

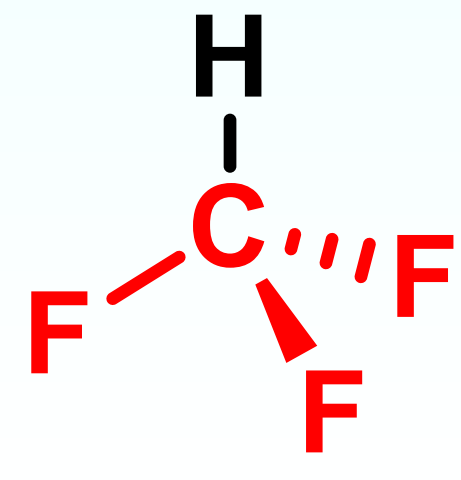


フルオロホルムを用いたフロートリフルオロメチル化の開発

本研究

- ✓ フロー化で不安定なCF₃アニオンを時空間的に制御
- ✓ 室温, -10 °Cでトリフルオロメチル化
- ✓ 広い基質一般性
- ✓ 気 (HCF₃)-液 フロー反応
- ✓ 立体選択的トリフルオロメチル化

フルオロホルム (HCF₃, HFC-23)



- フッ素樹脂生産時の副生成物 (2-2.5 万t/年)
- 非オゾン層破壊物質, 無毒
- 強力な温室効果 (GWP: 11,700)
- pKa = 27 (in H₂O)

