

## 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

竹下 達哉<sup>\*1</sup>, 北畑 香純<sup>\*2</sup>, 笠羽 祐太<sup>\*1</sup>, 原 道寛<sup>\*3</sup>

## Resonance Two-Photon Ionization of Propoxur in Cyclodextrin Aqueous Solution

Tatsuya TAKESHITA<sup>\*1</sup>, Kasumi KITABATA<sup>\*2</sup>, Yuuta KASABA<sup>\*1</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

Resonance two-photon ionization (TPI) of Propoxur (*o*-isopropoxyphenyl methylcarbamate : **MC**), a typical agricultural chemical was demonstrated using 266-nm laser flash photolysis (LFP) technique in the presence of cyclodextrins (**CDs**) in aqueous solution. The formation of the **MC/CDs** inclusion complex was studied by MM2 calculations. Ionization of **MC** within the laser flash (5 ns) produced a water solvated electron. The electron was generated by two-photon excitation by means of simultaneous irradiation from a 266-nm laser. The ionization quantum yield ( $\Phi_{\text{ion}}$ ) obtained by LFP in the presence of  $\alpha$ -,  $\beta$ - and  $\gamma$ -**CD** were  $0.35 \pm 0.02\%$ ,  $0.15 \pm 0.01\%$  and  $0.61 \pm 0.01\%$ , respectively, and it depended on the properties of the complexes with **CDs**. These behaviors suggest that the useful resonance two-photon ionization results from the complexes of **MC** and  $\alpha$ -**CD**,  $\beta$ -**CD** and  $\gamma$ -**CD**, respectively. The  $\Phi_{\text{ion}}$  of **MC** in the presence of **CDs** ( $1.0 \times 10^{-2}$  M) is dependent on the stabilization energy of solvation. In addition,  $\Phi_{\text{ion}}$  of **MC** in the presence of **CDs** ( $1.0 \times 10^{-3}$  M) was dependent on the  $\tau$ . This study suggests photolysis of agricultural chemicals in the presence of **CDs** in aqueous solvent using two-photon ionization of UV light irradiation.

**Key Words** : Resonance Two-Photon Ionization, Laser Flash Photolysis, Cyclodextrin, Propoxur

## 1. 緒 言

近年, 省農薬や有機農業などの関心が高まり, 食の安全に注目が集まっている<sup>(1)</sup>. また, 家庭内での殺虫剤や農薬使用量の増加などに伴い, 各種薬品に対する関心や危機感が高まっている. 農薬は自然界における耐候性や難水溶性による環境負荷, 慢性毒性や発がん性, 遺伝毒性など, 環境ホルモンのように, 環境に悪影響を与える可能性も懸念されている<sup>(1)</sup>. 特にカーバメイト系殺虫農薬は高い残効性や急性毒性を示すことから, 多くの事故例が報告されている. カーバメイト分子には Fenobucarb (2- (1-Methylpropyl) phenyl *N*-methylcarbamate), aminocarb (4- (dimethylamino) -3-methylphenyl *N*-methylcarbamate), Propoxur (*o*-isopropoxyphenyl methylcarbamate : **MC**, Fig.1), Carbaryl (1-naphthyl methylcarbamate : **CA**) などがあり, 染色体異常や精巢の重量増加, ヒトの胃内で亜硝酸と反応し, 強い発がん性と変異原性を持つニトロソカルバリルを生成することが報告されている<sup>(1)</sup>.

**MC** は衛生害虫用の殺虫剤に多く使用され, 特定の条件下で可燃性があることで知られており, 加熱や燃焼により分解され, メチルイソシアナート, 窒素酸化物を含む有毒なフュームを生じることが報告されている. また, ミセル動電クロマトグラフィーや固相抽出を用いた加水分解代謝物の定量, 残留分析の開発の研究対象となっている<sup>(2-4)</sup>. **CD** やレーザーに関連した研究としては,  $\beta$ -**CD** 添加に伴う蛍光強度の増大に基づいた, 高感度と高い選択性を伴う分光蛍光分析法の開発や, フェムト秒レーザー光を用いた多光子イオン化による飛行時間型質量分

