

シクロデキストリン共存下における 266-nm レーザー光照射による *Cis*-1,2-dicyano-1,2-bis- (2,4,5-trimethyl-3-thienyl) ethene の 2 光子イオン化*

原 道寛^{*1,2}, 川島 直大^{*1}

Two-photon ionization of *cis*-1,2-dicyano-1,2-bis- (2,4,5-trimethyl-3-thienyl) ethene in the presence of cyclodextrin by using 266-nm laser pulse irradiation

Michihiro HARA^{*1} and Naohiro KAWASHIMA^{*1}

^{*1} Faculty of Environmental and Information Sciences, Department of Environmental and Food Sciences

In this paper, we report an investigation of the two-photon ionization (TPI) of *Cis*-1,2-dicyano-1,2-bis- (2,4,5-trimethyl-3-thienyl) ethene (**DEcn**) in the presence of cyclodextrin (**CD**) by using 266-nm laser pulse irradiation. TPI of **DEcn** within the laser flash (5 ns) generated hydrated electrons. The ionization quantum yield (Φ_{ion}) of **DEcn** in the presence of β -**CD**, Glucosyl- β -**CD** (G1- β -**CD**), and 6-O- α -D-Maltosyl- β -**CD** (G2- β -**CD**) (1.0×10^{-2} M) were calculated to be 4.8 ± 0.34 %, 14.2 ± 0.55 %, and 4.9 ± 0.25 %, respectively. Furthermore, we confirmed the dependence of Φ_{ion} and τ_{Ave} and suggested that inhibiting the isomerization process by a substituent (Glucosyl group) of β -**CD** may increase the efficiency of TPI.

Key Words : Diarylthenes, Cyclodextrin, Two-Photon Ionization, Laser Flash Photolysis, Inclusion Complex.

1. 緒 言

ジアリールエテン誘導体 (**DEs**) はフォトクロミック分子の 1 つであり、開環体構造 (OP, antiparallel と parallel) と閉環体構造 (CL) をもつ。また、フォトクロミック分子の中でも、優れた熱安定性と繰り返しの耐久性、高速応答性、高感度、固体媒体中における光開閉環反応などの特徴がある⁽¹⁻³⁾。基礎研究の報告例として、反応ダイナミクスの解明⁽⁴⁻⁶⁾があり、蛍光性の **DEs** や凝集誘起発光 (AIE)、リン光共鳴エネルギー移動 (phosphorescence resonance energy transfer) にも注目が集まっている⁽⁷⁻⁹⁾。また、ホスト-ゲスト系としても報告がある⁽¹⁰⁾。基礎研究だけでなく、**DEs** の特徴を光メモリーや光スイッチ、光駆動アクチュエーターとしての用途とした応用研究にも数多くの研究が行われている。例えば、有機電子デバイス向けの材料の光活性部位として、金属有機構造体⁽¹¹⁾、液晶⁽¹²⁾、電子ナノ回路⁽¹³⁾、電気的接合部⁽¹⁴⁾、色素増感太陽電池⁽¹⁵⁾、トランジスター^(16,17)がある。また、バイオ系の研究においても、光薬理学⁽¹⁸⁾や、ヌクレオシドを有した **DEs**^(19,20)などによる光異性化の報告もあり、光照射による構造変化や物性変化による機能発現の報告がされている。一方で、材料として世の中に出た際には、分子レベルの観点ではあるが、使用後や廃棄後の環境中に負荷を与える可能性が懸念される。そのため、環境からの隔離や分解などを事前に把握し、環境負荷低減を含めた次世代技術の開発が重要となると考えられる。

これまで、本研究室ではフォトクロミック分子をはじめ各種有機化合物を対象に、水溶液中での光分解を検討してきた⁽²¹⁻²⁴⁾。その際、環状オリゴ糖であるシクロデキストリン (**CD**) の包接効果を用いて、水に可溶としている。今までの **DEs** 研究では、各種 **CD** の空孔サイズによって、光閉環反応の抑制によってイオン化量子収率 (Φ_{ion}) が増大することを明らかにしている。そこで、より詳細な光異性化の違いを比較するために、同じ空孔サイズの **CD** で、**CD** の置換基の違いによる差異による光分解性に興味をもたれる。

