

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 1 月 7 日現在

機関番号：12608

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2010～2014

課題番号：22105011

研究課題名(和文) 巨大分子空孔を活用した活性種反応性の自在制御

研究課題名(英文) Regulation of Reactivity of Highly Reactive Species by Utilizing Large Molecular Cavities

研究代表者

後藤 敬(Goto, Kei)

東京工業大学・理工学研究科・教授

研究者番号：70262144

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 35,700,000円

研究成果の概要(和文)：多くの酵素の活性部位においては、触媒官能基が他の活性な官能基から孤立した環境にあるため、反応活性種が長寿命をもって反応に関与することができ、基質分子の効率的な活性化が達成されている。このような特質をもつ反応場として、内部に官能基を固定した巨大分子空孔を開発し、活性種の安定化を図りつつ、それらが本来もつ高い反応性を分子活性化に活用することを目的として検討した。酵素反応活性中間体の合成反応への応用、生体内において重要な役割を果たしている小分子活性化のモデル研究、また、新規な巨大空孔型配位子の開発を行った。

研究成果の概要(英文)：In the active site of enzymes, reactive species that are very unstable in artificial systems are sometimes stabilized and play an important role in bioactivation of substrate molecules with extraordinarily high reactivity. For modeling such fabulous features of enzymatic reactions, various types of nano-sized molecular cavities were synthesized and applied to molecular activation. Development of novel synthetic reactions by taking advantage of unique features of reactive intermediates of enzymatic reactions as well as modeling of bioactivation of small molecules such as reactive nitrogen species were investigated.

研究分野：有機元素化学

キーワード：有機化学 物質変換 分子活性化 活性種 分子空孔

1. 研究開始当初の背景

酵素反応が極めて高い効率で進行する一つの要因として、酵素の活性部位の構造的特徴が挙げられる。多くの酵素の活性部位においては、触媒官能基は空孔の内部に埋め込まれ、他の活性な官能基から孤立した環境にある。したがって、通常であれば二分子間過程(二量化・不均化など)により速やかに失活してしまう反応活性種が、長寿命をもって反応に関わることができ、基質分子の効率的な活性化が達成される。一方、人工系では、このような他から孤立した巨大な反応空間を構築することは、従来の手法によっては極めて困難であった。二分子間過程で失活する反応活性種を長寿命化するためには、反応点の近傍を立体保護する手法が一般に用いられるが、既存の立体保護基では失活を抑制できない反応活性種も依然数多い。さらに、かさ高い置換基で反応点を覆う従来の立体保護法では、活性種の失活過程だけでなく、あらゆる反応過程を抑制してしまう。そのため、化学種は長寿命化するものの、他分子との反応性が著しく損なわれるという本質的な問題点があった。そこで、酵素の活性部位のように、活性種の失活につながる反応過程のみをピンポイントで抑制し、基質分子に対する高い反応性を保持できるような反応空間の開発が強く望まれていた。

2. 研究の目的

本研究では、反応活性種の失活を抑制しつつ、化学種が本来もつ高い反応性を分子活性化に活用するための、新たな反応場開発を目的とした。生体反応に含まれる反応活性種は、生体基質以外の分子の活性化にも有用と考えられ、未開拓の反応性の宝庫と言える。従来その不安定性のために、人工系での合成が困難であった高活性生体反応中間体を、他分子に対する高活性を保持したままで貯蔵可能な程度にまで長寿命化し、分子活性化への応用を目指した。

3. 研究の方法

酵素の活性部位の構造的特性を採り入れた新規な反応場として、 dendromer 型骨格に基づく巨大分子空孔を開発した。これらを活用することで、他の手法では安定化が困難な活性種の標準物質を合成し、それらの構造および反応性を明らかにするとともに、分子活性化への応用を検討した。特に、酵素反応活性中間体が示す特異な性質の合成反応への応用について検討した。また、生体内において重要な役割を果たしている小分子の活性化、特に活性酸素種および活性窒素種が関与する反応過程についてモデル研究を行った。また、新規な空孔型配位子の開発と応用についても検討した。

