

シクロデキストリンを用いた水溶液中における σ -terphenyl の 2 光子イオン化

原 道寛^{*1}, 笠羽祐太^{*2}, 渡邊翔平^{*3}, 竹下達哉^{*2}

Two-photon Ionization of σ -terphenyl in the presence of Cyclodextrin

Michihiro HARA^{*1}, Yuuta KASABA^{*2}, Shouhei WATANABE^{*3}, Tatsuya TAKESHITA^{*2}

^{*1} Department of Environmental and Biological Chemistry

^{*2} Student of department of Environmental and Biological Chemistry

^{*3} Student of department of Applied Science and Engineering

Formation and decay of σ -terphenyl(σ TP) radical cation and solvated electron during resonant two-photon ionization (TPI) of σ TP in the absence and presence of cyclodextrins were studied by transient absorption measurement using 266-nm laser flash photolysis technique. Ionization of σ TP occurred within the time interval of the laser flash (5 ns) to give σ TP radical cation (σ TP^{•+}), which was confirmed by the observation of solvated electron at 720 nm in the presence of α -, β -, and γ -cyclodextrins (α -CD, β -CD, and γ -CD, respectively) in water solvent. The radical cation and the electrons were generated by two-photon excitation by means of simultaneous irradiation from a 266-nm laser, and the ionization yields of BP in the presence of α -CD, β -CD, and γ -CD depended on the properties of the complexes with CDs.

Key words: Two-photon ionization, Cyclodextrin, σ -Terphenyl, Aromatic hydrocarbon

1. 緒 言

環境汚染物質の一つとして多環芳香族化合物がある。多環芳香族化合物は、耐候性や難水溶性などが顕著であることが知られ、その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。多環芳香族化合物の中でもポリ塩化ビフェニル(PCB)は、燃焼過程で発生するものではあるが、熱安定性や電気絶縁性が高く、耐薬品性に優れて、電気機器の絶縁油、可塑剤、塗料、ノンカーボン紙の溶剤として非常に幅広い分野に用いられた。一方で、生体に対する毒性が高く、脂肪組織に蓄積しやすいことが言われ、発癌性、皮膚障害、内臓障害、ホルモン異常を引き起こすことが言われている。また、PCBと似た構造を持つポリ塩化ターフェニル(PCT)はインクや接着剤、塗料など幅広い用途に用いられていたが、難分解性があり生体に対する毒性が高い。そのため、1972年にPCTの製造及び出荷を停止している⁽¹⁾。

本研究室ではこれまで、ナフタレンやアントラセンなどの多環芳香族化合物を対象に、食品添加物でもあるシクロデキストリン(CD)を用いた低負荷環境水溶液中での2光子イオン化(TPI)の検討を行ってきた^(2,9)。2光子イオン化とは、物質に周波数 ν の強い光を入射させた時、2つのエネルギー($h\nu$)、あるいは2つの周波数 ν_1 と ν_2 の光を入射させたときのエネルギー($h\nu_1+h\nu_2$)を物質が吸収または放出するように遷移し、ラジカルカチオンと電子を生成することである。このTPI⁽²⁻²⁴⁾は一般的に、蛍光寿命(τ)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。

このCDは多環芳香族炭化水素などの有機物を空孔内に包接し、水に不溶な化合物を水溶液に溶解させるなどの効果を有し、その会合定数の決定などの研究が盛んに行われ⁽²⁵⁻²⁶⁾、食品添加物の用途で、豆腐用凝固剤、麺のかんすいやハムやソーセージの結着剤、消臭剤に使用され、医農薬分野にも広く用途が広がっている⁽²⁷⁾。近年ではCD誘導体を使用した研究も盛んで、抗腫瘍剤⁽²⁸⁾、超分子反応プラットフォーム⁽²⁹⁾、ドラッグデリバリー⁽³⁰⁾、抗がん剤⁽³¹⁾などの報告がある。

