

研究報告書

「ペプチド折り紙で創る二酸化炭素多電子還元触媒」

研究タイプ：大挑戦型

研究期間：平成 21 年 10 月～平成 27 年 3 月(大挑戦・5 年型)

研究者：石田 齊

1. 研究のねらい

光合成など生命活動は酵素のような高活性、高選択的な触媒の作用により支えられている。しかし、我々は未だに人工酵素を創ることに成功していない。人工酵素の創製は人工光合成のみならず人類にとって大きな挑戦である。分子レベルでの設計が可能な触媒として金属錯体触媒が挙げられるが、酵素系ではタンパク質鎖が触媒活性発現に重要な役割を示しているものの、我々はその作用を解析し理解している段階であり、人工酵素開発に利用できるレベルではない。それでも得られる成果の大きさから考えると、人工酵素創製のための様々なアプローチを試みる必要がある。

本研究では、“ペプチド折り紙”と名付けられた手法を用いて、人工光合成構築に資する機能性金属錯体開発を目指す。“ペプチド折り紙”とは、金属に配位可能な官能基をもつ非天然アミノ酸を組み込んだペプチドが、金属錯体を形成することによって折り畳み、人工的な高次構造をとることで機能を発現させることを目的としたペプチドの分子設計手法である。特に、2,2'-ビピリジンの 5,5' 位にアミノ基とカルボキシル基を有する 5'-アミノ-2,2'-ビピリジン-5-カルボン酸(5Bpy)を非天然アミノ酸として組み込んだペプチドを合成し、その金属錯体の触媒活性を検討する。金属錯体の周囲にペプチド鎖が接続することにより、金属中心近傍の歪みが誘起される、金属錯体活性部位近傍に官能性アミノ酸側鎖が配置される、水素結合等の作用により反応中間体が安定化される、プロトン共役電子移動過程が促進されるなどの効果が期待される。本研究では特に、ルテニウム錯体を合成し、その二酸化炭素還元触媒能を電気化学的あるいは光化学的手法により検討する。また、ペプチド鎖導入により金属錯体に多様な官能基を導入できることから、人工光合成系への展開が可能なルテニウム-ペプチド錯体の合成を行う。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究は、ビピリジン型非天然アミノ酸(5Bpy)を組み込んだペプチドを配位子とするルテニウム錯体を合成し、その光化学的 CO₂ 還元触媒活性を検討することによって、高活性な錯体触媒の開発を目的とする。最終的には人工光合成系において利用可能な二酸化炭素多電子還元触媒の開発を目指す。

本研究では、研究テーマ A 「ルテニウムモデル錯体による光化学的 CO₂ 還元触媒反応」として、光化学的 CO₂ 還元触媒反応の評価系を確立するために、[Ru(bpy)₂(CO)₂]²⁺ を触媒として、[Ru(bpy)₃]²⁺ (bpy: 2,2'-ビピリジン)を光増感剤、1-ベンジル-1,4-ジヒドロニコチンアミド(BNAH)を電子源とする反応系を構築した。特に、溶媒には従来、加水分解によるギ酸生成の問題が指摘されていた DMF に代えて *N,N*-ジメチルアセトアミド/水系を溶媒に用いている。ペプチド錯体への展開のため、非対称ビピリジン配位子を用いても異性体を生じない

$trans(Cl)-Ru(bpy)(CO)_2Cl_2$ を触媒として用いたところ、触媒濃度に依存して生成物選択性 ($CO/HCOO^-$) が変化することを見出した。このことからギ酸生成が触媒二量体経由で生成する機構を提唱するとともに、二量体を形成しないようにピリジン配位子の 6,6' 位に嵩高い置換基を導入すると CO_2 を選択的に CO へ還元することを示した。次に研究テーマ B 「5,5' 位にアミド基を有する 2,2'-ピリジンを配位子とする $trans(Cl)-Ru(bpy)(CO)_2Cl_2$ 型錯体による光化学的 CO_2 還元触媒反応」において、ペプチドモデル錯体としてアミド錯体を系統的に合成し、アミド基の接続する向きが光化学的 CO_2 還元反応に及ぼす効果について検討した。その結果、接続するアミド基の向きやアルキル基の種類によってルテニウム錯体の還元電位がシフトし、還元電位が負側の錯体ほど触媒活性が高い傾向があることが示された。そして研究テーマ C 「非天然型アミノ酸を利用したルテニウム-ペプチド錯体による光化学的 CO_2 還元触媒反応と人工光合成への展開」として、ペプチド鎖内に電荷あるいは水素結合性アミノ酸側鎖を有するルテニウム錯体を新規に合成し、その光化学的 CO_2 還元触媒反応について検討した。その結果、触媒活性部位近傍(第2配位圏)に、特にアニオン性アミノ酸側鎖を導入した錯体が高い触媒活性を示すことを見出した。ペプチドは、様々な官能基を望む配列で導入、接続することができる。この利点を利用して、ルテニウム二核錯体、電子受容体-光増感部位-電子供与体が接続した三元錯体、光増感部位と触媒部位を連結したヘテロ二核錯体などを新規に合成し、その光反応性等を調べた。これらの分子設計手法は人工光合成への展開に貢献できるものと期待される。

