

## シクロデキストリンを用いたトリシクラゾールの 2 光子イオン化\*

原 道寛<sup>\*1</sup>, 浅田 梨那<sup>\*2</sup>, 箕崎 知香<sup>\*3</sup>, 森川 清香<sup>\*2</sup>

## Photo Ionization of 5-Methyl-1,2,4-triazolo[3,4-b]benzothiazole

Michihiro HARA<sup>\*1</sup>, Rina ASADA<sup>\*2</sup>, Chika MINOSAKI<sup>\*3</sup>, Kiyoka MORIKAWA<sup>\*2</sup><sup>\*1</sup> Faculty of Environmental and Information Sciences, Department of Environmental and Food Sciences

Photoionization of tricyclazole (5-Methyl-1,2,4-triazolo[3,4-b]benzothiazole: **TCA**) 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**). Ionization of **TCA** within the laser flash (5 ns) produced a radical cation of **TCA** and hydrated electrons. The ionization quantum yield ( $\Phi_{\text{ion}}$ ) of **TCA** in the presence of  $\alpha$ -,  $\beta$ - and  $\gamma$ -**CD** calculated to be 0.27%, 0.21%, 0.44%, respectively, and it is due to the property of the **TCA/CDs** inclusion complex. The  $\Phi_{\text{ion}}$  of **TCA** in the presence of **CDs** ( $1.0 \times 10^{-2}$  M) was independent of the fluorescence lifetime. In the case of **CD** concentration effect,  $\Phi_{\text{ion}}$  of **TCA/** $\beta$ - and  $\gamma$ -**CD** were dependent on the fluorescence lifetime. Additionally, we observed the different phenomena of fluorescence spectra of **TCA/CDs**. Presence results indicate that intramolecular charge transfer state (ICT) of **TCA/CDs** is significantly related due to confinement by the cyclodextrin nanocavities. These results suggest the possibility of the photolysis of molecular with ICT such as agricultural chemicals in aqueous solution by using TPI of UV light irradiation.

**Key Words** : Two-Photo Ionization, Laser Flash Photolysis, Cyclodextrin, Intramolecular Charge Transfer

## 1. 緒 言

食糧問題などを解決するために、次世代の農業として、アグリビジネスをうたっている企業が増えてきた。その企業は主業種が食品である会社で、独自の人工光型の植物工場施設を建設し、リーフレタスを中心とした葉菜類の生産・出荷・販売を進め<sup>(1)</sup>、鉄道会社でもリース会社と連携し、鉄道高架下用地の有効活用に向けて、省エネ型屋内農場システムを展開するプロジェクトを立ち上げている<sup>(2)</sup>。流通大手スーパーでは、店内に「レタス工場」開設 1 株 137 円販売を開始している<sup>(3)</sup>。また、交通のグループ会社が太陽光利用型環境制御ハウスでトマト栽培、電力会社は世界最大規模の水耕栽培のレタス工場を作る計画を発表している<sup>(4)</sup>。また、日本のゼネコンがインドネシアの太陽光型植物工場で大規模水耕栽培の実証実験を開始<sup>(5)</sup>するなど、一時期の補助金目的のブーム的な取り扱いではない、本気度の高いビジネスとしてとらえられてきている。しかし、品目とえば、葉物やトマトなどであり、パプリカなども有名などである。このような植物工場は無農薬で、特別な効能などの医薬効果を持つ機能性農作物などを作るには、安全安心な圃場整備には重要であるといわれている。しかし、現実的には、主食であるコメなどの穀類を生産しない限り食糧問題を地球規模で解決はできないことは誰しも考えるところである。そこで、今まで、どおり、農薬である殺菌剤や除草剤を的確に使いつつ、より安全・安心な食料供給を持続する必要がある。この農薬に関しては高い残留性によって環境に悪影響を与える可能性が懸念され、むやみに使用することで健康被害や環境汚染になるというのは容易に想像できるところである。本研究では、そ

\* 原稿受付 2020 年 5 月 29 日

<sup>\*1</sup> 環境情報学部 環境食品応用化学科<sup>\*2</sup> 環境情報学部 環境・食品科学科 学生<sup>\*3</sup> 応用理工学専攻 大学院生

