

# 構造有機化学若手の会

東京大学理学系研究科

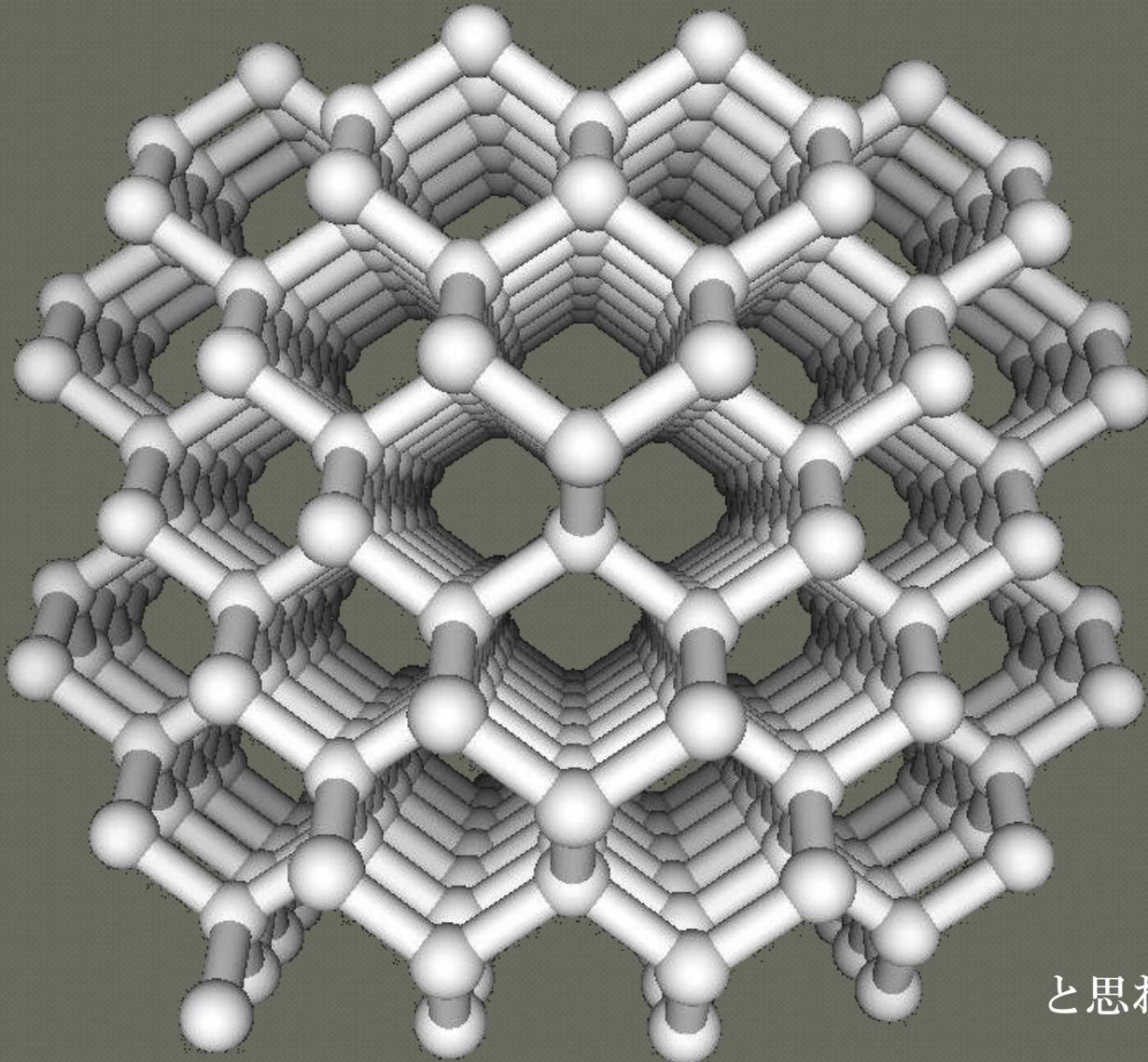
佐藤 健太郎

2010.8.8

分子の世界の  
ギネスブック

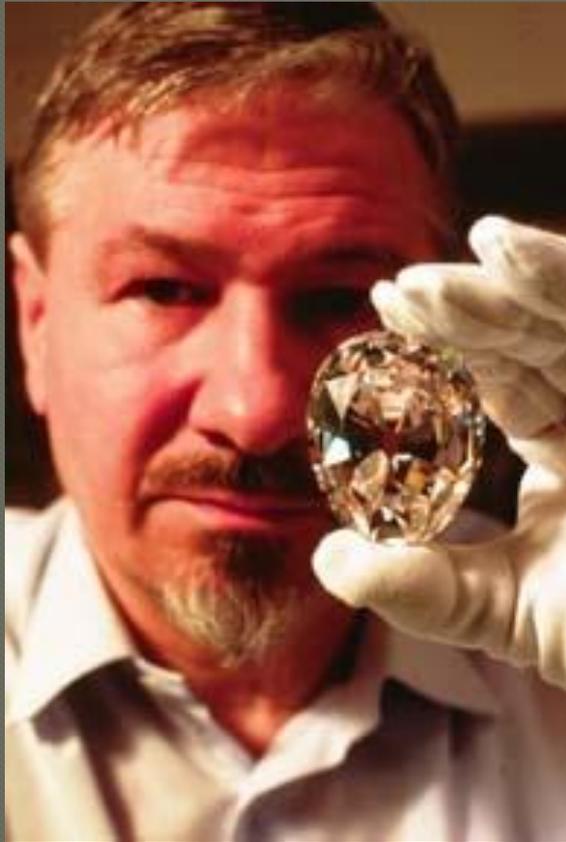
# 世界最大の分子

# ダイヤモンド



と思われます。

## 世界最大のダイヤは「カリナン」



530.20カラット

別名「Great African Star」

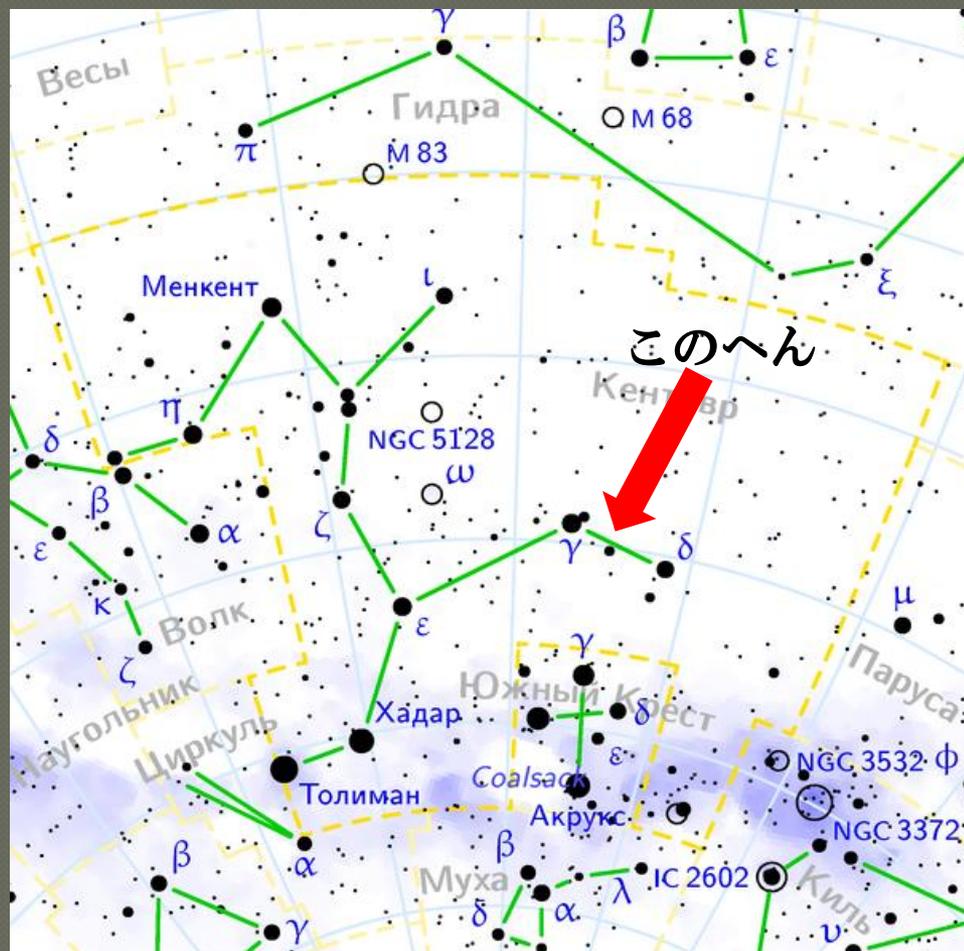
現在イギリスのロンドン塔に  
展示されている

原石は長さ101mm・高さ63.5mm  
幅50.8mm

3106カラット！

炭素原子 $3.1 \times 10^{25}$ 個が結合した分子

# 宇宙最大のダイヤモンド・BPM 37093

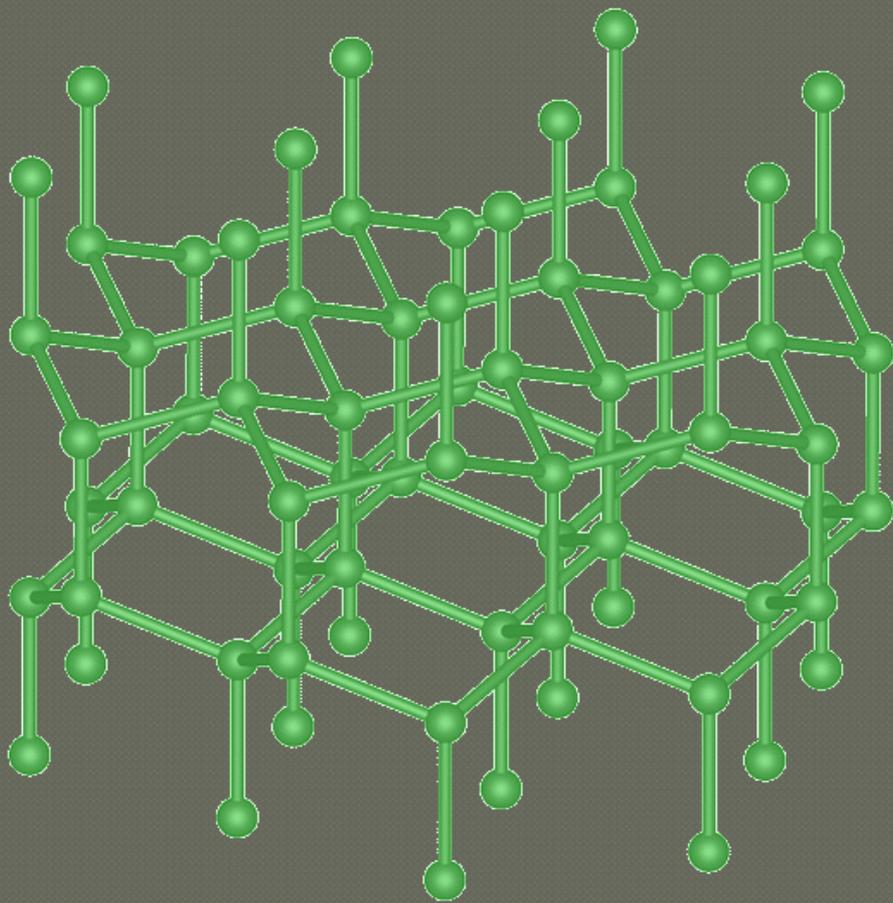


太陽の1.1倍ほどの質量を持つ  
白色矮星  
質量の90%が、結晶化した  
炭素から成ると考えられている

ビートルズの名曲「Lucy in the  
Sky with Diamonds」にちなんで  
「Lucy」と名付けられた

$5 \times 10^{29}$ kgほどの質量がある  
ほぼ地球の10万倍

# 最も硬い物質

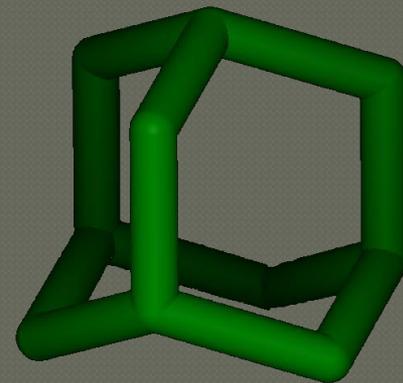
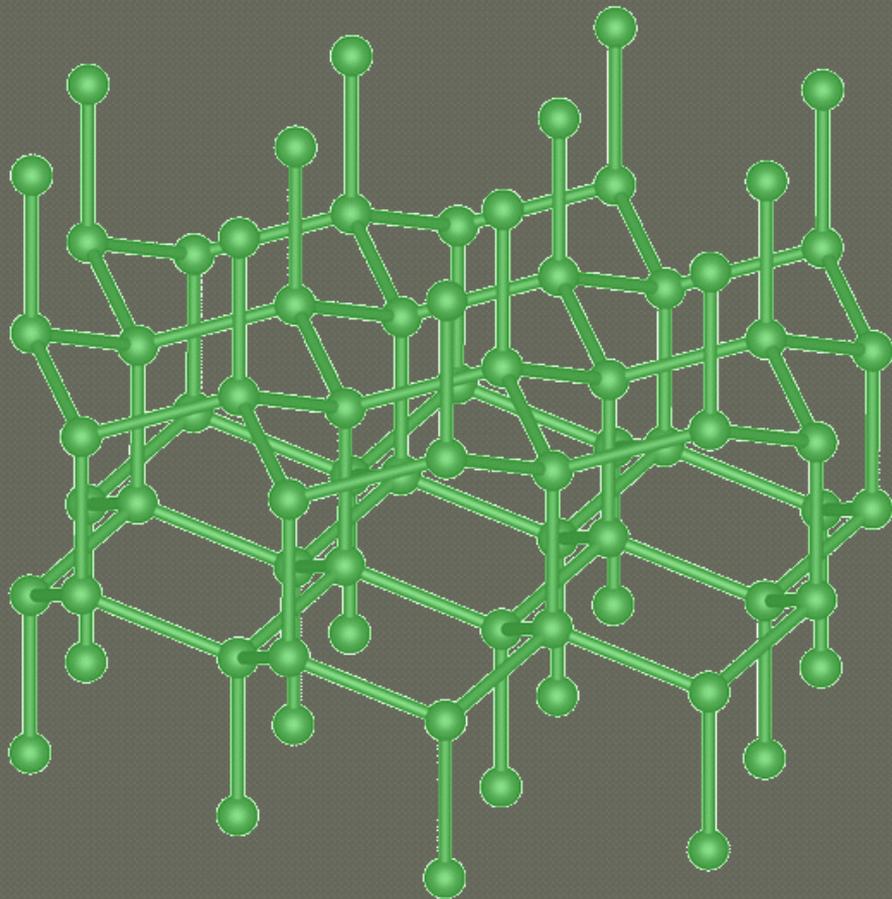


## ロンズデーライト

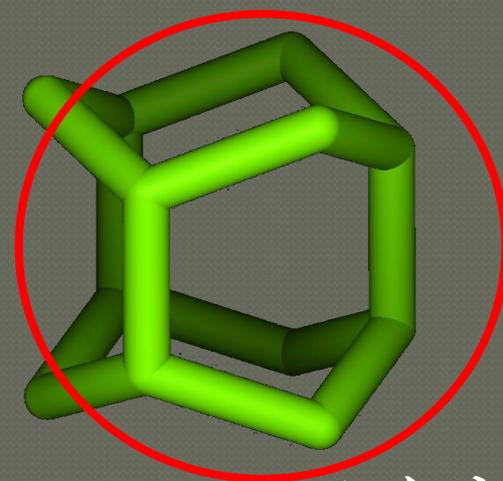
理論計算上、ダイヤモンド  
より58%硬い

隕石の衝突跡からわずかに  
見つかっている

# ロンズデーライトの構造

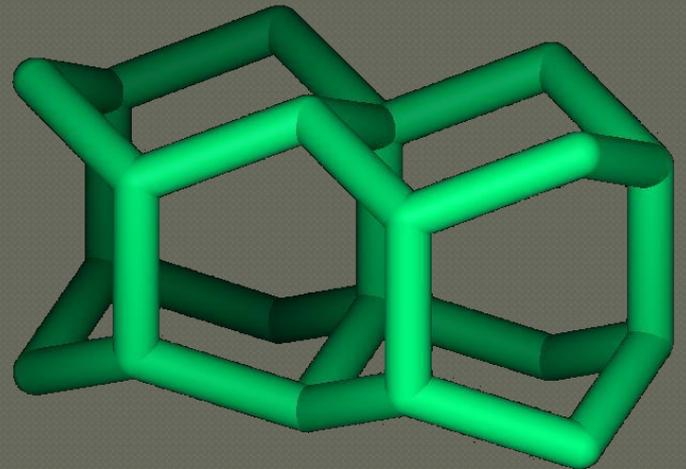
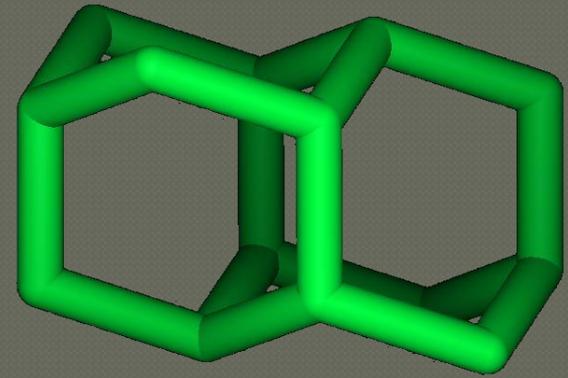
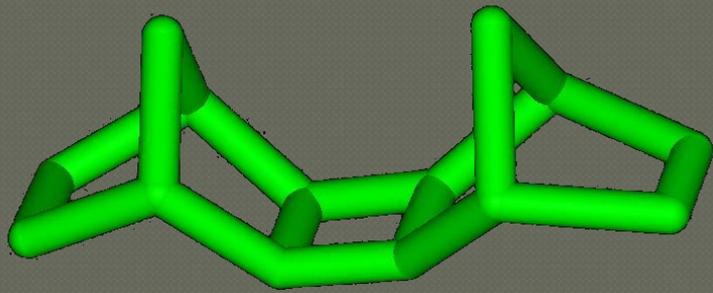


