特集 —— 分子集合体の機能制御と創成を目指した高圧力生命科学 ——

静水圧分光分析の新潮流：分子から生体細胞の
制御に向けて

New Trends in Hydrostatic Pressure Spectroscopy towards from Molecules to Living Cells

木下 智和¹Tomokazu KINOSHITA¹福原 学^{1,2,*}Gaku FUKUHARA^{1,2,*}

Hydrostatic pressure is one of the fundamental and significant external stimuli, and thus, has attracted attention in synthetic chemistry and photo-physical and -chemical processes. In considering weak interaction systems such as biological and supramolecular reactions on the basis of thermodynamics, enthalpy and entropy changes exquisitely keep the balance each other according to the enthalpy-entropy compensation law, meaning that it seems to be difficult to control reactions/rates by only either of these parameters. On the other hand, reaction/activation volume change (ΔV)-based hydrostatic pressure (P) control turns out to be an alternative to the conventional control method. In this review, we wish to report our recent hydrostatic pressure-spectroscopic results on ΔV as solvation, conformational change, molecular recognition, and biological reaction.

[hydrostatic pressure, spectroscopy, conformational change, solvation, molecular recognition, photophysics]

1. はじめに

化学は本質的に「反応」に着目した学問体系であり、結合の切断と形成を通して有機から無機、高分子から生体関連分子にいたる様々な新物質を生み出してしてきた。こうした反応を合理的に設計するためには反応系の積極的な制御が必要不可欠になる。一般的な系の平衡定数(K)は、次式に示す状態量で表される。

$$\begin{aligned} -RT \ln K &= \Delta G \\ &= \Delta H - T\Delta S & (1) \\ &= \Delta F + P\Delta V & (2) \end{aligned}$$

ここで R は気体定数、 T は温度、 G はギブズエネルギー、 H はエンタルピー、 S はエントロピー、 F はヘルムホルツエネルギー、 P は圧力、 V は体積である。従来の化学（特に合成化学）における反応

の制御は、「強い相互作用」である共有結合や配位結合などの開裂と生成を繰り返して目的の生成物を得るため、極論を言ってしまうと、式(1)のエンタルピー変化のみしか考慮してこなかった。有機化学の教科書に頻出する立体反発のことである。

一方、生体系では静電相互作用やファンデルワールス力、水素結合、 π - π スタッキング、疎水相互作用といった 10 kcal mol^{-1} 程度の「弱い相互作用」が協同的に作用することによって精緻な分子認識や生合成が行われている。このような「弱い相互作用」がはたらく系では、1950年代に Leffler によって準熱力学関係であるエンタルピー・エントロピー補償則 ($\Delta(\Delta H) = \beta \Delta(\Delta S)$; β は等平衡温度) が成り立つことが説明されている[1]。この補償則は、エンタルピー変化（発熱性）が大きいほど負方向へのエントロピー変化（系の自由度の損失）も大きくなることを示している。したがって、生体系における平

¹ 〒152-8551 東京都目黒区大岡山 2-12-1 東京工業大学理学院化学系
Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8551

² 〒332-0012 埼玉県川口市本町 4-1-8 JST-さがけ
JST, PRESTO, 4-1-8 Honcho, Kawaguchi, Saitama 332-0012

* Electornic address: gaku@chem.titech.ac.jp

衡や速度を包括的に制御するためにはエンタルピー、エントロピー両変化の連動したパラメータから議論する必要があるため本質的な困難を伴う[2]。

こうした観点から、式(2)の ΔV （コンフォメーション変化，溶媒和，分子認識の項）に基づいて P （圧力）を変数とした反応の制御は，合成化学から生体系における相互作用の大きさにかかわらず容易に制御が可能であると考えられている[3,4]。

圧力に着目した研究についてはその歴史は古く，溶液化学に絞って言及すれば1960年代頃から静水圧効果の分光分析の研究が始まり[5]，エキシマー・エキシプレックス形成やねじれ運動を伴う分子内電荷移動(Twisted Intramolecular Charge Transfer; TICT)などの光物理過程の圧力効果が明らかにされてきた[6,7]。また，ダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用いたGPa級の圧力は，分子の結合角や結合長などの「強い相互作用」に影響を及ぼすことが明らかになり，化学反応への応用の観点から注目を集めている[8]。生体細胞に目を向けると，深

