(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7270609号
(P7270609)

(45)発行日　令和5年5月10日(2023.5.10)

(24)登録日　令和5年4月27日(2023.4.27)

(51)国際特許分類

C07C 17/25 (2006.01)	C07C	17/25
C07C 21/18 (2006.01)	C07C	21/18
C07C 19/10 (2006.01)	C07C	19/10
C07C 17/20 (2006.01)	C07C	17/20
C07C 17/269 (2006.01)	C07C	17/269

FI

請求項の数　10　（全18頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2020-513278(P2020-513278)
(86)(22)出願日　平成30年9月10日(2018.9.10)
(65)公表番号　特表2020-533286(P2020-533286A)
(43)公表日　令和2年11月19日(2020.11.19)
(86)国際出願番号　PCT/US2018/050229
(87)国際公開番号　WO2019/051389
(87)国際公開日　平成31年3月14日(2019.3.14)
審査請求日　令和3年8月30日(2021.8.30)
(31)優先権主張番号　62/556,744
(32)優先日　平成29年9月11日(2017.9.11)
(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)

(73)特許権者　515269383
ザ ケマーズ カンパニー エフシー リミテッド ライアビリティ カンパニー
アメリカ合衆国 デラウエア州 １９８９９ ウィルミントン マーケット ストリート １００７
(74)代理人　110001243
弁理士法人谷・阿部特許事務所
(72)発明者　シェン ペン
アメリカ合衆国 １９７０７ デラウェア州 ホッケシン キャボット ドライブ ５４９
(72)発明者　アンドリュー ジャクソン
アメリカ合衆国 １９７１１ デラウェア州 ニューアーク トーマス レーン ノー
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　（Ｅ）－１，１，１，４，４，４－ヘキサフルオロブタ－２－エンを調製するための液相プロセス

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

Ｅ－$CF_3CH=CHCF_3$を調製するためのプロセスであって、

$CF_3CH_2CHClCF_3$を有効量の塩基及び水からなる溶媒成分で処理して、前記Ｅ－$CF_3CH=CHCF_3$を含む混合物を形成する工程を含み、

前記プロセスが液相プロセスであり、

前記塩基が水酸化ナトリウムであり、

前記プロセスが相間移動触媒の存在下で行われ、前記相間移動触媒が第四級アンモニウム塩であり、

前記プロセスが６０℃～８０℃の温度で行われる、プロセス。

【請求項２】

前記混合物が、ヘキサフルオロイソブチレン（１３３６ｍｔ）、１，１，１，４，４，４－ヘキサフルオロブタン（３５６ｍｆｆ）、（Ｅ）－１－クロロ－１，１，４，４，４－ペンタフルオロブタ－２－エン（１３３５ｌｚｚ）、及びＺ－$CF_3CH=CHCF_3$のうちの１つ以上を更に含む、請求項１に記載のプロセス。

【請求項３】

前記水酸化ナトリウムが、約４Ｍ～約１２Ｍの水溶液である、請求項１に記載のプロセス。

【請求項４】

前記相間移動触媒が、メチルトリオクチルアンモニウムクロリドである、請求項１に記

載のプロセス。
【請求項５】
前記Ｅ－ＣＦ$_3$ＣＨ＝ＣＨＣＦ$_3$が、前記混合物から実質的に単離される、請求項１に記載のプロセス。
【請求項６】
前記ＣＦ$_3$ＣＨ$_2$ＣＨＣｌＣＦ$_3$が、触媒の存在下でＣＦ$_3$ＣＨＣｌＣＨ$_2$ＣＣｌ$_3$をＨＦと接触させる工程を含む第２プロセスに従って調製され、前記第２プロセスが、約５０℃～約１００℃の温度で行われる液相プロセスであり、前記触媒が、ＳｂＦ$_5$、ＴａＣｌ$_5$、及びクロロフッ化アンチモン（Ｖ）からなる群から選択される金属ハロゲン化物である、請求項１に記載のプロセス。
【請求項７】
前記ＣＦ$_3$ＣＨＣｌＣＨ$_2$ＣＣｌ$_3$が、有機リン化合物、及び金属を含む触媒の存在下で、四塩化炭素を３，３，３－トリフルオロプロペンと接触させる工程を含む第３プロセスによって調製され、前記第３プロセスが液相プロセスであり、前記プロセスが、約１００℃～約１２０℃の温度で行われ、前記触媒の金属がＦｅであり、前記有機リン化合物がトリアルキルホスフェートである、請求項６に記載のプロセス。
【請求項８】
前記有機リン化合物がトリブチルホスフェートである、請求項７に記載のプロセス。
【請求項９】
Ｅ－ＣＦ$_3$ＣＨ＝ＣＨＣＦ$_3$を調製するためのプロセスであって、
（ａ）有機リン化合物、及び液相中の金属を含む触媒の存在下で、約１００℃～約１２０℃の温度で四塩化炭素を３，３，３－トリフルオロプロペンと接触させて、ＣＦ$_3$ＣＨＣｌＣＨ$_2$ＣＣｌ$_3$を生成する工程であって、前記触媒の金属がＦｅであり、前記有機リン化合物が、トリブチルホスフェートである、工程と、
（ｂ）前記液相中の触媒の存在下で、約５０℃～約１００℃の温度で前記ＣＦ$_3$ＣＨＣｌＣＨ$_2$ＣＣｌ$_3$をＨＦと接触させて、ＣＦ$_3$ＣＨ$_2$ＣＨＣｌＣＦ$_3$を生成する工程であって、前記触媒が、ＳｂＦ$_5$、ＴａＣｌ$_5$、及びクロロフッ化アンチモン（Ｖ）からなる群から選択される金属ハロゲン化物である、工程と、
（ｃ）前記ＣＦ$_3$ＣＨ$_2$ＣＨＣｌＣＦ$_3$を有効量の塩基及び水からなる溶媒成分で処理して、前記Ｅ－ＣＦ$_3$ＣＨ＝ＣＨＣＦ$_3$を含む混合物を形成する工程であって、前記工程が液相プロセスであり、前記塩基が水酸化ナトリウムであり、前記塩基が水酸化ナトリウムの場合、前記工程が相間移動触媒の存在下で行われ、前記相間移動触媒が第四級アンモニウム塩であり、前記プロセスが６０℃～８０℃の温度で行われ、前記Ｅ－ＣＦ$_3$ＣＨ＝ＣＨＣＦ$_3$が前記混合物から実質的に単離される、工程と、
を含む、プロセス。
【請求項１０】
前記工程（ｃ）の混合物が、ヘキサフルオロイソブチレン（１３３６ｍｔ）、１，１，１，４，４，４－ヘキサフルオロブタン（３５６ｍｆｆ）、（Ｅ）－１－クロロ－１，１，４，４，４－ペンタフルオロブタ－２－エン（１３３５ｌｚｚ）、及びＺ－ＣＦ$_3$ＣＨ＝ＣＨＣＦ$_3$のうちの１つ以上を更に含む、請求項９に記載のプロセス。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
（関連出願の相互参照）
本出願は、その開示が全体として参照により本明細書に組み込まれている、２０１７年９月１１日出願の米国仮出願番号６２／５５６，７４４号の利益を主張する。
【０００２】
（発明の分野）
本明細書の開示は、ＣＦ$_3$ＣＨ$_2$ＣＨＣｌＣＦ$_3$から（Ｅ）－１，１，１，４，４，４－ヘキサフルオロブタ－２－エン（Ｅ－ＣＦ$_3$ＣＨ＝ＣＨＣＦ$_3$）を調製するための液相プ

ロセスに関する。本明細書の開示は、$CF_3CH_2CHClCF_3$及び$CF_3CHClCH_2CCl_3$を調製する方法を更に提供する。

【背景技術】

【０００３】

様々な種類のポリウレタン発泡体は、その製造に発泡（膨張）剤を必要とする。歴史的に、ポリウレタン発泡体としては、主発泡剤としてＣＦＣ（クロロフルオロカーボン）及びＨＣＦＣ（ヒドロクロロフルオロカーボン）を使用していた。ＣＦＣは、成層圏オゾンの破壊における塩素含有分子の影響により敬遠されている。更に、ＣＦＣの製造及び使用は、モントリオール議定書によって制限されている。ＣＦＣ代替物としてＨＣＦＣが提案され、発泡剤として現在用いられている。しかしながら、ＨＣＦＣはまた、成層圏オゾンの枯渇に寄与することが示されており、その結果、それらの使用は監視の対象となっている。ＨＣＦＣの広範な使用は、モントリオール議定書の下で、最終的には漸次廃止される予定である。

【０００４】

ハイドロフルオロオレフィン（ＨＦＯ）は、ポリウレタン中の発泡剤として使用される化合物の部類、及び地球温暖化係数が低い関連発泡体を表す。ＨＦＯを製造するためのプロセスが既に記載されている（例えば、米国特許出願公開第２００７／１５２２００号には、不飽和フルオロカーボンを含む消火及び防火組成物、並びにＨＦＯを調製する方法が記載されている）。米国特許第８，４６１，４０１号には、ヘキサフルオロ－２－ブテン（ＨＦＯ－１３３６）を製造するための方法が記載されている。しかしながら、この方法は、液相中で行われると収率の損失をもたらす。プロセスの第１の工程における収率損失を最小限に抑えるために、気相プロセスが採用される。全体的なプロセスは、１つの液相工程及び２つの気相工程を含む。気相反応器を用いる費用は高い場合がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００５】