アダマンタン



アイサン

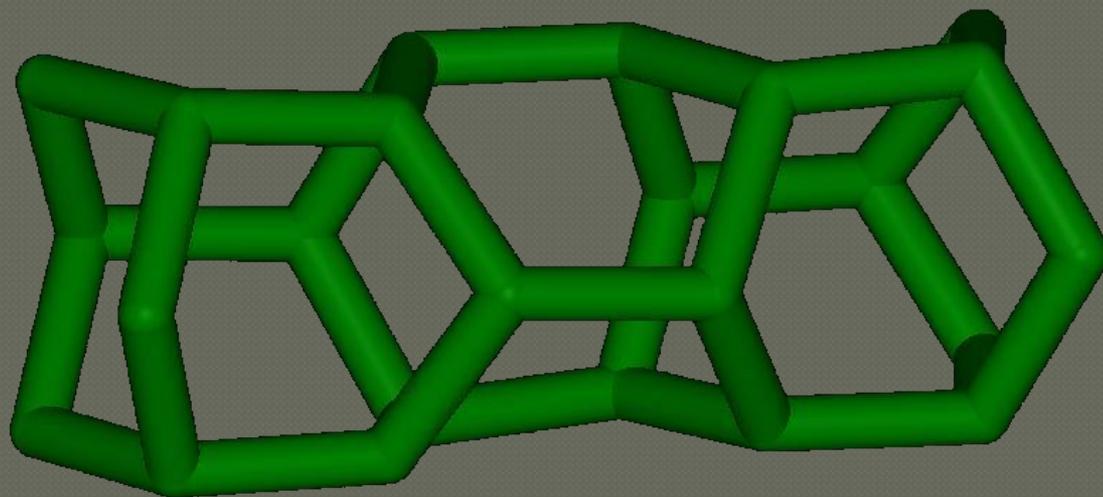
ダイヤモンドに似ているが、アイサン (iceane) を基本骨格とする



ダイヤモンドの部分構造合成は研究例が多いが、  
ロンズデーライトについてはほとんどなし

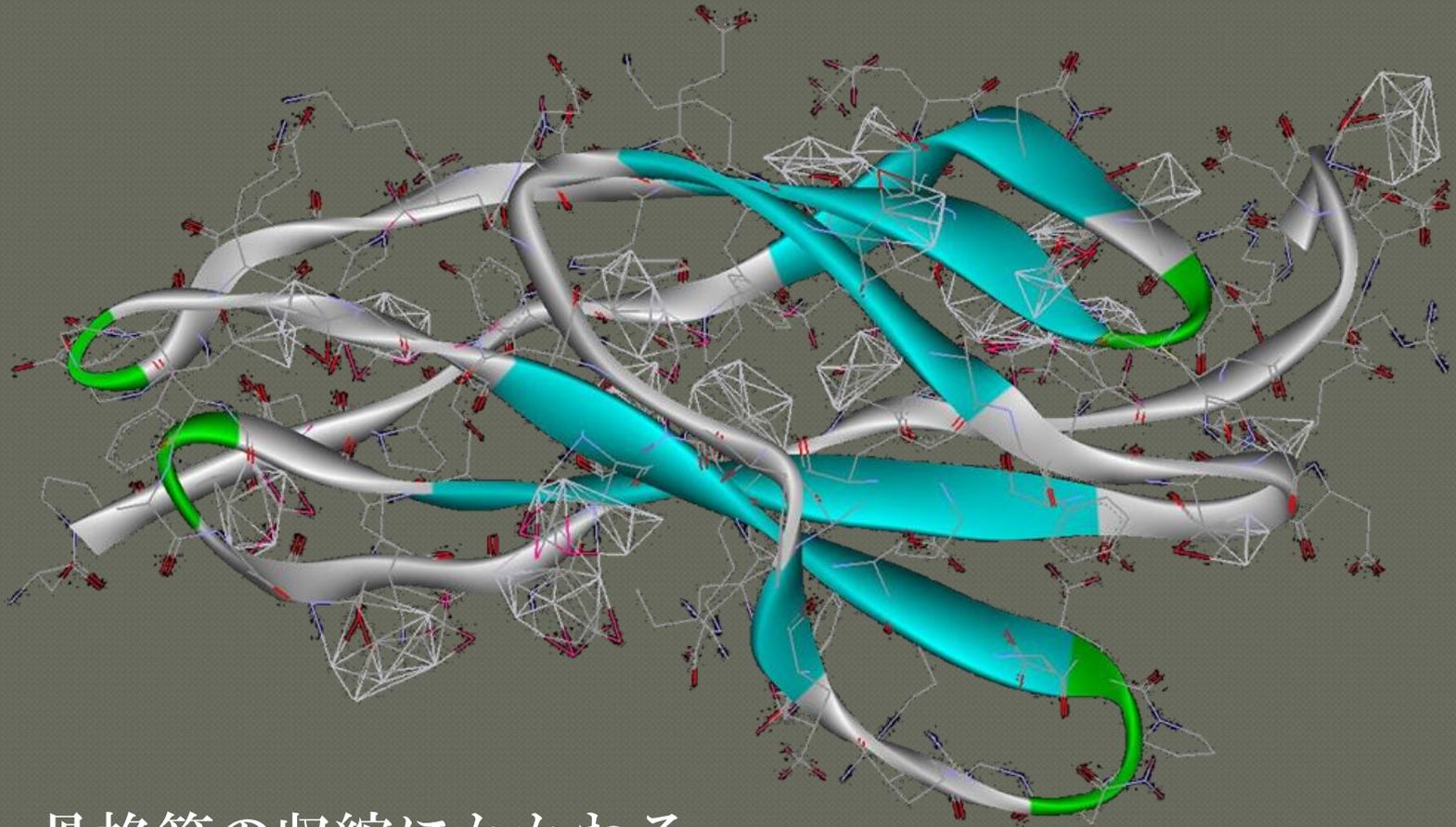
ということで、

ナノロンズデーライトの  
合成研究なんていかがでしょうか



結構穴場かもと思うのですが。

# 最大のタンパク質・タイチン



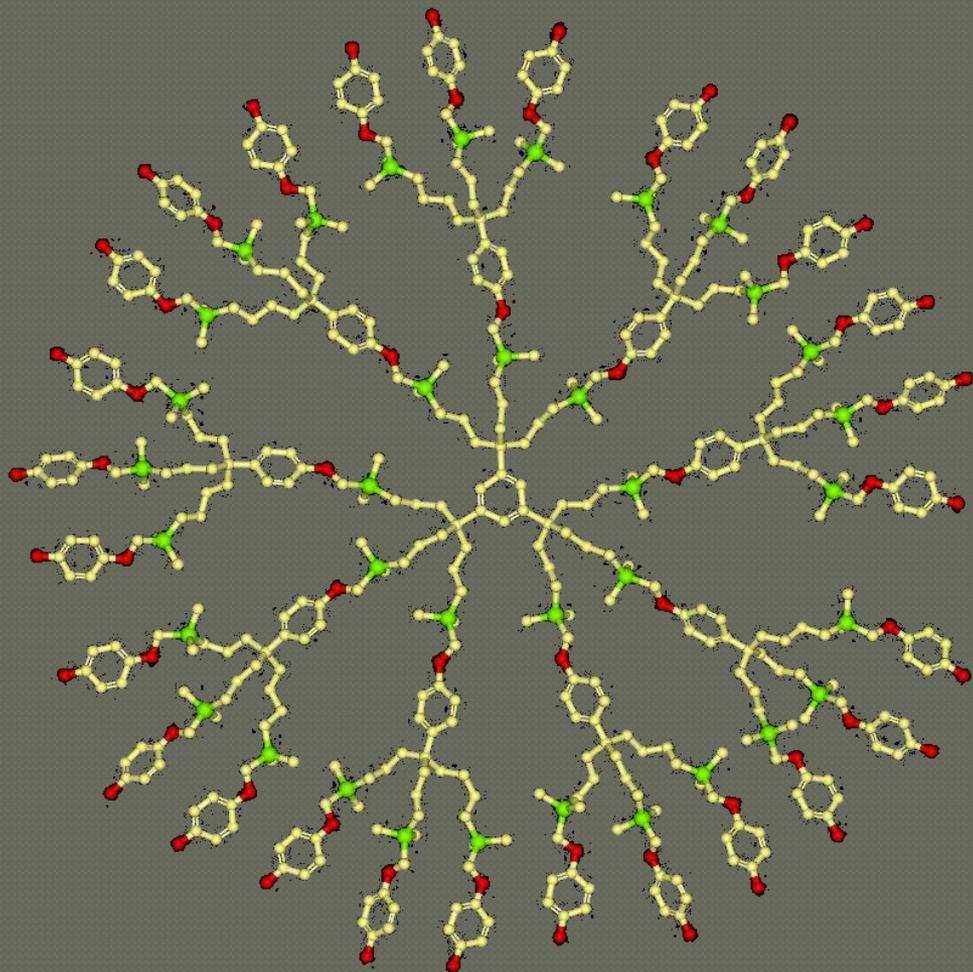
骨格筋の収縮にかかわる

26,926アミノ酸 分子量2,993,451

分子式 $C_{132983}H_{211861}N_{36149}O_{40883}S_{693}$



# 化学合成された最大の分子



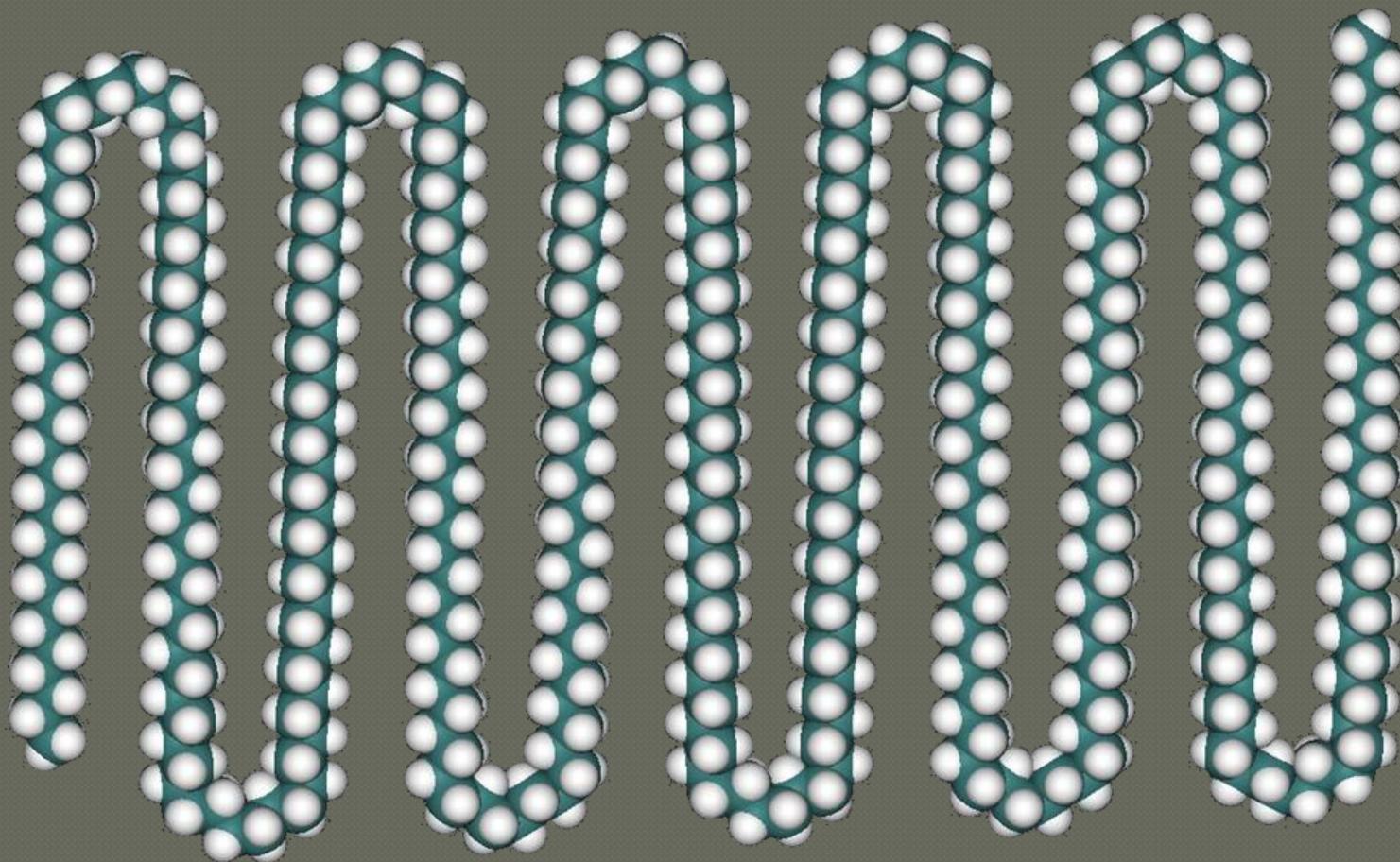
デンドリマー構造  
第7世代まで合成、外側に  
19683個のフェロセンが  
くっついている  
分子量は1600万！

(ただし、MSでは1200万程度のピークが  
見えているのみ)



# 最長の分子

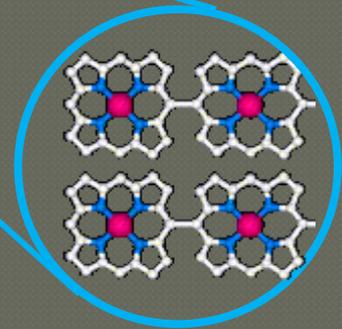
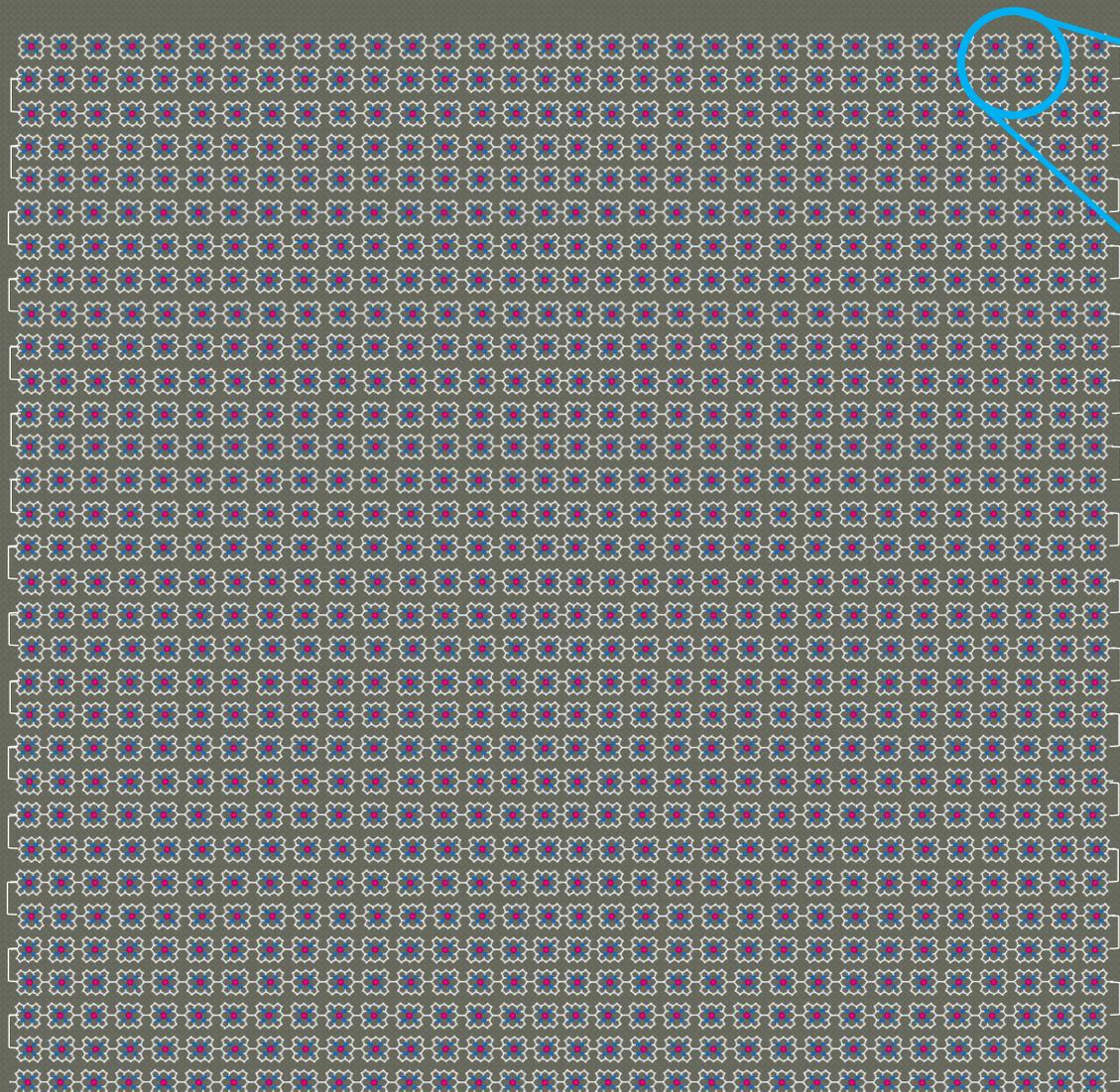
# 最長の直鎖アルカン・ $C_{390}H_{782}$



ポリエチレンの結晶化過程研究のモデルとして合成

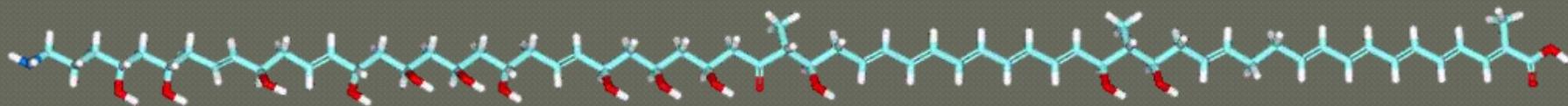
*Macromolecules* 2003, 36 5673 S. N. Magonov et al.