\* 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

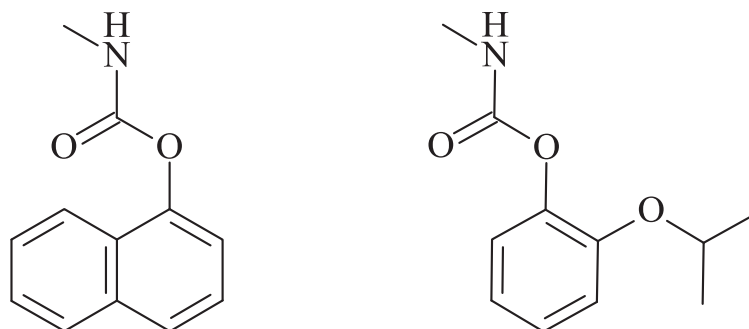


Fig.1 Molecular structures of CA (Left) and MC (Right).

析法などが報告されている<sup>(5,6)</sup>.

これまで本研究室では、多環芳香族炭化水素（ターフェニル誘導体、フルオレン誘導体）、フォトクロミック分子（スピロピラン誘導体、ジアリールエテン誘導体）などを対象に、**CD** 水溶液中における2光子イオン化（TPI）を検討し、TPI過程が**CD**との相互作用に寄与していることを報告している<sup>(7-14)</sup>。近年ではカーバメイト系殺虫用農薬の一種である**CA**のTPIを検討し、ナフタレンと比較して嵩高い置換基を有することで**CA:CD**の1:1包接錯体を形成しやすいことやTPIが溶媒和の安定化エネルギーよりも蛍光寿命（ $\tau$ ）に強く依存することを報告している<sup>(15)</sup>。

**CD**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る。1分子中に含むグルコースユニットの数により、 $\alpha$ 体（6量体）、 $\beta$ 体（7量体）、 $\gamma$ 体（8量体）などがある。それぞれの空孔の内径は4.5, 7.0, 8.5 Åであり、環の深さは全て7.0 Åである。特徴としては空孔内の疎水性に起因する包接形成能であり、種々の化合物（ゲスト）を取り込むことができる。また、外側は親水性であることが挙げられる<sup>(16,17)</sup>。ゲスト分子の種類は、極性の大きな化合物から希ガス分子の無極性の分子のものまで広範囲にわたっており、その分子の大きさに適合するほど包接しやすい。

本研究では、**CA**よりも分子量が小さい同誘導体**MC**を選定し、レーザー光照射による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<sup>(7-15)(18-32)</sup>の検討を行った。今回、照射源としてNd（ネオジウム）：YAGレーザー第四高調波266-nmを用いた。観測光にはキセノンランプを用いた。観測された水和電子の過渡吸収（ $\Delta O.D.$ ）値からイオン化量子収率（ $\Phi_{ion}$ ）を算出し、低負荷環境でのTPIのメカニズムを検討した。また、 $\tau$ との比較、**CD**の濃度効果、**CA**のTPIとの比較検討も行った。

## 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**MC**（SIGMA-ALDRICH JAPAN、純度98%）と水（ $H_2O$ ）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。 $H_2O$ 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、蛍光寿命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）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（ $\Delta O.D.$ ）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、 $\Phi_{ion}$ を算出した<sup>(7-15)</sup>。また、 $\Phi_{ion}$ の平均値の算出には確率誤差を用いた（式1-3）<sup>(15)</sup>。今回、この誤差範囲が1割以内となるまで実験を行った。

1) 平均値

$$\overline{\Phi} = (\Phi_1 + \Phi_2 + \dots + \Phi_n) / n \quad (1)$$

## 2) 区間幅

$$\Delta\Phi = 0.674\sqrt{((\Phi_1 - \bar{\Phi})^2 + (\Phi_2 - \bar{\Phi})^2 + \dots + (\Phi_n - \bar{\Phi})^2)/(n(n-1))} \quad (2)$$

$$\bar{\Phi} \pm \Delta\Phi [\text{unit}]$$

$$* n: \text{測定回数} \quad \Phi_1 + \Phi_2 + \dots + \Phi_n: \text{測定値} \quad (3)$$