【文献】米国仮出願番号６２／５５６，７４４号
米国特許出願公開第２００７／１５２２００号
米国特許第８，４６１，４０１号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００６】

したがって、コストを低減するが、収率の改善をもたらすＨＦＯ、特にＨＦＯ－１３３６を調製するためのプロセスが必要とされている。また、１つの相、例えば、液相で行うことができるＨＦＯ調製プロセスも必要とされている。

【０００７】

（参照による援用）

本明細書で言及される全ての刊行物、特許及び特許出願は、それぞれの個々の刊行物、特許又は特許出願が参照により援用されることが具体的かつ個別に示されているかのように、参照により本明細書に援用される。矛盾が生じた場合は、定義を含め、本出願を優先するものとする。

【課題を解決するための手段】

【０００８】

本明細書では、（Ｅ）－１，１，１，４，４，４－ヘキサフルオロブタ－２－エン（Ｅ－$CF_3CH=CHCF_3$；Ｅ－１３３６ｍｚｚ）を調製するための液相プロセスが提供される。本明細書において提供されるプロセスは、有効量の塩基で$CF_3CH_2CHClCF_3$（３４６ｍｄｆ）を処理して、Ｅ－$CF_3CH=CHCF_3$を含む混合物を形成する工程を含み、このプロセスは液相プロセスである。いくつかの実施形態において、混合物は、Ｅ－$CF_3CH=CHCF_3$と、ヘキサフルオロイソブチレン（１３３６ｍｔ）、１，１，１，４，４，４－ヘキサフルオロブタン（３５６ｍｆｆ）、（Ｅ）－１－クロロ－

１，１，１，４，４，４－ペンタフルオロブタ－２－エン（１３３５ｌｚｚ）、及びＺ－ＣＦ$_3$ＣＨ＝ＣＨＣＦ$_3$のうちの１つ以上とを含む。

【０００９】

いくつかの実施形態において、塩基は、水酸化リチウム、酸化リチウム、水酸化ナトリウム、酸化ナトリウム、水酸化カリウム、酸化カリウム、水酸化ルビジウム、酸化ルビジウム、水酸化セシウム、酸化セシウム、水酸化カルシウム、酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム、酸化ストロンチウム、水酸化バリウム、及び酸化バリウムからなる群から選択される。いくつかの実施形態において、塩基は水酸化カリウムである。いくつかの実施形態において、塩基は水酸化ナトリウムである。いくつかの実施形態において、塩基は水溶液の状態にある。いくつかの実施形態において、水溶液の状態にある塩基の濃度は、約４Ｍ～約１２Ｍである。

【００１０】

いくつかの実施形態において、プロセスは、相間移動触媒の存在下で行われる。いくつかの実施形態において、相間移動触媒は、第四級アンモニウム塩、複素環アンモニウム塩、有機ホスホニウム塩、及び非イオン性化合物からなる群から選択される。いくつかの実施形態において、相間移動触媒は、ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド、メチルトリカプリルアンモニウムクロリド、メチルトリブチルアンモニウムクロリド、メチルトリオクチルアンモニウムクロリド、ジメチルジフェニルホスホニウムヨージド、メチルトリフェノキシホスホニウムヨージド、テトラブチルホスホニウムブロミド、テトラブチルホスホニウムクロリド、ヘキサデシルトリブチルホスホニウムブロミド、及びＤＬ－α－トコフェロールメトキシポリエチレングリコールスクシネートからなる群から選択される。いくつかの実施形態において、相間移動触媒は、メチルトリオクチルアンモニウムクロリドである。

【００１１】

本明細書において提供されるプロセスのいくつかの実施形態では、塩基は水酸化ナトリウムであり、相間移動触媒はメチルトリオクチルアンモニウムクロリドである。

【００１２】

明細書において提供されるプロセスのいくつかの実施形態では、混合物は、ヘキサフルオロイソブチレン（１３３６ｍｔ）、１，１，１，４，４，４－ヘキサフルオロブタン（３５６ｍｆｆ）、（Ｅ）－１－クロロ－１，１，４，４，４－ペンタフルオロブタ－２－エン（１３３５ｌｚｚ）、及びＺ－ＣＦ$_3$ＣＨ＝ＣＨＣＦ$_3$のうちの１つ以上を更に含む。いくつかの実施形態において、Ｅ－ＣＦ$_3$ＣＨ＝ＣＨＣＦ$_3$は、約９５％以上の収率で生成される。いくつかの実施形態において、Ｅ－ＣＦ$_3$ＣＨ＝ＣＨＣＦ$_3$は、混合物の他の成分に対して約９９モル％以上の選択性で生成される。

【００１３】

本明細書において提供されるプロセスのいくつかの実施形態において、Ｅ－ＣＦ$_3$ＣＨ＝ＣＨＣＦ$_3$は、混合物から実質的に単離される。

【００１４】

いくつかの実施形態において、プロセスは、ＣＦ$_3$ＣＨ$_2$ＣＨＣｌＣＦ$_3$（３４６ｍｄｆ）を調製することを含む。いくつかの実施形態において、ＣＦ$_3$ＣＨ$_2$ＣＨＣｌＣＦ$_3$は、触媒の存在下でＣＦ$_3$ＣＨＣｌＣＨ$_2$ＣＣｌ$_3$（３４３ｊｆｄ）をＨＦと接触させる工程を含む第２のプロセスに従って調製され、第２のプロセスは液相プロセスである。

【００１５】

いくつかの実施形態において、触媒は金属ハロゲン化物である。いくつかの実施形態において、金属ハロゲン化物は、ＳｂＦ$_5$、ＳｂＣｌ$_5$、ＳｂＣｌ$_3$、ＳｎＣｌ$_4$、ＴａＣｌ$_5$、ＴｉＣｌ$_4$、ＮｂＣｌ$_5$、ＭｏＣｌ$_6$、ＷＣｌ$_6$、クロロフッ化アンチモン（Ｖ）、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される。いくつかの実施形態において、金属ハロゲン化物は、ＳｂＦ$_5$である。いくつかの実施形態において、金属ハロゲン化物は、ＴａＣｌ$_5$である。いくつかの実施形態において、金属ハロゲン化物は、クロロフッ化アンチモン（Ｖ）である。

【００１６】
別の実施形態において、第２のプロセスは、約５０℃～約１００℃の温度で行われる。
【００１７】
いくつかの実施形態において、$CF_3CH_2CHClCF_3$は、約９３％以上の収率で生成される。いくつかの実施形態において、$CF_3CH_2CHClCF_3$は、約９５％以上の収率で生成される。
【００１８】
いくつかの実施形態において、プロセスは、$CF_3CHClCH_2CCl_3$（３４３ｊｆｄ）を調製することを含む。いくつかの実施形態において、$CF_3CHClCH_2CCl_3$は、有機リン化合物、及び金属を含む触媒の存在下で、四塩化炭素を３，３，３－トリフルオロプロペンと接触させる工程を含む第３のプロセスに従って調製され、第３のプロセスは液相プロセスである。
【００１９】
いくつかの実施形態において、有機リン化合物は、リン酸エステル、リン酸アミド、ホスホン酸、ホスホン酸エステル、ホスフィン酸、ホスフィン酸エステル、酸化ホスフィン、ホスフィンイミド、ホスホニウム塩、ホスホレン、ホスフィット、ホスホネート、ホスフィニット、及びホスフィンからなる群から選択される。いくつかの実施形態において、有機リン化合物は、リン酸塩、二リン酸塩、三リン酸塩、及びトリアルキルホスフェートからなる群から選択される。いくつかの実施形態において、有機リン化合物はトリブチルホスフェートである。
【００２０】
いくつかの実施形態において、触媒の金属は、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｍｏ、Ｃｒ、及びＭｎからなる群から選択される。いくつかの実施形態において、金属はＦｅである。
【００２１】
いくつかの実施形態において、第３のプロセスは、約１００℃～約１２０℃の温度で行われる。
【００２２】
本明細書では、$E-CF_3CH=CHCF_3$を調製するためのプロセスが提供され、このプロセスは、（ａ）有機リン化合物、及び金属を含む触媒の存在下で、四塩化炭素を３，３，３－トリフルオロプロペンと接触させて、$CF_3CHClCH_2CCl_3$を生成する工程と、（ｂ）触媒の存在下で$CF_3CHClCH_2CCl_3$をＨＦと接触させて$CF_3CH_2CHClCF_3$を生成する工程と、（ｃ）$CF_3CH_2CHClCF_3$を有効量の塩基で処理して、$E-CF_3CH=CHCF_3$を含む混合物を形成する工程と、を含み、このプロセスは液相プロセスである。いくつかの実施形態において、工程（ｃ）は、相間移動触媒の存在下で行われる。いくつかの実施形態において、混合物は、ヘキサフルオロイソブチレン（１３３６ｍｔ）、１，１，１，４，４，４－ヘキサフルオロブタン（３５６ｍｆｆ）、（Ｅ）－１－クロロ－１，１，１，４，４，４－ペンタフルオロブタ－２－エン（１３３５ｌｚｚ）、及び$Z-CF_3CH=CHCF_3$のうちの１つ以上を更に含む。いくつかの実施形態において、$E-CF_3CH=CHCF_3$は、混合物から実質的に単離される。
【００２３】
本明細書では、$E-CF_3CH=CHCF_3$を調製するためのプロセスが提供され、このプロセスは、（ａ）有機リン化合物、及び金属を含む触媒の存在下で、四塩化炭素を３，３，３－トリフルオロプロペンと接触させて、$CF_3CHClCH_2CCl_3$を生成する工程と、（ｂ）触媒の存在下で$CF_3CHClCH_2CCl_3$をＨＦと接触させて$CF_3CH_2CHClCF_3$；を生成する工程と、（ｃ）相間移動触媒の存在下で$CF_3CH_2CHClCF_3$を有効量の塩基で処理して、$E-CF_3CH=CHCF_3$を含む混合物を形成する工程と、を含み、このプロセスは液相プロセスである。いくつかの実施形態において、工程（ｃ）の塩基は水酸化ナトリウムである。いくつかの実施形態において、混合物は、ヘキサフルオロイソブチレン（１３３６ｍｔ）、１，１，１，４，４，４－ヘキサフル

