

## 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

原 道寛<sup>\*1</sup>, 竹下達哉<sup>\*2</sup>, 北畑香純<sup>\*2</sup>, 小西健斗<sup>\*2</sup>, 渡邊翔平<sup>\*3</sup>

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

Michihiro HARA<sup>\*1</sup>, Tatsuya TAKESHITA<sup>\*2</sup>, Kasumi KITABATA<sup>\*2</sup>, Kento KONISHI<sup>\*2</sup>,  
Shouhei WATANABE<sup>\*3</sup><sup>\*1</sup> Department of Environmental and Biological Chemistry<sup>\*2</sup> Student of department of Environmental and Biological Chemistry<sup>\*3</sup> Student of department of Applied Science and Engineering

Transient absorption measurement of Carbaryl (1-naphthyl methylcarbamate : **CA**) as an agricultural chemical was performed by using 266-nm laser flash photolysis technique in the presence of cyclodextrins (**CDs**) in water solution. Ionization of **CA** 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, and the ionization quantum yields of **CA** in the presence of  $\alpha$ -**CD**,  $\beta$ -**CD** and  $\gamma$ -**CD** depended on the properties of the complexes with **CDs**. These behaviors suggest that the useful two-photon ionization results from the complexes of **CA** and  $\alpha$ -**CD**,  $\beta$ -**CD** and  $\gamma$ -**CD**, respectively. Ionization quantum yield of **CA** in the presence of **CDs** ( $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ) is dependent on the fluorescence lifetimes ( $\tau$ ). In addition, in the same way, ionization quantum yield of **CA** in the presence of **CDs** ( $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) is dependent on the  $\tau$ . This study demonstrates two-photon ionization using UV irradiation in the presence of **CDs** in water solvent of agricultural chemicals

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

## 1. 結 言

近年、省農薬や有機農業運動の高まり、あるいは非農耕地、家庭内での農薬使用量の増加に伴い、農薬に対する関心や危機感が高まっている<sup>(1)</sup>。また、農薬は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。具体的には、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、遺伝毒性などである。カーバメイト系殺虫剤の一種である、Carbaryl (1-naphthyl methylcarbamate : **CA**, Fig.1)は、農薬として用いられ、殺虫用として肉牛などの外皮などに散布されている化合物の一つである。また、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。

本研究室ではこれまで、フルオレン誘導体、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** 共存下における水溶液中での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見出している<sup>(2-9)</sup>。**CD**の包接は内径の大きさによって溶媒和安定化エネルギーや蛍光寿命( $\tau$ )に影響を与えるだけでなく、エキシマー形成により、TPIに影響を与えることを見出されている。多環芳香族炭化水素であるナフタレンにおいては、ナフタレンと $\alpha$ -**CD**の1:2包接錯体やナフタレンと $\beta$ -**CD**,  $\gamma$ -**CD**の2:1包接錯体が報告されている。また、**CD**の濃度の増大に伴う $\tau$ の減少が報告されている<sup>(2)</sup>。

今回用いた**CA**と**CD**の研究としては、水溶液中や固体状態における**CA**と**CD**の相互作用が検討されており、**CA**/ $\beta$ -**CD**の会合定数が $289 \pm 21 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$ で1:1包接錯体を形成していることが報告されている<sup>(10)</sup>。また、マルトシル- $\beta$ -**CD**

\* 原稿受付 2014年2月27日

<sup>\*1</sup> 環境生命化学科<sup>\*2</sup> 環境生命化学科学生<sup>\*3</sup> 応用理工学専攻大学院生

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

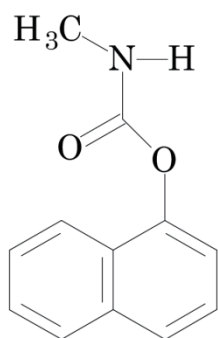


Fig.1 Structure of CA.

