(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105366638 B
(45)授权公告日 2018.01.09

(21)申请号 201510900910.X

(22)申请日 2011.08.16

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105366638 A

(43)申请公布日 2016.03.02

(30)优先权数据
2010-182826 2010.08.18 JP

(62)分案原申请数据
201180040072.3 2011.08.16

(73)专利权人 盐野化学有限公司
地址 日本东京

(72)发明人 佐治木弘尚 门口泰也 泽间善成 近藤伸一

(74)专利代理机构 北京铭硕知识产权代理有限公司 11286
代理人 金光军 金玉兰

(51)Int.Cl.
C01B 3/08(2006.01)
C01B 5/02(2006.01)

(56)对比文件
JP 2005170780 A,2005.06.30,
JP 2007031169 A,2007.02.08,
US 2690379 A,1954.09.28,
CN 1989067 A,2007.06.27,
JP 2005248027 A,2005.09.15,

审查员 刘丹

权利要求书1页 说明书17页

(54)发明名称

氢或重氢的制造方法

(57)摘要

本发明的目的在于提供下述方法：在无须大规模的装置的情形下，简单地取得氢或重氢的方法；可在不利用高价的反应试剂和特殊催化剂的情形下，简单地实施氢化反应或重氢化反应的方法。该制造方法为下述方法：一种氢或重氢的制造方法，其特征在于在催化剂金属的存在下使水或重水进行机械化学反应；以及一种氢化有机化合物或重氢化有机化合物的制造方法，其特征在于在催化剂金属的存在下使有机化合物与水或重水进行机械化学反应。

CN 105366638 B

1.一种氢或重氢的制造方法，其特征在于，利用仅使用不锈钢球和反应容器的行星式球磨机使水或重水进行机械化学反应。

2.如权利要求1所述的氢或重氢的制造方法，其特征在于，在反应容器中加入0.1～20质量%的水或重水，并加入1～100个不锈钢球，以400～1200rpm进行0.1～12小时机械化学反应。

3.如权利要求1所述的氢或重氢的制造方法，其特征在于，反应容器为不锈钢的反应容器。

氢或重氢的制造方法

[0001] 本申请是申请日为2011年08月16日、申请号为201180040072.3、题为“氢或重氢的制造方法及利用该制造方法而进行的有机化合物的氢化或重氢化”的专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及一种利用机械化学反应的氢或重氢的制造方法及利用该制造方法而进行的有机化合物的氢化或重氢化。

背景技术

[0003] 至今，氢被利用于各种多方面的工业领域中。例如，作为通过哈伯-博施法(Haber-Bosch process)制氨、通过与氯气进行光反应来制造盐酸、添加在玉米油或棉籽油等油脂中使其硬化(固化)而进行改质等时的原料，并且作为使金属矿石(氧化物)还原、使硝基苯还原而制造苯胺、制造耐纶66时使苯催化还原、使一氧化碳还原而进行甲醇合成、或脱硫等时的还原剂等使用。

[0004] 并且，氢即使燃烧亦不会产生水以外的排出物，例如粒子状物质或二氧化碳等排放气体，因此作为替代能源受到期待，安装有将氢作为内燃机的燃料的氢燃料引擎的氢动力汽车已开始销售，除此之外氢也被使用于火箭的燃料和燃料电池。

[0005] 工业上，该氢作为烃类的水蒸气改质或部分氧化的副产物大量生产(烃类气体分解法)。该方法为下述方法：在高温下，一面以镍作为催化剂，一面使天然气中的甲烷气、或是石蜡类或乙烯、丙烯等与水蒸气进行反应而制成氢及一氧化碳后，使所副生的一氧化碳再与水蒸气进行反应而制成二氧化碳及氢气。此外，作为另一方法，有时也会利用在钠碱(soda)工业和制盐业中作为海水电解的副产物而产生的氢。

[0006] 另一方面，使氢与有机化合物进行反应的氢化反应，是在有机合成化学中广泛使用的反应，通过该方法会生成很多有用的化合物。氢化反应中，已知有下述的多种方法：利用碱金属等的反应、利用金属氢化物或金属氢络合物的反应、利用二硼烷或肼的反应、利用接触氢化的反应等。

[0007] 然而，前述工业上的氢的制造方法，需要大规模的装置，而无法在欲简单取得氢气时利用。此外，实验中亦有利用使金属溶于稀酸或醇类中而产生的氢气这样的方法，但在下述方面存在问题：使金属不可逆地溶解、和需要处理溶有金属的溶液。

[0008] 此外，在上述氢化反应中使用碱金属、金属氢化物、金属氢络合物、二硼烷、肼等的方法，亦存在所使用的反应试剂的成本高、和这些具有危险性等的问题，并且，在利用接触氢化的方法中，亦存在必须利用特殊金属催化剂这样的问题。

发明内容

[0009] 技术问题

[0010] 本发明是鉴于上述情况而提出的，其要解决的问题为提供下述方法：在无须大规

模的装置的情形下，简单地取得氢的方法；和可在不利用高价的反应试剂和特殊催化剂的情形下，简单地实施氢化反应的方法。

[0011] 技术方案

[0012] 本发明的发明人针对有机合成反应进行众多的实验后得知：通过在特定反应系统中，使有机化合物与水进行反应，即可使所投入的有机化合物氢化。此外，本发明的发明人得知：若仅利用水进行上述反应，即可产生氢气。并且，本发明的发明人确认使用重水取代水，亦可进行有机化合物的重氢化或产生重氢气，遂完成本发明。

[0013] 换言之，本发明为一种氢或重氢的制造方法，其特征在于：在催化剂金属的存在下，使水或重水进行机械化学反应(mechanochemical reaction)。

[0014] 此外，本发明为一种氢化有机化合物或重氢化有机化合物的制造方法，其特征在于：在催化剂金属的存在下，使有机化合物与水或重水进行机械化学反应。

[0015] 并且，本发明为一种有机化合物的氢化或重氢化方法，其特征在于：在催化剂金属的存在下，使有机化合物与水或重水进行机械化学反应。

[0016] 此外，本发明为一种具有卤素的有机化合物的脱卤(dehalogenation)方法，其特征在于：在催化剂金属的存在下，使具有卤素的有机化合物与水或重水进行机械化学反应。

[0017] 有益效果

[0018] 根据本发明的氢或重氢的制造方法，可在无须大规模的装置、并且不会产生废弃物等问题的情形下，从水或重水获得氢或重氢。

[0019] 此外，根据本发明的氢化有机化合物或重氢化有机化合物的制造方法、和有机化合物的氢化或重氢化方法，可在不利用高价的反应试剂和催化剂的情形下简单地获得经氢化或重氢化的有机化合物。

[0020] 特别地，经重氢化有机化合物的制造方法或有机化合物的重氢化方法重氢化后的有机化合物，作为标记化合物十分有用。此外，当使由公知的有机化合物所构成的药物重氢化时，有提高药效的可能性。