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

の稲作に対する農薬に注目し、その除去や光での分解過程を検討するために、次の化合物を選定した。

今回対象とするトリシクラゾール 5-Methyl-1,2,4-triazolo[3,4-b]benzothiazole(TCA)は、浸透移行性の殺菌剤であり、その作用機構は病原菌のメラニン生合成の阻害であると考えられており、いもち病菌の稲体への侵入糸の形成を阻害して、予防効果を示すとされている。日本では 1981 年に登録され、製剤は粉剤、粒剤、粉粒剤及び水和剤が、適用農作物等は稲がある。原体の国内生産量は、25.1 t (平成 26 年度)、原体の輸入量は 192.0 t (平成 27 年度)であった。水への溶解度は  $0.6 \text{ g L}^{-1}$  (20 °C)で、ほとんど溶けない。また、水中光分解性として、33 日間安定 (蒸留水, 28°C, 人工光  $1-12 \text{ W m}^{-2}$ , 315–325 nm) で、半減期は 315 日 (自然水, pH 7.1, 28 °C, 太陽光  $1.8 \text{ W m}^{-2}$ , 315–325 nm) と言われている<sup>(6)</sup>。残留性においては半年以上存在するというものであり、農薬としては素晴らしい性能を持つ農薬の一つである。これを使用後、農薬として不必要になった場合、どのように機能不全にするのかという方法に興味があるところである。

これまで本研究室では、有機デバイスの骨格分子に利用されている芳香族化合物や光応答性分子であるフォトクロミック分子を対象として、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。具体的には包接により水に可溶とする能力があるシクロデキストリン (CD) を用いて、水溶液における TPI を検討し、レーザー光により光分解をし、その指標としてイオン化量子収率 ( $\Phi_{\text{ion}}$ ) を上げ、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 ( $\tau$ ) の影響を受けることを報告している<sup>(7-13)</sup>。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)やプロポクサー (MC)、ジニトロアニリン系除草剤に含まれるベンフルラリン(Benf.)の TPI を検討し、CA の TPI は  $\tau$ , MC と Benf. 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<sup>(14-16)</sup>。

今回用いた 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の一つであり、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<sup>(17)</sup>。この「包接形成能」に着目して、応用分野は多岐にわたっている<sup>(18-21)</sup>。近年の報告では、肺へのドラッグデリバリーシステム<sup>(22)</sup>や酵素制御ナノマシーン<sup>(23)</sup>、ヨウ素の構造体の違いによる発色の解明などに利用されている<sup>(24)</sup>。また、CD には、分子内電荷移動 (ICT) の特徴を持つ励起状態の有機分子に関与することも報告されており、その特徴である蛍光挙動に対して、CD を用いることで、動力学的なプローブやヒト血清アルブミンとの形成の観測などに用いられている<sup>(25-28)</sup>。

本研究では、いもち病菌対応のトリシクラゾールを選定し、レーザーフラッシュフォトリス法を用いた CD 水溶液中における TPI<sup>(10-18)</sup>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 ( $e_{\text{aq}}^-$ ) の過渡吸収 ( $\Delta\text{Abs.}$ ) 値から  $\Phi_{\text{ion}}$  を算出した。

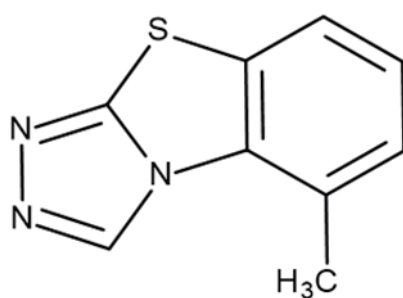


Fig. 1 Molecular structures of 5-Methyl-1,2,4-triazolo[3,4-b]benzothiazole.(TCA).

## 2. 実験方法

アセトニトリル ( $\text{CH}_3\text{CN}$ : 和光純薬株式会社, 純度 99%以上, 分光分析用) を溶媒として TCA (東京化成工業株式会社) を溶解した溶液と水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) で 3 種の CD ( $\alpha$ -CD,  $\beta$ -CD (ナカライテスク株式会社) ならびに  $\gamma$ -CD (関東化学株式会社)) を溶解した 2 つの水溶液をそれぞれ 1:9 の体積比で混合し、TCA と CD との包接錯体 (TCA/CD) を調製した。TCA および CD の濃度はそれぞれ  $5.1 \times 10^{-5} \text{ M}$  および  $1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ ,  $1.0$

