

申請日期	89 年 2 月 16 日
案 號	89102640
類 別	C07B 41/02, C07C 37/58

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書
新 型

一、發明 名稱	中 文	用於將芳族基質經基化的方法與組成物
	英 文	Method and composition for hydroxylation of armoatic substrates
二、發明 創作人	姓 名	(1) 泰倫斯·伯恩哈特 Barnhart, Terence Michael
	國 籍	(1) 美國 (1) 美國紐約州派特森維爾威斯特路二五三四號 2534 Weast Road, Pattersonville, NY 12137, U. S. A.
三、申請人	住、居所	
	姓 名 (名稱)	(1) 通用電機股份有限公司 General Electric Company
	國 籍	(1) 美國 (1) 美國紐約州·斯克奈塔第河濱路一號 1 River Road, Schenectady, N.Y. 12345, USA
	代 表 人 姓 名	(1) 雷·柴斯金 Chaskin, Jay L.

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，有 無主張優先權

美國 1999 年 2 月 26 日 09/259,652 有主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明()

發明背景

本發明有關一種使芳族基質進行羥化反應之方法。尤其本發明有關一種藉著於氧、氫及觸媒存在下使芳族基質進行氧化，而產製羥基芳族化合物之方法。本發明亦有關一種用以進行該羥化反應之組成物。

酚係為最重要之有機化學中間體，用以產製熱塑料及其他樹脂、染料、炸藥、園藝化學品、及醫藥。在製造使用於建築、機械、及汽車工業之酚—甲醛樹脂、及使用於供環氧樹脂及聚碳酸酯樹脂用之雙酚 A 的用途，尤其重要。

儘管具有工業重要性，用以產製酚之先前技藝方法仍不具有選擇性、多階、且／或昂貴。例如，苯可經烷基化以得到枯烯，其依序氧化成枯烯過氧化氫。該過氧化物係使用酸觸媒斷鏈，以形成酚及丙酮。使用甲苯之氧化的另一工業方法需要昂貴之起始材料。較早期之工業方法諸如 Raschig Hooker 方法需要高值能量輸入，而產生腐蝕性或難以處理之廢棄物。

最近產製酚類之方法包括於鈦鋁酸鹽分子篩存在下，如 Nemeth 等人之美國專利第 5, 233, 097 號所揭示，或於氟化氫—二氧化碳錯合物存在下，Vesely 等人之美國專利第 3, 453, 332 號所揭示，使用過氧化氫使芳族基質進行羥化反應。美國專利第 5, 110, 995 號另外揭示一種酚或酚衍生物於一氧化二氮及沸石觸媒存在下進行之羥化反應。需要苯之部分氫化、反應產物之分離

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明()

、部分反應產物之氧化、脫氫化、及其他步驟之多階方法係揭示於 Matsunaga 等人之美國專利第 5,180,871 號中。Gubelmann 等人之美國專利第 5,001,280 號、Kharitonov 等人之美國專利第 5,110,995 號及 Panov 等人之美國專利第 5,756,861 號係揭示一種於沸石觸媒存在下藉著一氧化二氮使苯氧化成酚之方法，產率最高約 16 百分比。

雖然此等方法通常提供良好產率，但其仍具有各種缺陷及缺點。尤其，一氧化二氮極為昂貴，亦為具有明顯之環境問題的溫室氣體。因此，儘管有許多可合成羥基芳族化合物之方法，但仍需要一種簡易、高產率、對環境友善、經濟且可改修以工業化量產之方法。

發明概述

前述缺陷及缺點係藉著本發明方法舒緩，其係為使芳族基質進行羥化反應之方法，其包括於氧、氫及觸媒存在下使具有至少一個活性芳族氫之芳族基質進行反應。該方法對環境友善、經濟、安全、且可修改以工業化量產。

另一本發明具體實例中，包括一種用以使具有至少一個活性芳族氫之芳族基質進行羥化反應之組成物，包含氧、氫、鈉、鋰、或鉍先質或其混合物、至少一種陰離子性配位體先質及至少一種中性、推電子性配位體先質。

發明詳述

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 ()