ほとんどが産業廃棄物として処理される

目標: フルオロホルムをCF₃源へ利用

- ✓ 安価にCF₃化合物を供給可能
- ✓ 産業廃棄物を有用物質へ変換

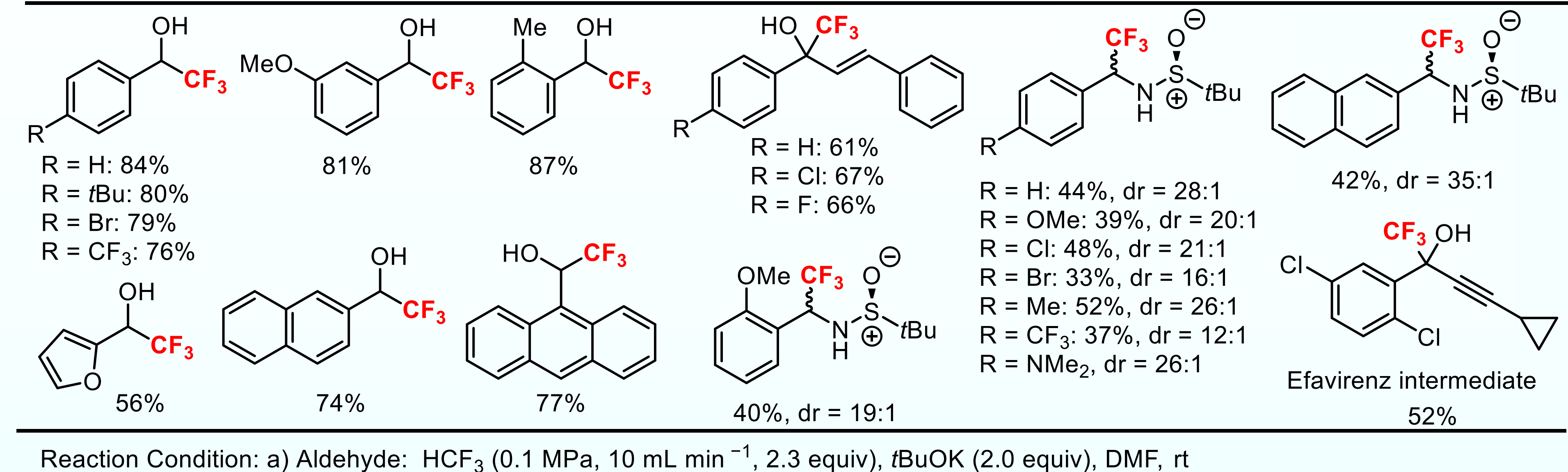
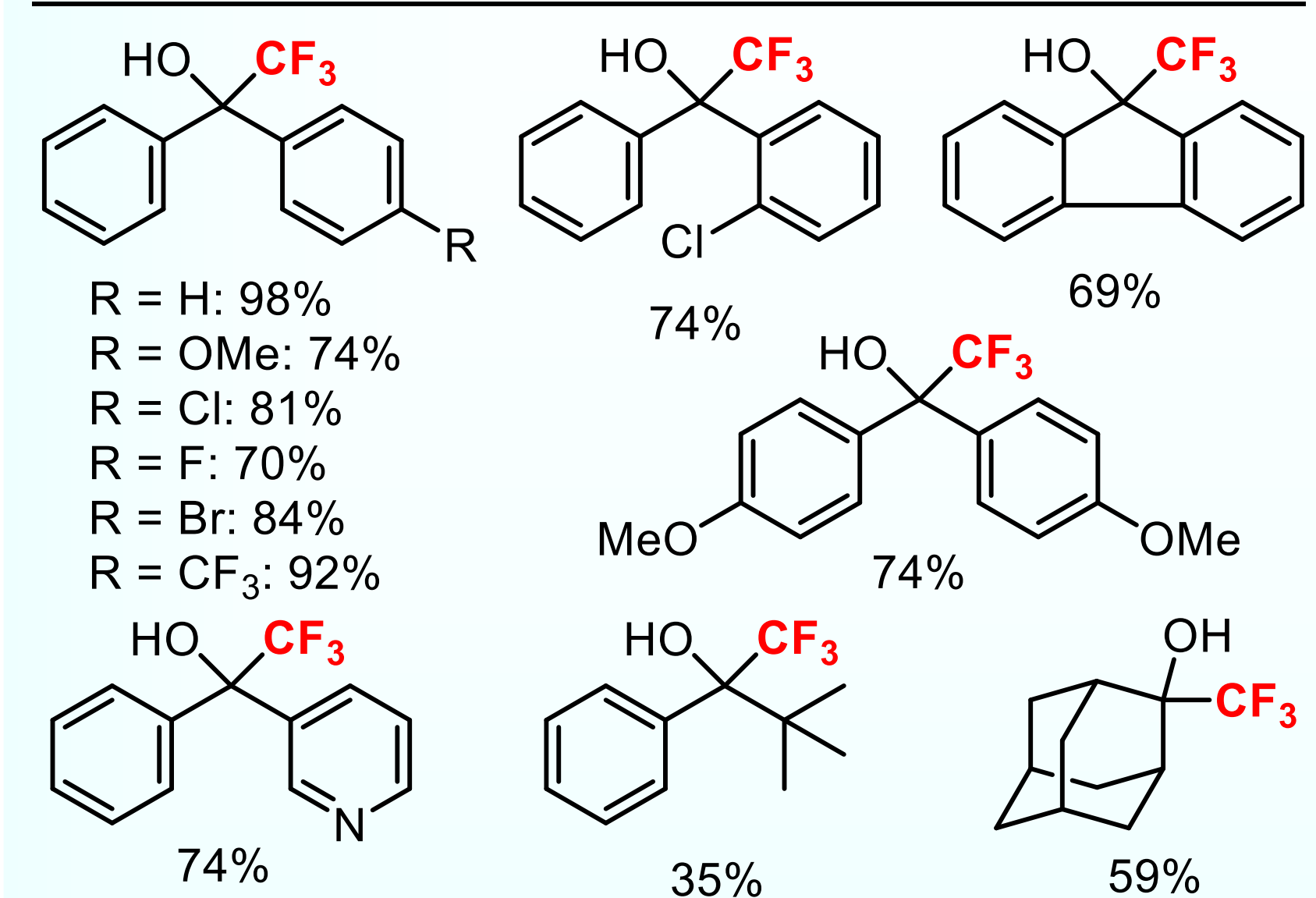
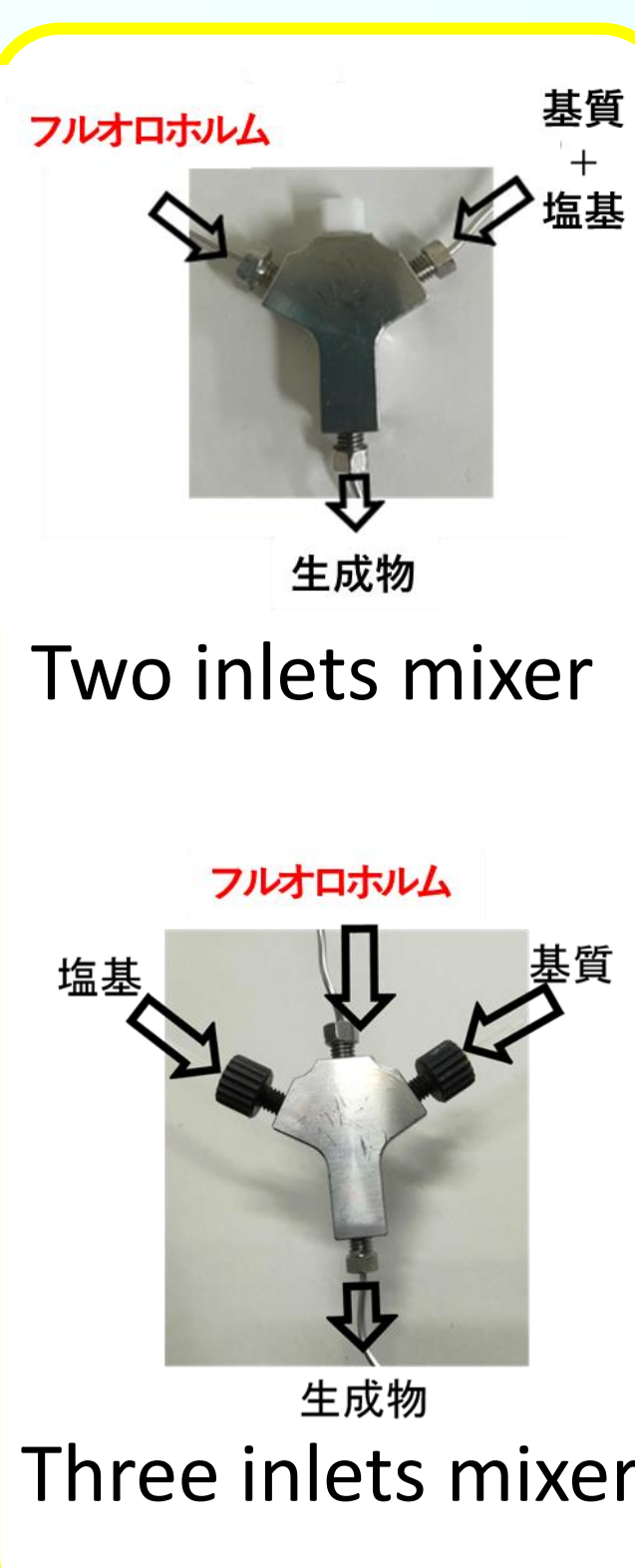
