

УДК 66.021.2.065.5

РАЗДЕЛЕНИЕ ПРОМЫШЛЕННОЙ СМЕСИ ПРОДУКТОВ ФТОРИРОВАНИЯ ДЕКАЛИНА ИЛИ НАФТАЛИНА. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ *ЦИС*- И *ТРАНС*-ПЕРФТОРДЕКАЛИНА И ПЕРФТОРБУТИЛЦИКЛОГЕКСАНА

© 2023 г. А. В. Полковниченко^а, *, Н. Н. Кулов^а, А. В. Кисель^а, Н. Н. Курицын^а,
С. Я. Квашнин^а, Е. В. Лупачев^а, **

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия

*e-mail: polkovnichenkoav@gmail.com

**e-mail: egorlu91@gmail.com

Поступила в редакцию 25.09.2023 г.

После доработки 27.09.2023 г.

Принята к публикации 29.09.2023 г.

Получены физико-химические данные о фазовых переходах жидкость–твердое в бинарных системах *транс*-перфтордекалин (*транс*-ПФД)–*цис*-перфтордекалин (*цис*-ПФД), *транс*-ПФД–перфторбутилциклогексан (БЦГ) и *цис*-ПФД–БЦГ. Все три системы характеризуются наличием температурного экстремума на диаграмме плавкости. Для системы *транс*-ПФД–БЦГ линия ликвидуса может быть описана уравнением для простых эвтектических систем при значениях коэффициента активности принятых $\gamma_i^l = 1$, что говорит о поведении системы, близком к идеальному. На примере смеси *цис*-ПФД–БЦГ рассмотрен процесс объемной кристаллизации. Показано, что из смесей *цис*-ПФД–БЦГ с исходным содержанием $x_{\text{цис-ПФД}} = 0.7348$ и 0.6447 мол. д. за 3 цикла кристаллизации можно выделить *цис*-ПФД чистотой более 0.99 мол. д.

Ключевые слова: перфторциклоалканы, перфторбутилциклогексан, перфтордекалин, разделение изомеров, кристаллизация, диаграмма плавкости, фазовое равновесие жидкость–твердое

DOI: 10.31857/S0040357123060179, **EDN:** IGHVCO

ВВЕДЕНИЕ

Перфтордекалин (ПФД) – перфторированный циклоалкан, нашедший широкое применение в медицине благодаря своим газорастворяющим свойствам. ПФД используется как компонент искусственной крови [1–3], в офтальмологии [4, 5], трансплантологии [6], при удалении татуировок [7, 8] и т.д. ПФД также применяют в водородной энергетике [9, 10], агрономии [11, 12], при производстве полимеров [13, 14]. ПФД имеет два пространственных изомера *цис*-ПФД и *транс*-ПФД; основным товарным продуктом является смесь *цис*- и *транс*-ПФД состава, близкого к эквимолярному.

В промышленности ПФД получают фторированием декалина или нафталина. Процесс характеризуется образованием большого количества примесей ввиду частичной деструкции углеродной цепи [2, 15]. Первичная очистка дистилляцией и промывка щелочными растворами позволяет получить ПФД-сырец с содержанием целевого

товарного продукта (смеси *цис*- и *транс*-изомеров эквимолярного состава) около 93 масс. % [15], что соответствует ТУ 95-1233-92.

Одним из эффективных методов получения ПФД высокой чистоты является кристаллизация [15, 16]. В [15] предложен метод получения ПФД чистотой более 99 масс. % из ПФД-сырца. Было показано, что за одну ступень кристаллизации можно повысить чистоту ПФД с 93 до 97.2–98.2 масс. %. Чистота более 99 масс. % достигается за две ступени кристаллизации. В [16] предложен метод получения ПФД чистотой более 99.9 масс. %. Авторы отмечают, что одним из факторов, снижающих эффективность кристаллизационной очистки перфторуглеродов, “является их низкая специфичность и энергия межмолекулярного взаимодействия, что облегчает встраивание молекул перфторированных примесей в решетку растущего кристалла”. С целью нивелировать этот эффект авторы [16] предлагают добавлять к разделяемой смеси растворители. В зависимости