* 原稿受付 2022 年 4 月 28 日

^{*1} 環境情報学部 環境・食品科学科/環境食品応用化学科
E-mail: hara@fukui-ut.ac.jp

本研究では、低負荷環境中における光分解に着目し、**DEs** の中で *Cis*-1,2-dicyano-1,2-bis-(2,4,5-trimethyl-3-thienyl) ethene : **DEcn** を対象とし、水に可溶とするために、環境負荷が小さい **CD** を用いた水溶液中で、2光子イオン化 (TPI) を検討した。その水溶液に対して、レーザー光照射を行い、 Φ_{ion} を算出し、その値と蛍光寿命 (τ_{Ave}) の比較検討も行った。今回の研究においては、**CD** の中でも、特に β -**CD** に着目し、その β -**CD** 及び、それに Glucosyl 基が付いた β -**CD** 誘導体の Glucosyl- β -**CD** ; G1- β -**CD**, 6-O- α -D-Maltosyl- β -**CD** ; G2- β -**CD** の計3種類を用いて、各種 β -**CD** で **DEcn** を包接し、レーザー光照射を行い、光イオン化挙動を検討した。

2. 実験方法

DEcn を溶解したアセトニトリル (CH_3CN) 溶液と各種 β -**CDs** (β -**CD**, G1- β -**CD**, G2- β -**CD**) 水溶液をそれぞれ1:9の体積比で混合(**DEcn**/ β -**CDs**)した。調製した溶液の吸収スペクトルおよび蛍光スペクトル、蛍光寿命 (τ_{Ave})、蛍光量子収率 (Φ_f) 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)、絶対 PL 量子収率計 (HAMAMATSU, C11347) を用いて測定した。その後、Nd:YAG レーザー光 (266 nm, 15 mJ/pulse) (Spectra-Physics, PRO-250-10) を用いて水和電子 (e^-_{aq}) の過渡吸収 ($\Delta\text{Abs.}$) を観測した。レーザー光照射から 1.5 μs 後の $\Delta\text{Abs.}$ 値を用いて、 Φ_{ion} と τ_{Ave} の比較検討も行った。

3. 結果・考察

3.1 各種 β -**CDs** 共存下での **DEcn** の包接錯体の最安定化状態

DEcn の各種 β -**CDs** (β -**CD**, G1- β -**CD**, G2- β -**CD**) との包接錯体の状態を確認するために、最安定化構造を MM2 により、算出した (Fig.1)。ボール状と枝状の図はそれぞれ **DEcn** と各種 β -**CDs** を示している。ここで **DEcn** と β -**CD** 包接錯体は、分子の中心から片方の Thienyl 基が包接され、G1- β -**CD** 包接錯体では、同様に分子の中心を包接し、G1- β -**CD** の Glucosyl 基が、Thienyl 基に触れている。G2- β -**CD** 包接錯体でも、同様に分子の中心を包接し、Maltosyl 基が、Thienyl 基を包括するように示された。これらのことから、各種 β -**CDs** の置換基によって、包接錯体の安定化状態が違うことが示された。また、**DEcn** は光異性化することが知られているため、光異性化に各種 β -**CDs** の置換基による立体障害の影響があることが予想される。

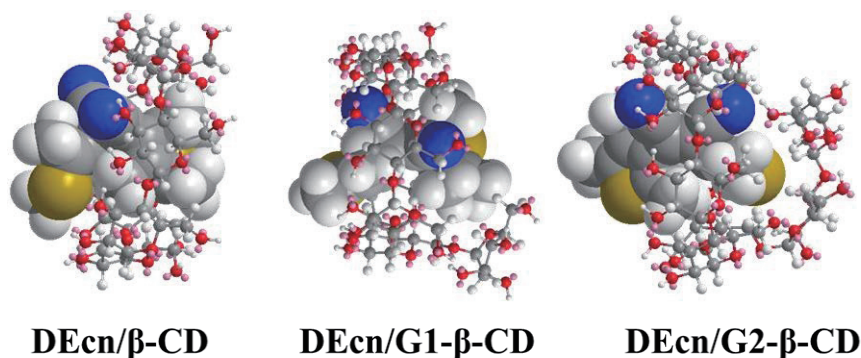


Fig.1 Minimum energy structures of **DEcn** / β -**CD**, **DEcn** / G1- β -**CD**, and **DEcn** / G2- β -**CD** complexes calculated by MM2.