本發明所描述之方法係包括於氧、氫及觸媒存在下使芳族基質進行羥基化。一較佳具體實例係包括苯於氧、氫及鈳觸媒存在下進行羥基化。

本發明方法中可使一或多種範圍之芳族基質進行羥化。較佳芳族基質係為苯、萘、蒽、菲等或其經取代之衍生物。該取代基可相同或相異。取代基數目可變化，先決條件為至少存有一個活性芳族氫以供取代，其中活性芳族氫係為可被羥基置換以產生羥基芳族化合物者。苯——例如——可具有由一至五個取代基，其可相同或相異。

適當之取代基包括一或多個芳基，例如苯基、萘基、蒽基、及菲基。該芳基取代基本身可經各種官能基所取代，先決條件為該官能基不干擾該羥化反應。適當之官能基係包括但不限於下述烷基、羧酸、羧酸烷酯及芳酯、醛、羥基化物、烯烴、及烷基或芳基醚。不同芳基及／或經取代芳基（充作取代基）之混合物亦包括於本發明範圍內。

其他適當之取代基係包括一或多種烷基，其中該烷基係為直鏈或分枝鏈、或環狀，一般具有由一至二十六個碳。此等烷基之部分說明而非限制實例係包括甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、第三丁基、戊基、新戊基、羥基、環丁基、環戊基、環己基、甲基環己基、環庚基。例示經烷基取代之苯係包括但不限於甲苯、二甲苯、及枯烯。該烷基本身可經各種官能基所取代，先決條件為該官能基不干擾該羥化反應。適當之官能基係包括但不限於前述芳基、羧酸、羧酸烷酯及芳酯、醛、羥基化物、烯烴、及烷基

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂 線

五、發明說明()

及芳基醚。不同芳基及／或經取代芳基（充作取代基）之混合物亦包括於本發明範圍內。

其他適當之取代基係包括但不限於一或多種官能基，先決條件為該官能基不干擾該羥化反應。適當之官能基包括但不限於羧酸、羧酸烷酯及芳酯、醛、羥基化物、烯烴、及烷基及芳基醚。不同芳基及／或經取代芳基（充作取代基）之混合物亦包括於本發明範圍內。包含官能基、芳基、烷基及／或其經官能化衍生物之取代基之組合物的混合物亦包括於本發明範圍內。

較佳芳族基質係為苯，及經烷基、芳基、烷基醚、芳基醚、或其組合物所取代苯。特佳者有聯苯、苯基酚、甲苯、枯烯、酚、及對-枯基酚。

分子氧可於本發明羥化方法中同時作為氧化劑及羥基氧來源。氫可作為還原劑。就安全性而言，氧及氫之間的組成比較佳係超出爆炸範圍之外。該羥化較佳係於氧、氫及最高約90體積百分比至少一種惰性氣體例如氮、氬、氦等之混合物存在下進行。較佳氫源係為分子氫，其可直接使用或以混合物形式使用，尤其是與氧源之混合物。較佳氧及氫源係為空氣或包含空氣成分之混合物。氧之分壓較佳係介於約0.02百萬帕司卡（Mpa）至約7.1 Mpa之範圍內，而氫之分壓較佳係由約0.02 MPa至約1.42 MPa之範圍內。反應之絕對總壓力係介於約0.1 Mpa至約36 Mpa之範圍內，較佳係介於約1 Mpa至約8 MPa之範圍內。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂
線

五、發明說明 (6)

較佳觸媒係以先質為底質，其於反應條件下產生可使活性芳族氫進行羥化之觸媒。該先質係包括產生金屬錯合物之先質，諸如鈮、鋳、或鉍錯合物，或其混合物；產生陰離子性單一或雙配位基配位體之先質、產生中性推電子配位體之先質、及包含鈮、鋳或鉍與陰離子性配位體或中性推電子配位體或兩者之組合物的先質。該陰離子性及／或中性推電子配位體可存在於相同分子中，例如成為雙配位基或三配位基配位體形式。

適當之先質係包括但不限於鈮、鋳、或鉍之氧化物，例如偏鈮酸鈉；鈮、鋳及鉍之經取代氧化物，例如 $V O (\text{乙醯基丙酮酸根})_2$ 及 $V O (\text{吡啶羧酸根})_2$ ；及醇酸鹽諸如三乙醇鉍及三乙醇鋳。金屬先質之混合物亦包括於本發明範圍內。尤其，適於使用含有相同或相異金屬之先質的混合物。

