

寄稿論文

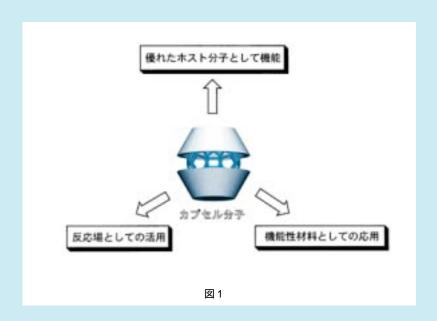
ナノスケールの孤立空間を有する包接化合物 ~カプセル分子~

九州大学大学院 工学府 物質創造工学専攻 博士課程 綾部 真嗣 九州大学大学院 工学研究院 応用化学部門 教授 新海 征治

1. はじめに

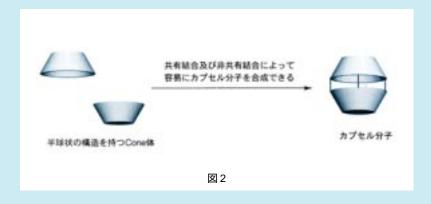
生命活動は外界から食物を摂取し、それを体内で分解した際に得られるエネルギーを消費 することによって維持されている。その一連の行程のなかで ,生体膜が担う役割は非常に大 きい。生体膜は,脂質が疎水性相互作用によって自己集合したものであり,細胞の内外を隔 てる壁として存在する。そのため,外界からの異物の侵入を防ぐことができ,それと同時に 必要に応じて物質,エネルギーや情報のやりとりを行う場としても機能している。また,生 体膜内部では,特殊な環境下でのみ起こる酵素反応やエネルギー変換などが行われている。 一方で,人工的にそのような環境を構築することも可能である。例えば,ミセルや2分子膜 がその代表例として挙げられ,不溶物の可溶化や反応場として利用されている。また,最近 ではナノ粒子の合成などの目的にも活用されており ,幅広い応用が可能である。" では ,より 小さなサイズでそのような特殊な環境を構築することはできないだろうか?"つまり,一分 子ないしは数分子を包接する孤立空間の創製である。そこで,ホスト・ゲスト化学及び超分 子化学が生み出した興味深い化合物群に注目が集まる。それがカプセル分子である。¹⁾カプ セル分子とは、3次元的に制御された包接空間を有する人工ホスト分子のことであり、より 強固にかつ精密な分子認識が可能となる。また,その錯体の形状から,内包されたゲスト分 子は外界(バルク中の溶媒等)と隔離された環境下に存在することになる。それゆえ、その 環境下に特有の反応や新たな物性などが見い出される。このような特徴は,文頭で述べた生 体膜の持つ性質に類似したものであり ,カプセル分子は最小サイズの生体膜モデルといって も過言ではない。最近では ,非共有結合を巧みに利用することによってカプセル分子を容易 に合成することができるようになり、分子設計や機能性に関しても多様性に富んだ報告が出 始めている。

以上の観点から,我々の研究室では簡便な方法(非共有結合や半球状化合物の利用)によってカプセル分子を構築し,さらに得られたホスト・ゲスト錯体を機能性材料へと応用していくことを目的に研究を展開してきた。本稿では,ポルフィリン及びカリックスアレーンを基体としたカプセル分子に焦点を絞り,最近の研究の進展も含めて紹介したい。



1. カリックスアレーンを基体とするカプセル分子

カリックスアレーンは、Gutscheらによりその一段合成法が確立され、ホスト分子として急速に注目を集めるようになった。²⁾ その構造からも分かるようにフェノール基を構成単位に持つことから、クラウンエーテルと並んで優れたイオノフォアとして機能するほか、種々の官能基の導入も容易であり、機能性に富んだ誘導体の合成が多数報告されている。³⁾ カリックスアレーン(ここでは主に4量体及びホモオキサカリックス[3]アレーン)は種々のコンフォメーションを持つことが知られているが、なかでもCone体とよばれる構造異性体は半球状の空孔をもつことから、カプセル分子の構成ユニットとしてしばしば用いられている(図2、4)