3.2 各種 β -**CDs** 共存下での **DEcn** の吸収スペクトル・蛍光スペクトル

CH_3CN 中における **DEcn** の吸収スペクトルを測定後に 254 nm 光を照射した結果、黄色の溶液が赤色に呈色した。その赤色の溶液の吸収スペクトルを測定すると、530 nm 付近に新たなピークが観測された。これは、**DEcn** の閉環体の吸収スペクトルと考えられた。また、赤色の溶液に可視光を照射すると再び黄色に戻った。よって、**DEcn** が光異性化反応を起こしたと考えられる。

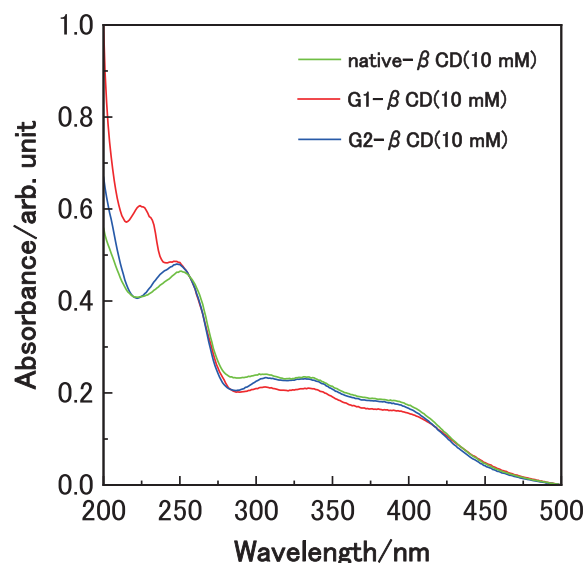


Fig.2 Absorption spectra of **DEcn** (9.8×10^{-5} M / 8.1×10^{-5} M / 8.1×10^{-5} M) in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (1/9 v/v) with native- β -**CD** (green) , G1- β -**CD** (red) , G2- β -**CD** (blue) .

次に、 $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (1/9 v/v) 中における **DEcn** に各種 β -**CDs** 共存下の吸収スペクトルを示す (Fig 2) . CH_3CN 中における **DEcn** の吸収スペクトルに比べて、400–500 nm にブロードな吸収が表れていることから、各種 β -**CDs** による包接錯体ができているとみられ、水溶液に不溶な **DEcn** を包接していることを示唆している.ここで、Glucosyl 基の G1- β -**CD** と Maltosyl 基の G2- β -**CD** を添加すると 275-420 nm 付近でスペクトルに差が表れた.これは、各種 β -**CDs** の置換基により、包接能が異なり、錯体形成に差があることを示唆している.

G1- β -**CD** と G2- β -**CD** 共存下での **DEcn** の蛍光スペクトルを励起波長 266 nm で測定した結果 (Fig.3) , 極大波長は、G1- β -**CD** の場合は 340 nm, 420 nm 付近, G2- β -**CD** の場合は 420 nm 付近に観測された.これは、それぞれ **DEcn** の蛍光スペクトルと考えられる.この結果は、吸収とのオーバーラップがあるためはっきりとはしないが、 β -**CD** 誘導体の置換基 (Glucosyl 基, Maltosyl 基) によって、包接時に **DEcn** の構造に差異があることが示唆される.

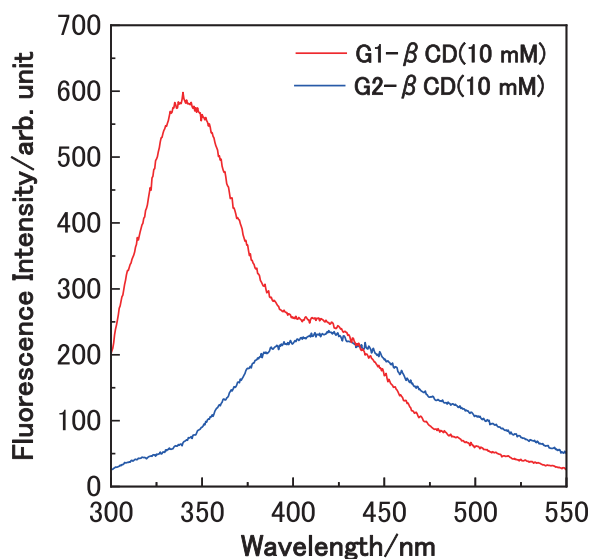


Fig.3 Fluorescence spectra of **DEcn** (9.8×10^{-5} M / 8.1×10^{-5} M / 8.1×10^{-5} M) in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (1/9 v/v) with G1- β -**CD** (red) , G2- β -**CD** (blue) at λ^{ex} 266 nm.

