

## 出國報告（出國類別：開會）

# 參加日本化學會第 97 屆年會

服務機關：台灣中油股份有限公司 煉製研究所

姓名職稱：劉世安 化學師

派赴國家：日本

出國期間：106 年 3 月 16 日至 106 年 3 月 20 日

報告日期：106 年 4 月 13 日

## 摘要

儀器分析通常是進行研究時的工具，用來檢測樣品的性質。今年(106)日本化學年會安排了數千場的演講，涵蓋了許多議題，內容十分廣泛，本文整理了和本公司未來發展相關的研究議題，例如:高分子觸媒、資源再利用、離子液體等，藉由這些題目可洞悉能源產業的最新發展趨勢，且在研究過程中運用了諸多分析儀器，倘若日後公司發展相關業務時，期盼能夠適時的提供分析方法，以下為本文所整理的議題:

- (一)、極性單體共聚合觸媒研究
- (二)、溫和降解聚乙烯的觸媒研究
- (三)、末端官能化烷基矽烷觸媒研究
- (四)、含金屬配位基的觸媒研究
- (五)、低毒性且可溶解纖維素的離子液體
- (六)、螯合型離子液體的性質與及其應用

# 目錄

摘要.....	2
目錄.....	3
一、目的.....	4
二、行程與年會議程.....	5
三、大會手冊封面.....	8
四、會議內容重點整理.....	9
(一)、極性單體共聚合觸媒研究.....	9
(二)、溫和降解聚乙烯的觸媒研究.....	11
(三)、末端官能化烷基矽烷觸媒研究.....	13
(四)、含金屬配位基的觸媒研究.....	16
(五)、低毒性且可溶解纖維素的離子液體.....	19
(六)、螯合型離子液體的性質與及其應用.....	21
五、具體成效.....	28
六、心得與建議.....	29

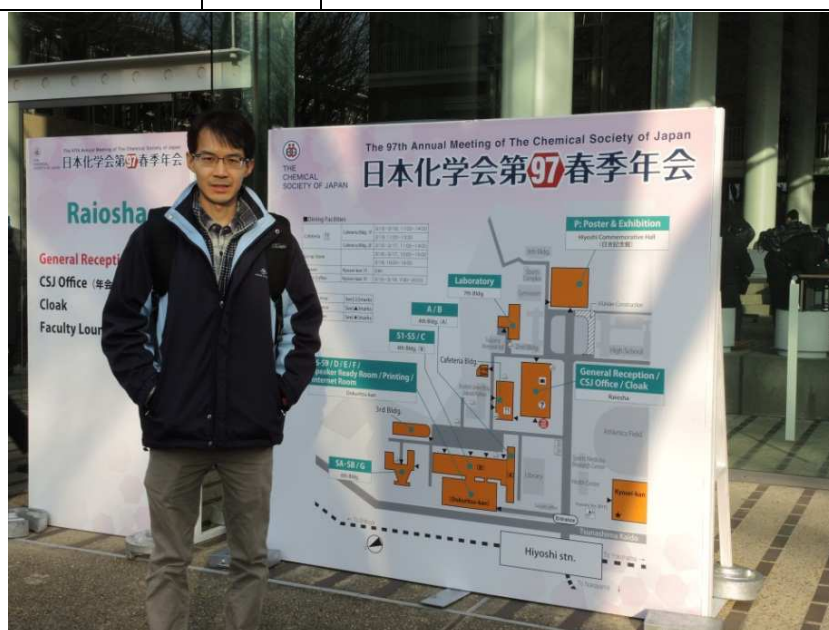
## 一、目的

參加日本化學會第97屆年會，目的在於了解無機分析相關業務技術的進展。儀器分析通常是進行研究時的工具，用來檢測樣品的性質。今年(106)日本化學年會安排了數千場的演講，涵蓋了許多議題，內容十分廣泛，筆者參與了和本公司未來發展相關的研發議題，例如：高分子觸媒、資源再利用、離子液體等，藉由這些題目洞悉能源產業的最新發展趨勢，且在此研究過程中運用了諸多分析儀器，倘若日後公司發展相關業務時，希望能夠適時的提供分析方法。分析能力不是一朝夕所能養成的，況且科學發展日新月異，如何運用、整合既有的工具有效地去分析、去驗證所觀察到的結果極為重要。像是文中螯合型離子液體的研究，該篇作者用了 X 光繞射、中子繞射、分子動態模擬、拉曼光譜等許多方式，只為了去證明螯合型離子液體的行為，最後成功的應用在鋰硫電池上。在本所既有分析業務外，吸取未來所需的新知，兩者同是分析研究同仁必須兼顧的任務。



## 二、行程與年會議程

日期	天數	到達到點	工作內容
106/03/16	1	高雄小港→東京成田→橫濱日吉	啟程/參加年會 (長榮 BR108)
106/03/17~19	3	橫濱日吉	參加年會
106/03/20	1	橫濱日吉→東京成田→高雄小港	返程 (長榮 BR107)



筆者與會場告示合影



慶應義塾大學  
日吉校區銀杏並木

# 年會議程表

## 日本化学会第97春季年会(2017)

建物名・フロア	教室名	会場記号	3月16日 AM	P	3月16日 PM	3月17日 AM	P	3月17日 PM
第4校舎 (A棟)	1	J413	A1	11. 分析化学	PB	11. 分析化学		
		J414	A2	12. 高分子			PC	12. 高分子
		J415	A3	12. 高分子			PC	12. 高分子
		J416	A4	01. 化学教育・化学史			PC	01. 化学教育・化学史
		J417	-	休憩室				
	2	J421	A5		PA	20. 環境・グリーンケミストリー		20. 環境・グリーンケミストリー
		J422	A6		PA	19. エネルギーとその関連化学、地球・宇宙化学		
		J423	A7	21. 理論化学・情報化学・計算化学			PA	21. 理論化学・情報化学・計算化学
		J424	A8			13. 触媒	PA	13. 触媒
		J425	A9			13. 触媒	PA	13. 触媒
	J427	-	休憩室					
	4	J441	B1		PA	02. 物理化学-構造		
		J442	B2		PA	03. 物理化学-物性		
		J443	B3		PA	04. 物理化学-反応		
		J444	B4		PA	14. コロイド・界面化学		アジア国際シンポジウム(コロイド)
		J445	B5		PA	14. コロイド・界面化学		
		J446	B6		PA	14. コロイド・界面化学		
J447		-	休憩室					
第4校舎 (B棟)	1	J11	S1	企) レドックス化学	中)	人工光合成		
		J12	C1	10. 生体機能関連化学・バイオテクノロジー			PB	10. 生体・バイオ
		J13	C2			10. 生体機能関連化学・バイオテクノロジー		PB
		J14	C3	10. 生体機能関連化学・バイオテクノロジー			PB	10. 生体・バイオ
		J19	C4	10. 生体機能関連化学・バイオテクノロジー			PB	10. 生体・バイオ
	2	J21	C5			22. 有機結晶		アジア国際シンポジウム(有機結晶)
		J22	C6	09. 天然物化学			PB	09. 天然物化学
		J23	C7	09. 天然物化学			PB	09. 天然物化学
		J24	S2	企) 革新的細胞システム解析	中)	柔らかさと分子の新機能		委) 日本人英語からの脱却
		J29	S3	企) 分子夾雑化学	中)	分子技術		中) 動的表面・界面錯体化学
		J32	S4	企) 二次元物質の科学	企)	生体分子超機能		
3	J33	C8	09. ケミカルバイオロジー			PB	99. ケミカルバイオロジー	
	J39	S5		中)	ケミカルバイオ新展開			
	DB201	D1	T2B. セルロースナノファイバー2017			T1A. 実用化を志向した太陽光エネルギー変換の最新技術		
	DB202	D2	T3A. 未来医療を支える生体適合性材料			T2A. IoT・AI社会に貢献するマテリアル社会システム実現に向けて		
DB203	S6	企) 分子空間化学	企)	ルミネッセンス化学	委)	論説フォーラム	コラボ) AMED・HFSPシンポジウム	
D101	S7	企) ものづくり合成戦略	企)	ハイブリッド自己組織化		コラボ) Reaxys Prize Club シンポジウム Japan		
D201	D3	08E. 有機化学-有機金属化合物	PB	08E. 有機化学-有機金属化合物				
D202	D4	08E. 有機化学-有機金属化合物	PB	08E. 有機化学-有機金属化合物				
D205	D5/S8	T2D. 革新的膜工学の研究最前線			T2C. これからの“ものづくり”とバイオミメティクス			
D206	-	休憩室						
第4校舎 独立館	3	D301	E1	15. 材料化学	PB	15. 材料化学		
		D302	-	試写室				
		D303	E2	08E. 有機化学-有機金属化合物	PB	08E. 有機化学-有機金属化合物		
		D304	E3				PB	08A. 脂肪族・脂環式化合物
		D305	-	印刷・LANコーナー				
		D306	E4			17. 材料の応用		
		D307	E5	08A. 有機化学-脂肪族・脂環式化合物			PB	08A. 脂肪族・脂環式化合物
		D308	E6	08A. 有機化学-脂肪族・脂環式化合物			PB	08A. 脂肪族・脂環式化合物
		D309	E7	16. 材料の機能				
	D310	E8	08D. 有機化学-ヘテロ原子化合物			PB	08D. 有機化学-ヘテロ原子化合物	
	D311	E9	T1C. 次世代二次電池開発の最新動向			T1B. 水素技術が拓く新エネルギー社会		
	D312	S9	企) バイオ分析法を極める	委)	先端研究・ヒット商品開発の舞台裏	委)	ランチョンキヤリア相談会	
	D403	F1	08B. 有機化学-芳香族化合物	PB	08B. 有機化学-芳香族化合物			
	D404	-	休憩室					
	D406	F2	08C. 有機化学-複素環化合物			PA	08F. 有機化学-有機光化学	
	D407	F3						
	D408	F4			08H. 有機化学-ハイスループット合成			
	D409	F5	07B. 有機化学-反応機構	PB	07B. 有機化学-反応機構	08G. 有機化学-有機電子移動化学		
	D410	F6			07A. 有機化学-構造と物性	PC	07A. 有機化学-構造と物性	
	D411	F7			07A. 有機化学-構造と物性	PC	07A. 有機化学-構造と物性	
	D412	F8			07A. 有機化学-構造と物性	PC	07A. 有機化学-構造と物性	
D413	F9			07A. 有機化学-構造と物性	PC	07A. 有機化学-構造と物性		
来往舎	1	イベントテラス	-	総合受付				
		ギャラリー	-	クローク				
第6校舎	1	J612	G1	05. 無機化学	PB	05. 無機化学		
		J613	SA	学会賞				会長講演、表彰式
		J614	G2	06. 錯体化学・有機金属化学			PA	アジア国際シンポジウム(錯体化学)
	2	J622B	-	休憩室				
		J623	SB				学会賞	特) 外国人の特別講演
	3	J631	G3	06. 錯体化学・有機金属化学			PA	06. 錯体化学・有機金属化学
		J632	G4	06. 錯体化学・有機金属化学			PA	06. 錯体化学・有機金属化学
J634	G5	06. 錯体化学・有機金属化学			PA	06. 錯体化学・有機金属化学		
第7校舎	3	734	-					
日吉記念館	1	ホール	P	付設展示会/ポスター				
建物名・フロア	教室名	会場記号	3月16日 AM	P	3月16日 PM	3月17日 AM	P	3月17日 PM