4. 研究成果

(1) 甲状腺ホルモン活性化酵素中間体の特性を活用した反応開発

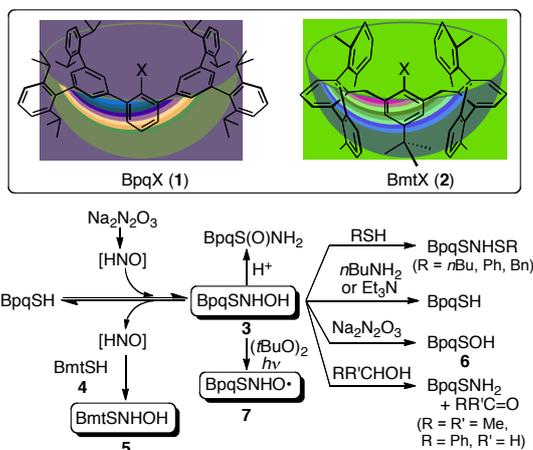
ヨウ化セレンニル (RSeI) は、甲状腺ホル

モン活性化酵素の触媒サイクルにおける活性中間体として注目を集めているが、極めて不均化を起こしやすく不安定であるために、従来その反応性についての検討は困難であった。研究代表者は以前に、空孔型立体保護基を活用して安定なヨウ化セレンニルを合成し、酵素反応機構の検証を行うとともに、Se-I 結合が熱的に安定な結合であり、セレンとヨウ素が高い親和性を有することを明らかにしている。このようなヨウ化セレンニルの特性を活かすことで、 β -ハロセレンニドおよび β -オキシセレンニドからアルケンへの変換を効率的に行えることを見出した。空孔型アリールセレンニル基を有する β -ブロモセレンニドに対し、テトラブチルアンモニウムヨード (TBAI) を作用させたとこ、対応するアルケンが定量的に生成するとともに、安定なヨウ化セレンニルが良好な収率で得られた。この結果は、ヨウ素とセレンの高い親和性を反映して、ヨウ化物イオンがセレンラニウムカチオン中間体の炭素ではなくセレンを優先的に攻撃することを示している。この反応の汎用性を調べるために、フェニルセレンニル基をもつ種々の β -クロロセレンニドを用いて検討したところ、反応は立体特異的に進行し、対応するアルケンがほぼ定量的に得られた。次に、 β -オキシセレンニドの反応について検討した。空孔型アリールセレンニル基を有する β -メトキシセレンニドに対し、酸触媒存在下で TBAI を作用させたとこ、対応するアルケンとヨウ化セレンニルが良好な収率で生成した。同様の反応は、フェニルセレンニル基をもつ種々の β -メトキシおよび β -ヒドロキシセレンニドに対しても行うことができた。これらの反応では、初期生成物のヨウ化セレンニルが不均化して単体ヨウ素を生じるため、還元剤存在下で反応を行えば、触媒量のヨウ化物イオンでも反応が進行すると考えられる。そこで、 β -ヒドロキシセレンニドに対し、亜硫酸ナトリウム存在下で触媒量の TBAI を用いた反応を行ったところ、室温条件下、良好な収率で対応するアルケンが得られることを明らかにした。

(2) 生体内におけるニトロキシル (HNO) の活性化に関するモデル研究

一酸化窒素 (NO)、ニトロキシル (HNO) などの活性窒素種とシステインとの相互作用は、生体内での信号伝達およびレドックス制御において主幹となる役割を果たしている。これらの反応では、活性窒素種の酸化度に応じて種々の活性中間体が生成するが、一連の反応過程のうち実験的な証拠が得られているのは一部の反応に限られている。生体内において HNO は、システイン残基のチオールとの反応を通して活性化されていると考えられている。この反応は、*N*-ヒドロキシルスルフェンアミド (RSNHOH) を初期生成物として与えると提唱されており、この仮説に基づいて HNO の生理作用が解釈されている。しかし、