適當之陰離子性配位體先質係包括但不限於鹵化物、羧酸及／或其鹼金屬或其他鹽類，例如乙酸鈉、三氟乙酸鹽、 β -二酮酸鹽、乙醯基丙酮酸鹽、丙酸鹽、丁酸鹽、苯甲酸鹽、或其對應酸；羧酸及／或其鹼金屬或其他鹽類，相對於雜芳族氮原子係位於 α 位置，諸如但不限於吡啶羧酸及經取代之吡啶羧酸、吡啶羧酸鹽及經取代之吡啶羧酸鹽，及其對應之 N-氧化物。適於吡啶羧酸及吡啶羧酸鹽或其對應之 N-氧化物的取代基係包括但不限於羧酸、羧酸鹽、鹵素、烷基、雜芳基、及芳基。適當之 β -二酮酸鹽係包括技藝界已知作為本發明金屬先質之配位體者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (6)

β - 二酮 (自 β - 二酮酸鹽衍生) 之實例係包括但不限於乙醯基丙酮、苯甲醯基丙酮、二苯甲醯基甲烷、二異丁醯基甲烷、2, 2 - 二甲基庚烷 - 3, 5 - 二酮、2, 2, 6 - 三甲基庚烷 - 3, 5 - 二酮、二特戊醯基甲烷、三氟乙醯基丙酮、六氟乙醯基丙酮、苯甲醯基三氟丙酮、特戊醯三氟丙酮、七氟二甲基辛烷二酮、八氟 - 己烷二酮、十氟庚烷二酮、4, 4, 4 - 三氟 - 1 - 苯基 - 1, 3 - 丁烷二酮、2 - 糠醯三氟丙酮、2 - 噻吩甲醯基三氟丙酮、3 - 氯 - 2, 4 - 戊烷二酮、3 - 乙基 - 2, 4 - 戊烷二酮、3 - 甲基 - 2, 4 - 戊烷二酮、4 - 乙醯基 - 5 - 合氧基己酸甲酯。陰離子性配位體先質之混合物亦包括於本發明範圍內。該陰離子性配位體之金屬錯合物亦可使用, 例如 $\text{VO}(\text{乙醯基丙酮酸根})_2$ 及 $\text{VO}(\text{吡啶羧酸根})_2$ 。

適當之中性推電子配位體先質係包括但不限於水; 乙腈; 雜芳族環中之氮, 諸如但不限於吡啶、經取代之吡啶、吡啶羧酸或經取代之吡啶羧酸; 醇; 羥基芳族化合物; 酚; 經取代之酚; 醚; 呋喃; 四氫呋喃; 磷; 胺; 醯胺; 酮; 酯; Schiff 鹼; 或醯亞胺。中性推電子配位體先質亦包括於本發明範圍內。

前述先質可個別提供於該溶液或為含有至少一種配位體之金屬錯合物。例如, 較佳調配物係包含偏鈳酸鈉、羧酸、及含有雜芳族氮之化合物的低 pH 組合物 (例如低於約 4, 較佳係低於約 3), 例如吡啶羧酸、經取代之吡啶羧酸、吡啶、經取代之吡啶或其對應之 N - 氧化物。其他

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

線

五、發明說明()

較佳調配物係包含 V O (乙醯基丙酮酸根) ₂ 與含有雜芳族氮之化合物的組合物。另一種組合物係包含 V O (吡啶羧酸根) ₂ 與羧酸鹽及 / 或含有雜芳族氮之化合物例如吡啶基化合物的組合物。前述調配物中，係於溶液中自鈇、鋰或鋁先質；羧酸先質（可為羧酸或酸鹽形式，或亦可作為金屬先質）；及含有雜芳族氮之先質化合物，例如吡啶基先質（可為吡啶基化合物本身，或亦可作為金屬先質）形成觸媒。

該陰離子性配位體先質相對於組成物中之金屬（即鈇、鋰、或鋁、或其混合物）之理想配比及該中性推電子配位體先質相對於組成物中之金屬的理想配比不特別限制，先決條件為有充分之莫耳含量的陰離子性配位體及中性推電子配位體，以滿足位於該活性觸媒中之金屬上可使具有至少一個活性芳族氮之芳族化合物進行羥化之空價部位。此外，陰離子性配位體及中性推電子配位體之用量較佳係使其不干擾羥化反應本身或該產物混合物之單離或純化，或觸媒成分（諸如金屬）之回收及重複使用。

