

## 有機系人工光合成触媒の反応機構の解明

## Reaction Mechanisms for Organic Photosynthesis Catalysts

松 崎 洋 市\*  
Yoichi MATSUZAKI

## 抄 録

人工光合成の鍵となる光触媒の研究分野では、これまでは無機半導体が主流であったが、近年は安価で大量製造可能な有機半導体にも関心が高まっている。しかし、有機系光触媒の反応機構には不明な点が多く、その解明と材料設計指針の獲得が大きな課題である。本研究では代表的な有機系光触媒であるレゾルシノールホルムアルデヒド樹脂を対象に、量子化学計算を用いて  $\text{H}_2\text{O}$  酸化反応および  $\text{O}_2$  還元反応の反応経路を探索し、反応機構を推定した。計算で予測された反応中間体は、in situ DRIFTS 測定で検出された複数のシグナルに帰属することができ、推定反応機構の妥当性が示された。

## Abstract

In recent years, organic semiconductors have attracted great interest as photocatalysts that are key to artificial photosynthesis. However, many aspects of the reaction mechanisms of organic photocatalysts remain unclear. In this study, we used quantum chemical calculations to explore the reaction pathways for the  $\text{H}_2\text{O}$  oxidation and  $\text{O}_2$  reduction reactions of resorcinol-formaldehyde resin, a representative organic photocatalyst, and estimated the reaction mechanisms. The reaction intermediates predicted by the calculations could be assigned to multiple signals detected by in situ DRIFTS measurements, demonstrating the validity of the predicted reaction mechanisms.

## 1. 緒 言

エネルギー問題や地球温暖化問題を解決可能な技術として人工光合成が注目されている。人工光合成は、天然光合成を模倣して太陽光エネルギーを化学エネルギーとして蓄積する技術である。天然光合成では水を酸化して電子を取り出し、その電子で  $\text{CO}_2$  を還元して有機物（上記の化学エネルギーを蓄積）が合成される。人工光合成はそれを一般化したものであり、還元される物質は  $\text{CO}_2$  に限らず、プロトン ( $\rightarrow \text{H}_2$  を生成) や  $\text{O}_2$  ( $\rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$  を生成) など含まれる。人工光合成を実用化するためには、太陽光エネルギー変換効率を高めることが重要であるが、変換効率は使用される光触媒の性能に大きく依存する。光触媒としては、本多-藤嶋効果<sup>1)</sup>の発見以来、無機半導体が研究の主流であった。その代表例として堂免らの光触媒<sup>2,3)</sup>は太陽光エネルギー変換効率が1.1%に達するものがあり<sup>2)</sup>、バイオマスの約5%<sup>4)</sup>に迫りつつある。一方、近年は有機系触媒の研究が急増しており<sup>5)</sup>、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ <sup>6,7)</sup>、共役高分子<sup>8)</sup>、Covalent organic framework (COF)<sup>9)</sup>、Resorcinol-formaldehyde (RF) 樹脂<sup>10)</sup>

など、様々な高活性触媒が報告されている。中でも白石らが高温水熱法で合成した RF 樹脂<sup>10)</sup> (図1) は0.5%以上の効率で過酸化水素を生成し、さらにポリチオフェンのドーピング<sup>11)</sup>等によって効率は1.0%程度まで向上する。無機系触媒の多くがレアメタルを使用するのに対し、有機系触媒は豊富に存在する元素（炭素、酸素、窒素、水素など）のみで構成されるため安価で大量製造が可能であり、それらは社会実装にとって有利な点である。しかし、有機系触

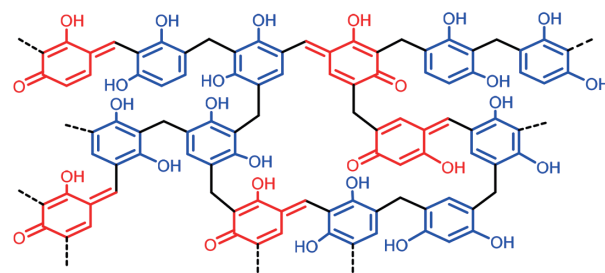


図1 レゾルシノールホルムアルデヒド (RF) 樹脂の分子構造  
Molecular structure of resorcinol-formaldehyde (RF) resin

\* 先端技術研究所 数理科学研究部 上席主幹研究員 博士(工学) 千葉県富津市新富 20-1 〒293-8511

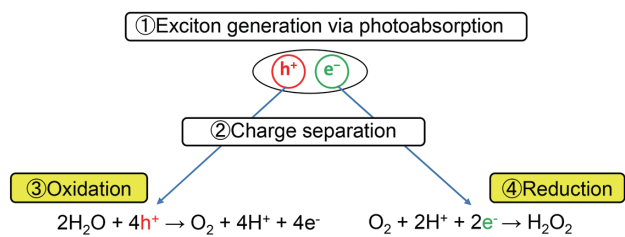
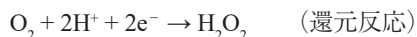
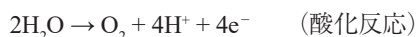