オロブタン（３５６ｍｆｆ）、（Ｅ）－１－クロロ－１，１，１，４，４，４－ペンタフルオロブタ－２－エン（１３３５ｌｚｚ）、及びＺ－ＣＦ３ＣＨ＝ＣＨＣＦ３のうちの１つ以上を更に含む。いくつかの実施形態において、Ｅ－ＣＦ３ＣＨ＝ＣＨＣＦ３は、混合物から実質的に単離される。

【００２４】

また、本明細書では、（ａ）Ｅ－ＣＦ３ＣＨ＝ＣＨＣＦ３と、（ｂ）ヘキサフルオロイソブチレン（１３３６ｍｔ）、１，１，１，４，４，４－ヘキサフルオロブタン（３５６ｍｆｆ）、（Ｅ）－１－クロロ－１，１，４，４，４－ペンタフルオロブタ－２－エン（１３３５ｌｚｚ）、及びＺ－ＣＦ３ＣＨ＝ＣＨＣＦ３からなる群から選択される１つ以上の追加化合物と、を含む組成物も提供され、この組成物は、約９９モル％を超えるＥ－ＣＦ３ＣＨ＝ＣＨＣＦ３を含む。

【００２５】

また、本明細書では、（ａ）Ｅ－ＣＦ３ＣＨ＝ＣＨＣＦ３と、（ｂ）ヘキサフルオロイソブチレン（１３３６ｍｔ）、１，１，１，４，４，４－ヘキサフルオロブタン（３５６ｍｆｆ）、（Ｅ）－１－クロロ－１，１，４，４，４－ペンタフルオロブタ－２－エン（１３３５ｌｚｚ）、及びＺ－ＣＦ３ＣＨ＝ＣＨＣＦ３からなる群から選択される１つ以上の追加化合物と、を含む、本明細書に記載されたプロセスに従って調製される組成物も提供され、この組成物は、約９９モル％を超えるＥ－ＣＦ３ＣＨ＝ＣＨＣＦ３を含む。

【００２６】

以下の詳細な説明を参照すると、他の目的及び利点が当業者に明らかになるであろう。

【発明を実施するための形態】

【００２７】

ハイドロフルオロオレフィン（Ｅ）－１，１，１，４，４，４－ヘキサフルオロブタ－２－エン（Ｅ－ＣＦ３ＣＨ＝ＣＨＣＦ３；Ｅ－１３３６ｍｚｚ）は、地球温暖化係数が低い発泡剤である。本明細書では、Ｅ－ＣＦ３ＣＨ＝ＣＨＣＦ３（Ｅ－１３３６ｍｚｚ）を調製するためのプロセスが提供される。このプロセスは、

（ａ）有機リン化合物、及び金属を含む触媒の存在下で、四塩化炭素を３，３，３－トリフルオロプロペンと接触させて、ＣＦ３ＣＨＣｌＣＨ２ＣＣｌ３（３４３ｊｆｄ）を生成する工程と、

（ｂ）触媒の存在下でＣＦ３ＣＨＣｌＣＨ２ＣＣｌ３（３４３ｊｆｄ）をＨＦと接触させて、ＣＦ３ＣＨ２ＣＨＣｌＣＦ３（３４６ｍｄｆ）を生成する工程と、

（ｃ）ＣＦ３ＣＨ２ＣＨＣｌＣＦ３（３４６ｍｄｆ）を有効量の塩基で処理して、Ｅ－ＣＦ３ＣＨ＝ＣＨＣＦ３（Ｅ－１３３６ｍｚｚ）を含む混合物を形成する工程と、を含む液相プロセスである。

【００２８】

いくつかの実施形態において、工程（ｃ）は、相間移動触媒の存在下で行われる。

【００２９】

いくつかの実施形態において、Ｅ－ＣＦ３ＣＨ＝ＣＨＣＦ３（Ｅ－１３３６ｍｚｚ）は、混合物から実質的に単離される。

【００３０】

工程（ａ）－ＣＦ３ＣＨＣｌＣＨ２ＣＣｌ３（３４３ｊｆｄ）の生成

工程（ａ）において、有機リン化合物、及び金属を含む触媒の存在下で、四塩化炭素を３，３，３－トリフルオロプロペンと反応させて、２，４，４，４－テトラクロロ－１，１，１－トリフルオロブタン（ＣＦ３ＣＨＣｌＣＨ２ＣＣｌ３；３４３ｊｆｄ）を生成する。四塩化炭素の３，３，３－トリフルオロプロペンとの反応は液相中で行われる。

【００３１】

いくつかの実施形態において、工程（ａ）の有機リン化合物は、リン酸エステル、リン酸アミド、ホスホン酸、ホスホン酸エステル、ホスフィン酸、ホスフィン酸エステル、酸化ホスフィン、ホスフィンイミド、ホスホニウム塩、ホスホレン、ホスフィット、ホスホネート、ホスフィニット、又はホスフィンである。いくつかの実施形態において、有機リ

ン化合物は、リン酸塩、二リン酸塩、三リン酸塩、又はトリアルキルホスフェートである。いくつかの実施形態において、有機リン化合物はトリブチルホスフェートである。

【００３２】

いくつかの実施形態において、工程（ａ）の有機リン化合物は、工程（ａ）の反応混合物組成物の約０．１％～約５重量％を構成する。例えば、工程（ａ）の反応混合物組成物の約０．５％～約２．５％、又は約１重量％～約１．５％重量である。

【００３３】

いくつかの実施形態において、工程（ａ）の触媒の金属は、鉄（Ｆｅ）、コバルト（Ｃｏ）、ニッケル（Ｎｉ）、銅（Ｃｕ）、モリブデン（Ｍｏ）、クロム（Ｃｒ）、又はマンガン（Ｍｎ）である。いくつかの実施形態において、金属は鉄である。いくつかの実施形態において、金属を含む触媒は、鉄粉末である。

【００３４】

いくつかの実施形態において、工程（ａ）の金属を含む触媒は、工程（ａ）の反応混合物組成物の約０．０１％～約１重量％を構成する。例えば、組成物の約０．１％～約０．７％、又は約０．３％～約０．６％である。いくつかの実施形態において、金属を含む触媒は、工程（ａ）の反応混合物組成物の約０．５％重量を構成する。

【００３５】

いくつかの実施形態において、四塩化炭素は、組成物の約５０％～約９０％の量で、工程（ａ）の反応混合物組成物中に存在し得る。例えば、工程（ａ）の反応混合物組成物の約５５％～約８５％，約６０％～約８０％，約６５％～約７５％、又は約６８％～約７２％である。

【００３６】

いくつかの実施形態において、３，３，３－トリフルオロプロペンは、組成物の約１０％～約５０％の量で工程（ａ）の反応混合物組成物中に存在し得る。例えば、工程（ａ）の反応混合物組成物の約１５％～約４５％，約２０％～約４０％，約２５％～約３５％、又は約２８％～約３２％である。

【００３７】

いくつかの実施形態において、有機リン化合物、及び金属を含む触媒の存在下で、３，３，３－トリフルオロプロペンと液相中の四塩化炭素を反応させて、$CF_3CHClCH_2CCl_3$（３４３ｊｆｄ）を生成することは、約９０℃～約１３０℃、約１００℃～約１２０℃、又は約１０５℃～約１１５℃の温度で行う。いくつかの実施形態において、有機リン化合物、及び金属を含む触媒の存在下で、３，３，３－トリフルオロプロペンと液相中の四塩化炭素を反応させて、$CF_3CHClCH_2CCl_3$（３４３ｊｆｄ）を生成することは、約９０℃、９５℃、１００℃、１０５℃、１１０℃、１１５℃、１２０℃、１２５℃、又は約１３０℃の温度で行われる。

【００３８】

いくつかの実施形態において、有機リン化合物、及び金属を含む触媒の存在下で、３，３，３－トリフルオロプロペンと液相中の四塩化炭素を反応させて、$CF_3CHClCH_2CCl_3$（３４３ｊｆｄ）を生成することは、約１時間～約１０時間、又は約２時間～約５時間行われる。いくつかの実施形態において、有機リン化合物、及び金属を含む触媒の存在下で、３，３，３－トリフルオロプロペンと液相中の四塩化炭素を反応させて、$CF_3CHClCH_2CCl_3$（３４３ｊｆｄ）を生成することは、約１時間、２時間、３時間、４時間、５時間、６時間、７時間、８時間、９時間又は約１０時間行われる。