[0021] 并且，根据本发明的脱卤方法，可在不利用高价的反应试剂和催化剂的情形下，简单地使具有卤素的有机化合物脱卤。特别地，此方法可利用于如多氯联苯(PCB)这样的对人体有害的具有卤素的有机化合物的无害化处理。

具体实施方式

[0022] 本发明的关于氢或重氢的制造方法的发明(以下，有时称为“第一方面发明”)、关于氢化有机化合物或重氢化有机化合物的制造方法的发明(以下，有时称为“第二方面发明”)、有机化合物的氢化或重氢化方法(以下，有时称为“第三方面发明”)及脱卤方法(以下，有时称为“第四方面发明”)，必须在催化剂金属的存在下进行机械化学反应。

[0023] 需要说明的是，在本发明中，所谓重水是指由氢(^{1}H)的同位素^{2}H(D)和^{3}H(T)、氧(^{16}O)的同位素^{17}O和^{18}O及它们的组合构成的水。具体而言，可举例如：D_2O、T_2O等。此外，所谓重氢是指由氢的同位素构成的氢，可举例如：D_2、T_2等。并且，所谓重氢化是指一般所进行的氢化中的氢的一部分或全部经D或T所取代。

[0024] 这些发明中所进行的机械化学反应，是通过以冲击、摩擦等机械能量来提高反应物的活性而进行的反应，通常使用可进行机械化学反应的装置进行。这样的装置可举例如

具备反应容器及用于提供机械能量的搅拌媒介的装置，例如可举出行星式球磨机和混合磨机等的球磨机、振动机等混合机等。在这些装置中，从搅拌效率和可提供的能量的方面考虑，优选使用行星式球磨机。

[0025] 该行星式球磨机装置是具有将金属和陶瓷的粉末均匀混合或粉碎成微细状的作用的机器，且由行星式球磨机反应容器本体及气氛控制区块所构成。而且，将金属和陶瓷的粉末(被粉碎物)与作为搅拌媒介的球加入球磨机反应容器中，并设置于机器中后，球磨机反应容器会在气氛控制区块中一面进行自转运动，一面以近似行星运动的动作来进行公转运动，由此在短时间内有效率地将粉末混合、粉碎。而且，由于形成为行星式球磨机整体受气氛控制的构造，故即使是像在空气中会变质的粉末，亦可混合、粉碎。

[0026] 此外，行星式球磨机装置中所使用的反应容器及作为搅拌媒介的球，可举例如由不锈钢、玛瑙、氧化铝、碳化钨、铬钢、氧化锆、氮化硅等材质形成的反应容器及球。在这些材质中，优选作为铁与铬、镍等的合金的不锈钢。行星式球磨机装置中所使用的容器的大小并无特别限定，可以为1～1000cm^3左右。此外，球的大小亦无特别限定，其直径可以为2～20mm左右。作为特别优选的行星式球磨机的具体例可举例如：行星式球磨机quartet P-7(德国FRITSCH公司制)、行星式球磨机premium line-7(德国FRITSCH公司制)、行星式球磨机PM-100(德国RETSCH公司制)等。

[0027] 在这些发明中，在催化剂金属存在下进行机械化学反应时，使能够发挥催化作用的量(例如，相对于水为多于0.001mol％的量)的催化剂金属存在于机械化学反应系统中即可。作为催化剂金属，可举例如：钯、铁、镍、铬等过渡金属和它们的氧化物等。优选地，可举例如：铁、氢氧化铁(II)、镍、氧化镍(II)、铬、氧化铬(III)、钯等。这些催化剂金属亦可使用1种、或组合2种以上使用。再者，这些催化剂金属可以丝线或箔等形态添加在机械化学反应中所使用的反应容器中，亦可包含在机械化学反应中所使用的反应容器、球、搅拌棒等搅拌媒介中，亦可进行在前述搅拌媒介上镀覆催化剂金属等处理。

[0028] 在实施本发明的第一方面发明即氢或重氢的制造方法时，只要在催化剂金属的存在下，使水或重水进行机械化学反应即可，催化剂金属优选从铁、氢氧化铁(II)、铬、氧化铬(III)中选出的1种或2种以上物质。具体而言，只要以下述方式使氢或重氢产生即可：在上述的可进行机械化学反应的装置的反应容器中加入水或重水，并在催化剂金属的存在下使搅拌媒介运作而进行机械化学反应。然后，只要依照惯用方法来收集最后蓄积在反应容器中的氢或重氢即可。

[0029] 以下，说明具体使用行星式球磨机来实施第一方面发明的情形。首先，只要以下述方式进行即可：在行星式球磨机装置的反应容器中，加入容器容量的0.1～20质量％(以下，仅称为“％”)左右的水或重水，并在其中加入1～100个左右的搅拌媒介(球)以及在反应容器或搅拌媒介中所含有的催化剂金属之外依需要而加入相对于有机化合物为0.01～100mol％左右的催化剂金属后，以400～1200rpm左右(优选为800～1100rpm)的转速使其旋转0.1～12小时左右(优选为0.5～6小时左右)，而进行搅拌。再者，在进行搅拌时，优选地根据需要而适当使旋转方向反转，并且，当连续进行搅拌时，以设置暂停时间为佳。再者，在第一方面发明中从水或重水转换成氢或重氢的效率，还根据所使用的装置、反应条件等而不同，通常为20～100％左右。

[0030] 由上述的第一方面发明所得到的氢或重氢，可利用于燃料电池和利用通过重氢来

进行的常温核聚变的发电。

[0031] 在实施本发明的第二方面发明即氢化有机化合物或重氢化有机化合物的制造方法时，只要在催化剂金属的存在下，使有机化合物与水或重水进行机械化学反应即可，催化剂金属优选从镍、氧化镍(II)、铬、氧化铬(III)、钯的中选出的1种或2种以上物质。具体而言，只要以下述方式使有机化合物氢化或重氢化即可：在上述的可进行机械化学反应的装置的反应容器中，加入有机化合物及水或重水，并在催化剂金属的存在下使搅拌媒介运作而进行机械化学反应。再者，有机化合物被氢化或重氢化的事实，可以利用^{1}H NMR、GC/MS等公知的方法来确认。

[0032] 第二方面发明中所使用的有机化合物，只要为可进行氢化或重氢化的有机化合物，则并无特别限定，可举例如在其骨架中具有不饱和键(双键、三键等)、氧化度高的取代基(醛基、酮基、硝基、叠氮基(azide)等)、卤素等的有机化合物。

