(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년08월29일
(11) 등록번호 10-2700055
(24) 등록일자 2024년08월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 17/25 (2006.01) *B01J 23/745* (2006.01)
B01J 27/10 (2006.01) *B01J 27/135* (2006.01)
B01J 31/02 (2006.01) *C07C 21/18* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07C 17/25 (2013.01)
B01J 23/745 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7005567
(22) 출원일자(국제) 2018년09월10일
심사청구일자 2021년09월09일
(85) 번역문제출일자 2020년02월26일
(65) 공개번호 10-2020-0046033
(43) 공개일자 2020년05월06일
(86) 국제출원번호 PCT/US2018/050229
(87) 국제공개번호 WO 2019/051389
국제공개일자 2019년03월14일
(30) 우선권주장
62/556,744 2017년09월11일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020110004431 A
KR1020110015543 A
KR1020120016130 A
KR1020130079655 A

(73) 특허권자
더 케무어스 컴퍼니 에프씨, 엘엘씨
미국 19801 델라웨어 윌밍턴 마켓 스트리트 1007
(72) 발명자
펭, 셍
미국 19707 델라웨어주 호케신 캐보트 드라이브 549
잭슨, 앤드류
미국 19711 델라웨어주 뉴어크 토마스 레인 노스 2
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 이귀동

전체 청구항 수 : 총 14 항 심사관 : 박종훈

(54) 발명의 명칭 **(E)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부트-2-엔을 제조하는 액체상 공정**

(57) 요 약

액체상에서 *E*-$CF_3CH=CHCF_3$을 제조하는 방법이 본 명세서에 개시된다. $CF_3CH_2CHClCF_3$ 및 $CF_3CHClCH_2CCl_3$의 제조 방법이 또한 개시된다.

(52) CPC특허분류
B01J 27/10 (2013.01)
B01J 27/135 (2013.01)
B01J 31/0239 (2013.01)
B01J 31/0268 (2013.01)
C07C 21/18 (2013.01)
(72) 발명자
브란드스타드터, 스테판
미국 19118 펜실베이니아주 필라델피아 이스트 체스트넛 힐 애비뉴 128
나파, 마리오 조셉
미국 34748 플로리다주 리스버그 스토니 브룩 드라이브 27548

명 세 서

청구범위

청구항 1

$CF_3CH_2CHClCF_3$을 유효량의 수산화나트륨으로 처리하여 *E*-$CF_3CH=CHCF_3$을 포함하는 혼합물을 형성하는 단계를 포함하는, *E*-$CF_3CH=CHCF_3$의 제조 방법으로서, 여기서 방법은 액체상 공정이며, 4차 암모늄 염, 헤테로사이클릭 암모늄 염, 유기 포스포늄 염, 및 비이온성 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 상 전이 촉매의 존재 하에 수행되는, *E*-$CF_3CH=CHCF_3$의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 혼합물은 헥사플루오로아이소부틸렌(1336mt), 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부탄(356mff), (E)-1-클로로-1,1,4,4,4-펜타플루오로부트-2-엔(1335lzz) 및 *Z*-$CF_3CH=CHCF_3$ 중 하나 이상을 추가로 포함하는, 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 수산화나트륨은 4 M 내지 12 M의 수용액인, 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상 전이 촉매는 벤질트라이메틸암모늄 클로라이드, 벤질트라이에틸암모늄 클로라이드, 메틸트라이카프릴암모늄 클로라이드, 메틸트라이부틸암모늄 클로라이드, 메틸트라이옥틸암모늄 클로라이드, 다이메틸다이페닐포스포늄 요오다이드, 메틸트라이페녹시포스포늄 요오다이드, 테트라부틸포스포늄 브로마이드, 테트라부틸포스포늄 클로라이드, 헥사데실트라이부틸포스포늄 브로마이드, 및 DL-α-토코페롤 메톡시폴리에틸렌 글리콜 석시네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는, 제조 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상 전이 촉매는 메틸트라이옥틸암모늄 클로라이드인, 제조 방법.

청구항 6

제2항에 있어서, *E*-$CF_3CH=CHCF_3$은 혼합물로부터 실질적으로 단리되는, 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, $CF_3CH_2CHClCF_3$은 촉매의 존재 하에 $CF_3CHClCH_2CCl_3$을 HF와 접촉시키는 단계를 포함하는 제2 공정에 따라 제조되며, 제2 공정은 50℃ 내지 100℃의 온도에서 수행되는 액체상 공정이며, 촉매는 SbF_5, $SbCl_5$, $SbCl_3$, $SnCl_4$, $TaCl_5$, $TiCl_4$, $NbCl_5$, $MoCl_6$, WCl_6, 안티몬(V) 클로로플루오라이드, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속 할로겐화물인, 제조 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 금속 할로겐화물은 SbF_5, $TaCl_5$, 및 안티몬(V) 클로로플루오라이드로 이루어진 군으로부터 선택되는, 제조 방법.

청구항 9

제7항에 있어서, $CF_3CHClCH_2CCl_3$은 금속을 포함하는 촉매 및 유기인 화합물의 존재 하에 사염화탄소를 3,3,3-트라이플루오로프로펜과 접촉시키는 단계를 포함하는 제3 공정에 의해 제조되며, 제3 공정은 100℃ 내지 120℃의 온도에서 수행되는 액체상 공정이며, 촉매의 금속은 Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Cr, 및 Mn으로 이루어진 군으로부터 선택되며, 유기인 화합물은 포스페이트 에스테르, 포스페이트 아미드, 포스폰산, 포스폰산 에스테르, 포스핀산, 포스핀산 에스테르, 포스핀 옥사이드, 포스핀 이미드, 포스포늄 염, 포스포렌, 포스파이트, 포스포네이트, 포스

피나이트, 및 포스핀으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 제조 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 유기인 화합물은 트라이부틸포스페이트이며, 금속은 Fe인, 제조 방법.

청구항 11

(a) 금속을 포함하는 액체 상 중에서 촉매 및 유기인 화합물의 존재 하에 사염화탄소를 3,3,3-트라이플루오로프로펜과 접촉시켜 $CF_3CHClCH_2CCl_3$을 생성하는 단계로서, 촉매의 금속은 Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Cr, 및 Mn으로 이루어진 군으로부터 선택되며, 유기인 화합물은 포스페이트 에스테르, 포스페이트 아미드, 포스폰산, 포스폰산 에스테르, 포스핀산, 포스핀산 에스테르, 포스핀 옥사이드, 포스핀 이미드, 포스포늄 염, 포스포렌, 포스파이트, 포스포네이트, 포스피나이트, 및 포스핀으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 단계;

(b) 액체 상 중에서 촉매의 존재 하에 $CF_3CHClCH_2CCl_3$을 HF와 접촉시켜 $CF_3CH_2CHClCF_3$을 생성하는 단계로서, 촉매는 SbF_5, $SbCl_5$, $SbCl_3$, $SnCl_4$, $TaCl_5$, $TiCl_4$, $NbCl_5$, $MoCl_6$, WCl_6, 안티몬(V) 클로로플루오라이드, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속 할로겐화물인, 단계; 및

(c) $CF_3CH_2CHClCF_3$을 4차 암모늄 염, 헤테로사이클릭 암모늄 염, 유기 포스포늄 염, 및 비이온성 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 상 전이 촉매의 존재 하에 유효량의 수산화나트륨으로 처리하여 *E*-$CF_3CH=CHCF_3$을 포함하는 혼합물을 형성하는 단계

를 포함하며,

액체상 공정인, *E*-$CF_3CH=CHCF_3$의 제조 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 단계 (c)의 혼합물은 헥사플루오로아이소부틸렌(1336mt), 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부탄(356mff), (E)-1-클로로-1,1,4,4,4-펜타플루오로부트-2-엔(1335lzz) 및 *Z*-$CF_3CH=CHCF_3$ 중 하나 이상을 추가로 포함하는, 제조 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, *E*-$CF_3CH=CHCF_3$은 혼합물로부터 실질적으로 단리되는, 제조 방법.

청구항 14

(a) *E*-$CF_3CH=CHCF_3$; 및

(b) 헥사플루오로아이소부틸렌(1336mt), 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부탄(356mff), (E)-1-클로로-1,1,4,4,4-펜타플루오로부트-2-엔(1335lzz) 및 *Z*-$CF_3CH=CHCF_3$으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 추가 화합물

을 포함하며,

99 몰% 초과의 *E*-$CF_3CH=CHCF_3$을 포함하는, 조성물.

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 관련 출원과의 상호 참조

[0002] 본 출원은 2017년 9월 11일자로 출원된 미국 가출원 제62/556,744호의 이득을 주장하며, 상기 출원의 개시 내용은 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0003] 기술분야

[0004] 본 명세서의 개시 내용은 $CF_3CH_2CHClCF_3$으로부터 (*E*)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부트-2-엔(*E*-$CF_3CH{=}CHCF_3$)을 제조하는 액체상 공정에 관한 것이다. 본 명세서의 개시 내용은 $CF_3CH_2CHClCF_3$ 및 $CF_3CHClCH_2CCl_3$의 제조 방법을 추가로 제공한다.