3.3 各種 β -CDs 共存下での DEcn の蛍光寿命, 蛍光量子収率, 各反応速度定数 (蛍光速度定数, 無輻射失活速度定数)

Table 1 より, β -CD, G1- β -CD, G2- β -CD 共存下での DEcn の $\tau_{\text{Ave.}}$ はそれぞれ 1.2 ns, 18.0 ns, 1.9 ns が示され, 最大約 15 倍の差が出ることも分かった. また, β -CD, G1- β -CD, G2- β -CD 共存下での DEcn の Φ_f はそれぞれ 0.009, 0.005, 0.006 を示した. これは, CD の置換基 (Glucosyl 基, Maltosyl 基) が関与していると思われる. 同様に, Φ_f と $\tau_{\text{Ave.}}$ の光物性に差があることが示された. よって, イオン化量子収率 (Φ_{ion}) との関係を保定すると, $\tau_{\text{Ave.}}$ が長くなると, Φ_{ion} が高くなると予想され, G1- β -CD, G2- β -CD, β -CD の順番に大きくなると予想される.

測定した光物性の中の $\tau_{\text{Ave.}}$ と Φ_f から k_f と k_{nr} を算出した. その結果, β -CD, G1- β -CD, G2- β -CD 共存下での DEcn の k_{nr} は, それぞれ $8.3 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$, $0.55 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$, $5.2 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ と最大約 10 倍の差が出ることも分かった (Table 1) .

Table.1 The physical parameters and Φ_{ion} of DEcn ($9.8 \times 10^{-5} \text{ M}$ / $8.1 \times 10^{-5} \text{ M}$ / $8.1 \times 10^{-5} \text{ M}$) in the presence of β -CDs (β -CD / G1- β -CD / G2- β -CD) in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (1/9 v/v) .

CDs	(mM)	$\tau_{\text{Ave.}}$ (ns)	Φ_f	k_f (s^{-1})	k_{nr} (s^{-1})	Φ_{ion} (%)
β	10	1.2	0.009	7.5×10^6	8.3×10^8	4.8 ± 0.34
G1- β	10	18	0.005	0.28×10^6	0.55×10^8	14.2 ± 0.55
G2- β	10	1.9	0.006	3.2×10^6	5.2×10^8	4.9 ± 0.25

Table 1 より, イオン化量子収率 (Φ_{ion}) との関係を保定すると Φ_{ion} と k_{nr} の関係から, 速度の遅い順に, k_{nr} [G1- β -CD], k_{nr} [G2- β -CD], k_{nr} [β -CD] であり, それとともに Φ_{ion} が高く出ると予想される.

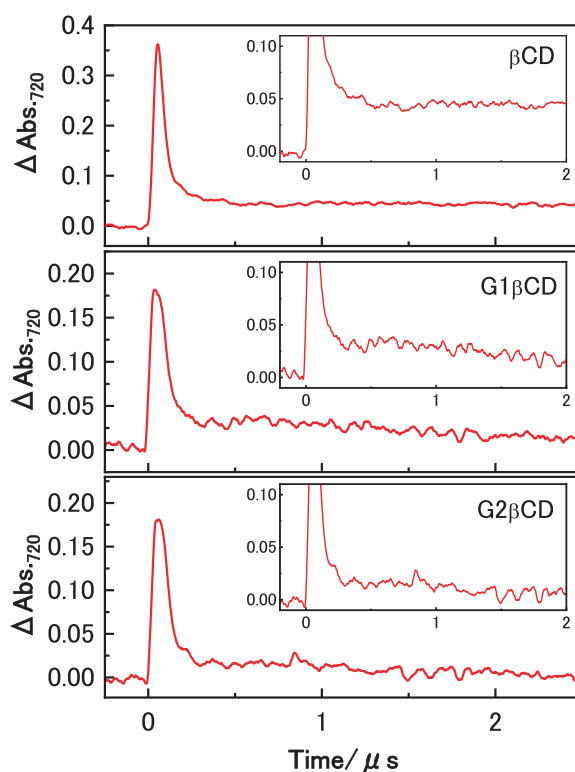


Fig.4 Time profile of $\Delta\text{Abs.}_{720}$ during 266 nm laser flash photolysis of DEcn ($9.8 \times 10^{-5} \text{ M}$) in the presence of β -CD, G1- β -CD, and G2- β -CD (10 mM) in air-saturated $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (1:9 v/v) .