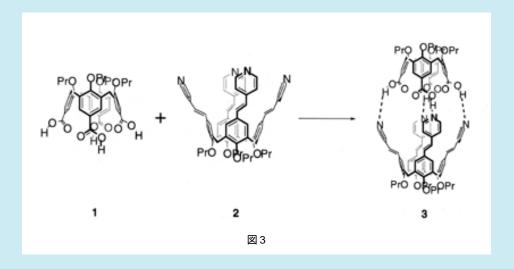


本稿では,自己集合的に構築されるカリックスアレーンカプセル分子について主に述べていきたい。



1.1 水素結合を利用したカリックスアレーンカプセル分子

水素結合は DNA の 2 重螺旋構造の形成やタンパク質の高次構造を維持していくうえで重要な相互作用の一つとして知られているが,分子認識,人工レセプター及びゲル等の機能設計の観点からも欠くことの出来ない要素である。以前,著者らはカルボン酸 - ピリジン間の水素結合を利用することによって,自己集合的にカプセル分子が構築されることを報告している(図3) 5 これは,水素結合を駆動力として構築されるカリックスアレーンカプセル分子の最初の報告例でもある。



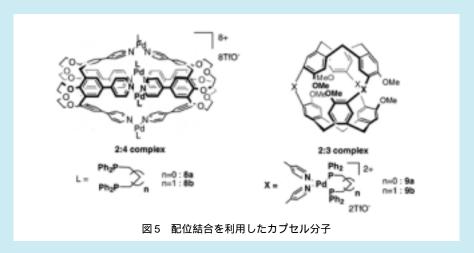
この報告に端を発し,以後,多くの研究者によって水素結合からなる自己集合型カプセル分子が報告されてきた。 6)なかでも,Rebek, Jr. らによって報告されたカリックスアレーンカプセル分子は非常に興味深い結果を残している。彼等は,カリックス[4]アレーン(Cone 体)の "upper rim"側に尿素基を導入し,その相補的な水素結合形成によってカプセル分子(図4)が構築されることを報告している。 7)また,尿素基に導入されている置換基(X 及びY)とゲスト分子の相乗効果によってヘテロな構造を持つカプセル分子が構築される。例えば,6a は6b とのカプセル形成をより好むようになる。この結果をもとに,彼等はエネルギー移動や電子移動が可能な色素(Donor - Acceptor)を組み合わせればFRET(Fluorescence Resonance Energy Transfer)などを利用した分子センサーへと展開できることも報告している。 8

1.2 配位結合を利用したカリックスアレーンカプセル分子

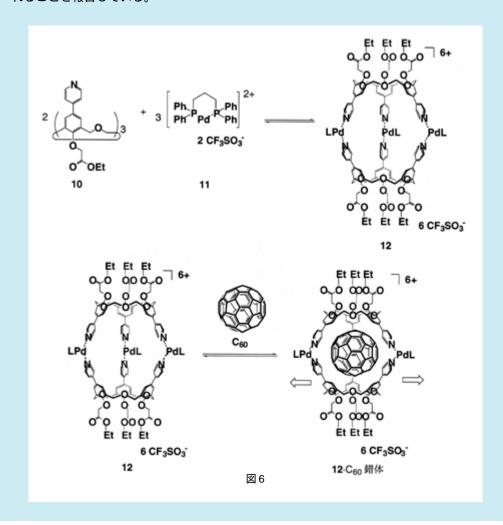
配位結合は,水素結合と同様に分子集合体を構築する上で重要な相互作用の一つである。ここ最近では,Pd(II)やPt(II)錯体との配位結合を利用して目的物を構築する手法が最も多く適用されている。この系に関しては,藤田らやStangらのグループを中心に盛んに研究が行われており,他の総説等を参考にしていただきたい。 9

図 5 に示すように ,シス位が保護された Pd(II)や Pt(II) 錯体はカプセル分子を合成する際に非常に便利であり , 任意の等量数を添加するだけで容易に目的物を得ることができる。 $^{10)}$