# 化学的に合成された最長の分子



ポルフィリン1024量体  
長さ0.8  $\mu\text{m}$   
もはや微生物レベル

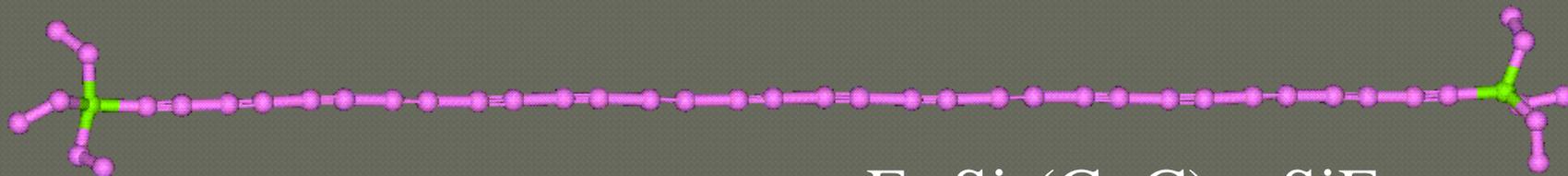
## 最長の炭素鎖を持つ天然物



リニアマイシン（炭素鎖62個）

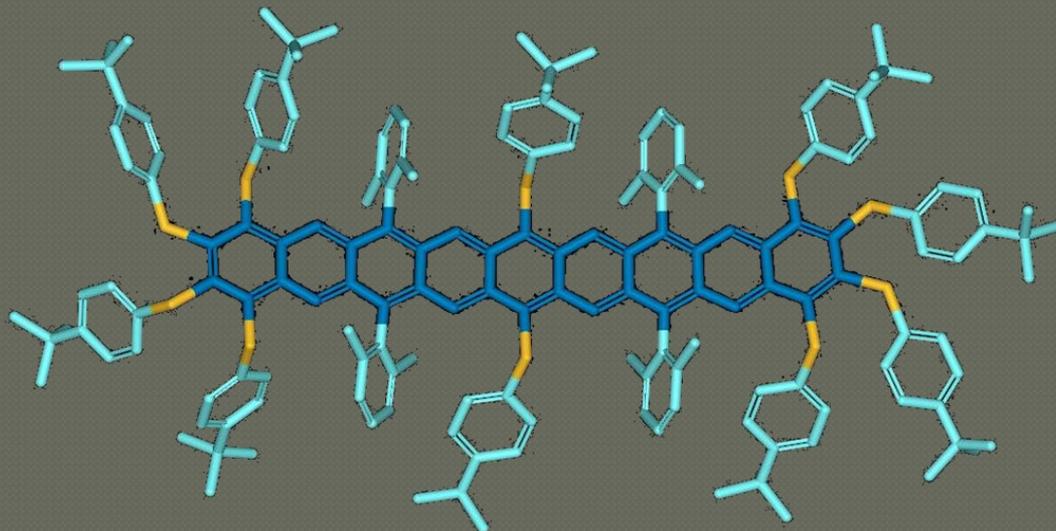
*Tetrahedron Lett.* 1995, 36, 2777

## 最長のポリイン



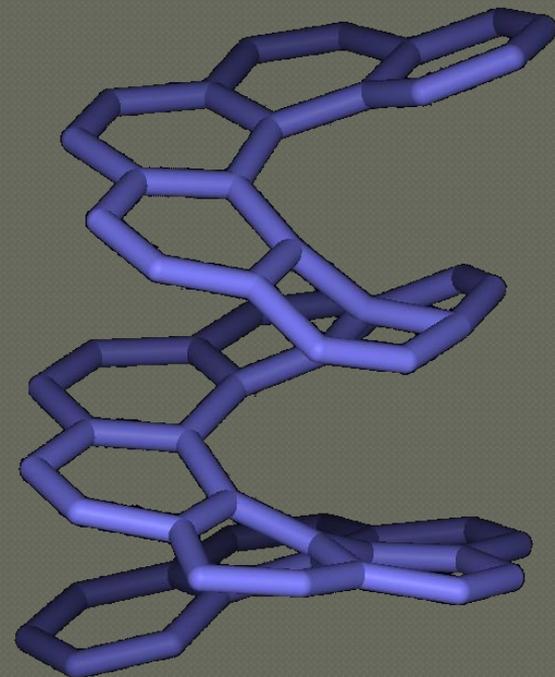
# 芳香環が長く連結した分子

## ポリアセン



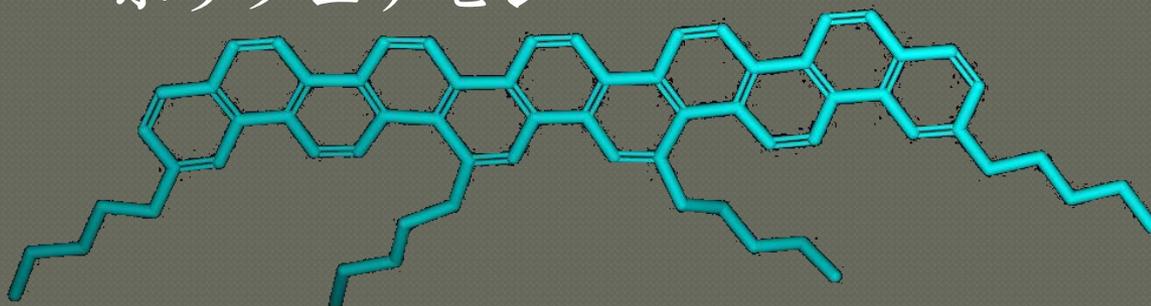
G. P. Miller *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132,1261

## ヘリセン



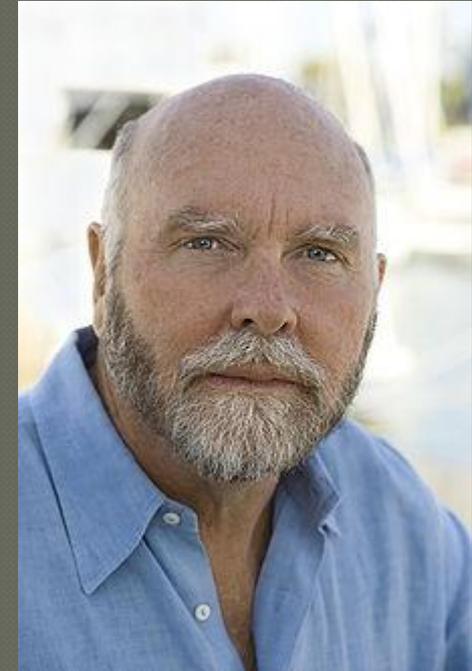
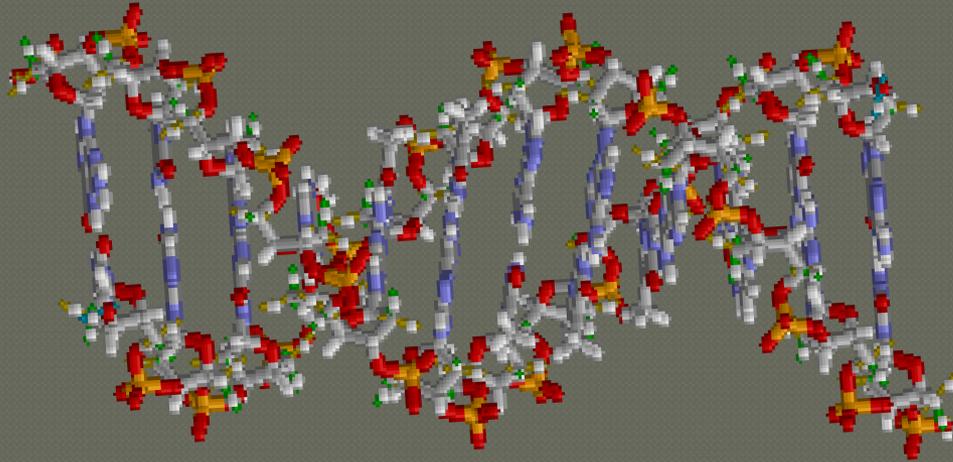
R. H. Martin *et al.*,  
*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*,  
1974, 13, 649.

## ポリフェナセン



F. B. Mallory *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 2121 (1997)

# 人工合成された最長の分子

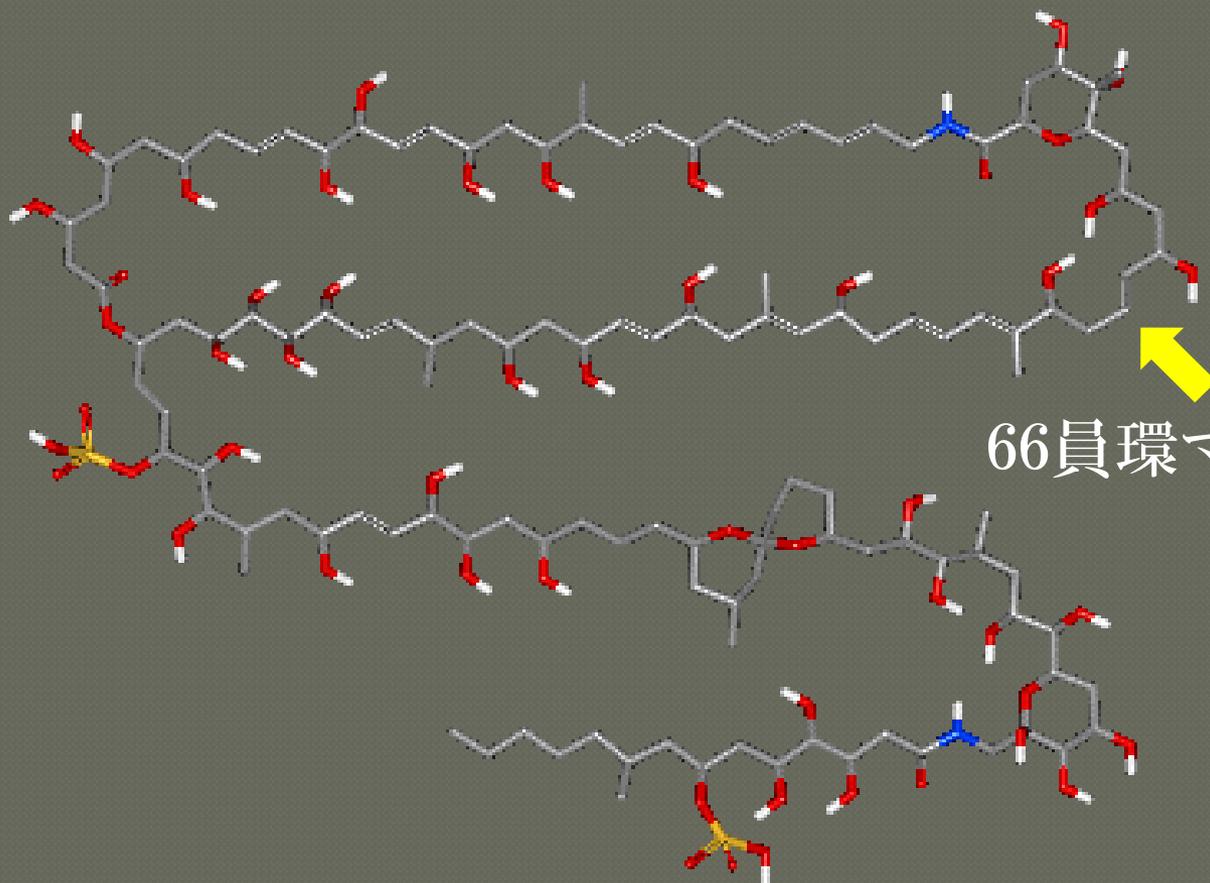


クレイグ・ヴェンターによって造り出された「人工細菌」の研究で、1,077,947塩基対のDNAが人工合成された。一直線に伸ばせば0.36mmの長さ

*Science* 329, 52 – 56 (2010)

