

▶ 物理化学ディビジョン

界面で過剰プロトンは どのように存在するのか？

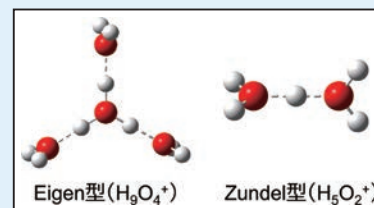
How Does the Excess Proton Exist at Interfaces?

プロトン (H^+) は、水分子間でプロトンが次々と受け渡される Grotthuss 機構を介して水中を極めて高速に移動する特異なイオンである。この高速移動はプロトンの水和構造と密接に関連している¹⁾。バルク水中では、プロトンは周囲の水分子と強く相互作用し、Eigen 型 (H_9O_4^+) と Zundel 型 (H_5O_2^+) と呼ばれる 2 つの極限的な水和構造の間を絶えず揺らぎながら存在することが知られている。一方、水界面のような水素結合ネットワークが途切れる環境において、過剰プロトンがどのような水和構造を形成するのかは、長い間未解明であった。

最近の研究において、界面を選択的に

測定可能なヘテロダイン検出振動和周波発生分光法と第一原理分子動力学シミュレーションを組み合わせ、0~9 M という広範な濃度範囲で塩酸水溶液の空気/水界面を解析することで、水界面での過剰プロトンの水和構造が分子レベルで明らかとなった²⁾。界面プロトンは、低濃度では Eigen 型構造を優先的に形成するのに対し、高濃度では Eigen 型と Zundel 型の間を動的に揺らぐ構造 (Eigen-Zundel-Eigen 構造) へと移行する。すなわち、水界面におけるプロトン構造は一定ではなく、酸濃度に応じて変化することが初めて示された。このような濃度依存の構造変化は、バルクでは見られない界面特有の現象である。

この研究で明らかとなった界面特有のプロトン水和構造は、大気エアロゾルや燃料電池、光触媒など様々な分野で重要



な水界面におけるプロトン移動とも密接に関連していると考えられる。そのため、未解明な点が多く残されている界面プロトン移動機構の理解に向けた重要な一歩となる成果である。

- 1) D. Marx et al., *Nature* **1999**, 397, 601.
- 2) M. Ahmed et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2026**, 148, 29009.

井上賢一 千葉大学大学院工学研究院

© 2026 The Chemical Society of Japan

▶ 錯体化学・有機金属化学ディビジョン

空气中で安定な遷移金属錯体による 精密配位重合

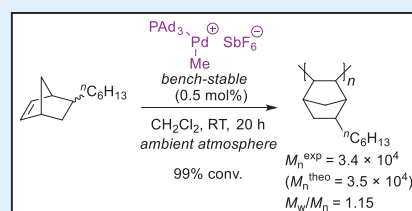
Controlled Coordination Polymerization
with Bench-Stable Transition Metal
Complexes

遷移金属錯体を触媒とする不飽和炭化水素類の精密重合 (リビング重合) では、分子量や末端構造を精密に制御した高分子を合成することができる。近年では、モノマーの適用範囲が広がり、多様な高分子材料の開発が進められている。

最近, Noonan, Coates, Fors らの研究グループは, $(\text{Ad}_3\text{P})\text{Pd}(\text{Me})\text{Cl}$ ($\text{Ad} = \text{adamantyl}$) と AgSbF_6 から発生させた $(\text{Ad}_3\text{P})\text{Pd}(\text{Me})\text{SbF}_6$ が空气中で極めて安定なカチオン性パラジウム (II) 錯体として単離可能であり、ノルボルネン誘導体の精密配位重合を進行させることを報告した (図)¹⁾。この重合では、空気下でも

優れたリビング性を示し、モノマー/開始剤の仕込み比に対応した分子量と狭い分子量分布を有するポリノルボルネン誘導体を定量的に与える点で、従来の触媒系に比して大きな優位性を有する²⁾。また、様々な極性化合物の存在下においても精密重合が円滑に進行し、本錯体の高い官能基許容性が示された。

このように、真に実用的な精密配位重合を実現するためには、高い反応性と優れた安定性を兼ね備えた遷移金属錯体を重合開始剤として設計することが不可欠である。筆者らも、空气中で安定でありながら、置換ポリアセチレン誘導体の分子量、立体規則性および末端構造を精密制御できる重合開始剤として、1,3,5-ヘキサトリエンルロジウム (I) 錯体を開発している³⁾。今後も、新たな錯体設計指針



の下、より使いやすい精密重合技術の開発が一層進展することが期待される。

- 1) K. J. T. Noonan, G. W. Coates, B. P. Fors et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2025**, 147, 40676.
- 2) M. V. Bermeshev et al., *Prog. Polym. Sci.* **2018**, 84, 1.
- 3) T. Taniguchi, K. Maeda et al., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, 60, 22201.

谷口剛史 産業技術総合研究所触媒化学研究部門

© 2026 The Chemical Society of Japan