Таблица 1. Сведения об используемых веществах

Вещество	CAS	Источник	Чистота ГХ ^а , ЯМР ^б , масс. д.	Содержание воды КФ ^с , масс. д.
<i>цис</i> -перфтордекалин	60433-11-6	Очищено в лаборатории	>0.996 ^{а, б}	<0.000015
<i>транс</i> -перфтордекалин	60433-12-7		>0.998 ^{а, б}	
Перфторбутилциклогексан	374-60-7		>0.997 ^{а, б}	
Четыреххлористый углерод	56-23-5	Sigma-Aldrich	>0.995 ^а	<0.00002
Диметилсульфоксид	67-68-5	AlfaAesar	>0.999 ^а	<0.001

^а Газовая хроматография;^б Ядерный магнитный резонанс;^с Титрование по Карлу—Фишеру (C10SD Mettler Toledo).

от используемого растворителя для получения ПФД чистотой 99.9 масс. % из ПФД-сырца требовалось от 5 до 2 ступеней кристаллизации. Отмечается, что на каждой ступени кристаллизации происходит изменение соотношения *цис*-ПФД и *транс*-ПФД. Данный эффект также наблюдался в работе [17], где изучалась эффективность кристаллизационного разделения промышленных смесей *цис*-ПФД и *транс*-ПФД различного состава. Следует отметить, что в работах посвященных очистке ПФД, как кристаллизационными, так и другими методами, как правило ставится задача получения смеси *цис*-ПФД и *транс*-ПФД эквимолярного состава. Вопросы разделения *цис*- и *транс*-изомеров и выделения побочных продуктов реакции электрохимического фторирования декалина (например, перфторбутилциклогексана (БЦГ)) практически не изучались. Также стоит отметить, что решение задачи создания научно обоснованной технологии кристаллизационного разделения смесей невозможно при отсутствии физико-химических данных по равновесию жидкость—твердое. Для систем ПФД и его примесей такие данные в литературе отсутствуют.

Целью настоящей работы является получение физико-химических данных по фазовым переходам жидкость—твердое в бинарных системах *транс*-ПФД—*цис*-ПФД, *транс*-ПФД—БЦГ и *цис*-ПФД—БЦГ.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве объекта исследования в настоящей работе рассмотрены три бинарных системы *транс*-ПФД—*цис*-ПФД, *транс*-ПФД—БЦГ и *цис*-ПФД—БЦГ. Используемые реактивы (*транс*-ПФД, *цис*-ПФД и БЦГ) были очищены методами гетероазеотропной ректификации и кристаллизации в лаборатории из фракций, полученных с производства. Чистоту *цис*-ПФД, *транс*-ПФД и БЦГ определяли с помощью газовой хроматографии (GC2010 Plus Shimadzu с пла-

менно-ионизационным детектором; капиллярная колонка Rtx-1701 12054; газ-носитель — азот). Содержание перфторированных и водородсодержащих примесей дополнительно контролировалось методом ЯМР-спектроскопии (Bruker AVANCE-300 radiospectrometer) по ¹⁹F, ¹H спектрам. Чистота реактивов, используемых в настоящей работе, приведена в табл. 1.

Для определения температуры плавления (T_n) исследуемых образцов использовали метод визуально-политермического анализа [18–20]. Эксперименты проводили на установке, представленной на Рис. 1. Образец *A* заливают во внутреннюю пробирку 2 с термометром 1, которую помещают в пробирку 3 большего диаметра, наполненную хладоносителем *B*. В качестве хладоносителя использовался медицинский спирт. Обе пробирки вместе опускают в сосуд Дьюара 4 с хладагентом *C* (сухой лед или жидкий азот) и охлаждают. После полной кристаллизации раствор постепенно нагревают при перемешивании. Контроль скорости нагревания образца *A* осуществляется путем изменения глубины погружения пробирки 2 в пробирку 3. Температура исчезновения последних кристаллов принимается за температуру плавления образца. Фиксация момента исчезновения последнего кристалла осуществляется визуально.

Для системы *цис*-ПФД—БЦГ проведена серия опытов по объемной кристаллизации. Исходный образец (*f*) в круглодонной колбе помещался в морозильный ларь Vestfrost HF 396 и выдерживался в течение 16 ч при постоянной температуре ($T_{кр}$). Далее для разделения жидкой (*l*) и кристаллической (*s*) фракций сосуд с образцом переворачивали, и оставляли стекать жидкую фазу в приемник при той же температуре ($T_{кр}$) в течение 8 ч. Полученные жидкая и кристаллическая фракции взвешивались и анализировались методом ЯМР по спектру ¹⁹F. Полученная твердая фракция отправлялась на следующую ступень кристаллизации при более высокой температуре.