海生物にかかる水圧はせいぜい数百MPa程度であるため，生体系での圧力効果は基本的に「弱い相互作用」が影響をうける。この例として，タンパク質の変性が挙げられる。タンパク質の変性は熱やpHだけでなく加圧によっても引き起こされ，高圧NMRによる構造解析から詳細が明らかにされている。加圧変性については，体積変化と等温圧縮率に基づいた熱力学的な解釈がなされているが，これらのパラメータのみでの考察については議論の余地があることを付け加えておきたい[9]。

近年の研究動向として，圧力を機械的レスポンスとして扱うメカノケミストリー[10]や生体細胞に加わるマクロな力学特性を調べるメカノバイオロジー[11]の分野で静水圧効果が再び注目を集めている。このような研究の動機としては，系の制御の容易さに加えて，メモリーやセンサーなどの刺激応答性材料として期待され，かつ，静水圧が他の一般的な外部制御因子（温度，溶媒，塩強度，pH）と比較して生体への適用がより容易であることが挙げられる。

Fig. 1. (Color online) Photos of (a) an inner quartz cell, (b) a pressurizing apparatus, and the set up of (c) UV/vis, (d) circular dichroism, (e) fluorescence/excitation, and (f) lifetime measurements. Reproduced from ChemPhotoChem, 4, 502 (2020) with permission. Copyright 2020 John Wiley & Sons.

これに加えて著者らは、強い溶媒和（特に水和）がはたらき、高粘性で夾雑系の生体内環境では ΔV に基づく静水圧制御が生体分子センシングや生体機構の解明において新たな切り口になる可能性が高いと考えている。そこで著者らは、静水圧制御を念頭に置き、ミクロな分子から高分子、超分子、マクロな細胞にいたる様々な溶液モデルに展開し、それぞれの系における統一的解釈を通じて複雑な生体機構へのアプローチを試みてきた。

これらの研究過程で、細胞局所に働く圧力への感圧応答が可能な化学センサーや機能性超分子材料への展開が可能であることが徐々に明らかになってきた。本稿では、著者ら的高圧分光分析によって得られた最新の結果について説明したい。

2. 静水圧分光分析装置

本稿で紹介する研究結果は、静水圧を印加した状態で各種分光測定が可能となるように著者らがカスタマイズした静水圧分光分析装置 (Fig. 1) によって得られた。実験手順としては、①(a)の石英製の内部セル（光路長：2 mm）からテフロン製チューブまで試料溶液で満たし、②金属製の蓋で密閉、③この内部セルを(b)の外部セル内のフォルダーへとセット、④外部セルを完全に水で満たして密閉、⑤外部セルを分光装置(c-f)にセットし、⑥ハンドポンプで外部セルへ水の送り込みを行う。この⑥の過程で、送り込まれた水によって内部セルのテフロンチューブへ水圧が印加され、試料溶液へ等方的な静水圧がかかる仕組みとなっている。(c-f)は外部セルを各種分光装置に設置した図であり、それぞれ紫外

可視吸収(UV/vis)、円二色性(CD)、蛍光/励起、時間相関単一光子計測装置に対応している。

外部セルには3つの窓があり、UV/vis、蛍光/励起スペクトル、時間相関単一光子計測ではサファイア製の窓を用いた。一方、CD分光測定の場合は、直線二色性(LD)や複屈折などのアーティファクトレスポンスの分光干渉を避けるために、薄く加工したダイヤモンド製の窓を用いて実験を行った。

3. 静水圧分光分析法への適用

3.1 静水圧下でのコンフォメーション変化

著者らは、環状分子の分子内相互作用が静水圧で誘起される系として、Fig. 2aに示したシクロファン型 **1** と直鎖型のピレン誘導体 **2** を用いて検証を行った[12]。一般的な発光色素では、加圧による溶媒の粘度上昇に伴って溶媒分子による衝突脱活性が抑制されるため、蛍光強度は増加する。この現象は、以下の Förster-Hoffmann 式に従う (式(3))、 I_F は蛍光強度、 η は粘度、 A および B は定数)。

$$\log(I_F) = A \log(\eta) + B \quad (3)$$

Fig. 2b 左を見ると、**2** のクロロホルム溶液では Förster-Hoffmann 式に従った蛍光強度の増加が観測された。一方、**1** では加圧に伴い蛍光強度が減少した (Fig. 2b 右)。この現象を確かめるために、**2** の溶液に **1** の部分骨格であるナフタレン発色団を大過剰添加した蛍光測定を行ったところ、Fig. 2b 右と同様の消光が観測された。これらの結果から **1** においては、柔軟なオキシエチレンリンカーを介したナフタレンーピレン発色団間の分子内 π - π スタッ