図2 光触媒反応の概要

A schematic representation of the photocatalytic reaction

媒の反応機構にはまだ不明な点が多く、更なる性能向上への指針が得られていない問題がある。そこで本研究では、ドナー-アクセプター構造を有するRF樹脂(図1)<sup>10)</sup>の光触媒反応：



を対象に、量子化学計算と実験的手法を用いて反応機構の解明に取り組んでいる。

光触媒反応の概略を図2に示す。①光吸収によって励起子(電子-正孔対)が生成し、②電子と正孔が分離して、③正孔による水の酸化反応、④電子による $\text{O}_2$ の還元反応が進行する。一般に有機半導体の励起子は電子と正孔の結合が強いので電荷分離が困難である。そこで、ドナー-アクセプター構造やバルクヘテロ接合等による電荷分離の促進、結晶性を高めることによる電子・正孔の移動度の向上などが検討されている<sup>9)</sup>。一方、③と④に関しては、価電子帯および伝導体のエネルギー準位と酸化・還元反応電位とのマッチングを図ることはなされているが、それ以上の踏み込んだ分子設計は、反応機構が不明であるためほとんどなされていないのが現状である。そこで本研究では、電荷分離が達成された後の酸化反応と還元反応のメカニズム解明に取り組むことにした。

## 2. 本 論

### 2.1 計算方法

電子基底状態の分子構造最適化計算はCAM-B3LYP/cc-pVDZにSMD溶媒和モデル(溶媒： $\text{H}_2\text{O}$ )とD3BJ分散力補正を適用して行った。最適化した構造においてaug-cc-

pVTZ基底関数によるエネルギーを計算し、活性化エネルギーや反応エネルギー等を算出した。以上の計算にはGaussian 16プログラム<sup>12)</sup>を用いた。二酸化ベンゼンの計算にはMolpro 6.2プログラム<sup>13)</sup>を用い、CAS(14,12)/6-31G(d)レベルで基底状態の反応経路を求め、その経路上での励起状態エネルギーをSA8-CAS(14,12)/6-31G(d)レベルで算出した。

### 2.2 $\text{H}_2\text{O}$ 酸化反応のメカニズム

多くの研究がなされている金属錯体の場合、 $\text{H}_2\text{O}$ 酸化反応のメカニズムとしてsingle-site機構とdual-site機構が知られている(図3)<sup>14)</sup>。本研究で検討した結果、RF樹脂(おそらく他の有機系でも)の場合、single-site機構はほとんど寄与しないと予想されるため、以下ではdual-site機構に限定して議論する。酸化反応のpart1では、触媒上で2個の $\text{H}_2\text{O}$ 分子からそれぞれプロトンと電子が脱離し、残された2個の酸素原子が触媒に結合した状態となる(図3の $\text{O}=\text{M}-\text{M}=\text{O}$ )。つまり、触媒の二酸化物が生成する。ただし、その状態ではO-O結合はまだできておらず、図3に示す通り、その形成は後続のpart2にてなされる。このような段階的な酸素発生機構は、最近明らかになりつつある天然光合成の光化学系IIにおけるMnクラスター<sup>15)</sup>でも同様であり、O-O結合の形成は容易でないことが伺える。

RF樹脂のベンゼノイド部位とキノイド部位について $\text{H}_2\text{O}$ 酸化反応を解析した結果、前者の方が高活性であることがわかったので、以下ではベンゼノイド部位の反応機構について述べる。上記の二酸化物には数種類が存在するが、 $\text{O}_2$ 生成に寄与するのは主にジエポキシド(DE)であるため、DEの最安定異性体である $\text{DE}_{\text{min}}$ へ至る反応経路を、量子化学計算を用いて探索した。その結果を図4に示す。ここで、 $E_a$ は活性化エネルギー(kcal/mol)、 $\Delta E$ は反応エネルギー(kcal/mol)の計算値である。ここでは、各ステップで電子放出(=正孔注入)が先に起こり、カチオン状態で反応が進行すると仮定した。正孔はRFから反応物へ注入されるとし、電子放出反応の $\Delta E$ はそれぞれのイオン化ポテンシャル(IP)の計算値から $\Delta E = \text{IP}(\text{反応物}) - \text{IP}(\text{RF})$ により算出した。電子放出後の反応は、反応に直接関与する $\text{H}_2\text{O}$ 分子の溶媒和状態を表現するため、当該 $\text{H}_2\text{O}$ 分子と水素

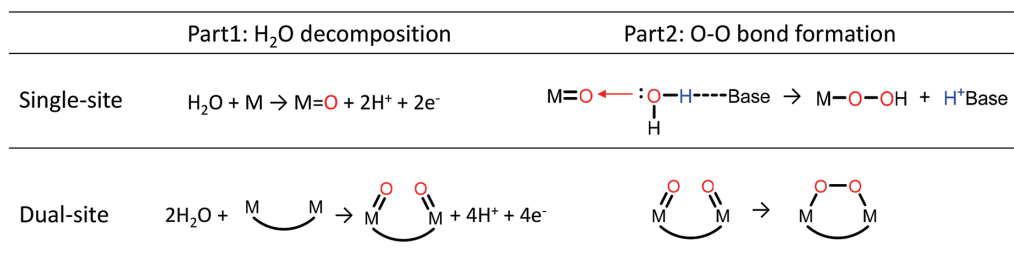


図3 金属錯体による $\text{H}_2\text{O}$ 酸化反応のメカニズム  
Mechanism for  $\text{H}_2\text{O}$  oxidation reactions by metal complexes

