

出國報告（出國類別：進修）

美國加州大學聖地牙哥分校
碩士進修報告

服務機關：國防大學理工學院

姓名職稱：王笠安上尉

派赴國家：美國

出國期間：106年9月16日至108年6月30日

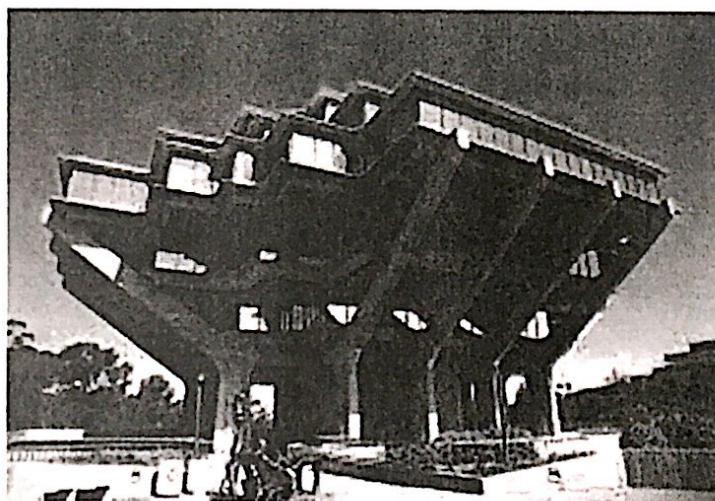
報告日期：108年7月31日

摘要

職於民國 106 年 9 月 16 日赴美加州大學聖地牙哥分校攻讀碩士，並於 108 年 6 月 30 日前完成學位返國。職為本院「師資培育計畫」人員之一，培訓本院化學及材料工程學系教學所需師資與能量，在進修的過程中，廣泛的接觸國外的文化，吸收彼此的優點，拓展自己的視野，並且在專業上能有所進展，在學習的過程中尋找未來學術專業的方向，為後續攻讀博士作準備，在完成學業後，期許自己能在化學領域中為人類尋求更美好的未來，並置身於本院國防科技人才的培育，提供學生不同的視野，希望能啟發學生對化學及材料工程的興趣，成就國防科技自主的理想。

加州大學聖地牙哥分校是美國一所著名公立學府，成立於 1960 年，為美國全國性第一級大學，隸屬加州大學行政系統。該校位於美國加利福尼亞州南部城市聖地牙哥以北城鎮拉霍亞，擁有一個所有加州大學中最大，佔地 866 公頃的校園。聖地牙哥加大雖然建校只有短短的五十多年，但是已經成為美國頂尖以研究科學為主，且學術聲望非常高的研究性公立大學。此間學校亦被譽為「公立常春藤」之一，同時也是美國重要的學術聯盟美國大學協會的成員。截止 2018 年 10 月，UCSD 的校友、教授及研究人員中，共有 27 位諾貝爾獎得主、3 位菲爾茲獎得主。聖地牙哥加大是美國最著名的公立大學之一，也是世界著名的研究性大學，其在美國以至全球均享負盛名，也在多年來的大學評分中名列前茅。近年更在多項工科排名中，爬升至美國前十之理工科強校。

本文就職所進修之學校及學系之學習環境、模式及特色做簡介，並針對職碩士研究主題做介紹，並提供進修心得以及建議，以供日後國內大專院校相關所需人員做參考。



Geisel Library

目錄

壹、	目的	1
貳、	進修過程	1
一、	學校介紹	1
二、	系所介紹	2
三、	修課制度及評分制度	2
四、	論文及口試	2
五、	論文介紹	2
參、	心得及建議	5
肆、	參考資料	7

壹、 目的

職於民國 106 年 9 月 16 日至美國加州大學聖地牙哥分校(University of California San Diego)就讀生化及化學碩士班，並於 108 年 7 月 1 日修業期滿返校報到。此次進修目的在於經進修研究琢磨以增進學術研究範圍，精益求精，宏觀前瞻，加強專業實務能力培養，選擇化學相關應用學系研究所取得學位，並在專業學科領域中研究與發展。

