 辞

本研究は、文部科学省「私立大学戦略的研究基盤形成支援事業」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) H. Hama, T. Iwata, C. Tomizawa, "Absorption and degradation of propoxur in susceptible and resistant green rice leafhoppers, *Nephotettix cincticeps* Uhler (Homoptera: Cicadellidae)", *Applied Entomology and Zoology*, Vol. 14, No. 3 (1979), pp. 333-339.
- (2) C. Blaszkiewicz, H. Bricout, E. Leonard, C. Len, D. Landy, C. Cezard, F. Djedaini-Pilard, E. Monflier and S. Tilloy, "A cyclodextrin dimer as a supramolecular reaction platform for aqueous organometallic catalysis", *Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom)*, Vol. 49, No. 62 (2013), pp. 6989-6991.
- (3) G. Spada, E. Gavini, M. Cossu, G. Rassu and P. Giunchedi, "Solid lipid nanoparticles with and without hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrin: a comparative study of nanoparticles designed for colon drug delivery", *Nanotechnology*, Vol. 23, No. 9 (2012), pp. 095101/1-095101/14.
- (4) K. Gavvala, A. Sengupta and P. Hazra, "Modulation of Photophysics and pKa Shift of the Anti-cancer Drug Camptothecin in the Nanocavities of Supramolecular Hosts", *ChemPhysChem*, Vol. 14, No. 3 (2013), pp. 532-542.
- (5) (株)シクロケム, "シクロデキストリンとは? : 応用編", [http://www.cyclochem.com/CD/o\\_005.html](http://www.cyclochem.com/CD/o_005.html) (参照日 2014 年 2 月 28 日).
- (6) Cai, Xichen; Sakamoto, Masanori; Hara, Michihiro; Tojo, Sachiko; Kawai, Kiyohiko; Endo, Masayuki; Fujitsuka, Mamoru; Majima, Tetsuro "Rate Constant of Bimolecular Triplet Energy Transfer from Chrysene in the Higher Triplet Excited States", *Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 108, No. 35 (2004), pp. 7147-7150.
- (7) Rozentale, Irina; Stumpe-Viksna, Ilze; Zacs, Dzintars; Siksnas, Inese; Melngailis, Aija; Bartkevics, Vadims "Assessment of dietary exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons from smoked meat products produced in Latvia", *Food Control*, Vol. 54, (2015), pp. 16-22
- (8) Ren, Xianyun; Pan, Luqing; Wang, Lin "The detoxification process, bioaccumulation and damage effect in juvenile white shrimp *Litopenaeus vannamei* exposed to chrysene", *Ecotoxicology and Environmental Safety*, Vol. 114, (2015), pp. 44-51
- (9) 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.
- (10) 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 374180/1-374180/7.
- (11) 原道寛, 北卓弥, 河邑章宏, "シクロデキストリン存在下における 4-ジメチルベンゾニトリルのレーザー2光子イオン化", *福井工業大学研究紀要*, Vol. 39, No. (2008), pp. 249-256.
- (12) 原道寛, 北卓弥, "シクロデキストリンを共存下におけるフルオレン誘導体の2光子イオン化", *福井工業大学研究紀要*, Vol. 40, No. (2010), pp. 303-310.
- (13) 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. 411-446.
- (14) 原道寛, 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 9,9-ジメチルフルオレンの2光子イオン化", *福井工業大学研究紀要*, Vol. 42, No. (2012), pp. 435-440.
- (15) 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.