**MC** のイオン化ポテンシャル (I.P.) は電気化学アナライザー (ALS/CHC Instruments Electro chemical Analyzer Model 600B) を用いたサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定で算出した。CV 測定は溶媒に ACN, 溶質に **MC**, 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 を用いて測定を行った。

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。MM2 により算出し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。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>(7-15)</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。

## 3. 結果・考察

## 3.1 最安定化構造

本研究では **MC** 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, 分子力学法 MM2 の Minimize energy を用いて最安定構造を算出した。算出結果である **MC** と **CD** との包接錯体を Fig. 2 に示す。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, 7.0, 8.5 Å, 環の深さはいずれも 7.0 Å である。**MC** の長軸, 短軸はそれぞれ 7.2 Å, 5.6 Å である。MM2 の算出結果より,  $\alpha$ -**CD** では **MC** 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**,  $\gamma$ -**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ため, 光イオン化において, 溶媒と安定化エネルギーを受けやすいと考えられる。また,  $\beta$ -**CD**,  $\gamma$ -**CD** 共存下における **MC** は空孔の中心深くまで包接されているため, 1:1 包接錯体を形成していることが予想される。対して,  $\alpha$ -**CD** は空孔の内径が小さく, **MC** のメチルカルバモイル基とイソプロポキシ基による立体障害があるため, **MC** と **CD** の 1:1 または 1:2 包接錯体の形成が考えられる。

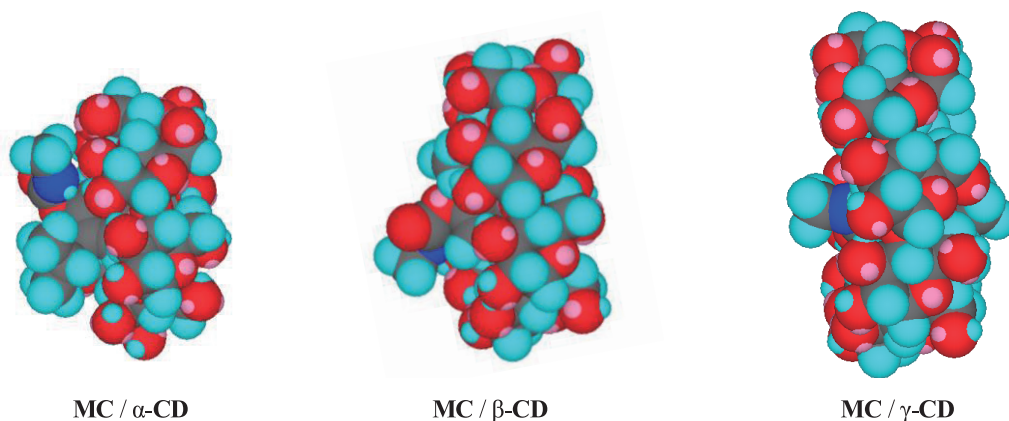


Fig.2 Minimum energy structure of **MC/CDs** complexes calculated by MM2.

## 3.2 吸収スペクトル・蛍光スペクトル

ACN 中における **MC** の吸収極大波長, 蛍光極大波長はそれぞれ ca.270 nm, ca.310 nm に観測された。難水溶性を示す **MC** は H<sub>2</sub>O には溶解せず, 懸濁が見られた。しかし, ACN/H<sub>2</sub>O (1/9 v/v) 溶液中における **MC** ( $9.6 \times 10^{-5}$