N-ヒドロキシスルフェンアミドは実験的には単離例はおろか観測例すら報告されておらず、化学種の存在自体が確認されていなかった。また、生体内においても、この化学種がどのような反応を起こすかについての議論は推測の域を出ていない。

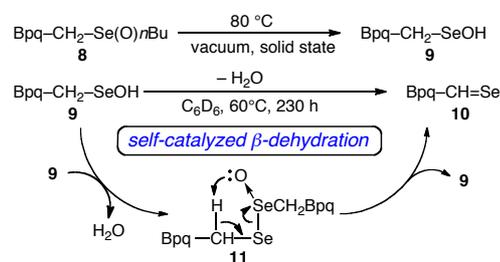


研究代表者は以前に、分子空孔 **1** を用いることにより、*N*-ヒドロキシスルフェンアミド **3** の合成・単離に初めて成功している。本研究では、**3** の反応性を精査し、チオールやアミンに対しては生化学の分野で提唱されてきたものとは異なる反応性を示すことを明らかにした。また、これまで想定されていなかった新たな反応性として、チオールと HNO との反応が可逆的であり、*N*-ヒドロキシスルフェンアミドが他のチオールに対して HNO 供与体として機能することを見出した。**2** の骨格をもつチオール **4** に対し、弱塩基性条件下で **3** を作用させると、**3** から **4** への HNO 転移反応が進行し、新たな *N*-ヒドロキシスルフェンアミド **5** が生成した。この結果は、*S*-ニトロチオールが生体内で NO の貯蔵および輸送を担っているように、*N*-ヒドロキシスルフェンアミドが HNO の貯蔵および輸送に関与している可能性を示唆するものである。さらに、**5** の X 線結晶構造解析に成功した。また、**3** と過剰の HNO 供与体との反応により、スルフェン酸 **6** が生成することを見出すとともに、**3** が一級および二級アルコールに対して酸化剤としてはたらくことを明らかにした。今回見出した *N*-ヒドロキシスルフェンアミドの新たな反応性は、この化学種の生体内での機能を解釈する上で重要な知見になると考えられる。

(3) 第一級アルキル置換セレン酸の合成と、脱水によるセレンアルデヒドへの変換

セレン酸 (RSeOH) は、GPx の触媒サイクルにおける重要な中間体であるが、通常きわめて容易に脱水二量化を起こす。これまでに、立体保護などにより安定化された例はいくつか報告されているものの、酵素由来セレン酸のモデル分子として最も適切な第一級アルキル置換体 (RCH₂SeOH) については合成例がない。今回、分子空孔 **1** を活用することで、

第一級アルキル置換セレン酸 **9** の合成・単離に成功した。**9** の合成は、ブチルセレンキシド **8** の固相熱分解により行った。**9** は固体状態では高い熱安定性を示したが、興味深いことに溶液中では、加熱により水を放出しながら徐々に分解し、ほぼ定量的にセレンアルデヒド **10** へと変換された。水の β 脱離による多重結合の形成は、有機化学の最も基本的な反応形式の一つであるが、脱水による炭素-セレン二重結合の形成はこれが初めての例である。反応機構について検討した結果、セレン酸に特徴的な反応性を反映した二つの段階を経ていることが明らかになった。すなわち、セレン酸 **9** の脱水縮合によるセレンセニナート中間体 **11** の生成、および **11** からのセレン酸 **9** の β 脱離である。ここで、基質である **9** が、自己触媒として機能している点は興味深い。また、セレン酸の硫黄類縁体であるスルフェン酸 (RSOH) についても、第一級アルキル置換体の合成・単離に初めて成功した。



