

シクロデキストリン共存下におけるベンフルラリンの2光子イオン化

竹下 達哉^{*1}, 佐々木 美緒^{*2}, 矢野 篤^{*2}, 原 道寛^{*3}

Two-Photon Ionization of Benfluralin in the Presence of Cyclodextrin

Tatsuya TAKESHITA ^{*1}, Mio SASAKI ^{*2}, Atsushi YANO ^{*2} and Michihiro HARA ^{*3}^{*1} Student of Department of Applied Science and Engineering

Photoionization of benfluralin (*N*-butyl-*N*-ethyl- α , α , α -trifluoro-2, 6-dinitro-*p*-toluidine: **Benf.**) of typical agricultural chemical was achieved with two-photon two-step excitation by using 266-nm laser pulse irradiation in the presence of cyclodextrins (CDs). The formation of the **Benf.**/CDs inclusion complex was studied by minimize energy of Molecular Mechanics program 2. Ionization of **Benf.** within the laser flash (5 ns) produced a radical cation of **Benf.** and hydrated electrons. The ionization quantum yield (Φ_{ion}) of **Benf.** in the presence of α -, β - and γ -CD calculated to be $6.2 \pm 0.1\%$, $16.0 \pm 1.0\%$ and $3.3 \pm 0.1\%$, respectively, and it is due to the property of the **Benf.**/CDs inclusion complex. The Φ_{ion} of **Benf.** in the presence of CDs (1.0×10^{-2} M) was dependent on the stabilization energy of solvation. In the case of CD concentration (1.0×10^{-3} M), Φ_{ion} of **Benf.** was also dependent on the stabilization energy of solvation. Additionally, we found that bulky substituted amino groups is important for the two-photon ionization (TPI) of agricultural chemical when compared with TPI of carbamate based agricultural chemicals. These results suggest the possibility of the photolysis of agricultural chemicals in aqueous solution by using TPI of UV light irradiation.

Key Words : Two-Photo Ionization, Laser Flash Photolysis, Cyclodextrin, Benfluralin

1. 緒 言

近年, 光触媒作用やUV照射によるウィルス除去など, 光を利用した製品技術が注目を集めている^(1,2). 次世代光技術の代表例として, 太陽電池などのエネルギー分野や光線力学治療 (Photo Dynamic Therapy) など医療分野⁽³⁾やLEDなどの光を選択的照射できる完全環境制御型の室内栽培, いわゆる植物工場 (スマート農業) の農業分野がある⁽⁴⁾. その中で, 植物工場は無農薬での生産が可能であり, 食品の安全安心な社会の構築に重要であるといわれている. しかし, 現実的には食糧問題など地球規模で考えた場合, 土壌を使わない水耕栽培を主とする工場生産的手法に全てを変換するのは不可能であるといえる. そこで, 今までどおり殺虫剤や除草剤のような農薬を使いつつ, より安全・安心な食料供給を持続するためには, 無尽蔵にあり, クリーンでもある光を用いた農薬等の分解を含めたアプローチが重要であると考えられる. 一般的に, 農薬は慢性毒性や発がん性など人体へ影響を及ぼすと同時に, 高い残留性によって環境に悪影響を与える可能性も懸念されている⁽⁵⁾. 今回対象とするジニトロアニリン系除草剤に含まれるベンフルラリン (*N*-butyl-*N*-ethyl- α , α , α -trifluoro-2, 6-dinitro-*p*-toluidine: **Benf.**) はベスロジンとも呼ばれ, 草種子の発芽を強く阻害する土壌処理剤であり, 眼刺激性や皮膚刺激性, 肝臓障害が認められている⁽⁶⁾. また, 植物の抗酸化反応における研究や電気化学界面における吸着の研究などに使用されている⁽⁷⁻⁹⁾.

