

科技部補助專題研究計畫成果報告  
期末報告

具Brønsted-Lewis雙酸性離子液體合成與在催化  
Friedel - Crafts反應研究II

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：MOST 106-2221-E-041-004-

執行期間：106年08月01日至107年07月31日

執行單位：嘉藥學校財團法人嘉南藥理大學化妝品應用與管理系(含化妝品科技碩士班)

計畫主持人：何文岳

計畫參與人員：碩士班研究生-兼任助理：陳怡蓉

中華民國 107 年 10 月 02 日

中文摘要：芳酮(aromatic ketones)為重要的精細化學品和中間體之一，目前廣泛應用在農藥、醫藥、染料、及化妝品領域中。合成芳酮的主要方法，是利用芳香烴(arenes)在路易士酸(Lewis acid)或布忍司特酸(Brønsted acid)的催化下進行Friedel - Crafts醃化反應。在反應中，常用的催化劑有AlCl<sub>3</sub>、FeCl<sub>3</sub>、BF<sub>3</sub>等路易士酸或HCl、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>等布忍司特酸，然而這些催化劑常存在無法收再利用、或是易造成設備腐蝕與環境污染的問題。本計畫以實驗室開發之雙酸性離子液體為催化劑，探討其在進行Friedel - Crafts醃化反應的影響。由實驗結果顯示：以催化劑4d，於溫度100°C下，反應2小時，合成4-甲氧基二苯甲酮(4-methoxybenzophenone)產率可達78%。且催化劑4d對水與空氣穩定，經六重複使用試驗，仍可維持良好的催化活性。

中文關鍵詞：離子液體、Friedel - Crafts醃化反應、路易士酸、布忍司特酸

英文摘要：Aromatic ketones are one of the important fine chemicals or intermediates in pesticides, pharmaceuticals, dyes, and cosmetics. Generally, aromatic ketones are synthesized via Friedel - Crafts acylation of arenes catalyzed with Lewis or Brønsted acids, such as AlCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>, BF<sub>3</sub>, HCl or H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. However these acidic catalysts have some drawbacks like non-reusability, corrosion of equipment, and large amount of acidic liquid waste. This research studies the catalytic properties of the Brønsted-Lewis acidic ionic liquids which have synthesized in our previous work, in the Friedel - Crafts acylation reaction. It reveals, catalytic 4d is stable in water and air, and when 4d used as the catalyst, the yield of 4-methoxybenzophenone reached 78%. And it further reveals the 4d can be reused over six sequential runs without considerable loss of its initial activity.

英文關鍵詞：Ionic liquid, Friedel-Crafts acylation reaction, Lewis acid, Brønsted acid

# 科技部補助專題研究計畫成果報告

(期中進度報告/期末報告)

## 具Brønsted-Lewis雙酸性離子液體合成與在 催化Friedel–Crafts反應研究II

計畫類別：個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：MOST 106-2221-E-041-004-

執行期間：106年8月1日至107年7月31日

執行機構及系所：嘉南藥理大學/化妝品應用與管理系

計畫主持人：何文岳

共同主持人：

計畫參與人員：羅順原、林弈君、陳怡蓉、趙鎧毅

本計畫除繳交成果報告外，另含下列出國報告，共 \_\_\_\_ 份：

執行國際合作與移地研究心得報告

出席國際學術會議心得報告

出國參訪及考察心得報告

中 華 民 國 107 年 8 月 31 日

## 目錄

目錄.....	I
中英文摘要及關鍵詞.....	II
報告內容.....	1
參考文獻.....	10
計畫成果自評.....	11

## 中、英文摘要及關鍵詞

### 中文摘要

芳酮(aromatic ketones)為重要的精細化學品和中間體之一，目前廣泛應用在農藥、醫藥、染料、及化妝品領域中。合成芳酮的主要方法，是利用芳香烴(arenes)在路易斯酸(Lewis acid)或布忍司特酸(Brønsted acid)的催化下進行 Friedel–Crafts 醃化反應。在反應中，常用的催化劑有  $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{BF}_3$  等路易斯酸或  $\text{HCl}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  等布忍司特酸，然而這些催化劑常存在無法收再利用、或是易造成設備腐蝕與環境污染的問題。本計畫以實驗室開發之雙酸性離子液體為催化劑，探討其在進行 Friedel–Crafts 醃化反應的影響。由實驗結果顯示：以催化劑 **4d**，於溫度  $100^\circ\text{C}$  下，反應 2 小時，合成 4-甲氧基二苯甲酮(4-methoxybenzophenone)產率可達 78%。且催化劑 **4d** 對水與空氣穩定，經六重複使用試驗，仍可維持良好的催化活性。