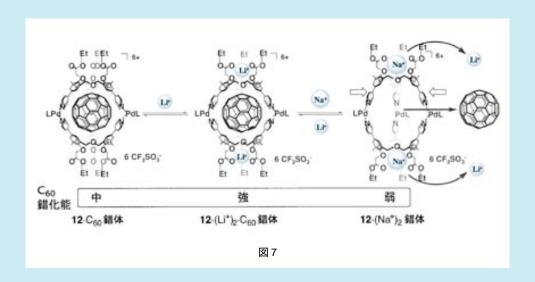




著者らは , ホモオキサカリックス[3]アレーン 10 とシス位を保護したパラジウム錯体 11 を 2:3の量論比で混合することによって ,非常に対称性の高いカプセル分子 12 (図 6) が得られることを報告している。 $^{11)}$



このカプセル分子 12 は C_{60} の包接が可能であり,室温において,錯化種-非錯化種,間の交換過程が NMR のタイムスケールよりも遅いことが分かっている。 12)興味深いことに,より大きなゲスト分子である C_{70} はカプセル空孔内に取り込まれることはない。二次元的な空孔を有する未修飾ホモオキサカリックス[3] アレーン単体では C_{60}/C_{70} 選択性(0.99)がほとんどないことから,カプセル分子 12 が持つ三次元空孔によって,厳密に C_{60}/C_{70} が識別されていることがわかる。また,Li+イオンを添加することにより,カプセル分子 12 は C_{60} 包接に適した構造に予備組織化される。実際にLi+イオン存在下,カプセル分子 12 は C_{60} 包接にれている。さらに,この系に C_{60} にかける。さらに,この系に C_{60} にかける。 C_{60} に対したが確認されている。 C_{60} を空孔外に放出することが確認されている。 C_{60} を空孔外に放出することが確認されている。 C_{60} でのサイズよりもカプセル分子の空孔を変化させ, C_{60} のサイズよりもカプセル空孔を狭くするためである。つまり,アルカリ金属イオンという外部刺激によって,カプセル分子の構造を変化させ、 C_{60} の 包接-解離,の過程を制御できることを意味している(図7)。



レゾルシナレンはレゾルシノールを基本骨格に持つ,カリックスアレーン類似の環状オリゴマーであり,カプセル分子の構成ユニットとして用いられる化合物の一つである。¹⁴⁾このレゾルシナレン4量体にリガンドとなるシアノ基を導入し,Pd(II)及びPt(II)錯体との錯化によってカプセル分子14(図8)を合成できることが,Dalcanaleらのグループによって報告されている。¹⁵⁾



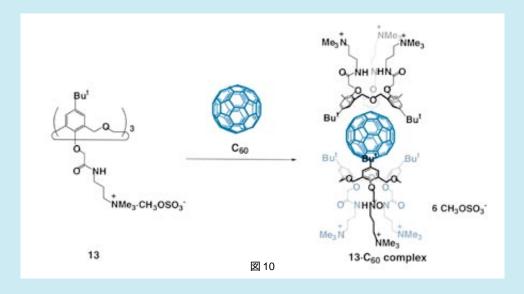
このカプセル分子は、形成時にカウンターアニオンであるトリフラート 1 分子を取り込むことや、構造の僅かな違いを見分けてホモカプセル分子のみを構築するなど、興味深い結果が得られている。¹⁶⁾ また、彼等は基板上にカプセル分子を配列し、AFM等を利用してカプセル構造の形成過程についても検討を行っている(図9)。¹⁷⁾ 彼等の系のように、基板上にカプセル分子を構築することが出来れば、その特異的な包接能力を活かした膜センサー等への展開も可能となるであろう。



1.3 [C₆₀]フラーレン内包カプセル分子

 C_{60} は可視光領域に幅広い吸収帯を持ち,項間交差の収率がほぼ100%であること,高い還元電位をもつこと,励起3重項状態やラジカル種に特徴的な吸収を持つことなど,有用な増感剤としての条件をほぼ満足している数少ない分子である。このような性質は,有機化学の観点からはもちろんのこと 無機化学や生化学の分野においても非常に興味深いものである。しかしながら,その溶解性の低さから扱いが不便であり,特に水溶液中での物性評価に関しては困難を伴ってきた。