Для приготовления образцов и определения массы фракций использовали компаратор массы AND MC-1000 с величиной стандартного отклонения $u(m) = \pm 0.0005$ г. Для определения температуры использовали спиртовой термометр Labortherm-N ($-89...+35^\circ\text{C}$; цена деления 1°C) с величиной стандартного отклонения $u(T) = \pm 1^\circ\text{C}$. Все эксперименты проводились при атмосферном давлении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Апробация метода визуально-политермического анализа осуществлялась сравнением результатов измерения T_n чистых веществ (*транс*-ПФД, *цис*-ПФД, БЦГ, диметилсульфоксида (ДМСО) и четыреххлористого углерода (CCl_4)) с литературными данными. Результаты апробации приведены в табл. 2.

Результаты измерения температуры плавления бинарных смесей *транс*-ПФД–*цис*-ПФД, *транс*-ПФД–БЦГ, *цис*-ПФД–БЦГ методом визуально-политермического анализа представлены в табл. 3.

Для бинарных смесей, характеризующихся наличием точки эвтектики, линия ликвидуса может быть описана уравнением, предложенным в [25, 26]:

$$\ln x_i^l \gamma_i^l = -\frac{\Delta h_{n,i}}{R(T_n + 273.15)} \left(1 - \frac{(T_n + 273.15)}{(T_{n,i} + 273.15)} \right), \quad (1)$$

где x_i^l – мольная доля компонента i в жидкости; γ_i^l – коэффициент активности компонента i в жидкости; $\Delta h_{n,i}$ – энтальпия плавления компонента i , Дж/моль; $T_{n,i}$ – температура плавления чистого компонента i , $^\circ\text{C}$; T_n – температура плавления смеси состава x_i^l , $^\circ\text{C}$.

Сравнение экспериментальных (табл. 3) и рассчитанных по уравнению (1) данных о температуре плавления систем *транс*-ПФД–*цис*-ПФД, *транс*-ПФД–БЦГ, *цис*-ПФД–БЦГ приведены на рис. 2. При расчете линии ликвидуса по уравнению (1) использовали значения $T_{n,i}$ и $\Delta h_{n,i}$ представленные в табл. 4; значения коэффициента активности приняты $\gamma_i^l = 1$.

Результаты опытов по объемной кристаллизации системы *цис*-ПФД–БЦГ представлены в

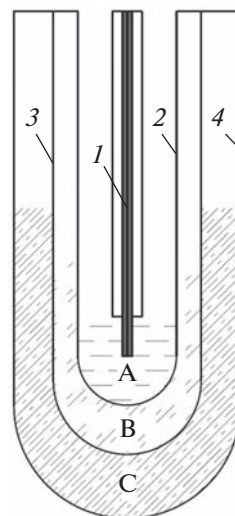


Рис. 1. Установка для определения температуры плавления жидкостей методом визуально-политермического анализа. 1 – термометр, 2 – внутренняя пробирка, 3 – внешняя пробирка, 4 – сосуд Дьюара, А – исследуемый образец, В – хладоноситель, С – хладагент.

табл. 5 и на рис. 3. Коэффициент разделения $D_i^{s/l}$ был рассчитан по уравнению (2):

$$D_{ij}^{s/l} = \frac{x_i^s / x_j^l}{x_j^s / x_i^l}, \quad (2)$$

где x_i^l – мольная доля компонента i жидкой фазе; x_i^s – мольная доля компонента i в кристаллической фазе.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В [22] T_n БЦГ определялась методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). За T_n в [22] принята точка начала теплового эффекта при нагревании образца -45.31°C ; пик теплового эффекта при плавлении приходится на -40.40°C , конец – на -37.95°C . Согласно данным табл. 2 для БЦГ $T_n = -39.5^\circ\text{C}$, что согласуется со значением температуры для пика теплового эффекта плавления, полученного в работе [22]. По аналогии с БЦГ, данные, полученные в настоящей работе для *транс*-ПФД ($T_n = 23.3^\circ\text{C}$) и *цис*-ПФД ($T_n = -5.7^\circ\text{C}$) методом визуально-политермического анализа, также соответствуют пику тепло-