[0033] 此外，在第二方面发明中与有机化合物一起添加的水或重水，由于会产生氢或重氢，故可根据添加量来调整有机化合物的氢化或重氢化的程度。当欲提高氢化或重氢化的程度时，只要增加水或重水的添加量即可，当氢化或重氢化的程度低即可时，只要减少水或重水的添加量即可。该水或重水的添加量，由于会大幅受到有机化合物的氢化容易度或重氢化容易度的影响，故通过实验来确认而实施即可。并且，在第二方面发明中，有机化合物的氢化或重氢化的程度，亦可经由控制机械化学反应中的冲击、磨擦等机械能量来调整。当欲提高氢化或重氢化的程度时，只要使球的大小变大、增加球的数量或提高旋转速度即可，当氢化或重氢化的程度低即可时，只要使球的大小变小、减少球的数目或降低旋转速度即可。

[0034] 依照上述内容实施第二方面发明时，首先，反应容器中的水或重水转换成氢或重氢，据此使有机化合物氢化或重氢化。再者，在第二方面发明中从有机化合物转换成氢化有机化合物或重氢化有机化合物的效率，亦因所使用的装置、反应条件等而不同，通常为70～100％左右。

[0035] 根据该第二方面发明，除了可将有机化合物的骨架中的不饱和键(双键或三键)转换成饱和键以外，亦可将氧化度高的取代基(醛基、酮基、硝基)转换成氧化度低的取代基(羟基烷基、羟基、胺基)和将卤化物中的卤素去除而制成脱卤物。

[0036] 具体而言，只要为具有下述基本骨架的化合物，即可通过氢化或重氢化来制成对应的还原体。再者，以下亦例示可进行氢化或重氢化的化合物，但可通过第二方面发明来进行氢化或重氢化的化合物，并不限于这些。此外，在这些化合物中，记载甲基来代表烷基(官能基化脂肪链)，记载苯或苯基来代表芳基(官能基化芳香环(包含苯、呋喃、吡咯、噻吩等))。

[0037] <含三键的化合物>

[0038] 末端炔：甲基乙炔、乙炔基苯

[0039] 二取代炔：二苯基乙炔、二甲基乙炔、甲基苯基乙炔

[0040] <含双键的化合物>

[0041] 单取代烯：苯基乙烯、甲基乙烯

[0042] 二取代烯：(E)-1,2-二苯基乙烯、(Z)-1,2-二苯基乙烯、(E)-1,2-二甲基乙烯、(Z)-1,2-二甲基乙烯、1,1-二苯基乙烯、1,1-二甲基乙烯、1-甲基-1-苯基乙烯、(E)-1-甲

基-2-苯基乙烯、(Z)-1-甲基-2-苯基乙烯

[0043] 三取代烯:1,1,2-三苯基乙烯、1,1,2-三甲基乙烯、1,1-二苯基-2-甲基乙烯、1-苯基-1,2-二甲基乙烯

[0044] 四取代烯:1,1,2,2-四苯基乙烯、1,1,2,2-四甲基乙烯、1,1,2-三苯基-2-甲基乙烯、1,1-二苯基-2,2-二甲基乙烯、1-苯基-1,2,2-三甲基乙烯、(E)-1,2-二苯基-1,2-二甲基乙烯、(Z)-1,2-二苯基-1,2-二甲基乙烯

[0045] 芳香环:苯、联苯、吡啶、呋喃、吡咯、噻吩、萘、喹啉、蒽、咪唑、吲哚(indole)、苯并呋喃、恶唑(oxazole)

[0046] <含羰基的化合物*>

[0047] 醛:甲醛、苯甲醛

[0048] 酮:二甲基酮、二苯基酮、甲基苯基酮

[0049] 亚胺:N-甲基-甲亚胺、N-苯基-甲亚胺、N-甲基-二甲亚胺、N-甲基-二苯亚胺、N-甲基-甲基苯亚胺、N-苯基-二甲亚胺、N-苯基-二苯亚胺、N-苯基-甲基苯亚胺、肟:N-羟基-甲亚胺、N-羟基-二甲亚胺、N-羟基-二苯亚胺、N-羟基-甲基苯亚胺

[0050] *:包含羰基的氧原子被取代为其它原子或基团的化合物

[0051] <含硝基的化合物>

[0052] 硝基化合物:硝基甲烷、硝基苯

[0053] <含叠氮基的化合物>

[0054] 叠氮基化合物:叠氮甲烷、叠氮苯

[0055] <含卤素的化合物>

[0056] 氟化合物:氟甲烷、氟苯

[0057] 氯化合物:氯甲烷、氯苯

[0058] 溴化合物:溴甲烷、溴苯

[0059] 碘化合物:碘甲烷、碘苯

[0060] <含苄基醚基的化合物>

[0061] 苄基醚化合物:苯甲氧基甲烷、苯甲氧基苯

[0062] 在第二方面发明中可进行氢化或重氢化的化合物及其还原体的特别优选的具体例如下所示。

[0063]

（可进行氢化或重氢化的化合物）	（还原体）
乙炔基苯	乙苯
二苯基乙炔	1,2-二苯基乙烷
苯乙烯	乙苯
(E)-l,2-二苯基乙烯	l,2-二苯基乙烷
(Z)-l,2-二苯基乙烯	l,2-二苯基乙烷
1,l-二苯基乙烯	l,1-二苯基乙烷
苯甲醛	苯甲醇
甲基苯基酮	1-苯基乙醇
硝基苯	胺苯
叠氮苯	胺苯
氯苯	苯

[0064] 苯甲氧基苯 苯酚

[0065] 当使用行星式球磨机实施第二方面发明时的条件，除了在行星式球磨机装置的反应容器中加入容器容量的0.1～20％左右的水或重水、及0.01～20％左右的有机化合物以外，其余均与第一方面发明相同。再者，在第二方面发明中从有机化合物转换成氢化有机化合物或重氢化有机化合物的效率，亦因所使用的装置、反应条件等而不同，通常为70～100％左右。

[0066] 经上述的第二方面发明所重氢化的有机化合物，作为进行构造解析和查明原理时所使用的标记化合物十分有用。此外，当通过第二方面发明来使由公知的有机化合物所构成的药物重氢化时，有提高药物的药效的可能性。

[0067] 并且，本发明的第三方面发明即有机化合物的氢化或重氢化方法的实施，只要与第二方面发明同样地进行即可。

[0068] 上述的本发明的第四方面发明即脱卤方法的实施，亦只要与第二方面发明同样地进行即可。特别地，该方法由于可使如多氯联苯(PCB)这样的对人体有害的具有卤素的有机化合物脱卤，故可利用于这些有机化合物的无害化处理。

[0069] 实施例

[0070] 以下，列举实施例来更详细说明本发明，但本发明并不受这些实施例的任何限定。再者，下述实施例中所使用的行星式球磨机具有下述的规格。此外，在下述实施例中，即使未特别记载，生成物的结构等均使用GC/MS及^{1}H NMR来进行确认。