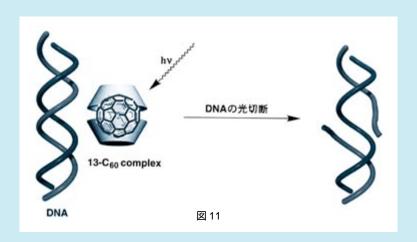
前述したように,ホモオキサカリックス[3]アレーンカプセル分子は C_{60} に対して高い親和性と選択性を示す。著者らは,このカプセル構造を利用することによって C_{60} を水中へ可溶化することに成功している(図10)。 $^{18)}$ このホスト・ゲスト錯体は疎水性相互作用や - 相互作用を巧みに利用することによって構築され C_{60} はゲスト分子であるとともにカプセル分子の構成要素にもなっている。この結果、 C_{60} は水溶液中であっても会合することなく単独に振る舞い,新規な機能を発現することが可能となる。



著者らは,この複合体を用いることによって,既に興味深い結果を得ている。

1) DNA の光切断

この錯体はカチオン性の親水基を持つため DNA と静電的相互作用により結合する。この時, C_{60} へ光を照射することによって近傍の DNA を切断することができる(図 11)。 $^{19)}$

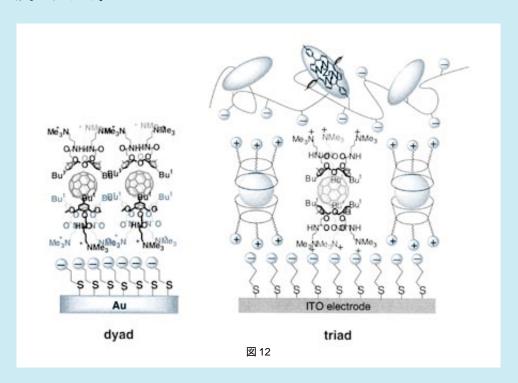




一方,PVP(ポリビニルピロリドン)によって可溶化された C_{60} では,DNA の光切断効率が非常に低いことが分かっている。このような違いが得られた理由として(1)PVPではDNA との相互作用がないこと,(2) C_{60} が PVP 内部で会合していること,の二つが挙げられる。つまり,13- C_{60} 複合体は優れた DNA 光切断能を持つ化学種であることがわかる。

2) 有機光電変換素子への展開

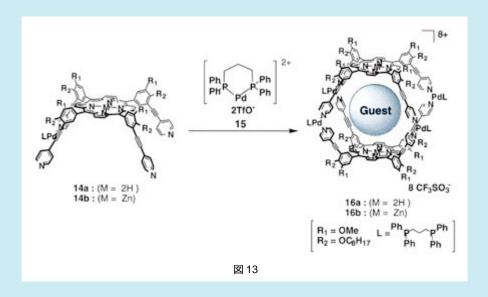
ここに紹介した C_{60} 内包カプセル分子は,交互積層法によって有機光電変換素子を簡便に調製することができ,これまでに" dyad "及び" triad " からなる有機光電変換素子の構築に成功している(図 12 $_{\circ}$ ²⁰⁾ 特に" triad "系では,その光電変換効率が 21%にまで達しており, C_{60} 内包カプセル分子を用いることによって,優れた有機光電変換素子が作成可能であることが示されている。 $^{21)}$

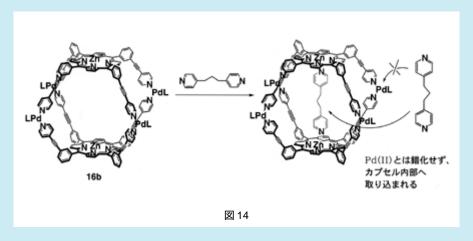


2. ポルフィリンを基体とする自己集合型カプセル分子

ポルフィリンは電気化学や光化学的に活性な分子であることから ,電子移動やエネルギー移動等の研究材料として用いられてきた。 $^{22)}$ 最近では ,そのドナー性を利用したフラーレン類の認識システムへの展開 $^{23)}$ や ,ゲルの構成単位として利用した研究 $^{24)}$ なども報告されており ,その応用範囲は限りなく広い。