$\times 10^{-3} \text{ M}$  とした.  $\text{H}_2\text{O}$  は超純水製造装置: (sartorius stedim biotech, arium 611DI) を用いて得られた超純水を使用した. シクロヘキサンは (和光純薬株式会社, 純度 99.8%以上, 分光分析用) を溶媒として, 全ての試薬は購入したものをそのまま使用した. 調製した試料溶液の吸収スペクトルならびに蛍光スペクトル, 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) を用いて測定した. 吸収スペクトルの観測波長は 200-800 nm の範囲とした. また, 蛍光スペクトルは励起波長を 266 nm, 観測波長を 200-800 nm の範囲に設定し, 倍波の影響を除くため Cut-Off フィルター 290 nm と 515 nm のフィルターを用いて行った. レーザーフラッシュフォトリシス法は, 照射源として Nd:YAG レーザー (Spectra-Physics, GCR-130-10) を基本波とし, 第四高調波 (266 nm, 20 mJ pulse<sup>-1</sup>, FWHM: 5 ns) を発生させた. また, 観測光としてキセノンランプを使用し, 試料溶液はレーザー光とキセノンランプの交差する点においた. 光イオン化によって水和電子 ( $e_{\text{aq}}^-$ ) の過渡吸収 ( $\Delta\text{Abs.}$ ) を観測するために観測波長は 720 nm とした. ここで, レーザー光照射直後は  $e_{\text{aq}}^-$  の吸収と TCA のトリプレット-トリプレット吸収 (T-T Abs.) が重なって観測される可能性があるため,  $\Delta\text{Abs.}$  値はレーザー光照射から 1.5  $\mu\text{s}$  後の値を用いた. その後, 得られた  $\Delta\text{Abs.}$  値を用いてイオン化量子収率  $\Phi_{\text{ion}}$  ( $e_{\text{aq}}^-$  の濃度 / 吸収光子数) を求めた. 吸収光子数はアクチノメーターとして用いたベンゾフェノンの T-T Abs. より求めた<sup>(11-13, 29)</sup>. また, 以前に報告した標準偏差式を用いて  $\Phi_{\text{ion}}$  の確率誤差を算出した<sup>(14)</sup>. ちなみに, 水和電子の寿命は, ナノ秒オーダーを有するといわれているため, 収率は誤差範囲 10%程度であると考え. イオン化が起こることを確認するために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を用いて測定した.

### 3. 結果・考察

#### 3.1 TCA の吸収・蛍光スペクトル

TCA が水に溶けにくいことから, 包接錯体である TCA/CD にすると水溶液に溶解することが確認された.  $\text{CH}_3\text{CN}$  中とシクロヘキサン中における TCA の吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルをそれぞれ測定し (Fig. 2), 蛍光極大波長は 312 nm と 410 nm, 312 nm にそれぞれ観測された. これは溶媒の極性により, 励起状態に違いがあることが考えられる. 短波長側のスペクトルは吸収スペクトルと振動構造は見えないが鏡像関係とみることができ, 超波長側では比較的にブロードなスペクトルである. これは, 溶媒の極性 (誘電率) による励起状態のエネルギーの安定によるものと考えられ, 励起状態で安定化している分子内電荷移動状態 (ICT) の存在が

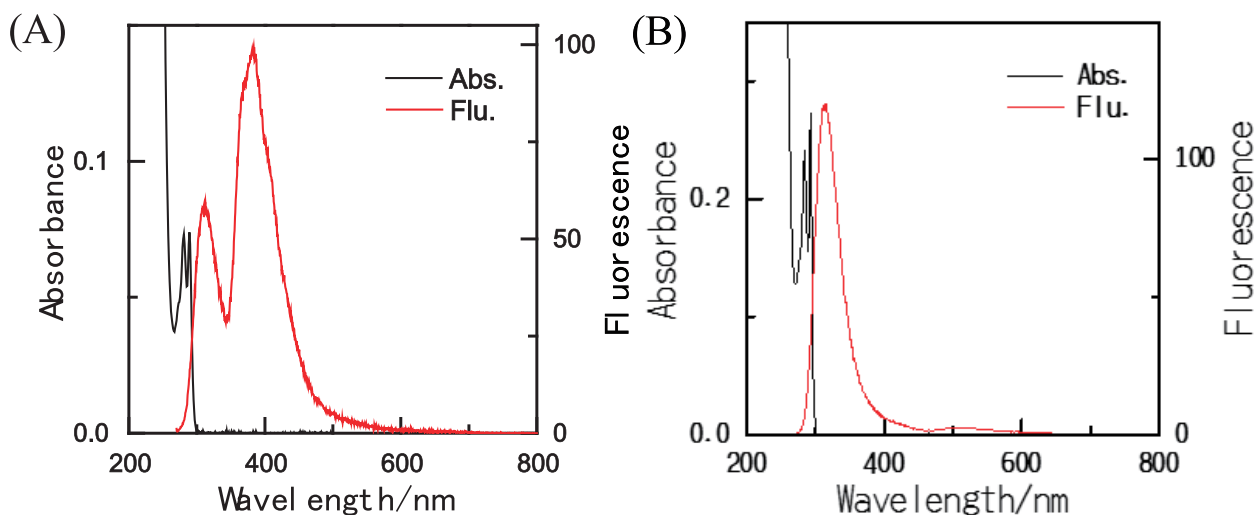


Fig. 2 Absorption and fluorescence spectra of (A) TCA ( $5.1 \times 10^{-6} \text{ M}$ ) in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (1/9 v/v) and (B) TCA ( $5.1 \times 10^{-6} \text{ M}$ ) in cyclohexane.

