人工光合成系による二酸化炭素の還元・物質生産

天 尾 豊

大阪市立大学複合先端研究機構/人工光合成研究センター ☎ 558-8585 大阪府大阪市住吉区杉本 3-3-138

(2017 年 3 月 9 日受付；2017 年 4 月 14 日掲載決定)

Artificial Photosynthesis for Carbon Dioxide Reduction and Conversion

Yutaka AMAO

Osaka City University, 3-3-138 Sugimoto, Sumiyoshi-ku, Osaka 558-8585

(Received March 9, 2017 ; Accepted April 14, 2017)

In recent years, solar fuel or chemical production based on the photoreduction or fixation of CO₂, the so-called “artificial photosynthesis” has received considerable attention. Thus, the development of an effective catalyst for the conversion of CO₂ to useful organic molecules is desirable. Biocatalysts for CO₂ reduction and conversion are useful catalyst for the artificial photosynthesis system. In this review, two types of artificial photosynthesis systems for CO₂ reduction and conversion consisting of the visible-light sensitizer and biocatalyst are introduced. One is the artificial photosynthesis with visible-light sensitizer and biocatalyst for CO₂ photoreduction to formic acid or methanol. The other one is the artificial photosynthesis with visible-light sensitizer, and novel electron carrier molecule and biocatalyst for the carbon-carbon bond formation from CO₂ as a feedstock.

KEYWORDS : artificial photosynthesis, biocatalyst, CO₂ reduction and conversion, carbon-carbon bond formation

1. は じ め に

世界各国のエネルギー需要推移を見る限りでは、化石燃料の使用量削減や大幅な二酸化炭素排出抑制に有効な科学技術開発が急務となっている。二酸化炭素排出を抑制し、化石燃料に対して非依存型の低炭素社会を築き上げていくためには、太陽光エネルギー、水素、メタノール、エタノールあるいは燃料電池など再生可能エネルギーを利用し、二酸化炭素排出抑制型低炭素燃料の効率的生産・利用技術確立が重要課題である。特に太陽光エネルギーを利用した水分解に基づく水素生産は、1970 年代前半の本多-藤嶋効果¹⁾以来酸化チタンに代表される半導体光触媒を用いた系（光触媒系）、有機色素分子-触媒系（分子触媒系）、生体材料を直接利用した系（生体触媒系）、様々な系を複合したハイブリッド型触媒系など多彩な研究が進められている。近年では太陽光エネルギーを利用した二酸化炭素を燃料・資源化するための研究も二酸化炭素の削減という観点で進められている。二

酸化炭素は有機化合物が燃焼した最終酸化物であるため、有機分子に還元あるいは変換するためには外部エネルギーを投入する必要がある。太陽光エネルギーを外部エネルギーとして利用できれば二酸化炭素を燃料・資源化することが可能となる。太陽光エネルギーを駆動力、二酸化炭素を原料として資源化し、炭素数の少ないアルコール（メタノールやエタノール等）に代表される低炭素燃料を生成する反応系は太陽エネルギーを利用して水と二酸化炭素からグルコースを合成する天然の光合成を手本にした「人工光合成」である^{2,3)}。太陽光エネルギーを使って、水と二酸化炭素から酸素とグルコースを生成する酸素発生型光合成反応は、二酸化炭素を変換し有機化合物等を生成する人工光合成技術確立の手本となる。酸素発生型光合成反応は複数の複雑な過程が組み込まれており、太陽光エネルギーで開始されるエネルギー移動、電子移動過程だけで約 30 段階あり、この複雑な反応を人工的に模倣することは非常に困難である。しかしながら、太陽エネルギーを利用して二酸化炭素を有機分子に変換する反応を実用的な技術に展開する場合、光合成反応の必要不可欠な段階を単純化することが人工光合

成達成への重要課題である。必要不可欠な要素として、電子供与分子、太陽光捕集・増感分子、電子伝達分子および燃料生成のための触媒があげられ、これらを連携したシステムを構築させればよいことになる。特に二酸化炭素の資源としての有効利用の観点から、太陽光に含まれる可視光エネルギーで駆動する二酸化炭素を還元・資源化に資する人工光合成系に注目が集まっている。これに加えて太陽光エネルギーを利用して二酸化炭素還元に限らず、二酸化炭素を原料として様々な有機分子に付加させた新たな分子変換系への展開も可能である⁴⁾。