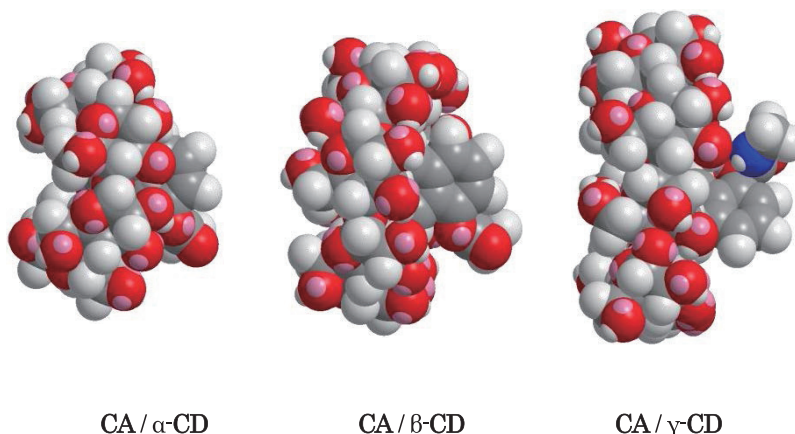


Fig.2 Complexes of CA and CDs for MM2 Minimize energy.

やメチル- $\beta$ -CD を用いたゾルの形成や CD 濃度の増大に伴うゾル、包接錯体の増大などが報告されている<sup>(11)</sup>. CD は多数の D-グルコピラノース基  $\alpha$ 1 $\rightarrow$ 4 グリコシド結合によって王冠状に環化した構造を持ち、結晶性にすぐれた一連のオリゴ糖同族体であり、1 分子中に含むグルコース基の数により、 $\alpha$  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>(12)(13)</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。そのため、CA を空孔内に取り込ませることで水溶液にすることができる。

本研究では、カーバメイト系殺虫剤の一種である、CA を CD の包接効果を用いて水溶液とし、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て TPI<sup>(2-9)(14-28)</sup>の検討を行った。レーザーフラッシュフォトリシス法とは、数 10  $\mu$ s までの寿命を持つ反応中間体や三重項励起状態の吸収スペクトル( $T_n \leftarrow T_1$ )や  $T_1$  の寿命を測定する方法であり、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、 $\tau$  との比較検討、CD の濃度効果の検討も行った。また、ナフタレンの誘導体であるため、ナフタレンの TPI との比較検討も行った。

## 2. 実験方法

アセトニトリル(ACN)中の CA 溶液と水(H<sub>2</sub>O)溶液中の各 CD [ $\alpha$ -CD ( $1.0 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup>,  $1.0 \times 10^{-2}$  mol dm<sup>-3</sup>),  $\beta$ -CD ( $1.0 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup>,  $1.0 \times 10^{-2}$  mol dm<sup>-3</sup>),  $\gamma$ -CD ( $1.0 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup>,  $1.0 \times 10^{-2}$  mol dm<sup>-3</sup>)]溶液を 1:9 の体積比で混合した溶液を調整しサンプルとして用いた。そのサンプルの吸収・蛍光スペクトル、 $\tau$  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。また、YAG レーザー(266-nm, 5 ns(Spectra-Physics GCR-130-10))を使用した。今回、水和電子の  $\Delta$ 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>(2-9)</sup>。また、 $\Phi_{ion}$  の平均値の算出には確率誤差を用いた。測定値が無数個存在する場合、全てを足すことができず、正確な平均値を求められない。確率誤差はこのような場合に平均値を推定する方法であり、ある測定値と平均値との誤差が、一定数より大きくなる確率と小さくなる確率とが等しくなる値である。まず、式 1 で測定回数が  $n$  回の時の測定値  $\Phi$  の平均値を算出する。そして、式 2 によって式 1 で算出した平均値の誤差範囲を算出した。 $\Phi_{ion}$  は式 1 と式 2 を合わせて表記した(式 3)。今回、誤差範囲が 1 割以内となるまで実験を行った。