示唆される. ここで, 蛍光極大波長の 312 nm と 410 nm はそれぞれ,  $S_1$  と ICT と考えられる.

次に, TCA/CD ( $1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ ) の蛍光スペクトル (Fig. 3) は,  $\text{CH}_3\text{CN}$  中における TCA と同様にピークが 2 つ観測され,  $\alpha\text{-CD}$  の ICT が大きく,  $\beta\text{-CD}$ ,  $\gamma\text{-CD}$  はその逆であることが示された. また, CD の濃度を下

げた **TCA/CD**( $1.0 \times 10^{-3}$  M)の蛍光スペクトルは, **TCA/ $\alpha$ -CD** の場合,  $\text{CH}_3\text{CN}$  中における **TCA** と同様にピークが2つ観測され, **TCA/ $\beta$ -CD**, **TCA/ $\gamma$ -CD** ではシクロヘキサン中における **TCA** と同様に短波長側のピークが2つ観測され,

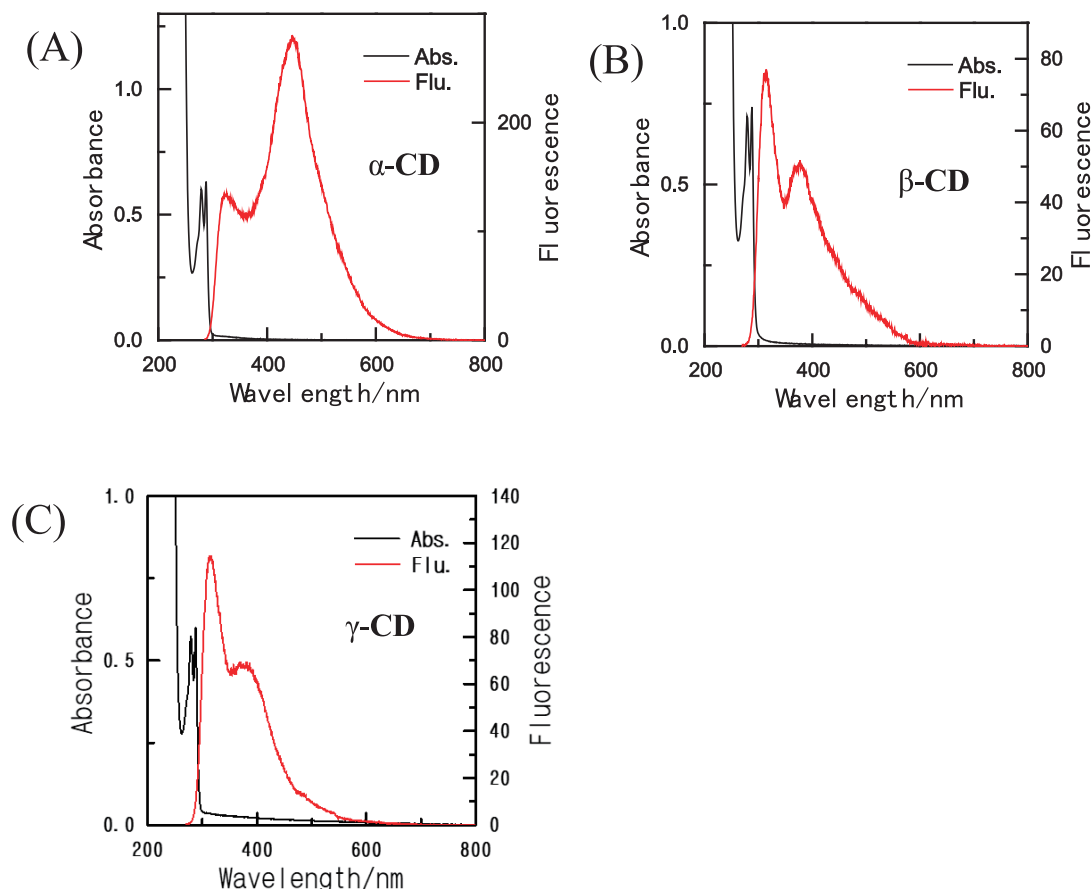


Fig. 3 Absorption and fluorescence spectra of TCA ( $5.1 \times 10^{-6}$  M) in the presence of CDs (10 mM) in  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$  (1/9 v/v). (A) TCA/ $\alpha$ -CD, (B) TCA/ $\beta$ -CD, and (C) TCA/ $\gamma$ -CD.