本稿では、可視光エネルギーを用いた二酸化炭素-ギ酸・メタノール変換反応（二酸化炭素の光還元）に加えて、生体触媒と色素分子を複合化した可視光エネルギーを用い、二酸化炭素を原料とした炭素-炭素結合生成を可能とする（二酸化炭素の資源化）人工光合成系について紹介する。

2. 二酸化炭素を光還元する人工光合成系

2.1 二酸化炭素を光還元する人工光合成系の作動原理

天然の光合成系を単純化した二酸化炭素還元のための人工光合成系では、Fig. 1 に示すような電子供与分子 (D)、可視光増感分子 (P)、電子伝達分子 (C) および触媒で構成される4成分系が広く用いられている⁵⁻⁹⁾。この反応系では、可視光増感分子が光エネルギーを吸収すると、励起状態 (P^*) に遷移し P^* から電子伝達分子へ電子移動し、一電子還元された電子伝達分子 (C^-) が生成する。このとき C^- が触媒に作用することにより、複数の水素イオンが協奏的に作用し、二酸化炭素が還元されることになる。また、電子を放出した一電子酸化された可視光増感分子 (P^+) は電子供与分子から電子を受け取り基底状態へ戻る。効率的な人工光合成系を構築するためには、可視光を効率的に増感する光増感分子、触媒へ効率的に電子授受する電子伝達分子および二酸化炭素還元反応を触媒する触媒の探索・開発・機能化が重要な課題となる。可視光増感分子としては遷移金属

Fig. 1. Artificial photosynthesis system for CO_2 reduction with an electron donor (D), a photosensitizer (P), an electron carrier (C) and a catalyst (Cat).

錯体、光合成色素クロロフィルとその誘導体などがあり、中でも Fig. 2 に示すような水溶性の重鉛ポルフィリンが広く用いられている⁸⁾。電子伝達分子としてメチルビオローゲンに代表される4,4'-あるいは2,2'-ビピリジニウム塩が広く用いられている (Fig. 3)。ビピリジニウム塩の一電子還元体はギ酸脱水素酵素等様々な脱水素酵素の人工補酵素として作用するため、可視光増感分子によるビピリジニウム塩の光還元反応と脱水素酵素とを連結させれば、可視光エネルギーで蓄積した還元力を利用した二酸化炭素還元が達成できることになる。

2.2 二酸化炭素をギ酸に光還元するための人工光合成系

二酸化炭素を二つの電子と二つの水素イオンを協奏させて還元し一酸化炭素やギ酸に変換する触媒として、一酸化炭素脱水素酵素 (CODH) やギ酸脱水素酵素 (FDH) などの生体触媒が知られている。FDH を触媒と

Fig. 2. Chemical structures of water soluble zinc porphyrins.

Fig. 3. Chemical structures of 2,2'- and 4,4'-bipyridinium salts.

して用い二酸化炭素をギ酸に光還元するための人工光合成系として光増感分子ルテニウムトリスピリジン錯体、電子伝達分子メチルビオローゲン、電子供与分子メルカプトエタノールを用いた系を Willner らが 1980 年代前半にはじめて報告している^{10,11)}。しかしながら 1980 年代では二酸化炭素の還元・資源化に関して注目されなかったため大きな進展はみられなかった。筆者らは可視光照射による二酸化炭素のギ酸への光還元を効率化するために、可視光を効率的に増感する分子水溶性亜鉛ポルフィリン（陰イオン型亜鉛テトラフェニルポルフィリンテトラスルフォナート ZnTPPS ; Fig. 2）を用いた系を報告している。電子供与分子にはトリエタノールアミン (TEOA), 電子伝達分子にはメチルビオローゲンや様々な 2,2'-ビピリジニウム塩 (BP^{2+} ; 化学構造およびその略号を Fig. 3 に示す) を用いている^{12~16)}。反応系の概要を Fig. 4 に示す（ここでは D: TEOA, P: ZnTPPS）。