これまで本研究室では, 芳香族化合物やフォトクロミック分子のような工業用分子を対象として, 光分解の一つである2光子イオン化 (TPI) について報告している. 具体的にはシクロデキストリン (CD) 水溶液中におけるTPIを検討し, イオン化量子収率 (Φ_{ion}) が包接錯体形成に伴う溶媒和の安定化エネルギーや蛍光寿命 (τ) の

* 原稿受付 2016年2月29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^{*4} 環境情報学部 環境・食品科学科

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

影響を受けることを報告している⁽¹⁰⁻¹⁶⁾。また、カーバメイト系殺虫用農薬の一種であるカルバリル (**CA**) やプロボクサー (**MC**) のTPIを検討し、**CA** のTPIは τ , **MC** のTPIは溶媒和の安定化エネルギーに依存することを見出している^(17,18)。

CD とは多数のグルコースユニットによる $\alpha 1 \rightarrow 4$ グリコシド結合から形成される環状オリゴ糖であり、特徴として種々の化合物 (ゲスト) を空孔内へ取り込む「包接形成能」を有する。また、空孔外が親水性であり、1分子中に含むグルコースユニットの数によって空孔の内径が変化すること ($\alpha = 4.5 \text{ \AA}$ (6 量体), $\beta = 7.0 \text{ \AA}$ (7 量体), $\gamma = 8.5 \text{ \AA}$ (8 量体)) から、難水溶性の化合物や希ガス (貴ガス) 分子など様々な種類のゲスト分子を水溶液へ可溶化することができる⁽¹⁹⁾。この「包接形成能」に着目して、食品⁽²⁰⁾、医薬品⁽²¹⁾、農薬⁽²²⁾、合成樹脂や繊維⁽²³⁾など応用分野は多岐にわたっている。近年では、ポリマー鎖に β -**CD** が置換した Poly(*N*-(2-hydroxyethyl)acrylamide) が合成され、外部電圧によって架橋フェロセンとの分子内架橋を可逆的に変化させることが可能であると報告されている⁽²⁴⁾。また、光ピンセットの技術を用いた **CD** と DNA 分子との相互作用の検討など、高分子や光技術、医療分野においても応用が進んでいる⁽²⁵⁾。

本研究では、ジニトロアニリン系除草剤に含まれる **Benf.**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⁽¹⁰⁻¹⁸⁾の検討を行った。照射源として Nd:YAG レーザー第四高調波 266-nm, 観測光としてキセノンランプを使用し、観測された水和電子 (e_{aq}^-) の過渡吸収 ($\Delta Abs.$) 値から Φ_{ion} を算出した。また、 Φ_{ion} と τ の比較検討、**CD** の濃度効果、以前報告した **CA**, **MC** との比較検討も行った。

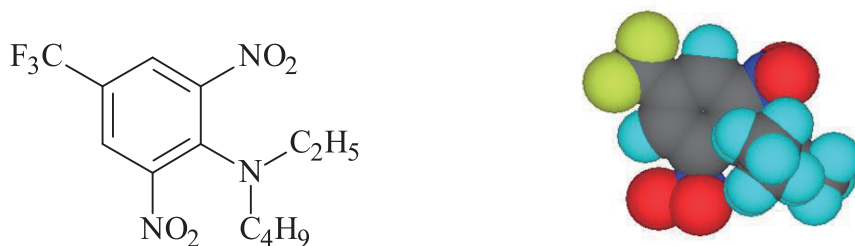


Fig.1 Molecular structure (left) and minimum energy structure (right) of **Benf.** calculated by MM2.

2. 実験方法

包接錯体 (**Benf./CD**) はアセトニトリル (AN: 和光純薬株式会社, 純度 99%以上, 分光分析用) 中における **Benf.** (シグマアルドリッチ, 純度 99.9%) と水 (H_2O) 中における各 **CD** (α -**CD**, β -**CD**, γ -**CD**) を 1:9 の体積比で混合することで作製した。 α -**CD**, β -**CD** 共存下における **Benf.** の濃度は $7.7 \times 10^{-5} \text{ M}$, γ -**CD** 共存下では $3.6 \times 10^{-5} \text{ M}$ とした。各 **CD** の濃度は $1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ および $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ とした。 H_2O は超純水製造装置 (arium 611DI, sartorius stedim biotech) 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, 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は Nd:YAG レーザー (266-nm, FWHM = 5 ns (Spectra-Physics GCR-130-10)) を使用して行われた。今回、 e_{aq}^- の $\Delta Abs.$ を観測するために観測波長を 720 nm とした。また、レーザー光照射直後は e_{aq}^- の吸収と **Benf.** 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ため、 $\Delta Abs.$ 値はレーザー光照射から、1.5 μs 後の値を用いた。吸収光子濃度に対して得られた水和電子濃度から Φ_{ion} を算出した⁽⁸⁻¹⁶⁾。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。また、以前に報告した確率誤差を用いて Φ_{ion} の平均値を算出した⁽¹⁶⁾。**Benf.** のイオン化ポテンシャル (IP) および **Benf./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, 分子力学法 MM2 (Molecular Mechanics program 2) の Minimize energy により算出した。