배 경 기 술

[0005] 다양한 유형의 폴리우레탄 폼(foam)이 그의 제조를 위하여 발포제(팽창제)를 필요로 한다. 역사적으로, 폴리우레탄 폼은 주요 발포제로서 CFC(클로로플루오로카본) 및 HCFC(하이드로클로로플루오로카본)를 사용하였다. CFC는 성층권 오존의 파괴에 있어서 염소-함유 분자의 영향으로 인해 불리하게 되었다. 또한, CFC의 생성 및 사용은 몬트리올 의정서에 의해 제한되었다. HCFC는 CFC 대체물로서 제안되었으며, 현재 폼 발포제로서 이용된다. 그러나, HCFC가 또한 성층권 오존의 고갈에 기여하는 것으로 밝혀졌으며, 그 결과 그들의 사용이 철저히 검토되어 왔다. HCFC의 광범위한 사용은 몬트리올 의정서 하에 궁극적으로 단계적인 폐지가 예정되어 있다.

[0006] 하이드로플루오로올레핀(HFO)은 낮은 지구 온난화 지수를 갖는 폴리우레탄 및 관련 폼에서 발포제로서 사용되는 화합물의 부류를 나타낸다. HFO의 제조 방법은 이전에 기재되어 있다(예를 들어, 미국 특허 출원 공개 제2007/152200호는 불포화 플루오로카본을 포함하는 소화 및 진화 조성물 및 HFO의 제조 방법을 기재한다). 미국 특허 제8,461,401호는 헥사플루오로-2-부텐(HFO-1336)의 제조 방법을 기재한다. 그러나, 이러한 방법은 액체상에서 수행될 때 수율 손실을 겪는다. 공정의 제1 단계에서 수율 손실을 최소화하기 위하여, 증기상 공정이 이용된다. 전체 공정은 하나의 액체상 단계 및 2개의 기체상 단계를 포함한다. 기체상 반응기를 이용하는 비용은 높을 수 있다.

[0007] 따라서, 비용을 저감시키면서도 수율을 개선한 HFO, 특히 HFO-1336의 제조 방법에 대한 필요성이 존재한다. 하나의 상, 예를 들어, 액체상에서 행해질 수 있는 HFO의 제조 방법에 대한 필요성이 또한 존재한다.

[0008] **참고 문헌의 포함**

[0009] 본 명세서에 언급된 모든 간행물, 특허, 및 특허 출원은 각각의 개별 간행물, 특허 또는 특허 출원이 구체적으로 그리고 개별적으로 표시되어 참고로 포함된 경우와 동일한 정도로 본 명세서에 참고로 포함된다. 상충되는 경우에는, 본 명세서에서의 임의의 정의를 포함하는 본 출원이 좌우할 것이다.

발명의 내용

[0010] (*E*)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부트-2-엔(*E*-$CF_3CH=CHCF_3$; E-1336mzz)을 제조하는 액체상 공정이 본 명세서에서 제공된다. 본 명세서에서 제공된 방법은 $CF_3CH_2CHClCF_3$(346mdf)을 유효량의 염기로 처리하여 *E*-$CF_3CH=CHCF_3$을 포함하는 혼합물을 형성하는 단계를 포함하며, 이 방법은 액체상 공정이다. 일부 실시 형태에서, 혼합물은 *E*-$CF_3CH=CHCF_3$과, 헥사플루오로아이소부틸렌(1336mt), 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부탄(356mff), (E)-1-클로로-1,1,4,4,4-펜타플루오로부트-2-엔(1335lzz) 및 *Z*-$CF_3CH=CHCF_3$ 중 하나 이상을 포함한다.

[0011] 일부 실시 형태에서, 염기는 수산화리튬, 산화리튬, 수산화나트륨, 산화나트륨, 수산화칼륨, 산화칼륨, 수산화루비듐, 산화루비듐, 수산화세슘, 산화세슘, 수산화칼슘, 산화칼슘, 수산화스트론튬, 산화스트론튬, 수산화바륨, 및 산화바륨으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 일부 실시 형태에서, 염기는 수산화칼륨이다. 일부 실시 형태에서, 염기는 수산화나트륨이다. 일부 실시 형태에서, 염기는 수용액 중에 존재한다. 일부 실시 형태에서, 수용액 중의 염기의 농도는 약 4 M 내지 약 12 M이다.

[0012] 일부 실시 형태에서, 본 방법은 상 전이 촉매의 존재 하에 수행된다. 일부 실시 형태에서, 상 전이 촉매는 4차 암모늄 염, 헤테로사이클릭 암모늄 염, 유기 포스포늄 염, 및 비이온성 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 일부 실시 형태에서, 상 전이 촉매는 벤질트라이메틸암모늄 클로라이드, 벤질트라이에틸암모늄 클로라이드, 메틸트라이카프릴암모늄 클로라이드, 메틸트라이부틸암모늄 클로라이드, 메틸트라이옥틸암모늄 클로라이드, 다이메틸다이페닐포스포늄 요오다이드, 메틸트라이페녹시포스포늄 요오다이드, 테트라부틸포스포늄 브로마이드, 테트라부틸포스포늄 클로라이드, 헥사데실트라이부틸포스포늄 브로마이드, 및 DL-α-토코페롤 메톡시폴리에틸렌 글리콜 석시네이트로 이루어진 군으로부터 선택된다. 일부 실시 형태에서, 상 전이 촉매는 메틸트라이옥틸암모늄 클로라이드이다.

[0013] 본 명세서에서 제공된 방법의 일부 실시 형태에서, 염기는 수산화나트륨이고 상 전이 촉매는 메틸트라이옥틸암모늄 클로라이드이다.

[0014] 본 명세서에서 제공된 방법의 일부 실시 형태에서, 혼합물은 헥사플루오로아이소부틸렌(1336mt), 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부탄(356mff), (E)-1-클로로-1,1,4,4,4-펜타플루오로부트-2-엔(1335lzz) 및 *Z*-$CF_3CH=CHCF_3$ 중 하나 이상을 추가로 포함한다. 일부 실시 형태에서, *E*-$CF_3CH=CHCF_3$은 약 95% 이상의 수율로 생성된다. 일부 실시 형

태에서, *E*-$CF_3CH=CHCF_3$은 혼합물의 다른 성분들에 대해 약 99 몰% 이상의 선택성으로 생성된다.

[0015] 본 명세서에서 제공된 방법의 일부 실시 형태에서, *E*-$CF_3CH=CHCF_3$은 혼합물로부터 실질적으로 단리된다.

[0016] 일부 실시 형태에서, 본 방법은 $CF_3CH_2CHClCF_3$(346mdf)을 제조하는 단계를 포함한다. 일부 실시 형태에서, $CF_3CH_2CHClCF_3$은 촉매의 존재 하에 $CF_3CHClCH_2CCl_3$(343jfd)을 HF와 접촉시키는 단계를 포함하는 제2 공정에 따라 제조되며, 제2 공정은 액체상 공정이다.

[0017] 일부 실시 형태에서, 촉매는 금속 할로겐화물이다. 일부 실시 형태에서, 금속 할로겐화물은 SbF_5, $SbCl_5$, $SbCl_3$, $SnCl_4$, $TaCl_5$, $TiCl_4$, $NbCl_5$, $MoCl_6$, WCl_6, 안티몬(V) 클로로플루오라이드, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 일부 실시 형태에서, 금속 할로겐화물은 SbF_5이다. 일부 실시 형태에서, 금속 할로겐화물은 $TaCl_5$이다. 일부 실시 형태에서, 금속 할로겐화물은 안티몬(V) 클로로플루오라이드이다.

[0018] 일부 실시 형태에서, 제2 공정은 약 50℃ 내지 약 100℃의 온도에서 수행된다.

[0019] 일부 실시 형태에서, $CF_3CH_2CHClCF_3$은 약 93% 이상의 수율로 생성된다. 일부 실시 형태에서, $CF_3CH_2CHClCF_3$은 약 95% 이상의 수율로 생성된다.

[0020] 일부 실시 형태에서, 본 방법은 $CF_3CHClCH_2CCl_3$(343jfd)을 제조하는 단계를 포함한다. 일부 실시 형태에서, $CF_3CHClCH_2CCl_3$은 금속을 포함하는 촉매 및 유기인 화합물의 존재 하에 사염화탄소를 3,3,3-트라이플루오로프로펜과 접촉시키는 단계를 포함하는 제3 공정에 의해 제조되며, 제3 공정은 액체상 공정이다.

[0021] 일부 실시 형태에서, 유기인 화합물은 포스페이트 에스테르, 포스페이트 아미드, 포스폰산, 포스폰산 에스테르, 포스핀산, 포스핀산 에스테르, 포스핀 옥사이드, 포스핀 이미드, 포스포늄 염, 포스포렌, 포스파이트, 포스포네이트, 포스피나이트, 및 포스핀으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 일부 실시 형태에서, 유기인 화합물은 포스페이트, 다이포스페이트, 트라이포스페이트, 및 트라이알킬포스페이트로 이루어진 군으로부터 선택된다. 일부 실시 형태에서, 유기인 화합물은 트라이부틸포스페이트이다.