3.4 各種 β -CDs 共存下での DEcn のレーザー照射時 (266 nm) とエネルギーダイアグラム,

レーザーフラッシュフォトリシス法を使用し, 第4高調波 266 nm 照射時の過渡吸収減衰曲線 (過渡吸収時間分解曲線) の結果を Fig.4 に示す. Fig.4 は, β -CD 共存下における DEcn に 266 nm レーザー照射後に得られた観測波長 720 nm での過渡吸収減衰曲線を示している.これは, レーザー照射によって得られた水和電子 (e^-_{aq}) の吸収と同定され, 光イオン化したことが示唆された. ここで, レーザー照射後, 1.5 μ s で e^-_{aq} の過渡吸収の観測から, Φ_{ion} を算出した (Table 1). また, G1- β -CD, G2- β -CD 共存下の DEcn も同様に光イオン化したことが示唆し, Φ_{ion} を算出した.

Fig.5 は, エネルギーダイアグラムを示しており, 266 nm では1光子で 4.7 eV を吸収し, 一重項励起状態 (S_1) になる.しかし, 1光子では DEcn のイオン化ポテンシャル (IP) である 6.2 eV に 1.5 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, イオン化した場合, 2光子以上で起こったと考えられる.よって, エネルギー的に TPI したと示唆された.また, G1- β -CD, G2- β -CD 共存下の DEcn も同様に, TPI が観測された.

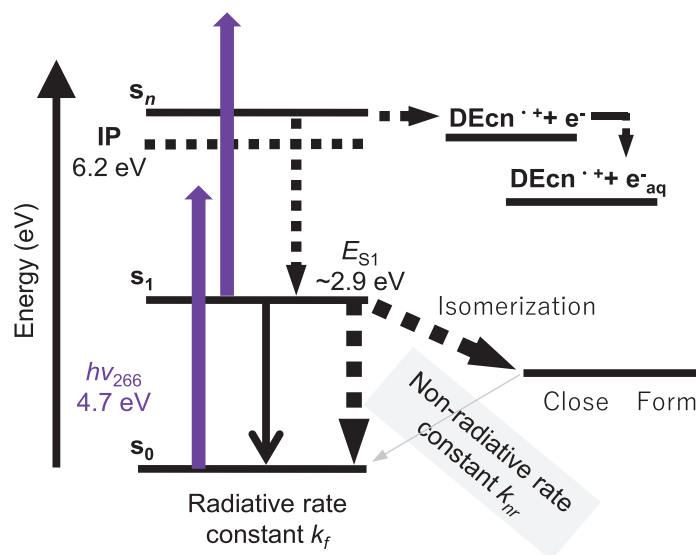


Fig.5 Energy level diagram for TPI of DEcn under 266-nm irradiation. Solid and dashed arrows indicate photoabsorption and energy dissipation, respectively.

3.5 各種 β -CDs 共存下での DEcn のイオン化量子収率と蛍光寿命, 蛍光量子収率, 各反応速度定数 (蛍光速度定数, 無輻射失活速度定数) との関係

各種 β -CDs 共存下での DEcn のイオン化量子収率 (Φ_{ion}) と蛍光寿命 ($\tau_{Ave.}$), 蛍光量子収率 (Φ_f), 各反応速度定数 (蛍光速度定数 (k_f), 無輻射失活速度定数 (k_{nr})) を Table 1, Fig.6, Fig.7 に示す. Fig.6 より, Φ_{ion} は, $\tau_{Ave.}$ に依存していることが考えられる.一般的に $\tau_{Ave.}$ が長くなると, Φ_{ion} が高くなる傾向にあり, 本研究においても先行研究と同様にその傾向があると示唆された. これは, S_1 の濃度が高いことにより, 2光子目が吸収しやすくなることで, Φ_{ion} が高くなったと考えられる. Fig.7 より, Φ_{ion} と k_{nr} の関係から, 速度の遅い順に, k_{nr} [G1- β -CD], k_{nr} [G2- β -CD], k_{nr} [β -CD] であり, それとともに Φ_{ion} が高く出ることが分かった. DEcn が励起状態緩和過程として, k_{nr} があり, 異性化過程と失活過程があることが考えられ, Glucosyl 基の影響を受けることが考えられる. k_{nr} には, 一重項励起状態 (S_1) から基底状態 (S_0) への失活過程と異性化過程が含まれていることから, β -CD の Glucosyl 基の立体障害により, DEcn が OP から CL の異性化反応がブロックされ, TPI の効率が上がる可能性が示唆された.