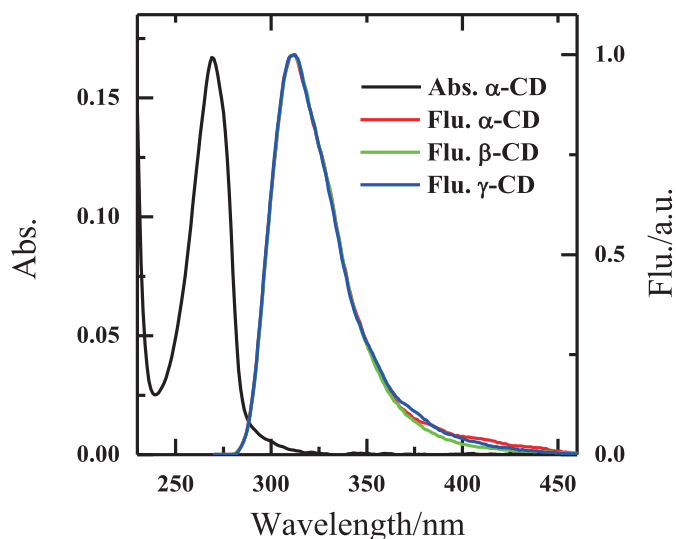


Fig.3 Absorption spectrum (black line) of **MC** ( $9.6 \times 10^{-5}$  M) in the presence of  $\alpha$ -**CD** ( $1.0 \times 10^{-2}$  M) in ACN/H<sub>2</sub>O (1/9 v/v) and fluorescence spectra of **MC** ( $9.6 \times 10^{-5}$  M) in the presence of (red line)  $\alpha$ -, (green line)  $\beta$ -, (blue line)  $\gamma$ -**CD** ( $1.0 \times 10^{-2}$  M) in ACN/H<sub>2</sub>O (1/9 v/v).

M) に  $\alpha$ -**CD** ( $1.0 \times 10^{-2}$  M) を添加した結果、サンプルに懸濁は見られなかった。このことから、**MC** に  $\alpha$ -**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。 $\alpha$ -**CD** ( $1.0 \times 10^{-2}$  M) 共存下における **MC** ( $9.6 \times 10^{-5}$  M) の吸収スペクトル・蛍光スペクトルを Fig. 3 に示す。吸収極大波長、蛍光極大波長は ACN 中における **MC** とほぼ同じ波長に観測され、スペクトルバンドもほぼ変化しなかった。 $\beta$ -**CD**、 $\gamma$ -**CD** 添加時にも、サンプルの懸濁は見られず同様な吸収スペクトル・蛍光スペクトルが観測された。また、各 **CD** ( $1.0 \times 10^{-3}$  M) 添加時においても懸濁は見られず、**CD** ( $1.0 \times 10^{-2}$  M) 添加時と同様な吸収スペクトル・蛍光スペクトルが観測された。

### 3.3 MC の共鳴 2 光子イオン化

**MC** の蛍光極大波長 (310 nm) より、励起一重項エネルギー ( $S_1$ ) は 4.0 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 ( $E_{1/2}^{ox} = 0.4$  eV) を算出し、水溶液中における **MC** の I.P. を 6.8 eV と求めた<sup>(7-15)</sup>。**MC** のエネルギーダイアグラムを Fig. 4 に示す。

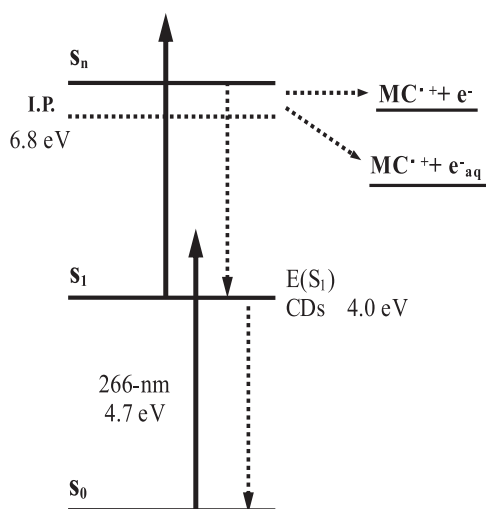


Fig. 4 Energy levels diagram for **MC** in the ground state and excited state.