當配位體先質亦為由該反應所產生之羥基芳族化合物時，配位體先質相對於金屬先質之理想配比可直接與反應之循環數有關，其係為每莫耳金屬（或金屬混合物）之產物莫耳數產率。反應之循環數決定所產生之羥基芳族化合物的莫耳數。此外，循環次數係直接與該反應混合物所添加及於反應過程中所消耗之質子源用量成比例。為得到最佳效率，期望循環次數儘可能地高。本發明之較佳循環次

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (8)

數係大於 1，更佳係大於約 10，而最佳係大於約 50。一般循環次數可介於約 5 及約 50 之間。

本發明較佳具體實例中，該組成物中該陰離子性配位體先質相對於金屬及該中性推電子配位體先質相對於金屬之理想配比係約 500 - 2 : 1，更佳約 100 - 2 : 1，更佳係約 50 - 2 : 1。當該觸媒組成物包含金屬先質（或金屬先質之混合物）時，其中該金屬係以例如含有陰離子性配位體先質或中性推電子配位體先質或兩者之錯合物形式提供，則配位體先質相對於金屬之理想配比基本上係為 2 : 1，例如 VO（乙醯基丙酮酸根）₂ 及 VO（吡啶羧酸根）₂。亦已知當金屬係以含有陰離子性配位體先質或中性推電子配位體先質或兩者之錯合物形式提供時，可於該反應混合物中添加其他未經錯合陰離子性配位體先質、或未經錯合中性推電子配位體先質、或兩者。

在不受縛於理論下，假設適當之觸媒先質組合物可於分子氧或分子氧先質存在下產生具有以下通式之觸媒



其中 M 係為金屬諸如鈳、鈮或鉭；n 係為由 0 至 1 之整數；m 係為由 1 至 3 之整數；L¹ 係為陰離子單一或雙配位基之配位體；且 L² 係為中性推電子配位體。適當之陰離子性配位體係包括但不限於鹵化物或羧酸之共軛鹼，例如乙酸鹽、三氟乙酸鹽、β - 二酮酸鹽、乙醯基丙酮酸鹽、

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明()

丙酸鹽、丁酸鹽、苯甲酸鹽、及羧酸之共軛鹼，相對於雜芳族氮原子係位於 α 位置，諸如但不限於吡啶羧酸鹽、經取代之吡啶羧酸鹽、及其對應之N-氧化物。適當之中性推電子配位體系包括但不限於水；乙腈；位於雜芳族環中之氮，諸如但不限於吡啶、吡啶基、吡啶羧酸或經取代之吡啶羧酸；醇；羥基芳族化合物；酚；經取代之酚；醚；呋喃；四氫呋喃；磷；胺；醯胺；酮；酯；Schiff鹼；或醯亞胺。

該觸媒可於有效量下存在，其可由熟習此技藝者根據起始芳族基質、所需之反應速率、觸媒成本等因素而輕易地由實驗決定。該觸媒之存在量通常高達約該芳族基質之10莫耳百分比。

該反應溫度通常係介於約25°C至約200°C之範圍內，較佳係介於約40°C至約150°C之範圍內。唯反應時間係視反應條件而定，該反應時間通常係數秒至數小時。

雖然該反應可於苯、甲苯、或其他芳族基質中不添加溶劑地進行，但亦可使用至少一種惰性溶劑，以針對該觸媒、該芳族基質、該質子源、氧及／或該非氣體還原劑提供至少一部分之溶混性或微觀均勻度。尤其期望促進該反應物之溶解度及／或反應性之溶劑，但該溶劑最佳係使該芳族基質、該非氣體還原劑、該觸媒、該質子源、及氧溶解，至少部分溶解，而不致使該觸媒之應用效率降低。例示溶劑係包括但不限於乙腈、氟化烴、氟利昂(freon)、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明(10)

氯仿、二氯甲烷、四氯化碳、或其組合物。

羥化可使用分批、半連續或連續方法進行。於分批反應中，觸媒及配位體系溶於該芳族基質或基質／溶劑混合物中，較佳係於惰性氛圍下，將包含氧及至少一種惰性氣體之氣體混合物導入該反應器中。雖非必要，但該氣體混合物較佳係使用反應液體沖洗或劇烈混合，以促進其輸送至該液體中，而增加反應速率。此情況下，較佳係使用均勻進料，以確定該觸媒與該芳族基質之間的適當接觸。本發明方法所產製之羥基芳族化合物或其他產物可藉著習用技術分離或單離。