[0071] <实施例1～15、18～20、22～24>

[0072] 使用机器：德国FRITSCH公司制行星式球磨机

[0073] quartet P-7

[0074] 自转：公转比例＝1：-2

[0075] 球：直径5～6mm、材质不锈钢

[0076] 容器:内容量12mL、材质不锈钢

[0077] 不锈钢的组成:

[0078]

Fe（约）	67～70%
C	0.12%
Si	1%
Mn	2%
P	0.06%
S	0.15-0.35%
Cr	17~19%
Ni	8~10%

[0079]

[0080] <实施例16>

[0081] 使用机器:德国RETSCH公司制行星式球磨机PM-100

[0082] 自转:公转比例＝1:-2

[0083] 球:直径10mm、材质不锈钢

[0084] 容器:内容量250mL、材质不锈钢

[0085] 不锈钢的组成:

[0086]

Fe	82.925%
Cr	l4.5%
Mn	1%
Si	1%
C	0.5%
P	0.045%
S	0.03%

[0087] <实施例17、21>

[0088] 使用机器:德国FRITSCH公司制行星式球磨机

[0089] premium line-7

[0090] 自转:公转比例＝1:-2

[0091] 球:直径5-6mm、材质不锈钢

[0092] 容器:内容量 20mL(实施例17)或

[0093] 80mL(实施例21)

[0094] 材质 不锈钢

[0095] 不锈钢的组成:

Fe（约） 67~70%

C 0.12%

[0096] Si 1%

Mn 2%

P 0.06%

S 0.15~0.35%

[0097] Cr 17~19%

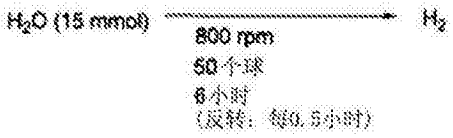
Ni 8~10%

[0098] 实施例1

[0099] 水分解成氢：

[0100] 在行星式球磨机容器中加入蒸馏水(Wako 046-16971)270μL(15mmol)及不锈钢球(50个)后，盖上盖子，使用行星式球磨机装置以800rpm使其旋转6小时(每30分钟反转一次)而进行搅拌。搅拌结束后将容器打开，并对容器内的气体点火之时发生了燃烧。由此燃烧现象确认生成了作为可燃性气体的氢气。该反应如下式所示。

[0101] [化学式1]

[0102] 

[0103] 实施例2

[0104] 二苯基乙炔的加氢反应：

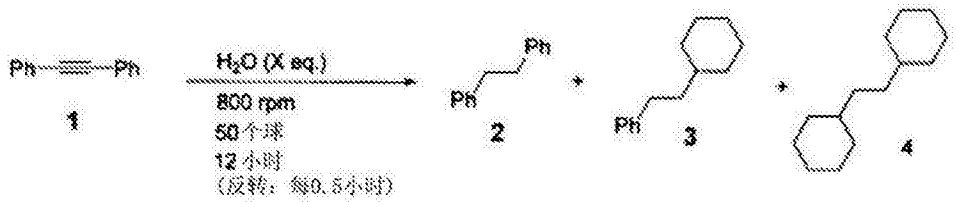
[0105] (1)1,2-二苯基乙烷(2)的合成

[0106] 在行星式球磨机容器中加入二苯基乙炔(1)89.1mg(0.50mmol)、蒸馏水270μL(15mmol)及不锈钢球(50个)后，盖上盖子，使用行星式球磨机装置以800rpm使其旋转12小时(每30分钟反转一次)而进行搅拌。经过12小时后，在球磨机容器中加入乙酸乙酯10mL，而获得包含反应混合物的溶液后，以硅藻土(celite)来过滤该溶液。重复进行此操作5次后，将所得到的滤液予以浓缩，获得1,2-二苯基乙烷(2)89.4mg(0.49mmol)。收率为98％。

[0107] (2)1,2-二苯基乙烷(2)、1-环已基-2-苯基乙烷(3)及1,2-二环已基乙烷(4)的合成

[0108] 在行星式球磨机容器中加入二苯基乙炔(1)89.1mg(0.50mmol)、蒸馏水900μL(50mmol)及不锈钢球(50个)后，盖上盖子，使用行星式球磨机装置以800rpm使其旋转12小时(每30分钟反转一次)而进行搅拌。经过12小时后，在球磨机容器中加入乙酸乙酯10mL，而获得包含反应混合物的溶液后，以硅藻土来过滤该溶液。重复进行此操作5次后，将所得到的滤液予以浓缩，而获得反应生成物。对其使用GC/MS及^{1}H NMR来确认，确认结果为1,2-二苯基乙烷(2)、1-环已基-2-苯基乙烷(3)及1,2-二环已基乙烷(4)的混合物。该反应如下式所示。

[0109] [化学式2]

[0110] 

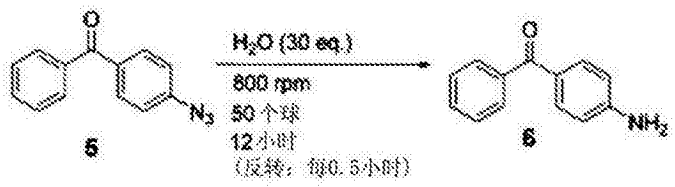
[0111] 由上述结果可知，经由调整添加在有机化合物中的水的量，即可调整有机化合物的氢化程度。

[0112] 实施例3

[0113] 通过4-叠氮二苯甲酮的加氢反应来合成4-胺基二苯甲酮：

[0114] 在行星式球磨机容器中加入4-叠氮二苯甲酮(5)111.6mg(0.50mmol)、蒸馏水270μL(15mmol)及不锈钢球(50个)后，盖上盖子，使用行星式球磨机装置以800rpm使其旋转12小时(每30分钟反转一次)而进行搅拌。经过12小时后，在球磨机容器中加入乙酸乙酯10mL，而获得包含反应物的溶液后，以硅藻土来过滤该溶液。重复进行此操作5次后，将所得到的滤液予以浓缩，而获得4-胺基二苯甲酮(6)87.7mg(0.45mmol)。收率为89％。该反应如下式所示。

[0115] [化学式3]

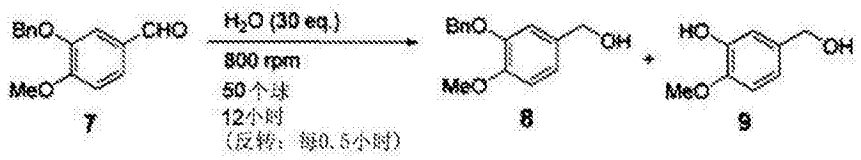
[0116] 