Fig. 2. (Color online) (a) Chemical structures of **1** and **2**. (b) Fluorescence spectra of **2** (left) and **1** (right) in CHCl_3 at 0.1, 40, 80, 120, 160, 200, 240, 280, and 320 MPa (from black to blue lines) at room temperature. The figures (b) were extracted and modified from Ref. [12].

クが加圧によって促進されたと結論付けられた。

次に、静水圧印加によって誘起されるキラルなコンフォメーション変化を観測するため、ヘキサアリールベンゼン(**HAB**; Fig. 3a)に着目した[13]。**HAB**はプロペラキラルティーの性質を示す。つまり、ベンゼンブレードの傾きにより反時計回り(CC)、時計回り(C)およびトロイダル(T)の3種類のコンフォメーションを有するため(Fig. 3b), 各コンフォメーション間の ΔV は大きくなると予想される。メチルシクロヘキサン(MCH)中で、高圧CDスペクトル(Fig. 3c)と異方性因子(g -factor; $\Delta\epsilon/\epsilon$)から各コンフォメーションの存在比を求めると、低圧領域(<120 MPa)ではC, CCおよびTの

3つのコンフォメーションが存在し、高圧領域(>160 MPa)ではCおよびCCのみの平衡となり、最終的に320 MPaまで加圧するとC過剰になるといった興味深い結果が得られた。

コンフォメーション変化に伴う ΔV を計算すると、 $T \rightarrow C$ の ΔV_{T-C} は $+41.9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ と非常に大きく、この変化において溶媒和/脱溶媒和の寄与が大きいことが示唆された。一方、ほぼ同じ極性のヘキサン溶液中では $-7.7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ と小さく、さらには符合が反転した。この結果は、プロペラブレード空間への溶媒分子の入りこみ易さによるものであると考えられた。以上のことから、(キラル)コンフォメーション変化において溶媒和の ΔV が平衡系に極めて

Fig. 3. (Color online) Chemical structure of (a) **HAB** and (b) its dynamic conformational changes through the toroidal interaction (*T*) and propeller chiralities (*C* and *CC*). (c) CD spectra of **HAB** in methylcyclohexane at 40, 80, 120, 160, 200, 240, 280, and 320 MPa (from black to blue lines) at room temperature. The figure (c) was extracted and modified from Ref. [13].

Fig. 4. (Color online) (a) Chemical structure and chirality-switching equilibrium of **MUJ**. (b) CD spectra of **MUJ** in acetonitrile (left) and ethyl acetate (right) at 0.1, 40, 80, 120, 160, 200, 240, 280, and 320 MPa (from black to light blue lines) at room temperature. The figures (b) were extracted and modified from Ref. [14].

重要な役割を果たし、静水圧を変数とした系の定量的な制御が可能であることが実証された。

このような静水圧による精密な(キラル)コンフォメーション制御は、シクロファン型ピラー[5]アレーン(MUJ; Fig. 4a)でも観測された[14]。MUJは、サブリングがピラーアレーン空孔内に包接した状態(*in*-(R_p))と排出された状態(*out*-(S_p))との平衡混合物であり、面不斉によるキラリティーを有しているため、高圧CDおよびg-factorからその存在比率の解析が可能である。

MUJが可溶性な8種類の溶媒における大気圧から320 MPaまでの高圧CDスペクトルの測定を行った結果、アセトニトリル(Fig. 4b 左)やシクロロメタンでは加圧に伴ってCDスペクトルの反転を示した。一方、酢酸エチル(Fig. 4b 右)などの6種類の溶媒中のスペクトル変化は、加圧に伴う僅かな増減にとどまりキラリティー反転は観測されなかった。このような圧力誘起のキラリティー反転を示した溶媒は、MUJの空孔に対して高い親和性を持つ比較的極性の高い溶媒であることがNMRおよび等温滴定カロリーメトリー測定から明らかとなった。この結果から*out*-(S_p)のコンフォメーションが空孔内に包接された溶媒によって安定化され、脱溶媒和とサブリングの挿入が加圧によって促進されることでこのような特異なキラリティー反転を引き起こしたことが示唆された。