本篇報告係依據「行政院及所屬各機關出國報告綜合處理要點」相關規定撰擬，旨在提報個人進修經驗與所見所聞，以提供日後國內大專院校相關行政與教學人員運用參考。

貳、 進修過程

一、 學校介紹

加利福尼亞大學 (University of California)，簡稱加州大學 (UC)，是美國加州的一個公立大學系統。它是組成加州公立高等教育體系的三個大學系統之一。另兩部分分別是加利福尼亞州立大學系統和加利福尼亞社區學院系統。相對其他兩個系統，加大更注重高等研究領域，屬性上屬研究型大學。加州大學系統總共有十個校區。加州大學也簽約管理三個美國能源部的國家實驗室。它擁有的諾貝爾獎得主不少於 120 位。美國國家科學院院士 357 位，佔美國國家科學院總院士 2039 位的近 1/5；擁有全職學生 23.8 多萬人，有 6 所加州大學為美國大學協會成員。

加州大學聖地亞哥分校的創始人對校園有一個標準：它必須與眾不同。這個時間表記錄了加州大學聖地亞哥分校的發展歷程，從軍事訓練場地和海洋研究站到今天的創新機構。應對我們時代的最大挑戰需要一種全新的方法。在加州大學聖地亞哥分校，打破了傳統的學術孤島，組建了具有共同目標的跨學科，靈活的研究團隊：進一步了解世界的運作方式以及我們可以採取的行動，使其成為一個更好的地方。

此間學校亦被譽為「公立常春藤」之一，同時也是美國重要的學術聯盟美國大學協會的成員。截止 2018 年 10 月，UCSD 的校友、教授及研究人員中，共有 27 位諾貝爾獎得主、3 位菲爾茲獎得主。聖地牙哥加大是美國最著名的公立大學之一，也是世界著名的研究性大學，其在美國以至全球均享負盛名，也在多年來的大學評分中名列前茅。近年更在多項工科排名中，爬升至美國前十之理工科強校。

二、 系所介紹

該係為博士學位提供了一個繳形課程，反映了化學和生物化學領域當代研究的深度和廣度。繳形程序包含七個不同的軌道，學生可以從中選擇。軌道在課程工作和研究顧問方面是重疊的。這些課程是工業，研究生院，專業學校，教學職業或那些想要加強化學和生物化學知識的人的工作的墊腳石。研究生的研究機會是全面的，跨學科的，跨越生物化學;生物物理學;無機，有機，物理，分析，計算和理論化學：表面和材料化學：和大氣和環境化學。最先進的設施和實驗室支持這些研究計劃。教學實驗室的工作人員與教師和助教合作，以促進加州大學聖地亞哥分校在教育，研究和公共服務領域的卓越使命。我們支持化學與生物化學係為學生提供安全的實驗化學實踐練習。我們組織和準備實驗，以便學生可以學習化學中使用的理論，方法和儀器。

三、 修課制度及評分制度

本系提供兩種碩士學位：Master of Science and Engineering (M.S.E.)以及 Master of Science (M.S.)。只要學員完成 36 學分課程即可獲得 M.S.E.學位。如果學員要取得 M.S.學位，在 36 學分裡面必須包含 22 學分論文課程。

本校評分制度採用 4.0 評分級距，學科成績拿 A+得 4.0 分、A 得 4.0 分、A-得 3.7 分、B+得 3.3 分以此類推。各科成績最高拿 4.0 分，每學期最高拿 4.0 分。

