



Title	Study on Catalysis of Copper Nitride Nanoparticles for Environmentally-benign Organic Synthesis
Author(s)	徐, 航
Citation	大阪大学, 2023, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/92199
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

Abstract of Thesis

Name (H a n g X U)	
Title	Study on Catalysis of Copper Nitride Nanoparticles for Environmentally-benign Organic Synthesis (環境調和型有機合成を指向した窒化銅ナノ粒子の触媒作用に関する研究)
<p>Abstract of Thesis</p> <p>"Green Chemistry" is a relatively new emerging field that strives to work at the molecular level to achieve sustainability. The development of novel and efficient catalyst is considered as the most essential mean to accomplish "Green Chemistry", because catalyst is the key to improving the reaction efficiency and reducing the utilization or production of toxic chemical compounds. In this thesis, the catalysis of copper nitride (Cu_3N) nanoparticles for organic reactions was studied.</p> <p>In Chapter I, the author summarized the fundamental background and preparation method of Cu_3N. The application of Cu_3N as a potential catalyst in various fields, such as electrocatalysis, photocatalysis, and organic synthesis was also reviewed.</p> <p>In Chapter II, nanocubic copper nitride (nano-Cu_3N) with varying dimensions of 50–200 nm was prepared through the calcination method and used as the heterogeneous catalyst in the hydroxylation of aryl halides. The nano-Cu_3N catalyst exhibited high catalytic activity, comparable to that of conventional Cu salts with N ligands, demonstrating that the N atoms in Cu_3N serve as functional ligands to promote the hydroxylation reaction. This is the first time that hydroxylation of aryl chlorides is achieved over a heterogeneous Cu catalyst.</p> <p>In Chapter III, the author described that the copper nitride nanocube (Cu_3N NC, average size: 67 nm) synthesized by solvothermal method was an efficient heterogeneous catalyst for green oxidative functionalization of indoles with O_2 as a sole oxidant under additive-free conditions. The catalytic activity of Cu_3N NC outperformed other Cu compounds in oxidative trimerization and Witkop oxidation of indoles, and a wide substrate scope was compatible. This is the first application of the Cu_3N to oxidative organic reactions.</p> <p>In Chapter IV, the author mentioned the efficient hydroboration of alkynes to vinyl esters catalyzed by Cu_3N NC catalyst. A wide range of alkynes can be transformed into the corresponding products in excellent yields. The hydroboration of alkynes under mild and additive-free conditions was achieved for the first time. The control experiments and spectroscopic analyses revealed that the Lewis acid (Cu) and Lewis base (N) sites on Cu_3N NC surface play an essential role in ensuring the distinguished catalytic activity.</p> <p>Chapter V describes a green and efficient method for synthesizing silanes <i>via</i> the Cu_3N NC catalyzed-hydrosilylation of unsaturated compounds. Various substrates including alkynes, alkenes, imines, and azobenzenes were tolerated to generate the desired products in excellent yields. Moreover, the Cu_3N NC catalyst promoted the dihydrosilylation of alkynes, which provided a novel method for germinal (bis)silanes synthesis. This is the first Cu heterogeneous catalyst for the hydrosilylation of various unsaturated compounds.</p> <p>In General Conclusions, the author summarized novel catalysis of the crystalline Cu_3N nanoparticles in various types of organic reactions and mentioned the scope and outlook of the Cu_3N nanoparticles as the catalytic materials.</p>	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (Hang XU)			
	(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

持続可能な現在の化学工業の実現において、環境に優しいモノづくりを実現するグリーンケミストリーの概念は必要不可欠であり、反応促進の添加物を用いないシンプルな反応系への転換や触媒反応の利用が求められている。ファインケミカルズ合成分野ではこれまで貴金属触媒の開発が行われてきたが、資源の偏在性が高くかつ高価な貴金属の利用から、豊富で安価な非貴金属触媒の開発が急務となっている。

本論文において、Hang XU氏は従来用いられてきた貴金属ナノ粒子触媒を代替する非貴金属触媒の高機能化を図るうえで金属-非金属合金結晶に着目し、有機合成触媒としての利用がほとんどなされていない、窒化銅ナノ粒子(Cu_3N)の調製とその触媒機能について述べた。特に有機合成反応の中でも典型的な反応である置換反応、酸素酸化反応および付加反応への適用性を明らかにした。以下、本論文の要点と本論文の審査結果を示す。

第2章では、焼成法により調製した50～200 nmのナノキューブ状窒化銅結晶の分光学的な構造解析を行い、さらに芳香族ハロゲン化物の水酸化反応に対して高活性な不均一系触媒として機能することを示した。 Cu_3N 結晶表面のN原子が水酸化反応を促進する配位子として機能していることを明らかにした。第3章では、ソルボサーマル法により67nm程度にサイズ制御されたキューブ状の Cu_3N ナノ結晶を合成し、 O_2 を酸化剤とするインドール類の酸化的官能基化に有効な不均一系触媒であることを見出した。 Cu_3N ナノ結晶の窒素原子が一価のCu中心の安定化配位子として機能することを明らかにした。第4、第5章では、アルキンやアルケン、カルボニル化合物をはじめとする各種不飽和化合物のヒドロホウ素化、およびヒドロシリル化反応において、 Cu_3N ナノ結晶が高活性な不均一系触媒となることを見出した。種々のキャラクタリゼーションから Cu_3N ナノ結晶表面のルイス酸(Cu)およびルイス塩基(N)サイトの協奏効果が発現し、既報の触媒系で必須であった塩基の添加が不要となることを解明した。

以上のように、Hang XU氏は窒化銅ナノ結晶を形状選択的に調製し、表面銅、窒素種の特性を明らかにし、かつ窒化銅ナノ粒子触媒を広範な液相有機合成反応に応用展開するための触媒設計指針を示しており、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。