以下實施例僅供例示，而不限制本發明範圍。

實施例 1

0.01 克 (g) VO (乙醯基丙酮酸根)₂、
0.02 克吡啶羧酸、及 50 毫升 (mL) 苯係添加於不銹鋼彈中。該彈加蓋密封，內含有排氣攪拌軸及反應器冷卻螺管。該反應器於攪拌下調至 100 °C，使用 6.9 MPa 於空氣中含有 2.1 百分比氫氣之氣體混合物加壓。於此溫度及壓力下持續攪拌 18 小時。冷卻該反應，藉著氣體層析分析，顯示有 0.012 克酚且無其他反應產物，表示循環數 (每莫耳觸媒之產物莫耳產量) 係為 3.5。

實施例 2

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明(1)

V O (吡啶羧酸根)₂ 或觸媒先質 (於溶液中產生 V O (O₂) (吡啶羧酸根) (L)_n (如前文所述) 及苯係添加於不銹鋼彈中。該彈加蓋密封，內含有排氣攪拌軸及反應器冷卻螺管。該反應器於攪拌下調至反應溫度 (約 100 °C)，使用氫於空氣中之混合物 (約 6.9 MPa，含有 2.1 百分比氫氣) 加壓。於此溫度及壓力下持續攪拌至不再攝取氣體。冷卻該反應，藉著氣體層析分析，顯示苯中含有酚。

雖已出示且描述較佳具體實例，但仍可於不偏離本發明精神及範圍下進行各種修飾及置換。是故，已知本發明之描述僅供說明而非限制。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 用於將芳族基質羥基化的方法與組成物)

揭示一種於氧、氫、及觸媒存在下使芳族基質進行羥基化之方法及組成物。較佳具體實例中，苯係於氧、鈮觸媒及氫存在下氧化成酚。該方法經濟、安全、且可修改以工業化量產。

英文發明摘要 (發明之名稱：)

METHOD AND COMPOSITION FOR HYDROXYLATION
OF AROMATIC SUBSTRATES

A method and composition are disclosed for the hydroxylation of aromatic substrates in the presence of oxygen, hydrogen, and a catalyst. In a preferred embodiment, benzene is oxidized to phenol in the presence of oxygen, a vanadium catalyst, and hydrogen. The method is economical, safe, and amenable to commercial scale-up.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

附件 2A：第 89102640 號專利申請案

中文申請專利範圍替換本

民國 95 年 9 月 1 日修正

1. 一種使芳族基質進行羥化反應之方法，其包括於氧、氫及觸媒存在下使具有至少一個活性芳族氫之芳族基質進行反應，其中該觸媒係於溶液中自鈳、銱、或鉍先質或其混合物、至少一種陰離子性配位體先質、及至少一種中性推電子配位體先質形成。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該芳族基質係選自苯、萘、蒽、菲及其具有一或多個取代基之衍生物。

3. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中該取代基係選自烷基、芳基、官能基、及其組合物，其中該官能基係為羧酸、羧酸烷酯、羧酸芳酯、醛、羥基化物、烯烴、烷基醚、或芳基醚。

4. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其中該取代基係經選自芳基、烷基、官能基、或其組合物之一或多個部分所取代，其中該官能基係為羧酸、羧酸烷酯、羧酸芳酯、醛、羥基化物、烯烴、烷基醚、或芳基醚。

5. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中該芳族基質係為苯、或經至少一個烷基、芳基、烷基醚、芳基醚、羥基、或其組合物所取代之苯。

6. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其中該芳族基質係為苯、聯苯、苯基酚、甲苯、枯烯、酚、或對一枯基酚

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

- 。
- 7 . 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中該芳族基質係為苯。
- 8 . 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該氧及氫係以氧及氫與至少一種惰性氣體之混合物的形式或以氫與空氣之混合物的形式提供。
- 9 . 如申請專利範圍第 8 項之方法，其中該氧與氫於惰性氣體中之混合物係包含最高約 9 0 百分比之惰性氣體。
- 。
- 1 0 . 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該氧及氫係於介於約 0 . 1 M p a 及約 3 6 M P a 間之壓力下提供。
- 。
- 1 1 . 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該陰離子性配位體先質相對於鈳、銱、或鉍或其混合物及該中性推電子配位體先質相對於鈳、銱、或鉍或其混合物之理想配比係各約 5 0 0 - 2 : 1 。
- 1 2 . 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該陰離子性配位體先質相對於鈳、銱、或鉍或其混合物及該中性推電子配位體先質相對於鈳、銱、或鉍或其混合物之理想配比係各約 1 0 0 - 2 : 1 。
- 1 3 . 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該陰離子性配位體先質相對於鈳、銱、或鉍或其混合物及該中性推電子配位體先質相對於鈳、銱、或鉍或其混合物之理想配比係各約 5 0 - 2 : 1 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