●分題名の前の数字/記号…[01-22, 99…アカデミック・プログラム][T1-T3…ATP]、[企…特別企画]、[コラボ…コラボレーション企画]、[中…中長期テーマ]、[委…委員会企画]、[特…外国人の特別講演]  
 ●会場記号…[企、コラボ、中、委]の実施時のみS1~SB会場として使用。それ以外はA1~G5会場として使用  
 ●ポスター…日吉記念館にて3月16日-18日の3日間で実施。時間帯はPA(10.00-11.30)、PB(12.30-14.00)、PC(15.00-16.30)の3種類

# 年會議程表

## 日程表


2017/2/10

3月18日 AM	P	3月18日 PM	3月19日 AM	3月19日 PM	教室名	会場記号
11. 分析化学					J413	A1
12. 高分子		アジア国際シンポジウム(高分子)	12. 高分子		J414	A2
12. 高分子			12. 高分子		J415	A3
01. 化学教育・化学史					J416	A4
休憩室					J417	-
	PA	18. 資源利用化学			J421	A5
19. エネルギーとその関連化学・地球・宇宙化学					J422	A6
					J423	A7
13. 触媒					J424	A8
13. 触媒					J425	A9
休憩室					J427	-
アジア国際シンポジウム(物理化学/理論化学・情報化学・計算化学)-分子科学会共催-			02. 物理化学-構造		J441	B1
03. 物理化学-物性					J442	B2
04. 物理化学-反応					J443	B3
14. コロイド・界面化学					J444	B4
14. コロイド・界面化学					J445	B5
14. コロイド・界面化学					J446	D6
休憩室					J447	-
委) CSJ ジャーナル フォーラム	委)	化学遺産市民講座	企) 複合極限化学	企) 1分子物性	J11	S1
10. 生体機能関連化学・バイオテクノロジー					12	C1
10. 生体機能関連化学・バイオテクノロジー					13	C2
10. 生体機能関連化学・バイオテクノロジー					J14	C3
10. 生体機能関連化学・バイオテクノロジー		アジア国際シンポジウム(天然物/生体機能)	10. 生体機能関連化学・バイオテクノロジー		J19	C4
	PA	22. 有機結晶			J21	C5
09. 天然物化学					22	C6
09. 天然物化学					23	C7
委) 日中フォーラム			企) 多様な電池技術		J24	S2
委) 日英シンポジウム			企) 放射光小角X線散乱	企) 配位アシメトリー	J29	S3
	中)	Ex vivo バイオデバイス	企) 光機能性ソフトクリスタル	企) 最新発光測定技術	32	S4
99. ケミカルバイオロジー					33	C9
					39	S5
T1A. 実用化を志向した太陽光エネルギー変換の最新技術					DB201	D1
T1D. 省エネルギー社会を目指した革新的な化学品製造プロセス		市民公開講座 ～驚きのかぐく～	ノーベル賞/ニホニウム特別講演会	企) 先端計測-機器開発と共用	DB202	D2
ラボ) 超空間制御			企) 複合アニオン化合物の化学	企) 超分子のシナジー現象	D101	S7
08E. 有機化学-有機金属化合物		アジア国際シンポジウム(有機/環境・グリーン)	08E. 有機化学-有機金属化合物		D201	D3
08E. 有機化学-有機金属化合物					D202	D4
	T3B. センシング技術が切り開く未来のヘルスケア		企) 高難度変換反応の開発		D205	D5/S8
休憩室					D206	-
15. 材料化学					D301	E1
試写室					D302	-
08E. 有機化学-有機金属化合物					D303	E2
					D304	E3
印刷・LANコーナー					D305	-
17. 材料の応用	PA	17. 材料の応用			D306	E4
08A. 有機化学-脂防族・脂環式化合物					D307	F5
08A. 有機化学-脂防族・脂環式化合物					D308	E6
16. 材料の機能	PA	アジア国際シンポジウム(光化学)	16. 材料の機能		D309	E7
08D. 有機化学-ヘテロ原子化合物					D310	E8
	T3C. 未来のヘルスケアを切り拓くバイオベンチャー				D311	E9
委) TCRL-クチャー2017	委)	環境・安全シンポジウム	企) 液相高エネルギー化学		D312	S9
08B. 有機化学-芳香族化合物					D403	F1
休憩室					D404	-
08C. 有機化学-複素環化合物	PB	08C. 有機化学-複素環化合物			D406	F2
08F. 有機化学-有機光化学					D407	F3
08II. ハイスループット合成	PB	08II. ハイスループット合成			D408	F4
08G. 有機化学-有機電子移動化学	PB				D409	F5
07A. 有機化学-構造と物性					D410	F6
07A. 有機化学-構造と物性					D411	F7
07A. 有機化学-構造と物性					D412	F8
07A. 有機化学-構造と物性					D413	F9
総合受付					イベントテラス	-
クローク					ギャラリー	-
年会本部					シンポジウムスペース	-
05. 無機化学		アジア国際シンポジウム(無機/資源)			J612	G1
学会賞	委)	第24回化学教育フォーラム			613	SA
06. 錯体化学・有機金属化学					614	G2
休憩室					622B	-
		化学オーケストラ			623	GB
06. 錯体化学・有機金属化学					J631	G3
06. 錯体化学・有機金属化学					J632	G4
06. 錯体化学・有機金属化学					J634	G5
実験教室 ～不思議なカラーマジック！～					734	-
付設展示会/ポスター					ホール	P
3月18日 AM	P	3月18日 PM	3月19日 AM	3月19日 PM	教室名	会場記号

三、大會手冊封面


日本化学会  
第97春季年会

プログラム



会期 2017年3月16日(木)～19日(日)  
会場 慶應義塾大学 日吉キャンパス

主催 公益社団法人 日本化学会  
共催 慶應義塾大学 理工学部  
協力 公益財団法人 横浜観光コンベンション・ビューロー  
後援 神奈川県, 川崎市, 横浜市

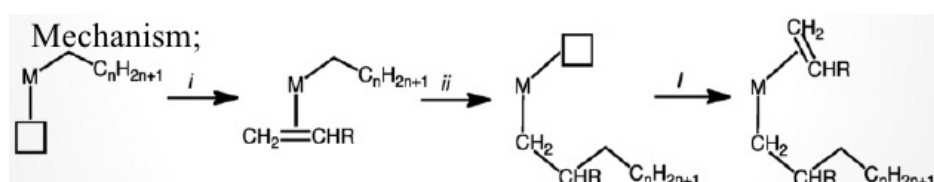
公益社団法人 日本化学会 

#### 四、會議內容重點整理

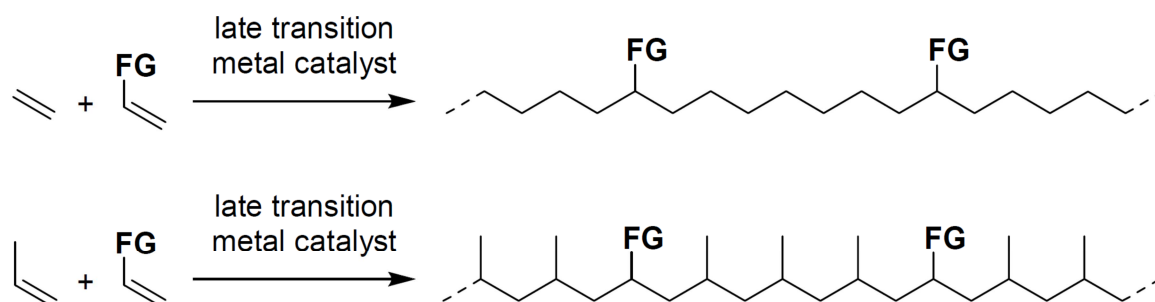
##### (一)、極性單體共聚合觸媒研究

東京大學 Shingo Ito 教授等人發表極性單體與非極性烯烴共聚合的觸媒研究。聚烯烴(例如:聚乙烯和聚丙烯)是常見的塑料材料,聚烯烴是由非極性單體構成,所以屬於疏水性分子,若想要賦予親水性必須引入極性官能團,其中一個可行的方法是設計適當的觸媒催化下,讓烯烴和極性單體(極性官能團在碳-碳雙鍵旁)共聚合。

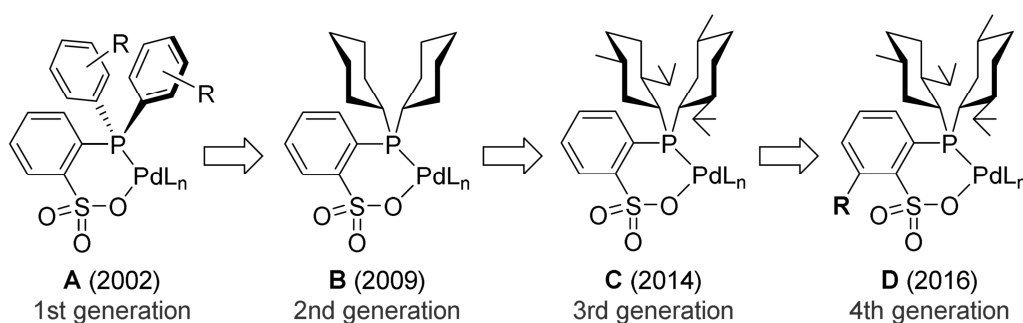
一般我們所熟知的配位聚合(coordination polymerization)反應機構是藉由烯烴的  $\pi$ -配位( $\pi$ -coordination) 到過渡金屬中心,然後經過轉移插入(migratory insertion)步驟而得,如下圖所示,最有代表性的實例是早期的乙烯和丙烯的聚合過渡金屬催化。