ークが顕著に観測された. このことから, **TCA** は各種 **CD** の包接効果によって, 励起状態に変化を生じさせられていることが示唆された.

### 3.2 266-nm レーザー光照射による TCA/CD の TPI

**TCA/ $\alpha$ -CD**, **TCA/ $\beta$ -CD** ならびに **TCA/ $\gamma$ -CD** に 266-nm レーザー光照射をした際に得られた  $\epsilon_{\text{aq}}$  の  $\Delta \text{Abs}$  をそれぞれ Fig. 4(A), (B), (C)に示す. 266-nm レーザー光照射の効果を評価するために, **CD**( $1.0 \times 10^{-2}$  M)共存下の  $\Phi_{\text{ion}}$  を求めた結果, **TCA/ $\alpha$ -CD**, **TCA/ $\beta$ -CD**, **TCA/ $\gamma$ -CD** に対する  $\Phi_{\text{ion}}$  は  $0.27 \pm 0.02\%$ ,  $0.21 \pm 0.02\%$ ,  $0.44 \pm 0.04\%$  となり **CD** の包接効果による差異がみられた. この時の  $\tau$  はそれぞれ 0.10 ns, 0.087 ns, 0.097 ns と得られた. また, **CD**( $1.0 \times 10^{-3}$  M)共存下の  $\Phi_{\text{ion}}$  を求めた結果, **TCA/ $\alpha$ -CD**, **TCA/ $\beta$ -CD**, **TCA/ $\gamma$ -CD** に対する  $\Phi_{\text{ion}}$  はそれぞれ  $0.37 \pm 0.02\%$ ,  $0.50 \pm 0.05\%$ ,  $0.39 \pm 0.02\%$  と算出された. この時の  $\tau$  はそれぞれ 0.04 ns, 0.14 ns, 0.067 ns と得られた. **CD** の濃度効果( $1.0 \times 10^{-2}$  M  $\rightarrow$   $1.0 \times 10^{-3}$  M)では **TCA/ $\alpha$ -CD**, **TCA/ $\beta$ -CD** において  $\Phi_{\text{ion}}$  がそれぞれ  $0.27\% \rightarrow 0.37\%$ ,  $0.21\% \rightarrow 0.50\%$  と共に増大し, **TCA/ $\gamma$ -CD** においては  $\Phi_{\text{ion}}$  が  $0.44\% \rightarrow 0.39\%$  と減少した. この時の **TCA/ $\alpha$ -CD**, **TCA/ $\beta$ -CD** と **TCA/ $\gamma$ -CD** の  $\tau$  は, それぞれ 0.10 ns  $\rightarrow$  0.04 ns, 0.087 ns  $\rightarrow$  0.14 ns, 0.097 ns  $\rightarrow$  0.067 ns と得られた. よって,  **$\beta$ -CD**,  **$\gamma$ -CD** の濃度効果( $1.0 \times 10^{-2}$  M  $\rightarrow$   $1.0 \times 10^{-3}$  M)において

**TCA** の  $\Phi_{\text{ion}}$  は  $\tau$  に依存することが明らかとなった．しかし， $\alpha$ -**CD** の濃度効果は  $\tau$  に依存していないことが分かり，他の過程が関与している可能性が示唆された（詳細は後述する）．