[0022] 일부 실시 형태에서, 촉매의 금속은 Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Cr, 및 Mn으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 일부 실시 형태에서, 금속은 Fe이다.

[0023] 일부 실시 형태에서, 제3 공정은 약 100℃ 내지 약 120℃의 온도에서 일어난다.

[0024] *E*-$CF_3CH=CHCF_3$의 제조 방법이 본 명세서에서 제공되며, 이 제조 방법은 (a) 금속을 포함하는 촉매 및 유기인 화합물의 존재 하에 사염화탄소를 3,3,3-트라이플루오로프로펜과 접촉시켜 $CF_3CHClCH_2CCl_3$을 생성하는 단계; (b) 촉매의 존재 하에 $CF_3CHClCH_2CCl_3$을 HF와 접촉시켜 $CF_3CH_2CHClCF_3$을 생성하는 단계; 및 (c) $CF_3CH_2CHClCF_3$을 유효량의 염기로 처리하여 *E*-$CF_3CH=CHCF_3$을 포함하는 혼합물을 형성하는 단계를 포함하며, 이 제조 방법은 액체상 공정이다. 일부 실시 형태에서, 단계 (c)는 상 전이 촉매의 존재 하에 수행된다. 일부 실시 형태에서, 혼합물은 헥사플루오로아이소부틸렌(1336mt), 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부탄(356mff), (E)-1-클로로-1,1,4,4,4-펜타플루오로부트-2-엔(1335lzz) 및 *Z*-$CF_3CH=CHCF_3$ 중 하나 이상을 추가로 포함한다. 일부 실시 형태에서, *E*-$CF_3CH=CHCF_3$은 혼합물로부터 실질적으로 단리된다.

[0025] *E*-$CF_3CH=CHCF_3$의 제조 방법이 본 명세서에서 제공되며, 이 제조 방법은 (a) 금속을 포함하는 촉매 및 유기인 화합물의 존재 하에 사염화탄소를 3,3,3-트라이플루오로프로펜과 접촉시켜 $CF_3CHClCH_2CCl_3$을 생성하는 단계; (b) 촉매의 존재 하에 $CF_3CHClCH_2CCl_3$을 HF와 접촉시켜 $CF_3CH_2CHClCF_3$을 생성하는 단계; 및 (c) 상 전이 촉매의 존재 하에 $CF_3CH_2CHClCF_3$을 유효량의 염기로 처리하여 *E*-$CF_3CH=CHCF_3$을 포함하는 혼합물을 형성하는 단계를 포함하며, 이 제조 방법은 액체상 공정이다. 일부 실시 형태에서, 단계 (c)의 염기는 수산화나트륨이다. 일부 실시 형태에서, 혼합물은 헥사플루오로아이소부틸렌(1336mt), 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부탄(356mff), (E)-1-클로로-1,1,4,4,4-펜타플루오로부트-2-엔(1335lzz) 및 *Z*-$CF_3CH=CHCF_3$ 중 하나 이상을 추가로 포함한다. 일부 실시 형태에서, *E*-$CF_3CH=CHCF_3$은 혼합물로부터 실질적으로 단리된다.

[0026] (a) *E*-$CF_3CH=CHCF_3$, 및 (b) 헥사플루오로아이소부틸렌(1336mt), 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부탄(356mff), (E)-1-클로로-1,1,4,4,4-펜타플루오로부트-2-엔(1335lzz) 및 *Z*-$CF_3CH=CHCF_3$으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 추가 화합물을 포함하는 조성물이 또한 본 명세서에서 제공되며, 이 조성물은 약 99 몰% 초과의 *E*-$CF_3CH=CHCF_3$을 포함한다.

[0027] (a) *E*-$CF_3CH=CHCF_3$, 및 (b) 헥사플루오로아이소부틸렌(1336mt), 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부탄(356mff), (E)-1-클로로-1,1,4,4,4-펜타플루오로부트-2-엔(1335lzz) 및 *Z*-$CF_3CH=CHCF_3$으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 추가 화합물을 포함하는, 본 명세서에 기재된 방법에 따라 제조된 조성물이 또한 본 명세서에서 제공되며, 이 조성물은 약 99 몰% 초과의 *E*-$CF_3CH=CHCF_3$을 포함한다.

[0028] 이하에서 뒤따르는 상세한 설명을 참조하여 다른 목적 및 이점이 당업자에게 명백하게 될 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 하이드로플루오로올레핀 (E)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부트-2-엔(*E*-$CF_3CH=CHCF_3$; *E*-1336mzz)은 지구 온난화 지수가 낮은 발포제이다. *E*-$CF_3CH=CHCF_3$(*E*-1336mzz)의 제조 방법이 본 명세서에서 제공된다. 본 방법은,

[0030] (a) 금속을 포함하는 촉매 및 유기인 화합물의 존재 하에 사염화탄소를 3,3,3-트라이플루오로프로펜과 접촉시켜 $CF_3CHClCH_2CCl_3$(343jfd)을 생성하는 단계;

[0031] (b) 촉매의 존재 하에 $CF_3CHClCH_2CCl_3$(343jfd)을 HF와 접촉시켜 $CF_3CH_2CHClCF_3$(346mdf)을 생성하는 단계; 및

[0032] (c) $CF_3CH_2CHClCF_3$(346mdf)을 유효량의 염기로 처리하여 *E*-$CF_3CH=CHCF_3$(*E*-1336mzz)을 포함하는 혼합물을 형성하는 단계를 포함하는 액체상 공정이다.

[0033] 일부 실시 형태에서, 단계 (c)는 상 전이 촉매의 존재 하에 수행된다.

[0034] 일부 실시 형태에서, *E*-$CF_3CH=CHCF_3$(*E*-1336mzz)은 혼합물로부터 실질적으로 단리된다.

[0035] **단계 (a) - $CF_3CHClCH_2CCl_3$(343jfd)의 생성**

[0036] 단계 (a)에서는, 금속을 포함하는 촉매 및 유기인 화합물의 존재 하에 사염화탄소를 3,3,3-트라이플루오로프로펜과 반응시켜 2,4,4,4-테트라클로로-1,1,1-트라이플루오로부탄($CF_3CHClCH_2CCl_3$; 343jfd)을 생성한다. 사염화탄소를 3,3,3-트라이플루오로프로펜과 반응시키는 것은 액체상에서 수행된다.

[0037] 일부 실시 형태에서, 단계 (a)의 유기인 화합물은 포스페이트 에스테르, 포스페이트 아미드, 포스폰산, 포스폰산 에스테르, 포스핀산, 포스핀산 에스테르, 포스핀 옥사이드, 포스핀 이미드, 포스포늄 염, 포스포렌, 포스파이트, 포스포네이트, 포스피나이트, 또는 포스핀이다. 일부 실시 형태에서, 유기인 화합물은 포스페이트, 다이포스페이트, 트라이포스페이트, 또는 트라이알킬포스페이트이다. 일부 실시 형태에서, 유기인 화합물은 트라이부틸포스페이트이다.

[0038] 일부 실시 형태에서, 단계 (a)의 유기인 화합물은 단계 (a)의 반응 혼합물 조성물의 약 0.1 중량% 내지 약 5 중량%, 예를 들어, 단계 (a)의 반응 혼합물 조성물의 약 0.5 중량% 내지 약 2.5 중량%, 또는 약 1 중량% 내지 약 1.5 중량%를 구성한다.

[0039] 일부 실시 형태에서, 단계 (a)의 촉매의 금속은 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 몰리브덴(Mo), 크롬(Cr), 또는 망간(Mn)이다. 일부 실시 형태에서, 금속은 철이다. 일부 실시 형태에서, 금속을 포함하는 촉매는 철 분말이다.

[0040] 일부 실시 형태에서, 단계 (a)의 금속을 포함하는 촉매는 단계 (a)의 반응 혼합물 조성물의 약 0.01 중량% 내지 약 1 중량%, 예를 들어, 조성물의 약 0.1 중량% 내지 약 0.7 중량%, 또는 약 0.3 중량% 내지 약 0.6 중량%를 구성한다. 일부 실시 형태에서, 금속을 포함하는 촉매는 단계 (a)의 반응 혼합물 조성물의 약 0.5 중량%를 구성한다.

[0041] 일부 실시 형태에서, 사염화탄소는 조성물의 약 50 중량% 내지 약 90 중량%, 예를 들어, 단계 (a)의 반응 혼합물 조성물의 약 55 중량% 내지 약 85 중량%, 약 60 중량% 내지 약 80 중량%, 약 65 중량% 내지 약 75 중량%, 또

는 약 68 중량% 내지 약 72 중량%의 양으로 단계 (a)의 반응 혼합물 조성물에 존재할 수 있다.

[0042] 일부 실시 형태에서, 3,3,3-트라이플루오로프로펜은 조성물의 약 10 중량% 내지 약 50 중량%, 예를 들어, 단계 (a)의 반응 혼합물 조성물의 약 15 중량% 내지 약 45 중량%, 약 20 중량% 내지 약 40 중량%, 약 25 중량% 내지 약 35 중량%, 또는 약 28 중량% 내지 약 32 중량%의 양으로 단계 (a)의 반응 혼합물 조성물에 존재할 수 있다.