然而,此典型的烯烴聚合催化劑(例如: Ziegler - Natta catalysts)若在極性單體的存在下會失活,這是因為親電性的金屬催化劑很容易和極性官能團形成  $\sigma$  配位( $\sigma$ -coordination)。因此,若改用後過渡金屬催化劑(late transition metal catalysts)取代,因為具有較高的極性官能團耐受性(high functional group tolerance),能讓烯烴(乙烯或丙烯)和極性單體的有效共聚,作者的實驗構想如下圖。



為了實現烯烴和極性單體能有效配位共聚合，Shingo Ito 教授已開發一系列含磷基-磺酸基(phosphine-sulfonate)的鈀催化劑。其中，2009 年發表具有烷化磷基的第二代催化劑 B 可用於極性單體(烯烴基單體，例如: C=C-C-OAc、C=C-C-OH、C=C-C-Cl、C=C-C-Br)和乙烯的配位共聚合。催化劑 B 較第一代純芳香基催化劑 A，催化劑 B 聚合更高的聚合活性。作者接著發現，當使用 P 原子上有更大取代基的催化劑 C 時，所得共聚物的分子量可以顯著增加。經過理論計算的結果推斷，分子量的增加可能是觸媒含大取代基，其立體效應能有效抑制鏈轉移發生。此外，催化劑 C 更能用於丙烯和極性單體的配位共聚合，以產生極性聚丙烯。最近，作者更發表第四代催化劑 D，它能有效地控制丙烯共聚物的立體規則性。



#### 參考文獻:

1. S. Ito, K. Munakata, A. Nakamura, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 14606.
2. S. Ito, M. Kanazawa, K. Munakata, J. Kuroda, Y. Okumura, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 1232.
3. Y. Ota, S. Ito, J. Kuroda, Y. Okumura, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* 2014, 136, 11898.
4. R. Nakano, L. W. Chung, Y. Watanabe, Y. Okuno, Y. Okumura, S. Ito, K. Morokuma, K. Nozaki, *ACS Catal.* 2016, 55, 2835.
5. Y. Ota, S. Ito, M. Kobayashi, S. Kitade, K. Sakata, T. Tayano, K. Nozaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016, 55, 7505.



6. R. Nakano, K. Nozaki, J. Am. Chem. Soc. 2015, 137, 10934.

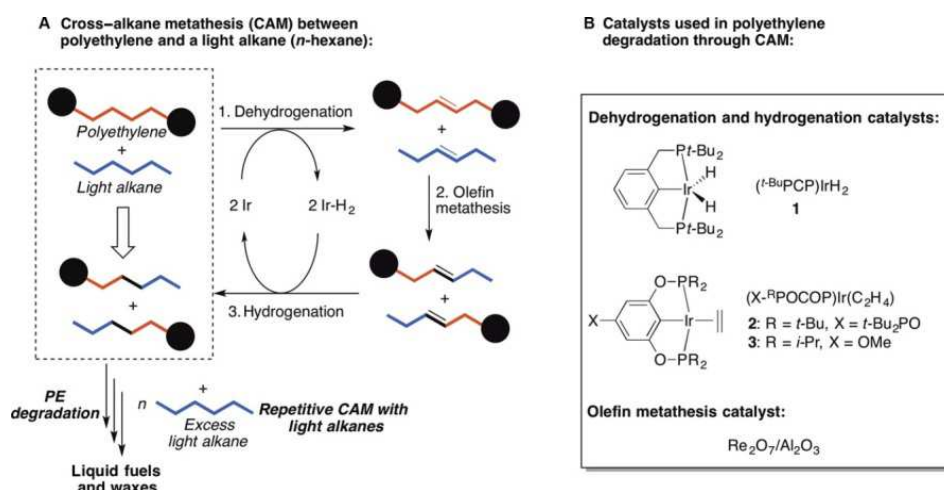
7. W. Tao, R. Nakano, S. Ito, K. Nozaki, Angew. Chem. Int. Ed. 2016, 55, 2835.

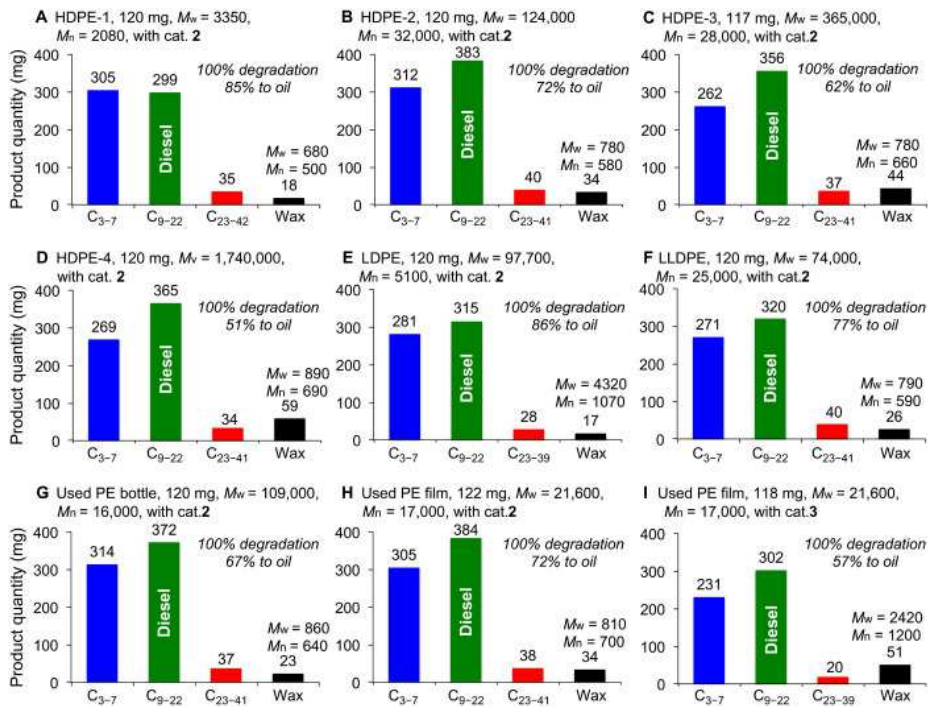
## (二)、溫和降解聚乙烯的觸媒研究

中國科學院上海有機研究所黃正研究員發表溫和降解聚乙烯的方法，報導如何將低價值的化工產物、可再生的資源、以及對生態環境造成負面影響的物質材料轉換為清潔的、易運輸的液狀燃油。

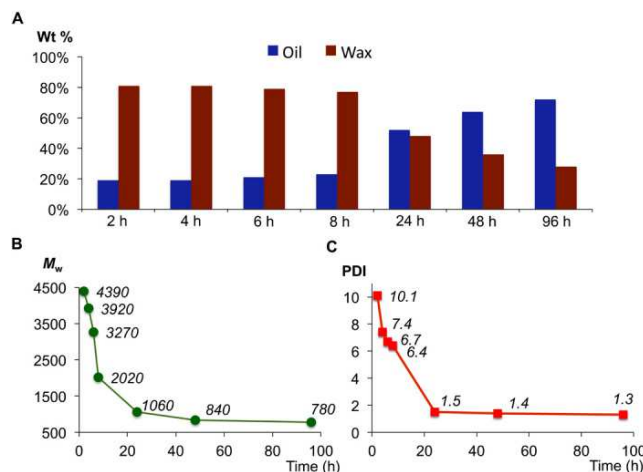
聚乙烯 (PE) 是最占體積的合成聚合物，由於其化學性安定，因此如何在低能耗(溫和)過程降解 PE 成為一個具有挑戰性的問題。作者報導了一種串聯催化 CAM (cross alkane metathesis) 分解方法，可應用在溫和條件下有效降解聚乙烯。透過搭配可廣泛取得且價格低廉的短烷烴(例如:*n*-hexane)作為 CAM 所需之配對試劑，可讓具有各種分子量不同類型分子量達百萬的聚乙烯(包括:高密度聚乙烯 (HDPE)，低密度聚乙烯(LDPE)，和線性低密度聚乙烯(LLDPE)等在 175°C 完全轉化為有用的液體燃料和蠟。

首先，鈷觸媒可將 PE 鏈及短烷烴脫氫(dehydrogenation)。然後，銻觸媒讓所得到的未飽和 PE 及短烷烴進行 CAM 反應。最後，鈷觸媒再將兩個新的烯烴氫化，下圖所示。根據實驗結果顯示，當參與的 PE 雙鍵位置越在中間時，越能有效地分解 PE 鏈，並且大量地使用短烷烴可有效地抑制兩條 PE 鏈的 CAM 反應。