反応条件の一例を以下に示す。ZnTPPS (10 μ M), TEOA (0.3 M), BP^{2+} (0.1 mM), および FDH (9.3 μ M) を pH7.4 に調整した緩衝液に溶解し、気相を二酸化炭素で置換した後 250 W ハロゲンランプを光源として可視光照射をすると、定常的にギ酸が生成する。光照射 3 時間後のギ酸生成量を BP^{2+} の種類により比較すると DB^{2+} (0.65 μ mol) > TB^{2+} (0.59 μ mol) > MV^{2+} (0.53 μ mol) > QB^{2+} (0.45 μ mol) > DM^{2+} (0.41 μ mol) という序列である。ZnTPPS と FDH とを用いた二酸化炭素のギ酸への光還元反応は二つのピリジン環を鎖長 2 のメチレンで架橋した DB^{2+} が有効であるということがわかる。また、 BP^{2+} の一電子還元体が FDH の人工補酵素として機能し、酸化型の BP^{2+} は FDH の人工補酵素として機能しないため、 BP^{2+} の化学構造と FDH との機能相関も調べられ、相関関係も明らかになりつつあり、二酸化炭素からギ酸への還元効率向上につながる研究が進められている^{17~20)}。

2.3 二酸化炭素をメタノールに光還元するための人工光合成系

上述のように ZnTPPS, BP^{2+} と FDH とを用いること

Fig. 4. Artificial photosynthesis system for CO_2 reduction to formic acid.

により、可視光エネルギーによる二酸化炭素のギ酸への光還元が構築できている。この系を基盤としてさらに複数の生体触媒を用い、低炭素燃料の代表であるメタノールを二酸化炭素から水素を使わず太阳光を利用して室温で生産できれば、二酸化炭素を直接低炭素燃料へ変換できる。水素を使わずに二酸化炭素を還元するためには、二酸化炭素のギ酸への光還元と同様、複数の水素イオンを協奏させ多電子還元することが必要である。上述のように二酸化炭素をギ酸に還元するためには、2 個の水素イオンと 2 個の電子がそれぞれ必要である。二酸化炭素を 4 個の水素イオンとともに 4 電子還元するとホルムアルデヒドに、6 個の水素イオンとともに 6 電子還元するとメタノールに、8 個の水素イオンとともに 8 電子還元するとメタンにまで還元される。現状では固体触媒や分子触媒を用いた反応では、水素イオンと協奏させた多電子還元反応系は、一酸化炭素やギ酸が生成する 2 個の水素イオンと協奏させた 2 電子還元が限界となっている。一方、二酸化炭素からメタノールまでの水素イオン協奏型 6 電子還元反応を段階的な素反応に分割し、それぞれの反応を触媒する脱水素酵素を用いれば達成できることになる。FDH を利用する方法と同様にアルデヒド脱水素酵素 (AldDH) およびアルコール脱水素酵素 (ADH) をそれぞれの反応の触媒として利用すれば、FDH を用いて二酸化炭素が還元され生成したギ酸を、ホルムアルデヒドを経由してメタノールに還元できることになる^{21~23)}。これらの脱水素酵素は FDH と同様メチルビオローゲンを代表とする BP^{2+} の一電子還元体を人工補酵素として用いることができるため、水溶性亜鉛ポルフィリン ZnTPPS による BP^{2+} の光還元過程と FDH, AldDH および ADH の触媒機能とを複合させることによって可視光エネルギーで駆動する二酸化炭素をメタノールへ光還元可能な反応系が構築できることになる。反応系の概要を Fig. 5 に示す（ここでは D: TEOA, P: ZnTPPS）。反応条件の一例を以下に示す。TEOA (0.3 M), ZnTPPS (0.1 μ M) および MV^{2+} (0.1 M) を含む二酸化炭素を飽

Fig. 5. Artificial photosynthesis for CO_2 reduction to methanol via the formic acid and formaldehyde.

和した pH7.0 に調整した緩衝液に FDH (746 μM), AldDH (7.60 μM) および ADH (186 μM) をそれぞれ加え、可視光照射するとメタノールが生成し、光照射 4 時間後のメタノール生成量は 0.55 μM である。三つの脱水素酵素の補酵素として MV^{2+} の一電子還元体を作用させることで、一般的な触媒反応では困難であった 6 個の水素イオンを協奏させた 6 電子還元に基づく二酸化炭素からメタノールへの光還元系の構築に成功している。