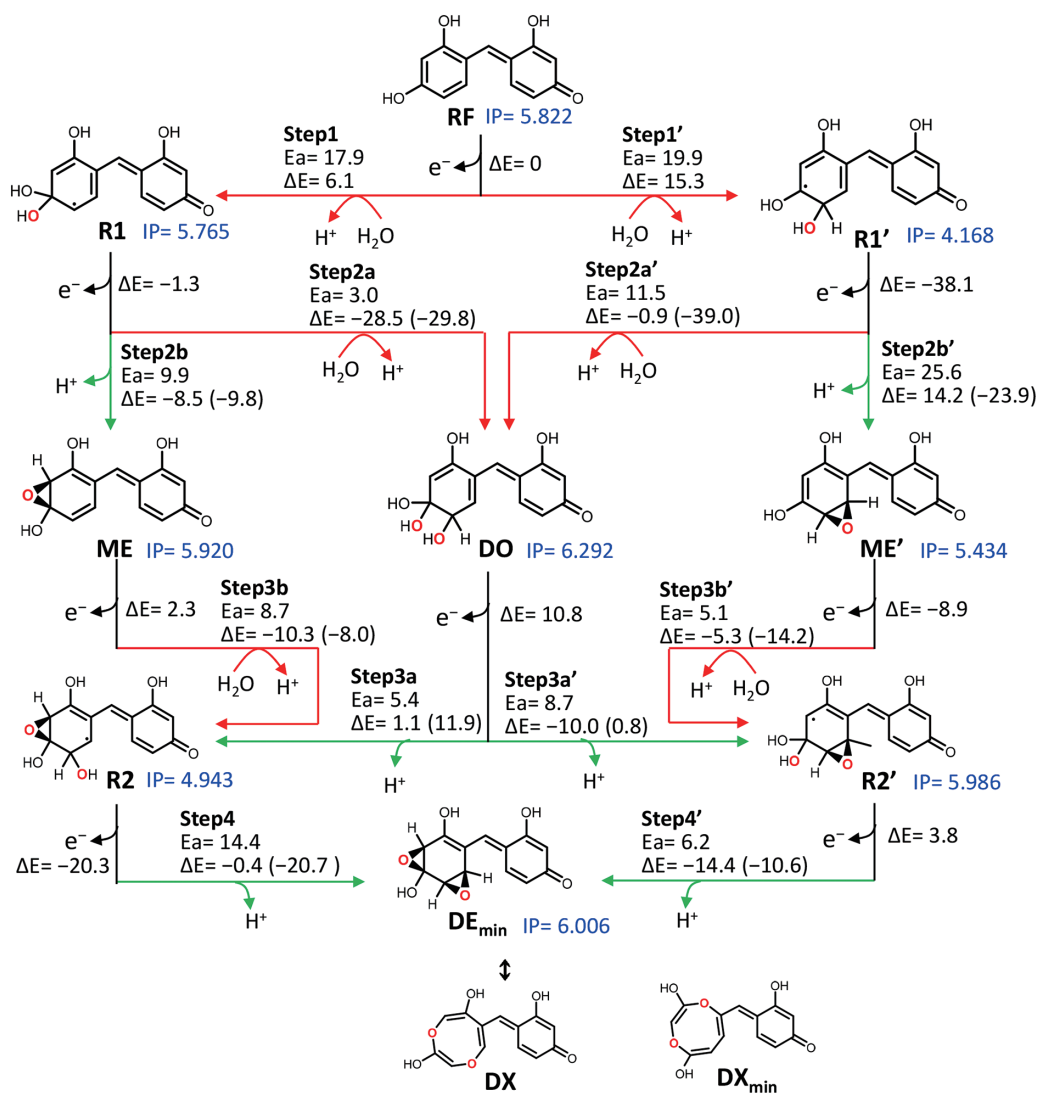


図4 RF樹脂上でのH<sub>2</sub>O分解反応のメカニズム  
Mechanism for H<sub>2</sub>O decomposition reactions on RF resin

結合を形成する2個のH<sub>2</sub>O分子を配置したモデルで計算を行った。各ステップのE<sub>a</sub>はreactant complexに対するtransition stateの相対エネルギーと定義し、ΔEは以下の反応式についてΔE=(右辺のエネルギー)-(左辺のエネルギー)と定義した。Xは反応物である。

図4赤色線の反応：

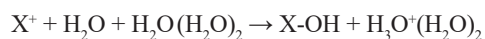
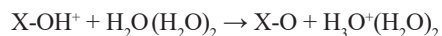


図4緑色線の反応：



なお、図4におけるΔEの括弧内数値は、前段の電子放出反応のΔEと合算した値である。

Part1のstep1とstep1'に関して、TiO<sub>2</sub>の場合はH<sub>2</sub>OがまずTiO<sub>2</sub>表面に吸着し、続いてプロトンと電子が脱離するとの計算結果が報告されている<sup>10)</sup>。しかし、RF樹脂の場合はカチオン状態であってもH<sub>2</sub>Oが吸着することはない、遷移状態の構造(図5左)からわかるようにC-O結合の形成がプロトンおよび電子の移動と同時に進行することがわかった。つまり、プロトン共役電子移動(PCET)反応の一