【００３９】

有機リン化合物、及び金属を含む触媒の存在下で、３，３，３－トリフルオロプロペンと液相中の四塩化炭素を反応させて、$CF_3CHClCH_2CCl_3$（３４３ｊｆｄ）を生成することは、約９０℃～約１３０℃、約１００℃～約１２０℃、又は約１０５℃～約１１５℃の温度で約１時間～約１０時間、又は約２時間～約５時間行うことができる。いくつかの実施形態において、有機リン化合物、及び金属を含む触媒の存在下で、３，３，３－トリフルオロプロペンと液相中の四塩化炭素を反応させて、$CF_3CHClCH_2CCl$

$_3$（３４３ｊｆｄ）を生成することは、約１０５℃～約１１５℃の温度で約２時間～約５時間行われる。いくつかの実施形態において、有機リン化合物、及び金属を含む触媒の存在下で、３，３，３－トリフルオロプロペンと液相中の四塩化炭素を反応させて、$CF_3CHClCH_2CCl_3$（３４３ｊｆｄ）を生成することは、約１１０℃の温度で約３時間行われる。

【００４０】

いくつかの実施形態において、$CF_3CHClCH_2CCl_3$（３４３ｊｆｄ）は、工程（ｂ）の前に単離される。いくつかの実施形態において、$CF_3CHClCH_2CCl_3$（３４３ｊｆｄ）は、約９０％、９２％、９４％、９６％を超える、又は約９８％を超える純度で単離される。いくつかの実施形態において、純度はクロマトグラフィーによって決定される。いくつかの実施形態において、純度はガスクロマトグラフィー（ＧＣ）分析によって決定される。

【００４１】

いくつかの実施形態において、３，３，３－トリフルオロプロペンの約９５％以上が$CF_3CHClCH_2CCl_3$（３４３ｊｆｄ）に変換される。例えば、３，３，３－トリフルオロプロペンの約９５％、９６％、９７％、９８％、９９％又は１００％は、$CF_3CHClCH_2CCl_3$（３４３ｊｆｄ）に変換される。いくつかの実施形態において、$CF_3CHClCH_2CCl_3$（３４３ｊｆｄ）は、混合物の他の成分に対して、約８０モル％～約１００モル％、約８５モル％～約９５モル％、又は約８７モル％～約９０モル％の選択性で生成される。

【００４２】

工程（ｂ）－$CF_3CH_2CHClCF_3$（３４６ｍｄｆ）の生成

工程（ｂ）において、触媒の存在下で$CF_3CHClCH_2CCl_3$（３４３ｊｆｄ）をフッ化水素（ＨＦ）で処理して、２－クロロ－１，１，１，４，４，４－ヘキサフルオロブタン（$CF_3CH_2CHClCF_3$；３４６ｍｄｆ）を生成する。$CF_3CHClCH_2CCl_3$（３４３ｊｆｄ）とＨＦとの反応は、液相中で行われる。

【００４３】

いくつかの実施形態において、工程（ｂ）の触媒は、金属ハロゲン化物である。いくつかの実施形態において、金属ハロゲン化物は、SbF_5、$SbCl_5$、$SbCl_3$、$SnCl_4$、$TaCl_5$、$TiCl_4$、$NbCl_5$、$MoCl_6$、WCl_6、クロロフッ化アンチモン（Ｖ）、又はこれらの組み合わせである。いくつかの実施形態において、触媒は、SbF_5、$TaCl_5$、クロロフッ化アンチモン（Ｖ）、又はこれらの組み合わせである。いくつかの実施形態において、触媒はSbF_5である。いくつかの実施形態において、触媒は$TaCl_5$である。いくつかの実施形態において、触媒は、クロロフッ化アンチモン（Ｖ）である。

【００４４】

いくつかの実施形態において、工程（ｂ）の触媒は、工程（ｂ）の反応混合物組成物の約０．１％～約２０％を構成する。例えば、組成物の約１重量％～約１５％重量％、約５重量％～約１０％重量％、又は約１０％～約１５％重量％である。いくつかの実施形態において、触媒は、工程（ｂ）の反応混合物組成物の約８重量％～約１０％又は約１２％～約１５％を構成する。

【００４５】

いくつかの実施形態において、$CF_3CHClCH_2CCl_3$（３４３ｊｆｄ）は、組成物の約２０％～約５０％の量で工程（ｂ）の反応混合物組成物中に存在し得る。例えば、工程（ｂ）の反応混合物組成物の約２５％～約４５％、約３０％～約４０％、又は約３２％～約３５％である。

【００４６】

いくつかの実施形態において、ＨＦは、組成物の約４０％～約７０％の量で、工程（ｂ）の反応混合物組成物中に存在し得る。例えば、工程（ｂ）の反応混合物組成物の約４５％～約６５％、約５０％～約６０％、又は約５２％～約５６％である。

【００４７】
いくつかの実施形態において、工程（ｂ）の反応物を同時に添加することができる。いくつかの実施形態において、工程（ｂ）の反応物は、任意の順序で順次添加することができる。いくつかの実施形態において、工程（ｂ）の反応物は、以下の順序で順次添加される：
（１）触媒；（２）ＨＦ；（３）$CF_3CHClCH_2CCl_3$（３４３ｊｆｄ）。
【００４８】
いくつかの実施形態において、触媒の添加後、工程（ｂ）の反応混合物組成物は、約０℃～約２０℃、例えば、０℃、５℃、１０℃、１５℃又は約２０℃などの温度に冷却される。いくつかの実施形態において、触媒の添加後、工程（ｂ）の反応混合物組成物は、ＨＦを添加する前に、約０℃～約２０℃の温度に冷却される。
【００４９】
いくつかの実施形態において、ＨＦの添加後、工程（ｂ）の反応混合物組成物は、約９０℃～約１２０℃又は約１００℃～約１１０℃、例えば、約９０℃、９５℃、１００℃、１０５℃、１１０℃、１１５℃若しくは約２０℃の温度に加熱される。いくつかの実施形態において、加熱は、約３０分～約５時間、又は約３０分、１時間、２時間、３時間、４時間若しくは約５時間行われる。いくつかの実施形態において、工程（ｂ）の反応混合物組成物は、約３０分～約５時間かけて約９０℃～約１２０℃、又は約１００℃～約１１０℃の温度に加熱される。いくつかの実施形態において、ＨＦを添加した後、工程（ｂ）の反応混合物組成物は、$CF_3CHClCH_2CCl_3$（３４３ｊｆｄ）を添加する前に、約３０分～約５時間かけて約９０℃～約１２０℃、又は約１００℃～約１１０℃の温度に加熱される。
【００５０】
いくつかの実施形態において、ＨＦの添加後、工程（ｂ）の反応混合物組成物は、約０℃～約２０℃、例えば、約０℃、５℃、１０℃、１５℃、又は約２０℃の温度に冷却される。いくつかの実施形態において、ＨＦの添加後、工程（ｂ）の反応混合物組成物は、$CF_3CHClCH_2CCl_3$（３４３ｊｆｄ）を添加する前に、約０℃～約２０℃の温度に冷却される。
【００５１】
いくつかの実施形態において、ＨＦの添加後、工程（ｂ）の反応混合物組成物は、約３０分～約５時間かけて約９０℃～約１２０℃又は約１００℃～約１１０℃の温度に加熱され、続いて、$CF_3CHClCH_2CCl_3$（３４３ｊｆｄ）を添加する前に、約０℃～約２０℃の温度に冷却される。
【００５２】
いくつかの実施形態において、$CF_3CHClCH_2CCl_3$（３４３ｊｆｄ）を添加した後、工程（ｂ）の反応混合物組成物は、約５０℃～約１５０℃、約７５℃～約１３０℃、又は約１００℃～約１１５℃の温度に加熱される。いくつかの実施形態において、$CF_3CHClCH_2CCl_3$（３４３ｊｆｄ）を添加した後、工程（ｂ）の反応混合物組成物は、約５０℃、５５℃、６０℃、６５℃、７０℃、７５℃、８０℃、８５℃、９０℃、９５℃、１００℃、１０５℃、１１０℃、１１５℃、１２０℃、１２５℃、１３０℃、１３５℃、１４０℃、１４５℃、又は約１５０℃の温度に加熱される。いくつかの実施形態において、$CF_3CHClCH_2CCl_3$（３４３ｊｆｄ）を添加した後、工程（ｂ）の反応混合物組成物は、約５時間～約３０時間、又は約１５時間～約２５時間加熱される。いくつかの実施形態において、$CF_3CHClCH_2CCl_3$（３４３ｊｆｄ）を添加した後、工程（ｂ）の反応混合物組成物は、約５時間、１０時間、１５時間、２０時間、２４時間、又は約３０時間かけて加熱される。いくつかの実施形態において、$CF_3CHClCH_2CCl_3$（３４３ｊｆｄ）を添加した後、工程（ｂ）の反応混合物組成物は、約５時間～約３０時間又は約１５時間～約２５時間かけて約５０℃～約１５０℃、約７５℃～約１３０℃、又は約１００℃～約１１５℃の温度に加熱される。
【００５３】