今後は FDH と同様に MV^{2+} の一電子還元体がそれぞれの脱水素酵素の人工補酵素として作用することから、 MV^{2+} の一電子還元体とそれぞれの脱水素酵素との相互作用について反応速度論的に解析することでそれぞれの脱水素酵素の二酸化炭素、ギ酸、ホルムアルデヒドの還元活性の改善およびメタノール生産能の向上が期待できる。一例として MV^{2+} の一電子還元体と ADH あるいは FDH との反応速度論的解析が進められており、 MV^{2+} の一電子還元体はほぼ同等に ADH あるいは FDH と相互作用していることが明らかになっている²⁴⁾。

3. 二酸化炭素を資源化する人工光合成系

3.1 二酸化炭素を資源化する人工光合成系の作動原理

従来の二酸化炭素還元のための人工光合成系は上述のように光増感分子、電子伝達分子、触媒から構成されており、二酸化炭素を一酸化炭素、ギ酸、ホルムアルデヒド、メタノールに光還元するものである。これらの系は、可視光エネルギーを利用し複数の水素イオンを協奏させた二酸化炭素の多電子還元に基づく反応である。これらの系は炭素数 1 の二酸化炭素を多電子還元していくためメタノールやメタンまで反応が進んでも炭素数 1 の分子が生成することになる。これに対して天然の光合成では、太陽光エネルギーにより作り出された還元力を使って二酸化炭素を還元、炭素数を拡張し、最終的には炭素数 6 のグルコースを生成する。これまでに炭素数を拡張することが可能な人工光合成系はほとんど達成されていないのが現状である。

ここでは、二酸化炭素をカルボン酸の原料とし、炭素-炭素結合生成を可能とする可視光増感分子と生体触媒とで構成される新たな人工光合成系を紹介する。二酸化炭素をカルボキシ基として有機分子に導入する反応を触媒する酵素として、炭素数 3 のピルビン酸に二酸化炭素をカルボキシ基として導入し、オキサロ酢酸を中間分子として最終的に炭素数 4 のリンゴ酸に変換する反応を触媒するリンゴ酸酵素 (ME) がある。この酵素の天然の補酵素はニコチンアミドアデニンジヌクレオチドリン酸還元型 (NADPH) である。ME の触媒反応と光増感

Fig. 6. Artificial photosynthesis system for malic acid production from CO_2 and pyruvic acid consisting of an electron donor (D), a photosensitizer (P), MV^{2+} , FNR, NADP^+ and ME.

分子、 MV^{2+} および $\text{NADP}^+/\text{NADPH}$ の酸化還元を触媒するフェレドキシン- NADP^+ 還元酵素 (FNR) からなる NADP^+ の光還元反応とを連結したシステムについて紹介する。具体的には、Fig. 6 に示す ME と光増感剤を利用し、二酸化炭素を原料としてピルビン酸にカルボキシ基として導入し、リンゴ酸に変換する反応である^{25~27)}。

3.2 二酸化炭素の有機分子への導入に基づく炭素-炭素結合生成を可能とする人工光合成系

上述の Fig. 6 に示す反応系では、可視光増感分子としてルテニウムトリスピリジン錯体、化学修飾されたクロロフィル誘導体あるいはクロロフィルを加水分解し得られるクロリン-e₆の亜鉛錯体 (Zn Chl-e_6) が用いられている。ここでは Zn Chl-e_6 を可視光増感分子として用いた例を紹介する。

NADPH 生成過程は、Fig. 6 に示す ME を触媒として用いたピルビン酸と二酸化炭素からリンゴ酸への変換において重要な過程である。最初に ME を除いた NADP^+ の光還元過程について紹介する。具体的な反応例をあげると、電子供与分子として NADH (3.0 mM), Zn Chl-e_6 (50 μM), MV^{2+} (1.0 mM), NADP^+ (10 mM) および FNR (4.0 units) を含む pH8.0 に調整した緩衝液にハロゲンランプを用いて可視光照射すると NADPH が生成する。光照射 3 時間の NADPH 生成量は 0.83 mM であり、 NADP^+ から NADPH への還元率は 83.0% である。

この系にピルビン酸、二酸化炭素および ME を添加することにより可視光照射によるリンゴ酸変換反応が構築されている。反応例の具体的な組成は以下のとおりである。NADH (3.0 mM), Zn Chl-e_6 (50 μM), MV^{2+} (1.0 mM), NADP^+ (10 mM), ピルビン酸 (10 mM), ME (4.5 units) および FNR (4.0 units) を含む pH8.0 に調整した二酸化炭素飽和した緩衝液に可視光照射するとリンゴ酸が生成する。光照射 3 時間後、0.65 mM のリンゴ酸が生成し、二酸化炭素とピルビン酸からリンゴ酸への変