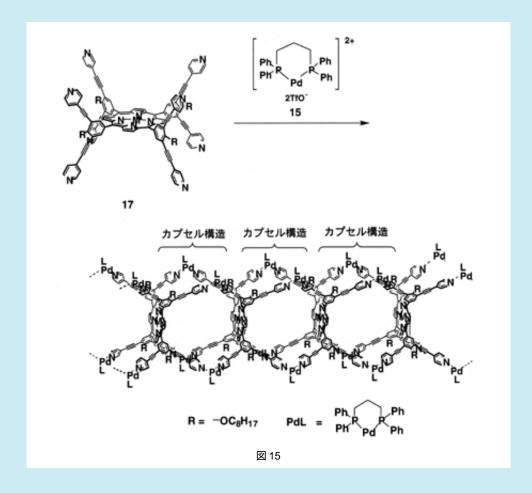
以前, Lehn や Stang らは、ピリジル基を有する種々のポルフィリン誘導体とシス型に固定された Pd(II) 及び Pt(II) 錯体を任意の割合で混ぜ合わせることによって、ポルフィリンダイマーやテトラマーが自己集合的に形成することを報告している。²⁵⁾ これらの知見を活かした上で、著者らはPd(II)-ピリジン間の相互作用を利用した自己集合型ポルフィリンカプセル分子の構築に着手した。図13に示すポルフィリンカプセル分子は、Pd(II) 錯体15とポルフィリンに導入されたピリジンとの配位結合によって自己集合的に構築される。²⁶⁾ ポルフィリンカプセル分子 16b は適当な距離を持つビピリジン系のゲスト分子を包接することができる。この包接挙動の最も興味深い点は、ゲスト分子が持つピリジンがPd(II)と錯化することなく、カプセル内部に取り込まれることである。つまり、ゲスト分子はカプセル構造を壊すことなく、空孔内に安定に存在している。このような挙動が観測された理由として、カプセル構造の持つ安定性、及びゲスト分子に対する高い選択性と包接能が挙げられる。







また,著者らはカプセル構造の一次元配列(ポリマー化)についても報告している。図15に示すポルフィリンポリマーは,先述したポルフィリンカプセル分子と同様に自己集合的に構築される。²⁷⁾このとき,ポリマーの主鎖はポルフィリンカプセル分子が一次元に配列した状態と同じ構造になる。つまり,このポルフィリンポリマーにはゲスト分子を包接する機能が備わっていることになり,現に,ゲスト分子である1,3-ジピリジルプロパンをポリマー内部に包接することが可能である。



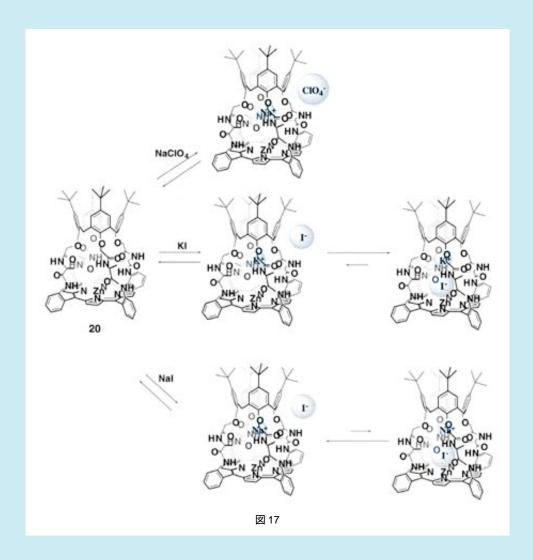
2.1 ポルフィリンーカリックスアレーン連結カプセル分子

カプセル分子の構成ユニットは多種にわたるが、その組み合わせによっては非常に興味深い現象が観測される。特に、カリックスアレーンとポルフィリンを組み合わせたヘテロカプセル分子では、各々が単独でふるまう場合と比較して、より優れた機能が見いだされることが多い。

長らは,カリックス[4]アレーンにFe(II)-ポルフィリンがキャップした形状を持つ化合物を合成し,これが酸素運搬モデルとして機能することを報告している(図16)。²⁸⁾ Fe(II)-ポルフィリンは酸素と結合することができるが,その錯体の安定性は比較的低い。しかしながら,特殊な空孔を有するカリックス[4]アレーンとの連結によって、酸素との錯体形成時における安定性が増す。このように,カリクスアレーンの空孔を利用することによってポルフィリンの持つ機能を向上させることができる。