3. 結果・考察

3.1 Benf. と CD の包接錯体の構造

本研究では Benf. 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 Benf./CD の最安定化構造を算出した (Fig.2). この MM2 により得られた最安定化構造から各 CD における Benf./CD の構造の違いを比較検討した. 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, 環の深さはいずれも 7.0 Å である. Benf. の長軸, 短軸はそれぞれ 8.1 Å, 5.1 Å である. α -CD 共存下では Benf. のブチル基が包接され, トリフルオロメチル基が溶媒に露出している. β -CD 共存下では, Benf. が α -CD より空孔内に深く包接されている. γ -CD 共存下では Benf. 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. α -CD 共存下における Benf. は, 溶媒に露出している表面積が広いため, β -CD, γ -CD 共存下よりも溶媒和の安定化エネルギーを受けやすいと考えられる. また, α -CD の空孔の内径が 4.5 Å と小さく, 置換基の立体障害によって Benf. が深く包接されないことを考慮すると, Benf./ α -CD は 1:2 包接錯体を形成する可能性が考えられる. 一方で, β -CD, γ -CD 共存下では 1:1 包接錯体を形成していることが予想される.

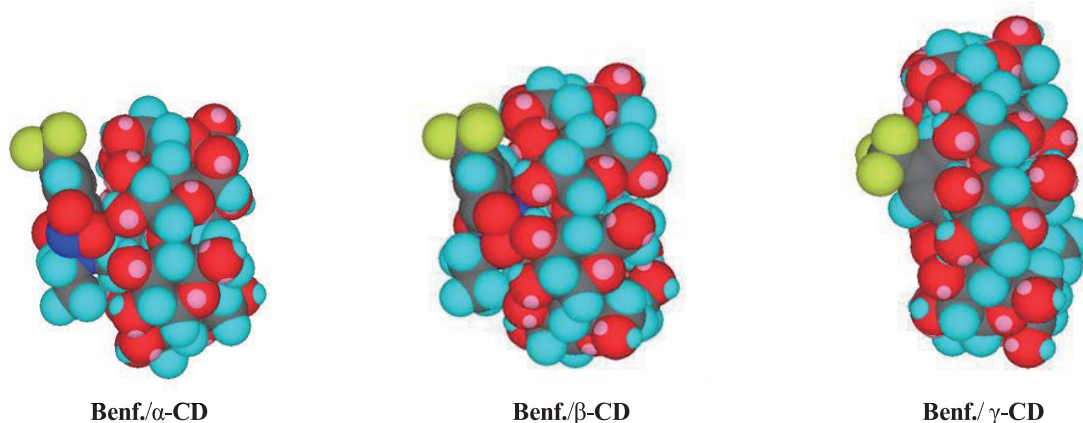


Fig.2 Minimum energy structures of Benf./CD complexes calculated by MM2.

3.2 Benf. の吸収スペクトル

難水溶性を示す Benf. は H_2O には溶解せず, 懸濁が見られた. しかし, α -CD ($1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$) を含む AN/ H_2O (1:9 v/v) 溶液中では, サンプル溶液に懸濁が見られなかった. このことから, Benf. に α -CD が包接することで水に可溶となったことが示唆された. AN 中における Benf. の吸収極大波長は $\sim 270 \text{ nm}$, $\sim 390 \text{ nm}$ に観測された (Fig.3, black