換率は 6.5% である。

上述のように炭素数 3 のピルビン酸に二酸化炭素をカルボキシ基として導入し炭素—炭素結合を生成し、炭素数 4 のリンゴ酸への変換反応を触媒する ME と可視光増感分子—電子伝達体からなる NADP^+ の光還元系とを連結したシステムが達成できている。しかしながら、この反応系では、 NADP^+ から NADPH の光還元系を組み込まなければならず、反応が多段階となり非常に複雑である。また NADP^+ や FNR 等の生体分子は非常に高価であり、反応系の単純化が必要である。特に Fig. 6 における FNR が関与する反応を簡略化できれば、反応系は単純化され、なおかつ簡便な炭素—炭素結合に基づく炭素数拡張可能な人工光合成系に展開できる。しかしながら、これまでの研究では、 MV^{2+} の一電子還元体は ME の補酵素としては働かないため FNR の触媒作用を利用した NADP^+ から NADPH の還元系が必要である。

一あるいは二電子還元体が ME に直接的に作用するピオローゲン骨格を基盤とした人工補酵素の探索と開発が進められている。その結果、1,1'-ジフェニル-4,4'-ビピリジニウム塩およびその誘導体の一電子還元体が直接 ME に作用することを見いだされている (Fig. 7)。1,1'-ジフェニル-4,4'-ビピリジニウム塩は一あるいは二電子還元電位が高いため、水溶性ポルフィリンのような可視光増感分子で簡単に二電子還元まで進行することが期待できる。しかしながら 1,1'-ジフェニル-4,4'-ビピリジニウム塩は還元が進むにつれ、イオン性が失われ水溶液中で効率的に機能しなくなる。そこで Fig. 7 に示すような、1,1'-ジフェニル-4,4'-ビピリジニウム塩の二つのフェニル基の末端にスルホン基を導入した 1,1'-ビス (*p*-スルホナトフェニル)-4,4'-ビピリジニウム塩 (PSV^{2+}) を合成し、FNR の触媒作用を利用した NADP^+ から NADPH の還元系の代替系としての検討が進められている。

最初に PSV^{2+} の光還元反応について以下の方法で検討されている。TEOA (0.2 M)、水溶性ポルフィリンテトラフェニルポルフィリンテトラスルホナート (TPPS) (40 μM) および PSV^{2+} (0.4 mM) を含む pH7.0 に調整した緩衝液にハロゲンランプを用いて可視光照射すると、 PSV^{2+} の二電子還元体に基づく 650 および 720 nm 付近の吸収帯が増加する。このことから TPPS の可視光増感作用により、 PSV^{2+} は二電子還元体まで還元されることが明らかになっている。

TPPS の可視光増感作用により、 PSV^{2+} は二電子還元体まで還元されることがから、この反応系にピルビン酸 (6.0 mM)、二酸化炭素および ME (4.0 units) を添加し、可視光照射すると、光照射時間とともに ME の触媒作用の第一段階であるピルビン酸のカルボキシル化が進行

Fig. 7. Redox processes of PSV^{2+} .

Fig. 8. Artificial photosynthesis for oxaloacetic acid from pyruvic acid and CO_2 consisting of an electron donor, a photosensitizer, PSV^{2+} and ME.

し、オキサロ酢酸が生成することが見いだされている (Fig. 8 ここで D: TEOA, P: TPPS)。2 時間の光照射で 60 μM のオキサロ酢酸が生成する。しかしながらリンゴ酸の生成は見られないため、オキサロ酢酸のカルボニル基を還元するための還元力を PSV^{2+} の二電子還元体が有していない可能性がある。いずれにしても PSV^{2+} の二電子還元体を用いることで、ME の触媒機能を活性化し、二酸化炭素をピルビン酸にカルボキシ基として導入し、炭素—炭素結合生成可能な人工光合成系が達成できている²⁸⁾。