(4) 新規な巨大空孔型配位子の開発と応用

分子空孔 **1** およびサイズをさらに拡大した空孔を活用し、新規なアリールジメチルホスフィン配位子を合成した。これらの空孔型配位子が、金属中心を周縁部から包囲しつつ、その周辺に反応場を確保していることを明らかにした。鈴木-宮浦カップリング反応への応用検討により、配位子の構造と触媒活性の関連を明らかにした。また、空孔型カルベン配位子を有するパラジウム錯体を活用し、空気中から酸素および二酸化炭素を固定したペルオキシカルボナート錯体が、他の有機分子に対して特異な酸化作用を示すことを見出した。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 17 件)

① Sase, S.; Kakimoto, R.; Goto, K. "Synthesis of a Stable Selenoaldehyde (RCH=Se) by Self-Catalyzed Thermal Dehydration of a Primary-Alkyl-Substituted Selenenic Acid (RCH₂SeOH)" *Angew. Chem., Int. Ed.*, **54**, 901-904, 2015. [Inside Cover Picture] 査読有 [DOI: 10.1002/anie.201409485].

② Paria, S.; Ohta, T.; Morimoto, Y.; Ogura, T.; Sugimoto, H.; Fujieda, N.; Goto, K.; Asano, K.; Suzuki, T.; Itoh, S. "Generation, Characterization, and Reactivity of a

Cu^{II}-alkylperoxide/anilino-radical Complex: Insight into the O-O Bond Cleavage Mechanism" *J. Am. Chem. Soc.*, *137*, 10870-10873, 2015. 査読有 [DOI: 10.1021/jacs.5b04104].

③ Sase, S.; Kakimoto, R.; Kimura, R.; Goto, K. "Synthesis of a Stable Primary-Alkyl-Substituted Selenenyl Iodide and Its Hydrolytic Conversion to the Corresponding Selenenic Acid" *Molecules*, *20*, 21415-21420, 2015. 査読有 [DOI: 10.3390/molecules201219773].

④ Ishihara, M.; Abe, N.; Sase, S.; Goto, K. "Synthesis, Structure, and Reactivities of a Stable Primary-Alkyl-Substituted Sulfenic Acid" *Chem. Lett.*, *44*, 615-617, 2015. 査読有 [DOI: 10.1246/cl.150046].

⑤ Sase, S.; Hashimoto, M.; Goto, K. "Oxygen-Atom-Transfer Reactions of a Pd(II) Peroxocarbonate Complex" *Chem. Lett.*, *44*, 157-159, 2015. 査読有 [DOI: 10.1246/cl.140935].

⑥ Sase, S.; Ikehara, Y.; Goto, K. "Chloro-(η^6 -p-cymene)-{3-[3,5-bis(2,6-dimethylphenyl)-1,2-phenylene]-1-(2,6,2"6"-tetramethyl-1,1':3',1"-terphenyl-5'-yl)imidazol-2-ylidene}-ruthenium(II) benzene disolvate" *Acta Crystallogr., Sect. E*, *70*, m394, 2014. 査読有 [DOI: 10.1107/S160053681402399X].

⑦ Domoto, Y.; Sase, S.; Goto, K. "Efficient End-Capping Synthesis of Neutral Donor-Acceptor [2]Rotaxanes under Additive-Free and Mild Conditions" *Chem. - Eur. J.*, *20*, 15998-16005, 2014. 査読有 [DOI: 10.1002/chem.201404187].

⑧ Goto, K.; Yoshikawa, S.; Ideue, T.; Sase, S. "Transnitrosation from a stable thionitrate to an amine with concomitant formation of a sulfenic acid" *J. Sulf. Chem.* *34*, 705-710, 2013. 査読有 [DOI: 10.1080/17415993.2013.794801].

⑨ Kobayashi, Y.; Ohkubo, K.; Nomura, T.; Kubo, M.; Fujieda, N.; Sugimoto, H.; Fukuzumi, S.; Goto, K.; Ogura, T.; Itoh, S., Copper(I)-Dioxygen Reactivity in a Sterically Demanding Tripodal Tetradentate tren Ligand: Formation and Reactivity of a Mononuclear Copper(II) End-On Superoxo Complex. *Eur. J. Inorg. Chem.* *2012*, 4574-4578. 査読有 [DOI: 10.1002/ejic.201200177].