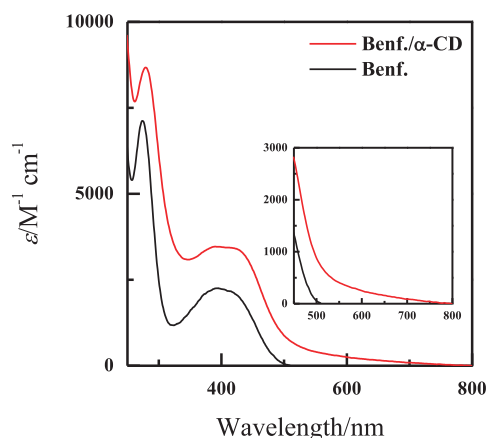


Fig.3 Absorption spectra of Benf. ($7.7 \times 10^{-5} \text{ M}$) in the absence (black line) and presence (red line) of α -CD ($1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$) in AN/ H_2O (1:9 v/v).

line). α -CD (1.0×10^{-2} M) 共存下における **Benf.** の吸収スペクトルは α -CD の非存在下と比較して、吸収帯がブロードになり、短波長の吸収極大波長 (~ 270 nm) が ~ 280 nm にレッドシフトした (Fig.3, red line). また、500 - 800 nm における吸収帯の増大が観測された (Fig.3, inset). α -CD 添加時と同様に、 β -CD, γ -CD 添加時、各 CD (1.0×10^{-3} M) 添加時にもサンプル溶液は懸濁せず、同様な吸収スペクトルの特徴が観測された. このことから **Benf./CD** の錯体が形成していることが示唆された.

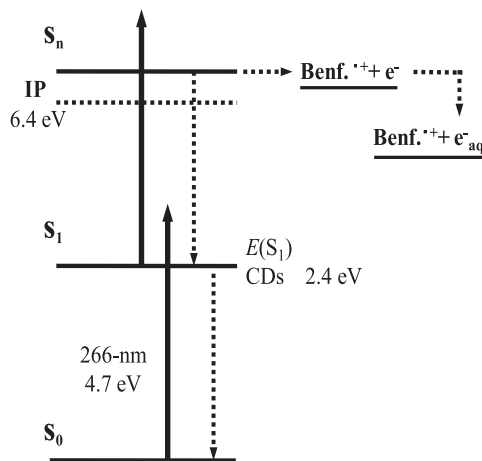


Fig.4 Energy levels diagram for **Benf.** in the ground state and excited state.

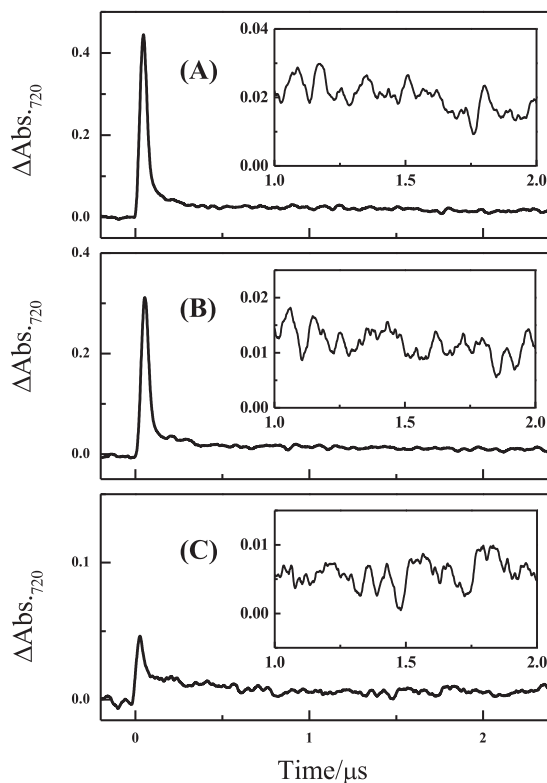


Fig.5 Time profiles of transient absorption of **Benf.** in the presence of α -CD (A), β -CD (B), and γ -CD (C), respectively, (1.0×10^{-2} M) observed at 720 nm after a 266-nm laser pulse irradiation.

