

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2018 年 6 月 7 日 (07.06.2018)



(10) 国际公布号
WO 2018/099271 A1

(51) 国际专利分类号:

C07C 1/26 (2006.01) *C07C 231/12* (2006.01)
C07C 43/205 (2006.01) *C07C 233/07* (2006.01)
C07C 209/68 (2006.01) *C07C 15/04* (2006.01)
C07C 67/30 (2006.01) *C07C 211/46* (2006.01)
C07C 69/78 (2006.01) *C07C 41/18* (2006.01)
C07B 59/00 (2006.01)

(71) 申请人: 深圳大学(SHENZHEN UNIVERSITY) [CN/
CN]; 中国广东省深圳市南山区南海大道
3688号, Guangdong 518060 (CN)。

(72) 发明人: 苏陈良(SU, Chenliang); 中国广东省深
圳市南山区南海大道3688号, Guangdong 518060
(CN)。 刘翠波(LIU, Cuibo); 中国广东省深圳
市南山区南海大道3688号, Guangdong 518060
(CN)。 李瑛(LI, Ying); 中国广东省深圳市南山
区南海大道3688号, Guangdong 518060 (CN)。

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/111314

(22) 国际申请日: 2017 年 11 月 16 日 (16.11.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201611091137.8 2016年12月1日 (01.12.2016) CN

(74) 代理人: 深圳市君胜知识产权代理事务所(普
通合伙)(JOHNSON INTELLECTUAL PROPERTY
AGENCY (SHENZHEN)); 中国广东省深圳市南
山区麒麟路1号南山知识服务大楼308-309
号, Guangdong 518052 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家
保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,

(54) Title: METHOD FOR PREPARING DEUTERATED CHEMICALS, AND DEUTERATED CHEMICALS

(54) 发明名称: 一种制备氘代化学品的方法及氘代化学品

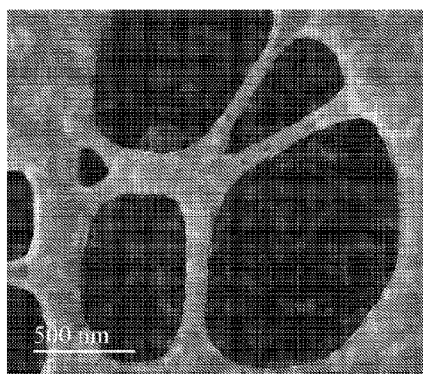


图 1

(57) Abstract: The present invention provides a method for preparing deuterated chemicals, and deuterated chemicals. The method comprises the step of: making halides undergo a deuteration reaction with a deuterium source under the catalytic action of a light source and a photocatalyst, to obtain deuterated chemicals, wherein the deuterium source is deuterium oxide or a deuterated solvent, and the reaction temperature is between -80°C and 150°C . By using a more environmentally-friendly and cheaper deuterium oxide or deuterated reagent as a deuterium source instead of a deuterium gas, halides can be deuterated under the photocatalytic action of a photocatalyst, such as Ru and In metal catalysts, organic dyes, and inorganic and organic semiconductor nanomaterials, and therefore, the present invention can precisely and controllably prepare a series of deuterated chemicals. Compared with conventional deuteration reactions, the present invention has higher selectivity, milder reaction conditions, wider substrate adaptability and higher economic applicability, and is expected to be applied to large-scale production of deuterated chemicals.

(57) 摘要: 本发明的一种制备氘代化学品的方法及氘代化学品, 其包括步骤: 卤代物在光源、光催化剂催化下与氘源进行加氘反应, 制得氘代化学品; 其中, 所述氘源为氘水或氘代溶剂, 反应温度在 -80°C ~ 150°C 之间。本发明以更环保、廉价的氘水或氘代试剂作氘源来代替氘气, 以Ru, In金属催化剂、有机染料、无机和有机半导体纳米材料等为光催化剂在光催化的作用下实现对卤代物的氘解, 提供一系列氘代化学品的精准可控制备。较传统的氘化反应具有更高的选择性、更温和的反应条件、更广的底物适用性以及更经济适用性, 有望应用于大规模氘代化学品生产。

BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明，要求每一种可提供的地区保护)：ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布：

— 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

一种制备氘代化学品的方法及氘代化学品

技术领域

本发明涉及光催化制备化学品领域，尤其涉及一种制备氘代化学品的方法及氘代化学品。

背景技术

氘代化学品是一类特殊化合物，在反应机理研究，动力学，药物代谢和生物结构测定等领域都有重要应用。氢的重同位素通常是通过多步合成引入目标化合物，过程中将涉及多种标记的化学试剂。氢氘催化交换反应则是另一种非常有吸引力的策略，过程中往往只需一步即可将同位素引入目标分子。该方法面临的巨大挑战在于氢氘交换的选择性控制以及官能团的普适性。绝大多数方法涉及高温、高压（氘气为氘源）、强酸、强碱或昂贵的金属催化剂。相对于氢氘催化交换反应，加氘反应（或氘解反应）具有更宽泛的官能团适应性和更高的选择性，选择不同的加氘（或氘解）催化剂，可以实现对不同官能位点进行定点氘化，可作为较理想的氘化策略。然而，由于加氘反应（或氘解反应）需要用到氘气，以及高温、高压和贵金属催化剂，大大限制了加氘反应的适用范围。