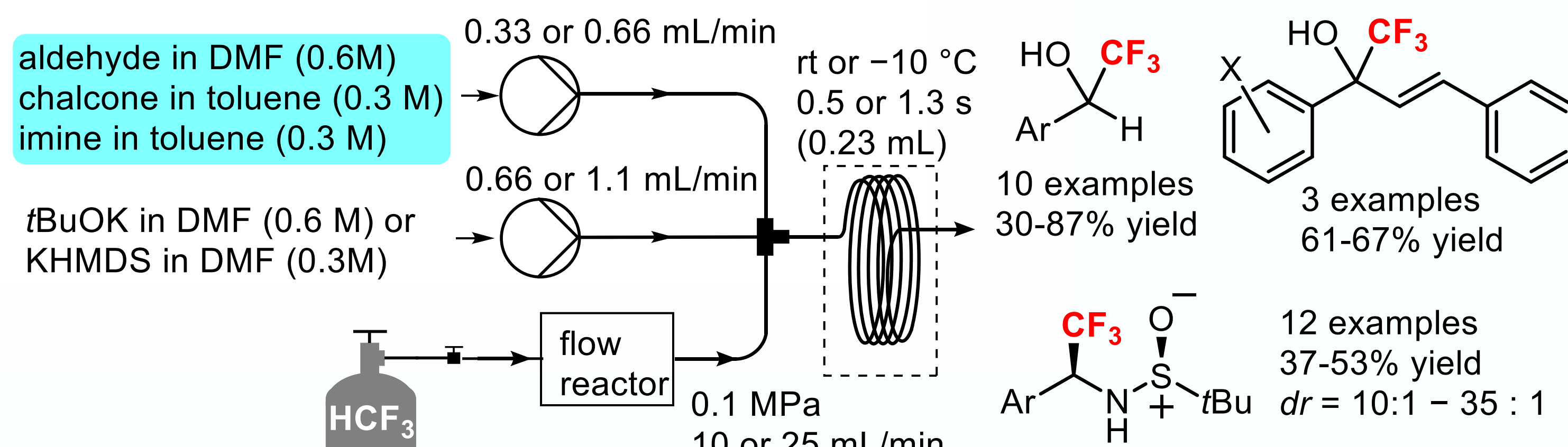
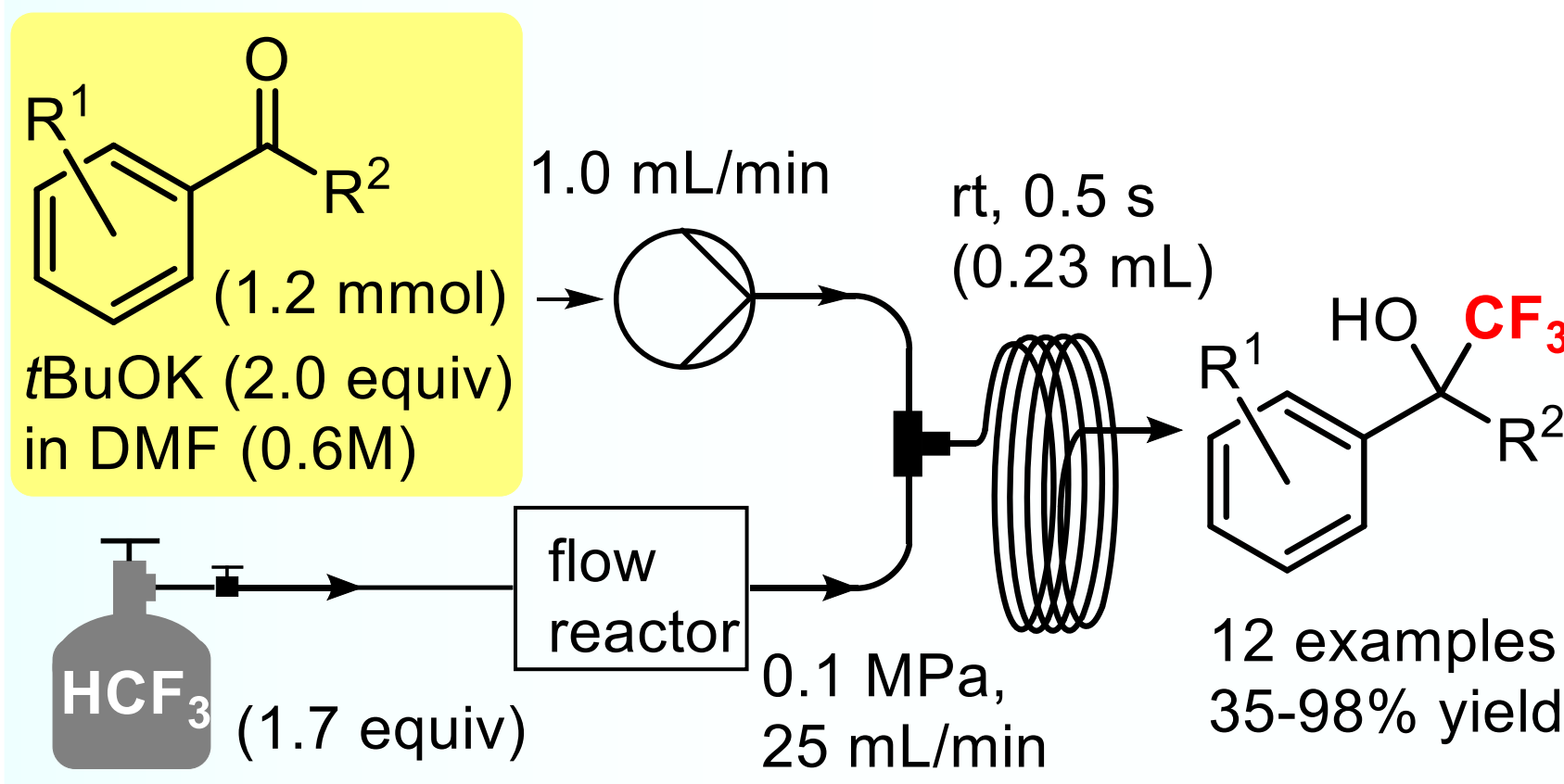
課題