3.3 Benf. の共鳴2光子イオン化

AN/H₂O (1:9 v/v) 水溶液中における各 CD (1.0×10⁻² M) 共存下 Benf. 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 ΔAbs. が観測された。これは、 ϵ_{aq}^- に帰属していると考えられ、Benf. の光イオン化が示唆された。しかし、CV 測定から得られた酸化還元電位 ($E^{\text{ox}}_{1/2} = 0.4 \text{ eV}$) より算出された、Benf. の IP は 6.4 eV であり、1 光子 (4.7 eV) では IP に 1.7 eV 届かないため 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イオン化過程が考えられる。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.4)。ここで、S₀, S₁, 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。AN 中における Benf. の吸収スペクトルの末端 (~520 nm) より算出された S₁ のエネルギーは 2.4 eV であり、S₁ を経由した段階的 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 が起こっていると示唆された。同様に、各 CD (1.0×10⁻³ M) 共存下 Benf. においても ϵ_{aq}^- の ΔAbs. が観測され、TPI であることが示唆された。各 CD 共存下 Benf. の ΔAbs. を Fig.5 に示す。

Table 1 Ionization quantum yields (Φ_{ion}) and fluorescence lifetimes (τ) of Benf. in the presence of CDs in AN/H₂O (1:9 v/v).

CDs	Conc. (10 ⁻³ M)	Φ_{ion} (%)	τ_1 (ns)	τ_2 (ns)	τ_{av} (ns)	A ₁ (%)	A ₂ (%)	CHI
α -CD	10	6.2±0.1	0.8	2.4	1.5	59.4	40.6	1.00
	1	13.6±0.8	1.0	2.0	1.1	86.0	14.0	1.00
β -CD	10	16.0±1.0	2.0	6.6	2.1	97.1	2.9	1.00
	1	21.4±0.2	0.1	1.9	0.2	97.3	2.7	1.00
γ -CD	10	3.3±0.1	1.9	7.2	2.1	97.2	2.8	1.01
	1	14.7±0.7	0.2	1.9	0.6	79.0	21.0	1.00

3.4 Benf. のイオン化量子収率と蛍光寿命

各 CD (1.0×10⁻³ M, 1.0×10⁻² M) 共存下における Benf. の Φ_{ion} と τ を Table 1 に示す。各 CD (1.0×10⁻² M) 共存下における Benf. の Φ_{ion} は α -CD, β -CD, γ -CD 共存下においてそれぞれ、6.2%, 16.0%, 3.3% と算出され、 β -CD が Benf. の光イオン化において有用であることを見出した。また、 τ_{av} はそれぞれ 1.5 ns, 2.1 ns, 2.1 ns を示し、各 CD 共存下における Benf. の Φ_{ion} が τ_{av} に依存しないことが示唆された (Fig.6)。このことから、各 CD (1.0×10⁻² M) 共存下における Benf. の Φ_{ion} は他の要因として、溶媒和による安定化エネルギーに起因していることが考えられる。

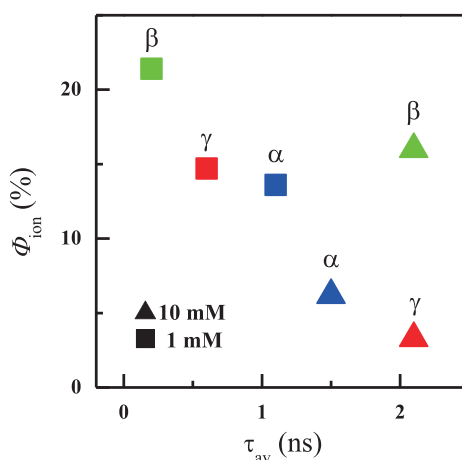


Fig.6 Plot of Φ_{ion} vs. τ_{av} of Benf. in the presence of CDs (1.0×10⁻³ M and 1.0×10⁻² M) in AN/H₂O (1:9 v/v).

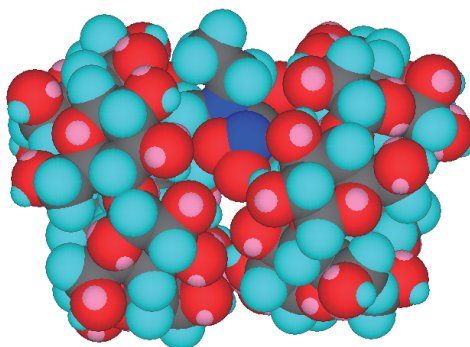


Fig.7 Minimum energy structure of Benf./ α -CD (1:2) complex calculated by MM2.