(2) 詳細

研究テーマ A 「ルテニウムモデル錯体による光化学的 CO_2 還元触媒反応」

1. $[Ru(bpy)_2(CO)_2]^{2+}$ による光化学的 CO_2 還元触媒反応：評価系の確立

光化学的 CO_2 還元触媒反応の評価系を確立するために、 $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ を光増感剤、1-ベンジル-1,4-ジヒドロニコチンアミド(BNAH)を電子源とする反応系を構築した(図1)。触媒として $[Ru(bpy)_2(CO)_2]^{2+}$ を用いると、 CO_2 が高効率で一酸化炭素(CO)およびギ酸($HCOO^-$)へと還元されることが見出された。ここで、溶媒には N,N -ジメチルホルムアミド(DMF)/水系が有効であることがわかったが、DMF は加水分解によりギ酸を生成する問題が指摘されていたため、本研究では代替溶媒を検討した。その結果、 N,N -ジメチルアセトアミド(DMA)/水系が触媒活性を低下せず、溶媒加水分解によるギ酸生成も見られないことが明らかとなった。また、BNAH の酸化生成物を追跡した結果、二量体が生成しており、BNAH が一電子ドナーとして作用しているとともに、 CO_2 と1:2で反応することを見出した[論文1]。

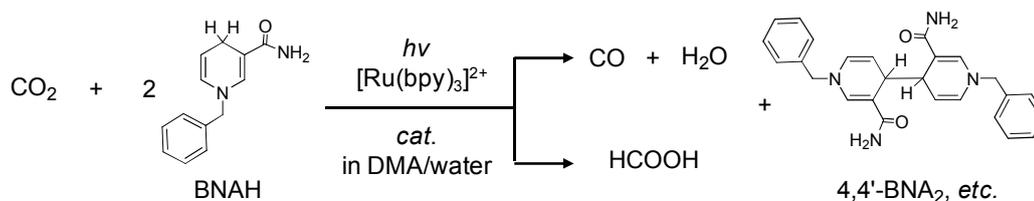


図1. ルテニウム錯体触媒による光化学的 CO_2 還元反応評価系。

2. *Trans*(Cl)-Ru(bpy)(CO)₂Cl₂による光化学的 CO₂還元触媒反応：反応機構に関する研究
 前項で確立した評価系を用いて、後述するペプチド錯体の親錯体である *trans*(Cl)-Ru(bpy)-(CO)₂Cl₂の光化学的 CO₂還元触媒活性について検討した。特に触媒濃度依存性を検討したところ、低濃度条件(5.0 μM)では触媒回転数(TON)が約4000に達した。このような低濃度条件は触媒反応が律速過程となることから、触媒活性評価には適した条件である。しかし同時に、生成物選択性(CO/HCOO⁻)が触媒高濃度条件下より向上することが明らかとなった。このような触媒濃度依存性を説明するために、触媒二量体がギ酸生成の触媒となる新しい反応機構を提唱し(図2)、反応速度論解析および光量依存性の結果などが支持することを示した。

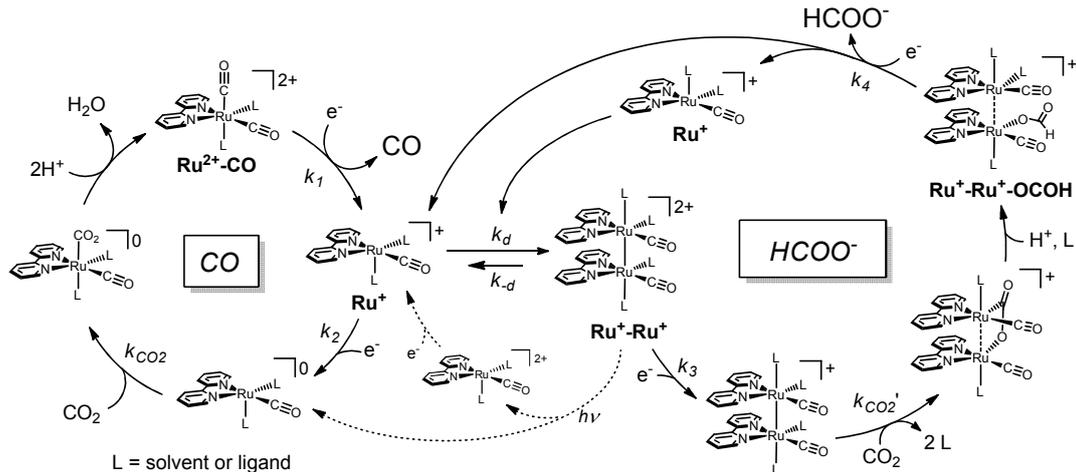


図2. ルテニウムダイマーを経由する光化学的 CO₂還元触媒反応機構.