[0043] 일부 실시 형태에서, 금속을 포함하는 촉매 및 유기인 화합물의 존재 하에 액체상에서 사염화탄소를 3,3,3-트라이플루오로프로펜과 반응시켜 $CF_3CHClCH_2CCl_3$(343jfd)을 생성하는 단계는 약 90℃ 내지 약 130℃, 약 100℃ 내지 약 120℃, 또는 약 105℃ 내지 약 115℃의 온도에서 수행된다. 일부 실시 형태에서, 금속을 포함하는 촉매 및 유기인 화합물의 존재 하에 액체상에서 사염화탄소를 3,3,3-트라이플루오로프로펜과 반응시켜 $CF_3CHClCH_2CCl_3$(343jfd)을 생성하는 단계는 약 90℃, 95℃, 100℃, 105℃, 110℃, 115℃, 120℃, 125℃, 또는 약 130℃의 온도에서 수행된다.

[0044] 일부 실시 형태에서, 금속을 포함하는 촉매 및 유기인 화합물의 존재 하에 액체상에서 사염화탄소를 3,3,3-트라이플루오로프로펜과 반응시켜 $CF_3CHClCH_2CCl_3$(343jfd)을 생성하는 단계는 약 1시간 내지 약 10시간 또는 약 2시간 내지 약 5시간의 시간 동안 수행된다. 일부 실시 형태에서, 금속을 포함하는 촉매 및 유기인 화합물의 존재 하에 액체상에서 사염화탄소를 3,3,3-트라이플루오로프로펜과 반응시켜 $CF_3CHClCH_2CCl_3$(343jfd)을 생성하는 단계는 약 1시간, 2시간, 3시간, 4시간, 5시간, 6시간, 7시간, 8시간, 9시간, 또는 약 10시간의 시간 동안 수행된다.

[0045] 금속을 포함하는 촉매 및 유기인 화합물의 존재 하에 액체상에서 사염화탄소를 3,3,3-트라이플루오로프로펜과 반응시켜 $CF_3CHClCH_2CCl_3$(343jfd)을 생성하는 단계는 약 90℃ 내지 약 130℃, 약 100℃ 내지 약 120℃, 또는 약 105℃ 내지 약 115℃의 온도에서 약 1시간 내지 약 10시간 또는 약 2시간 내지 약 5시간의 시간 동안 수행될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 금속을 포함하는 촉매 및 유기인 화합물의 존재 하에 액체상에서 사염화탄소를 3,3,3-트라이플루오로프로펜과 반응시켜 $CF_3CHClCH_2CCl_3$(343jfd)을 생성하는 단계는 약 105℃ 내지 약 115℃의 온도에서 약 2시간 내지 약 5시간의 시간 동안 수행된다. 일부 실시 형태에서, 금속을 포함하는 촉매 및 유기인 화합물의 존재 하에 액체상에서 사염화탄소를 3,3,3-트라이플루오로프로펜과 반응시켜 $CF_3CHClCH_2CCl_3$(343jfd)을 생성하는 단계는 약 110℃의 온도에서 약 3시간의 시간 동안 수행된다.

[0046] 일부 실시 형태에서, $CF_3CHClCH_2CCl_3$(343jfd)은 단계 (b) 전에 단리된다. 일부 실시 형태에서, $CF_3CHClCH_2CCl_3$(343jfd)은 약 90%, 92%, 94%, 96% 초과, 또는 약 98% 초과의 순도로 단리된다. 일부 실시 형태에서, 순도는 크로마토그래피에 의해 측정된다. 일부 실시 형태에서, 순도는 기체 크로마토그래피(GC) 분석에 의해 결정된다.

[0047] 일부 실시 형태에서, 3,3,3-트라이플루오로프로펜의 약 95% 이상이 $CF_3CHClCH_2CCl_3$(343jfd)으로 전환된다. 예를 들어, 3,3,3-트라이플루오로프로펜의 약 95%, 96%, 97%, 98%, 99%, 또는 100%가 $CF_3CHClCH_2CCl_3$(343jfd)으로 전환된다. 일부 실시 형태에서, $CF_3CHClCH_2CCl_3$(343jfd)은 혼합물의 다른 성분들에 대해 약 80 몰% 내지 약 100 몰%, 또는 약 85 몰% 내지 약 95 몰%, 또는 약 87 몰% 내지 약 90 몰%의 선택성으로 생성된다.

[0048] **단계 (b) - $CF_3CH_2CHClCF_3$(346mdf)의 생성**

[0049] 단계 (b)에서는, 촉매의 존재 하에 $CF_3CHClCH_2CCl_3$(343jfd)을 플루오르화수소(HF)로 처리하여 2-클로로-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부탄($CF_3CH_2CHClCF_3$; 346mdf)을 생성한다. $CF_3CHClCH_2CCl_3$(343jfd)을 HF와 반응시키는 단계는 액체상에서 수행된다.

[0050] 일부 실시 형태에서, 단계 (b)의 촉매는 금속 할로겐화물이다. 일부 실시 형태에서, 금속 할로겐화물은 SbF_5, $SbCl_5$, $SbCl_3$, $SnCl_4$, $TaCl_5$, $TiCl_4$, $NbCl_5$, $MoCl_6$, WCl_6, 안티몬(V) 클로로플루오라이드, 또는 이들의 조합이다. 일부 실시 형태에서, 촉매는 SbF_5, $TaCl_5$, 안티몬(V) 클로로플루오라이드, 또는 이들의 조합이다. 일부 실시 형태에서, 촉매는 SbF_5이다. 일부 실시 형태에서, 촉매는 $TaCl_5$이다. 일부 실시 형태에서, 촉매는 안티몬(V) 클로로플루오라이드이다.

[0051] 일부 실시 형태에서, 단계 (b)의 촉매는 단계 (b)의 반응 혼합물 조성물의 약 0.1 중량% 내지 약 20 중량%, 예를 들어, 조성물의 약 1 중량% 내지 약 15 중량%, 또는 약 5 중량% 내지 약 10 중량%, 또는 약 10 중량% 내지 약 15 중량%를 구성한다. 일부 실시 형태에서, 촉매는 단계 (b)의 반응 혼합물 조성물의 약 8 중량% 내지 약 10 중량% 또는 약 12 중량% 내지 약 15 중량%를 구성한다.

[0052] 일부 실시 형태에서, $CF_3CHClCH_2CCl_3$(343jfd)은 조성물의 약 20 중량% 내지 약 50 중량%, 예를 들어, 단계 (b)의 반응 혼합물 조성물의 약 25 중량% 내지 약 45 중량%, 약 30 중량% 내지 약 40 중량%, 또는 약 32 중량% 내지 약 35 중량%의 양으로 단계 (b)의 반응 혼합물 조성물에 존재할 수 있다.

[0053] 일부 실시 형태에서, HF는 조성물의 약 40 중량% 내지 약 70 중량%, 예를 들어, 단계 (b)의 반응 혼합물 조성물의 약 45 중량% 내지 약 65 중량%, 약 50 중량% 내지 약 60 중량%, 또는 약 52 중량% 내지 약 56 중량%의 양으로 단계 (b)의 반응 혼합물 조성물에 존재할 수 있다.

[0054] 일부 실시 형태에서, 단계 (b)의 반응물들은 동시에 함께 첨가될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 단계 (b)의 반응물들은 순차적으로 임의의 순서로 첨가될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 단계 (b)의 반응물들은 하기 순서로 순차적으로 첨가된다: (1) 촉매; (2) HF; (3) $CF_3CHClCH_2CCl_3$(343jfd).

[0055] 일부 실시 형태에서, 촉매의 첨가 후에, 단계 (b)의 반응 혼합물 조성물은 약 0℃ 내지 약 20℃, 예를 들어, 약 0℃, 5℃, 10℃, 15℃, 또는 약 20℃의 온도로 냉각된다. 일부 실시 형태에서, 촉매의 첨가 후에, 단계 (b)의 반응 혼합물 조성물은 HF의 첨가 전에 약 0℃ 내지 약 20℃의 온도로 냉각된다.

[0056] 일부 실시 형태에서, HF의 첨가 후에, 단계 (b)의 반응 혼합물 조성물은 약 90℃ 내지 약 120℃, 또는 약 100℃ 내지 약 110℃, 예를 들어, 약 90℃, 95℃, 100℃, 105℃, 110℃, 115℃, 또는 약 20℃의 온도로 가열된다. 일부 실시 형태에서, 가열은 약 30분 내지 약 5시간 또는 약 30분, 1시간, 2시간, 3시간, 4시간, 또는 약 5시간의 시간 동안 수행된다. 일부 실시 형태에서, 단계 (b)의 반응 혼합물 조성물은 약 30분 내지 약 5시간의 시간 동안 약 90℃ 내지 약 120℃, 또는 약 100℃ 내지 약 110℃의 온도로 가열된다. 일부 실시 형태에서, HF의 첨가 후에, 단계 (b)의 반응 혼합물 조성물은 $CF_3CHClCH_2CCl_3$(343jfd)의 첨가 전에 약 30분 내지 약 5시간의 시간 동안 약 90℃ 내지 약 120℃ 또는 약 100℃ 내지 약 110℃의 온도로 가열된다.