Benf.はベンゼン環に複数の置換基を有する立体的な分子構造である。ここで、**Benf.**と各 **CD** が 1:1 包接錯体を形成していると仮定した場合、空孔内の大きさが小さいほど **Benf.**が空孔外に露出し、溶媒和の寄与が大きくなるため、 Φ_{ion} の値は α -CD、 β -CD、 γ -CD の順に大きくなると予想される。しかし、 α -CD 共存下の Φ_{ion} が β -CD 共存下よりも 0.4 倍小さくなった。これは、 α -CD 共存下では **Benf.**のトリフルオロメチル基側とブチル基側から二つの α -CD が浅く包接し、**Benf.**と α -CD が 1:2 包接錯体 (Fig.7) を形成しているためと考えられる。 γ -CD の場合は、空孔内の中心まで **Benf.**が深く包接され、1:1 包接錯体形成により溶媒和の影響を受けにくくなったため、 Φ_{ion} が最も低い値を示したと考えられる。よって、各 **CD** (1.0×10^{-2} M) 共存下における **Benf.**の Φ_{ion} は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。

添加する **CD** の濃度効果 (1.0×10^{-2} M \rightarrow 1.0×10^{-3} M) において、**Benf.**の Φ_{ion} は α -CD 共存下において 6.2% から 13.6% に 2.2 倍、 β -CD 共存下において 16.0% から 21.4% に 1.3 倍、 γ -CD 共存下において 3.3% から 14.7% に 4.5 倍増大した。また、**CD** の濃度効果においても **Benf.**の Φ_{ion} は τ に依存しなかった (Fig.6)。これらの結果は、**CD** 濃度の減少に伴う 1:2 包接錯体濃度の減少によって溶媒和の安定化エネルギーを受けやすくなったことを示している。よって、各 **CD** 共存下における **Benf.**の TPI は溶媒和の寄与に依存していることを見出した。

3.5 カーバメイト系農薬と Benf. の比較

以前の研究において、我々は各 **CD** 共存下における **CA** と **MC** の TPI について、**CA** の TPI は τ に、**MC** の TPI は溶媒和の安定化エネルギーに依存していることを報告している^(17,18)。また、分子構造の観点から **CA** と **MC** の TPI を比較し、置換基の立体障害が包接錯体形成や溶媒和の寄与に影響していることを報告している^(15,16)。そこで、**Benf.**の TPI を **CA**、**MC** と比較し、置換基の観点から農薬分子の TPI のメカニズムを検討した。各 **CD** 共存下 (1.0×10^{-3} M, 1.0×10^{-2} M) における **CA**、**MC**、**Benf.**の Φ_{ion} を Fig.8 に示す。**CA** および **MC** の Φ_{ion} は 0.2-3.0% 程度であるのに対して、**Benf.**の Φ_{ion} は 15% 程度と 5 倍以上高い値を示した。同様に、**CD** の濃度効果 (1.0×10^{-2} M \rightarrow 1.0×10^{-3} M) においても、**Benf.**の顕著なイオン化が観測された。カーバメイト系農薬分子である **CA** と **MC** はベンゼン環にカルバモイル基を持つ共通構造であり、その共通構造に加えてそれぞれ、縮環ベンゼン、イソプロポキシ基を有する分子構造となっている。一方、**Benf.**はトリフルオロメチル基、ニトロ基、ブチル基とエチル基を有する置換アミノ基がベンゼン環に置換した構造を有する。 Φ_{ion} の差は、これら構造および置換基の違いによる包接錯体形成に起因していると考えられる。**CA** および **MC** は比較的平面に近い構造をとることができるのに対して、**Benf.**は置換アミノ基によって平面構造をとることができない。そのため、**Benf.**は **CA**、**MC** と比較して、**CD** の空孔外から溶媒へ露出する表面積が広く、溶媒和の寄与が大きいと考えられる。また、分子内電荷移動なども関係していると考えられる、電子求引性であるトリフルオロメチル基、ニトロ基を持つにもかかわらず **Benf.**の Φ_{ion} が高いのは、芳香環にアミノ基が置換することで電子供与性を示すためと考えられる。よって、農薬分子の TPI は嵩高い置換アミノ基を有する分子ほどイオン化しやすい傾向がある可能性を見出した。