いくつかの実施形態において、触媒の存在下で$CF_3CHClCH_2CCl_3$（３４３ｊｆｄ）とＨＦとの間の液相反応において生成された$CF_3CH_2CHClCF_3$（３４６ｍｄｆ）は、工程（ｃ）の前に単離される。いくつかの実施形態において、$CF_3CH_2CHClCF_3$（３４６ｍｄｆ）は、約９０モル％、９１モル％、９２モル％、９３モル％、９４モル％、９５モル％、９６モル％、９７モル％、９８モル％を超える、又は約９９モル％を超える純度で単離される。いくつかの実施形態において、純度はクロマトグラフィーによって決定される。いくつかの実施形態において、純度はガスクロマトグラフィー（ＧＣ）分析によって決定される。

【００５４】

いくつかの実施形態において、$CF_3CHClCH_2CCl_3$（３４３ｊｆｄ）の約９５％以上が、$CF_3CH_2CHClCF_3$（３４６ｍｄｆ）に変換される。例えば、$CF_3CHClCH_2CCl_3$（３４３ｊｆｄ）の約９５％、９６％、９７％、９８％、９９％又は１００％が、$CF_3CH_2CHClCF_3$（３４６ｍｄｆ）に変換される。

【００５５】

いくつかの実施形態において、触媒の存在下で$CF_3CHClCH_2CCl_3$（３４３ｊｆｄ）とＨＦとの間の液相反応において、$CF_3CH_2CHClCF_3$（３４６ｍｄｆ）は、約９０％、９１％、９２％、９３％、９４％、９５％、９６％、９７％、９８％又は９９％を超える収率で生成される。

【００５６】

工程（ｃ）－Ｅ－$CF_3CH=CHCF_3$（Ｅ－１３３６ｍｚｚ）の生成

工程（ｃ）において、$CF_3CH_2CHClCF_3$（３４６ｍｄｆ）を有効量の塩基で処理して、Ｅ－$CF_3CH=CHCF_3$（Ｅ－１３３６ｍｚｚ）を含む混合物を形成する。$CF_3CH_2CHClCF_3$（３４６ｍｄｆ）を有効量の塩基と反応させて、Ｅ－$CF_3CH=CHCF_3$（Ｅ－１３３６ｍｚｚ）を含む混合物を形成することは、液相中で行われる。

【００５７】

いくつかの実施形態において、工程（ｃ）の塩基は無機塩基である。いくつかの実施形態において、工程（ｃ）の塩基は、いくつかの実施形態において、塩基は、水酸化リチウム、酸化リチウム、水酸化ナトリウム、酸化ナトリウム、水酸化カリウム、酸化カリウム、水酸化ルビジウム、酸化ルビジウム、水酸化セシウム、酸化セシウム、水酸化カルシウム、酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム、酸化ストロンチウム、水酸化バリウム、及び酸化バリウムである。いくつかの実施形態において、塩基は水酸化カリウムである。いくつかの実施形態において、塩基は水酸化ナトリウムである。

【００５８】

いくつかの実施形態において、工程（ｃ）の塩基は水溶液の状態にある。いくつかの実施形態において、水溶液の状態にある塩基の濃度は、約１Ｍ～約１２Ｍ、又は約４Ｍ～約１２Ｍ、又は約５Ｍ～約１０Ｍである。いくつかの実施形態において、水溶液の状態にある塩基の濃度は、約５Ｍ又は約１０Ｍである。

【００５９】

いくつかの実施形態において、$CF_3CH_2CHClCF_3$（３４６ｍｄｆ）は、組成物の約２０％～約６０％の量で工程（ｃ）の反応混合物組成物中に存在し得る。例えば、工程（ｃ）の反応混合物組成物の約２５％～約５５％、約３０％～約５０％、又は約３５％～約４５％である。

【００６０】

いくつかの実施形態において、工程（ｃ）は、相間移動触媒の存在下で行われる。いくつかの実施形態において、相間移動触媒は、第四級アンモニウム塩、複素環アンモニウム塩、有機ホスホニウム塩、又は非イオン性化合物である。いくつかの実施形態において、相間移動触媒は、ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド、メチルトリカプリルアンモニウムクロリド、メチルトリブチルアンモニウムクロリド、メチルトリオクチルアンモニウムクロリド、ジメチルジフェニルホスホニ

ウムヨージド、メチルトリフェノキシホスホニウムヨージド、テトラブチルホスホニウムブロミド、テトラブチルホスホニウムクロリド、ヘキサデシルトリブチルホスホニウムブロミド、又はＤＬ－α－トコフェロールメトキシポリエチレングリコールスクシネートである。いくつかの実施形態において、相間移動触媒は、メチルトリオクチルアンモニウムクロリドである。市販されているメチルトリオクチルアンモニウムクロリド相間移動触媒の例は、Ａｌｉｑｕａｔ（登録商標）３３６（Ｓｉｇｍａ　Ａｌｄｒｉｃｈ（Ｓｔ．Ｌｏｕｉｓ，ＭＯ））である。

【００６１】

いくつかの実施形態において、相間移動触媒は、組成物の約０．０１％～約５重量％の量で工程（ｃ）の反応混合物組成物中に存在し得る。例えば、工程（ｃ）の反応混合物組成物の約０．１％～約２．５％、約０．５％～約１．５％、又は約０．９％～約１．３％である。

【００６２】

いくつかの実施形態において、$CF_3CH_2CHClCF_3$（３４６ｍｄｆ）を有効量の塩基と反応させて、Ｅ－$CF_3CH=CHCF_3$（Ｅ－１３３６ｍｚｚ）を含む混合物を形成することは、約５０℃～約１００℃、約６０℃～約９０℃、又は約６０℃～約８０℃の温度で行われる。いくつかの実施形態において、$CF_3CH_2CHClCF_3$（３４６ｍｄｆ）を有効量の塩基と反応させて、Ｅ－$CF_3CH=CHCF_3$（Ｅ－１３３６ｍｚｚ）を含む混合物を形成することは、約５０℃、５５℃、６０℃、６５℃、７０℃、７５℃、８０℃、８５℃、９０℃、９５℃又は約１００℃の温度で行われる。

【００６３】

いくつかの実施形態において、$CF_3CH_2CHClCF_3$（３４６ｍｄｆ）を有効量の塩基と反応させて、Ｅ－$CF_3CH=CHCF_3$（Ｅ－１３３６ｍｚｚ）を含む混合物を形成することは、約１時間～約１０時間、又は約２時間～約５時間かけて行われる。いくつかの実施形態において、$CF_3CH_2CHClCF_3$（３４６ｍｄｆ）を有効量の塩基と反応させて、Ｅ－$CF_3CH=CHCF_3$（Ｅ－１３３６ｍｚｚ）を含む混合物を形成することは、約１時間、２時間、３時間、４時間、５時間、６時間、７時間、８時間、９時間、又は約１０時間かけて行われる。

【００６４】

$CF_3CH_2CHClCF_3$（３４６ｍｄｆ）を有効量の塩基と反応させて、Ｅ－$CF_3CH=CHCF_3$（Ｅ－１３３６ｍｚｚ）を含む混合物を形成することは、約５０℃～約１００℃、約６０℃～約９０℃、又は約６０℃～約８０℃の温度で約１時間～約１０時間又は約２時間～約５時間かけて行うことができる。いくつかの実施形態において、$CF_3CH_2CHClCF_3$（３４６ｍｄｆ）を有効量の塩基と反応させて、Ｅ－$CF_3CH=CHCF_3$（Ｅ－１３３６ｍｚｚ）を含む混合物を形成することは、約６０℃～約８０℃の温度で約１時間～約３時間かけて行われる。いくつかの実施形態において、$CF_3CH_2CHClCF_3$（３４６ｍｄｆ）を有効量の塩基と反応させて、Ｅ－$CF_3CH=CHCF_3$（Ｅ－１３３６ｍｚｚ）を含む混合物を形成することは、約７０℃の温度で約２時間かけて行われる。

【００６５】

いくつかの実施形態において、有効量の塩基と$CF_3CH_2CHClCF_3$（３４６ｍｄｆ）を反応させて、Ｅ－$CF_3CH=CHCF_3$（Ｅ－１３３６ｍｚｚ）を含む混合物を形成することにより、ヘキサフルオロイソブチレン（１３３６ｍｔ）、１，１，１，４，４，４－ヘキサフルオロブタン（３５６ｍｆｆ）、（Ｅ）－１－クロロ－１，１，１，４，４，４－ペンタフルオロブタ－２－エン（１３３５ｌｚｚ）、及びＺ－$CF_3CH=CHCF_3$のうちの１つ以上を生成する。

【００６６】

いくつかの実施形態において、Ｅ－$CF_3CH=CHCF_3$（Ｅ－１３３６ｍｚｚ）は、混合物から実質的に単離される。いくつかの実施形態において、Ｅ－$CF_3CH=CHCF_3$（Ｅ－１３３６ｍｚｚ）は、約９０％、９２％、９４％、９５％、９６％、９７％