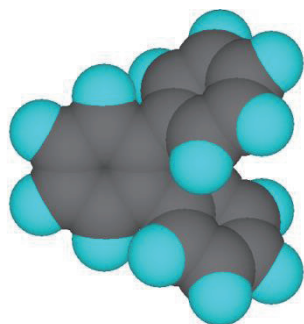
原稿受付 2014年2月27日

^{*1} 環境生命化学科

^{*2} 環境生命化学科 学生

^{*3} 応用理工学専攻 大学院生

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

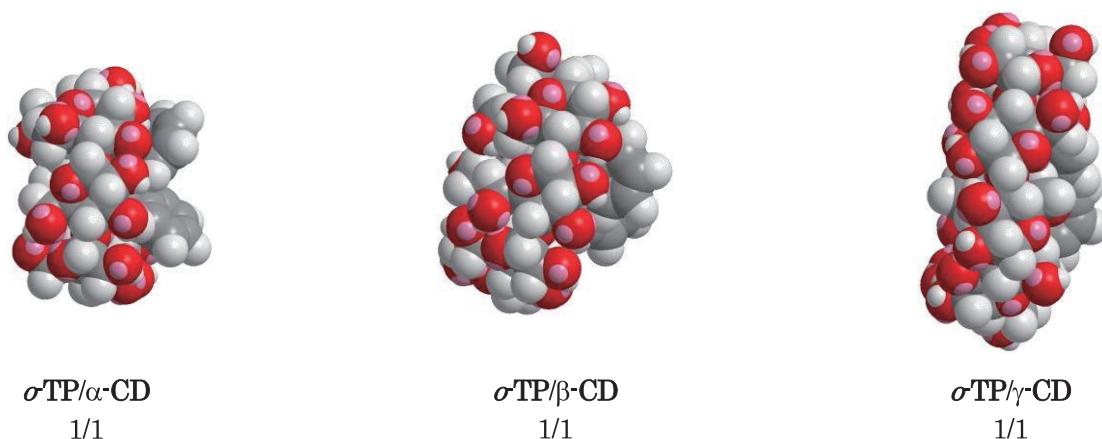
Fig.1 Structure of *o*TP.

PCB の骨格構造であるビフェニル(BP)は α -CD と 1:2 包接錯体を形成することが報告されており^(32, 33), 各 CD($1.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$)共存下でイオン化量子収率(Φ_{ion})が τ に依存していることを見出している⁽⁹⁾. また, CD の濃度効果($1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$)では, BP と α -CD が 1:2 包接錯体を形成しにくいため, 溶媒和安定化エネルギーの影響による Φ_{ion} の増大を観測している⁽⁹⁾. CD 共存下 *p*-ターフェニルの論文は β -CD と γ -CD で報告されており, エキシマーなどが観測されるなどの光学的挙動が報告されている^(34, 35).

本研究では, ポリ塩化ターフェニル(PCT)の骨格の一つであり, BP よりもベンゼン環が 1 つ多い *o*-ターフェニル(*o*TP)を選定し, 各種 CD 共存下における水溶液にレーザー光パルス照射するレーザーを用いたレーザーフラッシュフोटロシス法により, TPI の検討を行った. また, BP と *o*TP の τ , Φ_{ion} の比較検討を行った.

2. 実験方法

アセトニトリル(ACN)と水(H₂O)を 1:9 の体積比で混合した溶液に, それぞれ α -CD ($1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$), β -CD ($1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$), γ -CD ($1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$)を溶解させた. その溶液に *o*TP ($1.4 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$)を添加して, 吸収スペクトルおよび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)を用いて測定した. τ を測定するために, 蛍光寿命測定装置(HAMAMATSU C11367)を用いた. この τ の測定は, 時間相関単一光子計数法(TCSPC)を用いた. TCSPC 法はデジタル計数法であり, 励起パルスに対して時間相関を持つ光子の計数を行う計測法である. この方法の心臓部はデータ解析装置に内蔵されている TAC(Time to Amplitude Converter)である. サンプルはパルス光源により繰り返し励起される. 各励起パルスに対し先行させた同期信号でスタートパルス TAC の電圧勾配を発生させる. サンプルからの励起光子が光電子増倍管(PMT)により検出されると電圧勾配が停止する. TAC はスタートとストップ信号間の時間に比例した電圧を持つ出力パルスをマルチチャンネルアナライザ(MCA)に与え, この電圧を時間チャンネルに変化する. この動作を繰り返し積算, 計数することで時間に対するカウントの確率ヒストグラムを構築していくことが TCSPC 法である. ここで得

Fig.2 Complexes between *o*TP and CDs.

られたヒストグラムがサンプルから発する蛍光の時間プロファイル(蛍光減衰曲線)に相当する.この蛍光減衰曲線を解析することで τ を求めた.