3. 6,6'位にかさ高い置換基を有する新規な *trans*(Cl)-Ru(bpy)(CO)₂Cl₂型錯体の合成と光化学的 CO₂還元触媒反応

前項で提案した反応機構に基づいて、配位子の 6,6' 位にかさ高い置換基を導入することにより二量化できない錯体を合成し、その光化学的 CO₂還元触媒活性を調べたところ、ブランク反応によるギ酸生成を除くと、ほぼ選択的に CO を生成する触媒を開発することが出来た。

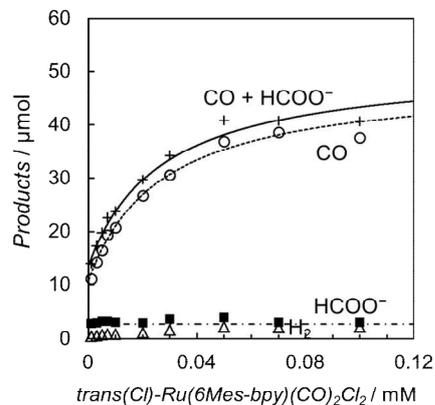
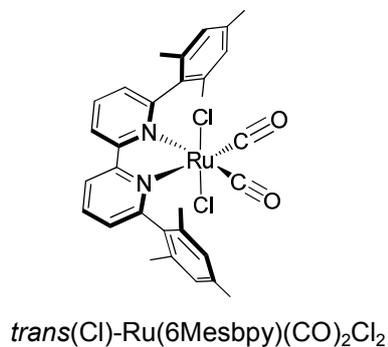


図3. 6,6'位にかさ高い置換基を有する新規ルテニウム錯体と光化学的 CO₂還元反応(光照射5分)における触媒濃度依存性: CO(O)、HCOOH(■)、CO+HCOOH(+), H₂(△)生成.

4. ルテニウム-CO₂ 付加錯体の XAFS 測定

[Ru(bpy)₂(CO)₂]²⁺ は水酸化物イオン(OH⁻)がカルボニル基を求核攻撃することによりカルボン酸錯体を与え、さらに脱プロトン化することにより CO₂ 付加錯体を生成することが知られている。しかし、CO₂ 付加錯体の電子が溶液中、CO₂ 配位子側に局在化しているのか、ルテニウム金属中心あるいはビピリジン配位子側に局在化しているのかは、まだはっきりとはわかっていない。本研究では、溶液中の XAFS 測定を行うことにより、少なくともカルボン酸錯体の段階では電子は CO₂ 配位子側に局在化していることを示す結果を得た。

研究テーマ B 「5,5' 位にアミド基を有する 2,2'-ビピリジン配位子とする *trans*(Cl)-Ru(bpy)-(CO)₂Cl₂ 型錯体による光化学的 CO₂ 還元触媒反応」

1. 非対称ビピリジン配位子を有する *trans*(Cl)-Ru(bpy)(CO)₂Cl₂ 型錯体の合成: *trans*→*cis* 異性化連鎖反応

本研究ではビピリジン型非天然アミノ酸 **5Bpy** を導入したペプチドを配位子とするルテニウム錯体の触媒活性を評価するが、このような非対称配位子は錯体化の際、一般的には複数の構造異性体を生じる。そこで、非対称二座配位子に対して単一の構造しか生じない *trans*(Cl)-Ru(bpy)(CO)₂Cl₂ 型錯体を選択した。この研究の過程において、*trans*(Cl)-Ru(bpy)-(CO)₂Cl₂ が少量の還元剤存在下で異性化反応を起こすことを見出し、同反応が連鎖反応により進行することをつきとめた(図4(a)) [論文4]。また、このような異性化反応が起こらない温和な条件で反応を行うことにより、非天然アミノ酸誘導体 Ac-**5Bpy**-NHMe を配位子とするアミド錯体の合成を行い、X線結晶解析によりその構造を明らかにした(図4(b))。