1)平均値

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

2) 区間幅

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

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

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

CA のイオン化ポテンシャル(IP)は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 CA, 電解液に過塩素酸テトラブチルアンモニウム 0.1 mol/dm<sup>3</sup>, 参照電極に硝酸銀 10 × 10<sup>-3</sup> mol dm<sup>-3</sup>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 とは, 分子の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り, 分子間のエネルギー差が最小となる最安定化構造を算出する方法である。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,  $\Phi_{\text{on}}$  は吸収光子濃度を分母とし, サンプルにレーザー光照射した際に生じた水和電子の濃度を分子として算出された<sup>(2-9)</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 CA が CD の空孔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, 最安定構造を分子力学法 MM2 の Minimize energy を用いて算出した。その算出結果である CA と CD 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 であり, 環の深さはいずれも 7.0 Å であり, CA の長さは長軸 7.2 Å, 短軸 6.9 Å である。包接錯体の算出結果より,  $\alpha$ -CD では CA のベンゼン環の一部が包接され,  $\beta$ -CD においては  $\alpha$ -CD よりも深く包接されている。 $\gamma$ -CD の空孔の内径は 8.5 Å であるが, CA のメチルカルバモイル部位によって, ナフタレンなどの芳香族炭化水素と CD との包接時に見られるような 2 : 1 錯体の形成は考えにくく,  $\alpha$ -CD,  $\beta$ -CD とほぼ同じように, 1 : 1 で包接され, より深く包接されていることが予想される。また, 光イオン化において, 溶媒に露出している面積が広いこと, 溶媒と安定化エネルギーを受けやすいと考えられる。

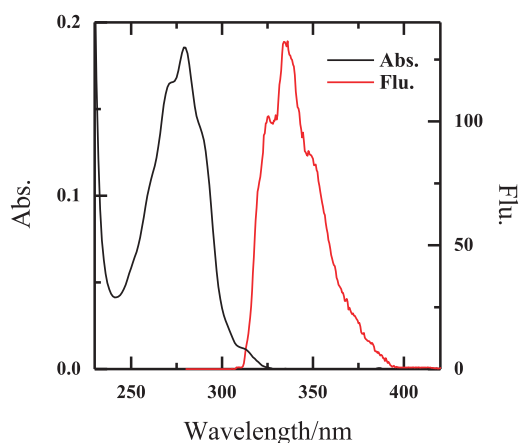


Fig.3 Absorption (black line) and fluorescence (red line) spectra of CA ( $7.5 \times 10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup>) in the presence of  $\alpha$ -CD in ACN/H<sub>2</sub>O (1/9 v/v).

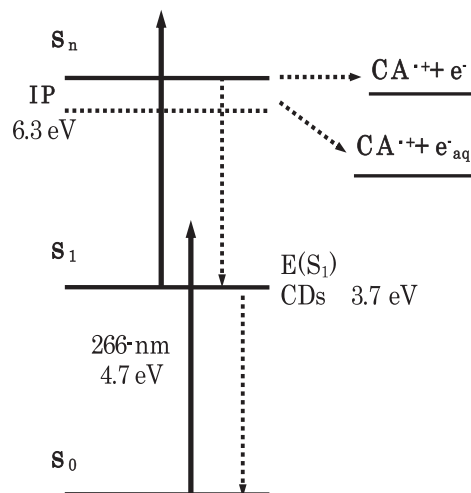
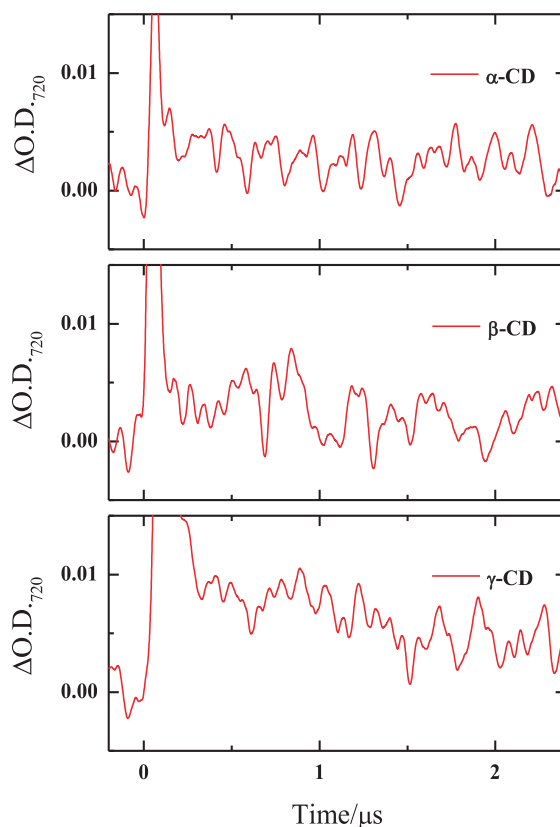


Fig.4 Energy levels diagram for CA in the ground state and excited state.