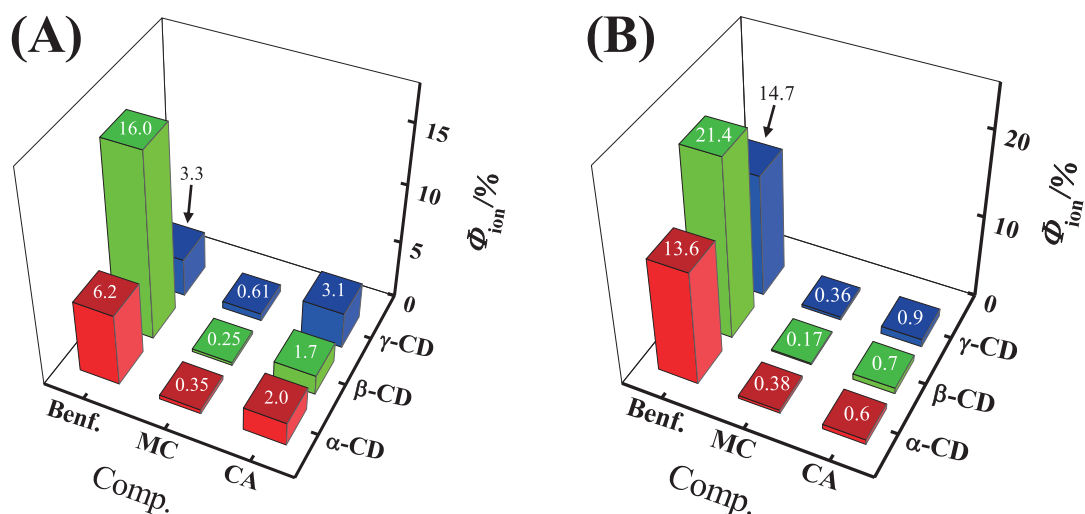


Fig.8 The Φ_{ion} of agricultural chemical (**Benf.**, **MC**, and **CA**) and type of **CD** at **CD** concentrations of 1.0×10^{-2} M (A) and 1.0×10^{-3} M (B) in H_2O/AN (1:9 v/v).

4. 結 言

本研究では、除草系農薬として用いられる **Benf.**を対象とし、レーザーフラッシュフォトリシス法を用いた TPI の検討を行った。また、 Φ_{ion} と τ との比較検討、**CD** の濃度効果についての検討、カーバメイト系農薬 (**CA**, **MC**) との比較を行った。

AN/H_2O (1:9 v/v) 水溶液中における (1.0×10^{-3} M, 1.0×10^{-2} M) 共存下における **Benf.**に 266-nm レーザー光を照射した直後に、 ϵ_{aq} の $\Delta Abs.$ が観測された。このことから、**Benf.**の TPI が示唆された。各 **CD** (1.0×10^{-2} M) 共存下において **Benf.**の Φ_{ion} は、 β -**CD** 共存下で 16.0% と最も高い値を示した。 τ との比較検討により、 τ の影響よりも溶媒和の安定化エネルギーの寄与の方が大きく、**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** の濃度効果 (1.0×10^{-2} M \rightarrow 1.0×10^{-3} M) においても同様に、溶媒和の安定化エネルギーによる Φ_{ion} の増大を見出した。各 **CD** 共存下におけるカーバメイト系農薬と **Benf.**の差異においては、置換基による立体障害の差から、溶媒和の安定化エネルギーの寄与が変化し、**Benf.**の方がイオン化しやすいことを見出した。また、嵩高い置換アミノ基が農薬分子のイオン化において重要である可能性を見出し、メカニズムを明らかにした。これからの農業生産においてクリーンな光の活用の一つの可能性を示した。

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) 佐藤光, 吉田佳代, 福士大輔, “室内環境の改善に貢献する可視光応答型光触媒ルネキャット TM-東芝”, <http://www.toshiba.co.jp/tech> (参照日 2016 年 2 月 22 日).
- (2) “レイコップ公式ウェブサイトが(RAYCOP OFFICIAL)”, <http://www.raycop.co.jp/product/technology/> (参照日 2016 年 2 月 22 日).
- (3) “Google と「スマートレンズ」技術供与契約を締結 - 日本アルコン”, http://www.alcon.co.jp/docs/nc-press-release_140717google.pdf (参照日 2016 年 2 月 22 日).