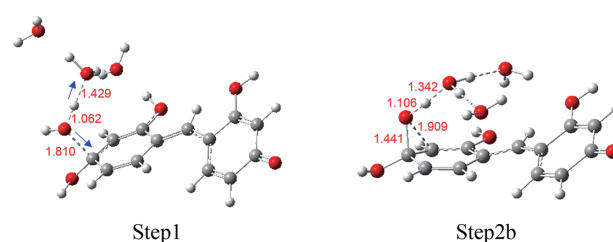


図5 図4の反応ステップにおける遷移状態の分子構造(数値は原子間距離(Å))

Calculated transition-state structures for the elementary reaction steps in Fig. 4

種であり、この場合は炭素および酸素の原子核の運動も共役している。図4のstep1とstep1'のE<sub>a</sub>はいずれも20kcal/mol以下であり、それらの反応は室温でも容易に進むと予想される。なお、比較のために電気的中性状態についてもstep1と同様の反応(この場合はR1のアニオンが生成)を計算した結果、E<sub>a</sub>は43kcal/molと非常に大きく、やはりこの反応はカチオン状態でしか起こらないことが確認され

た。

酸化反応 part1 の第2ステップは、step1 と同様の反応によってジオール (DO) が生成する step2a (step2a') と、step1 で付与された -OH 基からプロトンが脱離してエポキシ (ME, ME') が生成する step2b (step2b') がある。Step2b の遷移状態構造を図5右に示す。いずれのケースも OH グループから RF 樹脂へ電子が移動する PCET 反応である。反応起点であるラジカル中間体 (R1, R1') に注目すると、-OH の置換サイトによって IP が大きく異なる。IP が大きいと正孔を受け取りにくい、後続の PCET 反応は進みやすいと予想される。実際、R1 と R1' について同タイプの反応を比較すると (step2a と step2a', step2b と step2b'), IP がより大きな R1 の方が  $E_a$  は小さい。つまり、正孔注入性と PCET 反応性はトレードオフの関係にあり、材料設計において留意すべき点の一つと考えられる。図4からわかる通り、本系では ME や ME' より DO の方が速度論的にも熱力学的にも優勢である。DO は IP が比較的大きいため正孔注入は遅いであろうが、第3ステップ (step3a, step3a') は  $E_a$  が小さいため、正孔注入後は速やかに進行すると予想される。R2 または R2' から  $DE_{min}$  への第4ステップについては、反応起点の IP がより大きな step4' の方が step4 より速く、上記の第2ステップで見られたトレードオフ関係がここでも認められる。なお、DE はジオキソシン (DX) と互変異性の関係にある<sup>17)</sup>。図4に示す DX は  $DE_{min}$  より 7.4kcal/mol 不安定であるが、それぞれの最安定異性体と比較すると DX の方が 7.0kcal/mol 安定である。DX は  $O_2$  生成の前駆体ではありえないため、触媒活性向上のためには、平衡がなるべく DE 側へ偏るような分子設計が有効と思われる。

先行研究の中には R2 や R2' からダイレクトにエンドパーオキシサイド (1,2-EP) が生成するとしているものがある<sup>18)</sup>。しかし、本研究によると 1,2-EP は  $DE_{min}$  より 37.4kcal/mol も不安定であるため、R2' から 1,2-EP への  $E_a$  は 43kcal/mol 以上 (R2' から  $DE_{min}$  への  $E_a$  = 6.2kcal/mol に上記 37.4kcal/mol を加算) となり、室温では進行しないと考えられる。

つまり、金属錯体や天然光合成と同様、一旦は O-O 結合が未形成の反応中間体が生成することがわかった。

文献 19) の第一原理計算でも DE の生成は予測されているが、DE から  $O_2$  がリリースされるまでの反応機構については全く示されていない。本研究では dual-site 機構に沿って、 $DE_{min}$  から O-O 結合が形成されて 1,2-EP を生成し、それから  $O_2$  が脱離するまでの反応経路を、まずは電子基底状態について探索した。図6に示す通り、1,2-EP の生成は2段階のエポキシ開環反応 (TS1, TS2) と O-O 結合形成 (TS3) の計3ステップで進行することがわかった。ただし、第1ステップの活性化エネルギーが 44.3kcal/mol と大きいため、基底状態では進行しない反応と言える。

そこで次に、第1ステップが電子励起状態で進行する可能性を探るため、モデル分子である二酸化ベンゼンを対象として計算を行った。まず RF 樹脂と同様の基底状態反応経路を CAS(14,12)/6-31G(d) レベルで求め、得られた反応経路に沿って励起状態のエネルギーを SA8-CAS(14,12)/6-31G(d) で計算した。その結果、図7に示す通り、第1励起状態  $S_1$  ではエネルギー障壁なしで第1ステップが進行することがわかった。また、BR1 付近では  $S_1$  と  $S_0$  がエネルギー的にはほぼ縮退しており、BR1 の近傍に円錐交差 CI1 が存在する。また、BR2 の近傍では  $S_0 \sim S_3$  の4状態がほぼ縮退しており、もう一つの円錐交差 CI2 が存在する<sup>20)</sup>。