1 4 . 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該陰離子性配位體先質係至少一種選自鹵化物、羧酸、乙酸、三氟乙酸、丙酸、丁酸、苯甲酸、 β -二酮、乙醯基丙酮、羧酸、乙酸鹽、三氟乙酸鹽、丙酸鹽、丙酸鹽、丁酸鹽、苯甲酸鹽、 β -二酮酸鹽、乙醯基丙酮酸鹽、羧酸之共軛鹼，相對於雜芳族氮原子係位於 α 位置，吡啶羧酸、經取代之吡啶羧酸、吡啶羧酸 N-氧化物、經取代之吡啶羧酸 N-氧化物、於相對於雜芳族氮原子位於 α 位置之羧酸的共軛鹼、吡啶羧酸鹽、經取代之吡啶羧酸鹽、吡啶羧酸鹽 N-氧化物、經取代之吡啶羧酸鹽 N-氧化物；而該中性推電子配位體先質係為至少一種選自水、乙腈、雜芳族環中之氮、吡啶、經取代之吡啶、吡啶羧酸、經取代之吡啶羧酸、醇、羥基芳族化合物、酚、經取代之酚、醚、呋喃、四氫呋喃、膦、胺、醯胺、酮、酯、Schiff 鹼、及醯亞胺。

1 5 . 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該觸媒係於溶液中自鈳、鋳、或鉍先質或其混合物；一種羧酸鹽先質；及一種吡啶基先質形成。

1 6 . 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該觸媒係於溶液中由吡啶羧酸、三氟乙酸；及至少一種偏鈳酸鈉、 $V O (乙醯基丙酮酸根)_2$ 或 $V O (吡啶羧酸根)_2$ 形成。

1 7 . 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中溶液中之觸媒係具有通式 $M O (O_2) (L^1)_n (L^2)_m$ ，其中

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍

M 係為鈳、鋯或鉭；n 係為由 0 至 1 之整數；m 係為由 1 至 3 之整數； L^1 係為陰離子單一或雙配位基之配位體；且

L^2 係為中性推電子配位體。

18. 如申請專利範圍第 17 項之方法，其中 L^1 係為至少一種選自鹵化物、羧酸之共軛鹼、乙酸鹽、三氟乙酸鹽、 β -二酮酸鹽、乙醯基丙酮酸鹽、丙酸鹽、丁酸鹽、苯甲酸鹽、羧酸之共軛鹼——相對於雜芳族氮原子係位於 α 位置、吡啶羧酸鹽、經取代之吡啶羧酸鹽、吡啶羧酸鹽 N-氧化物、經取代之吡啶羧酸鹽 N-氧化物；而 L^2 係為至少一種選自水、乙腈、雜芳族環中之氮、吡啶、經取代之吡啶、吡啶羧酸、經取代之吡啶羧酸、醇、羥基芳族化合物、酚、經取代之酚、醚、咪喃、四氫咪喃、膦、胺、醯胺、酮、酯、Schiff 鹼、及醯亞胺。

19. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該配位體為單配位基或二配位基配位體。

20. 如申請專利範圍第 19 項之方法，其中該芳族基質係為苯、萘、蒽、菲及其經至少一種烷基、芳基、羥基、烷基醚、芳基醚、或其組合物所取代之衍生物。

21. 如申請專利範圍第 20 項之方法，其中該芳族基質為苯。

22. 一種使具有至少一個活性芳族氮之芳族基質進行羥化反應之組成物，其包含氧、氮、鈳、鋯或鉭先質或其混合物、至少一種陰離子性配位體先質及至少一種中性

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

推電子配位體先質。

2 3 . 如申請專利範圍第 2 2 項之組成物，其另外包含至少一種惰性氣體。

2 4 . 如申請專利範圍第 2 2 項之組成物，其中該陰離子性配位體先質相對於鈳、鋳、或鋁或其混合物之理想配比及該中性推電子配位體先質相對於鈳、鋳、或鋁或其混合物之理想配比係各約 5 0 0 - 2 : 1 。