⑩ Sase, S.; Ebisawa, N.; Goto, K. "Iodide-Promoted Deselenylation of β -Chloro- and β -Oxyselenides to Form Alkenes and Selenenyl Iodides" *Chem. Lett.* *41*, 766-768, 2012. 査読有 [DOI: 10.1246/cl.2012.766].

⑪ Sase, S.; Aoki, Y.; Abe, N.; Goto, K. "Syntheses of Biologically-relevant

Reactive Sulfur Species by Utilizing a Primary Alkyl Steric Protection Group" *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* *186*, 1255-1258, 2011. 査読有 [DOI: 10.1080/10426507.2010.538778].

⑫ Mieda, E.; Sasamori, T.; Sase, S.; Goto, K.; Tokitoh, N. "Formation of a Unique Fluorosilene-KF Complex Bearing Bulky Substituents" *Chem. Lett.* *40*, 196-197, 2011. 査読有 [DOI: 10.1246/cl.2011.196].

⑬ Goto, K.; Fukushima, A.; Kawashima, T. "5,6,7,12-Tetrahydro-6-(1-methylethyl)-12-phenyldibenz[c,f][1,5]azasilocine" *Acta Crystallogr., Sect. E*, *66*, o20, 2010. 査読有 [DOI: 10.1107/S1600536809050909].

⑭ Domoto, Y.; Fukushima, A.; Kasuga, Y.; Sase, S.; Goto, K.; Kawashima, T. "Catalyst-free Syntheses of [2]Rotaxanes Utilizing a Pentacoordinated Hydrosilane as an End-capping Agent" *Org. Lett.*, *12*, 2586-2589, 2010. 査読有 [DOI: 10.1021/ol100786a].

⑮ Suwa, K.; Otsuki, J.; Goto, K. "Photo- and Thermal Isomerization of Shuttlecock- and Bowl-Equipped Phenylazopyridines" *J. Phys. Chem. A*, *114*, 884-890, 2010. 査読有 [DOI: 10.1021/jp909922y].

⑯ Goto, K.; Sonoda, D.; Shimada, K.; Sase, S.; Kawashima, T. "Modeling of the 5'-Deiodination of Thyroxine by Iodothyronine Deiodinase: Chemical Corroboration of a Selenenyl Iodide Intermediate" *Angew. Chem., Int. Ed.*, *49*, 545-547, 2010. 査読有 [DOI: 10.1002/anie.200905796].

[学会発表] (計 43 件)

① 佐野 司, 佐瀬祥平, 後藤 敬 "Synthesis and Reactivities of a Cysteine Sulfenic Acid by Taking Advantage of a Large Molecular Cavity" 日本化学会第 95 春季年会, 日本大学 (千葉・船橋), 2015 年 3 月 27 日.

② 石原充裕, 佐瀬祥平, 後藤 敬 "Synthesis and Reactions of a Primary-alkyl-substituted Sulfenate Anion Bearing a Cavity-shaped Molecular Framework" 日本化学会第 95 春季年会, 日本大学 (千葉・船橋), 2015 年 3 月 28 日.

③ 唐崎貴史, 佐瀬祥平, 後藤 敬 "巨大分子キャビティを活用したセレノシステイン由来ヨウ化セレネニルの合成" 日本化学会第 95 春季年会, 日本大学 (千葉・船橋), 2015 年 3 月 28 日.

④ 星野由紀子, 佐瀬祥平, 後藤 敬 "ヨウ化セレネニルによる求電子的活性化を活用した新規な環化反応の開発" 日本化学会第 95 春季年会, 日本大学 (千葉・船橋), 2015 年 3 月 28 日.

⑤ 木村龍太郎, 佐瀬祥平, 後藤 敬 "巨大分子キャビティ型分子骨格を有する含セレン

一級アルキル置換高反応性化学種の合成”日本化学会第 95 春季年会, 日本大学 (千葉・船橋), 2015 年 3 月 28 日.