以上の知見を基に励起状態が関与する反応機構を以下のように推定した。まず、 $S_1$  励起状態で  $DE_{min}$  から BR1 へ構造変化した後、CI1 または CI2 において  $S_1$  状態から  $S_0$  状態への非断熱遷移が起こる。 $S_0$  状態へ遷移した後は、図7右方向へ TS3 を経由して 1,2-EP へ至るパスと、左向きに  $DE_{min}$  へ戻るパスが競合し、より安定な  $DE_{min}$  へ向かう方が優先すると考えられる。また、図6に示す通り、BR2 は自己酸化反応の起点でもあり、生成する自己酸化物は  $DE_{min}$  より 39.3kcal/mol 安定であることがわかった。このように、1,2-EP の生成反応は競合反応に対して不利ではあるが、ある程度は進行し、 $O_2$  を放出すると考えられる。

なお、ベンゼン DE の  $S_1$  状態は  $\pi\pi^*$  遷移であるが、その

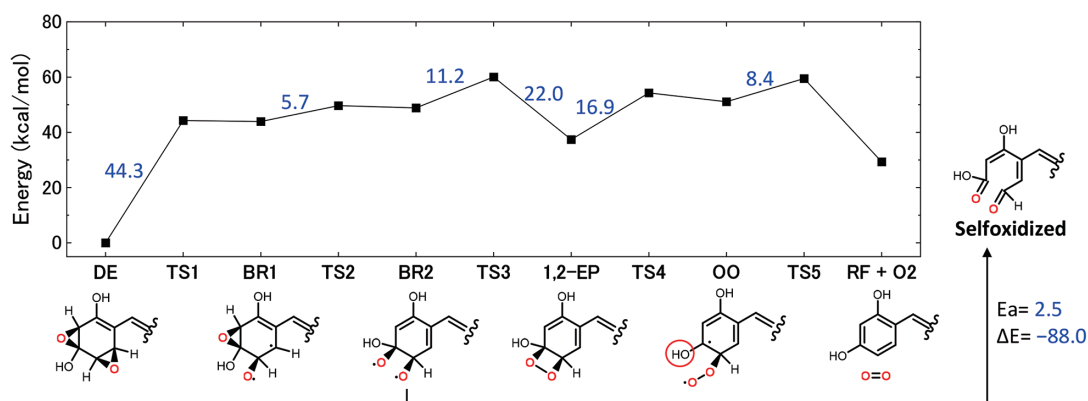


図6 RF 樹脂の O-O 結合形成過程におけるポテンシャルエネルギー曲線  
Calculated potential energy curves along the reaction pathway of O-O bond formation on RF resin



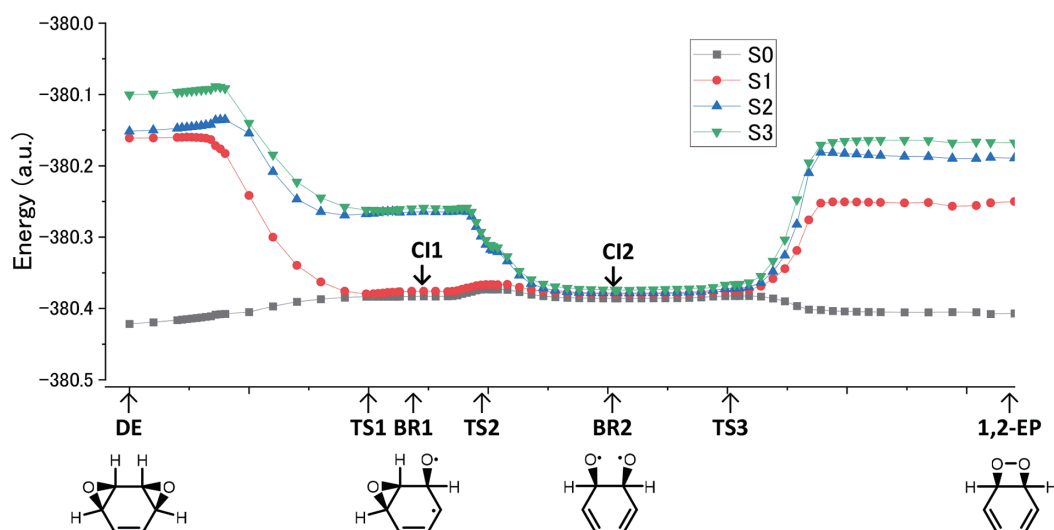


図7 二酸化ベンゼンの基底状態 ( $S_0$ ) および励起状態 ( $S_1 \sim S_3$ ) のポテンシャルエネルギー曲線  
Calculated potential energy curves for the electronic ground and excited states of benzene dioxide