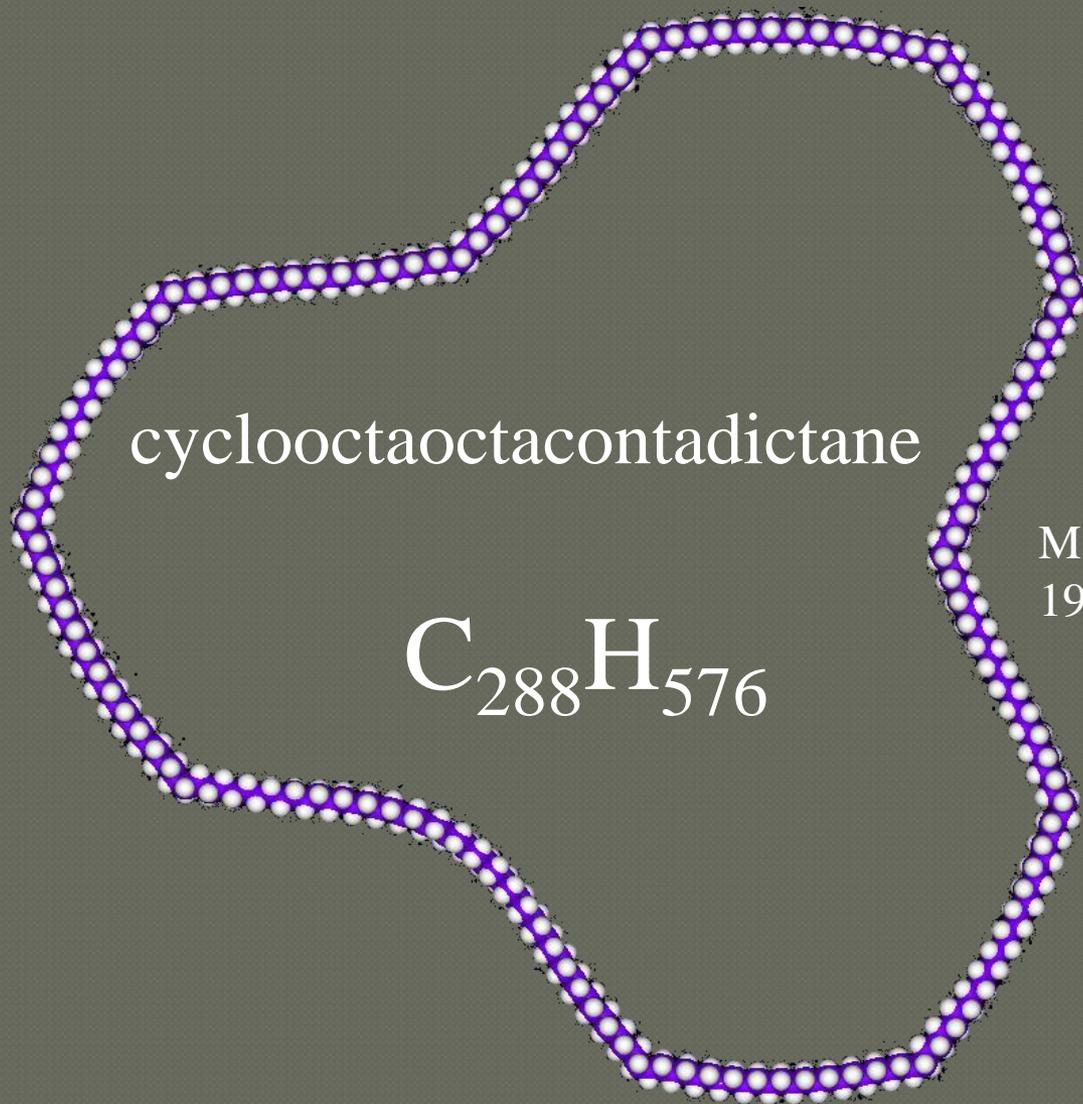
# 最大の環

# 最大のマクロライド・ zooxanthellamide C5



66員環マクロラクタム

# 最大のシクロアルカン

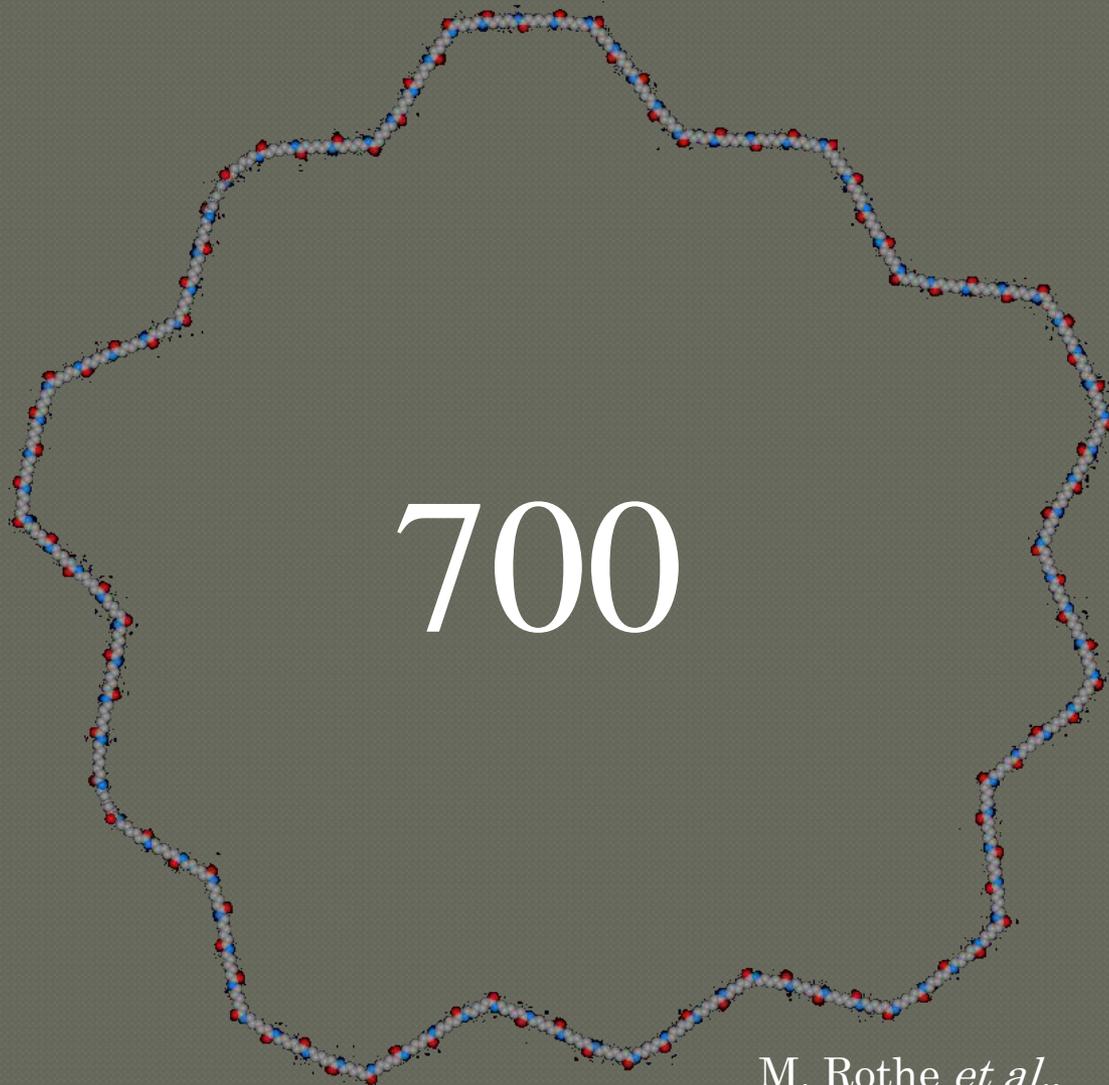


cyclooctacontadictane



Macromol. Chem. Rapid. Commun.  
1985, 6, 203

# 最大の人工環状化合物

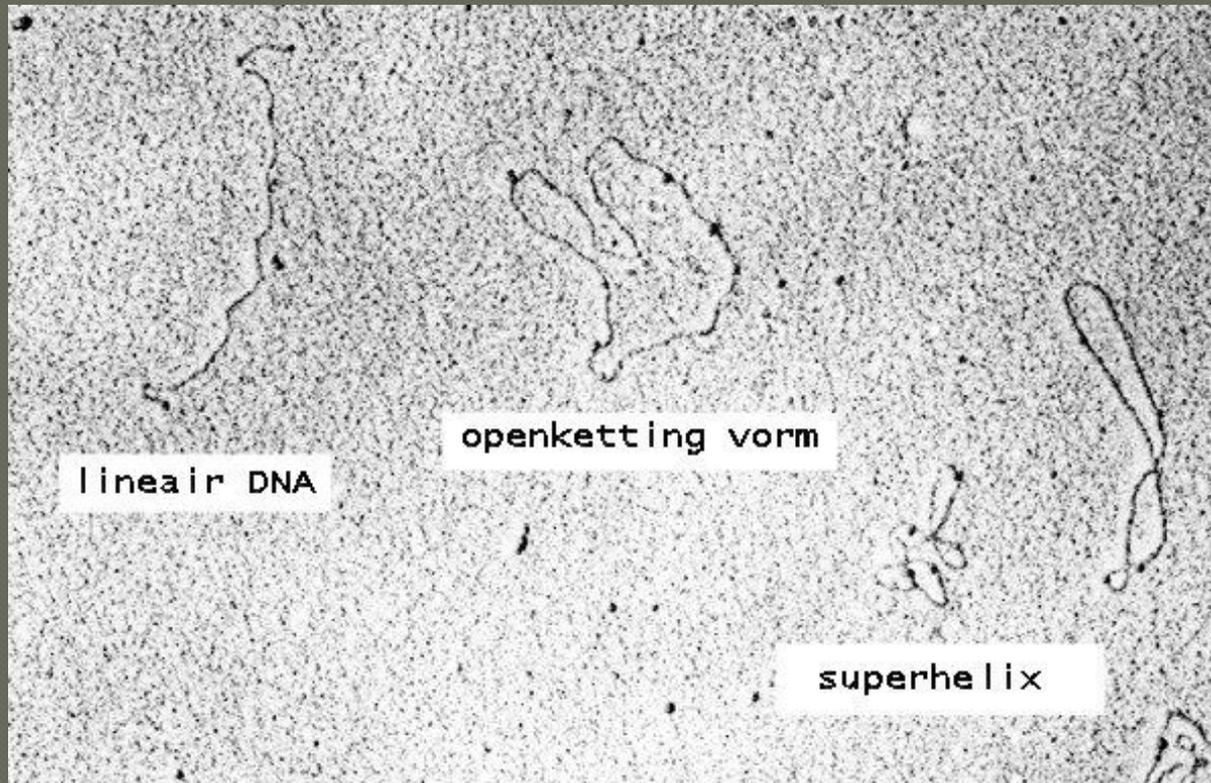


$\epsilon$ -カプロラクタムの  
環状100量体

J. A. Semlyen (ed.),  
*Large Ring Molecules*,  
Wiley, Chichester, 1 (1996).

M. Rothe *et al.*,  
*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2000, 39, 1458.

知られている最大の環は、環状DNAのプラスミド



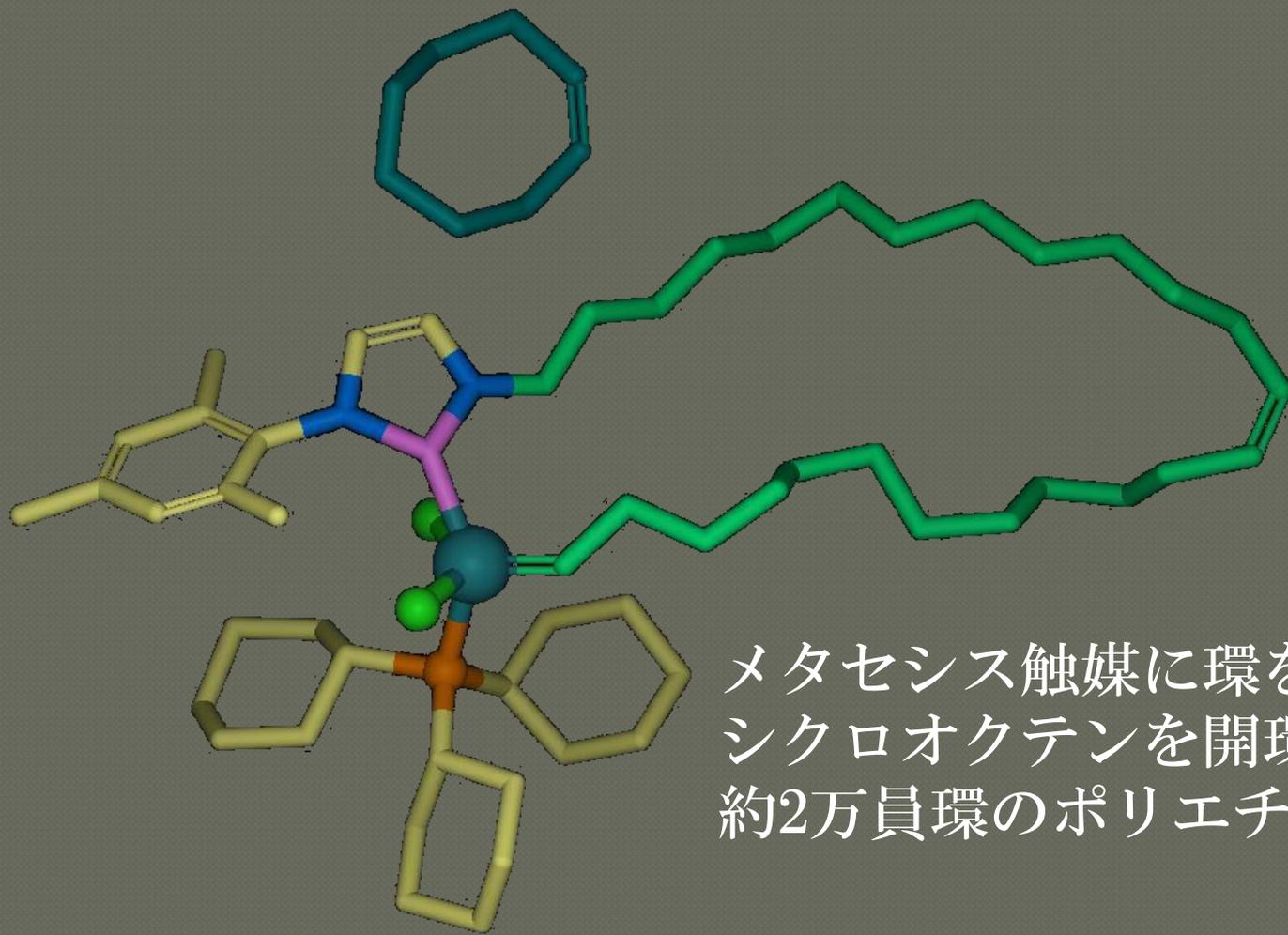
大腸菌の作るプラスミドには、  
約470万塩基対のものが知られている  
**約2800万員環！**

というわけで、

1000員環化合物を作る  
方法を考えてみて下さい

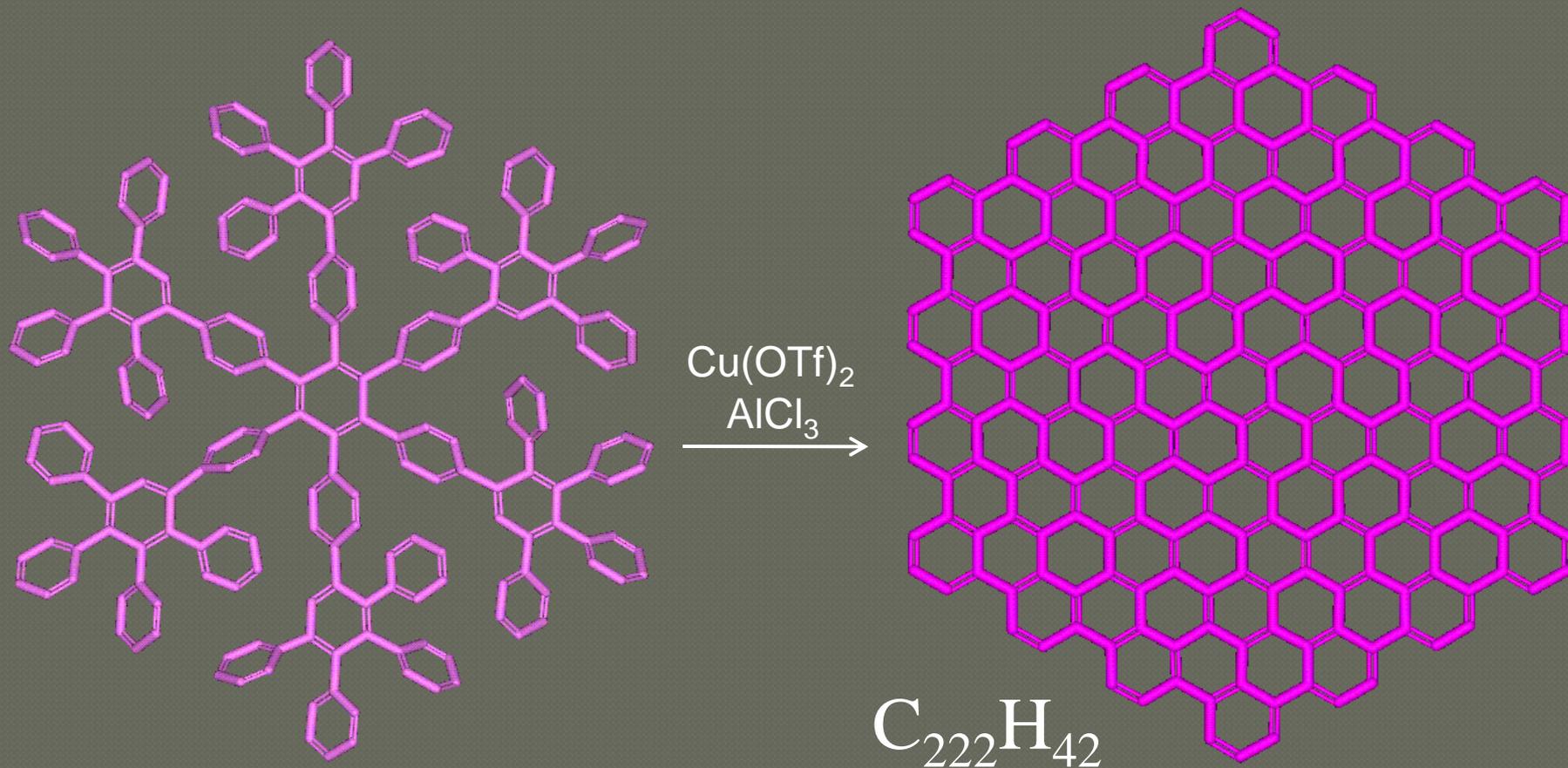
それでも大腸菌には  
勝てませんけど

# メタセシスによる環状ポリエチレン合成



メタセシス触媒に環を組み込み、  
シクロオクテンを開環重合  
約2万員環のポリエチレンを合成

# 最多の縮環系・91環系



K. Muellen et al. *Chem. Eur. J.* 2002, 8, 1424.

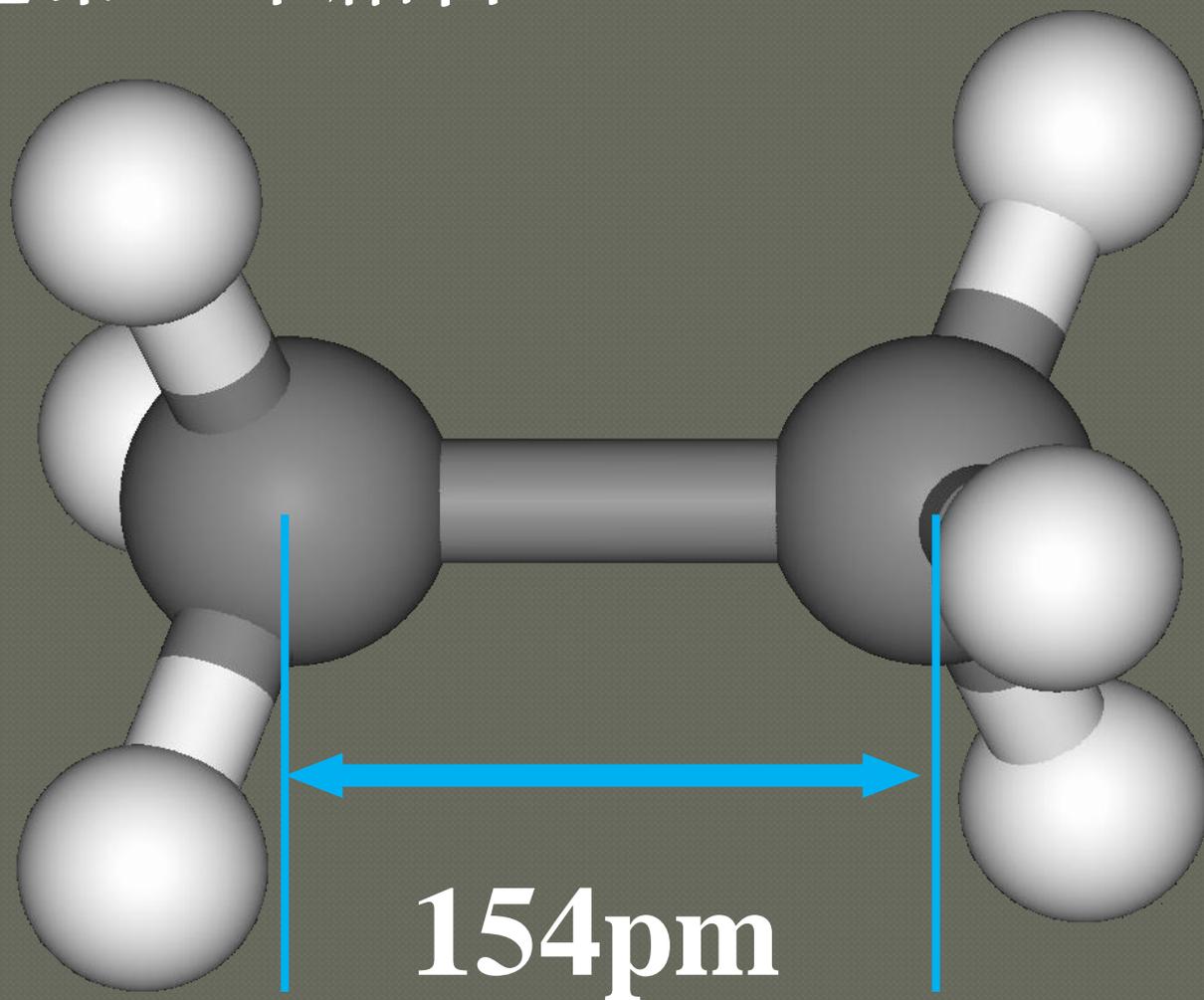
# 最多の環を持つ天然物 (高分子除く)