次に, Nd:YAG レーザー(266 nm, 25 mJ)(Spectra-Physics GCR-130-10)を照射し, 照射後, 720 nm の過渡吸収($\Delta O.D.$)を測定した.得られた水和電子の $\Delta O.D.$ より Φ_{ion} を算出した⁶⁾.また, σ TP のイオン化ポテンシャル(IP)を測定するため, 溶媒に ACN, 溶質に σ TP, 電解液に過塩素酸テトラブチルアンモニウム 0.1 mol dm⁻³, 参照電極に硝酸銀 0.1 mol dm⁻³を用いてサイクリックボルタンメトリー測定(CV 測定)を行った.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る.また, σ TP が CD にどのように包接されているかを考察するため, CS Chem3D Ultra を用い最安定化構造の計算を行った.

3. 結果・考察

3-1. σ TP と CD の錯体形成構造

本研究では σ TP が CD にどのように包接させ, σ TP が最大に包接される場合, どのくらい溶媒に露出しているかをシミュレーションするために, 最安定化構造を分子力学法 MM2 の Minimize energy を用いて計算した.分子力学法は, 分子の立体配座の安定性や配座間のエネルギー差を原子間に働く力によるポテンシャルエネルギーの総和によって計算する方法である.MM2 を用いて算出した σ TP と各 CD との包接錯体の最安定化構造を Fig.2 に示す.Fig.2 は σ TP と CD 錯体を形成していると想定し, 算出した包接錯体の結果である. σ TP の長軸は 8.2 Å, 短軸は 7.0 Å である. また, 各 CD の内径は α -CD, β -CD, と γ -CD で, それぞれ 4.5 Å, 7.0 Å, 8.5 Å で, 環の深さは全て 7.0 Å である.ここで, σ TP と CD, 1 : 1 錯体 において, 各 CD ととも内径の差により, σ TP が最大に包接している場合, それぞれ α -, β -CD ではベンゼン環の約半分, γ -CD は全体的に包接されていることが考えられる.ここで, σ TP の光イオン化の可能性を考慮すると溶媒に飛び出した状態を形成している α -CD が溶媒和安定化を受けやすくなることで, 一番 Φ_{ion} が高くなると考えられる.

3-2.吸収スペクトルと蛍光スペクトル

σ TP を ACN/H₂O(1/9 v/v)水溶液に溶解させた場合, 白く濁り透明な溶液を作製できなかった.しかし, 各 CD を添加すると透明な溶液が作製できた.これは σ TP が CD に包接され, 包接錯体を形成したことによるものと考えられる.各 CD 共存下における σ TP(1.4×10^{-5} mol dm⁻³)の ACN/H₂O(1/9 v/v)水溶液の吸収スペクトルと蛍光スペクトルを測定した結果, 極大吸収波長 231 nm, 極大蛍光波長 365 nm を示した(Fig.3).ACN に溶かした σ TP の吸収スペクトルは 300-500 nm 付近に吸収を有しないのに対し, CD 添加時には吸収スペクトルのわずかな変化が観測された.このことから, σ TP と CD の包接錯体が形成されていることが示唆された.ACN に溶かした σ TP と ACN/H₂O(1/9 v/v)に溶かした σ TP/CD 包接錯体の蛍光スペクトルを比較した結果, 変化が見られなかった.このことから σ TP/CD 包接錯体は, エキ

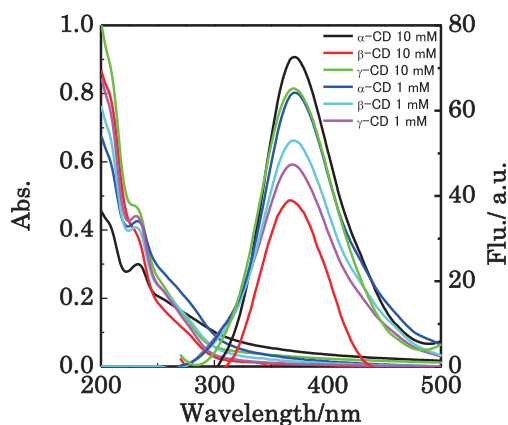


Fig.3 Absorption and fluorescence spectra of σ TP(1.4×10^{-5} mol dm⁻³) in the presence of CDs in ACN/H₂O