- (4) “LED 菜園導入事例-キーストーンテクノロジー”, <http://www.keystone-tech.co.jp/ledsaien/>(参照日 2016 年 2 月 22 日).
- (5) 植村振作, 河村宏, 辻万千子, “農薬毒性の事典”(2006), p. 184, 三省堂.
- (6) “ベスロジンの毒性試験の概要”, <http://www.jcpa.or.jp/labo/anzen/pdf/nj07f.pdf>(参照日 2016 年 2 月 22 日).
- (7) R. Sokolova, V. Kolivoska and M. Gal, "Adsorption of pesticide benfluralin at the electrochemical interface", *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 710, No. (2013), pp. 36-40.
- (8) R. Franco Albina, I. A. Pereira Sofia and M. L. Castro Paula, "Effect of benfluralin on Pinus pinea seedlings mycorrhized with *Pisolithus tinctorius* and *Suillus bellinii*--study of plant antioxidant response", *Chemosphere*, Vol. 120, No. (2015), pp. 422-430.
- (9) A. R. Franco and P. M. L. Castro, "Inoculation of Pinus pinea seedlings with *Pisolithus tinctorius* and *Suillus bellinii* promotes plant growth in benfluralin contaminated soil", *Plant Soil*, Vol. 386, No. 1-2, (2015), pp. 113-123.
- (10) 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.
- (11) 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.
- (12) 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.
- (13) 原道寛, 渡邊翔平, 川端友也, 三輪誠, “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.
- (14) M. Hara, M. Miwa, T. Takeshita and S. Watanabe, "Resonance Two-Photon Ionization of Diarylethene in the Presence of Cyclodextrin", *Int. J. Photoenergy*, Vol. 2013, No. (2013), Article ID 374180.
- (15) T. Takeshita and M. Hara, "Resonance photoionization of a diarylethene derivative in the presence of cyclodextrins using multi-color multi-laser irradiation", *J. Photochem. Photobiol., A*, Vol. 310, No. (2015), pp. 180-188.
- (16) T. Takeshita, Y. Kasaba and M. Hara, "Resonant two-photon ionization of aromatic hydrocarbons included in cyclodextrins", *J. Photochem. Photobiol., A*, Vol. 321, No. (2016), pp. 128-136.
- (17) 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. 208-224.
- (18) 竹下達哉, 北畑香純, 笠羽祐太, 原道寛, “シクロデキストリン水溶液中におけるプロポクサーの2光子イオン化”, 福井工業大学研究紀要, Vol. 45, No. (2015), pp. 285-292.
- (19) 戸田不二緒, 上野昭彦, “シクロデキストリン“(1995), p. 1-2, 222, 産業図書(株).
- (20) “シクロデキストリンって何?? | 日本食品化工株式会社”, http://www.nisshoku.co.jp/product/about_cyclodextrin.html (参照日 2016 年 2 月 22 日).
- (21) “ナノサブリシクロカプセルか CoQ10 - 株式会社 シクロケム”, <http://www.cyclochem.com/cdproducts/010.html> (参照日 2016 年 2 月 22 日).
- (22) “株式会社 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 (参照日 2016 年 2 月 22 日).
- (23) 小平琢磨, 大橋俊平, “報 文 シクロデキストリンを利用した機能性繊維の開発”, http://paper.iri.pref.ehime.jp/report/2006/11_functional_fiber.pdf (参照日 2016 年 2 月 22 日).
- (24) F. Wang, H. Pu and X. Che, "Voltage-responsive single-chain polymer nanoparticles via host-guest interaction", *Chem. Commun.*, Vol. 52, No. 17 (2016), pp. 3516-3519.
- (25) P. S. Alves, O. N. Mesquita, and M. S. Rocha, "Controlling Cooperativity in β -Cyclodextrin-DNA Binding Reactions", *J. Phys. Chem. Lett.*, Vol. 6, No. 18 (2015), pp. 3549-3554.

(平成 28 年 3 月 31 日受理)