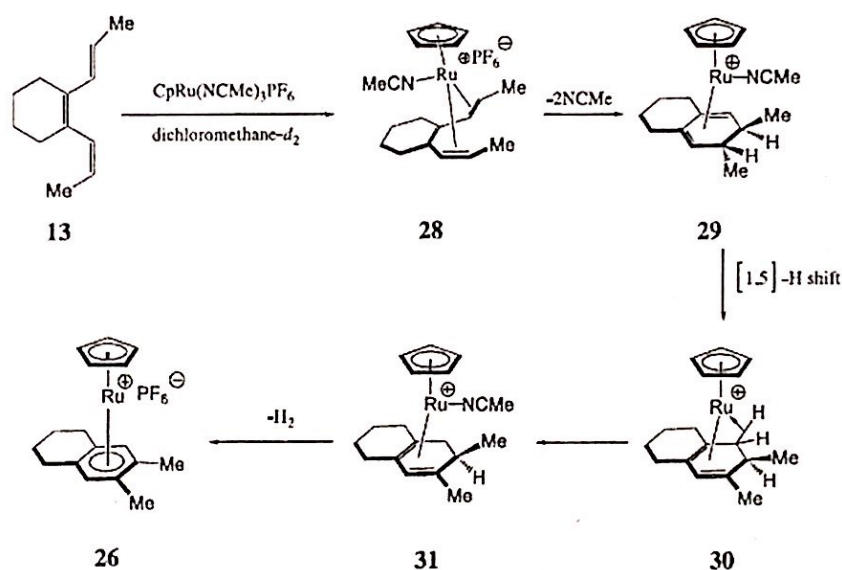
四、 論文及口試

論文委員會由論文顧問提名，並由部門和研究生部門批准。它由至少三名教師組成：(1) 論文顧問，(2) 熟悉學生研究領域的化學和生物化學系的教師，以及(3) 來自該部門或其他部門的研究人員在與論文不同的領域。該委員會的名稱與學生同時提交 MS 文書工作的晉升為候選人。學生出席並向本委員會辯護他們的論文。學生應在辯護前至少兩周向委員會成員分發論文稿。那時，他們還應該與研究生部預約對論文進行初步審查。完成論文口試後，您的委員會可能會要求您離開房間，以便他們進行私人談話。然後你會回到房間，委員會會告訴你是否通過了辯護，並且需要對書面論文進行額外的實驗或修改。

五、 論文介紹

這項工作描述了鈦加速環化/三烯的環化作用的機理研究。最初，進行了三烯的熱和光化學反應，以便將溫度和反應時間與鈦加速類似物的溫度和反應時間進行比較。根據 Woodward-Hoffmann 的規則，三烯環化成環己二烯應該以不同的方式進行。在文獻中，Chaudret 及其同事發表 $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{OMe})]_2/\text{HOTf}$ 可導致 (E)

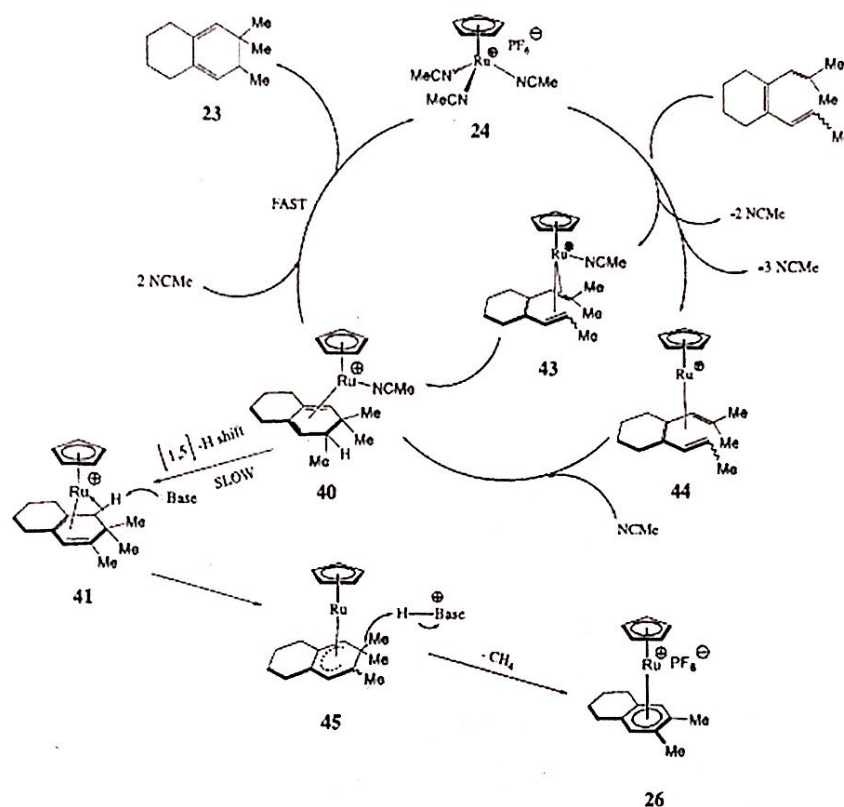
-1,3,5-己三烯的環化，而沒有討論該反應的機理。基於 O'Connor 實驗室以前的工作，作者證明了 $[\text{Cp}^* \text{Ru}(\text{NCMe})_3] \text{PF}_6$ 在室溫下介導了共軛的烯二炔和二烯的環化，可能是通過形成六聚中間體， η^6 -烯二炔和 η^6 -dienyne，分別。因此，我們提出 $[\text{CpRu}(\text{NCMe})_3] \text{PF}_6$ 將在室溫下通過 η^6 -（非環狀三烯）金屬中間體引發三烯的環化，然後消除兩個氫原子以產生芳烴產物。在三烯與 $[\text{CpRu}(\text{NCMe})_3] \text{PF}_6$ 的反應中，通過 ^1H NMR 光譜和 X 射線晶體學清楚地鑑定 η^4 -和 η^6 -無環金屬絡合物。隨後，將分離的 η^6 -無環金屬配合物在 50°C 下加熱，得到 6,7-二甲基-1,2,3,4-萘。因此，六氫雜金屬絡合物涉及加速環化。此外，1 - (E) - 丙-1-烯-1-基) -2 - (Z) - 丙-1-烯-1-基) 環己-1-烯與 $[\text{CpRu}(\text{NCMe})_3] \text{PF}_6$ 的反應 (3) PF_6 充分說明了三烯的 6π 電環化以不同的方式進行。在 η^4 中通過 ^1H NMR 光譜也觀察到了 agostic 相互作用 - 環己二烯鈦中間體，然後進行 [1,5] - 氫化物轉移。最令人驚訝的是，在 (Z) -1-(2-甲基丙-1-烯-1-基) -2-(丙-1-烯-1-基) 環己-1-烯的反應中發現了真正的催化反應。(E) -1-(2-甲基丙-1-烯-1-基) -2-(丙-1-烯-1-基) 環己-1-烯與 $[\text{CpRu}(\text{NCMe})_3] \text{PF}_6$ 的外觀觀察到游離環己二烯衍生物，並消耗過量的三烯。基於這些實驗的結果，提出了幾種合理的鈦介導的三烯環化機制。