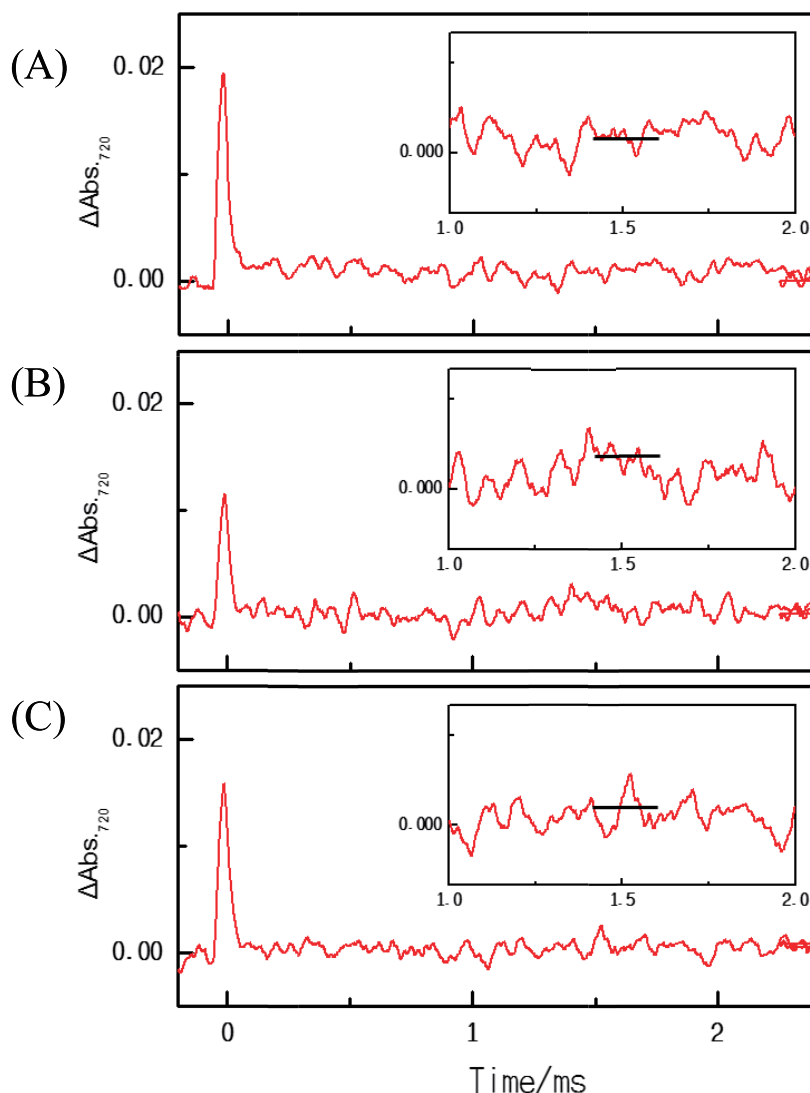
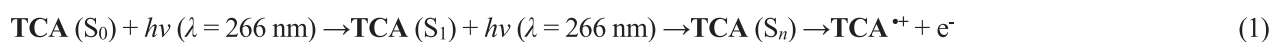


Fig. 4 Time profiles of  $\Delta\text{Abs.}$  of **TCA/CD** in  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$  (9:1 v/v) obtained by using 266-nm laser pulses. Insets show the enlarged curves for  $\Delta\text{Abs.}$  between 1 and 2  $\mu\text{s}$ . (A) **TCA/** $\alpha$ -**CD**, (B) **TCA/** $\beta$ -**CD**, and (C) **TCA/** $\gamma$ -**CD**.

### 3.3 エネルギーダイアグラム

266-nm レーザー光照射による **TCA/CD** の TPI 過程の光化学過程（式 1 と式 2）とエネルギーダイアグラムを Fig. 5 に示す．**TCA/CD** ( $S_0$ ) は 266-nm レーザー光を照射されると， $S_1$  へ遷移が起これ，ここでさらに 266-nm レーザー光を吸収すると， $S_n$  に遷移し，IP を超えてイオン化すると考えられる．いずれもレーザー光パルス内で起こる．また，上述の蛍光スペクトルの結果（3.1）で  $S_1$  は短波長側，ICT は長波長側に蛍光極大を示したことで， $S_1$  のみではなく，**TCA** の TPI には ICT が関与すると考えられる．



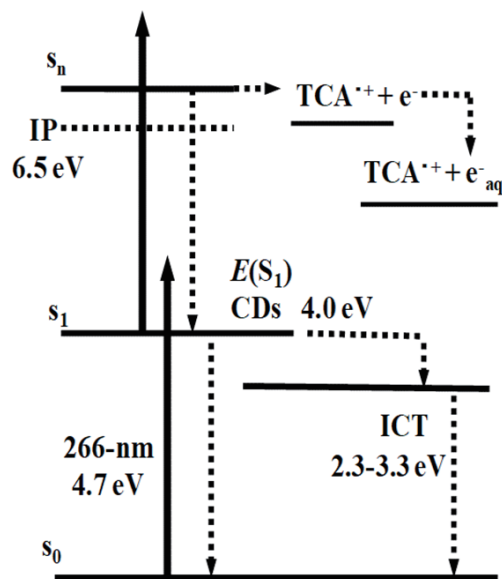


Fig. 5 Energy level diagram of TCA showing states involved in TPI using 266-nm laser pulse. Colored and dashed arrows show the photoabsorption and energy dissipation, respectively.