[0057] 일부 실시 형태에서, HF의 첨가 후에, 단계 (b)의 반응 혼합물 조성물은 약 0℃ 내지 약 20℃, 예를 들어, 약 0℃, 5℃, 10℃, 15℃, 또는 약 20℃의 온도로 냉각된다. 일부 실시 형태에서, HF의 첨가 후에, 단계 (b)의 반응 혼합물 조성물은 $CF_3CHClCH_2CCl_3$(343jfd)의 첨가 전에 약 0℃ 내지 약 20℃의 온도로 냉각된다.

[0058] 일부 실시 형태에서, HF의 첨가 후에, 단계 (b)의 반응 혼합물 조성물은 약 30분 내지 약 5시간의 시간 동안 약 90℃ 내지 약 120℃ 또는 약 100℃ 내지 약 110℃의 온도로 가열된 후에, $CF_3CHClCH_2CCl_3$(343jfd)의 첨가 전에 약 0℃ 내지 약 20℃의 온도로 냉각된다.

[0059] 일부 실시 형태에서, $CF_3CHClCH_2CCl_3$(343jfd)의 첨가 후에, 단계 (b)의 반응 혼합물 조성물은 약 50℃ 내지 약 150℃, 약 75℃ 내지 약 130℃, 또는 약 100℃ 내지 약 115℃의 온도로 가열된다. 일부 실시 형태에서, $CF_3CHClCH_2CCl_3$(343jfd)의 첨가 후에, 단계 (b)의 반응 혼합물 조성물은 약 50℃, 55℃, 60℃, 65℃, 70℃, 75℃, 80℃, 85℃, 90℃, 95℃, 100℃, 105℃, 110℃, 115℃, 120℃, 125℃, 130℃, 135℃, 140℃, 145℃, 또는 약 150℃의 온도로 가열된다. 일부 실시 형태에서, $CF_3CHClCH_2CCl_3$(343jfd)의 첨가 후에, 단계 (b)의 반응 혼합물 조성물은 약 5시간 내지 약 30시간 또는 약 15시간 내지 약 25시간의 시간 동안 가열된다. 일부 실시 형태에서, $CF_3CHClCH_2CCl_3$(343jfd)의 첨가 후에, 단계 (b)의 반응 혼합물 조성물은 약 5시간, 10시간, 15시간, 20시간, 24시간, 또는 약 30시간의 시간 동안 가열된다. 일부 실시 형태에서, $CF_3CHClCH_2CCl_3$(343jfd)의 첨가 후에, 단계 (b)의 반응 혼합물 조성물은 약 5시간 내지 약 30시간 또는 약 15시간 내지 약 25시간의 시간 동안 약 50℃ 내지 약 150℃, 약 75℃ 내지 약 130℃, 또는 약 100℃ 내지 약 115℃의 온도로 가열된다.

[0060] 일부 실시 형태에서, 촉매의 존재 하에 $CF_3CHClCH_2CCl_3$(343jfd)과 HF 사이의 액체상 반응에서 생성되는 $CF_3CH_2CHClCF_3$(346mdf)은 단계 (c) 전에 단리된다. 일부 실시 형태에서, $CF_3CH_2CHClCF_3$(346mdf)은 약 90 몰%, 91 몰%, 92 몰%, 93 몰%, 94 몰%, 95 몰%, 96 몰%, 97 몰%, 98 몰% 초과, 또는 약 99 몰% 초과의 순도로 단리된다. 일부 실시 형태에서, 순도는 크로마토그래피에 의해 측정된다. 일부 실시 형태에서, 순도는 기체 크로

마토그래피(GC) 분석에 의해 결정된다.

[0061] 일부 실시 형태에서, $CF_3CHClCH_2CCl_3$(343jfd)의 약 95% 이상이 $CF_3CH_2CHClCF_3$(346mdf)으로 전환된다. 예를 들어, $CF_3CHClCH_2CCl_3$(343jfd)의 약 95%, 96%, 97%, 98%, 99%, 또는 100%가 $CF_3CH_2CHClCF_3$(346mdf)으로 전환된다.

[0062] 일부 실시 형태에서, 촉매의 존재 하에 $CF_3CHClCH_2CCl_3$(343jfd)과 HF 사이의 액체상 반응에서, $CF_3CH_2CHClCF_3$(346mdf)은 약 90%, 91%, 92%, 93%, 94%, 95%, 96%, 97%, 98%, 또는 99% 초과의 수율로 생성된다.

[0063] **단계 (c) - *E*-$CF_3CH=CHCF_3$(*E*-1336mzz)의 생성**

[0064] 단계 (c)에서는, $CF_3CH_2CHClCF_3$(346mdf)을 유효량의 염기로 처리하여 *E*-$CF_3CH=CHCF_3$(*E*-1336mzz)을 포함하는 혼합물을 형성한다. $CF_3CH_2CHClCF_3$(346mdf)을 유효량의 염기와 반응시켜 *E*-$CF_3CH=CHCF_3$(*E*-1336mzz)을 포함하는 혼합물을 형성하는 단계는 액체상에서 수행된다.

[0065] 일부 실시 형태에서, 단계 (c)의 염기는 무기 염기이다. 일부 실시 형태에서, 단계 (c)의 염기는 수산화리튬, 산화리튬, 수산화나트륨, 산화나트륨, 수산화칼륨, 산화칼륨, 수산화루비듐, 산화루비듐, 수산화세슘, 산화세슘, 수산화칼슘, 산화칼슘, 수산화스트론튬, 산화스트론튬, 수산화바륨, 및 산화바륨이다. 일부 실시 형태에서, 염기는 수산화칼륨이다. 일부 실시 형태에서, 염기는 수산화나트륨이다.

[0066] 일부 실시 형태에서, 단계 (c)의 염기는 수용액 중에 존재한다. 일부 실시 형태에서, 수용액 중의 염기의 농도는 약 1 M 내지 약 12 M, 또는 약 4 M 내지 약 12 M, 또는 약 5 M 내지 약 10 M이다. 일부 실시 형태에서, 수용액 중의 염기의 농도는 약 5 M 또는 약 10 M이다.

[0067] 일부 실시 형태에서, $CF_3CH_2CHClCF_3$(346mdf)은 조성물의 약 20 중량% 내지 약 60 중량%, 예를 들어, 단계 (c)의 반응 혼합물 조성물의 약 25 중량% 내지 약 55 중량%, 약 30 중량% 내지 약 50 중량%, 또는 약 35 중량% 내지 약 45 중량%의 양으로 단계 (c)의 반응 혼합물 조성물에 존재할 수 있다.

[0068] 일부 실시 형태에서, 단계 (c)는 상 전이 촉매의 존재 하에 수행된다. 일부 실시 형태에서, 상 전이 촉매는 4차 암모늄 염, 헤테로사이클릭 암모늄 염, 유기 포스포늄 염, 또는 비이온성 화합물이다. 일부 실시 형태에서, 상 전이 촉매는 벤질트라이메틸암모늄 클로라이드, 벤질트라이에틸암모늄 클로라이드, 메틸트라이카프릴암모늄 클로라이드, 메틸트라이부틸암모늄 클로라이드, 메틸트라이옥틸암모늄 클로라이드, 다이메틸다이페닐포스포늄 요오다이드, 메틸트라이페녹시포스포늄 요오다이드, 테트라부틸포스포늄 브로마이드, 테트라부틸포스포늄 클로라이드, 헥사데실트라이부틸포스포늄 브로마이드, 또는 DL-α-토코페롤 메톡시폴리에틸렌 글리콜 석시네이트이다. 일부 실시 형태에서, 상 전이 촉매는 메틸트라이옥틸암모늄 클로라이드이다. 구매가능한 예시적인 메틸트라이옥틸암모늄 클로라이드 상 전이 촉매는 알리콰트(Aliquat)(등록상표) 336(미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마 알드리치(Sigma Aldrich))이다.

[0069] 일부 실시 형태에서, 상 전이 촉매는 조성물의 약 0.01 중량% 내지 약 5 중량%, 예를 들어, 단계 (c)의 반응 혼합물 조성물의 약 0.1 중량% 내지 약 2.5 중량%, 약 0.5 중량% 내지 약 1.5 중량%, 또는 약 0.9 중량% 내지 약 1.3 중량%의 양으로 단계 (c)의 반응 혼합물 조성물에 존재할 수 있다.

[0070] 일부 실시 형태에서, $CF_3CH_2CHClCF_3$(346mdf)을 유효량의 염기와 반응시켜 *E*-$CF_3CH=CHCF_3$(*E*-1336mzz)을 포함하는 혼합물을 형성하는 단계는 약 50℃ 내지 약 100℃, 약 60℃ 내지 약 90℃, 또는 약 60℃ 내지 약 80℃의 온도에서 수행된다. 일부 실시 형태에서, $CF_3CH_2CHClCF_3$(346mdf)을 유효량의 염기와 반응시켜 *E*-$CF_3CH=CHCF_3$(*E*-1336mzz)을 포함하는 혼합물을 형성하는 단계는 약 50℃, 55℃, 60℃, 65℃, 70℃, 75℃, 80℃, 85℃, 90℃, 95℃, 또는 약 100℃의 온도에서 수행된다.