關鍵詞：離子液體、Friedel–Crafts 醃化反應、路易斯酸、布忍司特酸

### Abstract

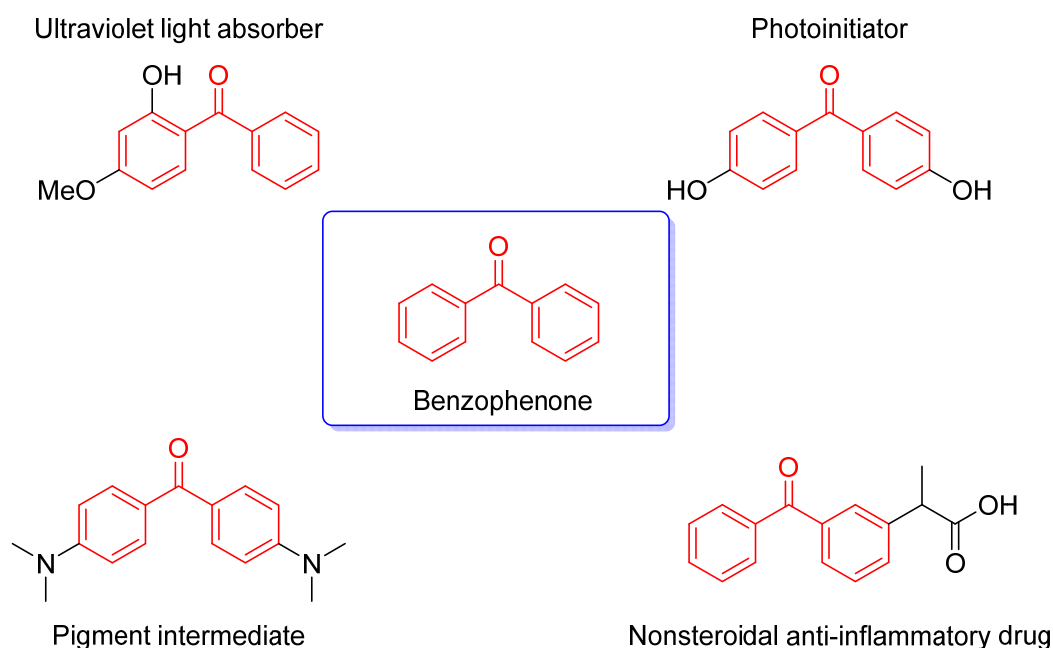
Aromatic ketones are one of the important fine chemicals or intermediates in pesticides, pharmaceuticals, dyes, and cosmetics. Generally, aromatic ketones are synthesized via Friedel–Crafts acylation of arenes catalyzed with Lewis or Brønsted acids, such as  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{HCl}$  or  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . However these acidic catalysts have some drawbacks like non-reusability, corrosion of equipment, and large amount of acidic liquid waste. This research studies the catalytic properties of the Brønsted-Lewis acidic ionic liquids which have synthesized in our previous work, in the Friedel–Crafts acylation reaction. It reveals, catalytic **4d** is stable in water and air, and when **4d** used as the catalyst, the yield of 4-methoxybenzophenone reached 78%. And it further reveals the **4d** can be reused over six sequential runs without considerable loss of its initial activity.

Key words: Ionic liquid, Friedel-Crafts acylation reaction, Lewis acid, Brønsted acid

# 報告內容

## 一、前言、文獻探討與研究目的

二苯甲酮(benzophenone)與其衍生物可做為光敏劑、紫外線吸收劑、或是合成香料、有機顏料、醫藥、以及殺蟲劑的中間體(圖一)<sup>1,2</sup>。傳統上，二苯甲酮是以氯化鋁( $\text{AlCl}_3$ )為催化劑，將苯甲醯氯(benzoyl chloride)或苯甲酸酐與芳香烴化合物進行Friedel-Crafts醯化反應來合成。氯化鋁雖然催化活性強，不過反應後不易回收、且對空氣及水敏感、易水解並會產生大量氫氯酸，容易造成環境的污染。因此在Friedel-Crafts醯化反應新型綠色環保催化劑的開發上，仍為重要的研究課題之一。



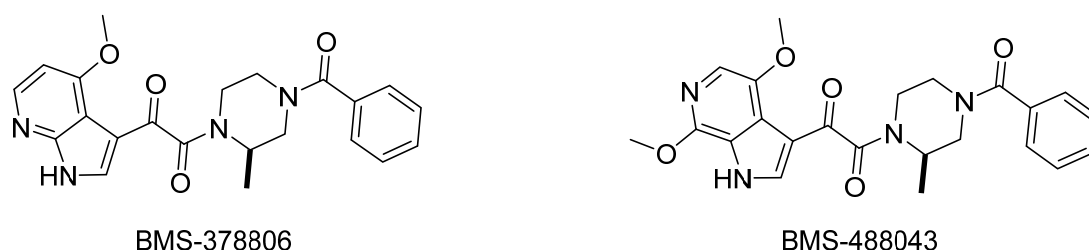
圖一 二苯甲酮之用途例舉

離子液體(ionic liquid, 簡稱為 IL)為有機陽離子與有機或無機陰離子所組成之離子化合物，與常見的無機鹽類的最大不同點在於：一般鹽類熔點非常的高，以氯化鈉為例，其熔點為  $801^\circ\text{C}$ ；而離子液體的熔點則低於  $100^\circ\text{C}$ 。由於離子液體具有：(1)寬廣的液體工作溫度範圍。(2)幾乎無蒸汽壓，可降低使用揮發性有機溶劑對環境的汙染。(3)無著火點、無可燃性可提高生產製程之安全性。(4)可再回收利用等特色，因此離子液體又有綠色溶劑的稱呼<sup>3-5</sup>。由於離子液體具有高熱安定性、不易燃、不易揮發、可再回收使用且結構可設計等優點，因此吸引許多團隊投入研究，相關應用在Friedel-Crafts反應之代表性文獻整理如下：