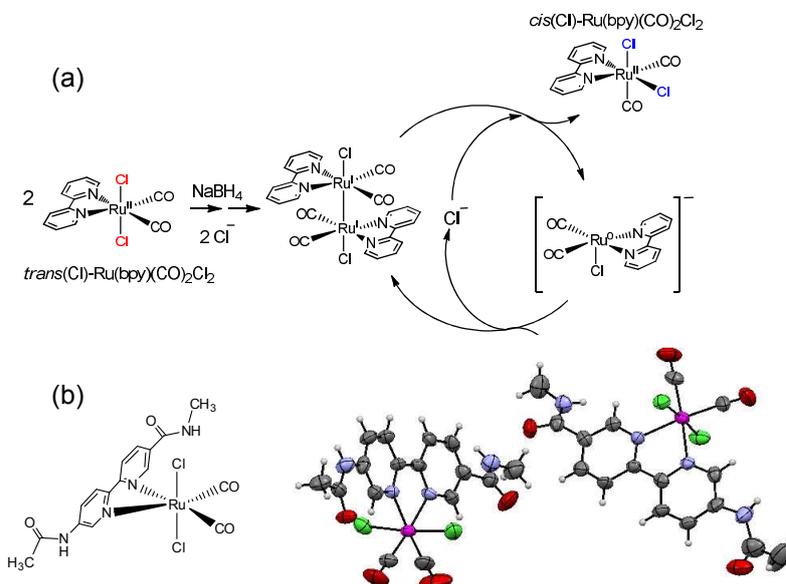


図4. (a) 還元剤により引き起こされる *trans*→*cis* 異性化連鎖反応機構、
(b) *trans*(Cl)-Ru(Ac-**5Bpy**-NHMe)(CO)₂Cl₂ の X 線結晶構造.

2. 5,5' 位にアミド基を有する $trans(Cl)-Ru(bpy)(CO)_2Cl_2$ 型錯体による光化学的 CO_2 還元触媒反応

前項で得られたアミド錯体を触媒として、光化学的 CO_2 還元反応を行った。2,2'-ビピリジン配位子の 5,5' 位に接続したアミド基は、錯体の電子状態に大きく影響し、接続する向き ($-N(H)COR$ or $-C(O)NHR$)によりその還元電位が異なるだけでなく、導入したアルキル基の嵩高さの違いによりアミド基が配位子平面からねじれることによって、ルテニウム錯体の還元電位が異なることが示された。触媒活性はルテニウム錯体の還元電位に依存し、還元電位が負側にシフトするほど活性が高くなる傾向が観測された(図5)。最も還元電位が負側の AcNH-5bpy 錯体は活性が低下したが、このことは光増感剤から電子を受け取りにくくなったためだと考えられる。

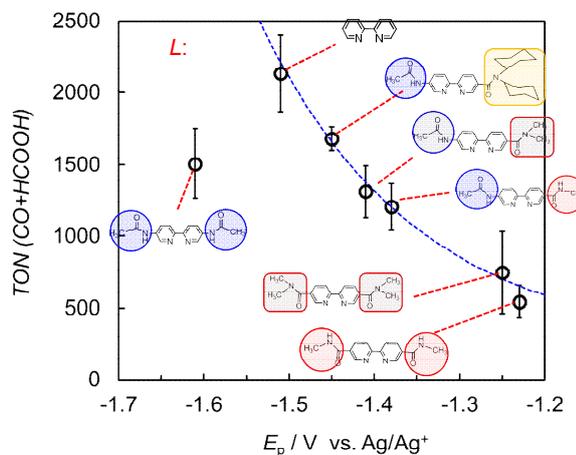
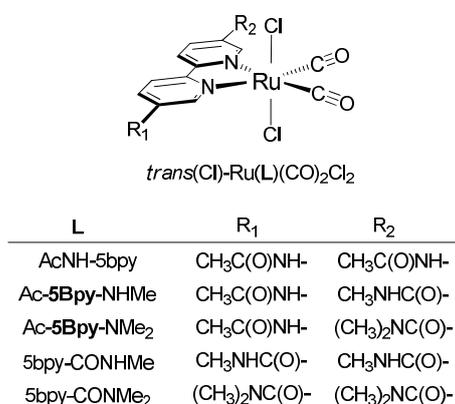