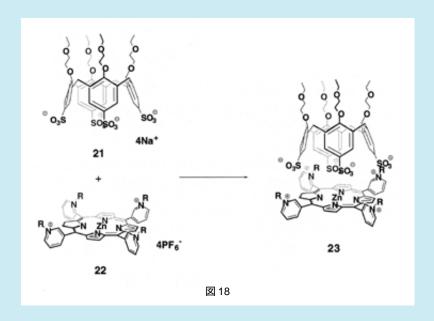
また、著者らはアルカリ金属イオンと親和性の高い置換基をスペーサーに持つポルフィリン・カリックスアレーン連結カプセル分子を合成し、その特異的包接挙動について報告している(図17)。 29 カプセル分子 20 は 4 つのカルボニル部位によってアルカリ金属イオンを捕捉することが可能であり、さらに NaI や KI を添加した場合では対アニオンである I・も同時に空孔内へ取り込む。詳細な検討から、I・はポルフィリン中心金属である Zn への軸配位と、アルカリ金属イオンとの静電的な相互作用を駆動力としてカプセル空孔内へ取り込まれることが明らかとなっている。また、この特異的な包接現象は KI (カプセル分子 20 の空孔に最も適したサイズを持つ)を添加した際に、最も顕著に観測される。つまり、カプセル分子 20 は、アルカリ金属イオンだけでなく、その対アニオンに対する選択性や認識能も持ち合わせており、これまでのイオンセンサーにはない全く新しいシステムを持つ優れたセンシング材料と言える。

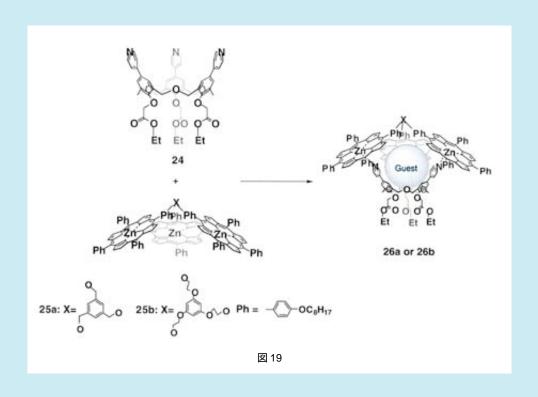




上述した二つの系からも分かるように, C4 対称性をもつポルフィリンとカリックス[4]アレーンは, 結合の数や方向性において非常に適した組み合わせとなっている。つまり, 非共有結合によって自己集合的にヘテロカプセル分子を構築することも可能である。現にReinhoudtらは,ポルフィリンにカチオン性の置換基を,カリックス[4]アレーンにアニオン性の置換基を導入し,静電的相互作用によって自己集合的にヘテロカプセル分子23(図18)が構築されることを報告している。30)

これとは別に著者らは," upper-rim " 側にピリジル基を有するホモオキサカリックス[3]アレーンと Zn(II)- ポルフィリン 3 量体とが,Zn- ピリジン間の軸配位を駆動力にヘテロカプセル分子 **26**(図19)を構築することを見い出している。 31 また,その空孔内には C_{60} 等のアクセプター分子が特異的に取り込まれることも明らかとなっている。







3. おわりに

本稿では,カプセル分子が持つ特異的な包接挙動と,得られたホスト・ゲスト錯体の応用に関する研究を中心に紹介した。ナノテクノロジー及びナノケミストリーをキーワードに世界中の研究者が競い合っている現在,ナノスケールの孤立空間を持つカプセル分子は,新たな展開に一石を投じることが出来るかもしれない。今後のさらなる発展に期待したい。