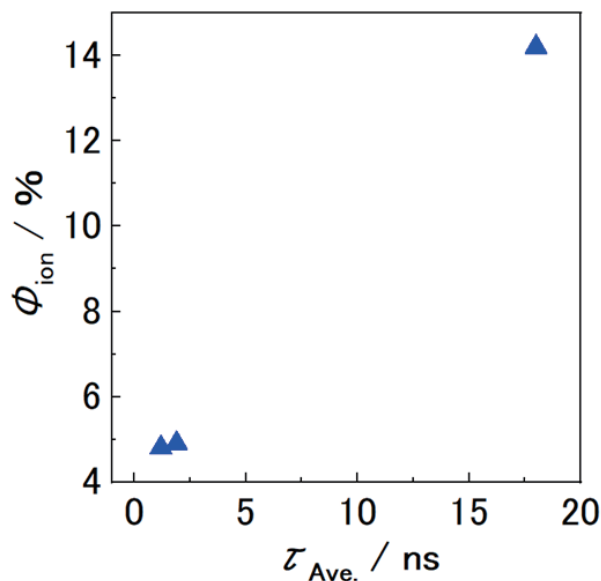


Fig.6 Ionization quantum yields (Φ_{ion}) vs. $\tau_{Ave.}$ of **DEcn** ($9.8 \times 10^{-5} \text{ M}$ / $8.1 \times 10^{-5} \text{ M}$ / $8.1 \times 10^{-5} \text{ M}$) in the presence of β -CDs (β -CD (under) / G1- β -CD (upper) / G2- β -CD (middle)) (10 mM) in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (1/9 v/v) .

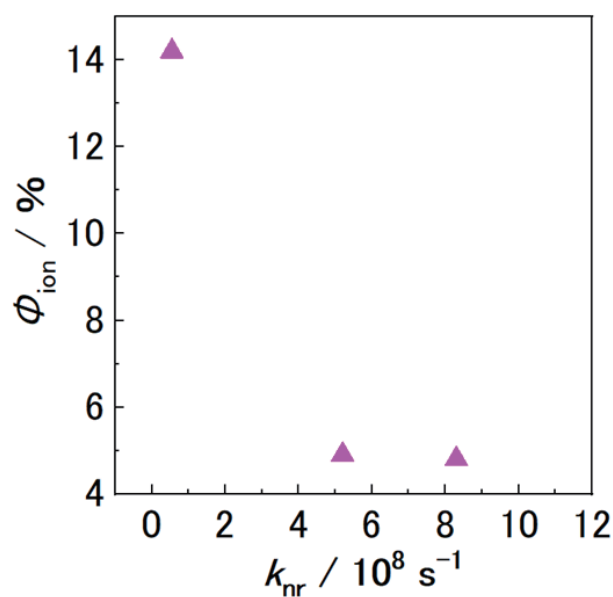


Fig.7 Ionization quantum yields(Φ_{ion}) vs. k_{nr} of **DEcn** ($9.8 \times 10^{-5} \text{ M}$ / $8.1 \times 10^{-5} \text{ M}$ / $8.1 \times 10^{-5} \text{ M}$) in the presence of β -CDs (β -CD (under) / G1- β -CD (upper) / G2- β -CD (middle)) (10 mM) in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (1/9 v/v) .