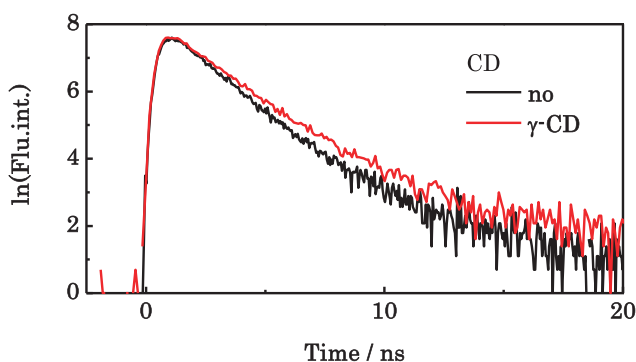


Fig.4 Fluorescent lifetime profiles of σ TP(1.4×10^{-5} mol dm⁻³) in the absence and the presence of γ -CD in air-saturated ACN and ACN/H₂O (1/9 v/v).

シマーを形成しないことが示唆された。 σ -TP の極大蛍光波長 365 nm より、 $E = h\nu = hc/\lambda$ を用いて、一光子あたりの σ -TP の励起一重項状態(S_1)のエネルギーを 3.4 eV と算出した³⁴⁾。この時、 E , h , c , λ はそれぞれエネルギー、プランク定数 (6.626×10^{-34} Js), 光の速度 (2.998×10^8 m s⁻¹), 波長を表している。また、CV 測定により、酸化還元電位を測定し、IP(6.5 eV)を算出した³⁾。

3-3. 各 CD 共存下での σ -TP の蛍光寿命

τ は蛍光分子が基底状態に戻る前に励起状態にある平均時間と定義され、TPI に依存することが言われている。ACN 中の σ -TP の τ を測定した結果 2.0 ns を示した (Fig. 4)。また、各 CD 共存下での σ -TP の τ を Table 1 に示す。 α -CD, β -CD, γ -CD 添加時の σ -TP の τ_1 と τ_2 はそれぞれ、1.6 と 7.2 ns, 1.4 と 5.0 ns, 1.7 と 4.8 ns で示した。ACN 中と比較し、 τ_1 と τ_2 はそれぞれ比較的フリーな σ -TP, σ -TP と CD との包接錯体の τ を示していると仮定した。また、 α -CD, β -CD, γ -CD (1.0×10^{-2} mol dm⁻³) 添加時の σ -TP の平均蛍光寿命(τ_{av})はそれぞれ 2.0 ns, 1.5 ns, 1.9 ns を示した。TPI が τ に依存すると考えると、 Φ_{ion} の順番は α -CD, γ -CD, β -CD となると予想され、また、濃度効果においては、 α -CD, β -CD, γ -CD それぞれの濃度を 1.0×10^{-2} mol dm⁻³ から 1.0×10^{-3} mol dm⁻³ に減らした際に、 τ_{av} はそれぞれ、2.0 ns から 1.5 ns, 1.5 ns から 1.7 ns, 1.9 ns から 2.0 ns と α -CD 共存下で Φ_{ion} の増減が予想される。

3-4. σ -TP の 2 光子イオン化

ACN 中 σ -TP に対して 266-nm 光照射を行ったところ、 σ -TP の T-T 吸収に帰属される過渡吸収スペクトルの極大波長が 560 nm 付近に観測された。また、空気飽和化で実験を行っているため、レーザー照射後 1.0 μ s 後や 1.5 μ s 後では励起三重項が酸素により消光され、観測されていないことを確認した (Fig. 5)。よって、水和電子の観測はレーザー励起後 1.5 μ s 後の過渡吸光度($\Delta O.D.$)の値を用いることとした。