- (16) 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.
- (17) 原道寛, 笠羽祐太, 渡邊翔平, 竹下達哉, "シクロデキストリンを用いた水溶液中における  $\sigma$ -terphenyl の2光子イオン化", *福井工業大学研究紀要*, No. (2014), pp. 201-207.
- (18) R. A. McClelland, N. Mathivanan and S. Steenken, "Laser flash photolysis of 9-fluorenol. Production and reactivities of the 9-fluorenol radical cation and the 9-fluorenyl cation", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 112, No. 12 (1990), pp. 4857-4861.
- (19) J. N. Greeley, J. S. Martin, J. R. Morris and D. C. Jacobs, "Scattering aligned NO<sup>+</sup> on Ag(111): The effect of internuclear-axis direction of NO<sup>-</sup> and O<sup>-</sup> product formation", *Journal of Chemical Physics*, Vol. 102, No. 12 (1995), pp. 4996-5011.
- (20) R. Weinkauff, P. Schanen, A. Metsala, E. W. Schlag, M. Buergle and H. Kessler, "Highly efficient charge transfer in peptide cations in the gas phase: threshold effects and mechanism", *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 100, No. 47 (1996), pp. 18567-18585.
- (21) M. Hara, S. Tojo and T. Majima, "Three-Color Three-Laser Photochemistry of Di(p-methoxyphenyl)methyl Chloride", *Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 107, No. 24 (2003), pp. 4778-4783.
- (22) R. Weinkauff, L. Lehr and A. Metsala, "Local Ionization in 2-Phenylethyl-N,N-dimethylamine: Charge Transfer and Dissociation Directly after Ionization", *Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 107, No. 16 (2003), pp. 2787-2799.
- (23) M. Hara, S. Tojo and T. Majima, "Formation efficiency of radical cations of stilbene and methoxy-substituted stilbenes during resonant two-photon ionization with a XeCl excimer laser", *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, Vol. 162, No. 1 (2004), pp. 121-128.
- (24) M. Hara, S. Tojo, M. Fujitsuka and T. Majima, "Relationship between formation yield of radical cation and laser intensity during resonant two-photon ionization of stilbene and methoxyl-substituted stilbenes using a 25-ns XeCl excimer laser", *Chemical Physics Letters*, Vol. 393, No. 4-6 (2004), pp. 338-342.
- (25) M. Hara, S. Tojo, K. Kawai and T. Majima, "Formation and decay of pyrene radical cation and pyrene dimer radical cation in the absence and presence of cyclodextrins during resonant two-photon ionization of pyrene and sodium 1-pyrenesulfonate", *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 6, No. 13 (2004), pp. 3215-3220.
- (26) S. Wiedemann, A. Metsala, D. Nolting and R. Weinkauff, "The dipeptide cyclic(glycyltryptophanyl) in the gas phase: a concerted action of density functional calculations, S<sub>0</sub>-S<sub>1</sub> two-photon ionization, spectral UV/UV hole burning and laser photoelectron spectroscopy", *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 6, No. 10 (2004), pp. 2641-2649.
- (27) M. Hara, S. Samori, X. Cai, M. Fujitsuka and T. Majima, "Importance of Properties of the Lowest and Higher Singlet Excited States on the Resonant Two-Photon Ionization of Stilbene and Substituted Stilbenes Using Two-Color Two-Lasers", *Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 109, No. 43 (2005), pp. 9831-9835.
- (28) M. Hara, S. Samori, C. Xichen, M. Fujitsuka and T. Majima, "Effect of Oxygen on the Formation and Decay of Stilbene Radical Cation during the Resonant Two-Photon Ionization", *Journal of Organic Chemistry*, Vol. 70, No. 11 (2005), pp. 4370-4374.
- (29) R. Brause, H. Fricke, M. Gerhards, R. Weinkauff and K. Kleinermanns, "Double resonance spectroscopy of different conformers of the neurotransmitter amphetamine and its clusters with water", *Chemical Physics*, Vol. 327, No. 1 (2006), pp. 43-53.
- (30) F. Remacle, R. Weinkauff and R. D. Levine, "Molecule-Based Photonically Switched Half and Full Adder", *Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 110, No. 1 (2006), pp. 177-184.
- (31) S. Samori, M. Hara, S. Tojo, M. Fujitsuka and T. Majima, "Important factors for the formation of radical cation of stilbene and substituted stilbenes during resonant two-photon ionization with a 266- or 355-nm laser", *J. PhotoChem. Photobiol., A: Chem.*, Vol. 179, No. 1-2 (2006), pp. 115-124.
- (32) L. Lehr, T. Horneff, R. Weinkauff and E. W. Schlag, "Femtosecond Dynamics after Ionization: 2-Phenylethyl-N,N-dimethylamine as a Model System for Nonresonant Downhill Charge Transfer in Peptides", *Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 109, No. 36 (2005), pp. 8074-8080.
- (33) F. D'Anna, S. Riela, P. M. Lo, R. Noto, "Stability and stoichiometry of some binary fluorophore-cyclodextrin complexes", *Tetrahedron*, Vol. 60, No. 25 (2004), pp. 5309-5314.

(平成 27 年 3 月 31 日受理)