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 **MC** に 266-nm レーザー光を照射した直後に、水和電子の  $\Delta O.D.$  が観測された。これは、**MC** の光イオン化を示している。しかし、1 光子 (4.7 eV) では I.P. の 6.8 eV に 2.8 eV 届かず、1 光子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。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 **MC** 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 **MC** の過渡吸収減衰曲線を Fig. 5 に示す。

### 3.4 MC 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 **MC** の  $\Phi_{ion}$  と  $\tau$  を Table 1 に示す。各 **CD** ( $1.0 \times 10^{-2}$  M) 共存下における **MC** の  $\Phi_{ion}$  は、 $\alpha$ -**CD**、 $\beta$ -**CD**、 $\gamma$ -**CD** でそれぞれ 0.35%, 0.15%, 0.61% と算出された。ACN 中における **MC** の  $\tau$  が 2.9 ns を示したことから、 $\tau_1$ 、 $\tau_2$  はそれぞれ、各 **CD** と **MC** との包接錯体、比較的フリーな **MC** の  $\tau$  と仮定した。 $\tau_{av}$  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 **MC** の  $\tau_{av}$  は 1.4 ns, 1.9 ns, 1.7 ns を示し、 $\Phi_{ion}$  が  $\tau_{av}$  に依存していないことが示された。このことから、各 **CD** ( $1.0 \times 10^{-2}$  M) 共存下における **MC** の TPI には他の要因が考えられる。要因の一つとして、溶媒和の安定化エネルギーの可能性が考えられる。ここで、MM2 より算出された **MC** の長軸、短軸がそれぞれ 7.2 Å, 5.6 Å であるのに対して、 $\gamma$ -**CD** の空孔内が 8.5 Å と比較的大きいため、 $\gamma$ -**CD** の空孔内の中心深くまで包接されていると考えられる。このことから、 $\Phi_{ion}$  が最も大きいのは、空孔内の開口部付近で溶媒和の影響を他の **CD** よりも受けているためと考えられる。また、 $\beta$ -**CD** 共存下 **MC** は、空孔の大きさと **MC** の分子サイズがフィットしているため、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、 $\Phi_{ion}$  が低下したと示唆された。また、 $\alpha$ -**CD**、 $\beta$ -**CD** 共存下の **MC** は、構造的に **MC** と **CD** の 1:2 包接錯体を形成し、溶媒和の影響を低下させている可能性も考えられる。

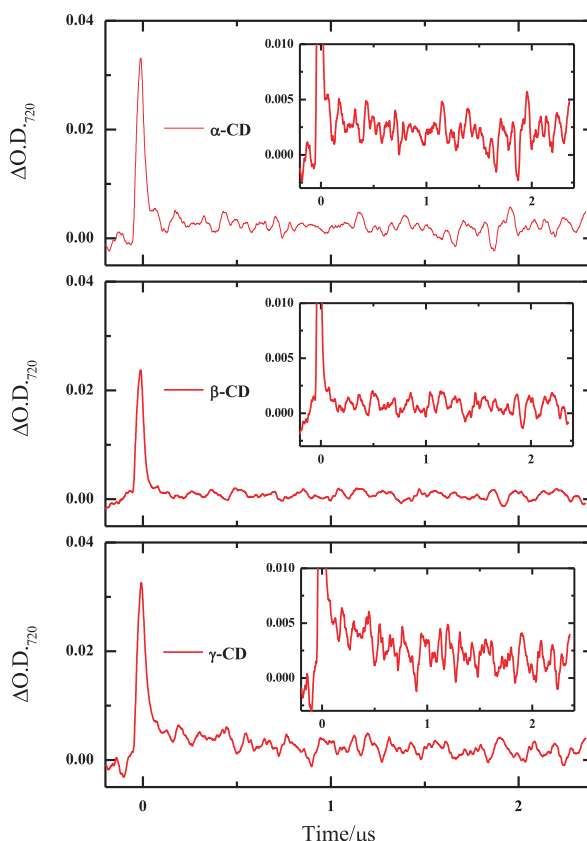


Fig. 5 266-nm laser flash photolysis of **MC** ( $9.6 \times 10^{-5}$  M) in the presence of **CDs** ( $1.0 \times 10^{-2}$  M) in air-saturated ACN/H<sub>2</sub>O (1/9 v/v).