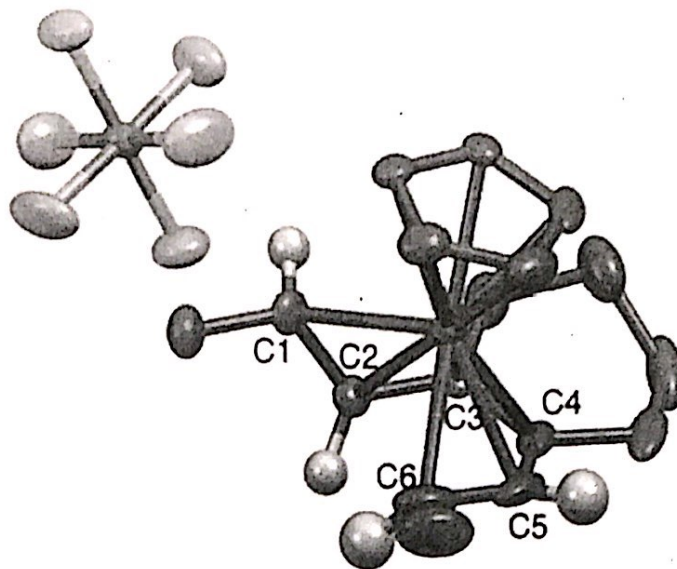
Reaction of 13 with $[\text{CpRu}(\text{NCMe})_3] \text{PF}_6$ (24) at low temperature leading to observation of 28, 29, 30, 31.

總之，三烯的熱和光化學反應不是一種有效的方法用本文所述的三烯底物進行 6π 電子環化。相反，我們證明 $[\text{CpRu}(\text{NCMe})_3] \text{PF}_6$ 加速環化和環化環境溫度下的三烯。一系列引人入勝的機制和新穎的中間體被破譯了。我們合成了一些必

需的和未知的底物並鑑定了幾種通過 ^1H NMR 光譜和 X 射線晶體學顯著的重要中間結構。根據三烯與 $[\text{CpRu}(\text{NCMe})_3]\text{PF}_6$ 反應的結果，中間六聚複合物可以促進 6π 電子化的加速。另外， η^4 -環己二烯的形成是證明鈦介導的重要中間體三烯的 6π 電環化通過旋轉閉環過程進行。鈦還有助於氫化物的遷移以產生異構化的環己二烯表現出無關緊要關係的複合體。該中間體通過弱進行去質子化（可能是偶然的）鹼形成環己二烯基中間體。在最後一步，解理外部 C-H 鍵（在二甲基三烯的情況下）和外部 C-C 鍵的裂解（在三甲基三烯的情況下，在環境溫度下產生芳族產物。對我們來說令人驚訝的是，三甲基三烯（E/Z 異構體）與 $[\text{CpRu}(\text{NCMe})_3]\text{PF}_6$ 的催化反應令人難以置信已被觀察到。將來，將在與鈦的反應中檢查另外的底物複雜，以獲得可能支持我們的理論的更全面的證據。我們也是樂觀地利用其他過渡金屬將被發現催化三烯的環化/環化。