図5. ルテニウム-アミド錯体の還元電位と光化学的 CO_2 還元触媒活性との相関。

研究テーマ C 「非天然型アミノ酸を利用したルテニウム-ペプチド錯体による光化学的 CO_2 還元触媒反応と人工光合成への展開」

1. ルテニウム-ペプチド錯体による光化学的 CO_2 還元触媒反応： 活性部位近傍アミノ酸側鎖の効果

ルテニウム錯体の活性部位近傍に、電荷あるいは水素結合性アミノ酸側鎖を導入した $trans(Cl)-Ru(bpy)(CO)_2Cl_2$ 型ペプチド錯体の合成を行った。ペプチド鎖にそのようなアミノ酸を導入した場合、これらの側鎖が金属配位能を有するために望みの錯体を得ることが難しい。そこで、ルテニウムソースと反応させる際には側鎖を保護した保護ペプチドとし、錯体化後に脱保護することを試みたところ、脱保護過程においてもルテニウム錯体は安定であり、望みの錯体を得られることが明らかとなった。これらのアミノ酸側鎖は金属錯体の第2配位圏に存在し、金属錯体の電子状態にはほとんど影響しない。実際、各錯体の還元電位を測定したところ、いずれの錯体もほぼ同様の還元電位を示し、これらのアミノ酸側鎖の違いが電子状態に影響していないことが明らかとなった。しかしながら、光化学的 CO_2 還元触媒反応を行い、その反応初速度を検討したところ、導入アミノ酸の種類に大きく依存し、特にアニオン性側鎖のときに高活性であることが明らかとなった(図6)。このことは、電荷を有するアミノ酸側鎖が活性中心の近傍に存在することによって、触媒サイクル中のプロトン共役電子移動過程が加速されたため

だと考えられる。

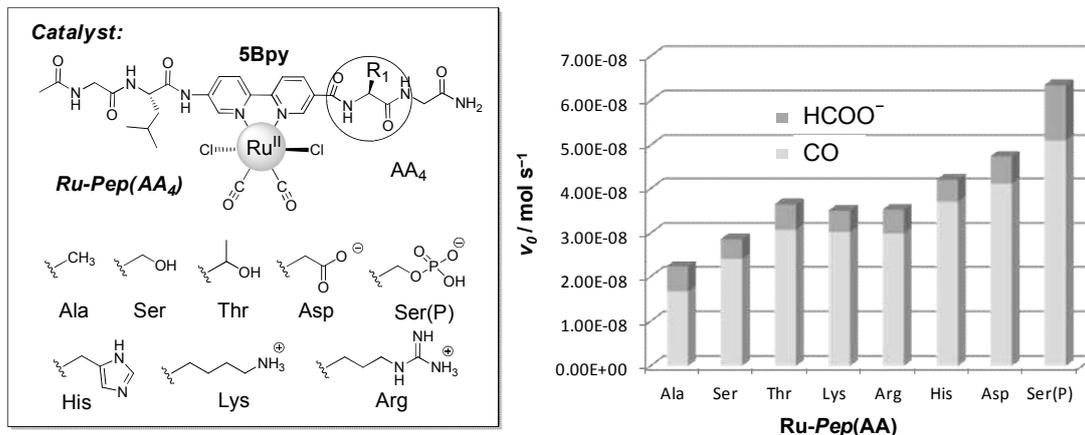


図6. ルテニウム-ペプチド錯体と光化学的 CO₂ 還元触媒活性.

2. ルテニウム-ペプチド二核錯体の合成と光化学的 CO₂ 還元触媒反応

ペプチド鎖を配位子とすることによって、様々な機能性ユニットを接続することができる。ここでは *trans*(Cl)-Ru(bpy)(CO)₂Cl₂ 型錯体をペプチド鎖で連結した二核錯体を合成した(図7)。興味深いことに、光化学的 CO₂ 還元触媒活性は二つのルテニウム錯体を接続する架橋部位の配列に依存した。異なるターン構造をとることが期待されるペプチド配列を用いたが、フレキシブルな配列より、折り畳むことで二つのルテニウム錯体が近接する方がより高活性な傾向が見られた。

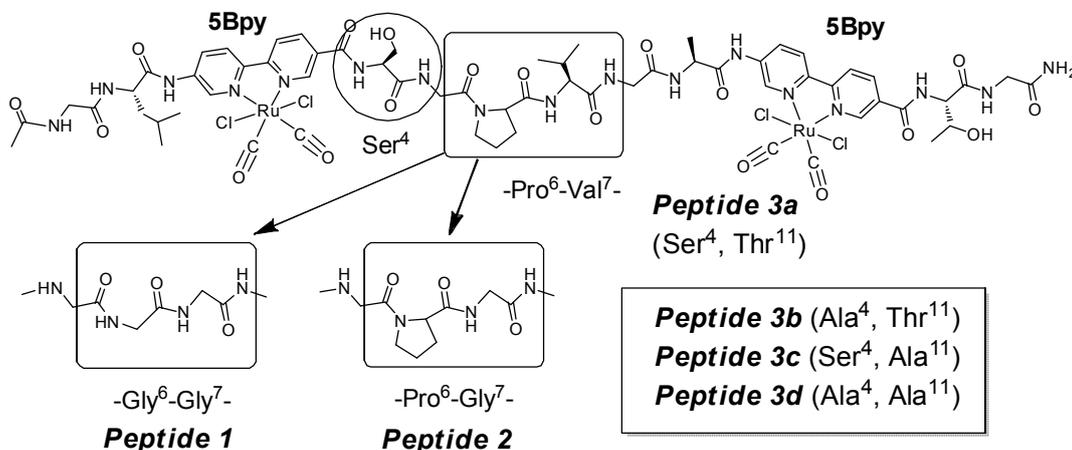


図7. 5Bpyを導入したペプチドを配位子とするルテニウム二核錯体.

