



Title	Study on Catalysis of Supported Platinum-Molybdenum Oxides in the Reductive Transformations of Carboxylic Acids and Esters
Author(s)	裕田, 捷将
Citation	大阪大学, 2025, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/101699
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏 名 (碓 田 捷 将)	
論文題名	Study on Catalysis of Supported Platinum–Molybdenum Oxides in the Reductive Transformations of Carboxylic Acids and Esters (カルボン酸およびエステルの変換反応における担持白金–モリブデン酸化物の触媒作用に関する研究)
論文内容の要旨	
<p>持続可能な社会の実現に向けて、化学工業ではバイオマスから得られる再生可能資源の利用が課題である。近年では、植物由来のバイオマスに多く含まれるカルボン酸やエステルを、高付加価値化合物へと効率的に変換する触媒の開発が望まれている。これまで、カルボン酸やエステルを基幹化合物であるアルコールへ水素還元する不均一系触媒が活発に研究されてきたが、他の高付加価値化合物へ変換する触媒系は開発途上である。</p> <p>本論文では、カルボン酸およびエステルから高付加価値化合物を合成する還元変換反応における担持白金–モリブデン酸化物 (Pt-MoO_x) の触媒作用について記述した。第一章では、カルボン酸やエステルを還元的にアルコールやその他の高付加価値化合物へと変換する不均一系触媒の先行研究例を概説した。第二章では、酸化アルミニウム担持 Pt-MoO_x 触媒が、温和な反応条件下でカルボン酸の還元アミノ化反応を促進することを述べた。種々の解析から、本触媒の高い活性は、Ptナノ粒子が水素を、MoO_x種がカルボン酸を活性化する協奏的触媒作用によることを明らかにした。第三章では、酸化チタン担持 Pt-MoO_x 触媒が、油脂として天然に豊富に存在するエステル化合物であるトリグリセリドの還元アミノ化反応を進行させることを述べた。本反応では、酸化チタンがトリグリセリドのアミド化反応を、Pt-MoO_x種がアミド中間体の水素還元をそれぞれ促進することで、効率的にアルキルアミンが得られることを明らかにした。第四章では、Pt-MoO_xの協奏的触媒作用をエステルの直接水素化脱酸素反応に適用し、非対称エーテルを合成したことを記述した。これはエステルから非対称エーテルへの直接水素化脱酸素反応を達成した世界初の例である。</p> <p>以上、本博士論文では、担持 Pt-MoO_x 触媒が水素を還元剤とするカルボン酸やエステルの各種還元変換反応に優れた活性を示すことを見出した。それぞれの反応におけるPtナノ粒子と MoO_x種の協奏的触媒作用を明らかにし、これらの触媒系の今後の展望について述べた。</p>	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (碓 田 捷 将)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教 授	水 垣 共 雄
	副 査	教 授	平 井 隆 之
	副 査	教 授	西 山 憲 和
	副 査	准 教 授	満 留 敬 人

論文審査の結果の要旨

碓田捷将氏は本論文において、持続可能な社会の実現に向けて現在の化学工業に求められる、再生可能資源の有効利用に着目した。特に植物由来の油脂などに多く含まれるカルボン酸誘導体を還元的に有用化合物へと変換する高機能固体触媒の開発を目指した。適度な酸素親和性をもつ金属酸化物と水素活性化に優れた貴金属ナノ粒子を担持する触媒設計指針を立て、特に白金(Pt)ナノ粒子とモリブデン酸化物(MoO_x)を用いた担持触媒を開発するとともに、種々の分光分析や電子顕微鏡観察、計算化学による構造解析を行い、カルボン酸やエステルの変換を体系的に検討した。以下、各章の要点をまとめ、本論文の審査結果を示す。

第一章では、カルボン酸やエステルを還元的にアルコールやその他の高付加価値化合物へと変換する不均一系触媒の先行研究例を概説し、本研究の目的を述べた。第二章では、酸化アルミニウム担持Pt-MoO_x触媒が、カルボン酸の還元的アミノ化反応を温和な条件下で促進し、目的とするアルキルアミンを与えることを述べた。本触媒の高い耐久性についても明らかにした。種々の分光法等を用いた解析から、Ptナノ粒子による水素活性化、MoO_x種のカルボン酸の活性化の協奏的触媒作用により、高活性が発現することを明らかにした。第三章では、酸化チタン担持Pt-MoO_x触媒が、トリグリセリドの還元的アミノ化反応を進行させることを述べた。担体である酸化チタンがエステル部位のアミド化反応を、Pt-MoO_x種が生成したアミド中間体の水素還元をそれぞれ促進することを明らかにした。第四章では、エステルの直接水素化脱酸素反応において、Pt-MoO_xの協奏的触媒作用により非対称エーテルを得られることを記述した。特に機構的にはアルコールへの開裂と再縮合ではなく、直接的に脱酸素することを示した初めての例である。

本論文の特筆すべき点は、カルボン酸誘導体の還元的変換におけるPt-MoO_x種と担体を含めた協奏的触媒作用を見出し、さらに広範な液相有機合成に展開する指針を示した点にある。今後、バイオマス由来原料の有効利用の発展に重要な指針を与える研究成果であると言える。以上の理由により、本論文を博士（工学）の学位論文として価値のあるものと認める。