σ -TP (1.4×10^{-5} mol dm⁻³) に各 CD を添加した ACN と H₂O (1/9 v/v) 水溶液へ 266 nm (20 mJ) レーザー光照射時に 720 nm に $\Delta O.D.$ が観測された (Fig. 6)。このことから ACN 溶媒中と同様に、 σ -TP のイオン化が示唆された。しかし、1 光子 (266 nm, 4.7 eV) では IP (6.5 eV) に 1.8 eV 届かず、1 光子でのイオン化はエネルギー的に不可能であることから、2 光子以上でイオン化したと考えられる。各 CD 共存下で σ -TP への光照射後水和電子が観測され、1.5 μ s 後の水和電子濃度を算出し、 σ -TP の Φ_{ion} を算出したところ、 α -CD, β -CD, γ -CD (1.0×10^{-2} mol dm⁻³) 共存下の σ -TP の Φ_{ion} はそれぞれ、11.6%, 2.9%, 4.7% となった (Table 1)。ここで、 τ_{av} はそれぞれ 2.0 ns, 1.5 ns, 1.9 ns を示したことから、 Φ_{ion} が τ に依存しないことが示された。また、 τ を考慮すると α -CD の Φ_{ion} は他の値よりも 2 倍以上の値を示した。この要因として、 α -CD は空孔の内径が β -CD, γ -CD に比べて小さく、 σ -TP が包接された部分が少なく溶媒に露出している割合が大きいため溶媒和安定化のエネルギーを大きく受け、 Φ_{ion} が増大したと示唆された。

また、各 CD の濃度効果において、各 CD の濃度を下げると α -CD, β -CD, γ -CD ではそれぞれ、11.6% から 40.0%, 2.9% から 4.0%, 4.7% から 3.8% を示した (Table 1)。 β -CD, γ -CD 共存下での σ -TP の Φ_{ion} は 1% の増減にとどまったが、 α -CD 共存下での σ -TP の Φ_{ion} は 11.6% から 40.0% と約 4 倍増加したことが示された。これは、 α -CD (1.0×10^{-3} mol dm⁻³) のとき、 σ -TP と α -CD が 1:2 包接錯体を形成していた可能性が考えられ、CD (1.0×10^{-3} mol dm⁻³) では 1:2 錯体の形成が抑制されたために、 σ -TP が溶媒に露出する面積が大きくなり、溶媒和安定化のエネルギーの影響を受けやすくなった結果として、 Φ_{ion} が増大したと示唆される。

Table 1. Ionization quantum yields (Φ_{ion}) and fluorescence lifetime (τ) of σ -TP in the presence of CDs in ACN/H₂O (1/9 v/v).

CDs	10^{-3} mol dm ⁻³	$\Phi_{ion}(\%)$	$\tau_1(\text{ns})$	$\tau_2(\text{ns})$	$A_1(\%)$	$A_2(\%)$	CHI	$\tau_{av}(\text{ns})$
α -CD	10	11.6 ± 0.7	1.6	7.2	92.6	7.4	1.00	2.0
β -CD	10	2.9 ± 0.04	1.4	5.0	96.7	3.3	1.00	1.5
γ -CD	10	4.7 ± 0.3	1.7	4.8	93.1	6.9	1.00	1.9
α -CD	1	40.0 ± 1.4	1.4	2.9	91.6	8.4	1.00	1.5
β -CD	1	4.0 ± 0.4	1.4	3.8	88.7	11.3	1.00	1.7
γ -CD	1	3.8 ± 0.6	1.8	6.6	95.2	4.8	1.00	2.0

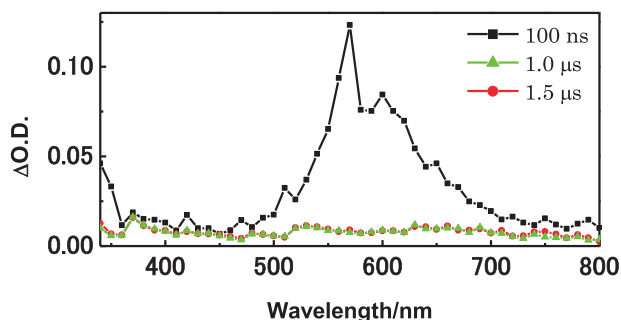


Fig.5 Transient absorption spectra of *o*TP observed at 0.1 (■), 1.0 (▲) and 1.5 μs (●) after a flash during the TPI of *o*TP (1.4×10^{-5} mol dm⁻³) in air-saturated ACN.