Mechanism for the reaction of 17 and 18 with $[\text{CpRu}(\text{NCMe})_3]\text{PF}_6$



X-ray structure for 1,3,5-triene. Most hydrogens have been omitted for clarity.

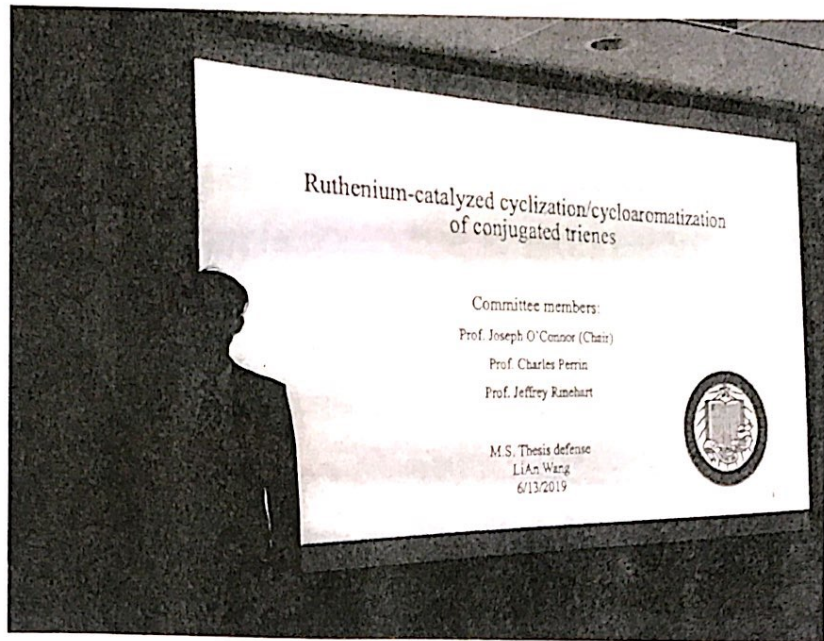
參、心得及建議

首先非常感謝國防大學理工學院給職這個留學的機會，職申請之學校在美國新聞與世界報導教育排名均名列前茅，在化學研究領域上更有發展性，擁有扎實的工程、科技、及環境課程的頂尖大學，相信在經過美國2年研究所洗禮與淬鍊，對未來本系相關研究、服務工作能有所貢獻。主要進修方向預劃為分析化學、有機化學、物理化學，規劃在修課期間學習與其相關的科目，在個人專題論文的部分，透過與指導教授的討論，希望能利用所學工具探討化學族群之間的關聯性。

學校提供的資源豐富，而且校風自由。可以讓我們學校學習的地方有：第一，在每個建築以及公共區域都有提供高速 Wi-Fi 的服務對學生來說非常的重要。第二點，學校提供資源還有免費公車(MTS)以及 Triton Drive 無限容量上傳等非常照顧學生的需求。

最後，再次感謝國防大學理工學院給職這個機會出國進修，在進修的過程中，廣泛的接觸國外的文化，吸收彼此的優點，拓展自己的視野，並且在專業上能有所進展，在學習的過程中尋找未來學術專業的方向，為後續攻讀博士作準備，在完成學業後，期許自己能在化學領域中為人類尋求更美好的未來，並置身於本院國防科技人才的培育，提供學生不同的視野，希望能啟發學生對化學及材料工程的興趣，成就國防科技自主的理想。另參考本系教育計畫，未來可投入擔任師資除化學方面通則課程外，可針對個人學習專業領域及專題實作等相關課程擔任助

教。



畢業論文口試



畢業合照



致敬指導教授

肆、 參考資料

1. <https://chemistry.ucsd.edu/>
2. https://en.wikipedia.org/wiki/University_of_California,_San_Diego