マイトトキシシン  
32の環を持つ

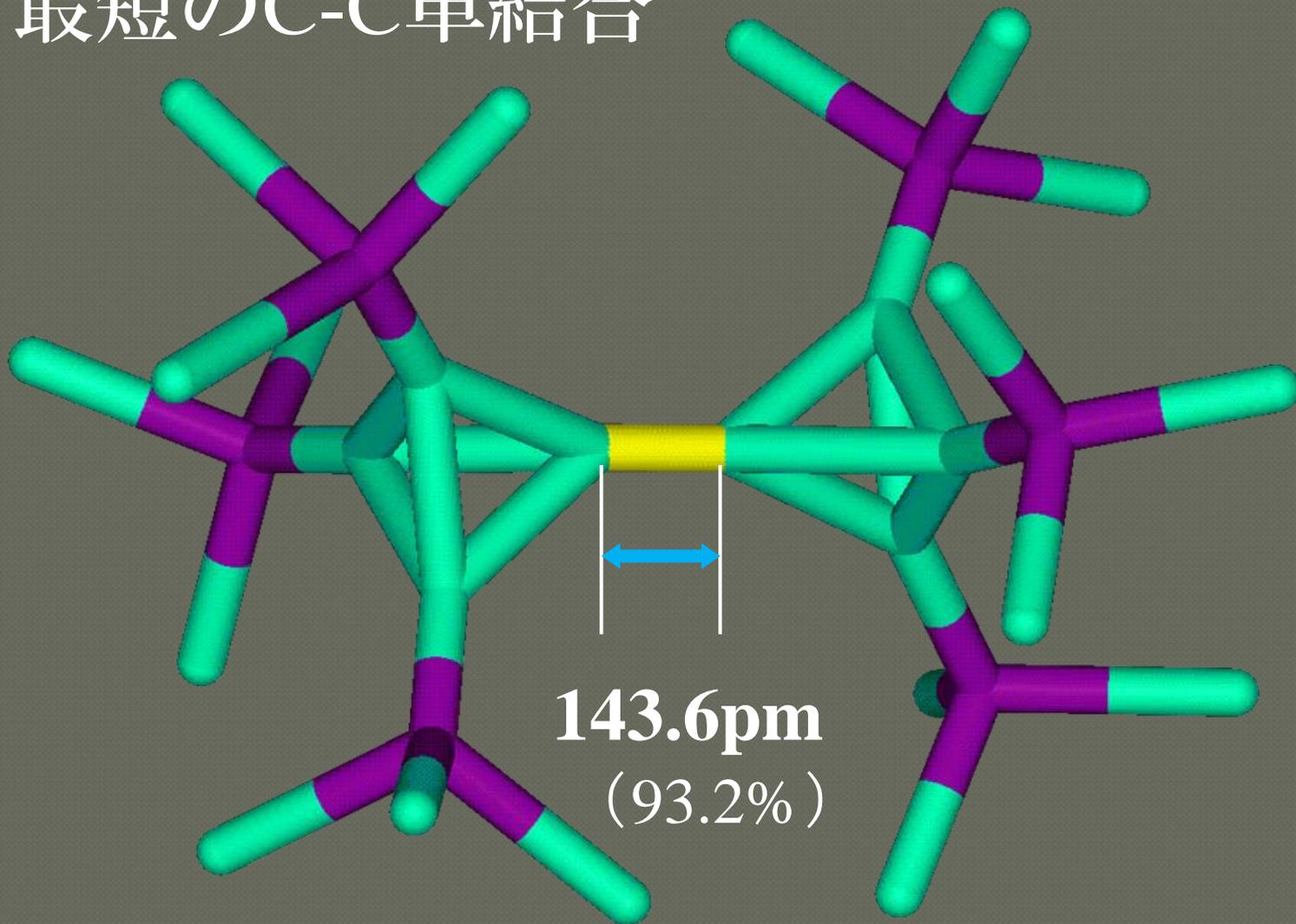
天然物中最大の分子量3422、最強の猛毒 ( $LD_{50}=0.05\mu\text{g}/\text{kg}$ )  
「最後の天然物」全合成は成るか？

# 結合編

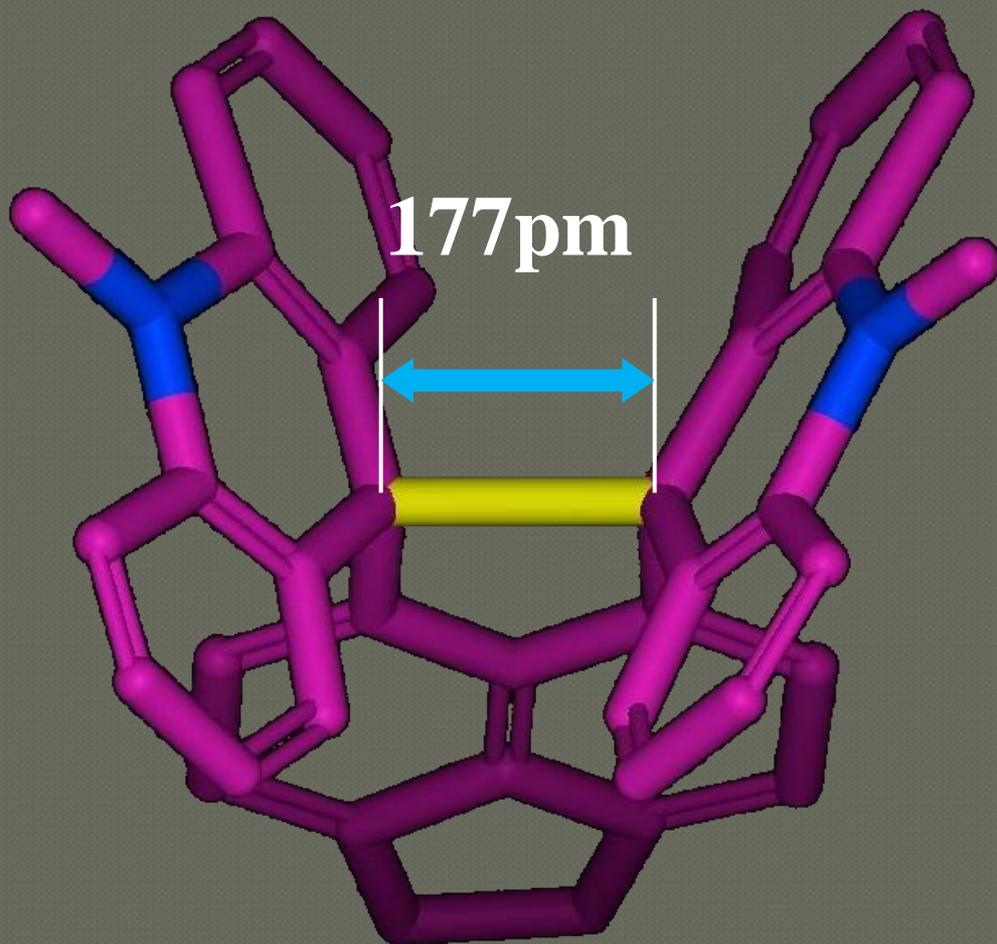
# 通常の単結合



# 最短のC-C単結合



# 最長のC-C単結合



通常の単結合の  
114.9%

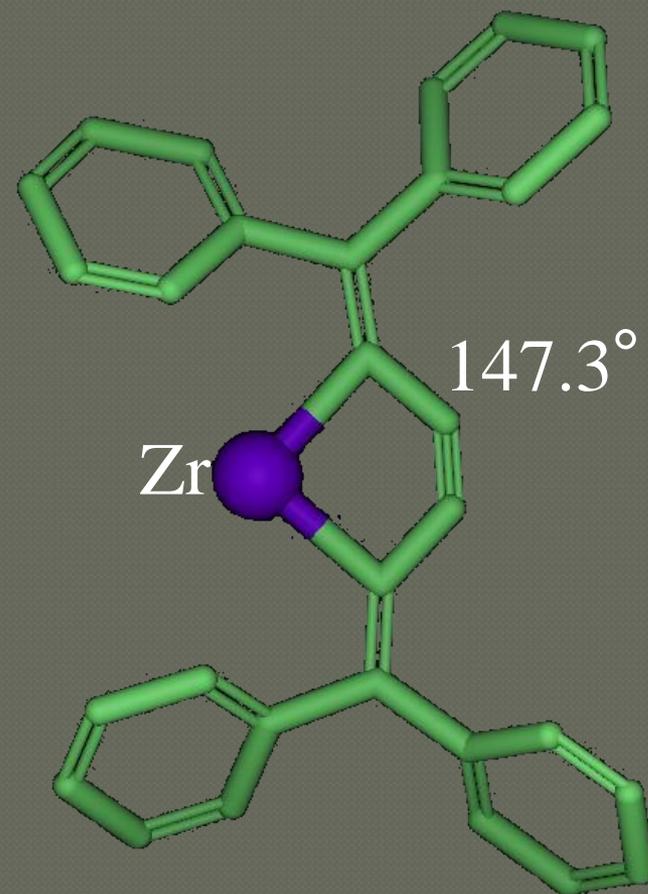
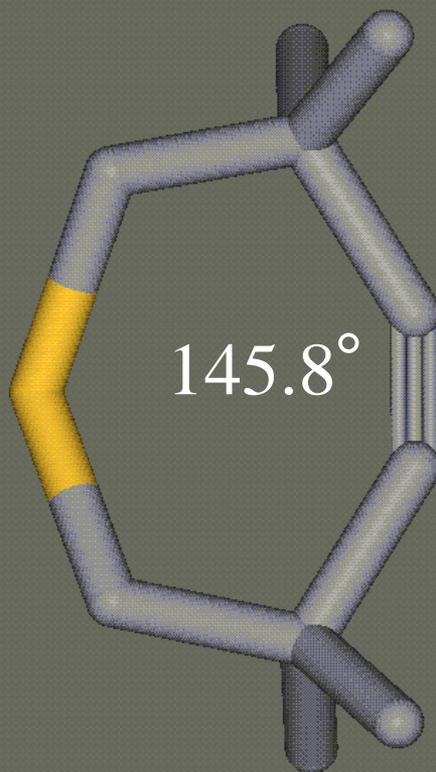
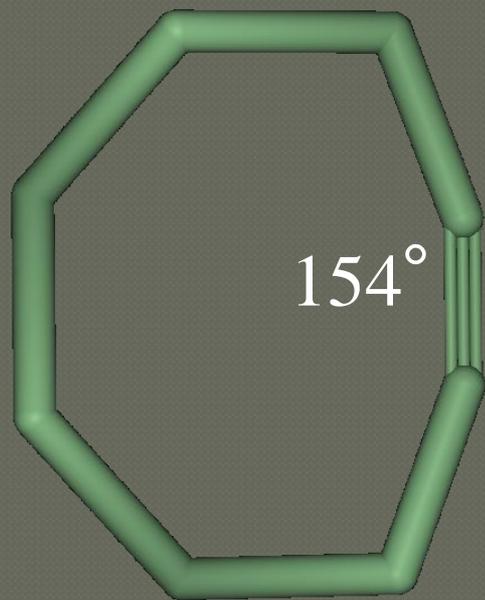
T. Suzuki *et al.* *Tetrahedron Lett.* 45, 8289-8293 (2004).

# 最もひずんだ結合角



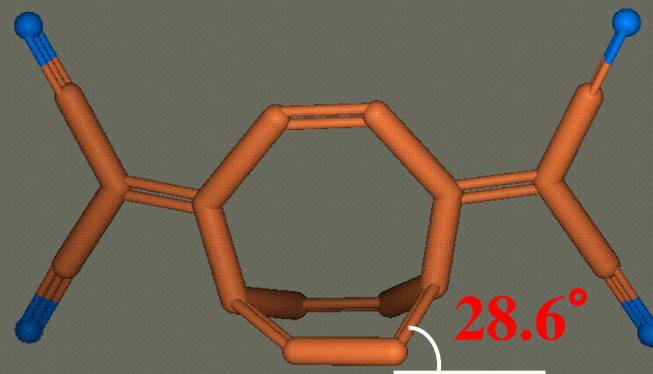
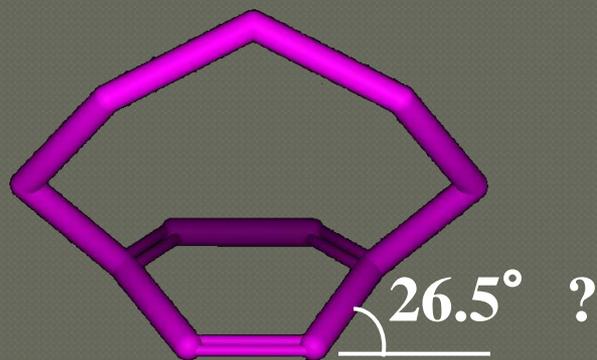
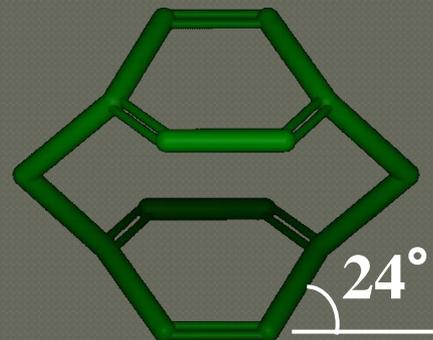
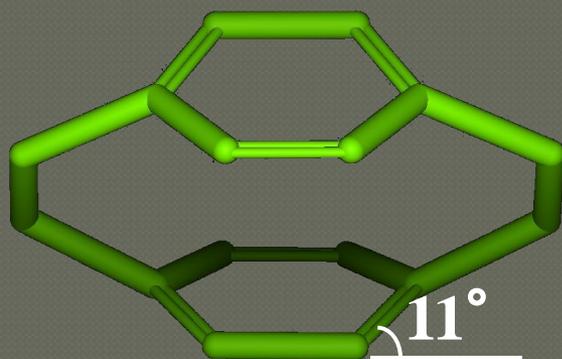
シクロプロペン骨格  
ひずんだ結合の二冠王