- 不安定短寿命のCF₃アニオンの制御
- 金属を使用しない手法の開発

ケトン

アルデヒド・カルコン・イミン

フロー合成装置



Reaction Condition: a) Aldehyde: HCF₃ (0.1 MPa, 10 mL min⁻¹, 2.3 equiv), tBuOK (2.0 equiv), DMF, rt
b) Chalcones: HCF₃ (0.1 MPa, 25 mL min⁻¹, 11 equiv), tBuOK (3.3 equiv), toluene, -10 °C
c) Imines: HCF₃ (0.1 MPa, 25 mL min⁻¹, 11 equiv), tBuOK (3.3 equiv), toluene, -10 °C

Shibata N. et al., ChemistryOpen 2019, 8, 406

不凍作用を持つ容易に合成可能な含フッ素中分子の開発

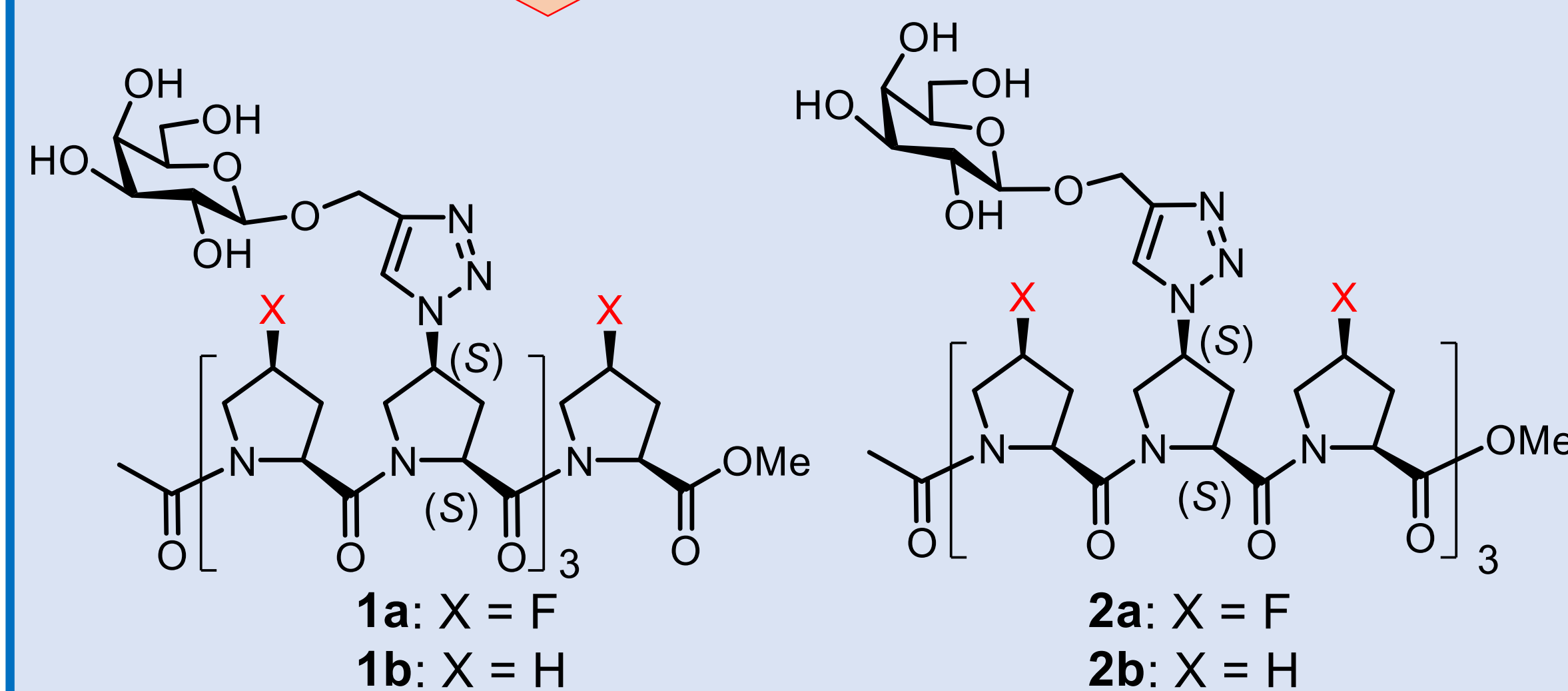
本研究

独自の不凍仮説

“分子内に水溶性空間と脂溶性空間の繰り返し構造をもつ化合物が不凍作用を示す”

フッ素のGauche効果

糖-プロリンオリゴマーを設計



不凍糖タンパク質 (AFGP)