因此，现有技术还有待于改进和发展。

发明内容

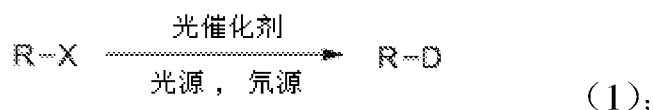
鉴于上述现有技术的不足，本发明的目的在于提供及一种制备氘代化学品的方法及氘代化学品，旨在解决现有加氘反应(或氘解反应)需要用到氘气，以及高温、高压和贵金属催化剂，大大限制了加氘反应的适用范围的问题。

本发明的技术方案如下：

一种制备氘代化学品的的方法，其中，包括步骤：卤代物在光源、光催化剂催化下与氘源（以摩尔质量比计，氘源：卤代物 > 1：1）进行加氘反应，制得氘代化学品；

其中，所述氘源为氘水或氘代溶剂，反应温度在-80℃~150℃之间；

反应式如下式（1）：



式（1）中，R 为具有取代基的碳原子，X 为卤原子，D 为氘原子。

所述的制备氘代化学品的的方法，其中，所述氘代溶剂为氘代甲醇、氘代乙醇或氘代丙酮。

所述的制备氘代化学品的的方法，其中，所述光催化剂为含 Ru，Ir 的催化剂、有机染料催化剂、无机半导体催化剂或有机半导体催化剂。

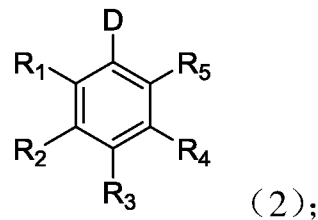
所述的制备氘代化学品的的方法，其中，所述无机半导体催化剂为 TiO₂、CdS 或 CdSe。

所述的制备氘代化学品的的方法，其中，所述光源为 200~2000 nm

任意波段的光。

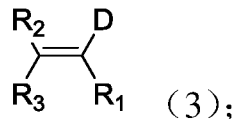
一种氘代化学品，其中，采用如上任一所述的制备氘代化学品的方法制备而成。

所述的氘代化学品，其中，所述氘代化学品具有下述式（2）所示的结构：



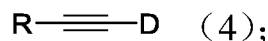
式（2）中， $R_1 \sim R_5$ 分别为氢原子、氘原子、卤原子、具有取代基的碳原子、具有取代基的氧原子、具有取代基的硫原子、具有取代基的氮原子、具有取代基的磷原子中的一种。

所述的氘代化学品，其中，所述氘代化学品具有下述式（3）所示的结构：



式（3）中， $R_1 \sim R_3$ 分别为氢原子、氘原子、卤原子、具有取代基的碳原子、具有取代基的氧原子、具有取代基的硫原子、具有取代基的氮原子、具有取代基的磷原子中的一种。

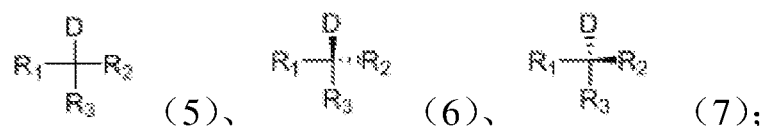
所述的氘代化学品，其中，所述氘代化学品具有下述式（4）所示的结构：



式（4）中， R 为氢原子、氘原子、卤原子、具有取代基的碳原

子、具有取代基的氧原子、具有取代基的硫原子、具有取代基的氮原子、具有取代基的磷原子中的一种。

所述的氘代化学品，其中，所述氘代化学品具有下述式（5）～式（7）所示的结构中的一种：



式（5）～式（7）中， $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ 分别为氢原子、氘原子、卤原子、具有取代基的碳原子、具有取代基的氧原子、具有取代基的硫原子、具有取代基的氮原子、具有取代基的磷原子中的一种。