、９８％、又は９９％を超える収率で形成される。いくつかの実施形態において、Ｅ－ＣＦ$_3$ＣＨ＝ＣＨＣＦ$_3$（Ｅ－１３３６ｍｚｚ）の収率は、９５％を超える。

【００６７】

いくつかの実施形態において、Ｅ－ＣＦ$_3$ＣＨ＝ＣＨＣＦ$_3$（Ｅ－１３３６ｍｚｚ）は、反応混合物の他の成分に対して、約９５モル％、９６モル％、９７モル％、９８モル％又は９９モル％を超える選択率で生成される。いくつかの実施形態において、Ｅ－ＣＦ$_3$ＣＨ＝ＣＨＣＦ$_3$（Ｅ－１３３６ｍｚｚ）は、反応混合物の他の成分に対して約９９モル％以上の選択性で生成される。

【００６８】

組成物

また、本明細書では、Ｅ－ＣＦ$_3$ＣＨ＝ＣＨＣＦ$_3$（Ｅ－１３３６ｍｚｚ）を含む組成物も提供される。いくつかの実施形態において、組成物は、Ｅ－ＣＦ$_3$ＣＨ＝ＣＨＣＦ$_3$（Ｅ－１３３６ｍｚｚ）と、１つ以上の追加化合物とを含む。いくつかの実施形態において、組成物は、Ｅ－ＣＦ$_3$ＣＨ＝ＣＨＣＦ$_3$（Ｅ－１３３６ｍｚｚ）と、ヘキサフルオロイソブチレン（１３３６ｍｔ）、１，１，１，４，４，４－ヘキサフルオロブタン（３５６ｍｆｆ）、（Ｅ）－１－クロロ－１，１，１，４，４，４－ペンタフルオロブタ－２－エン（１３３５ｌｚｚ）、及びＺ－ＣＦ$_3$ＣＨ＝ＣＨＣＦ$_3$から選択される１つ以上の追加成分とを含む。

【００６９】

いくつかの実施形態において、組成物は、約９０モル％、９１モル％、９２モル％、９３モル％、９４モル％、９５モル％、９６モル％、９７モル％、９８モル％を超える、又は約９９モル％を超えるＥ－ＣＦ$_3$ＣＨ＝ＣＨＣＦ$_3$（Ｅ－１３３６ｍｚｚ）を含む。いくつかの実施形態において、組成物は、約９９モル％を超えるＥ－ＣＦ$_3$ＣＨ＝ＣＨＣＦ$_3$（Ｅ－１３３６ｍｚｚ）を含む。

【００７０】

本明細書では、本明細書に記載のプロセスに従って調製される組成物も提供される。いくつかの実施形態において、本明細書に記載のプロセスによって調製される組成物は、Ｅ－ＣＦ$_3$ＣＨ＝ＣＨＣＦ$_3$（Ｅ－１３３６ｍｚｚ）を含む。いくつかの実施形態において、本明細書に記載のプロセスによって調製される組成物は、Ｅ－ＣＦ$_3$ＣＨ＝ＣＨＣＦ$_3$（Ｅ－１３３６ｍｚｚ）と、１つ以上の追加化合物とを含む。いくつかの実施形態において、本明細書に記載されるプロセスによって調製される組成物は、Ｅ－ＣＦ$_3$ＣＨ＝ＣＨＣＦ$_3$（Ｅ－１３３６ｍｚｚ）と、ヘキサフルオロイソブチレン（１３３６ｍｔ）、１，１，１，４，４，４－ヘキサフルオロブタン（３５６ｍｆｆ）、（Ｅ）－１－クロロ－１，１，１，４，４，４－ペンタフルオロブタ－２－エン（１３３５ｌｚｚ）、及びＺ－ＣＦ$_3$ＣＨ＝ＣＨＣＦ$_3$から選択される１つ以上の追加成分とを含む。

【００７１】

いくつかの実施形態において、本明細書に記載のプロセスによって調製される組成物は、約９０モル％、９１モル％、９２モル％、９３モル％、９４モル％、９５モル％、９６モル％、９７モル％、９８モル％を超える、又は約９９モル％を超えるＥ－ＣＦ$_3$ＣＨ＝ＣＨＣＦ$_3$（Ｅ－１３３６ｍｚｚ）を含む。いくつかの実施形態において、本明細書に記載のプロセスによって調製される組成物は、約９９モル％を超えるＥ－ＣＦ$_3$ＣＨ＝ＣＨＣＦ$_3$（Ｅ－１３３６ｍｚｚ）を含む。

【実施例】

【００７２】

本開示を、以下の実施例で更に規定する。これらの実施例は、好ましい実施形態を示すが、例示目的で提供されるに過ぎないことを理解されたい。上述の説明及びこれらの実施形態から、当業者であれば、好ましい特徴を確認することができ、その趣旨及び範囲から逸脱することなく、様々な用途及び条件に適応するように様々な変更及び修正を行うことができる。

【００７３】

材料

鉄粉末、四塩化炭素、Ａｌｉｑｕａｔ（登録商標）３３６及び水酸化ナトリウムは、Ｓｉｇｍａ　Ａｌｄｒｉｃｈ（Ｓｔ．Ｌｏｕｉｓ，ＭＯ）から入手可能であった。フッ化水素、$SbCl_5$及び３，３，３－トリフルオロプロペンは、Ｓｙｎｑｕｅｓｔ　Ｌａｂｓ，Ｉｎｃ．から購入した。

【００７４】

実施例１：３４３ｊｆｄの調製

３，３，３－トリフルオロプロペン（６６ｇ、０．６８ｍｏｌ）を、４００ｍＬのＨａｓｔｅｌｌｏｙ　Ｒｅａｃｔｏｒ中の四塩化炭素（１５８ｇ、１．０ｍｏｌ）、Ｆｅ粉末（１．１２ｇ、０．０２ｍｏｌ）及びトリブチルホスフェート（２．６６、０．０１ｍｏｌ）の混合物に添加した。反応器を３時間かけて１１０℃に加熱した。混合物（２１７ｇ）を容器に移し、ＧＣ（３，３，３－トリフルオロプロペン変換：１００％、３４３ｊｆｄの選択性：８８％）により分析した。同じ反応を２回繰り返し、材料の３つのバッチ全てを組み合わせた。その後の分画により、純度９８％の$CCl_3CH_2CHClCF_3$（３４３ｊｆｄ）２９９ｇが得られた。沸点９２～９４℃／１４０トール。^1H ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$、４００ＭＨｚ）δ：４．５２（^1H、ｑ－ｄ－ｄ、$J^1=J^2=6.9Hz$、$J^3=1.8Hz$）、３．４４（^1H、ｄ－ｄ、$J^1=16.0Hz$、$J^2=1.9Hz$）、３．２６（^1H、ｄ－ｄ、$J^1=16.0Hz$、$J^2=7.6Hz$）。^{19}F ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$、３７６ＭＨｚ）δ：－７４．８５（３Ｆ、ｄ、Ｊ＝６．９Ｈｚ）。ＭＳ（ＥＩ）：２１３（Ｍ＋－Ｃｌ）。

【００７５】

実施例２：３４６ｍｄｆの調製

SbF_5触媒

２４０ｍＬのＨａｓｔｅｌｌｏｙ（登録商標）Ｃ容器にSbF_5を入れ、ドライアイス／アセトンで２０℃に冷却した。ＨＦを添加し、容器を冷却して、３回排気した。$CCl_3CH_2CHClCF_3$（３４３ｊｆｄ）を添加し、容器をN_2で３回パージした。次いで、反応容器を所望の温度に加熱し、２０時間振盪した。５０ｇの氷水を添加して、反応をクエンチした。液体生成物をＧＣにより分析し、結果を表１に示した。

【００７６】

$TaCl_5$触媒

$TaCl_5$（１０．５ｇ）を２１０ｍＬのＨａｓｔｅｌｌｏｙＣ反応器に添加し、続いてＨＦを添加した（４９ｇ）。反応混合物を１時間かけて１００℃に加熱し、０℃に冷却した。$CCl_3CH_2CHClCF_3$（３４３ｊｆｄ）を加え、反応物を２０時間かけて１００℃に加熱した。５０ｇの氷水を添加して、反応をクエンチした。液体生成物をＧＣにより分析し、結果を表１に示した。

【００７７】

【表１】

表１．生成物の分布

	1	2	3	4
反応物				
343jfd	30g(0．12mol)	30g(0．12mol)	30g(0．12mol)	29g(0．12mol)
HF	48g(2．4mol)	48g(2．4mol)	48g(2．4mol)	49g(2．4mol)
触媒	SbF_5－8．0g (0．037mol)	SbF_5－8．0g (0．037mol)	SbF_5－8．0g (0．037mol)	$TaCl_5$－12．5g (0．035mol)
生成物				
E－1336mzz(%)	1．6	0．2	2．1	4．3
346mdf(%)	96．5	96．7	93．8	93．3
356mff	0．2	0．1	0．2	N／D
1326mxz	0．1	0．2	0．1	N／D
1336mt(%)	0．01	0．01	0．01	0．01
345lfd	0．7	1．8	2．0	N／D
不明(%)	0．9	1	1．8	2．4
温度(℃)	50	75	100	130
変換率(%)	100	100	100	100