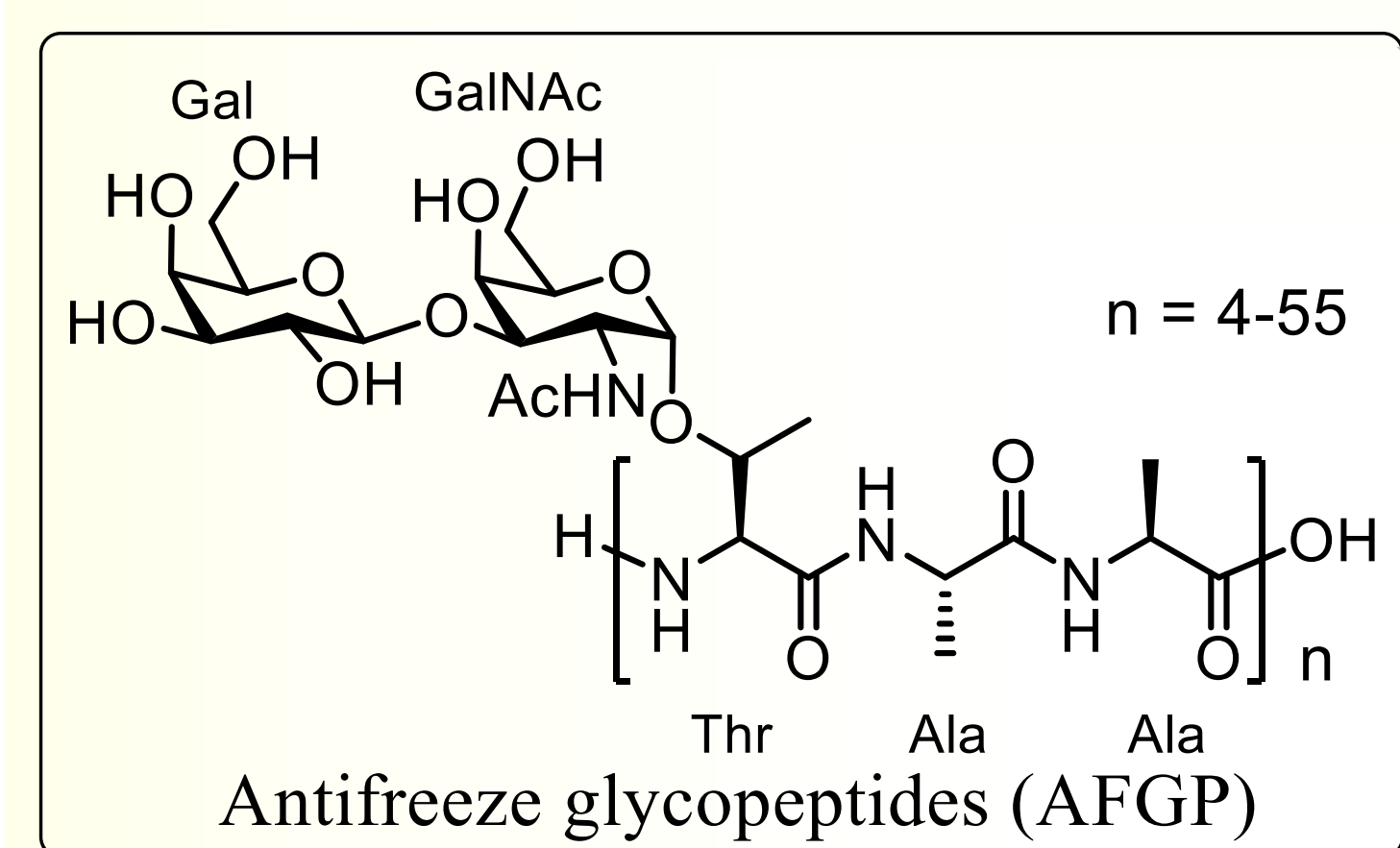
AFGPを応用する上での問題

- 有機合成による供給が難しい
- 酸・高熱に不安定

目標: 中分子サイズの不凍作用物質の開発

課題

- 低分子化による3次元構造の変化
- 未解明な不凍作用機構
→分子設計が困難
→不凍活性に重要な構造が未特定