参考文献

- D. J. Cram, J. M. Cram, Container Molecules and Their Guests, Monographs in Supramolecular Chemistry.
- 2) C. D. Gutsche, Acc. Chem. Res., 16, 161 (1983).
- 3) A. Ikeda, S. Shinkai, Chem. Rev., 97, 1713 (1997).
- 4) F. Hof, S. L. Craig, C. Nuckolls, J. Rebeck, Jr., Angew. Chem. Int. Ed., 41, 1488 (2002).
- 5) K. Koh, K. Araki, S. Shinkai, Tetrahedron Lett., 44, 8255 (1994).
- 6) a) A. Arduini, M. Fabbi, M. Mantovani, L. Mirone, A. Pochini, A. Secchi, R. Ungaro, J. Org. Chem., 60, 1454 (1995). b) A. Arduini, L. Domiano, L. Ogliosi, A. Pochini, A. Secchi, R. Ungaro, J. Org. Chem., 62, 1454 (1997). c) O. Struck, W. Verboom, W. J. Smeets, A. J. Spek, D. N. Reinhoudt, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1997, 223.
- a) K. D. Shimizu, J. Rebek, Jr., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **92**, 12403 (1995). b) B. C. Hamman, K. D. Shimizu, J. Rebek, Jr., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **35**, 1326, (1996). c) R. K. Castellano, D. M. Rudkevich, J. Rebek, Jr., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **94**, 7132 (1997). d) R. K. Castellano, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 3657 (1998). e) R. K. Castellano, C. Nuckolls, S. H. Eichhorn, M. R. Wood, A. J. Lovinger, J. Rebek, Jr., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **38**, 2603 (1999).
- 8) R. K. Castellano, S. L. Craig, C. Nuckolls, J. Rebek, Jr., J. Am. Chem. Soc., 122, 7876 (2000).
- a) M. Fujita, Chem. Soc. Rev., 27, 417 (1998).
 b) N. Takeda, K. Umemoto, K. Yamaguchi, M. Fujita, Nature, 398, 794 (1999).
 c) M. Fujita, S. Nagao, K. Ogura, J. Am. Chem. Soc., 117, 1649 (1995).
 d) S. Leininger, B. Olenyuk, Stang, P. J., Chem. Rev., 100, 853 (2000).
- a) Z. L. Zhong, A. Ikeda, M. Ayabe, S. Shinkai, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, J. Org. Chem., 66, 1002
 (2001). b) Z. L. Zhong, A. Ikeda, S. Shinkai, S. Sakamoto, K. Yamaguchi., Org. Lett., 3, 1085 (2001).
- 11) A. Ikeda, M. Yoshimura, F. Tani, Y. Naruta, S. Shinkai, Chem. Lett., 1998, 587.
- 12) A. Ikeda, M. Yoshimura, H. Udzu, C. Fukuhara, S. Shinkai, J. Am. Chem. Soc., 121, 4296 (1999).
- 13) A. Ikeda, M. Yoshimura, H. Udzu, S. Shinkai, Tetrahedron, 56, 1825 (2000).
- a) K. Kobayashi, T. Shirasaka, K. Yamaguchi, S. Sakamoto, E. Horn, N. Furukawa, *Chem. Commun.*,
 2000, 41. b) R. G. Chapman, J. C. Sherman, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 9818 (1998). c) A. Shivanyuk, E. F. Paulus, V. Bohmer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 38, 2906 (1999).
- 15) P. Jacopozzi, E. Dalcanale, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 36, 613 (1997).
- F. Fochi, P. Jacopozzi, E. Wegelius, K. Rissanen, P. Cozzini, E. Marastoni, E. Fisicaro, P. Manini, R. Fokkens, E. Dalcanale, J. Am. Chem. Soc., 123, 7539 (2001).
- S. A. Levi, P. Guatteri, F. C. J. M. van Veggel, G. J. Vancso, E. Dalcanale, D. N. Reinhoudt., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40, 1892 (2001).
- 18) S. D. M. Islam, M. Fujitsuka, O. Ito, A. Ikeda, T. Hatano, S. Shinkai, Chem. Lett., 2000, 78.
- 19) A. Ikeda, T. Hatano, M. Kawaguchi, H. Suenaga, S. Shinkai, Chem. Commun., 1999, 1403.
- T. Hatano, A. Ikeda, T. Akiyama, S. Yamada, M. Sano, Y. Kanekiyo, S. Shinkai, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 2000, 909.
- 21) A. Ikeda, T. Hatano, S. Shinkai, T. Akiyama, S. Yamada, J. Am. Chem. Soc., 123, 4855 (2001).