$\pi^*$  軌道にはエポキシ環 C-O 結合部位(図7で開裂する結合)の反結合性  $\sigma^*$  軌道がかなり混入しており、そのため  $S_1$  状態ではエポキシ環が容易に開環することがわかった。しかし、RF 樹脂のように  $\pi$  共役系が拡張されると  $\pi^*$  軌道のエネルギーが低下するため  $\sigma^*$  軌道の混入は抑制され、 $S_1$  状態でもある程度のエネルギー障壁が存在する可能性がある。

図6に示す通り、1,2-EPからの $O_2$ 脱離は2段階反応(TS4, TS5)であり、いずれのステップも $S_0$ 状態で室温にて進行することがわかった。その場合は一重項酸素 $^1O_2$ が生成し、それが燐光を発して三重項酸素 $^3O_2$ へ緩和すると考えられる。ここで1,2-EPを起点とした反応に注目すると、 $OO$ への活性化エネルギー(16.9kcal/mol)は、BR2へのそれ(22.0kcal/mol)より小さいことがわかる。従って、一旦生成した1,2-EPは、DEや自己酸化物へ向かうよりも、 $O_2$ の放出が優先すると考えられる。つまり、このような状況は触媒の耐久性向上にもつながっている可能性がある。

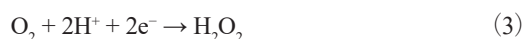
$O_2$ 脱離反応の $E_a$ については、ベンゼノイド部位の-OH基の影響が大きいこともわかった。以下の計算結果から、-OHで置換されたサイトではC-O結合が切れやすく、従って $O_2$ 脱離反応が促進されることが明らかとなった。即ち、図6に赤丸で示した-OHを-Hに変えるとTS4の $E_a$ は32.7kcal/molに増大した。1,2-EPのC-O結合距離は、-OH置換側が1.466Å、非置換側が1.451Åであり、-OH置換側は結合が弱まっていると考えられる。

### 2.3 $O_2$ 還元反応のメカニズム

$O_2$ 還元反応の機構として、2段階機構：



と、1段階機構：



が知られている。

RF樹脂の場合、伝導帯のエネルギー準位(0.21V vs RHE(Reversible Hydrogen Electrode))が(1)の電位(-0.33V)に届いていないため2段階機構の寄与はないと予想される。実際、(2)の過程で予想される $\cdot OOH$ ラジカルがESR(Electron Spin Resonance)測定では検出されなかった。従って、RF樹脂の $O_2$ 還元反応は1段階機構と予想される。1段階機構では、 $O_2$ 分子はまず触媒に吸着し、触媒上で電子およびプロトンと結合する。

まず、電気的に中性なRF樹脂に $O_2$ が吸着する可能性をRFの全原子サイトについて検討した結果、 $O_2$ が吸着した構造が求まらないか、吸着構造は求まっても結合エネルギーが負であった。従って、電気的に中性のRF樹脂に $O_2$ は吸着しないと判断した。一方、 $O_2$ 還元電極触媒の分野では、 $O_2$ の吸着が促進されるメカニズムが提案されている<sup>20)</sup>。複素環の窒素原子のような塩基性サイトを有する分子は、当該サイトにプロトンが付加して正電荷を帯びるため、比較的容易に電子を受け取ることができ、その結果生成したラジカルは $O_2$ を強固に捕捉するというものである。RF樹脂のカルボニル酸素も塩基度が比較的高いので、本研究では上記機構をRF樹脂に適用することにした。

まず、各原子サイトのプロトン付加エネルギーを計算した結果、塩基度はカルボニル酸素が最も高く、図8第1ステップのプロトン付加反応は発熱的であることがわかった。プロトン付加体 $RFH^+$ の電子親和力(EA)は $RF$ のEAより約1eV大きいので電子を優先的に捕捉し、ラジカル種の $RFH$ が生成する。 $RFH$ の原子サイトの中では、スピン密度(図8)が最大のメチレン炭素が $O_2$ との親和性が最も高いと予想される。計算の結果、同サイトへの $O_2$ の結合エネルギーは18.9kcal/molに対し、他のサイトは結合エネルギーが負であった。図8に示す通り、 $RFH$ から $O_2$ へ水素

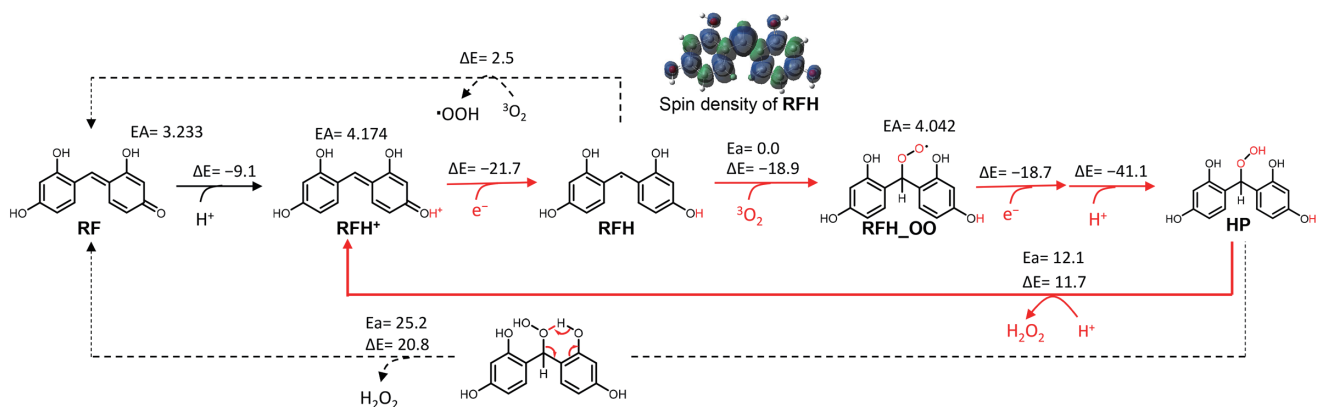


図8 RF樹脂による $O_2$ 還元反応機構  
A possible reaction mechanism for  $O_2$  reduction by RF resin