[0071] 일부 실시 형태에서, $CF_3CH_2CHClCF_3$(346mdf)을 유효량의 염기와 반응시켜 *E*-$CF_3CH=CHCF_3$(*E*-1336mzz)을 포함하는 혼합물을 형성하는 단계는 약 1시간 내지 약 10시간 또는 약 2시간 내지 약 5시간의 시간 동안 수행된다. 일부 실시 형태에서, $CF_3CH_2CHClCF_3$(346mdf)을 유효량의 염기와 반응시켜 *E*-$CF_3CH=CHCF_3$(*E*-1336mzz)을 포함하는 혼합물을 형성하는 단계는 약 1시간, 2시간, 3시간, 4시간, 5시간, 6시간, 7시간, 8시간, 9시간, 또는 약 10시간의 시간 동안 수행된다.

[0072] $CF_3CH_2CHClCF_3$(346mdf)을 유효량의 염기와 반응시켜 *E*-$CF_3CH=CHCF_3$(*E*-1336mzz)을 포함하는 혼합물을 형성하는 단계는 약 50℃ 내지 약 100℃, 약 60℃ 내지 약 90℃, 또는 약 60℃ 내지 약 80℃의 온도에서 약 1시간 내지 약 10시간 또는 약 2시간 내지 약 5시간의 시간 동안 수행될 수 있다. 일부 실시 형태에서, $CF_3CH_2CHClCF_3$(346mdf)을 유효량의 염기와 반응시켜 *E*-$CF_3CH=CHCF_3$(*E*-1336mzz)을 포함하는 혼합물을 형성하는 단계는 약 60℃ 내지 약 80℃의 온도에서 약 1시간 내지 약 3시간의 시간 동안 수행된다. 일부 실시 형태에서, $CF_3CH_2CHClCF_3$(346mdf)을 유효량의 염기와 반응시켜 *E*-$CF_3CH=CHCF_3$(*E*-1336mzz)을 포함하는 혼합물을 형성하는 단계는 약 70℃의 온도에서 약 2시간의 시간 동안 수행된다.

[0073] 일부 실시 형태에서, $CF_3CH_2CHClCF_3$(346mdf)을 유효량의 염기와 반응시켜 *E*-$CF_3CH=CHCF_3$(*E*-1336mzz)을 포함하는 혼합물을 형성하는 단계는 또한 헥사플루오로아이소부틸렌(1336mt), 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부탄(356mff), (E)-1-클로로-1,1,4,4,4-펜타플루오로부트-2-엔(1335lzz) 및 *Z*-$CF_3CH=CHCF_3$ 중 하나 이상을 생성한다.

[0074] 일부 실시 형태에서, *E*-$CF_3CH=CHCF_3$(*E*-1336mzz)은 혼합물로부터 실질적으로 단리된다. 일부 실시 형태에서, *E*-$CF_3CH=CHCF_3$(*E*-1336mzz)은 약 90%, 92%, 94%, 95%, 96%, 97%, 98%, 또는 99% 초과의 수율로 형성된다. 일부 실시 형태에서, *E*-$CF_3CH=CHCF_3$(*E*-1336mzz)의 수율은 95% 초과이다.

[0075] 일부 실시 형태에서, *E*-$CF_3CH=CHCF_3$(*E*-1336mzz)은 반응 혼합물의 다른 성분들에 대해 약 95 몰%, 96 몰%, 97 몰%, 98 몰%, 또는 99 몰% 초과의 선택성으로 생성된다. 일부 실시 형태에서, *E*-$CF_3CH=CHCF_3$(*E*-1336mzz)은 반응 혼합물의 다른 성분들에 대해 약 99 몰% 이상의 선택성으로 생성된다.

[0076] **조성물**

[0077] *E*-$CF_3CH=CHCF_3$(*E*-1336mzz)을 포함하는 조성물이 또한 본 명세서에서 제공된다. 일부 실시 형태에서, 조성물은 *E*-$CF_3CH=CHCF_3$(*E*-1336mzz) 및 하나 이상의 추가 화합물을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 조성물은 *E*-$CF_3CH=CHCF_3$(*E*-1336mzz)과, 헥사플루오로아이소부틸렌(1336mt), 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부탄(356mff), (E)-1-클로로-1,1,4,4,4-펜타플루오로부트-2-엔(1335lzz) 및 *Z*-$CF_3CH=CHCF_3$으로부터 선택되는 하나 이상의 추가 성분을 포함한다.

[0078] 일부 실시 형태에서, 조성물은 약 90 몰%, 91 몰%, 92 몰%, 93 몰%, 94 몰%, 95 몰%, 96 몰%, 97 몰%, 98 몰% 초과, 또는 약 99 몰% 초과의 *E*-$CF_3CH=CHCF_3$(*E*-1336mzz)을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 조성물은 약 99 몰% 초과의 *E*-$CF_3CH=CHCF_3$(*E*-1336mzz)을 포함한다.

[0079] 본 명세서에 기재된 방법에 따라 제조된 조성물이 또한 본 명세서에서 제공된다. 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 기재된 방법에 의해 제조된 조성물은 *E*-$CF_3CH=CHCF_3$(*E*-1336mzz)을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 기재된 방법에 의해 제조된 조성물은 *E*-$CF_3CH=CHCF_3$(*E*-1336mzz) 및 하나 이상의 추가 화합물을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 기재된 방법에 의해 제조된 조성물은 *E*-$CF_3CH=CHCF_3$(*E*-1336mzz)과, 헥사플루오로아이소부틸렌(1336mt), 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부탄(356mff), (E)-1-클로로-1,1,4,4,4-펜타플루오로부트-2-엔(1335lzz) 및 *Z*-$CF_3CH=CHCF_3$으로부터 선택되는 하나 이상의 추가 성분을 포함한다.

[0080] 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 기재된 방법에 의해 제조된 조성물은 약 90 몰%, 91 몰%, 92 몰%, 93 몰%, 94 몰%, 95 몰%, 96 몰%, 97 몰%, 98 몰% 초과, 또는 약 99 몰% 초과의 *E*-$CF_3CH=CHCF_3$(*E*-1336mzz)을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 기재된 방법에 의해 제조된 조성물은 약 99 몰% 초과의 *E*-$CF_3CH=CHCF_3$(*E*-1336mzz)을 포함한다.

[0081] **실시예**

[0082] 본 발명을 하기 실시예에서 추가로 설명한다. 이러한 실시예는 바람직한 실시 형태를 나타내면서 오직 예로서 주어지는 것으로 이해되어야만 한다. 당업자라면, 상기 논의 및 이러한 실시예로부터 바람직한 특징을 확인할 수 있으며, 본 발명의 사상 및 범주를 벗어나지 않고서도 본 발명을 다양하게 변경하고 수정하여 본 발명을 다

양한 용도 및 조건에 적합하게 할 수 있다.

[0083] 재료

[0084] 철 분말, 사염화탄소, 알리콰트(등록상표) 336 및 수산화나트륨은 미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마 알드리치로부터 입수가능하였다. 플루오르화수소, $SbCl_5$ 및 3,3,3-트라이플루오로프로펜은 신퀘스트 랩스, 인크.(Synquest Labs, Inc.)로부터 구매하였다.

[0085] 실시예 1: 343jfd의 제조

[0086] 3,3,3-트라이플루오로프로펜(66 g, 0.68 mol)을 400 mL 하스텔로이(Hastelloy) 반응기 내의 사염화탄소(158 g, 1.0 mol), Fe 분말(1.12 g, 0.02 mol) 및 트라이부틸포스페이트(2.66, 0.01 mol)의 혼합물에 첨가하였다. 반응기를 3시간 동안 약 110℃로 가열하였다. 혼합물(217 g)을 용기로 옮기고 GC에 의해 분석하였다(100% 3,3,3-트라이플루오로프로펜 전환율, 343jfd에 대한 88% 선택성). 동일한 반응을 2회 반복하고, 재료의 3개의 배치(batch)를 모두 합하였다. 후속 분별에 의해 299 g의 98% 순도 $CCl_3CH_2CHClCF_3$(343jfd)을 얻었다. b.p. 92 내지 94℃/140 토르. ^1H NMR ($CDCl_3$, 400 ㎒) δ: 4.52 (^1H, q-d-d, $J^1=J^2=6.9$ Hz, $J^3=1.8$ Hz), 3.44 (^1H, d-d, $J^1=16.0$ Hz, $J^2=1.9$ Hz), 3.26 (^1H, d-d, $J^1=16.0$ Hz, $J^2=7.6$ Hz). ^{19}F NMR ($CDCl_3$, 376 ㎒) δ: -74.85 (3F, d, J=6.9 Hz). MS (EI): 213 (M+-Cl).