【００７８】

$CF_3CH_2CHClCF_3$（３４６ｍｄｆ）：沸点４８～４９℃。^1H ＮＭＲ（$CDCl_3$、４００ＭＨｚ）δ：４．３６（^1H、ｑ－ｄ－ｄ、$J^1=J^2=6.9Hz$、$J^3=1.8Hz$）、２．９０－２．８０（^1H、ｍ）、２．７２－２．６１（^1H、ｍ）。^{19}F ＮＭＲ（$CDCl_3$、３７６ＭＨｚ）δ：－６４．８４－－６４．９３（３Ｆ、ｓ）、－７６．１７－－７６．２５（３Ｆ、ｓ）。ＭＳ（ＥＩ）：２００（Ｍ＋）。

【００７９】

実施例３：Ｅ－$CF_3CH=CHCF_3$（Ｅ－１３３６ｍｚｚ）の調製

０．２７ｇのメチルトリオクチルアンモニウムクロリド（Ａｌｉｑｕａｔ（登録商標）３３６）の存在下で、室温（ＲＴ）でＮａＯＨ（６ｍＬ、０．０６ｍｏｌ）の水溶液を３４６ｍｄｆ（１０ｇ、０．０５ｍｏｌ）及び水（６．８ｍＬ）に添加した。添加後、反応温度を７０℃に昇温し、ガスクロマトグラフィーを用いて反応をモニタした。２時間後、７．２ｇの生成物Ｅ－$CF_3CH=CHCF_3$（Ｅ－１３３６ｍｚｚ）をドライアイストラップ（Ｅ－１３３６ｍｚｚ選択性：９９．４％、収率：９５．４％）にて回収した。

【００８０】

実施例４：Ｅ－$CF_3CH=CHCF_3$（Ｅ－１３３６ｍｚｚ）の調製

ＫＯＨ（６ｍＬ、０．０６ｍｏｌ）の水溶液を、室温（ＲＴ）で３４６ｍｄｆ（１０ｇ、０．０５ｍｏｌ）及び水（６．８ｍＬ）に添加した。添加後、反応温度を７０℃に昇温し、ガスクロマトグラフィーを用いて反応をモニタした。２時間後、７．６ｇの生成物Ｅ－$CF_3CH=CHCF_3$（Ｅ－１３３６ｍｚｚ）をドライアイストラップ（Ｅ－１３３６ｍｚｚ選択性：９９．５％、収率：９６％）にて回収した。

【００８１】

生成物の組成は、以下の表２に示され、９９％を超えるＥ－１３３６ｍｚｚを含有する。

【００８２】

【表２】

表２．生成物の組成

生成物
E－1336mzz(E－$CF_3CH=CHCF_3$)
Z－1336mzz(Z－$CF_3CH=CHCF_3$)
1336mt($CF_3(CF_3)C=CH_2$)
356Mff($CF_3CH_2CH_2CF_3$)
1335lzz($CF_2ClCH=CHCF_3$)

【００８３】

比較例：Ｅ－ＣＦ$_3$ＣＨ＝ＣＨＣＦ$_3$（Ｅ－１３３６ｍｚｚ）の調製
ＮａＯＨ（６ｍＬ、０．０６ｍｏｌ）の水溶液を、室温（ＲＴ）で３４６ｍｄｆ（１０ｇ、０．０５ｍｏｌ）及び水（６．８ｍＬ）に添加した。添加後、反応温度を７０℃に昇温し、ガスクロマトグラフィーを用いて反応をモニタした。２時間後、０．１ｇの生成物Ｅ－ＣＦ$_3$ＣＨ＝ＣＨＣＦ$_3$（Ｅ－１３３６ｍｚｚ）をドライアイストラップ（収率：＜１％）にて回収した。

【００８４】

他の実施形態

１．いくつかの実施形態において、本出願は、Ｅ－ＣＦ$_3$ＣＨ＝ＣＨＣＦ$_3$を調製するためのプロセスであって、

ＣＦ$_3$ＣＨ$_2$ＣＨＣｌＣＦ$_3$を有効量の塩基で処理して、Ｅ－ＣＦ３ＣＨ＝ＣＨＣＦ３を含む混合物を形成する工程を含み、

プロセスが液相プロセスである、プロセスを提供する。

２．いくつかの実施形態において、本出願は、Ｅ－ＣＦ$_3$ＣＨ＝ＣＨＣＦ$_3$を調製するためのプロセスであって、

ＣＦ$_3$ＣＨ$_2$ＣＨＣｌＣＦ$_3$を有効量の塩基で処理して、Ｅ－ＣＦ$_3$ＣＨ＝ＣＨＣＦ$_3$と、ヘキサフルオロイソブチレン（１３３６ｍｔ）、１，１，１，４，４，４－ヘキサフルオロブタン（３５６ｍｆｆ）、（Ｅ）－１－クロロ－１，１，１，４，４，４－ペンタフルオロブター２－エン（１３３５ｌｚｚ）、及びＺ－ＣＦ$_3$ＣＨ＝ＣＨＣＦ$_3$うちの１つ以上とを含む混合物を形成する工程を含み、

プロセスが液相プロセスである、プロセスを提供する。

３．塩基が、水酸化リチウム、酸化リチウム、水酸化ナトリウム、酸化ナトリウム、水酸化カリウム、酸化カリウム、水酸化ルビジウム、酸化ルビジウム、水酸化セシウム、酸化セシウム、水酸化カルシウム、酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム、酸化ストロンチウム、水酸化バリウム、及び酸化バリウムからなる群から選択される、実施形態１又は２に記載のプロセス。

４．塩基が水酸化カリウムである、実施形態１又は２に記載のプロセス。

５．塩基が水酸化ナトリウムである、実施形態１又は２に記載のプロセス。

６．塩基が水溶液の状態にある、実施形態１～５のいずれか１つに記載のプロセス。

７．水溶液の状態にある塩基の濃度が、約４Ｍ～約１２Ｍである、実施形態６に記載のプロセス。

８．相間移動触媒の存在下で行われる、実施形態１～７のいずれか１つに記載のプロセス。

９．相間移動触媒が、第四級アンモニウム塩、複素環アンモニウム塩、有機ホスホニウム塩、及び非イオン性化合物からなる群から選択される、実施形態８に記載のプロセス。

１０．相間移動触媒が、ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド、メチルトリカプリルアンモニウムクロリド、メチルトリブチルアンモニウムクロリド、メチルトリオクチルアンモニウムクロリド、ジメチルジフェニルホスホニウムヨージド、メチルトリフェノキシホスホニウムヨージド、テトラブチルホスホニウムブロミド、テトラブチルホスホニウムクロリド、ヘキサデシルトリブチルホスホニウムブロミド、及びＤＬ－α－トコフェロールメトキシポリエチレングリコールスクシネートからなる群から選択される、実施形態８又は９に記載のプロセス。

１１．相間移動触媒がメチルトリオクチルアンモニウムクロリドである、実施形態８又は９に記載のプロセス。

１２．塩基が水酸化ナトリウムであり、相間移動触媒がメチルトリオクチルアンモニウムクロリドである、実施形態８又は９に記載のプロセス。

１３．混合物が、ヘキサフルオロイソブチレン（１３３６ｍｔ）、１，１，１，４，４，４－ヘキサフルオロブタン（３５６ｍｆｆ）、（Ｅ）－１－クロロ－１，１，４，４，４－ペンタフルオロブター２－エン（１３３５ｌｚｚ）、及びＺ－ＣＦ$_3$ＣＨ＝ＣＨＣＦ$_3$のうちの１つ以上を更に含む、実施形態１～１２のいずれか１つに記載のプロセス。