3. 電子移動方向を制御したルテニウム-ペプチド錯体の合成

人工光合成の一つの形として、水の酸化触媒系と二酸化炭素還元触媒系を光増感部位で接続し、水から奪った電子を用いて二酸化炭素を還元する光触媒系が挙げられる(図8(b))。このようなシステムを構築するためには、光増感部位に 2 つの異なる系を接続するとともに、電子移動の方向を制御する必要があるが、合成は必ずしも容易ではない。一方、ペプチドには方向があり、様々な異なるユニットを望む順に配列することが可能である。そこでピピリジン

型非天然アミノ酸 **5Bpy** を利用して、電子ドナーとしてチロシン残基、電子アクセプターとしてピオローゲンを接続したルテニウムトリス(ビピリジン)型錯体を合成した(図8(a))。まずペプチド鎖を合成し、そこに *cis*-Ru(bpy)₂Cl₂ を配位させることにより、目的錯体を得た。本研究では、ルテニウム錯体からピオローゲンへの電子移動が高速で起こることを見出した。このような方向性をもった電子伝達系は、人工光合成系を構築する上で重要であり、非天然アミノ酸を導入したペプチドを利用する分子設計は有用であると期待される[論文5]。

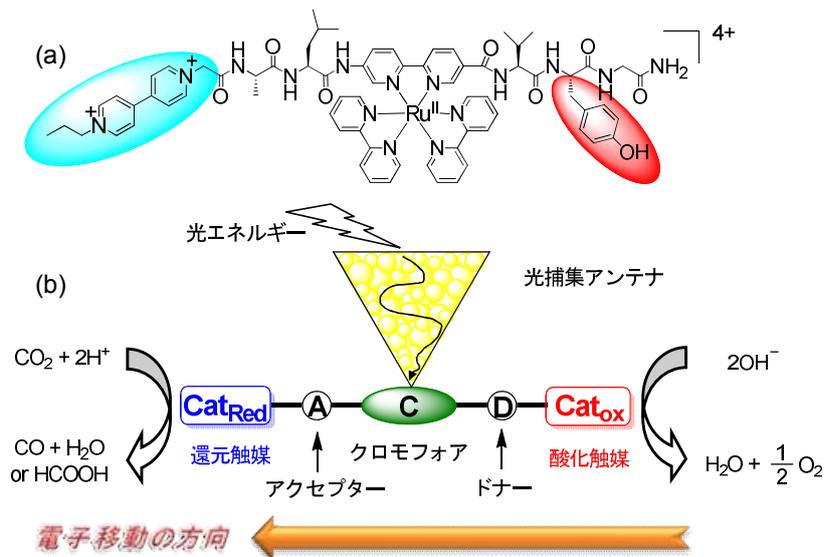


図8. (a) ペプチド鎖を用いて電子移動の方向を制御した電荷分離型ルテニウム錯体の分子設計と、(b) 人工光合成の模式図。

4. 光増感剤-触媒部位を連結したルテニウム-ペプチド錯体の合成

人工光合成構築のために最も重要と考えられる光増感部位と触媒部位を連結したヘテロ二核錯体についても、合成可能である。ここではルテニウムトリス(ビピリジン)錯体をユニットとする非天然アミノ酸を別途合成し、ペプチド合成に直接導入した。リンカー部分の amino acid composition or sequence を変化させることにより、逆電子移動を抑えた光触媒系を構築することが期待される(図9)。