Li 分別將 2 當量的  $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{ZnCl}_2$ 、與  $\text{FeCl}_3$  等金屬氯化物加入 BmimCl 離子液體中，合成路易斯酸莫耳分率為 0.67 的 BmimCl- $\text{AlCl}_3$ 、BmimCl- $\text{ZnCl}_2$ 、及 BmimCl- $\text{FeCl}_3$  離子液體。接著再以這些離子液體作為溶劑暨催化劑，在  $80^\circ\text{C}$ 、將苯與苯甲醯氯(benzoyl chloride)反應合成二苯甲酮。<sup>6</sup>由實驗結果顯示：比較一般  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Si- $\text{SCF}_3$ 、 $\text{GaCl}_3$ /kolin、或  $\text{Ga}_2\text{O}_3(20\%)/\text{Si-MCM-41}$  等固體酸，需要 12 小時以上的

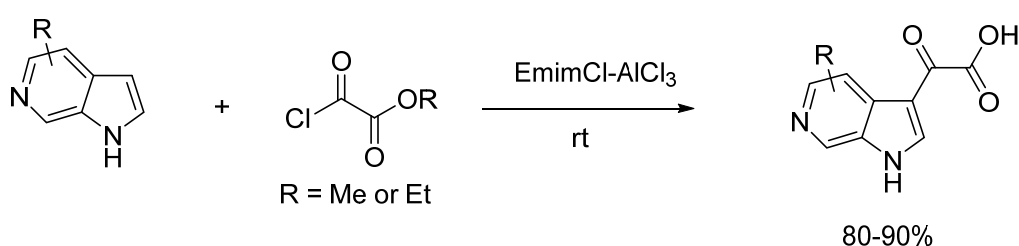
反應時間，才能達到良好的二苯甲酮合成產率；而 BmimCl-FeCl<sub>3</sub> 離子液體只需反應 4 小時，產率即可達到 93%。此外，雖然在路易士酸度的量度上顯示：BmimCl-AlCl<sub>3</sub> > BmimCl-ZnCl<sub>2</sub> > BmimCl-FeCl<sub>3</sub><sup>7</sup>，不過在合成二苯甲酮的產率上，反而是使用 BmimCl-FeCl<sub>3</sub> 催化劑的效果較佳。推測可能是因為 BmimCl-AlCl<sub>3</sub> 對水非常敏感，催化劑易受操作環境影響分解而導致催化不佳；而在 BmimCl-FeCl<sub>3</sub> 離子液體中，催化劑對環境穩定且鐵離子與產物絡合的能力較弱、易與產物分離，因此有較佳的產率。由此可見，離子液體的酸強度及金屬離子的類型，對其催化能力都會產生相當程度的影響。

BMS-378806 與 BMS-488043 為新型抗 HIV 病毒的藥物(圖二)<sup>8</sup>，而合成此類化合物的最有效率的方法，是利用氮雜吲哚(azaindole)與烷基草酰氯(alkyl chlorooxoacetate)進行 Friedel-Crafts 醞化反應來建立分子核心結構。



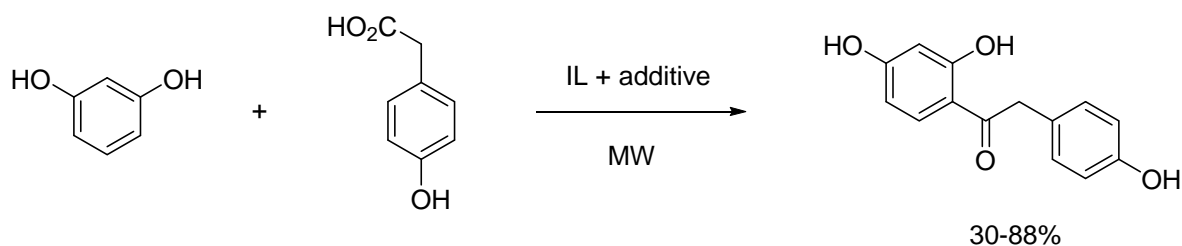
圖二 BMS-378806 與 BMS-488043 分子結構

Yeung 在合成 BMS-488043 相關結構衍生物時發現，以傳統 AlCl<sub>3</sub> 為催化劑進行醞化反應，催化劑用量須達 20 當量以上，才能拿到微量的產物。不過若使用 4 當量，路易士酸莫耳分率為 0.75 的 EmimCl-AlCl<sub>3</sub> 離子液體催化劑，於室溫下，反應 3 小時即可獲得良好的產率(圖三)<sup>9</sup>。



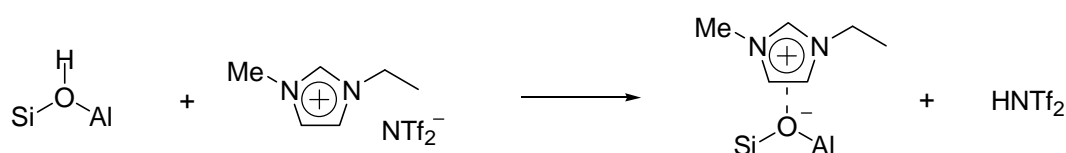
圖三 氮雜吲哚與烷基草酰氯進在 EmimCl-AlCl<sub>3</sub> 中，進行 Friedel-Crafts 醞化反應