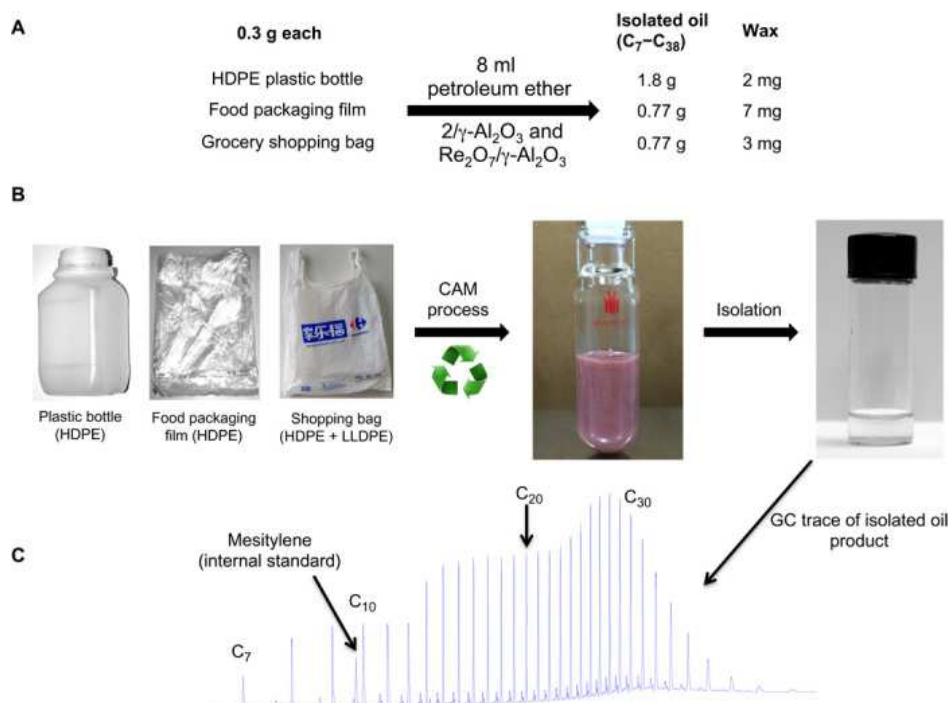


上圖為鈦觸媒(2)和 *n*-octane(短烷烴)降解各種類型的 PE，175°C 下 4 天後產物分佈情形。降解產物（油相和蠟）的分佈可以通過反應時間和使用不同的脫氫催化劑來控制。這裡以商業 HDPE 顆粒 HDPE-2 ( $M_w = 12.4 \times 10^4$ ; PDI=3.9) 的降解過程來說明，在反應初期(2 小時)沒有分析檢測到 PE 材料，表示 PE 分解成油和蠟相當的快速。且在反應過程中，蠟逐漸轉化為油(下圖 A)。最後，蠟的  $M_w$  和 PDI 分佈隨著降解時間而降低(下圖 B 和 C)。例如，HDPE-2 在 2 小時後分解得到 81% 的具有較高  $M_w$  ( $M_w = 4390$ ) 和寬分子量分佈 (PDI=10.1) 的蠟；反應 1 天後，下降剩 48% 的蠟且  $M_w$  變為 1060 (PDI=1.5)。若使用不同的鈦催化劑，可用在控制油和蠟的產率以及所得蠟的  $M_w$  分佈。





另外，催化劑與各種聚烯烴添加劑(例如:穩定劑)相容; 因此，普通塑料廢料，如後消費者聚乙烯瓶，袋和膜可以轉化為有價值的化學原料，無需任何預處理。



參考文獻:

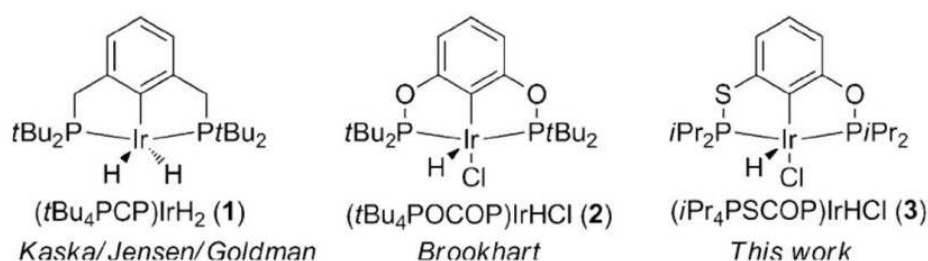
1. X. Jia, C. Qin, T. Frieberger, Z. Guan, Z. Huang, *Sci. Adv.* 2016, 2:e1501591.

### (三)、末端官能化烷基矽烷觸媒研究

將自然界富含的烷烴選擇性地官能基化成高價值產品是一個有吸引力的研究議題，但也是非常具有挑戰性的任務。在為數不多的烷烴轉化報導中，催化烷烴脫氫(alkane dehydrogenation)觸媒研究逐漸受到顯著的注意，因為它能將低價值碳氫進料轉換成烯烴和芳烴。

異相催化烷烴脫氫常在石化行業用於大規模的生產，然而，這樣的方法通常要在非常高的操作溫度(>500°C)且得到低選擇性產物。勻相催化觸媒在過去三十年的發展，最早是由Crabtree 和 Felkin開始研究。直到Kaska、Jensen 和 Goldman

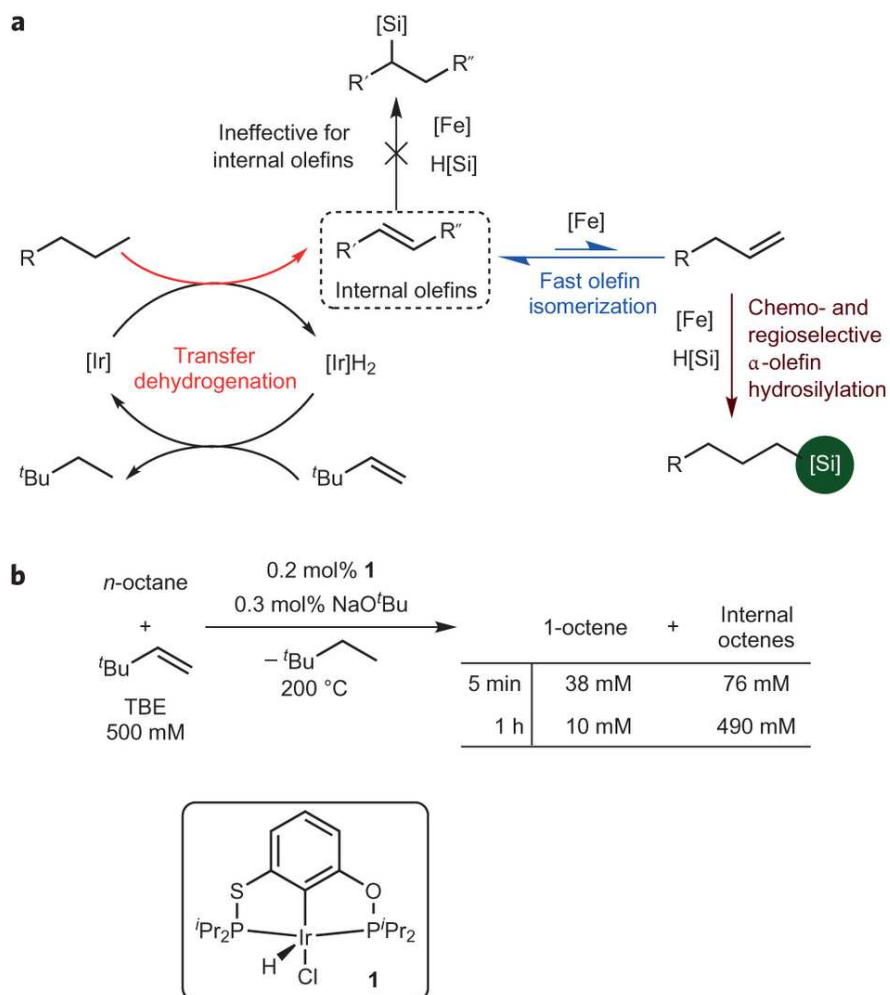
等人才有重大突破，發表 PCP 型鈱催化劑可用於環形及線形烷烴。接著 Brookhart 團隊報導的 POCOP 型鈱催化劑，將 CH<sub>2</sub>換成 O 原子，在環辛烷的催化反應上比 PCP 型鈱催化劑更好。儘管在勻相 AD 領域有巨大進步，但這些已知的催化系統都要在高溫(150°C~250°C)進行且對於非環烷烴位子選擇性差。在此，上海有機研究所黃正研究員報導了 PSCOP 型鈱催化劑。*i*Pr<sub>4</sub>PSCOP 型鈱催化劑對環形烷烴更具效率，且對直鏈烷烴在溫和條件下可反應為  $\alpha$ -烯烴，具優異的位子選擇性。



此後，作者更思考如何將上述的烯烴產物進一步引入官能基，如此一來便能將便宜的飽和烴原料轉化為高值特種化學品，它一直有機金屬化學的主要目標。線性烷基矽烷是這樣的特殊化學品之一，它們具有廣泛的應用，包括脫模塗料、矽橡膠和模製產品。根據迄今研究，烷烴 C-H 鍵官能化是困難的，將烷烴催化轉化為線性烷基矽烷的方法更是未知的。作者報導了一個明確的雙催化劑體系，用於一鍋二步烷烴甲矽烷化。該系統包括用於烷烴脫氫的鈱式鈱催化劑和進行隨後的串聯烯烴異構化-氫化矽烷化的鐵催化劑，該方法對於製備末端官能化烷基矽烷具有獨特的區域選擇性。

如下圖所示，鈱催化的烷烴脫氫（紅色）反應以內烯烴(internal olefins)為主要產物。鐵催化劑對於內烯烴氫化矽烷化是無效的，但是對於烯烴的異構化（藍色）和具位子選擇性  $\alpha$ -烯烴氫化矽烷化（紅棕色）反應(此依循反馬可尼可夫(anti-Markovnikov)加成)，是非常有效的。因此，烷烴脫氫的內部烯烴產物可以選擇性地完全轉化成直鏈烷基矽烷。鈱催化劑用於烷烴脫氫工作，催化脫氫反應在

反應初期形成  $\alpha$ -烯烴是具位子選擇性的，但以高轉化率逐漸轉為內烯烴成主要產物，且這種雙催化劑策略也已經應用於區域選擇性烷烴硼酸化以形成直鏈烷基硼酸酯。

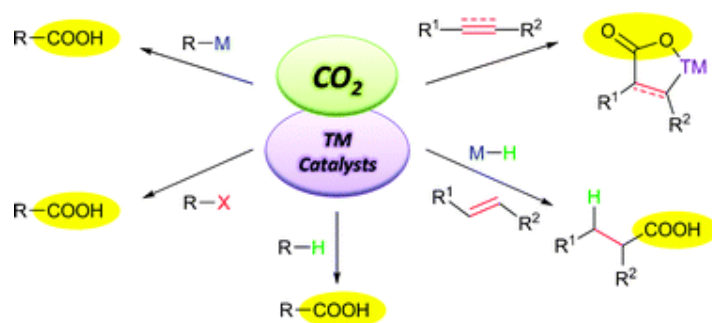


參考文獻:

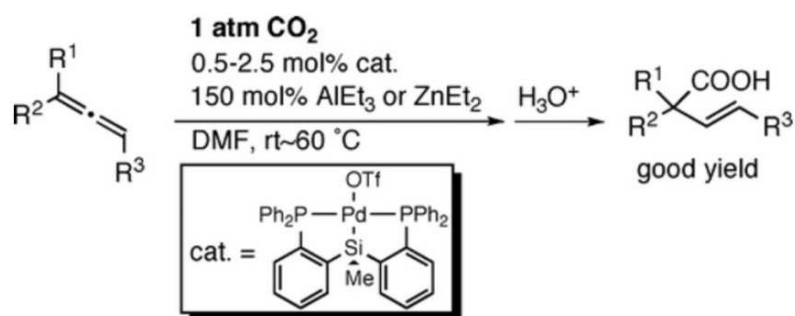
1. J. Choi, A. H. R. MacArthur, M. Brookhart, A. S. Goldman, Chem. Rev. 2011, 111, 1761.
2. W. Yao, Y. Zhang, X. Jia, Z. Huang, Angew. Chem. Int. Ed. 2014, 53, 1390.
3. X. Jia, Z. Huang, Nat. Chem. 2016, 8, 157.