# 最もひずんだ三重結合

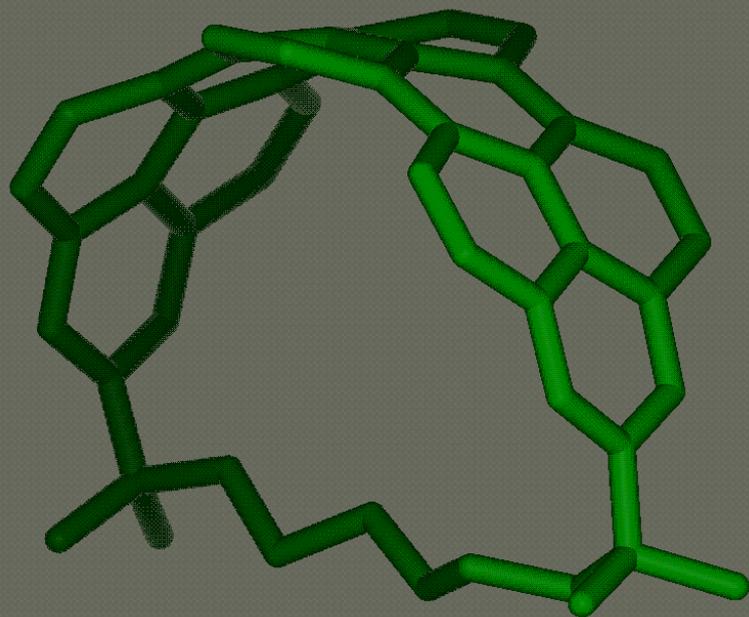


それにしても化学者というのは  
いろいろなものをひん曲げたがる人たちですね

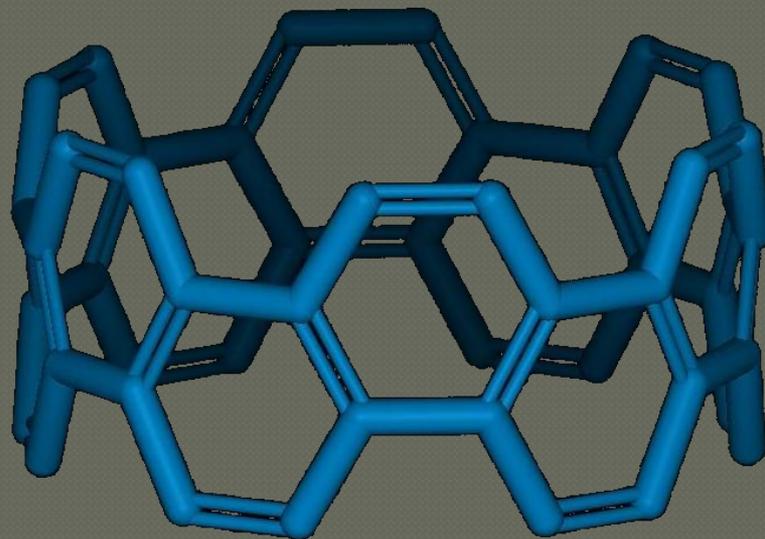
# 最も曲がったベンゼン環



# 最も“反った”芳香環



曲率 $179^\circ$

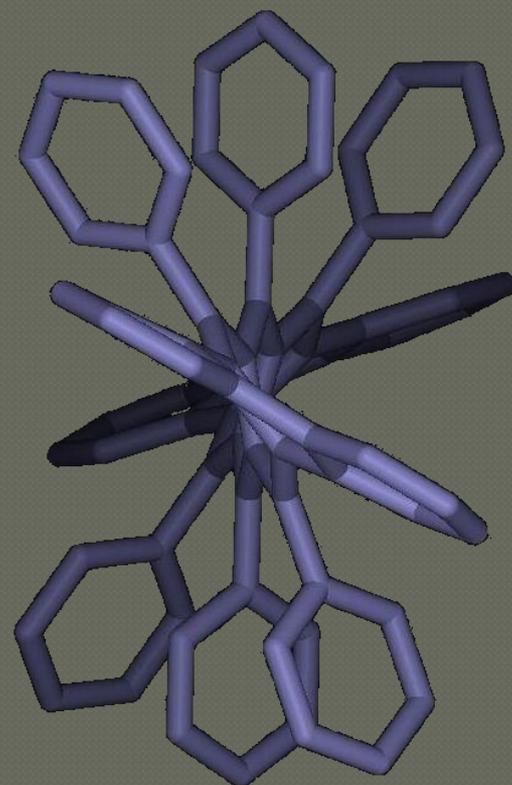
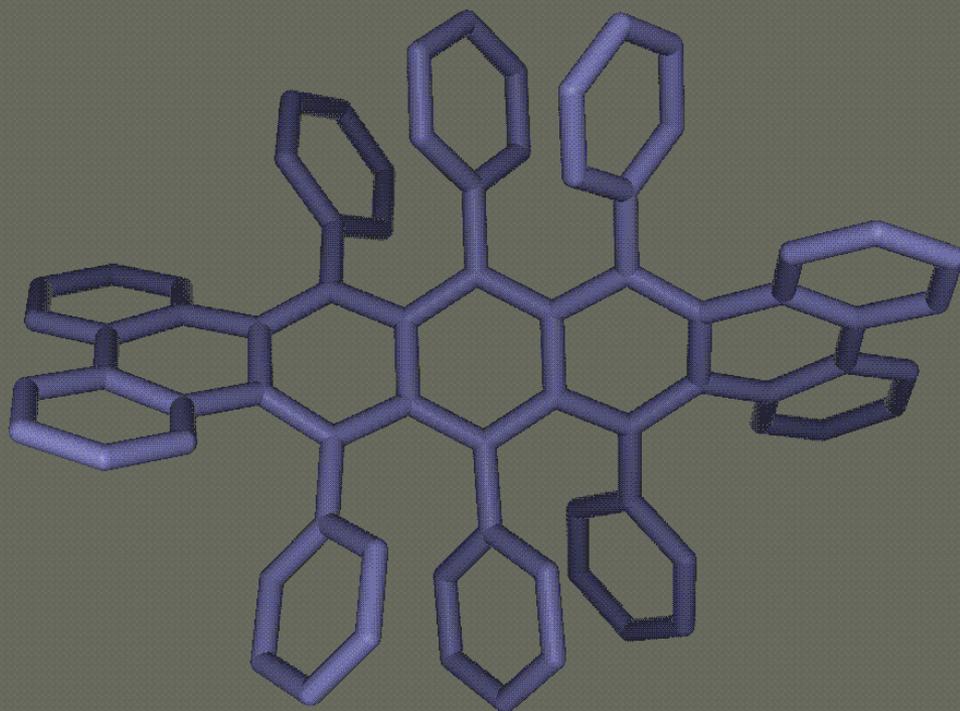


シクロフェナセン  
攻略は可能か？

G. J. Bodwell *et al.*

*Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48, 5487–5491

# 最もねじれた芳香環

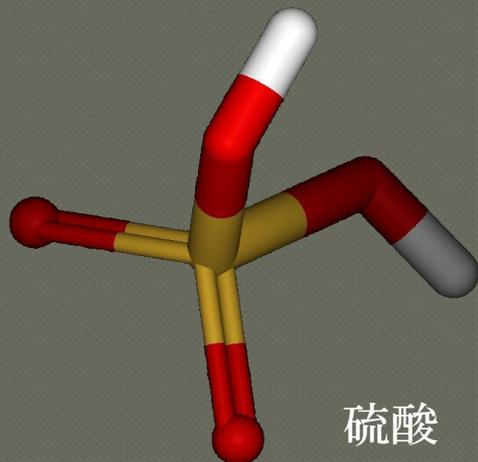


ねじれ角 $143.6^\circ$

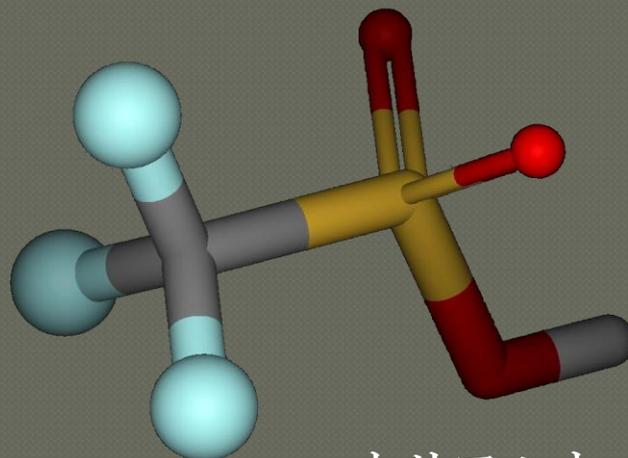
*R. A. Pascal Jr. et al., J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 11168*

最強の酸・塩基

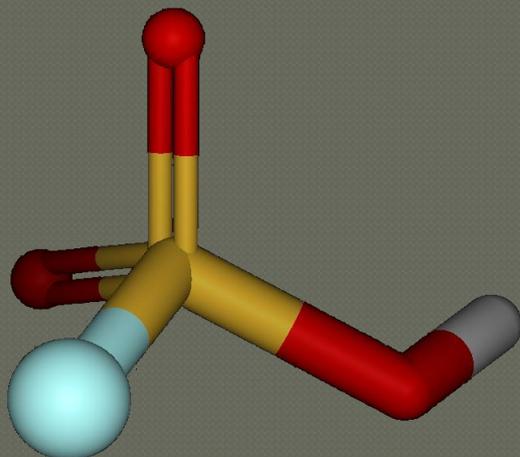
# 最強の酸



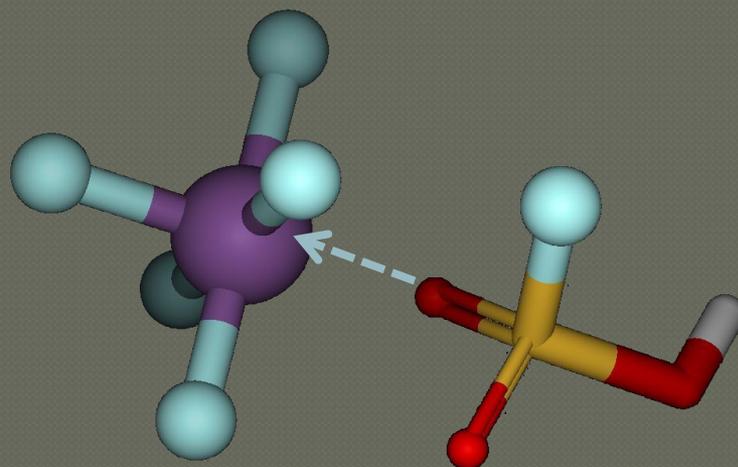
硫酸  
pKa=-3.0



トリフルオロメタンスルホン酸  
pKa=-14.0

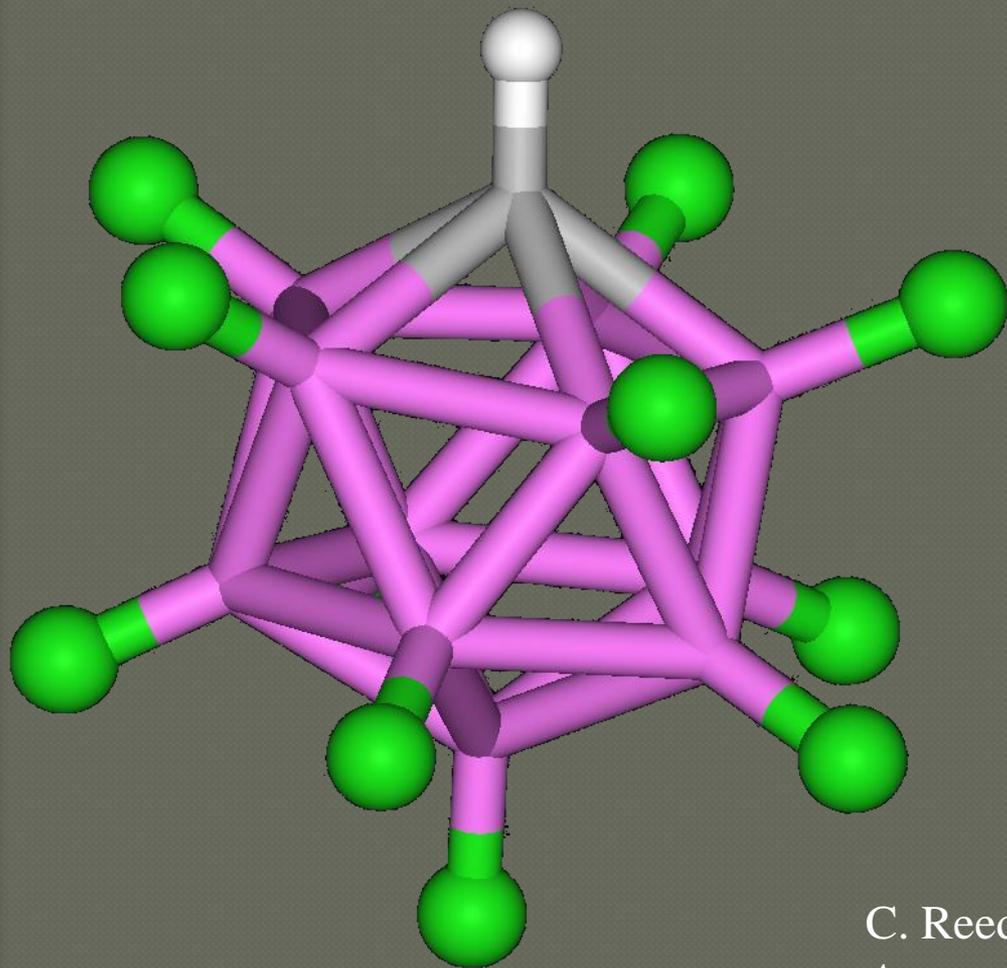


フルオロメタンスルホン酸  
pKa=-16.0



マジック酸  
pKa=-19.2

# 単独分子として最強の酸

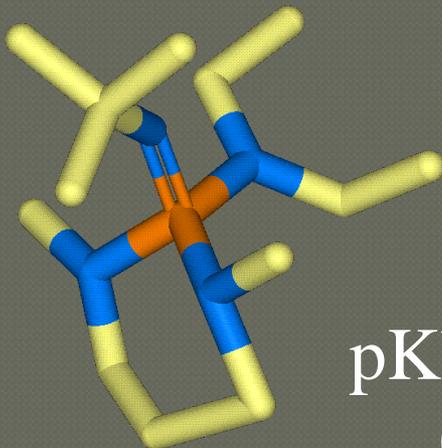


カルボラン酸  
[HCB<sub>11</sub>Cl<sub>11</sub>]-

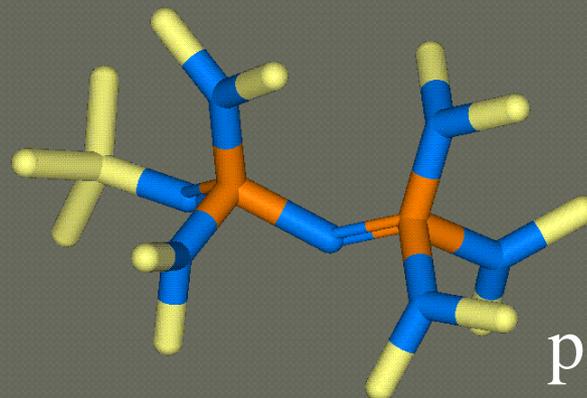
脱離基などとしても  
応用が進む

C. Reed *et al.*  
*Angew. Chem., Int. Ed.* **43**: 5352 (2004)

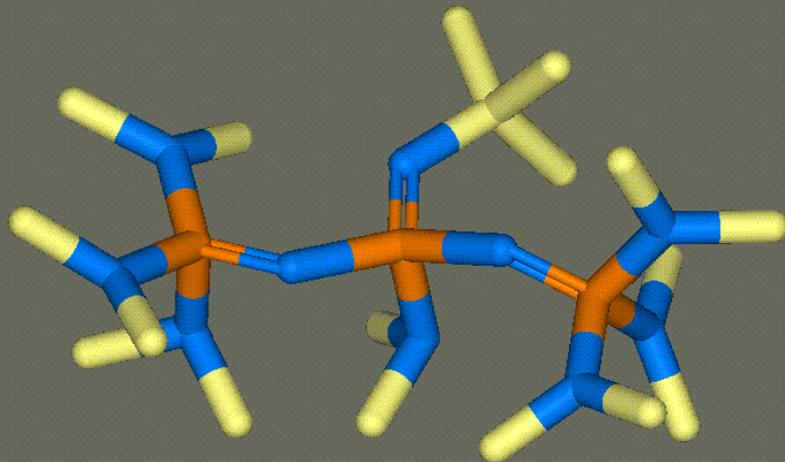
# ホスファゼン塩基 (Schwesinger塩基)