Таблица 2. Результаты апробации метода визуально-политермического анализа^а

Вещество		<i>транс</i> -ПФД	<i>цис</i> -ПФД	БЦГ	CCl_4	ДМСО
T_n , $^\circ\text{C}$	Литература	21.46 ^[21]	-6.45 ^[21]	-45.31 ^[22]	-22.62 ^[23]	18.45 ^[24]
	Эксперимент	23.3	-5.7	-39.5	-22.9	18.7

^а $u(T) = \pm 2.0^\circ\text{C}$

Таблица 3. Данные о температуре плавления бинарных смесей перфторированных циклоалканов ^a

<i>транс</i> -ПФД (1)– <i>цис</i> -ПФД (2)		<i>транс</i> -ПФД (1)–БЦГ (2)		<i>цис</i> -ПФД (1)– БЦГ (2)	
$T_n, ^\circ\text{C}$	x_1 , мол. д.	$T_n, ^\circ\text{C}$	x_1 , мол. д.	$T_n, ^\circ\text{C}$	x_1 , мол. д.
–5.7	0	–39.5	0	–39.5	0
–6.5	0.0965	–42.2	0.0500	–49.3 ^b	0.0998
–8.5	0.1989	–47.8	0.1000	–52.0 ^b	0.1472
–9.0	0.2543	–48.0	0.0973	–56.5 ^b	0.1999
–8.0	0.3438	–40.7	0.1494	–64.0 ^b	0.2986
–7.0	0.3928	–31.8	0.2000	–75.0 ^b	0.3496
–7.0	0.3998	–20.2	0.3008	–61.0 ^b	0.3933
–5.5	0.4759	–10.0	0.4001	–54.0 ^b	0.3998
–2.4	0.5313	–3.1	0.5001	–46.5	0.4499
–1.5	0.5313	3.5	0.5990	–42.5	0.4835
1.5	0.5867	8.7	0.7001	–41.0	0.4908
3.5	0.6000	14.5	0.8001	–31.3	0.6103
7.0	0.6421	18.0	0.9001	–23.0	0.7037
14.1	0.7806	20.0	0.9008	–17.0	0.8022
18.5	0.8914	20.5	0.9501	–12.0	0.9009
23.3	1	23.3	1	–5.7	1

^a $u(T) = \pm 2.0^\circ\text{C}$; $u(x) = \pm 0.005$ мол. д.^b $u(T) = \pm 5.0^\circ\text{C}$.**Таблица 4.** Температура и энтальпия плавления чистых компонентов

Компонент	<i>транс</i> -ПФД	<i>цис</i> -ПФД	БЦГ
$T_{п,i}, ^\circ\text{C}$	23.3	–5.7	–39.5
$\Delta h_{п,i}$, Дж/моль	17962 ^[21]	10305 ^[21]	4636 ^[22]

вого эффекта плавления ДСК ($T_{\text{пик}}^{\text{ДСК}} = 23.55^\circ\text{C}$ для *транс*-ПФД; $T_{\text{пик}}^{\text{ДСК}} = -5.44^\circ\text{C}$ для *цис*-ПФД – собственные неопубликованные данные). Для

CCl_4 и ДМСО экспериментальные и литературные данные по температуре плавления хорошо согласуются. Таким образом, разница в измерен-