#### (四)、含金屬配位基的觸媒研究

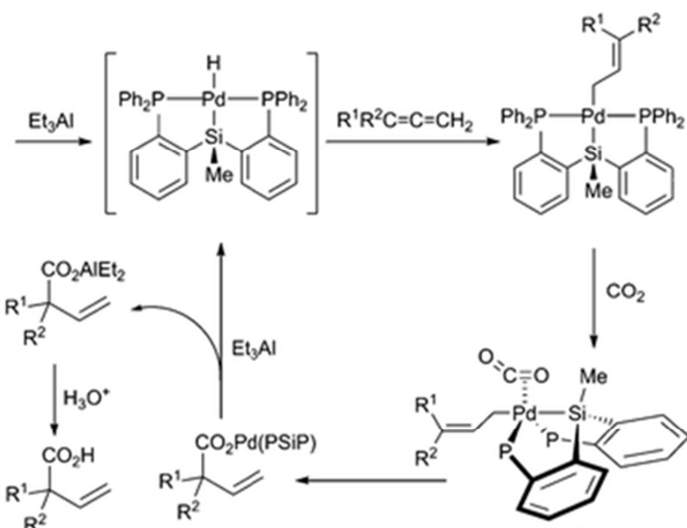
二氧化碳是大氣中重要的碳源，且對人們來說也是個問題。自然界中二氧化碳是低價值的，含量高且相對無毒的 C1 來源，目前已經用於有機合成上的反應如下，但是如何設計出有效的觸媒將二氧化碳和有機分子轉成有用的化合物是重要的。



而開發觸媒中心過渡金屬的配位基一直是有機金屬化學中的重要挑戰，而中心金屬的反應性可以透過選擇合適的配體基元素來提升。過去東京工業大學 Jun Takaya 研究團隊，已經發表了新的合成反應，使用新設計具有第 14 族元素 (Si, Ge, Sn) 鉗型配位體的鈀及鉑催化劑，能讓二氧化碳和不飽和烯烴反應。這些催化劑可使不飽和烯烴加氫羧化，可將烯烴和 1,3-二烯烴與 CO<sub>2</sub> 得到  $\beta, \gamma$ -不飽和羧酸。舉例來說，在二氧化碳下 P*Si*P 鉗型鈀錯合物將烯烴的羧化反應得到  $\beta, \gamma$ -不飽和羧酸，如下圖所示。

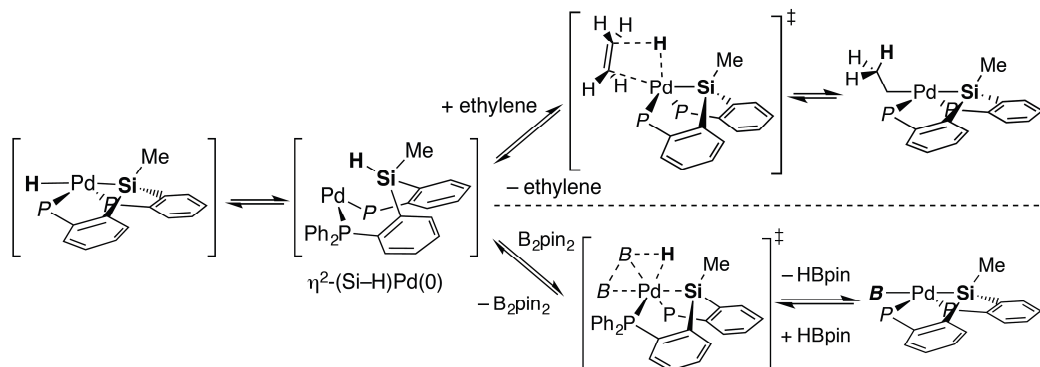
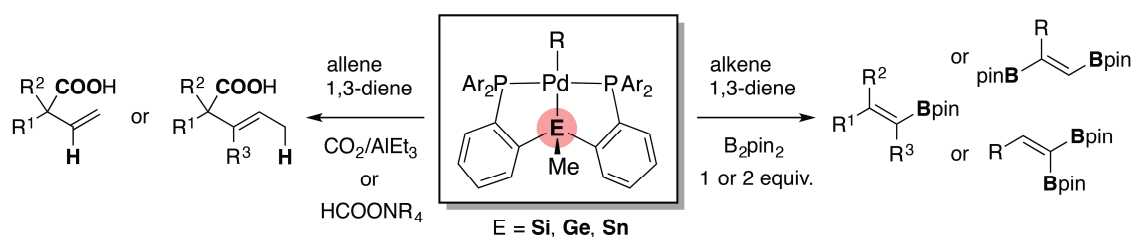


當 R<sup>3</sup>=H 時，其反應路徑如下圖所示，鉗金屬烷基化後，二氧化碳當作親核試劑加成到中心金屬上，最後得到產物。



在合適的還原劑( $\text{AlEt}_3$  或  $\text{ZnEt}_2$ )存在下，這種新型的二氧化碳固定反應是烯烴經過氫-鈀中間產物來進行的。並且該反應成功應用於各種具有官能團的烯烴，如：含酯、氨基甲酸酯(carbamate)、酮的烯烴，顯示出該方法的高合成效用。

除此之外，此催化也可應用於烯烴和 1,3-二烯烴脫氫硼化反應，可以選擇性地合成出單硼和二硼烷基烯烴。研究團隊在研究反應機構時發現會經過未見的  $\eta^2$ -(Si-H)Pd(0)錯合物中間體，讓鍵活化與生成，像是金屬氫化/ $\beta$ -氫消去(associative hydrometallation/ $\beta$ -hydrogen elimination)和可逆的有二硼酸的  $\sigma$ -鍵 metathesis 反應，此發現說明可選擇適當的元素作為中心金屬的配體基在有機合成上的重要性。



基於以上的這些發現，研究團隊正在尋找一種新的鉗式配體系統，如何能輕易地架構出具有第 13 族金屬的雙異金屬錯合物。最近，他們發現了一套合適的方式可以容易地合成具有第 13 族金屬(Al、Ga、In)配位基的第 10 族金屬錯合物，其中 Al 配體基之錯合物具獨特的結構，可以當作高效率的矽烷活化反應催化劑，例如：醇的脫氫矽烷基化和羰基化合物的氫化矽烷化。



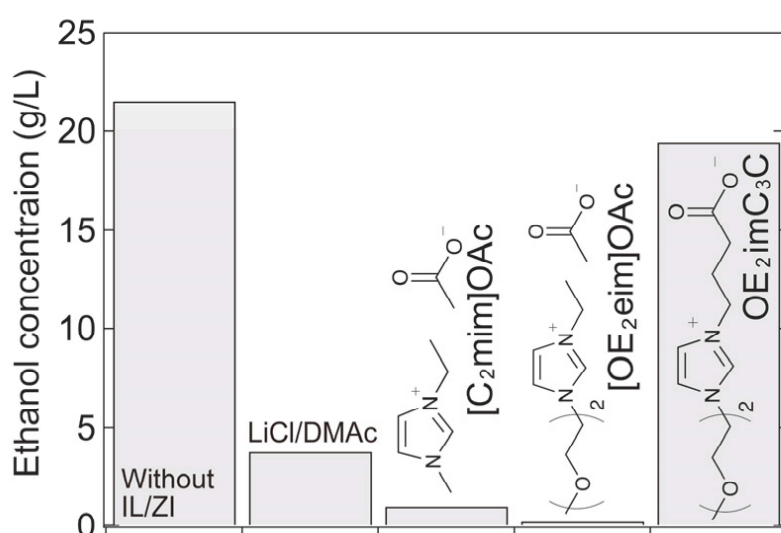
#### 參考文獻:

1. Takaya, J.; Iwasawa, N., *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 15254.
2. Zhu, C.; Takaya, J.; Iwasawa, N. *Org. Lett.* 2015, 17, 1814.
3. Takaya, J.; Kirai, N.; Iwasawa, N., *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 12980.
4. Takaya, J.; Ito, S.; Nomoto, H.; Saito, N.; Kirai, N.; Iwasawa, N., *Chem. Commun.* 2015, 51, 17662.
5. Kirai, N.; Takaya, J.; Iwasawa, N., *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 2493.
6. Takaya, J.; Iwasawa, N. *Chem. Eur. J.* 2014, 20, 11812.
7. Braunschweig, H.; Kollann, C.; Rais, D., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 5254.
8. Fontaine, F.-G.; Boudreau, J.; Thibault, M.-H., *Eur. J. Inorg. Chem.* 2008, 5439.
9. Yamashita, M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2016, 89, 269.
10. Maity, A.; Teets, T. S., *Chem. Rev.* 2016, 116, 8873.
11. Bouhadir, G.; Bourissou, D., *Chem. Soc. Rev.* 2016, 45, 1065.