[0117] 实施例4

[0118] 通过3-苄氧基-4-甲氧基苯甲醛的加氢反应来合成3-苄氧基-4-甲氧基苯甲醇及3-羟基-4-甲氧基苯甲醇：

[0119] 在行星式球磨机容器中加入3-苄氧基-4-甲氧基苯甲醛(7)121.1mg(0.50mmol)、蒸馏水270μL(15mmol)及不锈钢球(50个)后，盖上盖子，使用行星式球磨机装置以800rpm使其旋转12小时(每30分钟反转一次)而进行搅拌。经过12小时后，在球磨机容器中加入乙酸乙酯10mL，而获得包含反应混合物的溶液后，以硅藻土来过滤该溶液。重复进行此操作5次后，将所得到的滤液予以浓缩，而获得3-苄氧基-4-甲氧基苯甲醇(8)74.0mg(0.31mmol)及3-羟基-4-甲氧基苯甲醇(9)6.9mg(0.05mmol)。收率分别为61％及9％。该反应式如下式所示。再者，将未反应的3-苄氧基-4-甲氧基苯甲醛(7)23.7mg(0.10mmol)予以回收。

[0120] [化学式4]

[0121] 

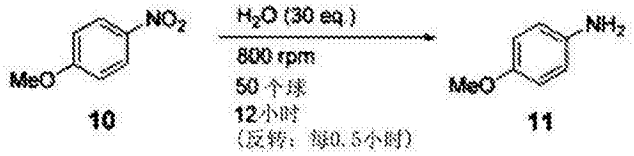
[0122] 实施例5

[0123] 通过1-甲氧基-4-硝基苯的加氢反应来合成4-胺基-1-甲氧基苯：

[0124] 在行星式球磨机容器中加入1-甲氧基-4-硝基苯(10)76.6mg(0.50mmol)、蒸馏水270μL(15mmol)及不锈钢球(50个)后，盖上盖子，使用行星式球磨机装置以800rpm使其旋转12小时(每30分钟反转一次)而进行搅拌。经过12小时后，在球磨机容器中加入乙酸乙酯

10mL，而获得包含反应混合物的溶液后，以硅藻土来过滤该溶液。重复进行此操作5次后，将所得到的滤液予以浓缩，而获得4-胺基-1-甲氧基苯(11)48.2mg(0.39mmol)。收率为78%。该反应式如下式所示。

[0125] [化学式5]

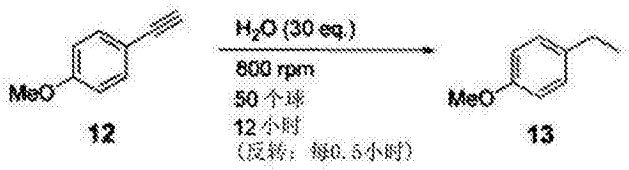
[0126] 

[0127] 实施例6

[0128] 通过4-乙炔基-1-甲氧基苯的加氢反应来合成4-乙基-1-甲氧基苯：

[0129] 在行星式球磨机容器中加入4-乙炔基-1-甲氧基苯(12)64.8μL(0.50mmol)、蒸馏水270μL(15mmol)及不锈钢球(50个)后，盖上盖子，使用行星式球磨机装置以800rpm使其旋转12小时(每30分钟反转一次)而进行搅拌。经过12小时后，在球磨机容器中加入乙酸乙酯10mL，而获得包含反应混合物的溶液后，以硅藻土来过滤该溶液。重复进行此操作5次后，将所得到的滤液予以浓缩后，获得4-乙基-1-甲氧基苯(13)47.0mg(0.35mmol)。收率为69%。该反应式如下式所示。

[0130] [化学式6]

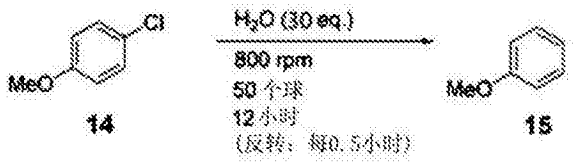
[0131] 

[0132] 实施例7

[0133] 通过4-氯-1-甲氧基苯的加氢反应来合成甲氧基苯：

[0134] 在行星式球磨机容器中加入4-氯-1-甲氧基苯(14)61.3μL(0.50mmol)、蒸馏水270μL(15mmol)及不锈钢球(50个)后，盖上盖子，使用行星式球磨机装置以800rpm使其旋转12小时(每30分钟反转一次)而进行搅拌。经过12小时后，在行星式球磨机容器中加入乙酸乙酯10mL，而获得包含反应混合物的溶液后，以硅藻土来过滤该溶液。重复进行此操作5次后，将所得到的滤液予以浓缩后，获得甲氧基苯(15)。转换效率为100%。该反应如下式所示。

[0135] [化学式7]

[0136] 

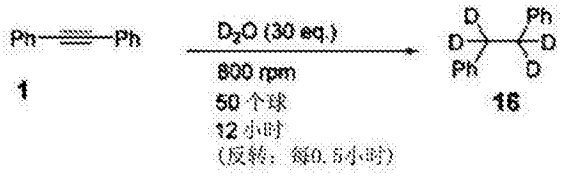
[0137] 实施例8

[0138] 使用重水(D_2O)而进行的二苯基乙炔的重氢化反应：

[0139] 在行星式球磨机容器中加入二苯基乙炔(1)89.1mg(0.50mmol)、重水(Cam bridge Isotope Laboratories,Inc.:Cat.No.15,188-2)272μL(15mmol)及不锈钢球(50个)后，盖上盖子，使用行星式球磨机装置以800rpm使其旋转12小时(每30分钟反转一次)而进行搅拌。经过12小时后，在行星式球磨机容器中加入乙酸乙酯10mL，而获得包含反应混合物的溶液后，以硅藻土来过滤该溶液。重复进行此操作5次后，将所得到的滤液予以浓缩，获得1,2-

二苯基-1,1,2,2-四氘代乙烷(16)85.9mg(0.46mmol)。收率为93%。再者,此化合物的构造系通过^{1}H NMR、GC/MS来确认。此外,该反应如下式所示。

[0140] [化学式8]

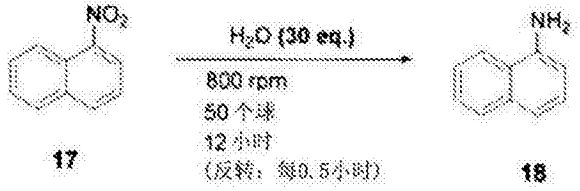
[0141] 

[0142] 实施例9

[0143] 通过1-硝基萘的加氢反应来合成1-胺基萘:

[0144] 在行星式球磨机容器中加入1-硝基萘(17)86.6mg(0.50mmol)、蒸馏水270μL(15mmol)及不锈钢球(50个)后,盖上盖子,使用行星式球磨机装置以800rpm使其旋转12小时(每30分钟反转一次)而进行搅拌。经过12小时后,在行星式球磨机容器中加入乙酸乙酯10mL,而获得包含反应混合物的溶液后,以硅藻土来过滤该溶液。重复进行此操作5次后,将所得到的滤液予以浓缩,获得1-胺基萘(18)44.3mg(0.31mmol)。收率为62%。转换效率为100%,但由于减压蒸馏一部分,故可观察到分离收率降低。该反应如下式所示。