多羥基去氧安息香(polyhydroxy deoxybenzoins)可作為植物雌激素(phytoestrogen)。Hakala 將 HNTf<sub>2</sub> 或 BF<sub>3</sub>•OEt 添加於 BmimNTf<sub>2</sub> 離子液體中，以微波輔助進行多羥基去氧安息香的合成，反應 4 分鐘產率即可達到 73-88%，較傳統加熱反應快 30 倍。不過，在 BmimBF<sub>4</sub> 離子液體中，所加入的 HNTf<sub>2</sub> 會與 BF<sub>4</sub><sup>-</sup> 進行陰離子交換反應，生成酸度較弱的 HBF<sub>4</sub>，導致所合成的多羥基去氧安息香產率較不理想(圖四)。<sup>10</sup>



圖四 多羥基去氧安息香合成

Hardacre 使用沸石(zeolite)為催化劑，添加在不同離子液體溶劑中，探討茴香迷的苯甲醯化反應。由實驗結果顯示：將沸石添加於 OpyBF<sub>4</sub>、BmimBF<sub>4</sub>、BmimOTf 等離子液體的反應條件下，並沒有產物生成，推測原因可能是在反應過程中沒有足夠的質子酸生成，進而促進反應的進行。而在 EmimNTf<sub>2</sub> 離子液體中，Emim<sup>+</sup>能與 H-USY-29 沸石上的質子進行交換生成 HNTf<sub>2</sub>(圖五)，而呈現良好的催化活性<sup>11</sup>。

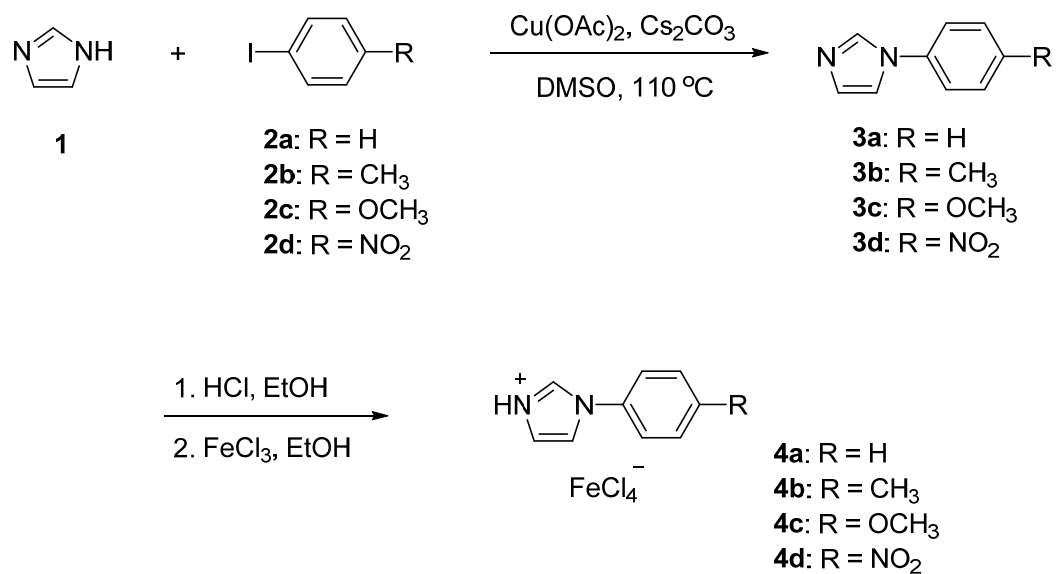


圖五 反應中 HNTf<sub>2</sub> 的生成機制

雖然近年來對於離子液體的研究有大幅的成長與廣泛的討論，然而離子液體在催化反應的研究上，主要都還是集中在以咪唑取代基為 sp<sup>3</sup> 的烷基結構為主。此外 BmimCl-AlCl<sub>3</sub>、BmimCl-ZnCl<sub>2</sub>、或 BmimCl-ZnCl<sub>2</sub> 等金屬鹵化物型離子液體，其催化活性主要取決於陰離子的種類與添加的莫耳比。以氯化鋁型離子液體 BmimCl-AlCl<sub>3</sub> 為例，當在 AlCl<sub>3</sub> 的莫耳分率大於 0.5 時，會形成為 Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub><sup>-</sup> 陰離子，才能呈現強路易斯酸性而達到良好的催化活性<sup>12-14</sup>。

受到苯環的共振結構的影響，在芳香族結構中引入不同拉、推電子的取代基(electron-withdrawing / donating groups)，會因中介效應(mesomeric effect)，而影響離子液體的物、化性質<sup>15</sup>。據此，我們以咪唑(1)為起始物，分別與具有不同拉、推電子官能基的碘基苯 **2a-2d** 進行 Ullmann 反應，在咪唑結構引入具有不同 sp<sup>2</sup> 芳香族取代的苯基咪唑 **3a-3e**。接著，將苯基咪唑化合物 **3a-3d** 依序與鹽酸以及氯化鐵(III)進行結合反應(combination reaction)後，合成同時具有布忍司特酸及路易斯酸特性的離子液體 **4a-4d**(圖六)<sup>16</sup>。





圖六 具布忍司特-路易士雙酸性離子液體合成

在改變離子液體結構對不同催化反應的影響，仍有廣泛的探討空間，因此本年度研究計畫，以實驗室所開發之布忍司特-路易士雙酸性離子液體為催化劑，探討其在進行 Friedel–Crafts 醜化反應的影響。