2 5 . 如申請專利範圍第 2 2 項之組成物，其中該陰離子性配位體先質相對於鈳、鋳、或鋁或其混合物之理想配比及該中性推電子配位體先質相對於鈳、鋳、或鋁或其混合物之理想配比係各約 1 0 0 - 2 : 1 。

2 6 . 如申請專利範圍第 2 2 項之組成物，其中該陰離子性配位體先質相對於鈳、鋳、或鋁或其混合物之理想配比及該中性推電子配位體先質相對於鈳、鋳、或鋁或其混合物之理想配比係各約 5 0 - 2 : 1 。

2 7 . 如申請專利範圍第 2 2 項之組成物，其中該陰離子性配位體先質係至少一種選自鹵化物、羧酸、乙酸、三氟乙酸、丙酸、丁酸、苯甲酸、 β -二酮、乙醯基丙酮、羧酸、乙酸鹽、三氟乙酸鹽、丙酸鹽、丙酸鹽、丁酸鹽、苯甲酸鹽、 β -二酮酸鹽、乙醯基丙酮酸鹽、羧酸之共軛鹼，相對於雜芳族氮原子係位於 α 位置，吡啶羧酸、經取代之吡啶羧酸、吡啶羧酸 N - 氧化物、經取代之吡啶羧酸 N - 氧化物、於相對於雜芳族氮原子位於 α 位置之羧酸的共軛鹼、吡啶羧酸鹽、經取代之吡啶羧酸鹽、吡啶羧酸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

鹽 N - 氧化物、經取代之吡啶羧酸鹽 N - 氧化物；而該中性推電子配位體先質係為至少一種選自水、乙腈、雜芳族環中之氮、吡啶、經取代之吡啶、吡啶羧酸、經取代之吡啶羧酸、醇、羥基芳族化合物、酚、經取代之酚、醚、咪喃、四氫咪喃、膦、胺、醯胺、酮、酯、Schiff 鹼、及醯亞胺。

28. 如申請專利範圍第 22 項之組成物，其中該觸媒係於溶液中自鈳、銱、或鉍先質或其混合物；一種羧酸鹽先質；及一種吡啶基先質形成。

29. 如申請專利範圍第 22 項之組成物，其中該觸媒係於溶液中由吡啶羧酸及至少一種偏鈳酸鈉、VO (乙醯基丙酮酸根)₂ 或 VO (吡啶羧酸根)₂ 形成。

30. 如申請專利範圍第 22 項之組成物，其中溶液中之觸媒係具有通式 $MO(O_2)(L^1)_n(L^2)_m$ ，其中 M 係為鈳、銱或鉍；n 係為由 0 至 1 之整數；m 係為由 1 至 3 之整數；L¹ 係為陰離子單配位基或雙配位基之配位體；且 L² 係為中性推電子配位體。

31. 如申請專利範圍第 30 項之組成物，其中 L¹ 係為至少一種選自鹵化物、羧酸之共軛鹼、乙酸鹽、三氟乙酸鹽、β - 二酮酸鹽、乙醯基丙酮酸鹽、丙酸鹽、丁酸鹽、苯甲酸鹽、羧酸之共軛鹼——相對於雜芳族氮原子係位於 α 位置、吡啶羧酸鹽、經取代之吡啶羧酸鹽、吡啶羧酸鹽 N - 氧化物、經取代之吡啶羧酸鹽 N - 氧化物；而 L² 係為至少一種選自水、乙腈、雜芳族環中之氮、吡啶

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

、經取代之吡啶、吡啶羧酸、經取代之吡啶羧酸、醇、羥基芳族化合物、酚、經取代之酚、醚、咪喃、四氫咪喃、膦、胺、醯胺、酮、酯、Schiff鹼、及醯亞胺。

3 2 . 如申請專利範圍第 2 2 項之組成物，其中該芳族基質係為苯、萘、蔥、菲及其經至少一種烷基、芳基、羥基、烷基醚、芳基醚、或其組合物所取代之衍生物。

3 3 . 如申請專利範圍第 2 2 項之組成物，其中該芳族基質為苯。

3 4 . 如申請專利範圍第 3 3 項之組成物，其另外包含至少一種惰性氣體。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線