⑥池原由里子, 佐瀬祥平, 後藤 敬 “ピンサー型三座配位子を有する遷移金属錯体と N_2O との反応” 日本化学会第 95 春季年会, 日本大学 (千葉・船橋), 2015 年 3 月 28 日.

⑦石原充裕, 井手上拓, 佐瀬祥平, 金友拓哉, 石田尚行, 後藤 敬 “Bowl 型立体保護基を活用した一級アルキル置換およびアリアル置換スルフェン酸の反応性の解明” 第 41 回有機典型元素化学討論会, 宇部市民会館 (山口・宇部), 2014 年 11 月 28 日.

⑧森田貴博, 中村正輝, 荒井浩二, 佐瀬祥平, 後藤 敬 “かさ高いホリアルキル置換ヘンチフチセン骨格を活用した含硫黄高反応性化学種の合成” 第 41 回有機典型元素化学討論会, 宇部市民会館 (山口・宇部), 2014 年 11 月 28 日.

⑨後藤 敬 “活性化学種の反応制御を指向したナノサイズ分子キャビティの設計と応用” 第 15 回リング・チューブ超分子研究会シンポジウム, 東京工業大学 (東京・東京), 2014 年 10 月 27 日. (招待講演)

⑩石原充裕, 阿部憲明, 佐瀬祥平, 後藤 敬 “ボウル型立体保護基を活用した初めての一級アルキル置換スルフェン酸の合成” 第 25 回基礎有機化学討論会, 東北大学 (宮城・仙台), 2014 年 9 月 7 日.

⑪ Kei Goto, “Modeling of Reactive Intermediates Derived from Cysteine Thiols by Utilizing Molecular Cavities”, 26th International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur, Istanbul (Turkey), 2014 年 8 月 26 日. (Invited Lecture)

⑫Kei Goto, “Nano-Sized Molecular Cavity for Modeling Reactive Species Derived from Cysteine Thiols”, The 41st International Conference on Coordination Chemistry, Singapore (Singapore), 2014 年 7 月 21 日. (Invited Lecture)

⑬Kei Goto, Tsukasa Sano, and Shohei Sase, “Modeling of Cysteine Thionitrate Intermediates by Taking Advantage of a Nano-sized Molecular Cavity”, The International Symposium on Reactive Intermediates and Unusual Molecules, ASTER PLAZA (広島・広島), 2014 年 4 月 5 日.

⑭柿本 涼, 佐瀬祥平, 後藤 敬 “Bowl 型骨格を有する一級アルキル置換セレン酸から安定なセレンアルデヒドへの変換” 日本化学会第 94 春季年会, 名古屋大学 (愛知・名古屋), 2014 年 3 月 28 日.

⑮石原充裕, 佐瀬祥平, 後藤 敬 “Bowl 型立体保護基を有する N -ヒドロキシセレンアミドとチオールとの反応” 日本化学会第 94 春季年会, 名古屋大学 (愛知・名古屋), 2014 年 3 月 28 日.

⑯高橋絵里歌, 佐瀬祥平, 後藤 敬 “ヨウ化セレンニルを用いたアルケンのアミノセレン化反応の開発” 日本化学会第 94 春季年会, 名古屋大学 (愛知・名古屋), 2014 年 3 月 27 日.

⑰Kei Goto, “Organoelement Chemistry in Mechanistic Studies on Biological Reactions”, US/Japan Joint Symposium on Advanced Organo-Main Group Chemistry, 名古屋大学 (愛知・名古屋), 2014 年 3 月 29 日. (Invited Lecture)

⑱後藤 敬 “キャビティ型分子骨格を活用した生体反応活性種のモデル研究” 第 2 回生物元素戦略研究会, 静岡大学 (静岡・浜松), 2014 年 3 月 1 日.