[0087] 실시예 2: 346mdf의 제조

[0088] *SbF_5 촉매*

[0089] 240 mL 하스텔로이 C 용기를 SbF_5로 충전하고 드라이아이스/아세톤으로 20℃로 냉각하였다. HF를 첨가하고, 용기를 냉각하고 3회 배기시켰다. $CCl_3CH_2CHClCF_3$(343jfd)을 첨가하고 용기를 N_2로 3회 퍼징하였다. 이어서, 반응 용기를 원하는 온도로 가열하고 20시간 동안 진탕하였다. 50 g의 얼음물을 첨가하여 반응물을 켄칭(quenching)하였다. 이어서, 생성물 분포를 GC에 의해 분석하였으며, 이는 표 1에 나타나 있다.

[0090] *$TaCl_5$ 촉매*

[0091] $TaCl_5$(10.5 g)를 210 mL 하스텔로이 C 반응기에 첨가한 후에 HF(49 g)를 첨가하였다. 반응 혼합물을 1시간 동안 100℃로 가열하고 이어서 0℃로 냉각하였다. $CCl_3CH_2CHClCF_3$(343jfd)을 첨가하고 반응물을 20시간 동안 100℃로 다시 가열하였다. 50 g의 얼음물을 첨가하여 반응물을 켄칭하였다. 이어서, 생성물 분포를 GC에 의해 분석하였으며, 이는 표 1에 나타나 있다.

[0092] [표 1]

생성물 분포

[0093]

	1	2	3	4
반응물				
343jfd	30 g (0.12 mol)	30 g (0.12 mol)	30 g (0.12 mol)	29 g (0.12 mol)
HF	48 g (2.4 mol)	48 g (2.4 mol)	48 g (2.4 mol)	49 g (2.4 mol)
촉매	SbF_5 - 8.0 g (0.037 mol)	SbF_5 - 8.0 g (0.037 mol)	SbF_5 - 8.0 g (0.037 mol)	$TaCl_5$ – 12.5 g (0.035 mol)
생성물				
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
미지 성분 (%)	0.9	1	1.8	2.4
온도 (°C)	50	75	100	130
전환율 (%)	100	100	100	100

[0094] $CF_3CH_2CHClCF_3$ (346mdf): b.p. 48 내지 49℃. ^1H NMR ($CDCl_3$, 400 ㎒) δ: 4.36 (^1H, q-d-d, $J^1=J^2=6.9$ Hz, $J^3=1.8$ Hz), 2.90-2.80 (^1H, m), 2.72-2.61(^1H, m). ^{19}F NMR ($CDCl_3$, 376 ㎒) δ: -64.84 - -64.93 (3F, s),

-76.17 - -76.25 (3F, s). MS (EI): 200 (M+).

[0095] 실시예 3: *E*-$CF_3CH=CHCF_3$(*E*-1336mzz)의 제조

[0096] 0.27 g의 메틸트라이옥틸암모늄 클로라이드(알리콰트(등록상표) 336)의 존재 하에 실온(RT)에서 346mdf(10 g, 0.05 mol) 및 물(6.8 mL)에 NaOH(6 mL, 0.06 mol)의 수용액을 첨가하였다. 첨가 후에 반응 온도를 70℃로 올리고, 기체 크로마토그래피를 사용하여 반응을 모니터링하였다. 2시간 후에, 7.2 g의 생성물 *E*-$CF_3CH=CHCF_3$(*E*-1336mzz)을 드라이아이스 트랩에서 수집하였다(*E*-1336mzz 선택성 99.4%, 수율: 95.4%).

[0097] 실시예 4: *E*-$CF_3CH=CHCF_3$(*E*-1336mzz)의 제조

[0098] 실온(RT)에서 346mdf(10 g, 0.05 mol) 및 물(6.8 mL)에 KOH(6 mL, 0.06 mol)의 수용액을 첨가하였다. 첨가 후에 반응 온도를 70℃로 올리고, 기체 크로마토그래피를 사용하여 반응을 모니터링하였다. 2시간 후에, 7.6 g의 생성물 E-CF3CH=CHCF3(E-1336mzz)을 드라이아이스 트랩에서 수집하였다(E-1336mzz 선택성 99.5%, 수율: 96%).

[0099] 생성물 조성이 하기 표 2에 나타나 있으며 99% 초과의 E-1336mzz를 함유한다.

[0100] [표 2]

생성물 조성

생성물
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 ($CF_2ClCH=CHCF_3$)

[0101]

[0102] 비교예: *E*-$CF_3CH=CHCF_3$(*E*-1336mzz)의 제조

[0103] 실온(RT)에서 346mdf(10 g, 0.05 mol) 및 물(6.8 mL)에 NaOH(6 mL, 0.06 mol)의 수용액을 첨가하였다. 첨가 후에 반응 온도를 70℃로 올리고, 기체 크로마토그래피를 사용하여 반응을 모니터링하였다. 2시간 후에, 0.1 g의 생성물 *E*-$CF_3CH=CHCF_3$(*E*-1336mzz)을 드라이아이스 트랩에서 수집하였다(수율: 1% 미만).

[0104] **기타 실시 형태**

[0105] 1. 일부 실시 형태에서, 본 출원은 $CF_3CH_2CHClCF_3$을 유효량의 염기로 처리하여 *E*-$CF_3CH=CHCF_3$을 포함하는 혼합물을 형성하는 단계를 포함하는, *E*-$CF_3CH=CHCF_3$의 제조 방법을 제공하며, 이 제조 방법은 액체상 공정이다.

[0106] 2. 일부 실시 형태에서, 본 출원은 $CF_3CH_2CHClCF_3$을 유효량의 염기로 처리하여 *E*-$CF_3CH=CHCF_3$과, 헥사플루오로아이소부틸렌(1336mt), 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부탄(356mff), (E)-1-클로로-1,1,4,4,4-펜타플루오로부트-2-엔(1335lzz) 및 *Z*-$CF_3CH=CHCF_3$ 중 하나 이상을 포함하는 혼합물을 형성하는 단계를 포함하는, *E*-$CF_3CH=CHCF_3$의 제조 방법을 제공하며, 이 제조 방법은 액체상 공정이다.

[0107] 3. 염기는 수산화리튬, 산화리튬, 수산화나트륨, 산화나트륨, 수산화칼륨, 산화칼륨, 수산화루비듐, 산화루비듐, 수산화세슘, 산화세슘, 수산화칼슘, 산화칼슘, 수산화스트론튬, 산화스트론튬, 수산화바륨, 및 산화바륨으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 실시 형태 1 또는 실시 형태 2의 제조 방법.

[0108] 4. 염기는 수산화칼륨인, 실시 형태 1 또는 실시 형태 2의 제조 방법.

[0109] 5. 염기는 수산화나트륨인, 실시 형태 1 또는 실시 형태 2의 제조 방법.

[0110] 6. 염기는 수용액 중에 존재하는, 실시 형태 1 내지 실시 형태 5 중 어느 한 실시 형태의 제조 방법.

[0111] 7. 수용액 중의 염기의 농도는 약 4 M 내지 약 12 M인, 실시 형태 6의 제조 방법.

[0112] 8. 상 전이 촉매의 존재 하에 수행되는, 실시 형태 1 내지 실시 형태 7 중 어느 한 실시 형태의 제조

방법.

[0113] 9. 상 전이 촉매는 4차 암모늄 염, 헤테로사이클릭 암모늄 염, 유기 포스포늄 염, 및 비이온성 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는, 실시 형태 8의 제조 방법.

[0114] 10. 상 전이 촉매는 벤질트라이메틸암모늄 클로라이드, 벤질트라이에틸암모늄 클로라이드, 메틸트라이카프릴암모늄 클로라이드, 메틸트라이부틸암모늄 클로라이드, 메틸트라이옥틸암모늄 클로라이드, 다이메틸다이페닐포스포늄 요오다이드, 메틸트라이페녹시포스포늄 요오다이드, 테트라부틸포스포늄 브로마이드, 테트라부틸포스포늄 클로라이드, 헥사데실트라이부틸포스포늄 브로마이드, 및 DL-α-토코페롤 메톡시폴리에틸렌 글리콜 석시네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는, 실시 형태 8 또는 실시 형태 9의 제조 방법.

[0115] 11. 상 전이 촉매는 메틸트라이옥틸암모늄 클로라이드인, 실시 형태 8 또는 실시 형태 9의 제조 방법.

[0116] 12. 염기는 수산화나트륨이고 상 전이 촉매는 메틸트라이옥틸암모늄 클로라이드인, 실시 형태 8 또는 실시 형태 9의 제조 방법.

[0117] 13. 혼합물은 헥사플루오로아이소부틸렌(1336mt), 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부탄(356mff), (E)-1-클로로-1,1,4,4,4-펜타플루오로부트-2-엔(1335lzz) 및 *Z*-$CF_3CH=CHCF_3$ 중 하나 이상을 추가로 포함하는, 실시 형태 1 내지 실시 형태 12 중 어느 한 실시 형태의 제조 방법.

[0118] 14. *E*-$CF_3CH=CHCF_3$은 약 95% 이상의 수율로 생성되는, 실시 형태 1 내지 실시 형태 13 중 어느 한 실시 형태의 제조 방법.

[0119] 15. *E*-$CF_3CH=CHCF_3$은 혼합물의 다른 성분들에 대해 약 99 몰% 이상의 선택성으로 생성되는, 실시 형태 1 내지 실시 형태 13 중 어느 한 실시 형태의 제조 방법.