[0145] [化学式9]

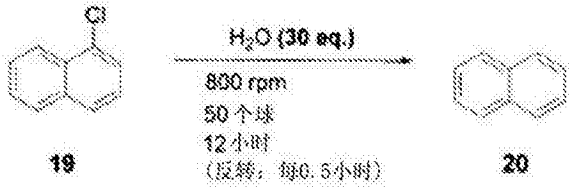
[0146] 

[0147] 实施例10

[0148] 通过1-氯萘的加氢反应来合成萘:

[0149] 在行星式球磨机容器中加入1-氯萘(19)68.4μL(0.50mmol)、蒸馏水270μL(15mmol)及不锈钢球(50个)后,盖上盖子,使用行星式球磨机装置以800rpm使其旋转12小时(每30分钟反转一次)而进行搅拌。经过12小时后,在行星式球磨机容器中加入乙酸乙酯10mL,而获得包含反应混合物的溶液后,以硅藻土来过滤该溶液。重复进行此操作5次后,将所得到的滤液予以浓缩,获得萘(20)10.4mg(0.08mmol)。收率为16%。转换效率为100%,但由于减压蒸馏一部分,故可观察到分离收率降低。该反应如下式所示。

[0150] [化学式10]

[0151] 

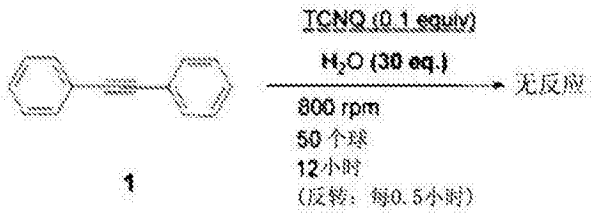
[0152] 实施例11

[0153] 通过四氰基对苯二醌二甲烷(TCNQ)来抑制加氢反应的效果:

[0154] 在行星式球磨机容器中加入二苯基乙炔(1)89.1mg(0.50mmol)、蒸馏水270μL(15mmol)、四氰基对苯二醌二甲烷(TCNQ)10.1mg(0.05mmol)及不锈钢球(50个)后,盖上盖子,使用行星式球磨机装置以800rpm使其旋转12小时(每30分钟反转一次)而进行搅拌。在

此系统中，即使持续搅拌12小时，仍完全没有发生反应。推测其原因为：本反应是经由自由基来进行的。该反应如下式所示。

[0155] [化学式11]

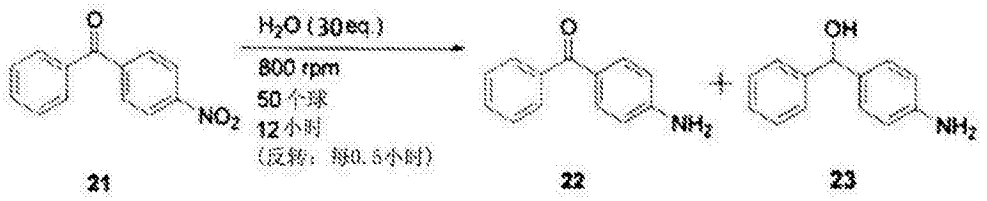
[0156] 

[0157] 实施例12

[0158] 通过4-硝基二苯甲酮的加氢反应来合成4-胺基二苯甲酮：

[0159] 在行星式球磨机容器中加入4-硝基二苯甲酮(21)91.1mg(0.50mmol)、蒸馏水270μL(15mmol)及不锈钢球(50个)后，盖上盖子，使用行星式球磨机装置以800rpm使其旋转12小时(每30分钟反转一次)而进行搅拌。经过12小时后，在行星式球磨机容器中加入乙酸乙酯10mL，而获得包含反应混合物的溶液后，以硅藻土来过滤该溶液。重复进行此操作5次后，将所得到的滤液予以浓缩，由^{1}H NMR确认以83:17的比例获得4-胺基二苯甲酮(22)及4-胺基二苯甲醇(23)。该反应如下式所示。

[0160] [化学式12]

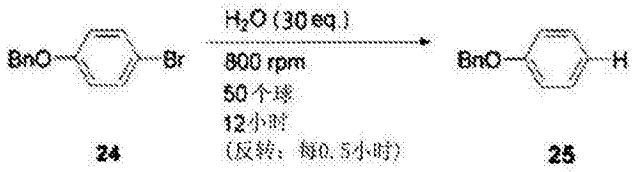
[0161] 

[0162] 实施例13

[0163] 通过4-苄氧基溴苯的加氢反应来合成4-苄氧基苯：

[0164] 在行星式球磨机容器中加入4-苄氧基溴苯(24)131.6mg(0.50mmol)、蒸馏水270μL(15mmol)及不锈钢球(50个)后，盖上盖子，使用行星式球磨机装置以800rpm使其旋转12小时(每30分钟反转一次)而进行搅拌。经过12小时后，在行星式球磨机容器中加入乙酸乙酯10mL，而获得包含反应混合物的溶液后，以硅藻土来过滤该溶液。重复进行此操作5次后，将所得到的滤液予以浓缩，由^{1}H NMR确认以9:91的比例获得4-苄氧基溴苯(24)及4-苄氧基苯(25)。该反应如下式所示。

[0165] [化学式13]

[0166] 

[0167] 实施例14

[0168] 通过添加钯箔来进行加氢反应：

[0169] 在行星式球磨机容器中按照下表所示的量加入二苯基乙炔(1)89.1mg(0.50mmol)、蒸馏水270μL(15mmol)、不锈钢球(50个)及铝箔(Aldrich制)后，盖上盖子，使用行星式球磨机装置以800rpm使其旋转下表所示的时间(每30分钟反向旋转一次)而进行

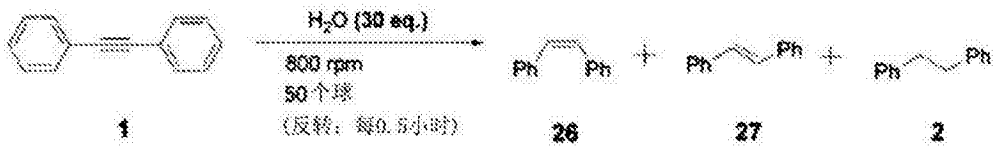
搅拌。搅拌后，在球磨机容器中加入乙酸乙酯10mL，而获得包含反应混合物的溶液后，以硅藻土来过滤该溶液。重复进行此操作5次后，将所得到的滤液予以浓缩，而获得反应生成物。对其使用^{1}H NMR来确认，确认结果为顺-1,2-二苯基乙烯(26)、反-1,2-二苯基乙烯(27)及1,2-二苯基乙烷(2)的混合物。这些物质的生成比例如下表所示。在此系统中，通过添加钯箔，可缩短生成所需的时间和改善生成比例。此外，该反应如下式所示。