有益效果：本发明以氘水或氘代溶剂来代替氘气作为氘源，实现了温和的加氘（氘解）反应。

附图说明

图 1 为本发明实施例 1 中制得的光催化剂硒化镉的透射电镜图。

图 2 为本发明实施例 1 中制得的光催化剂硒化镉的光解水产氢性能图。

图 3 为本发明实施例 1 中制得的光催化剂硒化镉的镉成份的 X 射线光电子能谱图。

图 4 为本发明实施例 1 中制得的光催化剂硒化镉的硒成份的 X 射线光电子能谱。

具体实施方式

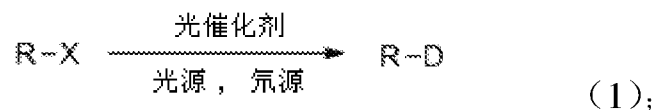
本发明提供一种制备氘代化学品的方法及氘代化学品，为使本发明的目的、技术方案及效果更加清楚、明确，以下对本发明进一步详

细说明。应当理解，此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明，并不用于限定本发明。

本发明提供一种制备氘代化学品的的方法较佳实施例，其中，包括步骤：卤代物在光源、光催化剂催化下与氘源（以摩尔质量比计，氘源：卤代物 > 1：1）进行加氘反应，制得氘代化学品；

其中，所述氘源为氘水或氘代溶剂，反应温度在-80 °C~150 °C之间（如 20°C、60°C 或 120°C）；

反应式如下式（1）：



式（1）中，R 为具有任意取代基的碳原子，X 为卤原子，D 为氘原子。

本发明所述氘源为氘水或氘代溶剂，所述氘代溶剂可以为但不限于氘代甲醇、氘代乙醇或氘代丙酮等。

本发明所述光催化剂可以为但不限于含 Ru, Ir 的催化剂、有机染料催化剂、无机半导体催化剂或有机半导体催化剂（如 g-C₃N₄）。优选地，所述无机半导体催化剂可以为但不限于 TiO₂、CdS 或 CdSe。

本发明所述光源可以为但不限于 200~2000 nm（如 1000 nm）任意波段的光。

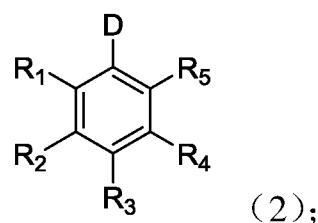
本发明以氘水或氘代溶剂来代替氘气作为氘源，实现温和的加氘（氘解）反应，有效解决了现有加氘反应中使用昂贵的氘气、反应条件苛刻等不具备实用性的问题。

本发明还提供一种氘代化学品，其中，采用如上任一所述的制备

氘代化学品的制备方法制备而成。

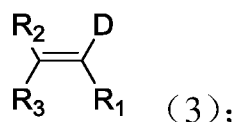
本发明所述氘代化学品的结构式为 $R-D$ ；式中，R 为具有任意取代基的碳原子，D 为氘原子。

基于上述氘代化学品的结构式，本发明所述氘代化学品可以具有下述式（2）所示的结构：



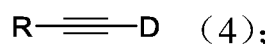
式（2）中， $R_1 \sim R_5$ 可以分别为氢原子、氘原子、卤原子、具有取代基的任何碳原子、具有取代基的氧原子、具有取代基的硫原子、具有取代基的氮原子、具有取代基的磷原子中的一种。

基于上述氘代化学品的结构式，本发明所述氘代化学品可以具有下述式（3）所示的结构：



式（3）中， $R_1 \sim R_3$ 可以分别为氢原子、氘原子、卤原子、具有取代基的任何碳原子、具有取代基的氧原子、具有取代基的硫原子、具有取代基的氮原子、具有取代基的磷原子中的一种。

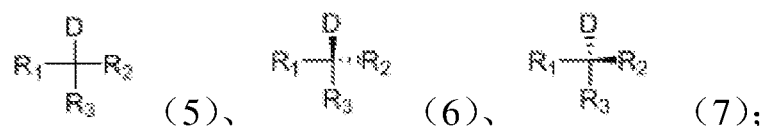
基于上述氘代化学品的结构式，本发明所述氘代化学品可以具有下述式（4）所示的结构：



式（4）中，R 可以为氢原子、氘原子、卤原子、具有取代基的

任何碳原子、具有取代基的氧原子、具有取代基的硫原子、具有取代基的氮原子、具有取代基的磷原子中的一种。

基于上述氘代化学品的结构式，本发明所述氘代化学品可以具有下述式(5)~式(7)所示的结构中的一种：



式(5)~式(7)中， $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ 可以分别为氢原子、氘原子、卤原子、具有取代基的任何碳原子、具有取代基的氧原子、具有取代基的硫原子、具有取代基的氮原子、具有取代基的磷原子中的一种。

下面通过实施例对本发明进行详细说明。

实施例 1

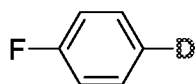
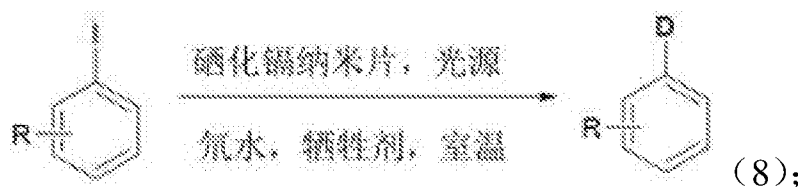
(1)、光催化材料以二维硒化镉为例，其制备的方法如下：