### (五)、低毒性且可溶解纖維素的離子液體

欲將木質纖維素生物質(Lignocellulosic biomass)轉化成為生質燃料，如:乙醇，要經三個連續的過程:纖維素的溶解→纖維素的水解→葡萄糖發酵。然而，生質燃料尚未有效的一鍋化連續反應生產，是因為纖維素溶劑毒性很大會抑制發酵。

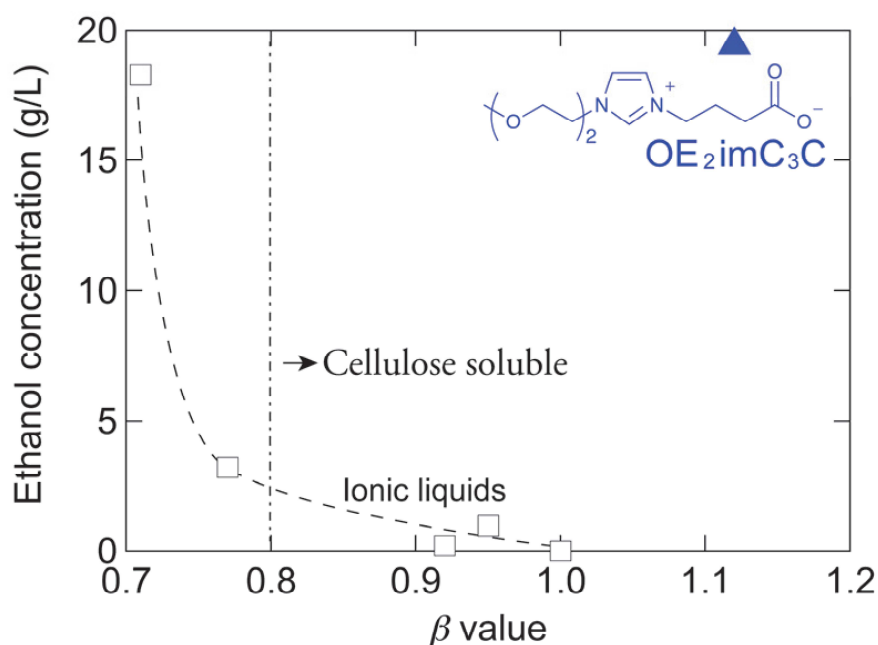
日本金澤大學研究團隊報導生物相容性纖維素溶劑，設計出新的離子液體( $OE_{2im}C_3C$ ，結構如下圖右一)。由圖中發酵結果可知，當使用 0.5 mol / L  $[C_2mim]OAc$  或 $[OE_{2eim}]OAc$  只得到少量的乙醇。但另一方面，相同條件下用  $OE_{2im}C_3C$  可獲得 19.4 g / L 的乙醇。這個值是大約在純培養基中結果(21.5 g / L)的 90% 左右，這個表示  $OE_{2im}C_3C$  不會抑制發酵，不像一般極性離子液體。



一般已知兩性離子(zwitterion)是固體，但根據文獻報導若引入上圖寡聚醚(oligoether)結構可以降低其熔點於室溫以下。 $OE_{2im}C_3C$  可溶解高達 6 wt% 的纖維素，它對纖維素溶解能力是由於強烈的氫鍵作用，Kamlet-Taft parameters( $\beta$ )值越大表示氫鍵作用越強，對纖維素溶解能力越好。

作者對  $OE_{2im}C_3C$  的毒性研究是利用大腸桿菌來監控細胞生長與葡萄糖發酵情形。在細胞生長的結果顯示， $OE_{2im}C_3C$  的毒性為在各種離子液體中最低，甚

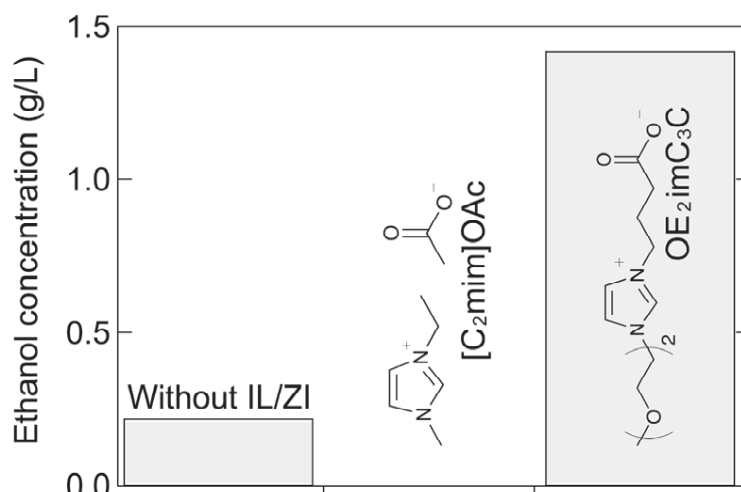
至低於二甲基亞砜(dimethyl sulfoxide)生物相容性有機溶劑。



為了討論離子液體的抑制作用，我們可由上圖結果得知， $\beta$  值是關鍵。上圖顯示 48h 發酵後，離子液體  $\beta$  值與乙醇濃度的關係，證實越高  $\beta$  值的離子液體會抑制發酵。特別的是，在  $\beta$  值超過 0.8 的離子液體中幾乎不產生乙醇。但是，由於只有  $\beta$  值超過 0.8，才可溶解纖維素，為了同時滿足“纖維素溶解”和“不抑制發酵”的要求，先前的技術顯然是不可行的。然而，在本研究中顯示，儘管 OE<sub>2</sub>imC<sub>3</sub>C 的  $\beta$  值(約 1.12)很高，但不抑制發酵過程。

在這演講中，作者利用 OE<sub>2</sub>imC<sub>3</sub>C 從甘蔗渣一鍋化地生產乙醇。使用 OE<sub>2</sub>imC<sub>3</sub>C 可得到 1.4 g/L 的乙醇。另一方面，使用[C<sub>2</sub>mim] OAc 時沒有獲得了乙醇，是因為大腸桿菌遭到破壞。而沒有使用任何 IL 和 ZI 時，葡萄糖的高結晶性僅得到 0.2g/L 的乙醇。從以上這些結果中，研究團隊利用極度生物相容的纖維素溶劑，OE<sub>2</sub>imC<sub>3</sub>C，實現了連續一鍋乙醇生產途徑。





### 參考文獻

1. M. Yoshizawa-Fujita, T. Tamura, Y. Takeoka, M. Rikukawa, Chem. Commun. 2011, 47, 2345.

### (六)、螯合型離子液體的性質與應用

離子液體 (ILs) 完全由離子組成，且熔點接近室溫 (或依照慣例低於 100 °C)。因為一些特殊的性質 (例如: 可忽略不計的蒸氣壓、不可燃和高電化學穩定性)，所以可作為一些新穎的材料，像是常被應用在電池中的電解質和電化學電容器等材料。因鋰離子二次電池良好的安全性，將離子液體作為電解質引起大家的研究興趣。然而，它的離子傳輸性能仍然需要改善方能實際應用於電池上。改進傳輸性能的方法之一是設法將鋰鹽的熔點或玻璃化轉移溫度較低於室溫，以符合離子液體性質。

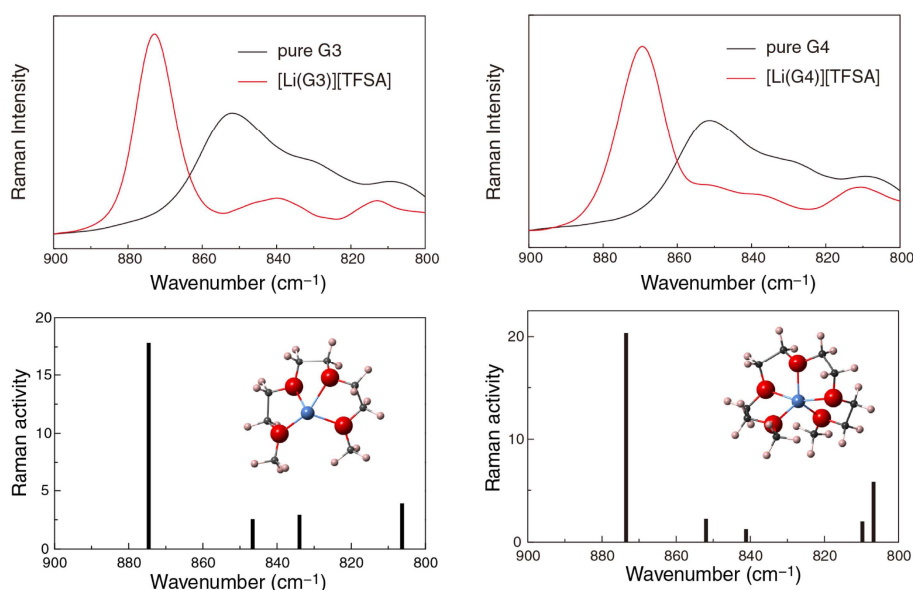
山口大學研究團隊某些等莫爾的寡聚醚溶劑和某些 Li 鹽 (LiX 而 X 是陰離子) 發現可產生低熔點鹽錯合物，縮寫為 [Li(glyme)]X。在熔融狀態時，陽離子 [Li(glyme)]<sup>+</sup> 與其陰離子 (X) 間不影響，具離子液體的性質，可以歸類成為離子液體，根據最近的定義屬於螯合型離子液體 (solvate or chelate ILs)。研究團隊發現此化合物，和典型的 IL 基電解質相比可以改善的鋰離子遷移性能。

陰離子( $X^-$ )-陽離子( $Li^+$ )作用及寡聚醚-陽離子( $Li^+$ )作用，兩者是互相競爭的，陰離子與寡聚醚的種類可決定是否成為螯合型離子液體。在溶劑種類的研究上，作者以  $Li[TFSA]$  (lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide) 和一系列的寡聚醚溶劑 (例如: tetraglyme (G4)、triglyme (G3)、diglyme (G2)、monoglyme (G1) 或 tetrahydrofuran (THF)) 進行相關研究，而擴散係數 ( $D_{sol}/D_{Li}$ ) 是一個可以判斷其作用的一個指標。研究團隊發現即使在高濃度的 THF 或 G1 中，為了讓鋰離子和溶劑氧原子莫爾數比 ( $[O]/[Li^+]$ ) 調整為 4~5，其擴散係數均 ( $D_{sol}/D_{Li}$ ) 大於 1，顯示仍有未配位的溶劑。另一方面，溶劑改為 G3 和 G4 時，溶劑的氧原子數目為 4~5 時，其  $D_{sol}/D_{Li}$  約等於 1。所以依  $D_{sol}/D_{Li}$ ，此類混合溶液可以分類成 concentrated solutions 或 solvate ILs。當溶劑為 G2 時，溶劑性質介於兩者之間。 $D_{sol}/D_{Li}$  攸關著 solvate ILs 是否形成，它影響離子液體的熱穩定性與電化學穩定性。