⑲高橋絵里歌, 海老澤和明, 佐瀬祥平, 後藤 敬 “キャビティ型置換基を活用したヨウ化セレンニルのアルケン活性化機構に関する研究” 第 40 回有機典型元素化学討論会, 近畿大学 (東大阪・大阪), 2013 年 12 月 6 日.

⑳佐野 司, 佐瀬祥平, 後藤 敬 “ S -ニトロソチンからチオールへのニトロソ転移の反応機構の解明” 第 40 回有機典型元素化学討論会, 近畿大学 (大阪・東大阪), 2013 年 12 月 6 日.

㉑井手上拓, 佐瀬祥平, 後藤 敬 “Bowl 型立体保護基を活用した NO^+ による S -ニトロソチオールの活性化機構の解明” 第 40 回有機典型元素化学討論会, 近畿大学 (大阪・東大阪), 2013 年 12 月 6 日.

㉒柿本 涼, 佐瀬祥平, 後藤 敬 “Bowl 型分子キャビティを活用したセレン含有メチオニンスルホキシド還元酵素の反応機構に関するモデル研究” 第 40 回有機典型元素化学討論会, 近畿大学 (大阪・東大阪), 2013 年 12 月 6 日.

㉓Kei Goto, “Synthesis and Application of Cysteine Model Compounds Based on Nano-sized Molecular Cavities”, The 16th Japan-Korea Seminar on Organic Chemistry, Akiu Resort Hotel Crescent (宮城・仙台), 2013 年 9 月 27 日. (Invited Lecture)

㉔井手上拓, 佐瀬祥平, 後藤 敬, Manik Ghosh, 永瀬 茂 “ S -ニトロソチン誘導体の熱分解機構に関する速度論的研究” 第 24 回基礎有機化学討論会, 学習院大学 (東京・東京), 2013 年 9 月 5 日.

㉕Kei Goto, “Modeling of Highly Reactive Intermediates in the Reaction of Cysteine Thiols and Reactive Nitrogen Species”, 6th Heron Island Conference on Reactive Intermediates and Unusual Molecules, Queensland (Australia), 2013 年 7 月 11 日.

㉖後藤 敬, 柿本 涼, 佐瀬祥平 “ナノサイズキャビティ型骨格を有するセレンシステインモデル化合物の合成と応用” 第 10 回ホスト・ゲスト化学シンポジウム, 和歌山大学 (和歌山・和歌山), 2013 年 5 月 25 日.

㉗佐野 司, 佐瀬祥平, 後藤 敬 “巨大分子

キャビティに内包された高反応性システイン誘導体の合成”第 39 回有機典型元素化学討論会, いわて県民情報交流センター (岩手・盛岡), 2012 年 12 月 6 日.

⑳ Kei Goto, “Application of Cavity-shaped Molecules to Modeling of Biologically-relevant Reactive Sulfur Species”, The 15th International Symposium “Advances in the Chemistry of Heteroorganic Compounds”, Łódź (Poland), 2012 年 11 月 16 日. (Plenary Lecture)

㉑ Kei Goto, “Modeling of Chalcogen-containing Reactive Intermediates of Biological Reactions by Utilizing Molecular Cavities”, XII International Symposium on Selected Problems of Chemistry of Acyclic and Cyclic Heteroorganic Compounds, Częstochowa (Poland), 2012 年 11 月 15 日. (Plenary Lecture)

㉒ Kei Goto, “Modeling of the Chemical Processes Involving Reactive Nitrogen Species and Cysteine Thiols”, 2nd International Symposium on Molecular Activation, 東大寺文化センター (奈良・奈良), 2012 年 11 月 11 日.

㉓ 佐瀬祥平, 佐野 司, 後藤 敬 “ dendroliamer 型ナノサイズ分子キャビティを活用したシステインチオニトラートのモデル研究” 第 23 回基礎有機化学討論会, 京都テルサ (京都・京都), 2012 年 9 月 21 日.