用注射器将 18 毫摩尔硒粉分散液加入到冷却至室温的 6.0 毫摩尔 $\text{CdCl}_2(\text{辛胺}, \text{油胺})_2$ 复合物溶液中，将反应混合物缓慢加热到 100 摄氏度反应 24 小时后冷却到室温，停止搅拌；将反应混合物用乙醇洗涤、离心三遍，除掉大部分油胺，所得固体重新分散，离心，除掉大部分未反应的硒粉；再将所得二维硒化镉的氯仿溶液静止过夜，又有部分未反应的硒粉沉淀在瓶底，用移液枪将均匀分散的二维硒化镉的溶液转移到另外干净的圆底瓶中，并用酸性硅胶柱处理此溶液，样品反复用乙醇洗涤，得二维硒化镉纳米片固体样品，将此样品室温真空干燥备用。制得的硒化镉纳米片的表征见图 1~图 4 所示。其中，图 1 为硒化镉纳米片的透射电镜图，图 2 为硒化镉纳米片的光解水产

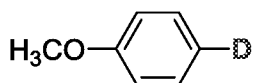
氢性能图，图 3 为硒化镉的镉成份的 X 射线光电子能谱，图 4 为硒化镉的硒成份的 X 射线光电子能谱。

(2)、以氘水为氘源，光催化碘代芳烃的脱碘氘化反应如下：

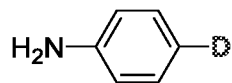
分别称取 0.1 mmol 碘代芳烃、5.0 mg 硒化镉纳米片和无水亚硫酸钠(0.125 M)加入到 50 mL 反应瓶中，并用注射器加入 $\text{CH}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ 混合溶液 5.0 mL，将反应体系置换为氩气保护状态，然后将反应瓶移动到距离光源中心 10 cm 处光照反应 2.0 小时，反应结束后移走光源，将反应混合物用 5.0 mL CH_2Cl_2 萃取，取 2.0 mL 有机相并用无水硫酸钠干燥后进行 GC-MS 分析，并结合目标产物的标准曲线确定该反应的收率。上述总反应式见下式 (8) 所示，可生成的产物及其对应的收率见下式 (9) ~ 式 (12) 所示。



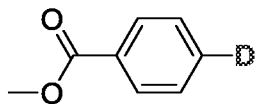
GC yield > 99% (9);



GC yield > 99% (10);



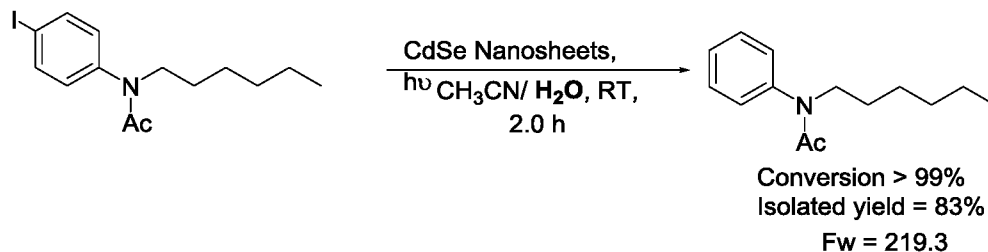
GC yield > 99% (11);



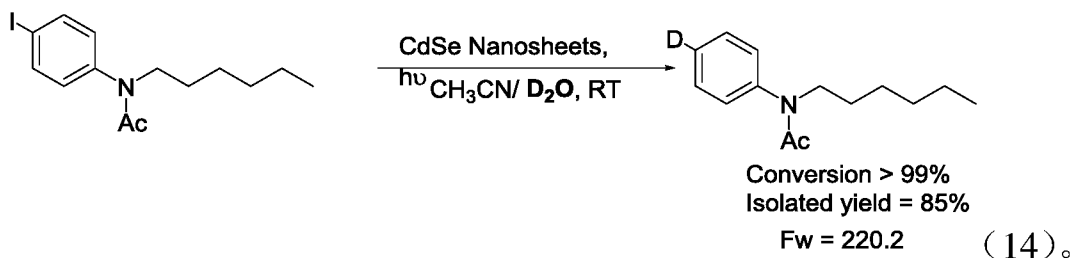
GC yield > 99% (12)。

实施例 2：制备氘代化学品

分别称取 0.1 mmol 碘代芳烃、5.0 mg 硒化镉纳米片和无水亚硫酸钠 (0.125 M) 加入到 50 mL 反应瓶中，并用注射器分别加入 CH₃CN/D₂O 5.0 mL，将反应体系置换为氩气保护状态，然后将反应瓶移动到距离光源中心 10 cm 处光照反应 2.0 小时，反应结束后移走光源，将反应混合物用 CH₂Cl₂ (5.0 mL×3) 萃取，合并有机相，用无水硫酸钠干燥，真空脱溶剂，柱层析分离得目标产物。所得产物经 GC-MS, HRMS, H-NMR, C-NMR, FT-IR 等测试确定结构。上述反应式及其对应产物的收率见下式 (13) ~ 式 (14) 所示。