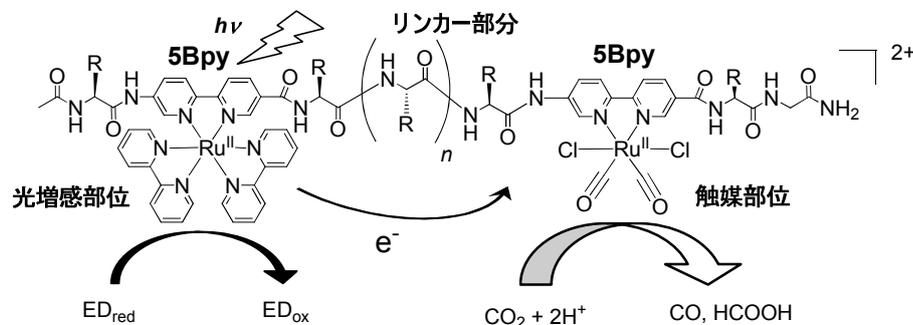


図9. 光増感部位と触媒部位を連結したヘテロルテニウム二核錯体。

3. 今後の展開

本研究では、非天然アミノ酸を導入したペプチドを配位子とするルテニウム錯体を合成することによって、金属錯体触媒の活性を向上、制御することに成功した。今後は引き続き、様々な配列のペプチド錯体の触媒活性を検討することによって、活性構造相関に関する情報を得るとともに、人工光合成系の構築を目指して、水の酸化触媒系との連携による水を電子源とする光化学的二酸化炭素還元系を検討したい。特に、光半導体触媒の還元末端としての応用を検討したいと考えている。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

本研究を通して、研究開始前には合成できなかった電荷あるいは水素結合性アミノ酸側鎖を導入したルテニウム-ペプチド錯体の合成法を確立した。また、ペプチド鎖を配位子とすることにより、異なる機能ユニットを自在に配列、接続できることを、いくつかの合成例を示すことによって証明できたと考えている。特に、触媒活性部位近傍に様々な官能基を導入することにより、ルテニウム錯体の光化学的 CO₂ 還元触媒活性が向上することを見出したことは、当初の研究目的の一部を達成した成果である。またこの手法は、従来の電子状態を制御する触媒分子設計とは異なり、人工酵素開発にもつながる新しい手法であり、今後、分子触媒開発に大きく貢献することが期待できる。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

本研究は、Ru錯体によるCO₂還元、および「ペプチド折り紙」などについての石田博士 等の先駆的業績を基礎に、高効率CO₂光還元系の開発をめざして提案されたものである。非天然型ペプチドを化学反応場とする取り組みは、基礎科学の視点のみならず、CO₂還元に限定したとしても、直接の光化学還元、電気化学還元、あるいはヒドリド化合物を電子源、水素源とする暗反応触媒還元など様々な展開する可能性を秘めている。人工酵素の視点からも極めて挑戦的な研究課題でもある。このような大きい期待が持たれる一方で、短期間での研究展開には多くの困難さが伴うことが容易に予想されたことから大挑戦プログラムとして採択された。研究開始当初には、研究設備の整備、金属錯体配位子合成などをはじめ解決すべき課題があったが、若干の誘導期間を経て、配位子中間体合成の目途がついた後、漸くペプチド合成とそれらの錯体合成が可能になった。研究開始初期の困難さを考慮したとしても、当初3年間の研究展開は決して満足すべきものとは言い難い状況であった。モデル錯体の研究にとどまることなく、いっそう意欲的に多種類の非天然型アミノ酸を有するポリペプチドを合成し、ペプチド折り紙型の錯体合成とそのキャラクタリゼーション、光反応検討などの研究展開が望まれた。研究ペースから見て多くの取り組みが計画倒れに終わる懸念すらあり得たことから一層の集中した研究努力が望まれた。しかし、研究開始後4年次、5年次に至り、本来目指していたペプチド折り紙モデル錯体以外の親錯体系でのCO₂光還元でCOとギ酸の生成物選択性が触媒濃度により変化するという興味深い現象を見出している。単核錯体と二核錯体がそ

れぞれ異なる生成物を与えることや配位環境の立体要因が生成物選択性の要因となることも明らかにしたことは、金属錯体による CO₂ 還元機構の解明に資する結果と言える。他にも非天然型ペプチド置換配位子を有する Ru 錯体の反応性の変化などの興味深い結果も得つつある。一方、本来の大挑戦プログラムの主題であったペプチド折り紙錯体については、まだペプチド鎖長は短いものの漸く多種類を合成することができる状況になった。一連のペプチド型配位子を有する Ru 錯体を用いることにより CO₂ 還元反応性が、直接 Ru 錯体部分の電子状態に影響を与えない第二配位圏の置換基の変化で大きく変化することを見出している。つまり、反応中心を取り巻く微小環境の効果を観測できた可能性が高いと推察される結果を得つつあることは光明であり、本来のペプチド折り紙効果に切り込む糸口となる可能性がある。さきがけ研究が終了後も継続してこの挑戦的課題に取り組み、一層の加速度的研究展開を期待したい。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