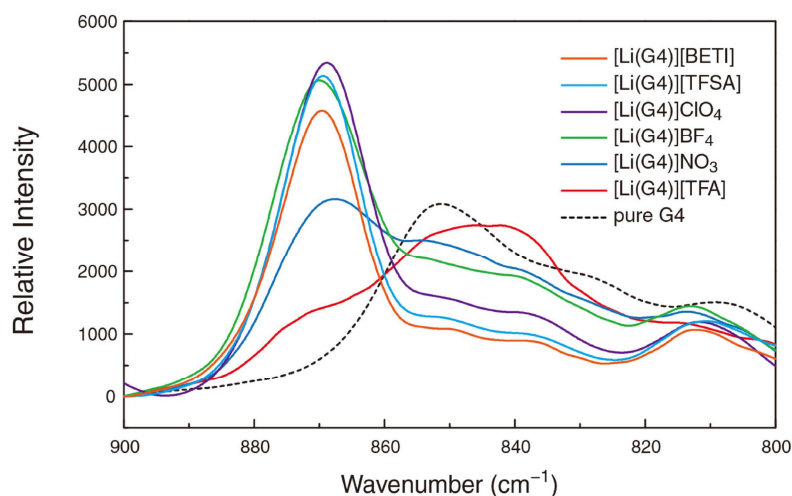


下圖是  $[Li(G3)][TFSA]$  和  $[Li(G4)][TFSA]$  的拉曼光譜， $900\sim 800\text{ cm}^{-1}$  為寡聚醚  $CH_2$  和 C-O-C 的搖擺震動 (rocking vibrations) 範圍。純寡聚醚 (未配位) 時，G3 和 G4 有  $851$ 、 $828$ 、 $809\text{ cm}^{-1}$  的訊號。而當有和  $Li^+$  配位時， $[Li(G3)][TFSA]$  和  $[Li(G4)][TFSA]$  的訊號主要為  $870\text{ cm}^{-1}$  左右，和一些小訊號 ( $850$ 、 $835$ 、 $815\text{ cm}^{-1}$ )，這是因為寡聚醚和金屬

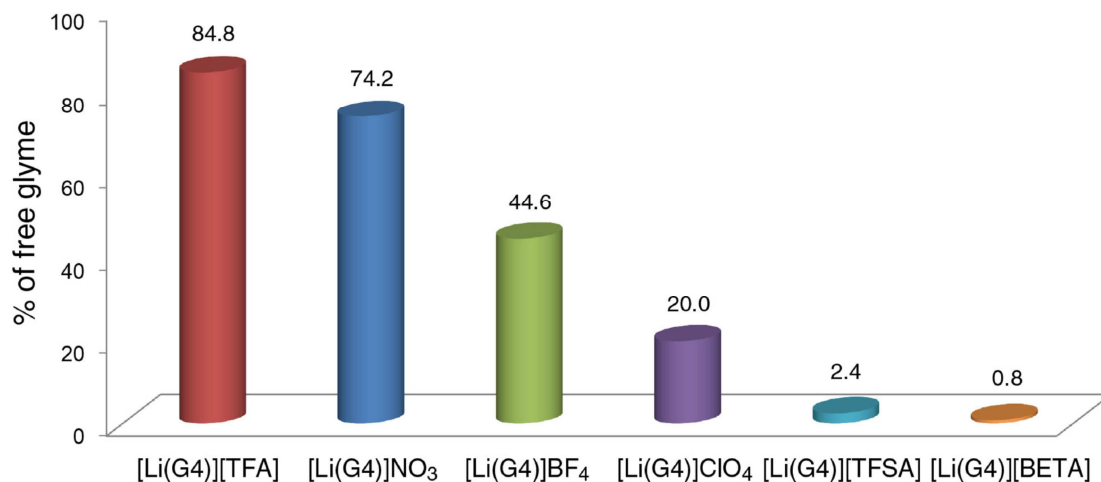
配位後的結果。實驗所得的結果和理論上的結果一樣，因此表示在熔融態時，寡聚醚以類似皇冠醚的方式和Li<sup>+</sup>結合。



除此之外陰離子的種類，也會影響是否形成離子液體的重要因數。研究團隊研究了 TFA、NO<sub>3</sub>、OTf、BF<sub>4</sub>、ClO<sub>4</sub>、TFSA、BETA 等不同的陰離子對於擴散係數(D<sub>sol</sub>/D<sub>Li</sub>)的影響，當陰陽離子結合能力太強，則傾向於 concentrated solutions 形成，而當有適合的溶劑(G3 或 G4)配位時，可形成離子液體。當陰離子為 TFA、NO<sub>3</sub>、OTf 時，其 D<sub>sol</sub>/D<sub>Li</sub> 大於 1。其 D<sub>sol</sub>/D<sub>Li</sub> 大小依序為 OTf < NO<sub>3</sub> < TFA，溶液屬於 concentrated solutions。由上述知道拉曼光譜 870 cm<sup>-1</sup> 左右屬於寡聚醚和鋰離子配位的訊號，而 850~810 cm<sup>-1</sup> 屬於未配位的寡聚醚，各種陰離子的拉曼光譜如下。

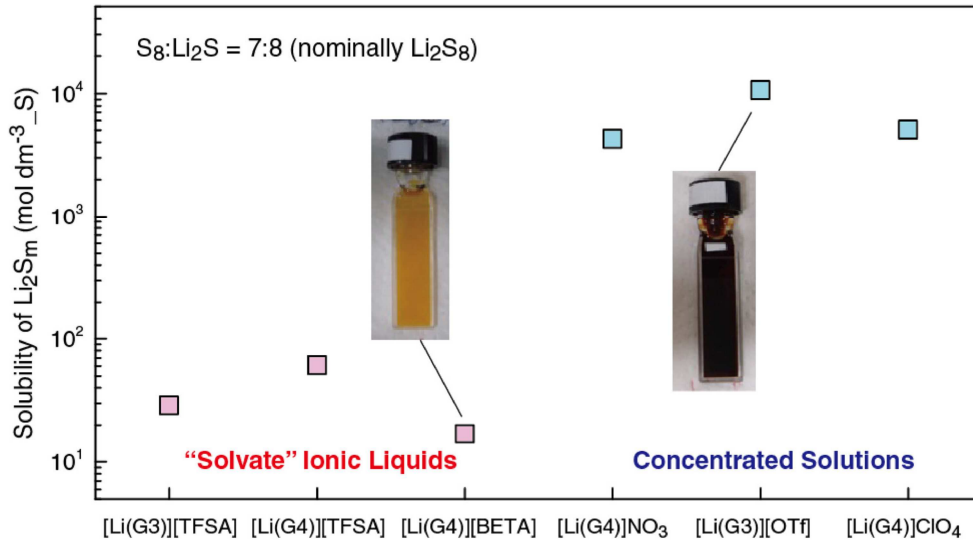


[Li(glyme)]X 溶液中存在的寡聚醚百分率如下圖，僅有陰離子為 TFSA 及 BETA 時才算是 solvate ILs。

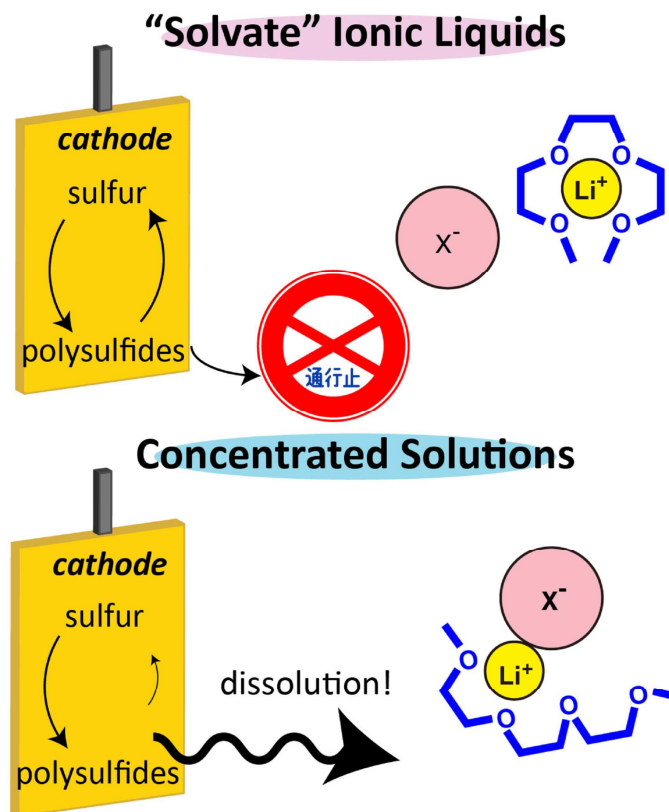


由於鋰離子二次電池的高能量密度是具吸引力能量儲存方式之一，且 Li-S 電池能量密度優於其他商業化的鋰離子電池。但其陰極(硫)的絕緣性質和反應中間體(lithium polysulfides,  $\text{Li}_2\text{S}_m$ )在電解液中的溶解，長期以來被認為是實際應用的兩大問題。陰極絕緣性質可由奈米碳材解決，而在此，作者透過 solvate ILs 作為 Li-S 電池的電解質來克服  $\text{Li}_2\text{S}_m$  溶解的問題，此會造成不良的副反應和陰極活性物質的損失。在電池充電期間，溶解的  $\text{Li}_2\text{S}_m$  會擴散到鋰陽極，且同時被還原。然後，被還原的中間體又擴散回陰極並再次被氧化。這些副反應會重複地在電池中發生，稱為 redox shuttle mechanism，造成庫倫效率低及電容量快速衰退，所以必須解決  $\text{Li}_2\text{S}_m$  的溶解問題。