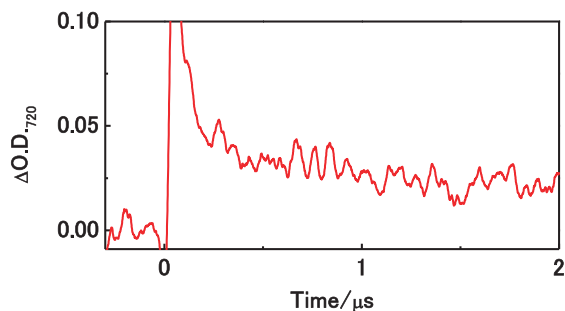


Fig.6 Time profile of $\Delta O.D._{720}$ during 266-nm laser flash photolysis of *o*TP (1.4×10^{-5} mol dm⁻³) in the presence of α -CD (1.0×10^{-2} mol dm⁻³) in air-saturated ACN/H₂O(1/9 v/v).

3-5. ビフェニル(BP)と *o*TP との比較

以前の研究において各 CD 共存下における BP の TPI が観測されており、 α -CD、 β -CD、 γ -CD (1.0×10^{-2} mol dm⁻³) 共存下における BP の Φ_{ion} はそれぞれ、0.5%、0.8%、1.6%、 τ_{av} はそれぞれ 2.9 ns、5.2 ns、9.2 ns となり、 Φ_{ion} は τ に大きく依存することが示されている⁹⁾。それに比べ、ビフェニルにフェニル基が付いた *o*TP の Φ_{ion} は各 CD (1.0×10^{-2} mol dm⁻³) 共存下で α -CD、 β -CD、 γ -CD はそれぞれ、11.6%、2.9%、4.7%を示し、 τ よりも溶媒和安定化エネルギーの影響を強く受ける結果が示された。これの Φ_{ion} が 2-10 倍大きく示されたのは、ベンゼン環の数の差によるものと考えられる。ベンゼン環を 3 つ直鎖状に有する *o*TP は BP に比べ溶媒に露出する面積が大きくなるため、BP よりも *o*TP は溶媒和安定化のエネルギーの影響をより多く受けたことから生じたものと示唆された。また、CD の濃度効果において、BP の場合 τ_{av} が α -CD 共存下では τ が 2.9 ns から 5.8 ns と長くなり Φ_{ion} も 0.5% から 1.1% と増加した。 β -CD、 γ -CD 共存下では τ_{av} がそれぞれ、5.2 ns から 3.1 ns、9.2 ns から 7.5 ns と短くなった。それに伴う β -CD 共存下の Φ_{ion} では顕著な変化が見られなかったが、 γ -CD 共存下でそれぞれ、1.6% から 0.8% となり、 τ の減少に伴い Φ_{ion} が減少した。BP は、 α -CD と間に 1:2 錯体を形成することが報告されている。そのため CD の濃度を 10 分の 1 にした結果 Φ_{ion} が上昇した。それに対して、*o*TP の濃度効果は、 α -CD 共存下の Φ_{ion} は 11.6% から 40.0% となり約 4 倍上昇した。これは BP と同様に CD (1.0×10^{-3} mol dm⁻³) 共存下では *o*TP と CD が 1:2 錯体を CD (1.0×10^{-2} mol dm⁻³) の時に比べて形成しにくくなったために Φ_{ion} が増大したと示唆される。このことから、BP にフェニル基が付加した *o*TP の TPI においては τ よりも溶媒和安定化を受けやすいことが示され、TPI を検討するに当たり、CD 包接効果を用いて TPI を実現するためには溶媒にできるだけ、溶解させられる条件の範囲において、包接された分子をできるだけ露出させることが重要であることが示唆された。

4. 結 言

本研究では、多環芳香族化合物である *o*TP 誘導体を対象に α -CD、 β -CD、 γ -CD をそれぞれ用い、ACN と H₂O(1/9 v/v) の水溶液に 266-nm レーザーを照射し、そのとき得られた水和電子からの Φ_{ion} を算出し、TPI の観測と CD 包接効果の関係について比較検討した。また、 τ と Φ_{ion} の比較検討も行った。