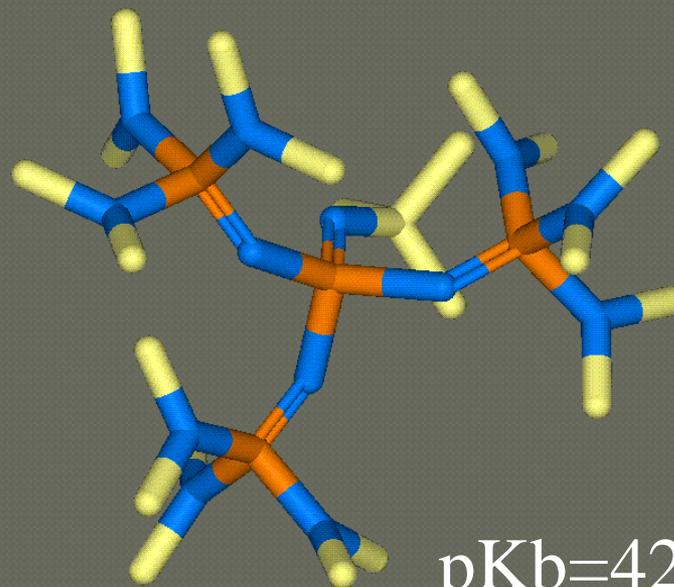
pKb=27.6  
(MeCN中)



pKb=32.6

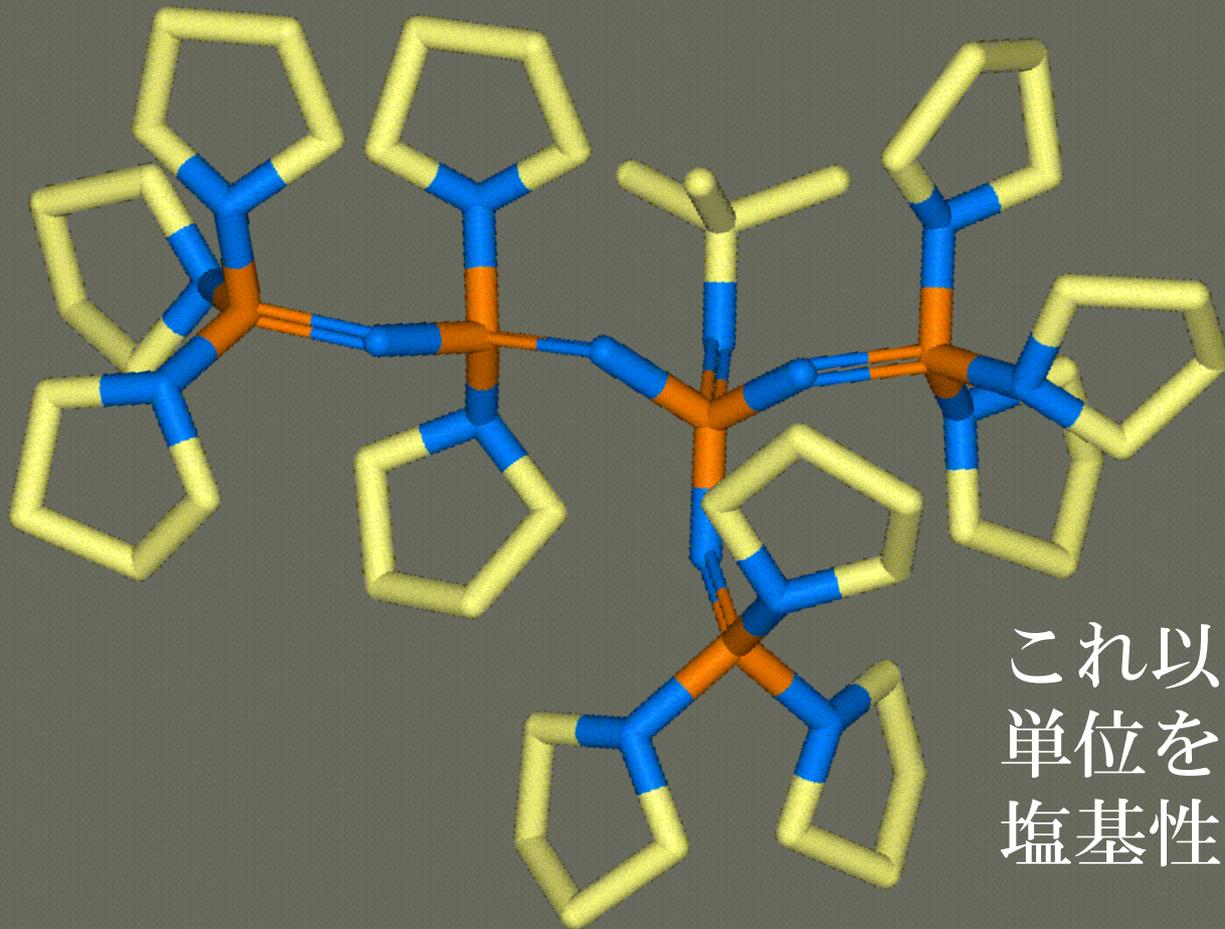


pKb=38.3



pKb=42.1

# 現在最強の有機塩基・P5Base



pK<sub>b</sub>=46.9

これ以上ホスファゼン  
単位をつないでも、  
塩基性は上がらない

では無機塩基で最強なのは



強さは測定しようがないそうです。

S. R. Kass et al. *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 105, 7647, (2008)

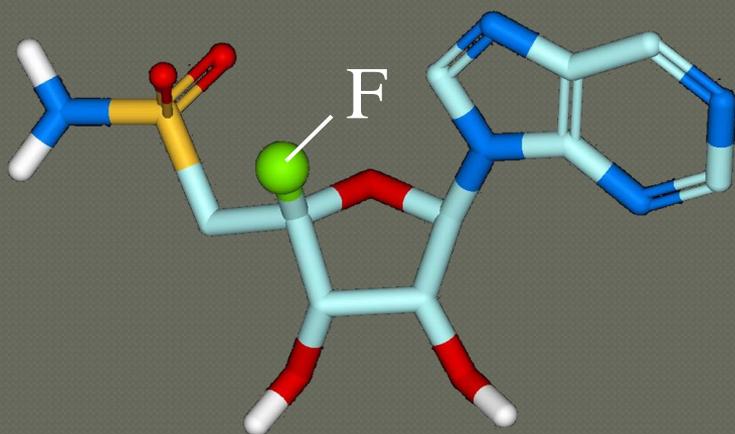
ということで、

さらに強力な有機塩基を  
設計してみてください

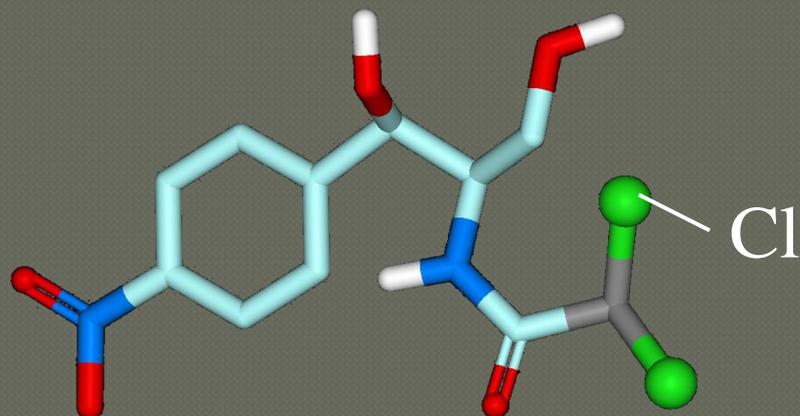
打倒  $t$ -BuLi !

# 元素編

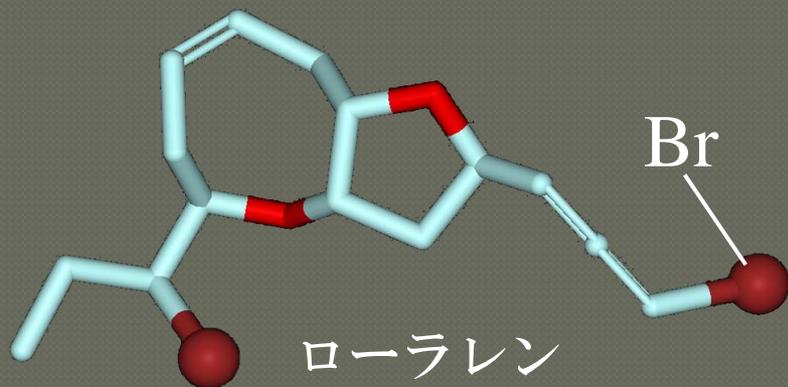
# 天然有機ハロゲン化物



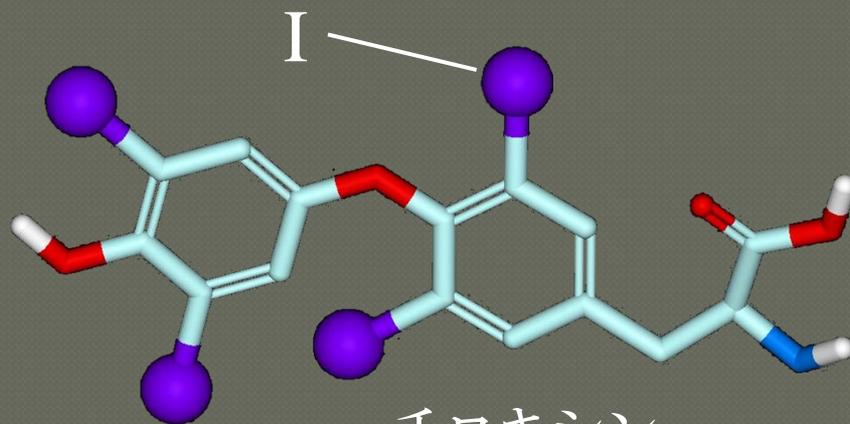
ステファシジン



クロラムフェニコール



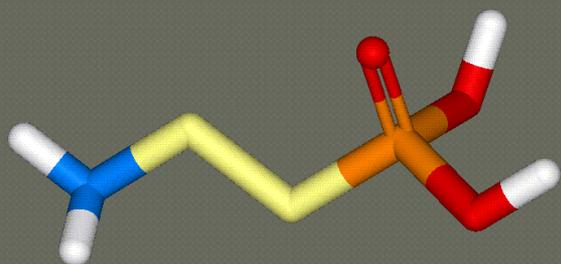
ローラレン



チロキシジン

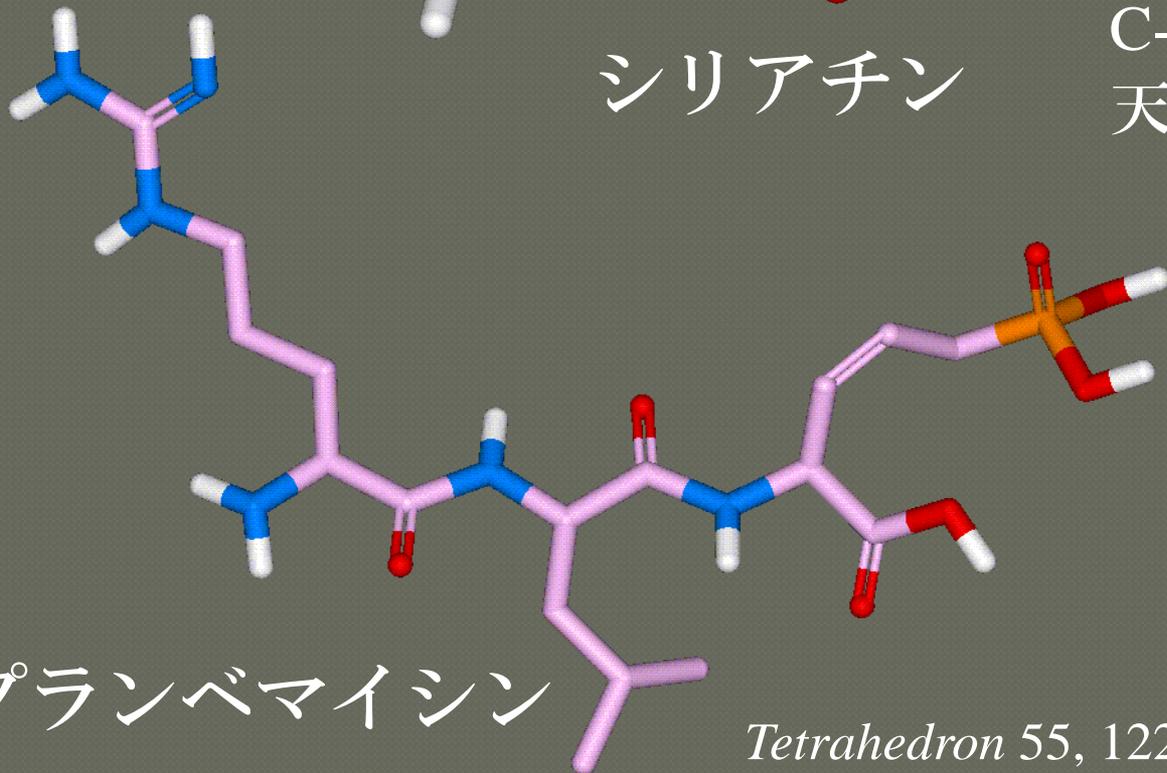
比較的珍しいが、ないわけではない

# 天然有機リン化合物



シリアチン

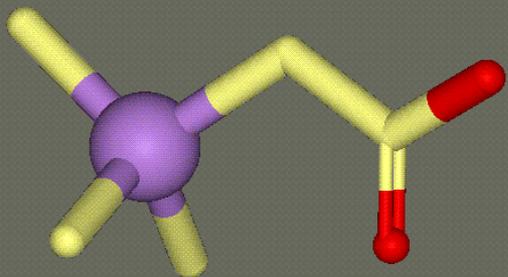
C-P結合を持つ  
天然物は希少価値



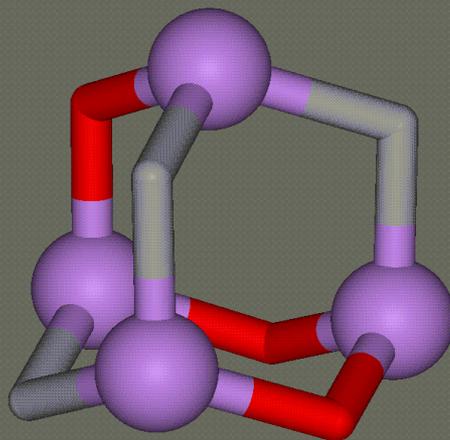
プランベマイシン

*Tetrahedron* 55, 12237 (1999)

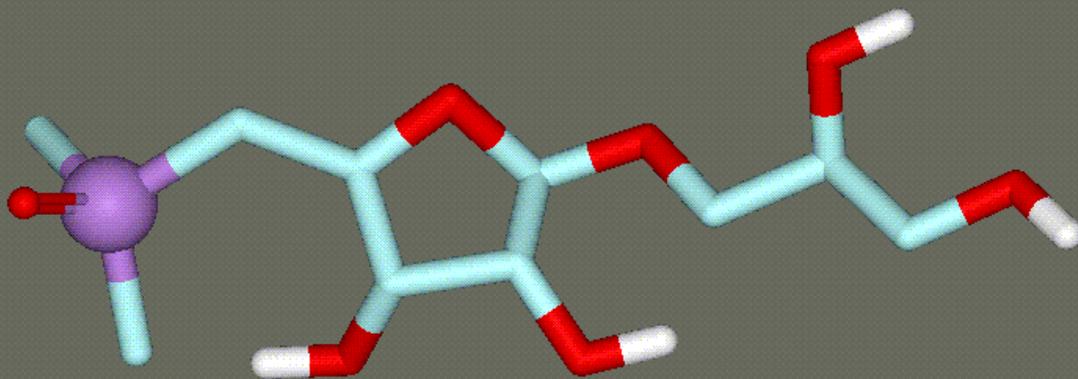
# 天然有機ヒ素化合物



アルセノベタイン



アルセニンA



ジメチルアルセノイルリボシド

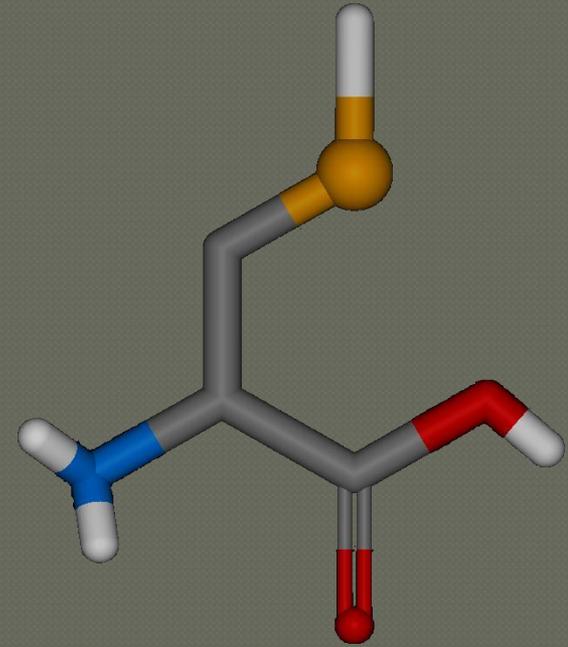
C-As結合を持つ  
天然物も存在する  
主に海洋生物が起源

*Organometallic compounds  
in the environment*  
P. J. Craig (2003)

# 天然有機セレン化合物

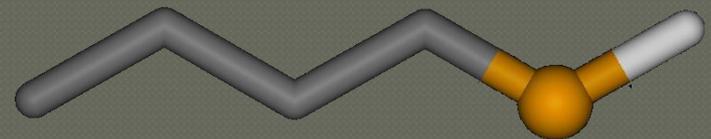
## セレノシステイン (Sec)