原子が移動して $\cdot OOH$ が生成する反応は $O_2$ と結合する反応よりも熱力学的に不利であり、 $\cdot OOH$ は検出されなかった実験事実と整合する。 $O_2$ が結合した $RFH\_OO$ はEAが $RFH^+$ と同程度に大きいため、 $RFH\_OO$ の更なる還元は、電子注入→プロトン付加の順に進むと考えられる。その結果、メチレン炭素に $-OOH$ が結合したヒドロペルオキシド( $HP$ )が生成する。 $HP$ から $H_2O_2$ が放出される反応経路は2つあり、プロトン付加機構の方が分子内反応機構より活性化エネルギーは小さいことがわかった。以上より、RF樹脂は図8に赤色で示す触媒反応サイクルによって $O_2$ を $H_2O_2$ へ還元すると考えられる。

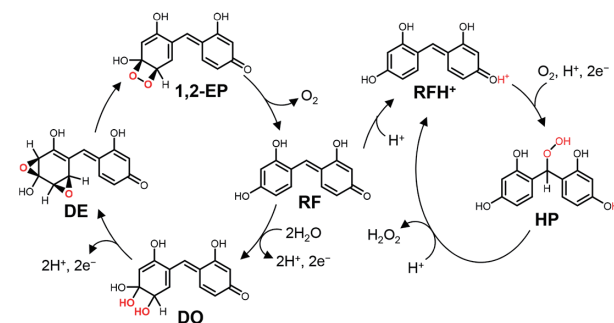


図9 RF樹脂の光触媒反応機構  
(左)  $H_2O$ 酸化, (右)  $O_2$ 還元  
A possible reaction mechanism for (left)  $H_2O$  oxidation and (right)  $O_2$  reduction

## 2.4 DRIFTS 測定による検証

以上の検討から提案するRF樹脂の光触媒反応機構を図9に示す。それを検証するため、照射下でDRIFTS(Diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy)の経時変化を測定した結果(図10)、 $1300 \sim 1800\text{cm}^{-1}$ に4つの新たな赤外吸収が観測された。量子化学計算による反応中間体のIRスペクトルと照合し、上記4ピークは以下の通り反応中間体(図9)に帰属できることがわかった。

$1350\text{cm}^{-1}$ 付近のショルダーは $H_2O_2$ の $OOH$ 変角振動である<sup>22)</sup>。ピーク①はそれより約 $47\text{cm}^{-1}$ 高波数側にあり、量子化学計算によると $HP$ の $OOH$ 変角振動に帰属される。量子化学計算による波数差 $35\text{cm}^{-1}$ は実験値と良く一致している。ピーク②、③は反応中間体のベンゼノイド部位における $C=C$ 伸縮振動に帰属される。 $RF$ の当該振動は図10に赤線で示した波数であるが、ピーク②、③はそれらとは異なる波数域に現れており、赤外吸収強度も $RF$ より著しく増大している。ピーク④は $DX$ の $C=C$ 伸縮振動( $O-C=C-O$ )および自己酸化物の $C=O$ 伸縮振動に帰属される。以上の通り、照射に伴うDRIFTSスペクトルの経時変化は反応中間体に帰属することができ、提案する反応機構の妥当性が支持された。なお、 $DE$ の $C=C$ 伸縮振動は振動数( $1609\text{cm}^{-1}$ )、強度ともに $RF$ とほぼ同じであるため図

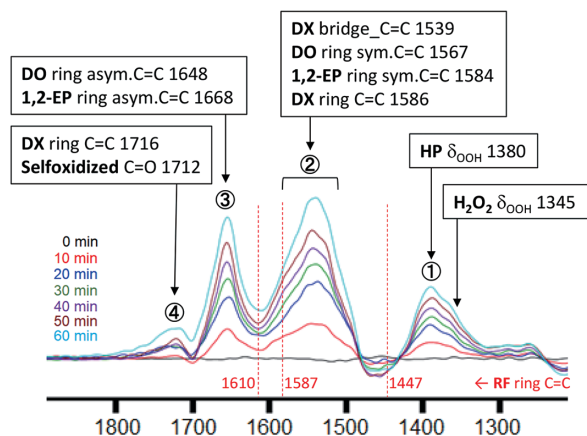


図10 RF樹脂の照射下におけるDRIFTSスペクトルと量子化学計算による帰属  
In situ DRIFTS spectra of a RF resin obtained during photoirradiation ( $\lambda > 300\text{ nm}$ ) of water (200 Pa) and  $O_2$  (200 Pa) at 298 K