*o*TP の各 CD 共存下で、266 nm 照射時に TPI が観測された。各 CD 共存下 (1.0×10^{-2} mol dm⁻³) での *o*TP の Φ_{ion} の差は各 CD の空孔の内径の差により生じたと考えられる。今回の Φ_{ion} の TPI において α -CD が一番高い値を示した。また、*o*TP の BP の Φ_{ion} と比較した結果、*o*TP は BP よりもベンゼン環が 1 つ多いために BP に比べて Φ_{ion} が大きくなり、溶媒和安定化エネルギーの寄与を大きく受けたと考えられる。今後、TPI を検討するに当たり、CD 包接効果を用いて TPI を実現するためには溶媒にできるだけ、溶解させられる条件の範囲において、包接された分子をできるだけ露出させることが重要であ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) 環境省, "ポリ塩化ターフェニル", <http://www.env.go.jp/chemi/report/h18-12/profile/pf1-23.pdf> (参照日 2014 年 2 月 27 日).
- (2) 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.
- (3) 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), Article ID 374180.
- (4) 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.
- (5) 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.
- (6) 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.
- (7) 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.
- (8) 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.
- (9) 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.
- (10) 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.
- (11) J. N. Greeley, J. S. Martin, J. R. Morris and D. C. Jacobs, "Scattering aligned NO⁺ 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.
- (12) 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.
- (13) 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.
- (14) 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.
- (15) 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.
- (16) 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.
- (17) 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.
- (18) S. Wiedemann, A. Metsala, D. Nolting and R. Weinkauff, "The dipeptide cyclic(glycyltryptophanyl) in the gas phase: a concerted action of density functional calculations, S₀-S₁ two-photon ionization, spectral UV/UV hole burning and laser photoelectron spectroscopy", *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 6, No. 10 (2004), pp. 2641-2649.
- (19) 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.
- (20) 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.
- (21) 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.
- (22) 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.
- (23) 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", *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, Vol. 179, No. 1-2 (2006), pp. 115-124.
- (24) 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.
- (25) M. V. Rekharsky and Y. Inoue, "Complexation Thermodynamics of Cyclodextrins", *Chemical Reviews (Washington, D. C.)*, Vol. 98, No. 5 (1998), pp. 1875-1917.
- (26) 戸田不二緒, 上野昭彦, "シクロデキストリン" (1995), 産業図書(株).
- (27) (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 (参照日 2014 年 2 月 27 日).
- (28) S. Yu, Y. Zhang, X. Wang, X. Zhen, Z. Zhang, W. Wu and X. Jiang, "Synthesis of Paclitaxel-Conjugated β -Cyclodextrin Polyrotaxane and Its Antitumor Activity", *Angewandte Chemie, International Edition*, Vol. 52, No. 28 (2013), pp. 7272-7277.
- (29) 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.
- (30) G. Spada, E. Gavini, M. Cossu, G. Rassu and P. Giunchedi, "Solid lipid nanoparticles with and without hydroxypropyl- β -cyclodextrin: a comparative study of nanoparticles designed for colon drug delivery", *Nanotechnology*, Vol. 23, No. 9 (2012), pp. 095101/1-095101/14.
- (31) 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.
- (32) K. A. Connors, A. Paulson and D. Toledo-Velasquez, "Complexing of α -cyclodextrin with sym-4,4'-disubstituted biphenyls", *Journal of Organic Chemistry*, Vol. 53, No. 9 (1988), pp. 2023-2026.
- (33) I. Sanemasa, Y. Wu, Y. Koide, M. Shigenaga, K. Ishibashi and T. Deguchi, "Preparation of cyclodextrin precipitates with volatile hydrocarbons in aqueous media, and determination of hydrocarbon/cyclodextrin molar ratios in the precipitates", *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, Vol. 66, No. 5 (1993), pp. 1424-1429.
- (34) M. Koshioka, H. Mizuma, K. Imagi, N. Ikeda, H. Fukumura, H. Masuhara and C. Kryschi, "Absorption spectra and dynamics of the triplet state in p-terphenyl powder systems: a diffuse reflectance laser photolysis study", *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, Vol. 63, No. 12 (1990), pp. 3495-3501.
- (35) G. Pistolis, "Dual excimer emission of p-terphenyl induced by γ -cyclodextrin in aqueous solutions", *Chemical Physics Letters*, Vol. 304, No. 5,6 (1999), pp. 371-377.
- (36) N. J. Turro, J. C. Scaiano and V. Ramamurthy, "Principles of Molecular Photochemistry" (2008), Univ Science Books.
- (37) F. Wilkinson and C. Tsiamis, "Quenching of triplet states of organic compounds by chromium(III) tris(hexafluoroacetylacetonate) in benzene solution as a result of energy and electron transfer", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 105, No. 4 (1983), pp. 767-774.

(平成 26 年 3 月 31 日受理)