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, **MC** の  $\Phi_{\text{ion}}$  は,  $\alpha$ -**CD**,  $\beta$ -**CD**,  $\gamma$ -**CD** 共存下でそれぞれ 0.35% から 0.38%, 0.15% から 0.17%, 0.61% から 0.36% へと変化した.  $\alpha$ -**CD**,  $\beta$ -**CD** 共存下における **MC** の  $\Phi_{\text{ion}}$  はわずかに増大したのに対し,  $\gamma$ -**CD** 共存下では  $\Phi_{\text{ion}}$  の減少が観測された. これは,  $\gamma$ -**CD** 共存下における **MC** の  $\tau_{\text{av}}$  が 1.7 ns から 1.3 ns へと短くなり, 2 光子目の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.  $\alpha$ -**CD**,  $\beta$ -**CD** 共存下 **MC** の  $\Phi_{\text{ion}}$  の増大は, **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 **MC** の TPI は溶媒和が寄与し,  $\alpha$ -**CD**,  $\beta$ -**CD** 共存下の **CD** の濃度効果 ( $1.0 \times 10^{-2}$  M  $\rightarrow$   $1.0 \times 10^{-3}$  M) は, 溶媒和に起因し,  $\gamma$ -**CD** 共存下の場合は  $\tau$  に依存することを見出した.

Table 1 Ionization quantum yields ( $\Phi_{\text{ion}}$ ) and fluorescence lifetimes ( $\tau$ ) of **MC** in the presence of **CDs** in ACN/H<sub>2</sub>O (1/9 v/v).

<b>CD</b>	mM	$\Phi_{\text{ion}}$ (%)	$\tau_1$ (ns)	$\tau_2$ (ns)	$A_1$ (%)	$A_2$ (%)	$\tau_{\text{av}}$ (ns)	CHI
$\alpha$ - <b>CD</b>	10	0.35 $\pm$ 0.02	1.3	6.1	99.0	1.0	1.4	0.99
	1	0.38 $\pm$ 0.02	1.1	1.6	47.1	52.9	1.4	1.00
$\beta$ - <b>CD</b>	10	0.15 $\pm$ 0.01	1.3	3.1	68.1	31.9	1.9	1.00
	1	0.17 $\pm$ 0.01	1.2	2.1	77.2	22.8	1.4	1.00
$\gamma$ - <b>CD</b>	10	0.61 $\pm$ 0.01	1.0	2.5	55.7	44.3	1.7	1.00
	1	0.36 $\pm$ 0.01	1.0	1.6	54.9	45.1	1.3	1.00

### 3.5 CA と MC の差異

以前の研究において各 **CD** 共存下における **CA** の TPI が観測されており,  $\alpha$ -**CD**,  $\beta$ -**CD**,  $\gamma$ -**CD** ( $1.0 \times 10^{-2}$  M) 共存下における **CA** の  $\Phi_{\text{ion}}$  はそれぞれ, 2.0%, 1.7%, 3.1%,  $\tau_1$  はそれぞれ 8.3 ns, 1.9 ns, 9.0 ns と報告されている<sup>(15)</sup>. 結果として, **CA** の  $\Phi_{\text{ion}}$  は  $\tau$  に依存し,  $\gamma$ -**CD** 共存下において最も効率的な TPI を示した. 本実験で対象とした **MC** も **CA** と同様に,  $\gamma$ -**CD** 共存下において最も効率的な TPI を示した. しかし, **MC** の  $\Phi_{\text{ion}}$  は各 **CD** 共存下において **CA** の  $\Phi_{\text{ion}}$  よりも約 5 分の 1 の値を示した. これは, 分子構造の差によるものと考えられる. **CA** はナフタレン環を持つ剛直な分子構造を有しているのに対し, **MC** はベンゼン環にメチルカルバモイル基とイソプロポキシ基を有する分子構造となっている. その結果, **CA** と比べて **MC** は分子サイズが小さく, **CD** 空孔内に深く包接されることで, 各 **CD** の空孔から溶媒に飛び出す面積が狭くなり, **CA** よりも溶媒和の安定化エネルギーを受けにくくなったと考えられる.