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

CD	10 <sup>-3</sup> mol dm <sup>-3</sup>	$\Phi_{\text{ion}}$	$\tau_1$ (ns)	$\tau_2$ (ns)	A <sub>1</sub> (%)	A <sub>2</sub> (%)	CHI
$\alpha$ -CD	10	2.0±0.1	8.3	32.8	6	94	1.00
	1	0.6±0.02	0.2	30.3	48	52	1.00
$\beta$ -CD	10	1.7±0.1	1.9	30.5	48	52	1.00
	1	0.7±0.01	0.4	31.0	8	92	1.00
$\gamma$ -CD	10	3.1±0.02	9.0	32.0	5	95	1.01
	1	0.9±0.06	1.6	30.1	10	90	1.00

Fig.5 266-nm laser flash photolysis of **CA** ( $7.5 \times 10^{-5}$  mol dm<sup>-3</sup>) in the presence of **CDs** ( $1.0 \times 10^{-2}$  mol dm<sup>-3</sup>) in air-saturated ACN/H<sub>2</sub>O (1/9 v/v).

### 3.2 吸収・蛍光スペクトル

ACN/H<sub>2</sub>O (1/9 v/v)溶液中で **CA** ( $7.5 \times 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>)に  $\alpha$ -CD ( $1.0 \times 10^{-2}$  mol dm<sup>-3</sup>)を添加し、サンプル溶液とした。このとき、サンプルに懸濁は見られなかった。このことから、難水溶性の **CA** 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 ( $1.0 \times 10^{-2}$  mol dm<sup>-3</sup>)共存下における **CA** ( $7.5 \times 10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup>)の吸収・蛍光スペクトルを Fig.3 に示す。吸収極大波長、蛍光極大波長はそれぞれ、280 nm, 335 nm 付近に観測され、 $\beta$ -CD,  $\gamma$ -CD 添加時にも、懸濁せず同様なスペクトルが観測された。また、各 **CD** ( $1.0 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup>)添加時においても懸濁は見られず、吸収・蛍光スペクトルの極大波長も同じであった。よって、**CA** と **CD** ( $1.0 \times 10^{-2}$  mol dm<sup>-3</sup>,  $1.0 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup>)において、**CA** に2個以上の **CD** が包接されていないと示唆される。

### 3.3 CAの2光子イオン化

CAの蛍光極大波長より、励起一重項エネルギー( $S_1$ )は3.7 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( $E_{1/2}^{ox}$ )を算出し、水溶液中におけるCAのIPを6.3 eVと求めた<sup>(29)</sup>。このCAのエネルギーダイアグラムをFig.4に示す。

ACN/H<sub>2</sub>O (1/9 v/v)水溶液中において各CD ( $1.0 \times 10^{-2}$  mol dm<sup>-3</sup>)を添加したCAに266-nmレーザー光照を射すると、その直後に水和電子の $\Delta O.D.$ が観測された。これは、CAの光イオン化を示している。Fig.5に各CD ( $1.0 \times 10^{-2}$  mol dm<sup>-3</sup>)共存下におけるCAの過渡吸収減衰曲線を示す。しかし、1光子(4.7 eV)ではIP(6.3 eV)に1.6 eV届かず、1光子イオン化は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。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)水溶液中において各CD ( $1.0 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup>)を添加したCAでも水和電子の $\Delta O.D.$ が観測され、TPIであると示唆された。