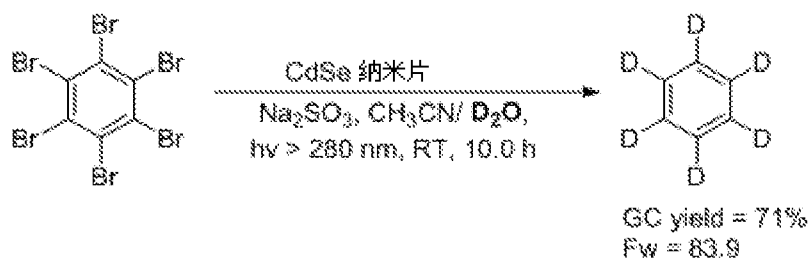
(13)；



实施例 3：光催化脱溴氘化制备氘代苯-d6

分别称取 0.02 mmol 碘代芳烃、20.0 mg 硒化镉纳米片和无水亚

硫酸钠(0.50 M)加入到 50 mL 反应瓶中,并用注射器加入 $\text{CH}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ (1: 1, v/v) 5.0 mL, 将反应体系脱气 10 分钟后置换为氩气保护状态, 然后将反应瓶移动到距离光源中心 10 cm 处光照反应 2.0 小时, 反应结束后移走光源, 将反应混合物用 5.0 mL CH_2Cl_2 萃取, 取 2.0 mL 有机相并用无水硫酸钠干燥后进行 GC-MS 分析, 并结合目标产物的标准曲线确定该反应的收率。上述反应式及其对应产物的收率见下式 (15) 所示。



(15)。综上

所述, 本发明的一种制备氘代化学品的方法及氘代化学品, 本发明使用了温和及廉价的氘水或氘代溶剂来代替氘气, 实现高选择性的加氘 (氘解) 反应, 解决了现有加氘反应方案中使用昂贵的氘气、反应条件苛刻等不具备实用性的问题。由于反应条件更加温和, 本发明的新方法可氘化一系列化学品, 具有氘化位点和个数可控、可调等优势, 可降低氘代化学品制备成本, 使其广泛应用于反应机理研究、动力学研究、药物代谢标定、生物分子标记等。

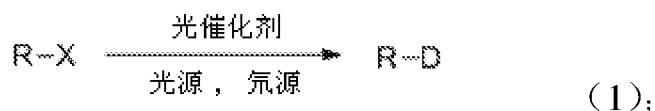
应当理解的是, 本发明的应用不限于上述的举例, 对本领域普通技术人员来说, 可以根据上述说明加以改进或变换, 所有这些改进和变换都应属于本发明所附权利要求的保护范围。

权 利 要 求 书

1、一种制备氙代化学品的的方法，其特征在于，包括步骤：卤代物在光源、光催化剂催化下与氙源进行加氙反应，制得氙代化学品；

其中，所述氙源为氙水或氙代溶剂，反应温度在-80 °C~150 °C之间；

反应式如下式（1）：



式（1）中，R 为具有取代基的碳原子，X 为卤原子，D 为氙原子。

2、根据权利要求 1 所述的制备氙代化学品的的方法，其特征在于，所述氙代溶剂为氙代甲醇、氙代乙醇或氙代丙酮。

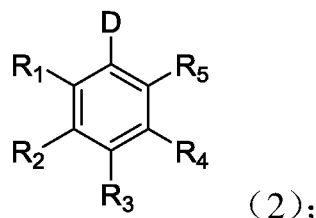
3、根据权利要求 1 所述的制备氙代化学品的的方法，其特征在于，所述光催化剂为含 Ru，Ir 的催化剂、有机染料催化剂、无机半导体催化剂或有机半导体催化剂。

4、根据权利要求 3 所述的制备氙代化学品的的方法，其特征在于，所述无机半导体催化剂为 TiO₂、CdS 或 CdSe。

5、根据权利要求 1 所述的制备氙代化学品的的方法，其特征在于，所述光源为 200~2000 nm 任意波段的光。

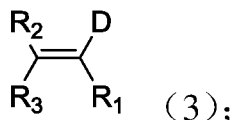
6、一种氙代化学品，其特征在于，采用如权利要求 1~5 任一所述的制备氙代化学品的的方法制备而成。