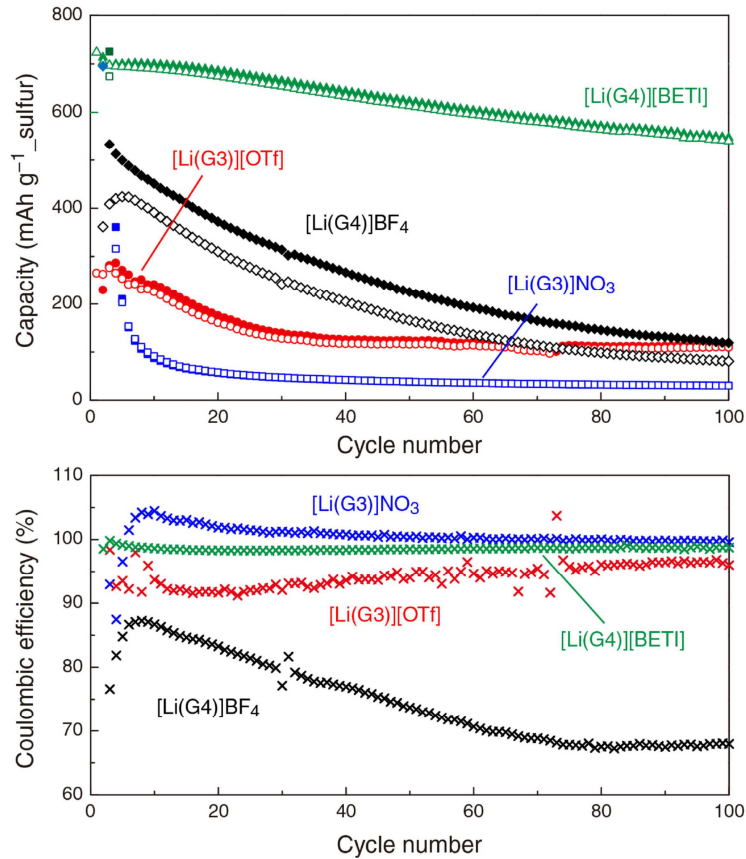
在 solvate ILs 電解質中，大部分的寡聚醚可以和鋰離子配位。因此作者認為在 solvate ILs 電解質中  $\text{Li}_2\text{S}_m$  的溶解度低。如同下圖  $\text{Li}_2\text{S}_m$  在 [Li(G3)]X 和 [Li(G4)]X 中的溶解度測定結果。 $\text{Li}_2\text{S}_m$  在 solvate ILs 的溶解度極較在 concentrated solutions 中低 1~2 個數量級。在 concentrated solutions 中，如 [Li(G3)]NO<sub>3</sub> 和 [Li(G3)]OTf，仍存在未配位的寡聚醚，它可以溶解  $\text{Li}_2\text{S}_m$ 。因此，存在或不存在未配位的寡聚醚，可以決定  $\text{Li}_2\text{S}_m$  是否會在 [Li(glyme)]X 中溶解。



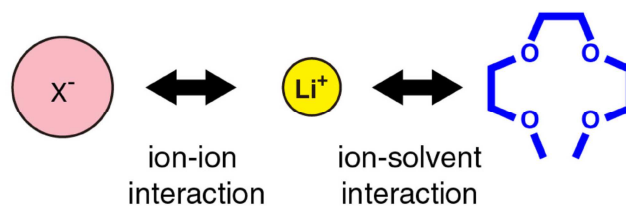
具solvate ILs電解質的電池，像是[Li(G4)] [BETI]，有較高的電容量、更穩定的充放電循環和更高的庫倫效率(98.9%)。在solvate ILs中Li<sub>2</sub>S<sub>m</sub>的溶解度明顯地降低，Li<sub>2</sub>S<sub>m</sub>主要存在陽極復材中。相對的，在concentrated solutions中，Li<sub>2</sub>S<sub>m</sub>的溶解度增加，引發副反應發生，導致電容量下降，庫倫效率降低，充放電循環不穩定，如下示意圖。



下圖為使用 [Li(glyme)] X電解質的Li-S電池的性能比較。[Li(G3)] [OTf]第二循環的庫倫效率約為93%，遠低於[Li(G4)] [BETI]。當[Li(G3)]X的陰離子換為 NO<sub>3</sub>或 BF<sub>4</sub>時，則伴隨著其他副反應的發生。



陽離子(Li<sup>+</sup>)和陰離子(ion-ion interaction)、和寡聚醚(ion-solvent interaction)的反應是競爭的，若選擇配位能力差、較大(例如: perfluorinated sulfonylamid)的陰離子，則陽離子能有效地和寡聚醚結合。如此一來，陽離子和寡聚醚結合後，可以抑制中間產物(Li<sub>2</sub>S<sub>m</sub>)的溶解，並能有效地實際應用於 Li-S 電池上。本文運用許多分析儀器，例如:陽離子和寡聚醚的配位結構是藉由 X 光繞射分析、中子繞射分析、MD 電腦模擬等方式解析，再加上電極表面的固液界面分析也非常重要。作者殷切期望 solvate ILs 不只用於電池上，也希望在有機合成及 CO<sub>2</sub>捕抓上有所發揮。



## 参考文献

1. K. Yoshida, M. Nakamura, Y. Kazue, N. Tachikawa, S. Tsuzuki, S. Seki, K. Dokko, M. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 13121-13129 (2011).
2. C. A. Angell, Y. Ansari, Z. Zhao, *Faraday Discuss.*, 154, 9-27 (2012).
3. K. Ueno, K. Yoshida, M. Tsuchiya, N. Tachikawa, K. Dokko, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, 116, 11323-11331 (2012).
4. C. Zhang, K. Ueno, A. Yamazaki, K. Yoshida, T. Mandai, Y. Umebayashi, K. Dokko, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, 118, 5144-5153 (2014).
5. K. Ueno, R. Tatara, S. Tsuzuki, S. Saito, H. Doi, K. Yoshida, T. Mandai, M. Matsugami, Y. Umebayashi, K. Dokko, M. Watanabe, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17, 8248-8257 (2015).
6. K. Ueno, *Electrochemistry*, 84, 674-680 (2016).
7. K. Dokko, N. Tachikawa, K. Yamauchi, M. Tsuchiya, A. Yamazaki, E. Takashima, J-W. Park, K. Ueno, S. Seki, N. Serizawa, M. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.*, 160, A1304-A1310 (2013).
8. K. Ueno, J-W. Park, A. Yamazaki, T. Mandai, K. Dokko, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. C*, 117, 20509-20516 (2013).
9. D. J. Eyckens, M. E. Champion, B. L. Fox, P. Yoganantharajah, Y. Gibert, T. Welton, and L. C. Henderson, *Eur. J. Org. Chem.*, 2016, 913 (2016).
10. C. Wang, Y. Guo, X. Zhu, G. Cui, H. Li, and S. Dai, *Chem. Commun.*, 48, 6526 (2012).

## 五、具體成效

面對全球暖化、氣候變遷、石化高值化、循環經濟等議題，公司必須面對無法預知的未來。在本次日本化學年會，讓筆者對於最新化學研究領域收穫不少，在本文所整理的議題中，例如：高分子觸媒、資源再利用、離子液體等，都是目前最夯的研究議題，藉由這些最新論文的發表，可掌握石化及能源產業的發展趨勢，讓研究發展不會與世界脫節，可提供相關單位參考，同時更期盼能夠適時的提供分析方法，如以下說明：

1. 極性單體共聚合觸媒研究：聚烯烴因加工摻煉的需要，有時必須引入適當的官能基團，改善其相容性，如何讓聚乙烯、聚丙烯等泛用塑膠的利用價值更為提高？
2. 溫和降解聚乙烯的觸媒研究：聚乙烯是最大宗的塑膠原料，將回收的聚乙烯轉為可再利用的燃料及蠟，構成了循環經濟的思維，可提供相關單位評估，未來此構想若成真，公司要如何面對？
3. 末端官能化烷基矽烷觸媒研究：本議題屬於高值化的研究，如何將自然界富含的烷烴，正確地引入官能基，提高化學品的利用價值？
4. 含金屬配位基的觸媒研究：將二氧化碳固定，再利用於有機合成上，一直有許多研究，但受限於各種反應條件的要求，真正要在大規模生產，如何克服諸多問題，讓循環經濟真正達成及解決溫室氣體造成的問題。
5. 低毒性且可溶解纖維素的離子液體：由纖維素一鍋化生產酒精，目前仍有困難，如何選擇可溶解纖維素又不影響葡萄糖糖發酵的溶劑是關鍵因素。
6. 螯合型離子液體的性質與其應用：離子液體是目前最熱門的研究題目之一，不同於一般有機溶劑，它有許多特殊的性質。文中將螯合型離子液體用於鋰硫電池上，解決的鋰硫電池目前所遇到的瓶頸，作者整合了許多分析工具，證明了該溶液屬於離子液體的性質，是值得分析同仁學習的。



## 六、心得與建議

本屆日本化學年會期間發表的演講和海報總數超過 5,600，在四天的議程中更有超過 8,000 人次的參與，能有此次機會參與，實在獲益良多，尤其是與本公司未來發展相關的研發議題：高分子觸媒、資源再利用、離子液體等領域。除了本文所述的專業領域外，也讓我觀察到日本化學年會與台灣化學年會的不同之處，值得距離日本不遠的我們參考與學習。

1. 在本次年會，日本化學會(CSJ)相當注重國際化的重要，提供舞台鼓勵日本年輕學者及專家盡量以英文方式發表。在許多特別安排的議程上，超過 1,000 場次的演講必須以英文演說及問答，讓遠從世界各地來的參與者能無隔閡的交流與學習。
2. 日本化學會為了讓產學能更密切結合，每年年會期間均會舉辦 Advanced Technology Program (ATP)，提供產業界與學術界交流與合作的平台，讓最先端的化學研究與技術發展得以發揮。更在議程結束後舉行 ATP 交流會，不是一般的年會晚宴，而是要讓學校師生和產業界更一步接觸，不論是在學生就業或產學合作上都有所幫助。
3. 日本化學會也相當重視發表者的智慧財產，在每個會場均張貼禁止拍照錄影的字樣，讓發表者能無保留的演說及表達，不必擔心未發表的研究成果被竊取。
4. 在海報區，作者都能很盡責地站在海報旁解釋說明，參觀者也都很熱情的和作者互討論，不會讓海報只是個張張的展示品。