- 22) a) K. Uosaki, T. Kondo, X. Q. Zhang, M. Yanagida, J. Am. Chem. Soc., 119, 8367 (1997). b) H. Imahori, H. Yamada, S. Ozawa, K. Ushida, Y. Sakata, Chem. Commun., 1999, 1165. c) H. Imahori, H. Yamada, Y. Nishimura, I. Yamazaki, Y. Sakata, J. Phys. Chem. B, 104, 2099 (2000). d) A. Nomoto, Y. Kobuke, Chem. Commun., 2002, 1105.
- a) K. Tashiro, T. Aida, J.-Y. Zheng, K. Kinbara, K. Saigo, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, J. Am. Chem. Soc., 121, 9477 (1999). b) T. Nishioka, K. Tashiro, T. Aida, J.-Y. Zheng, K. Kinbara, K. Saigo, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, Macromolecules, 33, 9182, (2000). c) M. Ayabe, A. Ikeda, Y. Kubo, M. Takeuchi, S. Shinkai, Angew. Chem. Int. Ed., 41, 2790, (2002). d) M. Ayabe, A. Ikeda, S. Shinkai, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, Chem. Commun., 2002, 1032.
- 24) a) S. Tamaru, M. Nakamura, M. Takeuchi, S. Shinkai, Org. Lett., 3, 3631 (2001). b) S. Tamaru, S. Uchino, M. Takeuchi, M. Ikeda, T. Hatano, S. Shinkai, Tetrahedron Lett., 43, 3751 (2002).
- a) C. M. Drain, J. M. Lehn, *J. Chem. Soc.*, *Chem. Commun.*, **1994**, 2313. b) P. J. Stang, J. Fan, B.
 Olenyuk, *Chem. Commun.*, **1997**, 1453. c) J. Fan, J. A. Whiteford, B. Olenyuk, M. D. Levin, P. J. Stang, E. B. Fleischer, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 2741, (1999).
- 26) A. Ikeda, M. Ayabe, S. Shinkai, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, Org. Lett., 2, 3707 (2000).
- 27) A. Ikeda, M. Ayabe, S. Shinkai, Chem. Lett., 2001, 1138.
- 28) N. Kobayashi, K. Mizuno, T. Osa, *Inorg. Chim. Acta*, 1, 224 (1994).
- 29) T. Nagasaki, H. Fujishima, M. Takeuchi, S. Shinkai, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1995, 1883.
- 30) R. Fiammengo, P. Timmerman, F. De Jong, D. N. Reinhoudt, Chem. Commun., 2000, 2313.
- 31) A. Ikeda, K. Sonoda, S. Shinkai, Chem. Lett., 2000, 1220.

執筆者紹介 綾部 真嗣 (あやべ まさつぐ)

九州大学大学院 工学府 物質創造工学専攻 博士課程

[ご経歴] 1998年 九州工業大学工学部物質工学科卒業,2000年 九州工業大学大学院工学研究科修士課程修了,九州大学大学院工学府物質創造工学専攻博士後期課程進学,現在に至る。

[ご専門] 有機化学,超分子化学

新海 征治 (しんかい せいじ)

九州大学大学院 工学研究院 応用化学部門 教授

[ご経歴] 1972年 九州大学大学院工学研究科博士課程修了,1988年より現職。1990-1995年 新技術事業団・創造科学技術推進事業団 (ERATO)・「新海包接認識プロジェクト」総括責任者;1997-2001年 科学技術振興事業団・国際共同研究プロジェクト (ICORP)・「分子転写」日本側研究代表者;1997-2003年文部省COE「分子の集積・組織化の精密設計と機能性御」研究リーダー;2002年~科学技術振興事業団・基礎的研究発展推進事業(SORST)「多糖系遺伝子マニピュレーター」研究代表者。

1978年 日本化学会進歩賞 ,1985年 高分子学会賞 ,1998年 Izatt-Christensen国際賞 ,1999年 Backer Lecture 賞 , 2002 年 Vielberth Lectureship 賞 , 受賞。

[ご専門] 機能性高分子,生物有機化学