7、根据权利要求 6 所述的氙代化学品，其特征在于，所述氙代化学品具有下述式（2）所示的结构：



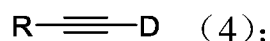
式(2)中, $R_1 \sim R_5$ 分别为氢原子、氘原子、卤原子、具有取代基的碳原子、具有取代基的氧原子、具有取代基的硫原子、具有取代基的氮原子、具有取代基的磷原子中的一种。

8、根据权利要求6所述的氘代化学品,其特征在于,所述氘代化学品具有下述式(3)所示的结构:



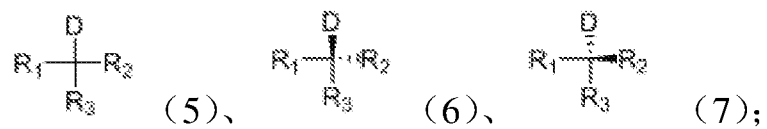
式(3)中, $R_1 \sim R_3$ 分别为氢原子、氘原子、卤原子、具有取代基的碳原子、具有取代基的氧原子、具有取代基的硫原子、具有取代基的氮原子、具有取代基的磷原子中的一种。

9、根据权利要求6所述的氘代化学品,其特征在于,所述氘代化学品具有下述式(4)所示的结构:



式(4)中, R 为氢原子、氘原子、卤原子、具有取代基的碳原子、具有取代基的氧原子、具有取代基的硫原子、具有取代基的氮原子、具有取代基的磷原子中的一种。

10、根据权利要求6所述的氘代化学品,其特征在于,所述氘代化学品具有下述式(5)~式(7)所示的结构中的一种:



式(5)~式(7)中, $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ 分别为氢原子、氘原子、卤原子、具有取代基的碳原子、具有取代基的氧原子、具有取代基的硫原子、具有取代基的氮原子、具有取代基的磷原子中的一种。