### 3.4 CAのイオン化量子収率と蛍光寿命

各CD ( $1.0 \times 10^{-2}$  mol dm<sup>-3</sup>,  $1.0 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup>)共存下におけるCAの $\Phi_{ion}$ と $\tau$ をTable 1に示す。各CD ( $1.0 \times 10^{-2}$  mol dm<sup>-3</sup>)共存下におけるCAの $\Phi_{ion}$ は、 $\alpha$ -CD、 $\beta$ -CD、 $\gamma$ -CDそれぞれ2.0%、1.7%、3.1%と算出された。ACN中におけるCAの $\tau$ が11.5 nsを示しているが、ナフタレンの $\tau$ と同様の挙動を示すと仮定し、 $\tau_1$ 、 $\tau_2$ はそれぞれ、各CDとCAとの包接錯体、比較的フリーなCAの $\tau$ と仮定した。ここで、 $\Phi_{ion}$ と $\tau_1$ を比較した結果、 $\tau_1$ が $\alpha$ -CD、 $\beta$ -CD、 $\gamma$ -CDそれぞれ8.3 ns、1.9 ns、9.0 nsで、 $\Phi_{ion}$ が2.0%、1.7%、3.1%を示し、長寿命であるほど $\Phi_{ion}$ が高い値を示している。よって、各CD ( $1.0 \times 10^{-2}$  mol dm<sup>-3</sup>)共存下におけるCAの $\Phi_{ion}$ は溶媒和安定化エネルギーの寄与よりも、 $\tau$ の影響の寄与の方が大きく、 $\tau$ に依存していると示唆された。また、添加するCDの濃度を減少させた効果として、各CD ( $1.0 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup>)共存下におけるCAの $\Phi_{ion}$ は、 $\alpha$ -CD、 $\beta$ -CD、 $\gamma$ -CDそれぞれ2.0%から0.6%、1.7%から0.7%、3.1%から0.9%へといずれも減少した。これは $\tau$ が $\alpha$ -CD、 $\beta$ -CD、 $\gamma$ -CD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へと寿命が短くなったことによると考えられる。このことから、各CD ( $1.0 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup>,  $1.0 \times 10^{-2}$  mol dm<sup>-3</sup>)共存下におけるCAのTPIにおいて $\gamma$ -CDが有用であり、溶媒和の安定性よりも $\tau$ に依存するところを見出した。

### 3.5 ナフタレンと同誘導体のCAの差異

以前の研究において各CD共存下におけるナフタレンのTPIが観測されており、 $\alpha$ -CD、 $\beta$ -CD、 $\gamma$ -CD ( $1.0 \times 10^{-2}$  mol dm<sup>-3</sup>)共存下におけるナフタレンの $\Phi_{ion}$ はそれぞれ、1.3%、11.5%、2.8%、 $\tau_1$ はそれぞれ9.5 ns、1.9 ns、1.0 nsと報告されている<sup>(2)</sup>。ナフタレンの $\Phi_{ion}$ は、CDの空孔の大きさの違いから、1:2、2:1包接錯体を形成し、溶媒和安定化の寄与やエキシマーの形成により、差が生じたとされる。また、濃度効果においては $\tau_1$ が $\alpha$ -CD、 $\gamma$ -CD共存下のナフタレンでそれぞれ、9.5 nsから7.9 ns、1.0 nsから0.2 nsと短くなった。それに伴う $\Phi_{ion}$ は $\alpha$ -CD、 $\gamma$ -CD共存下でそれぞれ、1.3%から1.8%、2.8%から0.7%となり、 $\alpha$ -CD共存下ではほとんど差がないのに対し、 $\gamma$ -CD共存下では $\Phi_{ion}$ が減少した。

ここで、ナフタレンの誘導体であるCAとナフタレンを比較した結果、各CD ( $1.0 \times 10^{-2}$  mol dm<sup>-3</sup>)共存下におけるナフタレンの $\Phi_{ion}$ は、 $\tau$ に依存していないのに対し、CAの $\Phi_{ion}$ は、 $\tau$ に依存している。これは、置換基の差によるものと考えられる。CD共存下におけるナフタレンのTPIは、 $\alpha$ -CD、 $\beta$ -CD共存下でそれぞれ1:2、1:1包接錯体を形成し、 $\tau$ より溶媒和安定化エネルギーの寄与の方が大きく、 $\Phi_{ion}$ に差が生じ、 $\gamma$ -CD共存下においては2:1包接錯体形成に伴うエキシマー形成が報告されている。しかし、置換基を有するCAはナフタレン単体とは異なり、メチルカルバモイル部位によりCDの空孔の大きさによる1:2、2:1包接錯体を形成しにくく、全てのCD共存下で1:1包接錯体を形成していると考えられ、エキシマーは形成されないと考えられる。そのため、ナフタレンとは異なり、各CD ( $1.0 \times 10^{-2}$  mol dm<sup>-3</sup>)共存下におけるCAのTPIは溶媒和安定化エネルギーより $\tau$ の寄与の方が大きいと考えられる。濃度効果に伴う $\tau$ への影響は、ナフタレン、CA共に観測されたが、それに伴う $\Phi_{ion}$ の変化はナフタレンの場合 $\gamma$ -CD共存下でのみ顕著であったが、CAは各CD共存下で効果が表れ、各CD ( $1.0 \times 10^{-2}$  mol dm<sup>-3</sup>)共存下と同様に $\Phi_{ion}$ は溶媒和安定化エネルギーより $\tau$ の寄与の方が大きく、 $\tau$ に依存していた。