㉔ Kei Goto, Michihiro Ishihara, Shuhei Yoshikawa, and Shohei Sase, “Reactivity of N-Hydroxysulfenamides and Their Biological Implications”, 25th International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur, Częstochowa (Poland), 2012 年 6 月 28 日.

㉕ 後藤 敬, 佐野 司, 三崎朋子, 佐瀬祥平 “内部にシステインユニットを有するナノサイズ分子キャビティの開発と応用” 第 9 回ホスト・ゲスト化学シンポジウム, 北海道大学 (北海道・札幌), 2012 年 5 月 27 日.

㉖ Taku Ideue, Shohei Sase, and Kei Goto, “Investigation on Disulfide Formation from S-Nitrosothiols by Taking Advantage of a Bowl-shaped Substituent”, The 10th International Conference on Heteroatom Chemistry, 京都大学 (京都・宇治), 2012 年 5 月 22 日.

㉗ Tsukasa Sano, Shohei Sase, and Kei Goto, “Synthesis and Reactivity of a Cysteine Thionitrate Derivative by Taking Advantage of a Bowl-shaped Molecular Cavity”, The 10th International Conference on Heteroatom Chemistry, 京都大学 (京都・宇治), 2012 年 5 月 22 日.

㉘ Ryo Kakimoto, Shohei Sase, and Kei Goto, “Modeling of the Key Reduction Step of Selenocysteine-containing Methionine

Sulfoxide Reductase”, The 10th International Conference on Heteroatom Chemistry, 京都大学 (京都・宇治), 2012 年 5 月 22 日.

㉙ Kei Goto, “Elucidation of the Reactivity of Biologically-relevant Reactive Sulfur Species by Utilizing Molecular Cavities”, The 10th International Conference on Heteroatom Chemistry, 京都大学 (京都・宇治), 2012 年 5 月 25 日. (Invited Lecture)

㉚ 海老澤和明, 佐瀬祥平, 後藤 敬 “ヨウ化セレンニルの生成を鍵とした新規合成反応の開発” 日本化学会第 92 回春季年会, 慶応大学 (神奈川・横浜), 2012 年 3 月 25 日.

㉛ Kei Goto, “Modeling of Reactive Species Derived from Cysteine and Selenocysteine Residues by Utilizing a Phenylene-based Molecular Cavity”, 1st International Symposium on Creation of Functional Materials, 筑波大学 (茨城・つくば), 2011 年 12 月 17 日. (Invited Lecture)

㉜ 後藤 敬 “分子キャビティを活用した含高周期典型元素活性種の反応性制御” 第 38 回有機典型元素化学討論会, 石川県立音楽堂邦楽ホール (石川・金沢), 2011 年 12 月 8 日. (特別講演)

㉝ Shohei Sase, Kazuaki Ebisawa, Kei Goto, “Reaction of Alkenes Activated by Selenium Reagents Bearing a Cavity-shaped Framework”, 1st International Symposium on Molecular Activation, ウェスティンホテル淡路 (兵庫・淡路), 2011 年 11 月 9 日.

㉞ Kei Goto, Noriaki Abe, Michihiro Ishihara, and Shohei Sase, “Modeling of Biologically-relevant Reactive Sulfur Species by Utilizing Molecular Cavities”, The 15th Japan-Korea Seminar on Organic Chemistry, Gyeongju (Korea), 2011 年 10 月 2 日. (Invited Lecture)

[図書] (計 2 件)

① Goto, K. "Synergy of Reactivity and Stability in Nanoscale Molecular Architectures", In Synergy in Supramolecular Chemistry; Nabeshima, T. Ed.; CRC Press: London, 2014; 339 (191-218).

② 後藤 敬 “スルホン酸, スルフィン酸の合成と反応”, 「現代有機硫黄化学」, 高田十志和, 村井利昭, 小川 智, 佐藤総一編, 化学同人 (2014), 434 (137-168).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

後藤 敬 (GOTO KEI)

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号: 70262144