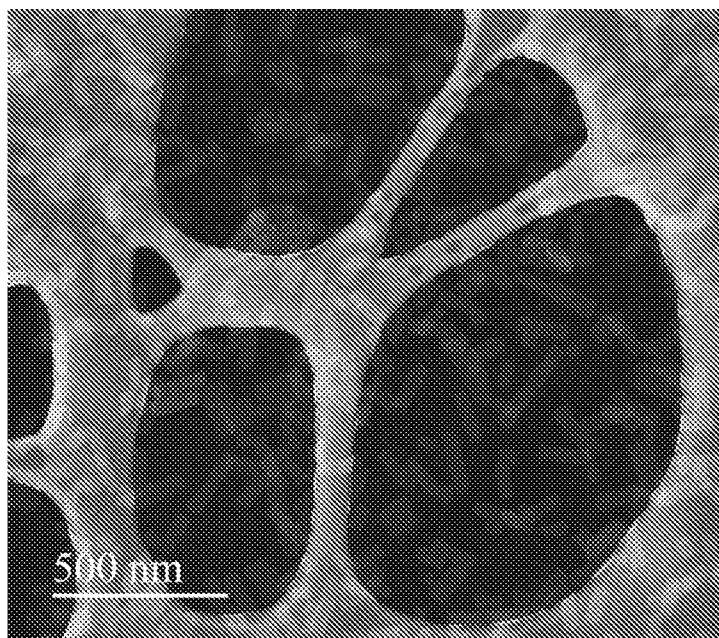


图 1

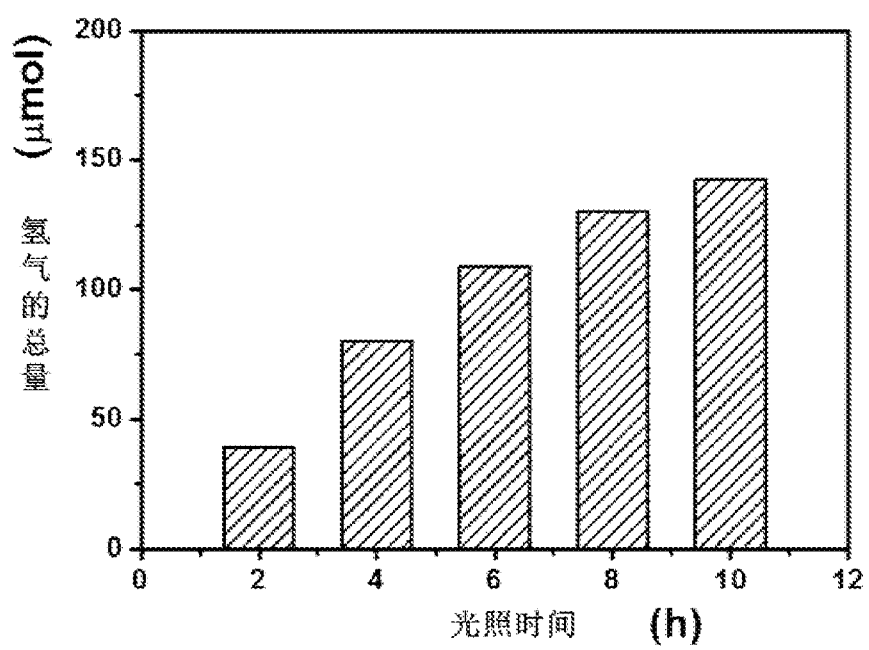


图 2

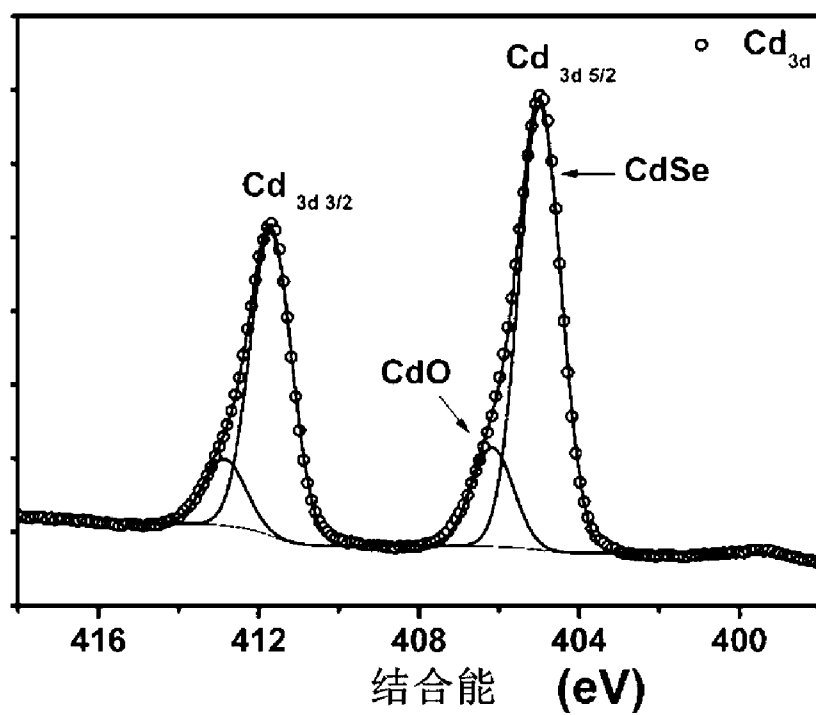


图 3

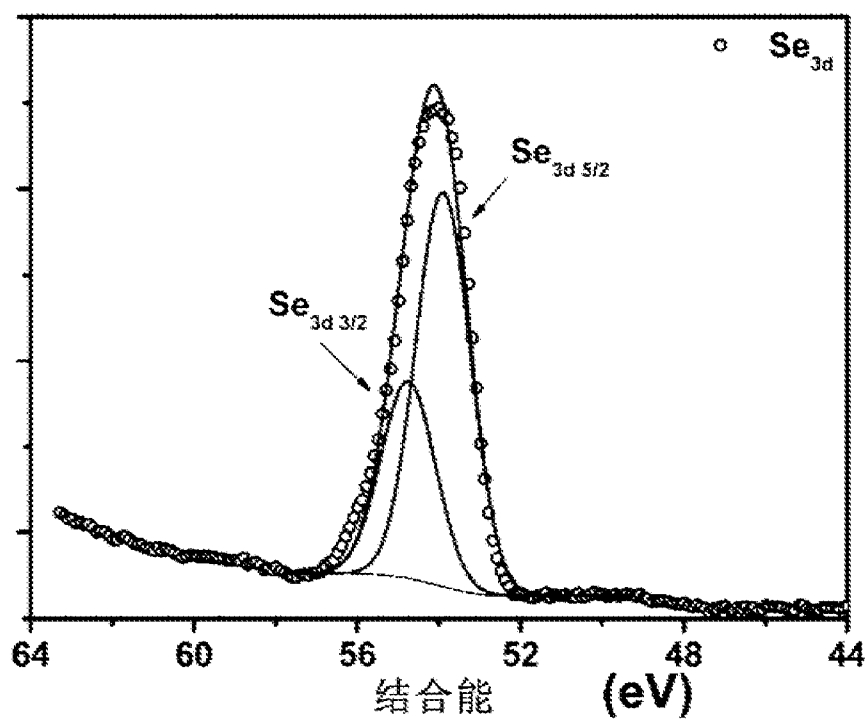


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/111314

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 1/26 (2006.01) i; C07C 43/205 (2006.01) i; C07C 209/68 (2006.01) i; C07C 67/30 (2006.01) i; C07C 69/78 (2006.01) i; C07B 59/00 (2006.01) i; C07C 231/12 (2006.01) i; C07C 233/07 (2006.01) i; C07C 15/04 (2006.01) i; C07C 211/46 (2006.01) i; C07C 41/18 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C 1; C07C 43; C07C 209; C07C 67; C07C 69; C07B 59; C07C 231; C07C 233; C07C 15; C07C 211; C07C 41

