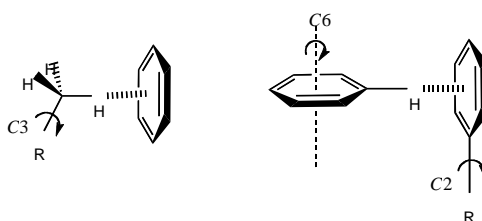


ディビジョン番号	16
ディビジョン名	有機結晶

大項目	2. 物性
中項目	2-1. 相互作用
小項目	2-1-1. CH/ π 水素結合

概要（200字以内）

CH/ π 相互作用はソフトな酸とソフトな塩基の間に働く水素結合の一種で、分散力の寄与が大部分なため非極性の相互作用といえる。アルキル基のCHが関わる典型的なCH/ π 結合はファンデルワールス力と区別しにくい方向依存性のあるところが違う。分子の立体配座や相互作用の特異性を支配する弱い分子間力として、有機化学、高分子化学、クロマトグラフィー、構造生物学、機能分子のデザインなど広範な分野で注目されている。



現状と最前線

CH/ π 相互作用¹はソフトな酸とソフトな塩基の間に働く弱い水素結合²の一種で、熱化学、分光学（IR, NMR）、結晶学、熱力学的データに実験的証拠が蓄積されてきた。理論的には高精度 *ab initio* MO 計算により裏付けられ、メタンとベンゼンの相互作用で約 1.5 kcal mol⁻¹ のエネルギーと評価される。クロロホルムやアセチレンなど特別な場合を除いて分散力の寄与が大部分なために、分子間力の中では非極性の相互作用に分類できる³。このためアルキル基や芳香環のCHが関わる典型的なCH/ π 水素結合はファンデルワールス相互作用と区別しにくい角度依存性のあることが違う。これは僅かながらクーロン力や双極子間力の寄与があるからで分散力よりやや遠くまで影響が及ぶ。分子の立体配座や複合体形成の特異性を支配する分子間力として、有機化学、有機金属化学、触媒設計、高分子化学、クロマトグラフィー、構造生物学、ナノ素子や薬物のデザインなど広範な分野で注目されている。

CH/ π 水素結合の特徴を以下にまとめた。

- (1) 有機化合物には必ずCHが存在する。芳香環や多重結合など π 系グループも多い。従って分子の立体配座⁴や旋光性⁵、超分子化学⁶、有機反応の選択性⁷、タンパク質や核酸の特異性⁸にいたるまで含意が大きい。
- (2) CHは一定の化学構造のなかに集合していることが普通で、単独に存在することはむし

ろまれである。同じことは π 系グループにもいえる。従って、いくつかの相互作用が協同的に働く可能性が高く全体として大きなエネルギーになることが多い。

(3) CH/π 水素結合に関与するグループは、一定の対称性や拡がりをもつので相互作用にあずかる確率が高い

(4) 非極性の相互作用なので誘電率の大きい極性溶媒中でも有効にはたらく。このことは、タンパク質や核酸の相互作用など生理的条件下で起きる事象を考えるうえに大切である。これに対し水素結合はクーロン力の寄与がほとんどなので、非極性溶媒中では強いが極性の溶媒中では有効に機能しにくい。また、水の中では溶媒の水が割り込んで分子どうしの結合形成に干渉するので有効に働かない。

¹ M. Nishio, M. Hirota, Y. Umezawa, *The CH/ π Interaction. Evidence, Nature, and Consequences*, Wiley-VCH, New York, 1998.

² M. Nishio, *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry*, **2004**, 1576, J. L. Atwood, J. W. Steed, Eds., Marcel Dekker, New York

³ 西尾元宏, 有機化学のための分子間力入門 (改訂版), 講談社 (2007)

⁴ M. Nishio, Y. Umezawa, *Top. Stereochem.* **2006**, 25, 255

⁵ M. Nishio, M. Hirota, *Tetrahedron* **1989**, 45, 7201

⁶ M. Nishio, *CrystEngComm* **2004**, 6, 130

⁷ M. Nishio, *Tetrahedron* **2005**, 61, 6923

⁸ M. Nishio, M. Hirota, Y. Takeuchi, *Tetrahedron* **1995**, 51, 8665

CH/π 水素結合に関する文献データベースは次のサイトにある。
<http://www.tim.hi-ho.ne.jp/dionisio>

将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題
相互作用の本質がさらに解き明かされる。
有機反応の選択性 (触媒設計) や分子複合体の特異性 (ホストの設計) 増大
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
ナノ素子や薬剤など機能性分子の設計
疾病の予測, 治療などに応用される。

キーワード

分子間力・水素結合・立体配座・ホスト/ゲスト化学・タンパク質

(執筆: 西尾元宏)