**CA** に対する **CD** の濃度効果においては,  $\tau$  が短くなり, 伴って  $\Phi_{\text{ion}}$  が減少したことから,  $\Phi_{\text{ion}}$  が  $\tau$  に依存していることを報告している.  $\alpha$ -**CD**,  $\beta$ -**CD**,  $\gamma$ -**CD** 共存下 **CA** の  $\tau$  の変化はそれぞれ 8.3 ns から 0.2 ns, 1.9 ns から 0.4 ns, 9.0 ns から 1.6 ns,  $\Phi_{\text{ion}}$  の変化は 2.0% から 0.6%, 1.7% から 0.7%, 3.1% から 0.9% へと顕著な変化が観測されている. **CD** の濃度効果における  $\gamma$ -**CD** 共存下の **MC** の TPI は, **CA** と同様に  $\tau$  に依存を示した. しかし,  $\alpha$ -**CD**,  $\beta$ -**CD** 共存下 **MC** の TPI 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, 各 **CD** 共存下 **CA** が 1:1 包接錯体を形成しているのに対して,  $\alpha$ -**CD**,  $\beta$ -**CD** ( $1.0 \times 10^{-2}$  M) 共存下では, **MC** 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** 濃度の減少に伴って 1:1 包接錯体の割合が増大したことに起因していると考えられる.

## 4. 結 言

本研究では, 殺虫用農薬として用いられるカーバメイト分子の **MC** を対象とし, レーザーフラッシュフォトリシス法を用いて 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い **CA** との比較を行った.

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,  $1.0 \times 10^{-3}$  M) を添加した **MC** 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. このことから, **MC** の TPI が示唆された. 各 **CD** ( $1.0 \times 10^{-2}$  M) 共存下において **MC** の  $\Phi_{\text{ion}}$  は,  $\gamma$ -**CD** 共存下で 0.61% 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** の濃度を  $1.0 \times 10^{-3}$  M に減少させた場合は、 $\gamma$ -**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、 $\alpha$ -**CD**、 $\beta$ -**CD** 共存下では **CD** 濃度の減少に伴って **MC** が溶媒に露出する面積が広くなり、結果として、 $\Phi_{\text{ion}}$  はわずかに増大した。

各 **CD** ( $1.0 \times 10^{-2}$  M) 共存下における **CA** と **MC** の差異は、置換基の違い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、**MC** の  $\Phi_{\text{ion}}$  は **CA** よりも小さい値を示すことが示唆された。また、濃度効果に関しては、 $\gamma$ -**CD** 共存下 **MC** が  $\tau$  の影響を受けるものの、 $\alpha$ -**CD**、 $\beta$ -**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 **MC** の TPI に起因していることが示唆された。

## 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) 植村振作, 河村宏, 辻万千子, "農薬毒性の事典" (2006), pp 184-185, 三省堂.
- (2) H. Hama, T. Iwata and 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.
- (3) M. Molina, D. Perez-Bendito and M. Silva, "Multi-residue analysis of N-methylcarbamate pesticides and their hydrolytic metabolites in environmental waters by use of solid-phase extraction and micellar electrokinetic chromatography", *Electrophoresis*, Vol. 20, No. 14 (1999), pp. 3439-3449.
- (4) M. M. Rodriguez, J. Bisset, I. Rodriguez and C. Diaz, "Determination of insecticide resistance and its biochemical mechanisms in 2 strains of *Culex quinquefasciatus* from Santiago de Cuba", *Revista cubana de medicina tropical*, Vol. 49, No. 3 (1997), pp. 209-214.
- (5) Y. Hashiguchi, S. Zaitse and T. Imasaka, "Ionization of pesticides using a far-ultraviolet femtosecond laser in gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, Vol. 405, No. 22 (2013), pp. 7053-7059.
- (6) R. J. Whiteaker and A. K. Prather, "Detection of pesticide residues on individual particles", *Analytical Chemistry*, Vol. 75, No. 1 (2013), pp. 49-56.
- (7) 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.
- (8) 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.
- (9) 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.
- (10) 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.
- (11) 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.
- (12) 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.
- (13) 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.
- (14) 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.

- (15) 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.
- (16) M. V. Rekharsky and Y. Inoue, "Complexation Thermodynamics of Cyclodextrins", *Chemical Reviews (Washington, D. C.)*, Vol. 98, No. 5 (1998), pp. 1875-1917.
- (17) 戸田不二緒, 上野昭彦, "シクロデキストリン" (1995), pp. 1-2, 222, 産業図書(株).
- (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- and O- 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. Buergele 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.