システインのSがセレンに  
置き換わったもの  
いくつかの酵素に含まれる  
「セレン欠乏症」も存在する



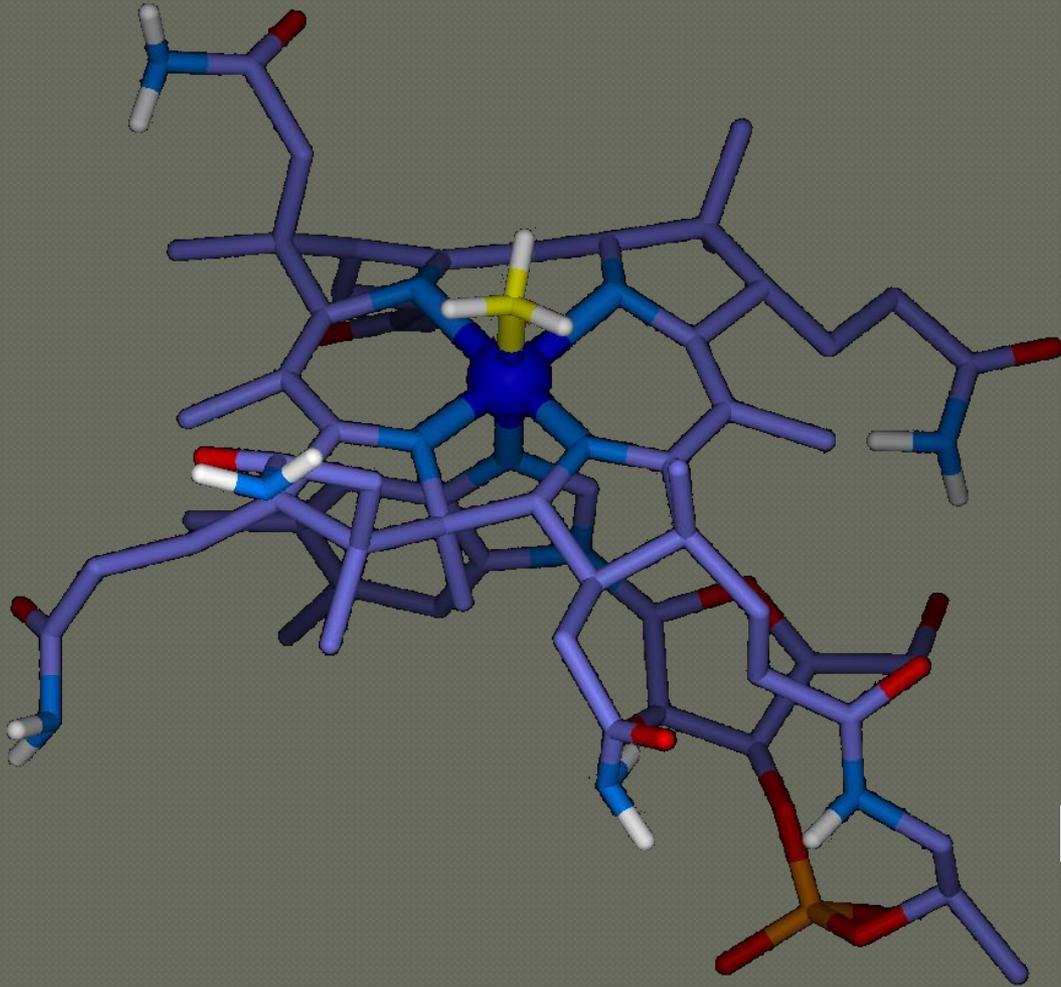
## n-ブチルセレノメルカプタン

スカンクの「おなら」の成分  
ギネスブック認定の  
「世界一臭い化合物」



有機金属化合物は、  
天然に存在するのか？

# メチルコバラミン（ビタミンB<sub>12</sub>誘導体）



中央にC-Co結合を持つ  
アミノ酸の代謝などに  
関わる補酵素

天然物で、炭素と結合を作る元素は  
調べた限りたった14種類

(カーバイド、カルボニル錯体などは除く)

H, C, N, O, F, P, S, Cl, Co, Ni, As, Se, Br, I

(あまり当てにならない調査ですが)

その他、Sn, Sb, Te, Hg, Pbなどのメチル化体が  
検出されている。微生物による代謝作用の産物？

C-BやC-Si結合を持った化合物は、どうやらなさそう  
(ちょっと意外な気がしますが)

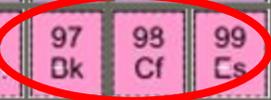
ということで、

これ以外の元素を含む天然物を見つけたら、Natureに載るかも!

保証の限りではありませんけど

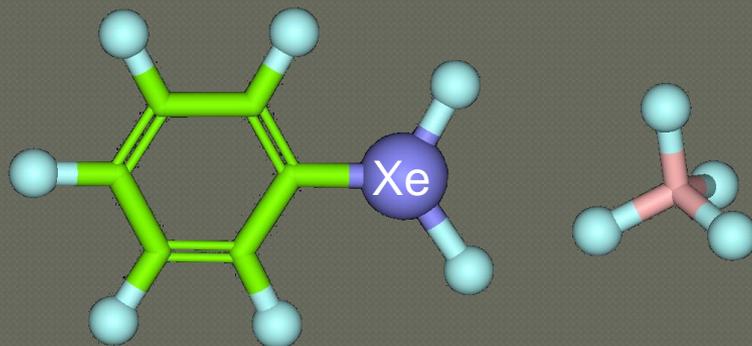
# 炭素は、周期表上のほとんどの元素と化合物を作る

1 H																	2 He															
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne															
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar															
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr															
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe															
55 Cs	56 Ba	*	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn															
87 Fr	88 Ra	**	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Uuq	115 Uup	116 Uuh	117 Uus	118 Uuo															
119 Uun																																
																		57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
																		89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr



こんなところの元素さえ例外ではない

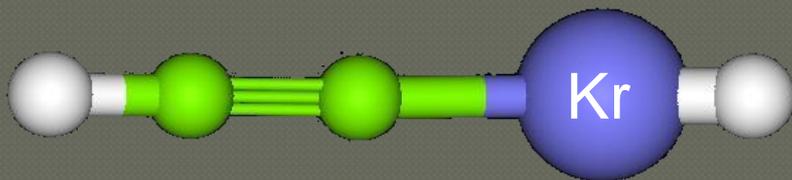
## 有機キセノン化合物



$[\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}_2]^+ \text{BF}_4^-$   
C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>BF<sub>2</sub>とXeF<sub>4</sub>の反応に  
よって合成

H-J. Frohn et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1999, 39, 391

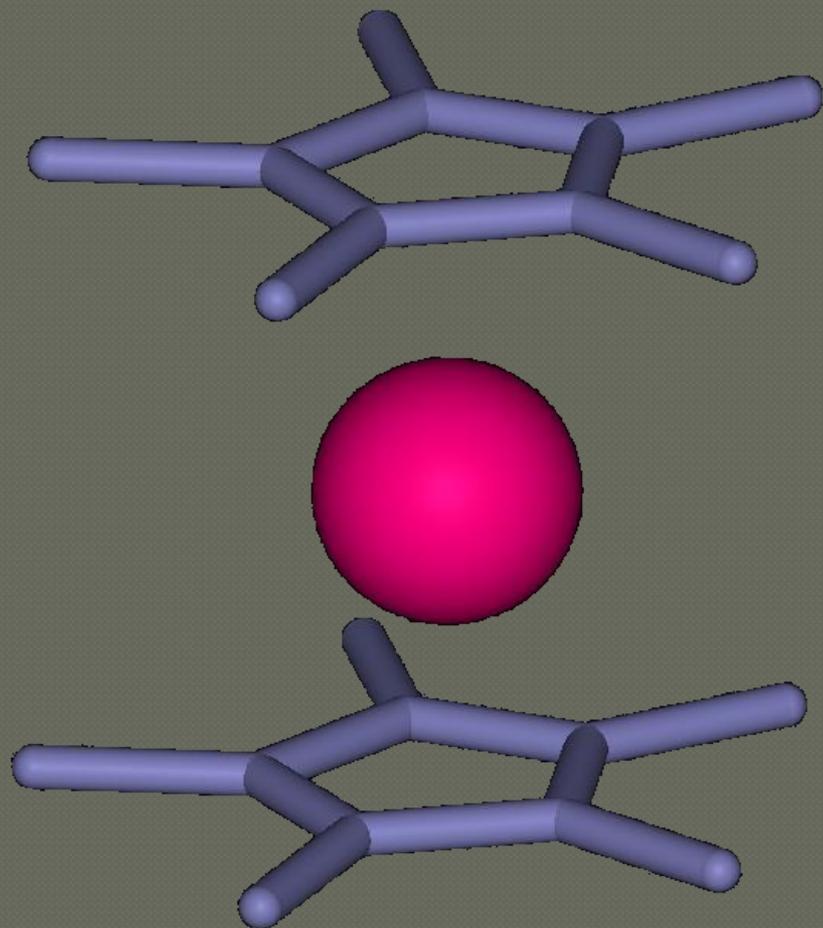
## 有機クリプトン化合物



アセチレンとクリプトンに  
低温で光を照射して合成

L. Khriachtchev et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, 6876

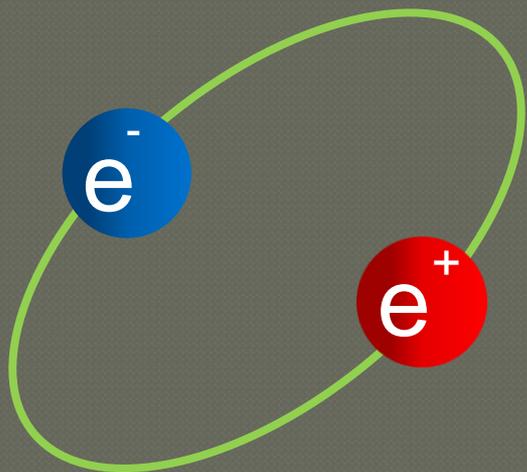
# 有機化合物を作る最大の元素



97番バークリウム  
98番カリホルニウム  
99番アインスタイニウム  
のCp\*錯体が合成  
されている

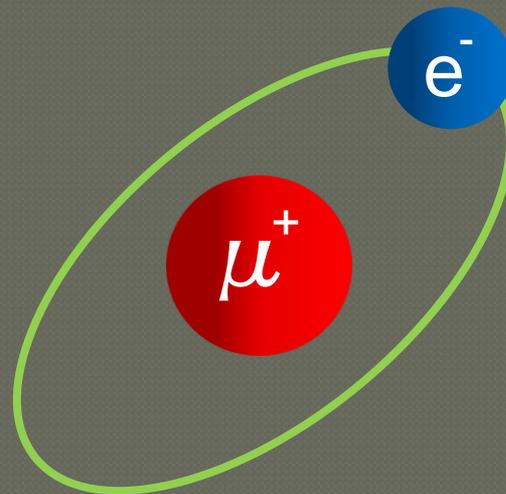
恐ろしいとしかいいようがないですね

# エキゾチック原子



ポジトロニウム (Ps)

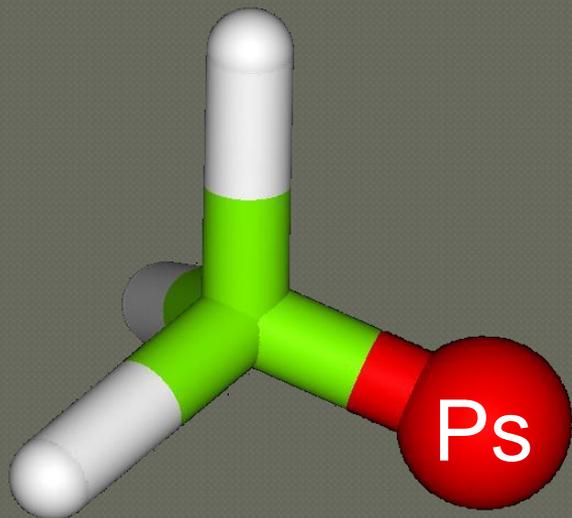
電子と等しい質量を持ち、正の電荷を持つ**陽電子**と、電子から成る。寿命はナノ秒オーダー



ミューオニウム (Mu)

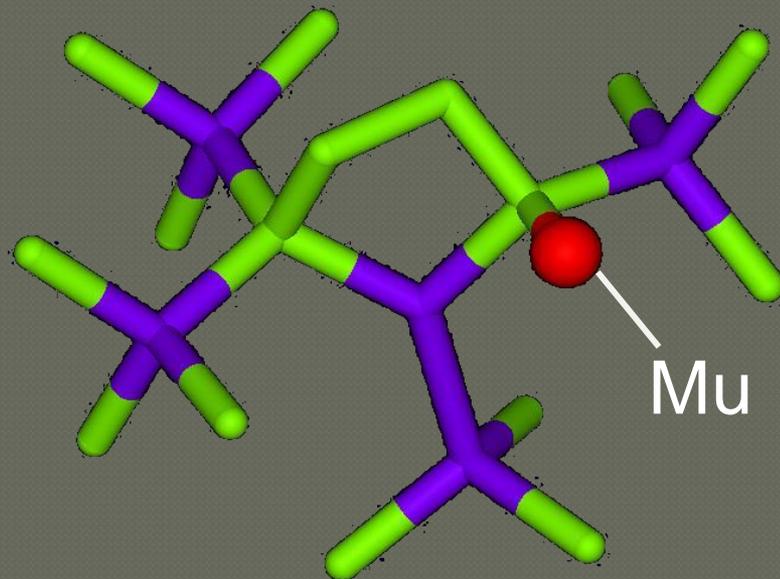
電子の207倍の質量を持ち、正電荷を持つ**ミュー粒子**と、電子から成る。寿命はマイクロ秒オーダー

“エキゾチック有機化合物” もしっかり存在している



メタンにポジトロンを  
照射して合成

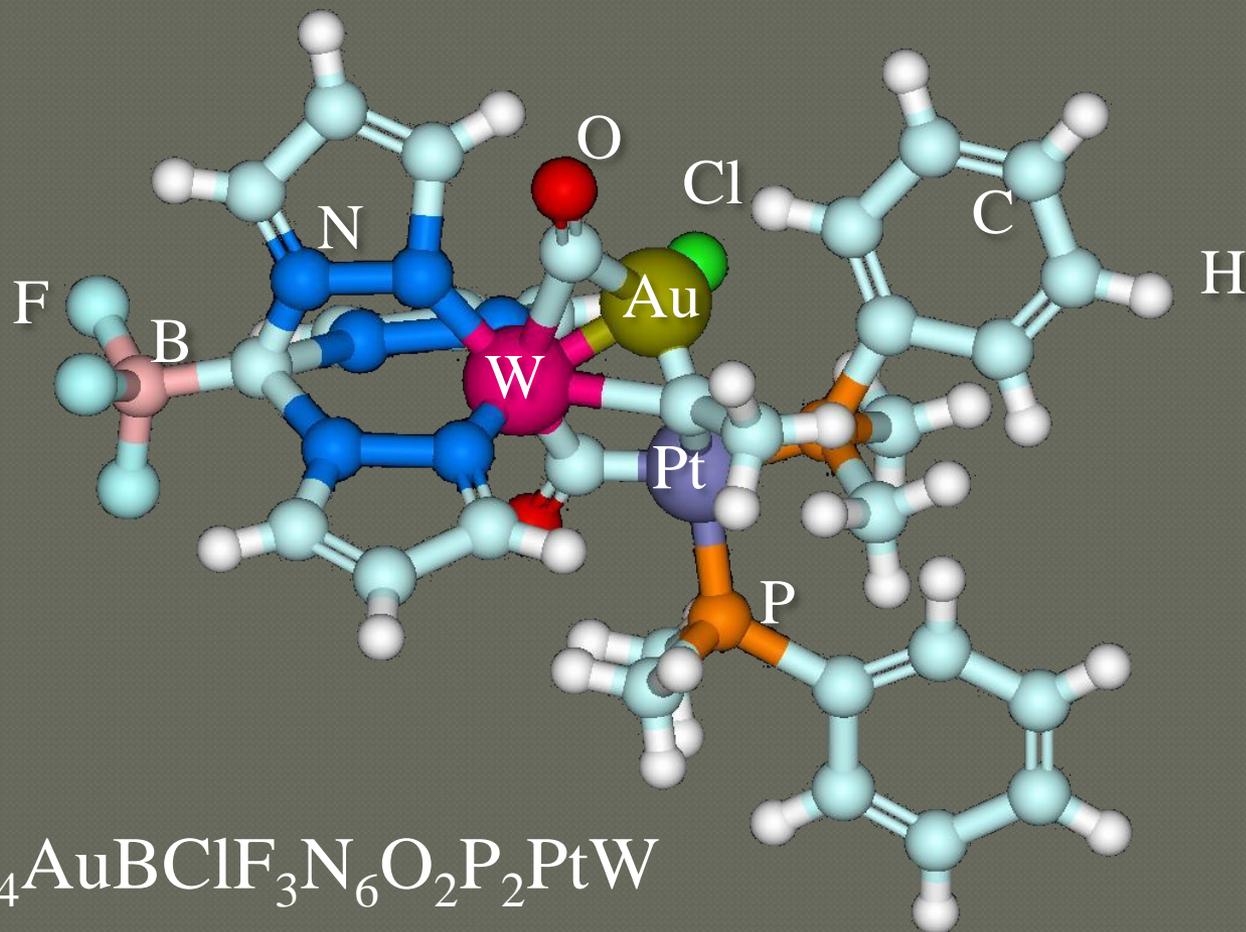
D. M. Schrader *et al.*  
*Phys. Rev. Lett.* 69, 57 (1992)



ミュオニウム化合物  
Si=C結合の性質を調べるため、  
水素ラジカルの代わりにMuを  
「等価体」として使った

P. C. Percival *et al.*  
*Angew. Chem. Int. Ed.* 47, 9772 (2008)

# 最も多くの元素を含む化合物



11元素から成る非常にカオスな化合物

P. K. Byers et al. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1991, 95

しかし、狙えば記録更新は可能かも

12元素以上を含む化合物を  
誰か作りませんか

論文になるかどうかは知りませんが