## 二、研究方法

### 2.1. 主要儀器設備

#### 2.1.1 核磁共振光譜儀(NMR)：

使用儀器型號為 Varian MR400 核磁共振光譜儀。化學位移用  $\delta$  表示，其單位為 ppm。偶合常數 (coupling constant) 以  $J$  表示，單位為 Hz。吸收峰分裂 (splitting patterns) 方式：s 表單峰 (singlet)、d 表雙峰 (doublet)、t 表三重峰 (triplet)、q 表四重峰 (quartet)、m 表多重峰 (multiplet)。

#### 2.1.2 質譜 (Mass Spectrometry)：

使用二維線性離子阱式傅立葉轉換電場軌道多次質譜系統。儀器型號為 LTQ Orbitrap XL 型質譜儀。

### 2.2. Friedel–Crafts 醃化反應研究

#### 2.2.1 二苯甲酮衍生物合成反應：

於反應瓶中選擇加入芳香烴化合物 **5a-5f** (2.0 mmole)、苯甲醃氯化合物 **6a** 或 **6b** (1.0 mmole) 與實驗所計量之催化劑 **4a-4d**，加完後於設定之溫度與時間下進行反應。反應結束後，在反應瓶中加入乙醚劇烈攪拌 5 分鐘，此動作反覆進行二次萃取，有機層經水洗、濃縮後，粗產物以矽膠快速管柱色層分析法純化，可獲得二苯甲酮相關衍生物 **7a-i**，產率如表一、表二所示。

#### 2.2.2 催化劑的重複性試驗：

將進行 Friedel–Crafts 醃化反應後，反應瓶中不溶於乙醚的離子液體催化劑以真空乾燥，接著再加入苯甲醃與苯甲醃氯、並於 100°C 下，反應 2 小時後，與前述進行二苯甲酮衍生物合成反應相同的純化步驟，進行產物的分離純化與離子液體催化劑的回收再使用。

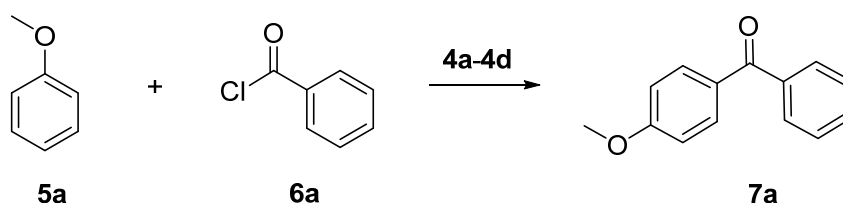
### 三、結果與討論

本研究結果主要可區分為：(1)具有布忍司特-路易斯雙酸性離子液體在催化Friedel–Crafts醃化反應探討。(2)催化劑重複試驗研究等部分。

#### 3.1 具有布忍司特-路易斯雙酸性離子液體在催化 Friedel–Crafts 醃化反應探討

我們以離子液體**4a-4d**為催化劑，利用苯甲醚(anisole)與苯甲醃氯(benzoyl chloride)為起始物，進行Friedel–Crafts醃化反應，合成4-甲氧基二苯甲酮(4-methoxybenzophenone)之研究(表一)。在一般路易斯酸離子液體如BmimCl-FeCl<sub>3</sub>中，金屬鹵化物FeCl<sub>3</sub>在BmimCl-FeCl<sub>3</sub>離子液體中所佔的莫耳分率須超過0.5以上才具有催化能力<sup>6</sup>。然而在我們的實驗中，雖然FeCl<sub>3</sub>都僅占離子液體莫耳分率的0.5，不過使用**4a**為催化劑，在苯甲醚與苯甲醃氯的莫耳比為2:1、於80°C下，反應2小時後，4-甲氧基二苯甲酮產率即可達到57%(項次 1)；若將催化劑改為在離子液體陽離子苯環結構中具有硝基(NO<sub>2</sub>)拉電子官能基的**4d**，在相同反應條件下，產率可達到74%(項次4)。此外，使用0.9當量的催化劑**4d**，於100°C下，反應2小時後，4-甲氧基二苯甲酮產率可提升到78%(項次7)。

表一 離子液體**4a-4d**催化苯甲醚(anisole)與苯甲醃氯，進行Friedel–Crafts醃化反應的結果<sup>a</sup>



項次	離子液體	催化劑當量數	溫度(°C)	產率(%) <sup>b</sup>
1	<b>4a</b>	1.0	80	57
2	<b>4b</b>	1.0	80	32
3	<b>4c</b>	1.0	80	72
4	<b>4d</b>	1.0	80	74
5	<b>4d</b>	1.0	100	74
6	<b>4d</b>	1.0	120	71
7	<b>4d</b>	0.9	100	78
8	<b>4d</b>	0.8	100	73