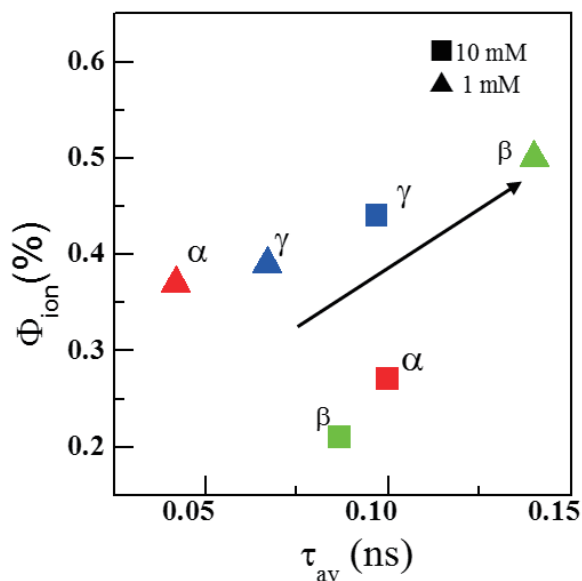


Fig. 6 Ionization quantum yields ( $\Phi_{ion}$ ) and fluorescence lifetimes ( $\tau$ ) of TCA in the presence of CDs ( $1.0 \times 10^{-2}$ ,  $1.0 \times 10^{-3}$  M) in AN/H<sub>2</sub>O (1/9 v/v).

一般的に2光子目に関与するTPI過程は蛍光寿命に依存性があることが知られているため、 $\beta$ -CD、 $\gamma$ -CDの濃度効果はCD効果により、 $\tau$ が延び、2光子目の吸収が増えたことにより、 $\Phi_{ion}$ が増大したと考えられる。しかし、 $\alpha$ -CDの濃度効果では、 $\tau$ が5割以下に短くなったことから、 $\Phi_{ion}$ が下がると考えられたが、実際には約1.4倍の上昇を示した。このことから、蛍光スペクトルからICTが各CDの濃度効果によって、ICTを抑制する結果が示されていることから、CDによって、TCAのICTが抑制され、 $S_1$ の濃度が増大し、TPIが起りやすくなったと考えられる。ICTを含む過程を持つTCAに対して、各CDの包接効果はTPIに有用であり、TPIの過程において、各CDは全般的な抑制の効果があると思われた。これらのこと



から、各 **CD** の包接効果が、分子の **ICT** を抑制することにより、分子の **TPI** の  $\Phi_{\text{ion}}$  に影響を与えることが示唆された。

また、本レーザーの一波長のみでは、農薬を光イオン化するには十分な量にはいたらないということが考えられるが、**ICT** 過程が重要であるということが分かったため、選択的に、**ICT** に関係する光照射などの条件、例えばマルチレーザー照射などを使い、光分解（イオン化）の量を増やすことができることが考えられる。それらを駆使することで、農薬使用後における選択的な機能不全や無害化に向けた取り組みにつながると思われる。

#### 4. 結 言

本研究では、266-nm レーザー光を用いた **TCA** の **CD** 包接の **TPI** 過程を調べた。**TCA** を **CD** の包接効果を用いて水溶液に溶解し、レーザー光照射により算出した **TPI** による  $\Phi_{\text{ion}}$  を検討したところ、 $\gamma$ -**CD** 共存下において有用性を示された。この結果から低負荷環境中における **TCA** の光分解が示唆された。**ICT** を含む過程を持つ **TCA** に対して、各 **CD** の包接効果がイオン化に有用と示された。また、各 **CD** の包接効果が、分子の **ICT** を抑制することにより、一般的な分子の **TPI** の  $\Phi_{\text{ion}}$  に影響を与えることが示唆された。また、高強度の1波長レーザー照射のみの光分解（光イオン化）では分解量が少なく感じられるが、**ICT** が関与しているということが明らかとなったため、マルチレーザー照射法などを使い、農薬の光化学過程（励起状態過程）を含めた状態を選択的光照射方法によって、励起するなど、より効率的な光分解（イオン化）への実現につながる情報が得られたと考えられる。