7. 結 論

本研究では、**DEcn**を対象とし、CD水溶液中でのTPIを検討した。それにより、266 nmレーザー光照射後、各種 β -CDs共存下での**DEcn**のTPIを観測した。また、**DEcn**の266 nmのTPIには、特にG1- β -CDが有用であることが考えられた。さらに、 Φ_{ion} と $\tau_{Ave.}$ の依存性を確認し、 β -CDの置換基（Glucosyl基）により異性化過程をブロックすることで、TPIの効率が上がる可能性を示唆した。

謝 辞

本研究は、令和3年度金井学園事業費等の補助を受けて行ったものであり、謝意を表します。

注と参考文献

- (1) Irie, M., T. Fukaminato, K. Matsuda, S. Kobatake, “Photochromism of Diarylethene Molecules and Crystals: Memories, Switches, and Actuators”. *Chemical Reviews (Washington, DC, United States)*, Vol. 114. (2014) pp. 12174-12277.
- (2) Huang, C., R. Huang, S. Zhang, H. Sun, H. Wang, B. Du, Y. Xiao, T. Yu, W. Huang, “Recent development of photodeformable crystals: from materials to mechanisms”. *Research (Washington, DC, United States)*, Vol. 2021. (2021) pp. 9816535
- (3) Wang, H., H.K. Bisoyi, X. Zhang, F. Hassan, Q. Li, “Visible Light-Driven Molecular Switches and Motors: Recent Developments and Applications”. *Chemistry - A European Journal*, Vol. 28. (2022) pp. e202103906.
- (4) Ishibashi, Y., T. Umetsato, M. Fujiwara, K. Une, Y. Yoneda, H. Sotome, T. Katayama, S. Kobatake, T. Asahi, M. Irie, H. Miyasaka, “Solvent Polarity Dependence of Photochromic Reactions of a Diarylethene Derivative As Revealed by Steady-State and Transient Spectroscopies”. *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 120. (2016) pp. 1170-1177.
- (5) Sotome, H., T. Nagasaka, K. Une, C. Okui, Y. Ishibashi, K. Kamada, S. Kobatake, M. Irie, H. Miyasaka, “Efficient Cycloreversion Reaction of a Diarylethene Derivative in Higher Excited States Attained by Off-Resonant Simultaneous Two-Photon Absorption”. *Journal of Physical Chemistry Letters*, Vol. 8. (2017) pp. 3272-3276.
- (6) Sotome, H., T. Nagasaka, K. Une, S. Morikawa, T. Katayama, S. Kobatake, M. Irie, H. Miyasaka, “Cycloreversion Reaction of a Diarylethene Derivative at Higher Excited States Attained by Two-Color Two-Photon Femtosecond Pulsed Excitation”. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 139 (2017) pp. 17159-17167.
- (7) Nishimura, R., E. Fujisawa, I. Ban, R. Iwai, S. Takasu, M. Morimoto, M. Irie, “Turn-on mode fluorescent diarylethene containing neopentyl substituents that undergoes all-visible-light switching”. *Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom)*, Vol. 58. (2022) pp. 4715-4718.
- (8) Gong, S.-S., C.-H. Zheng, Z.-Z. Chen, D.-Z. Yang, M. Chi, S.-Z. Pu, Q. Sun, “Photo-Switchable Aggregation-Induced Emission of Bisthiénylene-Dipyrimido[2,1-b][1,3]benzothiazole Triad”. *Molecules*, Vol. 26. (2021) pp. 5382.
- (9) Wang, C., X.-K. Ma, P. Guo, C. Jiang, Y.-H. Liu, G. Liu, X. Xu, Y. Liu, “Highly Reversible Supramolecular Light Switch for NIR Phosphorescence Resonance Energy Transfer”. *Advanced Science (Weinheim, Germany)*, Vol. 9. (2022) pp. 2103041.
- (10) Sun, D., Y. Wu, X. Han, S. Liu, “Achieving Enhanced Photochromic Properties of Diarylethene through Host-Guest Interaction in Aqueous Solution”. *Chemistry - A European Journal*, Vol. 27. (2021) pp. 16153-16160.
- (11) Martin, C.R., K.C. Park, G.A. Leith, J. Yu, A. Mathur, G.R. Wilson, G.B. Gange, E.L. Barth, R.T. Ly, O.M. Manley, K.L. Forrester, S.G. Karakalos, M.D. Smith, T.M. Makris, A.K. Vannucci, D.V. Peryshkov, N.B. Shustova, “Stimuli-Modulated Metal Oxidation States in Photochromic MOFs”. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 144. (2022) pp. 4457-4468.
- (12) Hebner, T.S., M. Podgorski, S. Mavila, T.J. White, C.N. Bowman, “Shape Permanence in Diarylethene-Functionalized Liquid-Crystal Elastomers Facilitated by Thiol-Anhydride Dynamic Chemistry”. *Angewandte Chemie, International Edition*, Vol. 61. (2022) pp. e202116522.
- (13) Xin, N., C. Hu, H. Al Sabea, M. Zhang, C. Zhou, L. Meng, C. Jia, Y. Gong, Y. Li, G. Ke, X. He, P. Selvanathan, L. Norel, M.A. Ratner, Z. Liu, S. Xiao, S. Rigaut, H. Guo, X. Guo, “Tunable Symmetry-Breaking-Induced Dual Functions in Stable and Photoswitched Single-Molecule Junctions”. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 143. (2021) pp. 20811-20817.
- (14) Hnid, I., M. Liu, D. Frath, S. Bellynck, F. Lafolet, X. Sun, J.-C. Lacroix, “Unprecedented ON/OFF Ratios in Photoactive Diarylethene-Bisthiénylbenzene Molecular Junctions”. *Nano Letters*, Vol. 21. (2021) pp. 7555-7560.
- (15) Wu, W., J. Wang, Z. Zheng, Y. Hu, J. Jin, Q. Zhang, J. Hua, “A strategy to design novel structure photochromic sensitizers for dye-sensitized solar cells”. *Scientific Reports*, Vol. 5. (2015) pp. 8592.
- (16) Meng, L., N. Xin, C. Hu, H.A. Sabea, M. Zhang, H. Jiang, Y. Ji, C. Jia, Z. Yan, Q. Zhang, L. Gu, X. He, P. Selvanathan, L. Norel, S. Rigaut, H. Guo, S. Meng, X. Guo, “Dual-gated single-molecule field-effect transistors beyond Moore’s law”. *Nature Communications*, Vol. 13. (2022) pp. 1410.