[0170] 表1

[0171]

钯箔添加量	时间（小时）	生成比例（1:26:27:2）
2.7mg(5mol%)	3	0:0:0:100
1.6mg(3mol%)	1	69:26:1:3
	3	0:16:8:76
无	1	92:5:1:2
	3	0:36:8:56

[0172] [化学式14]

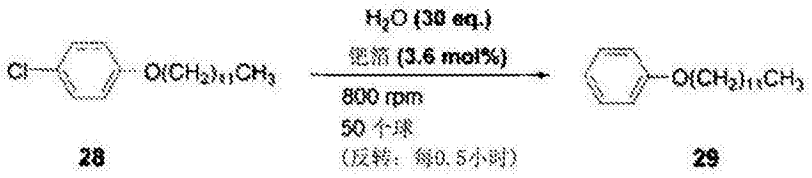
[0173] 

[0174] 实施例15

[0175] 通过添加钯箔来进行脱氯反应：

[0176] 在行星式球磨机容器中加入4-氯十二烷氧基苯(28)148.5mg(0.50mmol)、蒸馏水270μL(15mmol)、钯箔1.9mg(3.6mol%)及不锈钢球(50个)后，盖上盖子，使用行星式球磨机装置以800rpm使其旋转12小时(每30分钟反转一次)而进行搅拌。经过12小时后，在球磨机容器中加入乙酸乙酯10mL，而获得包含反应混合物的溶液后，以硅藻土来过滤该溶液。重复进行此操作5次后，将所得到的滤液予以浓缩，而以45％的收率获得十二烷氧基苯(29)58.7mg(0.22mmol)。转换效率为100％。该反应如下式所示。

[0177] [化学式15]

[0178] 

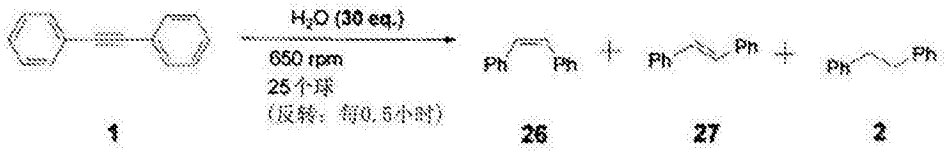
[0179] 实施例16

[0180] 二苯基乙炔的加氢反应：

[0181] 在行星式球磨机容器中加入二苯基乙炔(1)1.34g(7.5mmol)、蒸馏水4.01mL(225mmol)及不锈钢球(25个)后，盖上盖子，使用行星式球磨机以650rpm使其旋转6小时(每30分钟反转一次)而进行搅拌。经过6小时后，在球磨机容器中加入乙酸乙酯200mL，而获得包含反应混合物的溶液后，以硅藻土来过滤该溶液。将滤液予以浓缩后，获得反应生成物。对其使用^{1}H NMR来确认，确认结果以92:0:8的混合比获得顺-1,2-二苯基乙烯(26)、反-1,

2-二苯基乙烯(27)及1,2-二苯基乙烷(2)的混合物。收率为92%。此外,该反应如下式所示。

[0182] [化学式16]

[0183] 

1 26 27 2

[0184] 实施例17

[0185] 氢产生条件的分析:

[0186] 在行星式球磨机容器中加入蒸馏水(Wako 046-16971)270μL(15mmol)及不锈钢球(50个)后,盖上盖子,使用行星式球磨机装置以400～1000rpm使其旋转1小时(每30分钟反转一次)、或以1100rpm使其旋转0.3小时(无反转)而进行搅拌。使用GC/TCD(岛津制作所制:GC-2014)来分析搅拌结束后的容器内的气体的组成。其结果如表2所示。

[0187] 表2

[0188]

转速(rpm)	捕集量(ml)	时间(小时)	内部气体(%)				
			H_2	N_2	O_2	CO_2	CO
理论值*	417	—	81	15	4	<0.1	<0.1
400	80	1	13	76	2.1	0.25	<0.1
600	300	1	39	39	3.6	0.15	<0.1
800	400	1	55	21	1.4	0.16	<0.1
900	400	1	56	26	2.1	0.18	<0.1
1000	400	1	49	22	1.2	0.23	<0.1
1100	350	0.3	43	30	1.9	0.21	<0.1

[0189] *水完全分解时的理论值

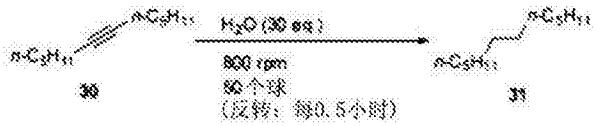
[0190] 由上述结果可知,若通过球磨机来使水分解,则仅会产生氢,氧不会增加。因此,本发明方法为含氧量少而极安全的氢产生法。再者,在本发明方法中,预先使球磨机内成为真空,应可产生并捕集高纯度的氢。

[0191] 实施例18

[0192] 通过6-十二炔的加氢反应来合成十二烷:

[0193] 在行星式球磨机容器中加入6-十二炔(30)83.2mg(0.50mmol)、蒸馏水270μL(15mmol)及不锈钢球(50个)后,盖上盖子,使用行星式球磨机装置以800rpm使其旋转6小时(每30分钟反转一次)而进行搅拌。经过6小时后,在球磨机容器中加入乙酸乙酯10mL,而获得包含反应混合物的溶液后,以硅藻土来过滤该溶液。重复进行此操作5次后,将所得到的滤液予以浓缩,获得十二烷(31)51.1mg(0.30mmol)。收率为60%。该反应如下式所示。

[0194] [化学式17]

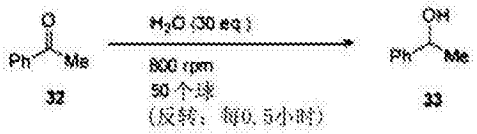
[0195] 

[0196] 实施例19

[0197] 通过1-苯基乙酮的加氢反应来合成1-苯基乙醇：

[0198] 在行星式球磨机容器中加入1-苯基乙酮(32)60.1mg(0.50mmol)、蒸馏水270μL(15mmol)及不锈钢球(50个)后，盖上盖子，使用行星式球磨机装置以800rpm使其旋转6小时(每30分钟反转一次)而进行搅拌。经过6小时后，在球磨机容器中加入乙酸乙酯10mL，而获得包含反应混合物的溶液后，以硅藻土来过滤该溶液。重复进行此操作5次后，将所得到的滤液予以浓缩，获得1-苯基乙醇(33)42.8mg(0.35mmol)。收率为70％。该反应如下式所示。

[0199] [化学式18]

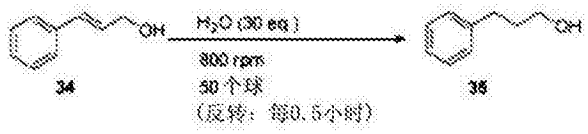
[0200] 