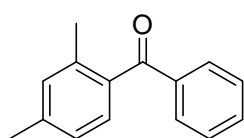
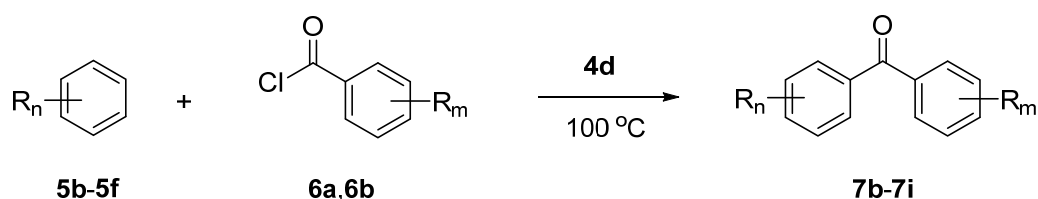
<sup>a</sup>Condition: - anisole (2 mmol), benzoyl chloride (1 mmol), time(2 hr)

<sup>b</sup>Isolated yield

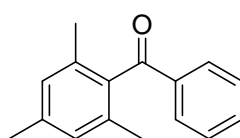
離子液體陽離子苯環結構中，具有拉電子官能基的 **4d** 有較佳的反應產率，推測其原因主要是受到中介效應的影響，使咪唑結構 N 上的質子較易釋放，而使離子液體 **4d** 具有較佳的布忍司特酸活性<sup>16</sup>，因此在 Friedel–Crafts 醃化反應過程中，布忍司特酸除協同路易斯酸降低反應活化能外，並可減少鐵離子與產物的絡合，促進 Friedel–Crafts 醃化反應的進行。

接著，我們以離子液體 **4d** 為催化劑，進行苯甲醃氯(**6a**)或 2-氯苯甲醃氯(**6b**)與不同芳香烴化合物 **5b-5f** 的 Friedel–Crafts 醃化反應研究。由實驗結果顯示：在不同烷基、甲氧基或溴基取代的芳香烴化合物 **5b-5f**，均可利用布忍司特-路易斯雙酸性離子液體 **4d** 催化，獲得二苯甲酮衍生物(表二)。

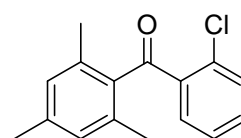
表二 離子液體 **4d**，與不同芳香烴化合物進行 Friedel–Crafts 醃化反應的結果<sup>a</sup>



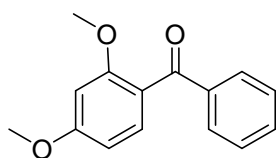
57%, **7b**



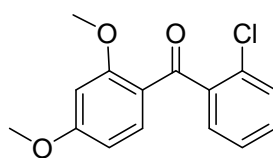
60%, **7c**



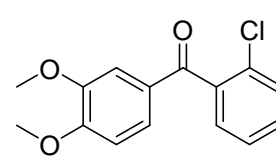
79%, **7d**



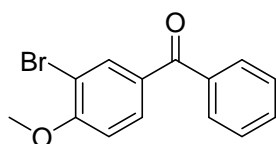
36%, **7e**



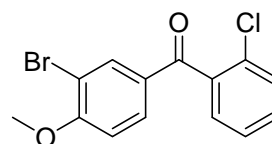
55%, **7f**



71%, **7g**



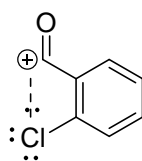
52%, **7h**



71%, **7i**

<sup>a</sup>Isolated yield

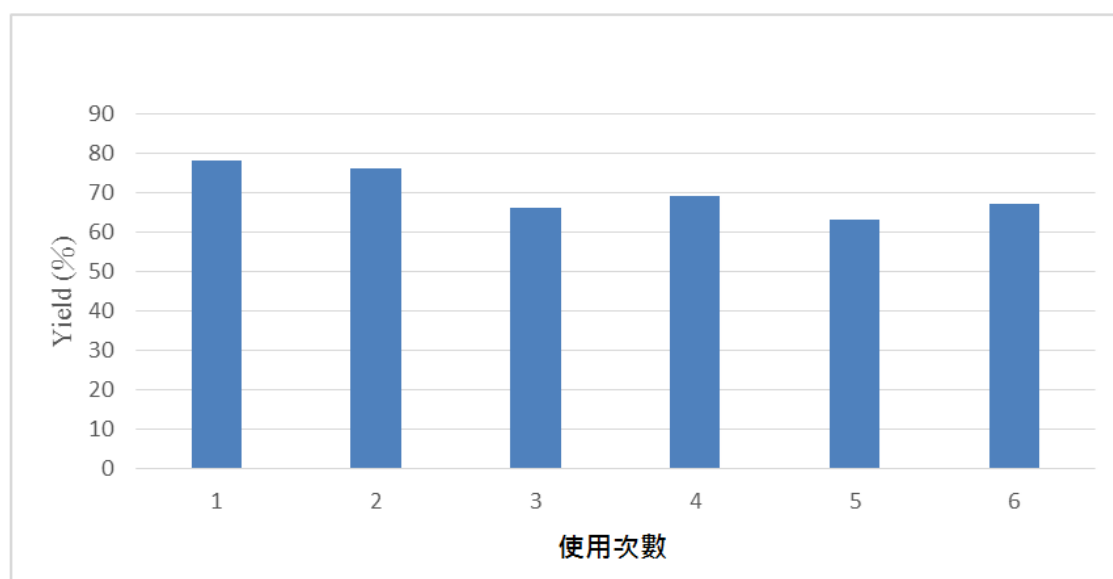
此外，2-氯苯甲醯氯與不同芳香烴化合物進行 Friedel–Crafts 醯化反應，所得到二苯甲酮衍生物的產率，在相同反應條件下，均較苯甲醯氯為佳。推測可能原因是 2-氯苯甲醯氯在反應進行的過程中，苯環氯原子上的未共用電子，可以穩定所形成中間物上羰基上的陽離子(圖七)，而利於反應的進行。