3.2 励起状態ダイナミクスの静水圧制御

前節までは構造変化など、基底状態での ΔV による静水圧制御の例を示してきたが、静水圧は光化学反応における遷移状態の制御も可能である[15]。本

節では、熱活性化遅延蛍光(Thermally Activated Delayed Fluorescence; TADF)を発するメカノクロミック分子の静水圧制御を紹介する[16]。TADFとは、励起一重項状態(S_1)と励起三重項状態(T_1)のエネルギー準位が近い場合、項間交差で S_1 から T_1 へと遷移した後、逆項間交差を経て再び S_1 へ戻ってから発光する過程である。近年、このような魅力的な発光過程を組み込んだ数多くの材料開発が進められている。この発光を示すメカノクロミック分子として著者らは、PTZ-DBPHZに着目した(Fig. 5a)。PTZ-DBPHZは、中央のジベンゾ[*a,j*]フェナジン(DBPHZ)アクセプターとその両側に連結しているフェノチアジン(PTZ)ドナーからなるD-A-D連結系であり、4種類のコンフォメーションが存在する。したがって、静水圧によってこれらのコンフォメーションを変化させることで発光過程の制御が可能である。

PTZ-DBPHZのトルエン溶液の発光スペクトルは、局所励起発光帯(LE; 481 nm)および分子内電荷移動発光帯(ICT1; 508 nm, ICT2; 650 nm)の三元的な発光ピークを示す(Fig. 5b 左)。加圧によってLE, ICT1の発光強度が増強する一方でICT2が減少するようなレシオメトリックな変化が見られた。時間相関単一光子計測による発光寿命の解析をしたところ、ICT2帯にTADF過程(79~108 ns)が含まれており、加圧による存在比率の抑制が明らかになった。一方、MCH溶液中においては全ての発光帯において一様に増加し(Fig. 5b 右)、励起種の割合もほぼ一定でトルエン中とは対照的な結果となった。トルエン溶液におけるこうした興味深い発光の変化は、加圧に伴うトルエン溶媒の粘度上昇がC-N結

Fig. 5. (Color online) (a) Chemical structure of PTZ-DBPHZ. (b) Fluorescence spectra of PTZ-DBPHZ in toluene (left) and methylcyclohexane (MCH) (right) at 0.1, 50, 100, 150, 200, 250, and 300 MPa (from black to purple lines) at room temperature. The figures (b) were extracted and modified from Ref. [16].

合の回転を抑制し、結果として逆項間交差を抑制したために引き起こされたことが明らかとなった。

3.3 Reichardt's dye の静水圧効果

前節の結果は、静水圧によってコンフォメーションが僅かな極性や粘性変化に影響される発光性感圧応答センサーの着想を与えた。本節では、溶媒の極性パラメータ (E_T) を決定する Reichardt's dye (**R-dye**; Fig. 6a) に着目し、圧力/極性に応答する新たな比色センサーの可能性を模索した[17]。

極性の異なる 8 種類の溶媒における **R-dye** の静水圧 UV/vis スペクトルを測定したところ、いずれの溶媒においても三元的な吸収帯を示し、それぞれ A (500–900 nm の ICT), B (400 nm 付近の ICT), C (300 nm 付近の LE と ICT の混合) に帰属された。非常に興味深いことに、加圧に伴い一般的な静水圧効果とは逆に A 帯は短波長にシフトしたのに対して、C 帯は長波長にシフトし、B 帯ではピークシフトは観測されなかった (Fig. 6b)。A 帯の極大吸収波長から算出される E_T 値を計算すると酢酸エチルでは大気圧中の値が $38.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ であるのに対して、300 MPa での見かけの E_T 値はクロロホルムとほぼ同じ $39.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ まで上昇しており、A 帯は加圧による極性変化に鋭敏であることが明らかになった。こうした特異的な感圧応答性は、各 ICT 帯での遷移双極子モーメントの違いに起因し、加圧による A 帯での基底状態の安定化が吸収エネルギーの増加につながった。以上のように、圧力と極性変化を巧みに利用することで新たな二重指示薬への展開が期待される。