#### 謝 辞

本研究は、2019年度福井工業大学学科事業費の補助を受けて行ったものである。ここに謝意を表します。

#### 文 献

1. 環境ビジネス. "昭和産業がアグリビジネスに参入 茨城に「植物工場」を建設、12月操業へ". <https://www.kankyo-business.jp/news/025014.php> (参照日 2020年5月24日).
2. 環境ビジネス. "新幹線高架下に省エネ型「屋内農場システム」設置 プランツラボラトリーら". <https://www.kankyo-business.jp/news/024949.php> (参照日 2020年5月24日).
3. 環境ビジネス. "西友、上福岡店内に「レタス工場」開設 1株137円で2月26日から販売". <https://www.kankyo-business.jp/news/024226.php> (参照日 2020年5月24日).
4. 環境ビジネス. "三交グループが農業ビジネス参入、太陽光利用型環境制御ハウスでトマト栽培". <https://www.kankyo-business.jp/news/024000.php> (参照日 2020年5月24日).
5. 環境ビジネス. "大林組、インドネシアの太陽光型植物工場で大規模水耕栽培 実証実験を開始". <https://www.kankyo-business.jp/news/024061.php> (参照日 2020年5月24日).
6. 環境省. "水質汚濁に係る農薬登録保留基準の設定に関する資料". [https://www.env.go.jp/water/dojo/noyaku/odaku\\_kijun/rv/tricyclazole.pdf](https://www.env.go.jp/water/dojo/noyaku/odaku_kijun/rv/tricyclazole.pdf) (参照日 2020年5月24日).
7. 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. (2012): pp. 411-446.
8. 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. (2012): pp. 435-440.
9. 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. (2013): pp. 325-330.

10. 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**. (2013): pp. 320-324.
11. 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.
12. 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.
13. 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.
14. 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**. (2014): pp. 208-214.
15. 竹下達哉, 北畑香純, 笠羽裕太, 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**. (2015): pp. 285-292.
16. 竹下達哉, 佐々木美緒, 矢野篤, 原道寛, 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. 福井工業大学研究紀要, Vol. **46**. (2016): pp. 180-187.
17. 戸田不二緒, 上野昭彦, シクロデキストリン. 1995: 産業図書(株).
18. 日本食品化工株式会社. "シクロデキストリンって何??"  
[http://www.nisshoku.co.jp/product/about\\_cyclodextrin.html](http://www.nisshoku.co.jp/product/about_cyclodextrin.html) (参照日 2020年5月24日).
19. シクロケム(株) "ナノサプリシクロカプセルかCoQ10". <http://www.cyclochem.com/cdproducts/010.html> (参照日 2020年5月24日).
20. シクロケム(株) "シクロデキストリンとは?: 応用編". [http://www.cyclochem.com/cd/o\\_005.html](http://www.cyclochem.com/cd/o_005.html) (参照日 2020年5月24日).
21. 小平琢磨, 大橋俊平. "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](http://paper.iri.pref.ehime.jp/report/2006/11_functional_fiber.pdf) (参照日 2020年5月24日).
22. Day, C.P.F., A. Miloserdov, K. Wildish-Jones, E. Pearson, A.E. Carruthers, Quantifying the hygroscopic properties of cyclodextrin containing aerosol for drug delivery to the lungs. Physical chemistry chemical physics : PCCP, (2020).
23. Pérez-Calabuig, A.M., P. Diez, P. Martínez-Ruiz, R. Martínez-Mañez, A. Sánchez, R. Villalonga, An enzyme-controlled Janus nanomachine for on-command dual and sequential release. Chemical communications (Cambridge, England), (2020).
24. Okuda, M., T. Hiramatsu, M. Yasuda, M. Ishigaki, Y. Ozaki, M. Hayashi, K. Tominaga, E. Chatani, Theoretical Modeling of Electronic Structures of Polyiodide Species Included in  $\alpha$ -Cyclodextrin. The journal of physical chemistry. B, Vol. **124**. (2020): pp. 4089-4096.
25. Singh, P.K., M. Kumbhakar, H. Pal, S. Nath, Confined ultrafast torsional dynamics of Thioflavin-T in a nanocavity. Physical chemistry chemical physics : PCCP, Vol. **13**. (2011): pp. 8008-8014.
26. Sahoo, D., S. Chakravorti, Orientational dynamics of a charge transfer complex in cyclodextrin cavity as receptor. Physical chemistry chemical physics : PCCP, Vol. **10**. (2008): pp. 5890-5897.
27. Purkayastha, P., Cu<sup>2+</sup> induced charge transfer switch by choosing the right cyclodextrin environment. Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry, Vol. **212**. (2010): pp. 43-48.
28. Sowmiya, M., P. Purkayastha, A.K. Tiwari, S.S. Jaffer, S.K. Saha, Characterization of guest molecule concentration dependent nanotubes of  $\beta$ -cyclodextrin and their secondary assembly: Study with trans-2-[4(dimethylamino)styryl]benzothiazole, a TICT-fluorescence probe. Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry, Vol. **205**. (2009): pp. 186-196.



29. 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.

(2020年9月10日受理)