- | |
|--|
| 1. Y. Kuramochi, M. Kamiya, H. Ishida, "Photocatalytic CO ₂ Reduction in <i>N,N</i> -Dimethylacetamide/Water as an Alternative Solvent System", <i>Inorg. Chem.</i> , 2014 , <i>53</i> , 3326–3332. |
| 2. W. B. Wilson, K. Stark, D. B. Johnson, Y.-X. Ren, H. Ishida, D. L. Cedeño, L. F. Szczepura, "Photophysical Properties of a Series of Rhenium Selenide Cluster Complexes Containing Nitrogen Donor Ligands", <i>Eur. J. Inorg. Chem.</i> , 2014 , 2254–2261. |
| 3. G. Rama, A. Ardá, J.-D. Maréchal, I. Gamba, H. Ishida, J. Jiménez-Barbero, M. E. Vázquez, M. V. López, "Stereoselective formation of chiral metallopeptides", <i>Chem. Eur. J.</i> , 18 , 7030–7035 (2012). |
| 4. Y. Kuramochi, Y. Ito, H. Ishida, "Chain Reaction for Isomerization from <i>trans</i> (Cl) to <i>cis</i> (Cl)-Ru(bpy)(CO) ₂ Cl ₂ (bpy = 2,2'-Bipyridine) Induced by NaBH ₄ ", <i>Eur. J. Inorg. Chem.</i> , 2012 , 1167–1170 (2012). |
| 5. Y. Shiina, S. Oishi, H. Ishida, "Synthesis of ruthenium tris(2,2'-bipyridine)-type complexes tethered to peptides at 5,5'-positions", <i>Tetrahedron Lett.</i> , 53 , 1249–1252 (2012). |

(2) 特許出願

該当なし

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

主要な学会発表

1. Hitoshi Ishida, "Peptide Origami: A New Category in Coordination Chemistry" (海外、招待講演) 16th Malaysian Chemical Congress (16MCC) 2010, Putra World Trade Centre, Kuala Lumpur, Malaysia (October 12 – 14, 2010).
2. Hitoshi Ishida, Yoshimi Shiina, Yu-ya Takasugi, and Shigero Oishi, "Photofunctions of Novel Ruthenium Complexes Synthesized Based on 'Peptide Origami'" (海外、招待講演) The Construction of Photofunctional Supramolecular Metal Complexes (#94) in 2010

International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM2010), Rainbow III (Hilton), Honolulu, Hawaii, USA (December 15 – 20, 2010).

3. Hitoshi Ishida, Yusuke Kuramochi, “Peptide Origami: Molecular Design, Synthesis and Application of Novel Ruthenium–Peptide Complexes” (海外、招待講演), XXIV. International Conference on Coordination and Bioinorganic Chemistry (ICCBIC)(第 24 回配位および生物無機化学国際会議), Smolenice, Slovakia, 2013 年 6 月 6 日.
4. Hitoshi Ishida, “Photocatalyzed CO₂ Reduction System Designed by Novel Ruthenium–Peptide Complexes” (海外、招待講演), 9th Korea–Japan Symposium on Frontier Photoscience 2013, Seoul National University, Seoul, Korea, November 24–27, 2013.
5. Hitoshi Ishida, “Why does not artificial photosynthesis belong to synthetic biology?” (海外、招待講演), Swiss–Japanese Chemical Biology Symposium 2014, University of Bern, Bern, Switzerland, October 2 – 3, 2014.

主な著作物

1. 石田 斉、「人工光合成研究における二酸化炭素還元反応の現状とペプチド折り紙の挑戦」化学工業、Vo. 63, No. 9, pp. 675–680 (2012)、化学工業社.
2. 石田 斉、「第 2 節 ルテニウムポリピリジル錯体触媒による CO₂ 還元反応と人工光合成への応用」、人工光合成 実用化に向けた最新技術 ～水素利用・有機物合成・エネルギー・CO₂ 還元～ 第 3 章 CO₂ 固定化および有機物の合成に関する人工光合成技術 ～CO₂ 固定化・還元系および用いられる分子・触媒・錯体の開発～、p. 123–131 (2013 年)、情報機構.
3. 石田 斉、「「ペプチド折り紙」で目指す人工光合成」、日本化学会生体機能関連化学部会 News Letter, Vol. 27, No. 4, pp. 3–6 (2013).
4. Hitoshi Ishida, Yusuke Kuramochi, “Peptide origami: molecular design, synthesis and application of novel ruthenium–peptide complexes”, pp. 147–155, New Trends in Coordination, Bioinorganic, and Applied Inorganic Chemistry, pp. 147–155 (2013).
5. 石田 斉、「第 2 節 ルテニウム錯体を利用した人工光合成システムの構築」、『生体模倣技術と新材料・新製品開発への応用』第 3 章 生物、自然のもつ優れた仕組み、システムとその模倣による製品開発、p. 277–285、(2014) 情報機構.