10の波数域における差スペクトルには寄与しないと考えられる。 $DE$ についてはエポキシ環の振動が $800 \sim 1000\text{cm}^{-1}$ に現れると予想される。

## 3. 結 言

代表的な有機系人工光合成触媒であるレゾルシノーラー

ホルムアルデヒド樹脂について、量子化学計算と DRIFTS 測定を用いて  $\text{H}_2\text{O}$  酸化反応と  $\text{O}_2$  還元反応のメカニズムを推定した。特に、有機半導体上における  $\text{H}_2\text{O}$  の光酸化メカニズムはこれまで報告例がほとんどなく、本研究の成果は光触媒開発における重要な知見となることが期待される。

## 謝 辞

RF 樹脂の光照射下における DRIFTS 測定を実施して頂いた大阪大学の白石康浩准教授と、量子化学計算に関して有益な助言を頂いた大阪大学の北河康隆教授に、この場を借りて深く御礼申し上げます。

## 参考文献

- 1) Fujishima, A., Honda, K.: *Nature*. 238, 37 (1972)
- 2) Wang, Q., Hisatomi, T., Jia, Q., Tokudome, H., Zhong, M., Wang, C., Pan, Z., Takata, T., Nakabayashi, M., Shibata, N., Li, Y., Sharp, I.D., Kudo, A., Yamada, T., Domen, K.: *Nat. Mater.* 15, 611–615 (2016)
- 3) Takata, T., Jiang, J., Sakata, Y., Nakabayashi, M., Shibata, N., Nandal, V., Seki, K., Hisatomi, T., Domen, K.: *Nature*. 581, 411–414 (2020)
- 4) Slattery, R.A., Ort, D.R.: *Plant Physiol.* 168, 383–392 (2015)
- 5) Banerjee, T., Podjaski, F., Kröger, J., Biswal, B.P., Lotsch, B.V.: *Nature Reviews Materials*. 6, 168–190 (2021)
- 6) Wang, X., Maeda, K., Thomas, A., Takanabe, K., Xin, G., Carlsson, J.M., Domen, K., Antonietti, M.: *Nat. Mater.* 8, 76–80 (2009)
- 7) Shiraishi, Y., Kanazawa, S., Sugano, Y., Tsukamoto, D., Sakamoto, H., Ichikawa, S., Hirai, T.: *ACS Catal.* 4, 774–780 (2014)
- 8) Sprick, R.S., Bonillo, B., Clowes, R., Guiglion, P., Brownbill, N.J., Slater, B.J., Blanc, F., Zwiijnenburg, M.A., Adams, D.J., Cooper, A.I.: *Angew. Chem., Int. Ed.* 128, 1824 (2016)
- 9) Wang, C., Lyu, P., Chen, Z., Xu, Y.: *J. Am. Chem. Soc.* 145, 12745–12754 (2023)
- 10) Shiraishi, Y., Takii, T., Hagi, T., Mori, S., Kofuji, Y., Kitagawa, Y., Tanaka, S., Ichikawa, S., Hirai, T.: *Nat. Mater.* 18, 985–993 (2019)
- 11) Shiraishi, Y., Matsumoto, M., Ichikawa, S., Tanaka, S., Hirai, T.: *J. Am. Chem. Soc.* 143, 12590–12599 (2021)
- 12) Frisch, M.J. et al.: *Gaussian 16*, Revision A.02. Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2016
- 13) MOLPRO 6.2, a package of ab initio programs, Werner, H.-J., Knowles, P. J. et al: see <https://www.molpro.net>
- 14) Shaffer, D.W., Xie, Y., Concepcion, J.J.: *Chem. Soc. Rev.* 46, 6170–6193 (2017)
- 15) Suga, M. et al.: *Science*. 366, 334–338 (2019)
- 16) Li, Y.-F., Selloni, A.: *ACS Catal.* 6, 4769–4774 (2016)
- 17) Altenbach, H.-J., Vogel, E.: *Angew. Chem. Int. Ed.* 11, 937–939 (1972)
- 18) Wang, L., Wan, Y., Ding, Y., Wu, S., Zhang, Y., Zhang, X., Zhang, G., Xiong, Y., Wu, X., Yang, J., Xu, H.: *Adv. Mater.* 29, 1702428 (2017)
- 19) Jing, Y., Zhou, Z., Geng, W., Zhu, X., Heine, T.: *Adv. Mater.* 33, 2008645 (2021)
- 20) Martínez-Fernández, L., González-Vázquez, J., González, L., Corral, I.: *J. Chem. Theory Comput.* 11, 406–414 (2015)
- 21) Takeyasu, K., Furukawa, M., Shimoyama, Y., Singh, S.K., Nakamura, J.: *Angew. Chem. Int. Ed.* 60, 5121–5124 (2021)
- 22) Giguère, P.-A.: *J. Chem. Phys.* 18, 88–92 (1950)



松崎洋市 Yoichi MATSUZAKI  
先端技術研究所 数理科学研究部  
上席主幹研究員 博士(工学)  
千葉県富津市新富20-1 〒293-8511