圖七 推測 2-氯苯甲醯氯反應過程中形成的中間物

### 3.2 催化劑重複試驗研究

在重複試驗研究上，我們選擇**4d**為催化劑，進行Friedel–Crafts醯化反應。在苯甲醚與苯甲醯氯的莫耳比為2:1、於100°C下，反應2小時的實驗條件下，經六重複試驗後，4-甲氧基二苯甲酮產率仍可達到67%，產率無明顯下降(圖八)。本研究之布忍司特-路易士雙酸性離子液體，可避免一般路易士酸離子液體，當重複試驗次數太多時，會因部分金屬鹵化物的流失，使得所佔莫耳分率低於0.5，而導致催化劑活性急劇下降的問題。



圖八 催化劑重複試驗研究

### 3.3 結論

本研究以具 Brønsted-Lewis 雙酸性之新穎性離子液體為催化劑，探討其在進行 Friedel–Crafts 醃化反應的影響。在離子液體陽離子苯環結構中，具有拉電子官能基的雙酸性離子液體 **4d**，因分子結構的中介效應的影響，而具有較佳的布忍司特酸活性，進而在 Friedel–Crafts 醃化反應過程中，除協同路易斯酸降低反應活化能外，並可減少路易斯酸與產物的絡合，而有較佳的產率。在 Friedel–Crafts 醃化反應過程中，無須加入揮發性有機溶劑，所合成的二苯甲酮衍生物具有良好的產率與高選擇率。此外，催化劑對水與空氣穩定，經六重複試驗後，催化活性無明顯下降。

## 參考文獻

1. Valkenberg, M. H.; deCastro, C.; Hölderich, W. F. *Appl. Catal. A: General*, **2001**, *215*, 185.
2. Bagheri, H.; Lhiaubet, V.; Montastruc, J. L.; Chouini-Lalanne, N. *Drug. Saf.*, **2000**, *22*, 339.
3. Rogers, R. D.; Seddon, K. R. *Ionic Liquids: Industrial Applications to Green Chemistry*; American Chemical Society: Washington, DC, **2002**.
4. Wasserscheid, P.; Welton, T. *Ionic Liquids in Synthesis*; Wiley-VCH: Weinheim, **2003**.
5. Plechkova, N. V.; Seddon, K. R. *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, *37*, 123.
6. Li, C.; Liu, W.; Zhao, Z. *Catal. Commun.*, **2007**, *8*, 1834.
7. Yang, Y. L.; Kou, Y. *Chem. Commun.*, **2004**, 226.
8. Kadow, J. F.; Wang, H.-G. H.; Lin, P.-F. *Curr. Opin. Invest. Drugs*, **2006**, *7*, 721.
9. Yeung, K.-S.; Qiu, Z.; Farkas, M. E.; Xue, Q.; Regueiro-Ren, A.; Yang, Z. Bender, J. A.; Good, A. C.; Kadow, J. F. *Tetrahedron Lett.*, **2008**, *49*, 6250.
10. Hakala, U.; Wähälä, K. *Tetrahedron Lett.*, **2006**, *47*, 8375.
11. Hardacre, C.; Katdare, S. P.; Milroy, D.; Nancarrow, P.; Rooney, D. W.; Thompson, J. M. *J. Catal.*, **2004**, *227*, 44.
12. Welton, T. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071.
13. Boon, J. A.; Levisky, J. A.; Pflug, J. L.; Wilkes, J. S. *J. Org. Chem.*, **1986**, *51*, 480.
14. Valkenberg, M. H.; DeCastro, C.; Hölderich, W. F. *Topics in Catalysis*, **2001**, *14*, 139.
15. Ahrens, S.; Peritz, A.; Strassner, T. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 7908.
16. 何文岳、孫亦文、楊哲弦、范盛傑、鄒雪如， **2016**， 中華民國專利，發明第 I535704 號。

## 科技部補助專題研究計畫成果報告自評表

請就研究內容與原計畫相符程度、達成預期目標情況、研究成果之學術或應用價值（簡要敘述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性）、是否適合在學術期刊發表或申請專利、主要發現（簡要敘述成果是否有嚴重損及公共利益之發現）或其他有關價值等，作一綜合評估。

### 1. 請就研究內容與原計畫相符程度、達成預期目標情況作一綜合評估

達成目標

未達成目標（請說明，以 100 字為限）

實驗失敗

因故實驗中斷

其他原因

說明：

### 2. 研究成果在學術期刊發表或申請專利等情形：

論文：已發表 未發表之文稿 撰寫中 無

專利：已獲得 申請中 無

技轉：已技轉 洽談中 無

其他：（以 100 字為限）

### 3. 請依學術成就、技術創新、社會影響等方面，評估研究成果之學術或應用價值（簡要敘述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性），如已有嚴重損及公共利益之發現，請簡述可能損及之相關程度（以 500 字為限）