4. ま と め

本稿では二酸化炭素の還元・物質生産のための人工光合成系の例として、主に二酸化炭素還元あるいは物質変換を触媒する酵素を有効利用した研究について紹介した。二酸化炭素の光還元系では、可視光増感分子によるビピリジニウム塩の光還元と様々な脱水素酵素の触媒機能を連動させ、水素イオンを協奏させた多電子還元を達成し、二酸化炭素を還元しギ酸や低炭素燃料であるメタノールの生成につなげたものである。またこれまでほと

んど達成できていなかった二酸化炭素を原料として炭素-炭素結合生成を可能とする人工光合成系について、ピルビン酸に二酸化炭素をカルボキシ基として導入する反応を触媒する生体触媒 ME に着目し、可視光増感分子によるジフェニルビオローゲン誘導体の光還元と ME の触媒機能を連動させることにより、二酸化炭素をカルボキシ基として有機分子に導入、つまり炭素-炭素結合生成が可能となることを示した。本稿で紹介した人工光合成系は太陽光エネルギーを駆動力とし生体触媒の機能を活かした二酸化炭素の還元・資源化や様々な有機分子合成へ展開可能な系である。近年では生体触媒と半導体光触媒や有機無機材料との複合化に関する研究を進められている。二酸化炭素還元や資源化反応を触媒する酵素は反応生成物選択性が高い利点があるので、今後の人工光合成系の触媒構築のためのモデルになることも併せて期待したい。

文 献

- 1) A. Fujishima and K. Honda : *Nature* **238**, 37 (1972).
- 2) 天尾 豊 : “人工光合成 実用化に向けた最新技術” (情報機構, 2013) p. 261.
- 3) 天尾 豊 : 月刊マテリアルステージ **15**, 22 (2015).
- 4) 天尾 豊 : 機能材料 **37**, 60 (2017).
- 5) I. Okura : *Coord. Chem. Rev.* **68**, 53 (1995).
- 6) Y. Amao : *ChemCatChem* **3**, 458 (2011).
- 7) Y. Amao : *Current Nanoscience* **4**, 45 (2008).
- 8) 天尾 豊 : 光化学 **42**, 107 (2011).
- 9) 天尾 豊 : ケミカルエンジニアリング **57**, 18 (2012).
- 10) D. Mandler and I. Willner : *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2**, 997 (1988).
- 11) I. Willner and D. Mandler : *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 1330 (1989).
- 12) R. Miyatani and Y. Amao : *Biotechnol. Lett.* **24**, 1931 (2002).
- 13) R. Miyatani and Y. Amao : *J. Mol. Catal. B. Enzym.* **27**, 121 (2004).
- 14) R. Miyatani and Y. Amao : *J. Jpn. Petrol. Inst.* **47**, 27 (2004).
- 15) I. Tsujisho, M. Toyoda and Y. Amao : *Catal. Commun.* **7**, 173 (2006).
- 16) Y. Amao, R. Abe and S. Shiotani : *J. Photochem. Photobiol., A : Chem.* **313**, 149 (2015).
- 17) Y. Amao and S. Ikeyama : *Chem. Lett.* **44**, 1182 (2015).
- 18) S. Ikeyama and Y. Amao : *Chem. Lett.* **45**, 1259 (2016).
- 19) S. Ikeyama and Y. Amao : *ChemCatChem* **9**, 833 (2017).
- 20) S. Ikeyama, R. Abe, S. Shiotani and Y. Amao : *Chem. Lett.* **45**, 979 (2016).
- 21) Y. Amao and T. Watanabe : *Appl. Catal., B : Environment.* **86**, 109 (2009).
- 22) Y. Amao and T. Watanabe : *Chem. Lett.* **33**, 1544 (2004).
- 23) Y. Amao : *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.* **55**, 91 (2010).
- 24) Y. Amao and R. Kataoka : *Catal. Today* in submitted.
- 25) T. Itoh, H. Asada, K. Tobioka, Y. Kodaera, A. Matsushima, M. Hiroto, H. Nishimura, T. Kamachi, I. Okura and Y. Inada : *Bioconjugate Chem.* **11**, 8 (2000).
- 26) Y. Amao and M. Ishikawa : *J. Jpn. Petrol. Inst.* **50**, 272 (2007).
- 27) Y. Amao and M. Ishikawa : *Catal. Commun.* **8**, 423 (2007).
- 28) Y. Amao, S. Ikeyama, T. Katagiri and K. Fujita : *Faraday Discuss.* in press (2017).