１４．Ｅ－ＣＦ$_3$ＣＨ＝ＣＨＣＦ$_3$が、約９５％以上の収率で生成される、実施形態１～１３のいずれか１つに記載のプロセス。
１５．Ｅ－ＣＦ$_3$ＣＨ＝ＣＨＣＦ$_3$が、混合物の他の成分に対して約９９モル％以上の選択性で生成される、実施形態１～１３のいずれか１つに記載のプロセス。
１６．Ｅ－ＣＦ$_3$ＣＨ＝ＣＨＣＦ$_3$が、混合物から実質的に単離される、実施形態１～１３のいずれか１つに記載のプロセス。
１７．ＣＦ$_3$ＣＨ$_2$ＣＨＣｌＣＦ$_3$が、触媒の存在下でＣＦ$_3$ＣＨＣｌＣＨ$_2$ＣＣｌ$_3$をＨＦと接触させる工程を含む第２のプロセスに従って調製され、第２のプロセスが液相プロセスである、実施形態１～１３のいずれか１つに記載のプロセス。
１８．触媒が、金属ハロゲン化物である、実施形態１７に記載のプロセス。
１９．金属ハロゲン化物が、ＳｂＦ$_5$、ＳｂＣｌ$_5$、ＳｂＣｌ$_3$、ＳｎＣｌ$_4$、ＴａＣｌ$_5$、ＴｉＣｌ$_4$、ＮｂＣｌ$_5$、ＭｏＣｌ$_6$、ＷＣｌ$_6$、クロロフッ化アンチモン（Ｖ）、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される、実施形態１８に記載のプロセス。
２０．金属ハロゲン化物がＳｂＦ$_5$である、実施形態１８に記載のプロセス。
２１．金属ハロゲン化物がＴａＣｌ$_5$である、実施形態１８に記載のプロセス。
２２．金属ハロゲン化物が、クロロフッ化アンチモン（Ｖ）である、実施形態１８に記載のプロセス。
２３．第２のプロセスが、約５０℃～約１００℃の温度で行われる、実施形態１７～２２のいずれか１つに記載のプロセス。
２４．ＣＦ$_3$ＣＨ$_2$ＣＨＣｌＣＦ$_3$が、約９３％以上の収率で生成される、実施形態１７～２３のいずれか１つに記載のプロセス。
２５．ＣＦ$_3$ＣＨ$_2$ＣＨＣｌＣＦ$_3$が、約９５％以上の収率で生成される、実施形態１７～２４のいずれか１つに記載のプロセス。
２６．ＣＦ$_3$ＣＨＣｌＣＨ$_2$ＣＣｌ$_3$が、有機リン化合物、及び金属を含む触媒の存在下で、四塩化炭素を３，３，３－トリフルオロプロペンと接触させる工程を含む第３のプロセスによって調製され、第３のプロセスが液相プロセスである、実施形態１７～２５のいずれか１つに記載のプロセス。
２７．有機リン化合物が、リン酸エステル、リン酸アミド、ホスホン酸、ホスホン酸エステル、ホスフィン酸、ホスフィン酸エステル、酸化ホスフィン、ホスフィンイミド、ホスホニウム塩、ホスホレン、ホスフィット、ホスホネート、ホスフィニット、及びホスフィンからなる群から選択される、実施形態２６に記載のプロセス。
２８．有機リン化合物が、リン酸塩、二リン酸塩、三リン酸塩、及びトリアルキルホスフェートからなる群から選択される、実施形態２６又は２７に記載のプロセス。
２９．有機リン化合物がトリブチルホスフェートである、実施形態２６～２８のいずれか１つに記載のプロセス。
３０．第３のプロセスの触媒の金属が、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｍｏ、Ｃｒ、及びＭｎからなる群から選択される、実施形態２６～２９のいずれか１つに記載のプロセス。
３１．第３のプロセスの触媒の金属がＦｅである、実施形態２６～２９のいずれか１つに記載のプロセス。
３２．第３のプロセスが、約１００℃～約１２０℃の温度で行われる、実施形態２６～２９のいずれか１つに記載のプロセス。
３３．いくつかの実施形態において、本出願は更に、Ｅ－ＣＦ$_3$ＣＨ＝ＣＨＣＦ$_3$を調製するためのプロセスであって、
（ａ）有機リン化合物、及び金属を含む触媒の存在下で、四塩化炭素を３，３，３－トリフルオロプロペンと接触させて、ＣＦ$_3$ＣＨＣｌＣＨ$_2$ＣＣｌ$_3$を生成する工程と、
（ｂ）触媒の存在下でＣＦ$_3$ＣＨＣｌＣＨ$_2$ＣＣｌ$_3$をＨＦと接触させて、ＣＦ$_3$ＣＨ$_2$ＣＨＣｌＣＦ$_3$を生成する工程と、
（ｃ）ＣＦ$_3$ＣＨ$_2$ＣＨＣｌＣＦ$_3$を有効量の塩基で処理して、Ｅ－ＣＦ$_3$ＣＨ＝ＣＨＣＦ$_3$を含む混合物を形成する工程と、を含み、
プロセスが液相プロセスである、プロセスを提供する。

３４．工程（ｃ）が、相間移動触媒の存在下で行われる、実施形態３３に記載のプロセス。
３５．工程（ｃ）の混合物が、ヘキサフルオロイソブチレン（１３３６ｍｔ）、１，１，１，４，４，４－ヘキサフルオロブタン（３５６ｍｆｆ）、（Ｅ）－１－クロロ－１，１，４，４，４－ペンタフルオロブター２－エン（１３３５ｌｚｚ）、及びＺ－$CF_3CH=CHCF_3$のうちの１つ以上を更に含む、実施形態３３に記載のプロセス。
３６．いくつかの実施形態において、本出願は更に、Ｅ－$CF_3CH=CHCF_3$を調製するためのプロセスであって、
（ａ）有機リン化合物、及び金属を含む触媒の存在下で、四塩化炭素を３，３，３－トリフルオロプロペンと接触させて、$CF_3CHClCH_2CCl_3$を生成する工程と、
（ｂ）触媒の存在下で$CF_3CHClCH_2CCl_3$をＨＦと接触させて、$CF_3CH_2CHClCF_3$を生成する工程と、
（ｃ）相間移動触媒の存在下で、$CF_3CH_2CHClCF_3$を有効量の塩基で処理して、Ｅ－$CF_3CH=CHCF_3$を含む混合物を形成する工程と、を含み、
プロセスが液相プロセスである、プロセスを提供する。
３７．工程（ｃ）の塩基が水酸化ナトリウムである、実施形態３６に記載のプロセス。
３８．工程（ｃ）の混合物が、ヘキサフルオロイソブチレン（１３３６ｍｔ）、１，１，１，４，４，４－ヘキサフルオロブタン（３５６ｍｆｆ）、（Ｅ）－１－クロロ－１，１，４，４，４－ペンタフルオロブター２－エン（１３３５ｌｚｚ）、及びＺ－$CF_3CH=CHCF_3$のうちの１つ以上を更に含む、実施形態３６又は３７に記載のプロセス。
３９．Ｅ－$CF_3CH=CHCF_3$が、混合物から実質的に単離される、実施形態３６～３８のいずれか１つに記載のプロセス。
４０．いくつかの実施形態において、本出願は更に、
Ｅ－$CF_3CH=CHCF_3$と、
ヘキサフルオロイソブチレン（１３３６ｍｔ）、１，１，１，４，４，４－ヘキサフルオロブタン（３５６ｍｆｆ）、（Ｅ）－１－クロロ－１，１，４，４，４－ペンタフルオロブター２－エン（１３３５ｌｚｚ）、及びＺ－$CF_3CH=CHCF_3$からなる群から選択される１つ以上の追加化合物と、を含む組成物であって、
組成物が、約９９モル％を超えるＥ－$CF_3CH=CHCF_3$を含む、組成物を提供する。
４１．いくつかの実施形態において、本出願は更に、明細書において提供されるプロセスのいずれかに従って調製される組成物であって、
Ｅ－$CF_3CH=CHCF_3$と、
ヘキサフルオロイソブチレン（１３３６ｍｔ）、１，１，１，４，４，４－ヘキサフルオロブタン（３５６ｍｆｆ）、（Ｅ）－１－クロロ－１，１，４，４，４－ペンタフルオロブター２－エン（１３３５ｌｚｚ）、及びＺ－$CF_3CH=CHCF_3$からなる群から選択される１つ以上の追加化合物と、を含み、
組成物が、約９９モル％を超えるＥ－$CF_3CH=CHCF_3$を含む、組成物を提供する。

【００８５】

本発明をその詳細な説明と併せて説明してきたが、前述の説明は、添付の特許請求の範囲により定義される本発明の範囲を例示することを意図し、かつ限定するものではないことを理解すべきである。その他の態様、利点、及び変更は、以下の特許請求の範囲内である。本発明が、本発明の任意の特定の態様及び／又は実施形態に関して本明細書に記載される特徴のいずれも、本明細書に記載される任意のその他の態様及び／又は本発明の実施形態のいずれかのその他の特徴のうちの１つ以上と組み合わせることができ、組み合わせの適合性を確実にするために適宜変更することができることが、当業者により理解されるべきである。このような組み合わせは、本開示により企図される本発明の一部であると見なされる。

フロントページの続き

(51)国際特許分類			FI		
Ｂ０１Ｊ	*27/12*	*(2006.01)*	Ｂ０１Ｊ	27/12	Ｚ
Ｂ０１Ｊ	*31/02*	*(2006.01)*	Ｂ０１Ｊ	31/02	１０２Ｚ
Ｂ０１Ｊ	*27/10*	*(2006.01)*	Ｂ０１Ｊ	27/10	Ｚ
Ｂ０１Ｊ	*31/22*	*(2006.01)*	Ｂ０１Ｊ	31/22	Ｚ
Ｃ０７Ｂ	*61/00*	*(2006.01)*	Ｃ０７Ｂ	61/00	３００

ス ２

(72)発明者 ステファン ブランドスタッター
アメリカ合衆国 １９１１８ ペンシルベニア州 フィラデルフィア イースト チェスナット ヒル アベニュー １２８
(72)発明者 マリオ ジョセフ ナッパ
アメリカ合衆国 ３４７４８ フロリダ州 リーズバーグ ストーニー ブルック ドライブ ２７５４８

審査官 高橋 直子

(56)参考文献 米国特許出願公開第２０１４／０３０３４１０（ＵＳ，Ａ１）
特表２０１３－５２３６３７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野 (Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０７Ｃ １７／２５
Ｃ０７Ｃ ２１／１８
Ｃ０７Ｃ １９／１０
Ｃ０７Ｃ １７／２０
Ｃ０７Ｃ １７／２６９
Ｂ０１Ｊ ２７／１２
Ｂ０１Ｊ ３１／０２
Ｂ０１Ｊ ２７／１０
Ｂ０１Ｊ ３１／２２
Ｃ０７Ｂ ６１／００
ＣＡｐｌｕｓ／ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）