二苯甲酮(benzophenone)與其衍生物可做為光敏劑、紫外線吸收劑、或是合成香料、有機顏料、醫藥、以及殺蟲劑的中間體，傳統合成二苯甲酮的催化劑如氯化鋁，雖然催化活性強，不過反應後不易回收、且對空氣及水敏感、易水解並會產生大量氫氯酸，容易造成環境的污染。本研究以具布忍司特-路易士雙酸性離子液體為催化劑，進行二苯甲酮相關結構衍生物的合成。在離子液體中具有拉電子官能基的雙酸性離子液體，因分子結構的中介效應的影響，而具有較佳的布忍司特酸活性，進而在 Friedel-Crafts 醃化反應過程中，除協同路易士酸降低反應活化能外，並可減少路易士酸與產物的絡合，而有較佳的產率。此催化反應過程無須加入揮發性有機溶劑，所生成的二苯甲酮衍生物具有良好的產率與高選擇率。此外，催化劑對水與空氣穩定，經六重複試驗後，催化活性無明顯下降。



106年度專題研究計畫成果彙整表

計畫主持人：何文岳			計畫編號：106-2221-E-041-004-				
計畫名稱：具Brønsted-Lewis雙酸性離子液體合成與在催化Friedel - Crafts反應研究II							
成果項目			量化	單位	質化 (說明：各成果項目請附佐證資料或細項說明，如期刊名稱、年份、卷期、起訖頁數、證號...等)		
國內	學術性論文	期刊論文		0	篇	第29屆國際盃美容美髮美甲全國技術競賽大會，中華民國高雄市，120。第29屆國際盃美容美髮美甲全國技術競賽大會，中華民國高雄市，137。	
		研討會論文		2			
		專書		0	本		
		專書論文		0	章		
		技術報告		0	篇		
		其他		0	篇		
	智慧財產權及成果	專利權	發明專利	申請中	0	件	中華民國專利發明第I602509號
				已獲得	1		
			新型/設計專利		0		
		商標權		0			
		營業秘密		0			
		積體電路電路布局權		0			
		著作權		0			
		品種權		0			
		其他		0			
	技術移轉	件數		0	件		
		收入		0	千元		
	國外	學術性論文	期刊論文		0	篇	
			研討會論文		0		
			專書		0	本	
專書論文			0	章			
技術報告			0	篇			
其他			0	篇			
智慧財產權及成果		專利權	發明專利	申請中	0	件	
				已獲得	0		
			新型/設計專利		0		
		商標權		0			
		營業秘密		0			
		積體電路電路布局權		0			

		著作權	0		
		品種權	0		
		其他	0		
	技術移轉	件數	0	件	
		收入	0	千元	
參與計畫人力	本國籍	大專生	1	人次	離子液體合成與催化反應進行
		碩士生	1		離子液體合成與催化反應進行
		博士生	1		離子液體合成、催化反應進行與資料整理
		博士後研究員	0		
		專任助理	0		
	非本國籍	大專生	0		
		碩士生	0		
		博士生	0		
		博士後研究員	0		
		專任助理	0		
其他成果 (無法以量化表達之成果如辦理學術活動、獲得獎項、重要國際合作、研究成果國際影響力及其他協助產業技術發展之具體效益事項等，請以文字敘述填列。)					

# 科技部補助專題研究計畫成果自評表

請就研究內容與原計畫相符程度、達成預期目標情況、研究成果之學術或應用價值（簡要敘述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性）、是否適合在學術期刊發表或申請專利、主要發現（簡要敘述成果是否具有政策應用參考價值及具影響公共利益之重大發現）或其他有關價值等，作一綜合評估。

## 1. 請就研究內容與原計畫相符程度、達成預期目標情況作一綜合評估

達成目標

未達成目標（請說明，以100字為限）

實驗失敗

因故實驗中斷

其他原因

說明：

## 2. 研究成果在學術期刊發表或申請專利等情形（請於其他欄註明專利及技轉之證號、合約、申請及洽談等詳細資訊）

論文： 已發表  未發表之文稿  撰寫中  無

專利： 已獲得  申請中  無

技轉： 已技轉  洽談中  無

其他：（以200字為限）

## 3. 請依學術成就、技術創新、社會影響等方面，評估研究成果之學術或應用價值（簡要敘述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性，以500字為限）

二苯甲酮(benzophenone)與其衍生物可做為光敏劑、紫外線吸收劑、或是合成香料、有機顏料、醫藥、以及殺蟲劑的中間體，傳統合成二苯甲酮的催化劑如氯化鋁，雖然催化活性強，不過反應後不易回收、且對空氣及水敏感、易水解並會產生大量氫氯酸，容易造成環境的污染。本研究以具布忍司特-路易士雙酸性離子液體為催化劑，進行二苯甲酮相關結構衍生物的合成。在離子液體中具有拉電子官能基的雙酸性離子液體，因分子結構的中介效應的影響，而具有較佳的布忍司特酸活性，進而在Friedel-Crafts醯化反應過程中，除協同路易士酸降低反應活化能外，並可減少路易士酸與產物的絡合，而有較佳的產率。此催化反應過程無須加入揮發性有機溶劑，所生成的二苯甲酮衍生物具有良好的產率與高選擇率。此外，催化劑對水與空氣穩定，經六重複試驗後，催化活性無明顯下降。

## 4. 主要發現

本研究具有政策應用參考價值： 否  是，建議提供機關

（勾選「是」者，請列舉建議可提供施政參考之業務主管機關）

本研究具影響公共利益之重大發現： 否  是

說明：（以150字為限）