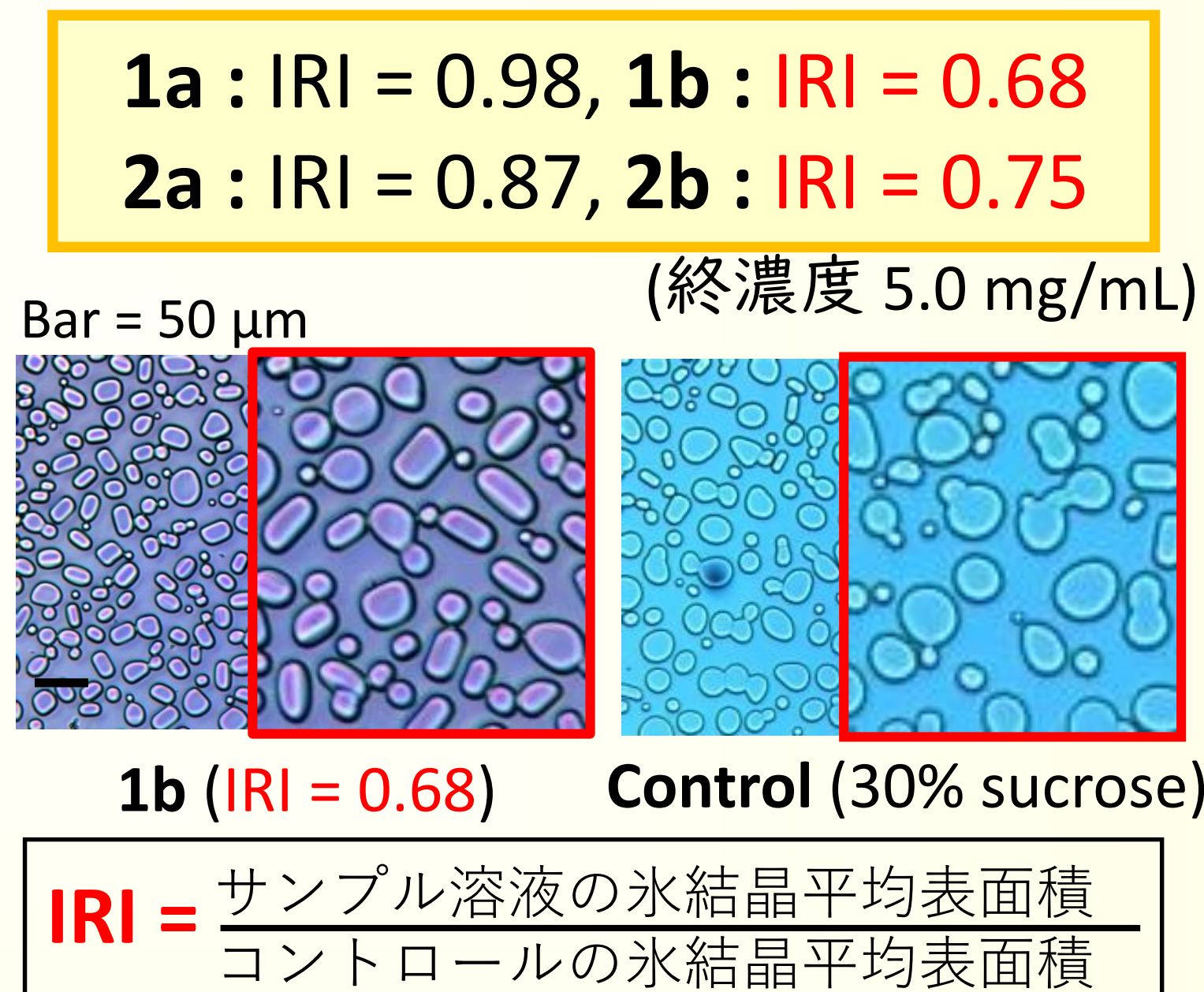
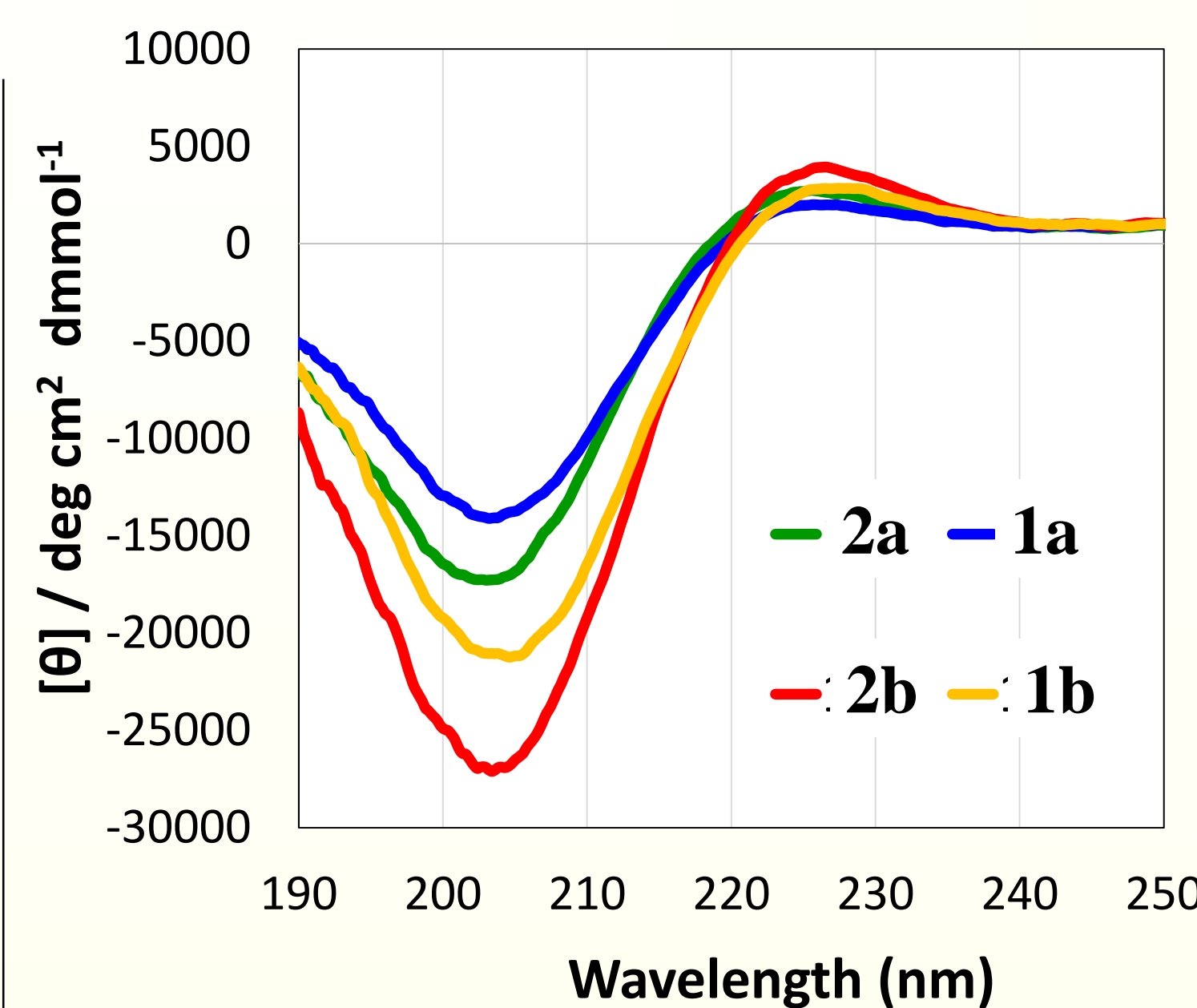
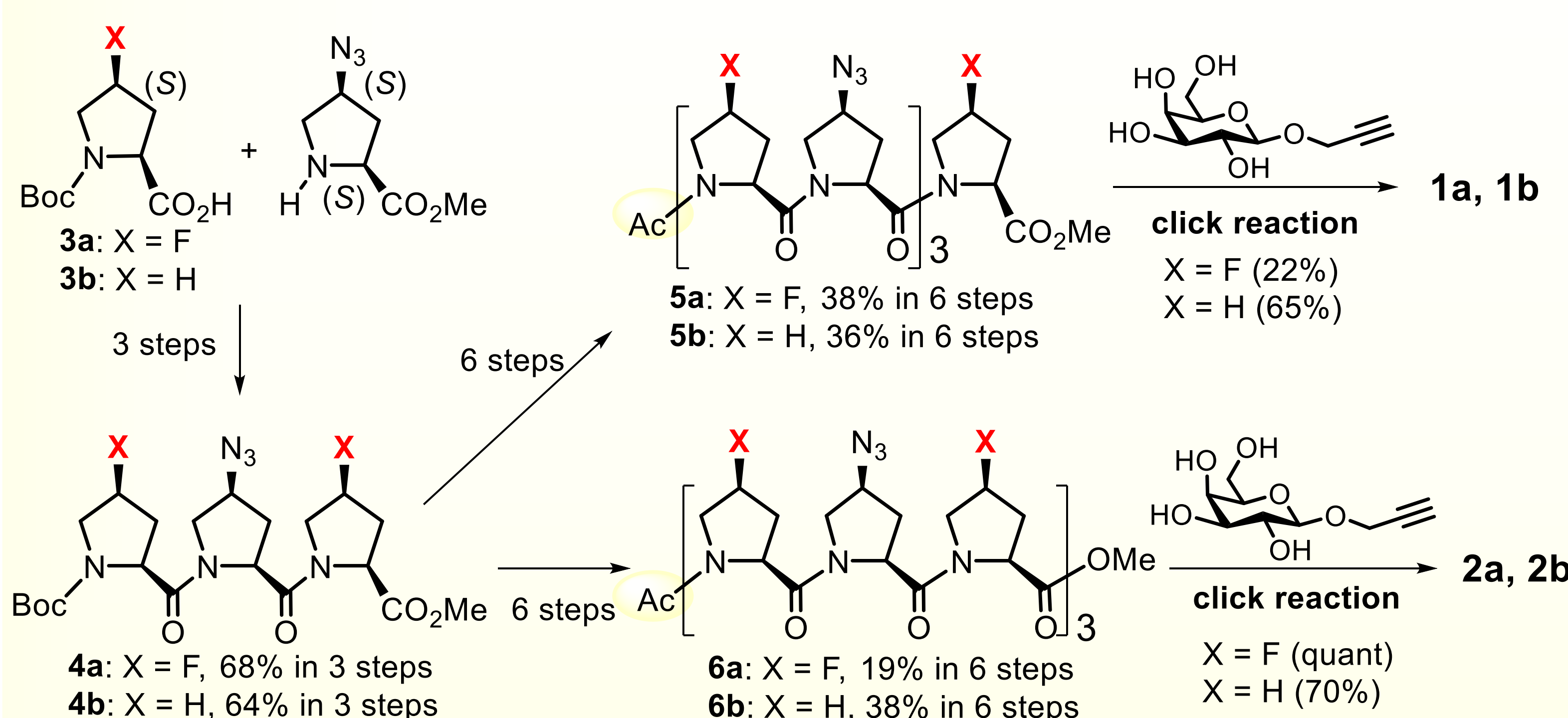


- 優れた不凍作用 (IRI活性とTH活性)
- 巨大な分子量: 2.6-33 kDa
- Polyproline type II helix

Synthesis of Galactose-proline Oligomers

CDスペクトル

再結晶阻害 (IRI) 活性



○非フッ素体が弱いIRI活性を示した

Shibata N. et al., Chem. Commun. 2018, 54, 9749