3.4 静水圧下での分子認識

前節までは圧力によって誘起されるコンフォメーション変化や溶媒和の ΔV に着目してきたが、分子間にはたらく相互作用も重要であり、生体内での圧力に依存する分子認識機構を明らかにする上で必要不可欠な知見である。

著者らは、超分子受容体 (ホスト分子) として機能するシクロデキストリン (CyD) に着目した。CyD は、空孔サイズ (α, β, γ など) や修飾によって様々な分子の認識が可能であるため、生体内における受容体のモデルとしてよく用いられる。また、圧力印加により CyD とゲスト分子の錯形成が促進されるなど[18]、静水圧効果が期待できるホスト分子である。本静水圧制御に適用するためのホスト・ゲスト分子として、上野ら[19]によって大気圧中での挙動が明らかにされている修飾 γ -CyD (**H**) と、その空孔に包接可能なステロイドの一種であるコール酸 (**G1**, **G2**; Fig. 7) を選定した[20]。**H** の水溶液に **G1** あるいは **G2** を滴定していき、各圧力下における K を算出し、式(4)に従って ΔV を求めた。

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial P} \right)_T = -\frac{\Delta V}{RT} \quad (4)$$

水中での ΔV はそれぞれ **G1** で $25.6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, **G2** で $16.1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ とジステレオマー間での分子認識に差異が認められた。以上より、分子間相互作用の ΔV が系に決定的な役割を果たし錯形成の制御が可能であることが実証された。

Fig. 6. (Color online) (a) Chemical structure of Reichardt's dye (**R-dye**). (b) UV/vis spectra of **R-dye** in ethyl acetate at 0.1, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180, 200, 220, 240, 260, 280, and 300 MPa (from black to purple lines) at room temperature. The figure (b) was extracted and modified from Ref. [17].

3.5 HeLa 細胞の静水圧効果

最後に、これまでの静水圧制御をがん細胞へと展開した例を紹介する[21]。イオンチャネルを介したカルシウムイオン(Ca^{2+})応答性は、血圧などの外部刺激による活性化などが明らかにされてきており、これらの機構のさらなる解明は重要なトピックである。この事実を踏まえ著者らは、HeLa 細胞(子宮頸がん細胞)内の Ca^{2+} シグナリングの静水圧応答性に焦点を当てた。

細胞培養用培地 (Leibovitz's L-15 を使用) に Ca^{2+} 感受性蛍光リポーターとして **Fluo4-AM** (Fig. 8a 左), 死細胞の染色として分光的に干渉を起こさない **DAPI** (Fig. 8a 右) を HeLa 細胞に導入し, 0.1 MPa から 300 MPa の加圧/除圧のサイクルにおける蛍光スペクトルを測定した。**DAPI** のモニターではこのサイクル(圧刺激)で細胞の死滅がほぼないことが明らかとなった。Fig. 8b に示した

とおり, 細胞内加圧では **Fluo4-AM** の蛍光強度がほとんど変化せず, 300 MPa (run 1) から 0.1 MPa (run 2) への減圧により元 (0.1 MPa, run 1) の約 2 倍の蛍光強度へと増強した。一方, 減圧後の蛍光強度は時間経過によって減少し, 静水圧によって促進された急激な Ca^{2+} 流入が徐々に元の状態に戻っていることが示唆された。この機構を評価するために, 細胞内の小胞体からの Ca^{2+} 供給を阻害するタプシガルギン処理, ならびにキレート剤である EGTA を用いて細胞外からの Ca^{2+} 流入を阻害する 2 条件で同様の実験を行った。この結果, 細胞内でのカルシウム供給の寄与の方が大きいことが明らかになった。結論として, イオンチャネルを介した細胞内における Ca^{2+} 供給が静水圧によって調整可能であることが明らかとなった。

4. おわりに

本稿では、体積変化に基づいた分子の光学特性の制御から超分子・分子認識系, 生体細胞など広範囲にわたる静水圧制御の例と感圧応答センサーへの展開例を示してきた。本概念は感圧・粘度プローブの開発, 生体分子センシングや生体系にはたらく動的な機構解明, メカノバイオロジーなど幅広い領域における新たな潮流になり得るであろう。

Fig. 7. Chemical structures of modified cyclodextrin (**H**) and cholic acids (**G1** and **G2**).