- (17) Tsuruoka, T., R. Hayakawa, K. Kobashi, K. Higashiguchi, K. Matsuda, Y. Wakayama, “Laser patterning of optically reconfigurable transistor channels in a photochromic diarylethene layer”. *Nano Letters*, Vol. 16. (2016) pp. 7474-7480.
- (18) Nakagawa, Y., T. Hishida, E. Hatano, K. Sumaru, K. Morishita, M. Morimoto, S. Yokojima, S. Nakamura, K. Uchida, “Photoinduced cytotoxicity of photochromic symmetric diarylethene derivatives: the relation of structure and cytotoxicity”. *Organic & Biomolecular Chemistry*, Vol. 20. (2022) pp. 3211-3217.
- (19) Kolmar, T., A. Becker, R.A. Pfretzschner, A. Lelke, A. Jaschke, “Development of Red-Shifted and Fluorogenic Nucleoside and Oligonucleotide Diarylethene Photoswitches”. *Chemistry - A European Journal*, Vol. 27. (2021) pp. 17386-17394.
- (20) Buellmann, S.M., T. Kolmar, N.F. Zorn, J. Zaumseil, A. Jaschke, “A DNA-Based Two-Component Excitonic Switch Utilizing High-Performance Diarylethenes”. *Angewandte Chemie, International Edition*, Vol. 61. (2022) pp. e202117735.
- (21) Hara, M., M. Miwa, T. Takeshita, S. Watanabe, “Resonance Two-Photon Ionization of Diarylethene in the Presence of Cyclodextrin”. *Int. J. Photoenergy*, Vol. 2013. (2013) pp. Article ID 374180.
- (22) Takeshita, T., Y. Kasaba, M. Hara, “Resonant two-photon ionization of aromatic hydrocarbons included in cyclodextrins”. *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, Vol. 321. (2016) pp. 128-136.
- (23) Takeshita, T., M. Hara, “Resonance photoionization of a diarylethene derivative in the presence of cyclodextrins using multi-color multi-laser irradiation”. *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, Vol. 310. (2015) pp. 180-188.
- (24) Takeshita, T., H. Kurata, M. Hara, “Improvement of photoionization efficiency of diarylethene-cyclodextrin complexes by using multi-laser pulse excitation”. *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, Vol. 344. (2017) pp. 28-35.

(2022年8月4日受理)