[0201] 实施例20

[0202] 通过3-苯基-2-丙烯-1-醇的加氢来合成3-苯基-1-丙醇：

[0203] 在行星式球磨机容器中加入3-苯基-2-丙烯-1-醇(34)67.1mg(0.50mmol)、蒸馏水270μL(15mmol)及不锈钢球(50个)后，盖上盖子，使用行星式球磨机装置以800rpm使其旋转6小时(每30分钟反转一次)而进行搅拌。经过6小时后，在球磨机容器中加入乙酸乙酯10mL，而获得包含反应混合物的溶液后，以硅藻土来过滤该溶液。重复进行此操作5次后，将所得到的滤液予以浓缩，获得3-苯基-1-丙醇(35)64.7mg(0.475mmol)。收率为95％。该反应如下式所示。

[0204] [化学式19]

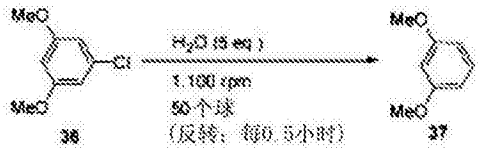
[0205] 

[0206] 实施例21

[0207] 通过1-氯-3,5-二甲氧基苯的加氢来合成1,3-二甲氧基苯：

[0208] 在行星式球磨机容器中加入1-氯-3,5-二甲氧基苯(36)86.3mg(0.50mmol)、蒸馏水45μL(2.5mmol)及不锈钢球(50个)后，盖上盖子，使用行星式球磨机装置以1100rpm使其旋转30分钟而进行搅拌。经过30分钟后，在球磨机容器中加入乙酸乙酯10mL，而获得包含反应混合物的溶液后，以硅藻土来过滤该溶液。重复进行此操作5次后，将所得到的滤液予以浓缩，获得1,3-二甲氧基苯(37)36.6mg(0.265mmol)。收率为53％。该反应如下式所示。

[0209] [化学式20]

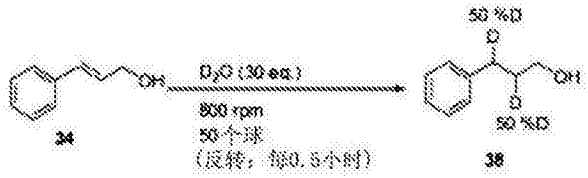
[0210] 

[0211] 实施例22

[0212] 通过3-苯基-2-丙烯-1-醇的重氢添加来合成3-苯基-2,3-二氘代-1-丙醇：

[0213] 在行星式球磨机容器中加入3-苯基-2-丙烯-1-醇(34)67.1mg(0.50mmol)、重水272μL(15mmol)及不锈钢球(50个)后，盖上盖子，使用行星式球磨机装置以800rpm使其旋转6小时(每30分钟反转一次)而进行搅拌。经过6小时后，在球磨机容器中加入乙酸乙酯10mL，而获得包含反应混合物的溶液后，以硅藻土来过滤该溶液。重复进行此操作5次后，将所得到的滤液予以浓缩，获得3-苯基-2,3-二氘代-1-丙醇(38)60.1mg(0.435mmol)。2位、3位的重氢化率为50％，收率为87％。该反应如下式所示。

[0214] [化学式21]

[0215] 

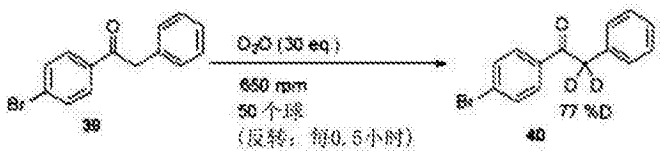
[0216] 实施例23

[0217] 苄基-4-溴苯基酮(39)的重氢添加反应：

[0218] (1)1-(4-溴苯基)-2,2-二氘代-2-苯基乙烷(40)的合成

[0219] 在行星式球磨机容器中加入苄基-4-溴苯基酮(39)137.6mg(0.50mmol)、重水272μL(15mmol)及不锈钢球(50个)后，盖上盖子，使用行星式球磨机装置以650rpm使其旋转6小时(每30分钟反转一次)而进行搅拌。经过6小时后，在球磨机容器中加入乙酸乙酯10mL，而获得包含反应混合物的溶液后，以硅藻土来过滤该溶液。重复进行此操作5次后，将所得到的滤液予以浓缩，获得1-(4-溴苯基)-2,2-二氘代-2-苯基乙烷(40)128.9mg(0.465mmol)。2位的重氢化率为77％，收率为93％。该反应如下式所示。

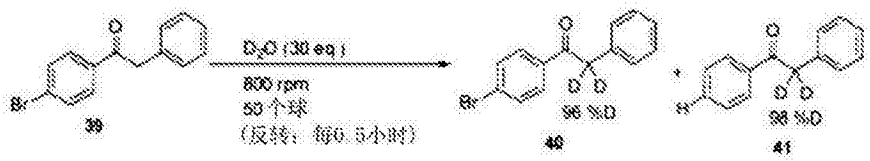
[0220] [化学式22]

[0221] 

[0222] (2)1-(4-溴苯基)-2,2-二氘代-2-苯基乙烷(40)及2,2-二氘代-1,2-二苯基乙酮(41)的合成

[0223] 在行星式球磨机容器中加入苄基-4-溴苯基酮(39)137.6mg(0.50mmol)、272μL(15mmol)及不锈钢球(50个)后，盖上盖子，使用行星式球磨机装置以800rpm使其旋转6小时(每30分钟反转一次)而进行搅拌。经过6小时后，在球磨机容器中加入乙酸乙酯10mL，而获得包含反应混合物的溶液后，以硅藻土来过滤该溶液。重复进行此操作5次后，将所得到的滤液予以浓缩，获得1-(4-溴苯基)-2,2-二氘代-2-苯基乙烷(40)124.7mg(0.45mmol)及2,2-二氘代-1,2-二苯基乙酮(41)5.9mg(0.03mmol)。2位的重氢化率分别为96％及98％，收率分别为90％及6％。该反应如下式所示。

[0224] [化学式23]

[0225] 

[0226] 由上述结果可知，球的转速小时仅会进行酮α位的重氢化，球的转速大时会以高重氢化率获得酮α位的重氢化物，但一部分溴基会进行还原。因此可知，通过控制搅拌媒介的转速、亦即机械能量，即可调整有机化合物的重氢化程度。

[0227] 产业上的可利用性

[0228] 根据本发明，可在无须大规模的复杂装置的情形下简单地产生氢或重氢，而能够以气体的形式取得该氢或重氢、或将该氢或重氢使用于氢化反应或重氢化反应中。

[0229] 因此，本发明可在小规模的氢气制造装置或重氢气制造装置中、或在简单的有机化合物的氢化反应装置或重氢化反应装置中，有利地加以利用。