[0120] 16. *E*-$CF_3CH=CHCF_3$은 혼합물로부터 실질적으로 단리되는, 실시 형태 1 내지 실시 형태 13 중 어느 한 실시 형태의 제조 방법.

[0121] 17. $CF_3CH_2CHClCF_3$은 촉매의 존재 하에 $CF_3CHClCH_2CCl_3$을 HF와 접촉시키는 단계를 포함하는 제2 공정에 따라 제조되며, 제2 공정은 액체상 공정인, 실시 형태 1 내지 실시 형태 13 중 어느 한 실시 형태의 제조 방법.

[0122] 18. 촉매는 금속 할로겐화물인, 실시 형태 17의 제조 방법.

[0123] 19. 금속 할로겐화물은 SbF_5, $SbCl_5$, $SbCl_3$, $SnCl_4$, $TaCl_5$, $TiCl_4$, $NbCl_5$, $MoCl_6$, WCl_6, 안티몬(V) 클로로플루오라이드, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 실시 형태 18의 제조 방법.

[0124] 20. 금속 할로겐화물은 SbF_5인, 실시 형태 18의 제조 방법.

[0125] 21. 금속 할로겐화물은 $TaCl_5$인, 실시 형태 18의 제조 방법.

[0126] 22. 금속 할로겐화물은 안티몬(V) 클로로플루오라이드인, 실시 형태 18의 제조 방법.

[0127] 23. 제2 공정은 약 50℃ 내지 약 100℃의 온도에서 수행되는, 실시 형태 17 내지 실시 형태 22 중 어느 한 실시 형태의 제조 방법.

[0128] 24. $CF_3CH_2CHClCF_3$은 약 93% 이상의 수율로 생성되는, 실시 형태 17 내지 실시 형태 23 중 어느 한 실시 형태의 제조 방법.

[0129] 25. $CF_3CH_2CHClCF_3$은 약 95% 이상의 수율로 생성되는, 실시 형태 17 내지 실시 형태 24 중 어느 한 실시 형태의 제조 방법.

[0130] 26. $CF_3CHClCH_2CCl_3$은 금속을 포함하는 촉매 및 유기인 화합물의 존재 하에 사염화탄소를 3,3,3-트라이플루오로프로펜과 접촉시키는 단계를 포함하는 제3 공정에 의해 제조되며, 제3 공정은 액체상 공정인, 실시 형태 17 내지 실시 형태 25 중 어느 한 실시 형태의 제조 방법.

[0131] 27. 유기인 화합물은 포스페이트 에스테르, 포스페이트 아미드, 포스폰산, 포스폰산 에스테르, 포스핀산, 포스핀산 에스테르, 포스핀 옥사이드, 포스핀 이미드, 포스포늄 염, 포스포렌, 포스파이트, 포스포네이트, 포스피나이트, 및 포스핀으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 실시 형태 26의 제조 방법.

[0132] 28. 유기인 화합물은 포스페이트, 다이포스페이트, 트라이포스페이트, 및 트라이알킬포스페이트로 이루어진 군으로부터 선택되는, 실시 형태 26 또는 실시 형태 27의 제조 방법.

[0133] 29. 유기인 화합물은 트라이부틸포스페이트인, 실시 형태 26 내지 실시 형태 28 중 어느 한 실시 형태의 제조 방법.

[0134] 30. 제3 공정의 촉매의 금속은 Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Cr, 및 Mn으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 실시 형태 26 내지 실시 형태 29 중 어느 한 실시 형태의 제조 방법.

[0135] 31. 제3 공정의 촉매의 금속은 Fe인, 실시 형태 26 내지 실시 형태 29 중 어느 한 실시 형태의 제조 방법.

[0136] 32. 제3 공정은 약 100℃ 내지 약 120℃의 온도에서 일어나는, 실시 형태 26 내지 실시 형태 29 중 어느 한 실시 형태의 제조 방법.

[0137] 33. 일부 실시 형태에서, 본 출원은

[0138] (a) 금속을 포함하는 촉매 및 유기인 화합물의 존재 하에 사염화탄소를 3,3,3-트라이플루오로프로펜과 접촉시켜 $CF_3CHClCH_2CCl_3$을 생성하는 단계;

[0139] (b) 촉매의 존재 하에 $CF_3CHClCH_2CCl_3$을 HF와 접촉시켜 $CF_3CH_2CHClCF_3$을 생성하는 단계; 및

[0140] (c) $CF_3CH_2CHClCF_3$을 유효량의 염기로 처리하여 *E*-$CF_3CH=CHCF_3$을 포함하는 혼합물을 형성하는 단계를 포함하는, *E*-$CF_3CH=CHCF_3$의 제조 방법을 추가로 제공하며,

[0141] 이 제조 방법은 액체상 공정이다.

[0142] 34. 단계 (c)는 상 전이 촉매의 존재 하에 수행되는, 실시 형태 33의 제조 방법.

[0143] 35. 단계 (c)의 혼합물은 헥사플루오로아이소부틸렌(1336mt), 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부탄(356mff), (E)-1-클로로-1,1,4,4,4-펜타플루오로부트-2-엔(1335lzz) 및 *Z*-$CF_3CH=CHCF_3$ 중 하나 이상을 추가로 포함하는, 실시 형태 33의 제조 방법.

[0144] 36. 일부 실시 형태에서, 본 출원은

[0145] (a) 금속을 포함하는 촉매 및 유기인 화합물의 존재 하에 사염화탄소를 3,3,3-트라이플루오로프로펜과 접촉시켜 $CF_3CHClCH_2CCl_3$을 생성하는 단계;

[0146] (b) 촉매의 존재 하에 $CF_3CHClCH_2CCl_3$을 HF와 접촉시켜 $CF_3CH_2CHClCF_3$을 생성하는 단계; 및

[0147] (c) 상 전이 촉매의 존재 하에 $CF_3CH_2CHClCF_3$을 유효량의 염기로 처리하여 *E*-$CF_3CH=CHCF_3$을 포함하는 혼합물을 형성하는 단계를 포함하는, *E*-$CF_3CH=CHCF_3$의 제조 방법을 추가로 제공하며, 이 제조 방법은 액체상 공정이다.

[0148] 37. 단계 (c)의 염기는 수산화나트륨인, 실시 형태 36의 제조 방법.

[0149] 38. 단계 (c)의 혼합물은 헥사플루오로아이소부틸렌(1336mt), 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부탄(356mff), (E)-1-클로로-1,1,4,4,4-펜타플루오로부트-2-엔(1335lzz) 및 *Z*-$CF_3CH=CHCF_3$ 중 하나 이상을 추가로 포함하는, 실시 형태 36 또는 실시 형태 37의 제조 방법.

[0150] 39. *E*-$CF_3CH=CHCF_3$은 혼합물로부터 실질적으로 단리되는, 실시 형태 36 내지 실시 형태 38 중 어느 한 실시 형태의 제조 방법.

[0151] 40. 일부 실시 형태에서, 본 출원은 *E*-$CF_3CH=CHCF_3$; 및 헥사플루오로아이소부틸렌(1336mt), 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부탄(356mff), (E)-1-클로로-1,1,4,4,4-펜타플루오로부트-2-엔(1335lzz) 및 *Z*-$CF_3CH=CHCF_3$으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 추가 화합물을 포함하는 조성물을 추가로 제공하며, 이 조성물은 약 99 몰% 초과의 *E*-$CF_3CH=CHCF_3$을 포함한다.

[0152] 41. 일부 실시 형태에서, 본 출원은 본 명세서에서 제공된 임의의 방법에 따라 제조된 조성물을 추가로 제공하며, 이 조성물은 *E*-$CF_3CH=CHCF_3$; 및 헥사플루오로아이소부틸렌(1336mt), 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부탄

(356mff), (E)-1-클로로-1,1,4,4,4-펜타플루오로부트-2-엔(1335lzz) 및 *Z*-$CF_3CH=CHCF_3$으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 추가 화합물을 포함하고, 이 조성물은 약 99 몰% 초과의 *E*-$CF_3CH=CHCF_3$을 포함한다.

[0153] 본 발명이 그의 상세한 설명과 관련하여 설명되었지만, 전술한 설명은 예시하고자 하는 것이지 첨부된 청구범위의 범주에 의해 한정되는 본 발명의 범주를 제한하고자 하는 것이 아님을 이해하여야 한다. 다른 태양, 이점, 및 수정이 하기의 청구범위의 범주 내에 있다. 본 발명의 임의의 특정 태양 및/또는 실시 형태에 관하여 본 명세서에 기재된 임의의 특징이 본 명세서에 기재된 본 발명의 임의의 다른 태양 및/또는 실시 형태의 임의의 다른 특징 중 하나 이상과 조합될 수 있으며 이 조합의 상용성을 보장하도록 적절히 수정될 수 있음이 본 발명이 관련된 기술 분야(들)의 숙련자에게 인식될 것이다. 그러한 조합은 본 개시 내용에 의해 고려되는 본 발명의 일부인 것으로 간주된다.