Fig. 8. (Color online) (a) Chemical structures of **Fluo4-AM** and **DAPI**. (b) Fluorescence spectra ($\lambda_{\text{ex}} = 490 \text{ nm}$; monitoring **Fluo4-AM**) of L-15 medium containing HeLa cells ($5 \times 10^4 \text{ cells/mL}$) stained by **Fluo4-AM** and **DAPI** at room temperature: 0.1 (run 1, black) $\rightarrow$ 300 (run 1, blue) $\rightarrow$ 0.1 (run 2, brown) MPa. The figure (b) was extracted and modified from Ref. [21].

謝 辞

本稿で紹介した著者らの研究成果は、多くの共同研究者との共同下で行われたものであり、ここに謝意を表します。本研究の一部は、日本学術振興会科学研究費補助金「基盤研究(B)」(19H02746)および戦略的創造研究推進事業(JST)さきがけ(JPMJPR17PA)の支援により遂行されたものであることをここに付記し、感謝申し上げます。

参考文献

- [1] J.E. Leffler: *J. Org. Chem.*, **20**, 1202 (1955).
[2] Y. Inoue, T. Wada, S. Asaoka, H. Sato, J.P. Pete: *Chem. Commun.*, 251 (2000).
[3] G. Fukuhara: *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, **93**, 127 (2019).
[4] G. Fukuhara: *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, **42**, 100340 (2020).
[5] F.A. Bovey, S.S. Yanari: *Nature*, **186**, 1042 (1960).
[6] K. Hara, H. Suzuki: *J. Phys. Chem.*, **94**, 1079 (1990).
[7] D.S. Bulgarevich, O. Kajimoto, K. Hara: *J. Phys. Chem.*, **99**, 13356 (1995).
[8] W. Grochala, R. Hoffmann, J. Feng, N.W. Ashcroft: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 3620 (2007).
[9] F. Meersman, C.M. Dobson, K. Heremans: *Chem. Soc. Rev.*, **35**, 908 (2006).
[10] Y. Sagara, T. Kato: *Nat. Chem.*, **1**, 605 (2009).
[11] M. Krieg, G. Fläschner, D. Alsteens, B.M. Gaub, W.H. Roos, G.J.L. Wuite, H.E. Gaub, C. Gerber, Y.F. Dufrêne, D.J. Müller: *Nat. Rev. Phys.*, **1**, 41 (2019).
[12] Y. Sagara, N. Tamaoki, G. Fukuhara: *ChemPhotoChem*, **2**, 959 (2018).
[13] T. Kosaka, S. Iwai, G. Fukuhara, Y. Imai, T. Mori: *Chem. Eur. J.*, **25**, 2011 (2019).
[14] J. Yao, H. Mizuno, C. Xiao, W. Wu, Y. Inoue, C. Yang, G. Fukuhara: *Chem. Sci.*, **12**, 4361 (2021).
[15] A.J.-L. Ayitou, G. Fukuhara, E. Kumarasamy, Y. Inoue, J. Sivaguru: *Chem. Eur. J.*, **19**, 4327 (2013).
[16] Y. Takeda, H. Mizuno, Y. Okada, M. Okazaki, S. Minakata, T. Penfold, G. Fukuhara: *ChemPhotoChem*, **3**, 1203 (2019).
[17] A. Miyagawa, J. Eng, T. Okada, Y. Inoue, T. Penfold, G. Fukuhara: *ACS Omega*, **5**, 897 (2020).
[18] C. Yang, A. Nakamura, G. Fukuhara, Y. Origane, T. Mori, T. Wada, Y. Inoue: *J. Org. Chem.*, **71**, 3126 (2006).
[19] H. Ikeda, M. Nakamura, N. Ise, N. Oguma, A. Nakamura, T. Ikeda, F. Toda, A. Ueno: *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 10980 (1996).
[20] A. Miyagawa, H. Yoneda, H. Mizuno, M. Numata, T. Okada, G. Fukuhara: *ChemPhotoChem*, **5**, 118 (2021).
[21] M. Fukuchi, K. Oyama, H. Mizuno, A. Miyagawa, K. Koumoto, G. Fukuhara: *Langmuir*, **37**, 820 (2021).
[2021年3月31日受付, 2021年6月8日受理]
© 2021 日本高圧力学会