## 7. 結 言

本研究では、カーバメイト系殺虫剤の一種で、農薬として用いられ、殺虫用として肉牛などの外皮などに散布されている化合物の一つである **CA** を対象とし、レーザーフラッシュフォトリス法を用いて 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った。

ACN/H<sub>2</sub>O (1/9 v/v) 水溶液中において各 **CD** ( $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) を添加した **CA** に 266-nm レーザー光を照射すると、その直後に水和電子の  $\Delta\text{O.D.}$  が観測されたことから、**CA** の TPI が示唆された。各 **CD** 共存下における最も高い  $\Phi_{\text{ion}}$  は、 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  共に、 $\gamma$ -**CD** 共存下での 3.1% と 0.9% であった。このことから、 $\gamma$ -**CD** が有用であると考えられる。また、各 **CD** ( $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ) 共存下における **CA** の  $\Phi_{\text{ion}}$  は溶媒和安定化の寄与よりも  $\tau$  の影響の方が大きく、 $\tau$  に依存していることが示唆された。また、**CD** の濃度を  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  に減少させた場合も同様であり、 $\Phi_{\text{ion}}$  は  $\tau$  に依存することを見出した。各 **CD** ( $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ) におけるナフタレンの同誘導体である **CA** とナフタレンの差異としては、 $\Phi_{\text{ion}}$  の比較から、**CA** は置換基効果により、全ての **CD** 共存下で 1:1 包接錯体を形成していると考えられ、**CD** への包接がナフタレンよりも浅く、溶媒に露出していると考えられる。また、置換基により、エキシマーなどの励起錯体が形成しにくいことも予想され、**CA** の TPI は溶媒和安定化エネルギーより  $\tau$  の寄与の方が大きいと示唆され、濃度効果においても同様な現象が観測された。

## 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), p 184-185, 三省堂.
- (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-ジメチルベンズ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エチルエテン誘導体の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) F. Barbato, M. I. La Rotonda, A. Miro, P. Morrica and F. Quaglia, "Inclusion complexation of carbaryl and  $\beta$ -cyclodextrin in solution and in the solid state", *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, Vol. 38, No. 1-4 (2000), pp. 423-433.
- (11) R. Saikosin, T. Limpaseni and P. Pongsawasdi, "Formation of inclusion complexes between cyclodextrins and carbaryl and characterization of the complexes", *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, Vol. 44, No. 1-4 (2003), pp. 191-196.
- (12) M. V. Rekharsky and Y. Inoue, "Complexation Thermodynamics of Cyclodextrins", *Chemical Reviews*

(Washington, D. C.), Vol. 98, No. 5 (1998), pp. 1875-.

- (13) 戸田不二緒, 上野昭彦, "シクロデキストリン" (1995), p 産業図書(株).
- (14) R. A. McClelland, N. Mathivanan and S. Steenken, "Laser flash photolysis of 9-fluoreno. Production and reactivities of the 9-fluoreno radical cation and the 9-fluorenyl cation", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 112, No. 12 (1990), pp. 4857-4861.
- (15) 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.
- (16) R. Weinkauff, P. Schanen, A. Metsala, E. W. Schlag, M. Buegler 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.
- (17) 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.
- (18) 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.
- (19) 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.
- (20) 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.
- (21) 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.
- (22) 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.
- (23) 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.
- (24) 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.
- (25) 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.
- (26) 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.
- (27) 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.
- (28) 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.

(平成 26 年 3 月 31 日受理)