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, VEN, CNKI: 氙代, 氙代苯, 氙代乙烯, 氙代乙炔, 光催化剂, deuterium, photocatalyst, 深圳大学, 苏陈良

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 106631649 A (SHENZHEN UNIVERSITY) 10 May 2017 (10.05.2017), claims 1-10	1-10
X	CN 104692992 A (WUHAN TROOWIN POWER SYSTEM TECHNOLOGY CO., LTD.) 10 June 2015 (10.06.2015), claim 1	6, 8, 9
Y	CN 104692992 A (WUHAN TROOWIN POWER SYSTEM TECHNOLOGY CO., LTD.) 10 June 2015 (10.06.2015), entire document, especially claim 1	1-5
Y	CN 102335618 B (TECHNICAL INSTITUTE OF PHYSICS AND CHEMISTRY OF CAS) 20 March 2013 (20.03.2013), claim 9	1-5
X	CN 103675134 A (SHANGHAI KINGXI LABORATORY CO., LTD.) 26 March 2014 (26.03.2014), claim 1	6, 7
X	CN 102901745 A (XIAMEN UNIVERSITY) 30 January 2013 (30.01.2013), claim 4	6, 7, 10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 30 January 2018	Date of mailing of the international search report 07 February 2018
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer ZHANG, Jing Telephone No. (86-10) 62084584

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/111314

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 102020521 A (CHEN, Songyuan) 20 April 2011 (20.04.2011), claim 1	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/111314

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 106631649 A	10 May 2017	None	
CN 104692992 A	10 June 2015	CN 104692992 B	17 August 2016
CN 102335618 B	20 March 2013	CN 102335618 A	01 February 2012
CN 103675134 A	26 March 2014	CN 103675134 B	13 May 2015
CN 102901745 A	30 January 2013	CN 102901745 B	11 November 2015
CN 102020521 A	20 April 2011	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/111314

A. 主题的分类

C07C 1/26(2006.01)i; C07C 43/205(2006.01)i; C07C 209/68(2006.01)i; C07C 67/30(2006.01)i;
C07C 69/78(2006.01)i; C07B 59/00(2006.01)i; C07C 231/12(2006.01)i; C07C 233/07(2006.01)i; C07C
15/04(2006.01)i; C07C 211/46(2006.01)i; C07C 41/18(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C07C1; C07C43; C07C209; C07C67; C07C69; C07B59; C07C231; C07C233; C07C15; C07C211; C07C41

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNABS, VEN, CNKI: 氘代, 氘代苯, 氘代乙烯, 氘代乙炔, 光催化剂, deuterium, photocatalyst, 深圳大学, 苏陈良

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 106631649 A (深圳大学) 2017年 5月 10日 (2017 - 05 - 10) 权利要求1-10	1-10
X	CN 104692992 A (武汉众宇动力系统科技有限公司) 2015年 6月 10日 (2015 - 06 - 10) 权利要求1	6, 8, 9
Y	CN 104692992 A (武汉众宇动力系统科技有限公司) 2015年 6月 10日 (2015 - 06 - 10) 全文, 尤其是权利要求1	1-5
Y	CN 102335618 B (中国科学院理化技术研究所) 2013年 3月 20日 (2013 - 03 - 20) 权利要求9	1-5
X	CN 103675134 A (上海金玺实验室有限公司) 2014年 3月 26日 (2014 - 03 - 26) 权利要求1	6, 7
X	CN 102901745 A (厦门大学) 2013年 1月 30日 (2013 - 01 - 30) 权利要求4	6, 7, 10
A	CN 102020521 A (陈松源) 2011年 4月 20日 (2011 - 04 - 20) 权利要求1	1-5

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2018年 1月 30日

国际检索报告邮寄日期

2018年 2月 7日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

受权官员

张靖

电话号码 (86-10)62084584

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/111314

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	106631649	A	2017年 5月 10日	无			
CN	104692992	A	2015年 6月 10日	CN	104692992	B	2016年 8月 17日
CN	102335618	B	2013年 3月 20日	CN	102335618	A	2012年 2月 1日
CN	103675134	A	2014年 3月 26日	CN	103675134	B	2015年 5月 13日
CN	102901745	A	2013年 1月 30日	CN	102901745	B	2015年 11月 11日
CN	102020521	A	2011年 4月 20日	无			