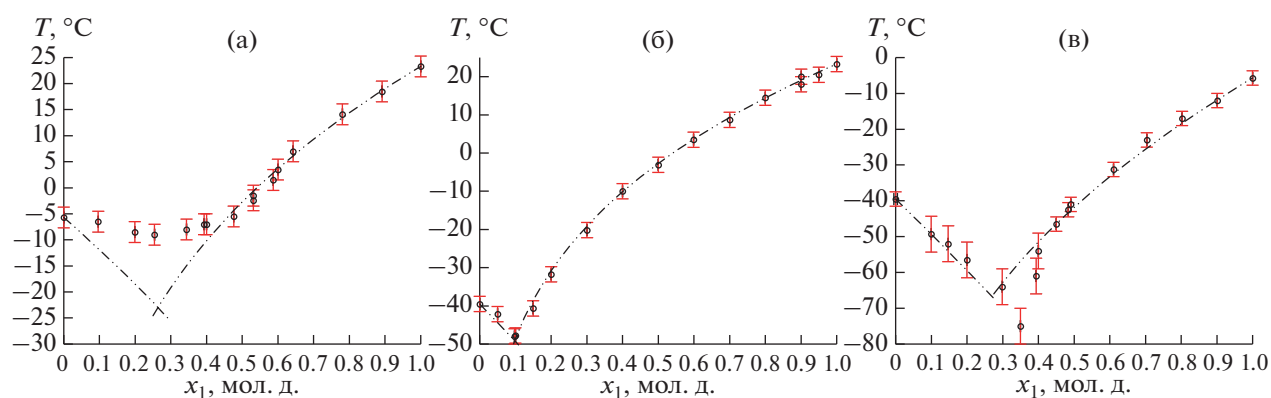


Рис. 2. Данные о температуре плавления бинарных смесей перфторированных циклоалканов. (а) *транс*-ПФД (1)–*цис*-ПФД (2); (б) *транс*-ПФД (1)–БЦГ (2); (в) *цис*-ПФД (1)–БЦГ (2). Точки – экспериментальные данные (табл. 3); линия – данные, рассчитанные по уравнению (1) при значениях $\gamma_i^L = 1$.

Таблица 5. Данные по объемной кристаллизации смеси *цис*-ПФД (1)—БЦГ (2)^a

Ступень	№ образца	m , г				x_I , мол. д.			T , °C	$D_{12}^{s/l}$
		f	s	l	Δ^b	f	s	l		
I	1	937.6807	419.5862	515.6422	2.4523	0.7252	0.8999	0.5107	-41	8.61 ± 0.09
	2	902.2457	264.6432	636.1401	1.4624	0.6452	0.9124	0.5368		8.99 ± 0.11
II	1	415.6284	182.3990	230.6872	2.5422	0.8999	0.9770	0.8551	-18	7.20 ± 0.32
	2	257.2539	130.2236	127.5417	-0.5114	0.9124	0.9643	0.8370		5.26 ± 0.15
III	1	178.8020	94.1850	84.1200	0.4970	0.9770	0.9932	0.9560	-14	6.72 ± 1.00
	2	127.1754	46.6252	79.6021	0.9481	0.9643	0.9939	0.9483		8.88 ± 1.47

^a $u(m) = \pm 0.0005$ г; $u(x) = \pm 0.001$ мол. д.; $u(T) = \pm 2^\circ\text{C}$.

^bПогрешность материального баланса: $\Delta = m_f - m_s - m_l$.

ных методами визуально-политермического анализа и ДСК значениях может быть обусловлена различиями этих методов. Стоит отметить и отличие в чистоте БЦГ, используемого в настоящей работе и в работе [22].

Согласно данным табл. 3 и рис. 2 линия ликвидуса во всех трех исследуемых системах (*транс*-ПФД—*цис*-ПФД, *транс*-ПФД—БЦГ и *цис*-ПФД—БЦГ) имеет минимум температуры плавления.

Для системы *транс*-ПФД—*цис*-ПФД минимум соответствует температуре -9.0°C при $x_{\text{транс-ПФД}} = 0.2543$ мол. д.; в области низких концентраций *транс*-ПФД экспериментальные данные лежат выше значений, рассчитанных по уравнению (1) для случая идеальной эвтектической системы (рис. 2а). Вид линии ликвидус в системе *транс*-ПФД—*цис*-ПФД объясняет наблюдаемое в [17] концентрирование *цис*-ПФД, вещества с более низкой температурой плавления, в кристаллической фазе при низких концентрациях *транс*-ПФД. Минимум температур плавления, наблюдаемый в системе *транс*-ПФД—*цис*-ПФД, разбивает концентрационный диапазон на две области. В области концентраций $0 < x_{\text{транс-ПФД}} < 0.25\text{--}0.3$ мол. д. тугоплавким является *цис*-изомер, а в области концентраций $0.25\text{--}0.3 < x_{\text{транс-ПФД}} < 1$ мол. д. тугоплавким является *транс*-изомер.

Для системы *транс*-ПФД—БЦГ линия ликвидуса, рассчитанная по уравнению (1), хорошо согласуется с экспериментальными данными табл. 3 для всего концентрационного диапазона (рис. 2б); минимум соответствует температуре -48.0°C при $x_{\text{транс-ПФД}} = 0.0973$ мол. д.

Для системы *цис*-ПФД—БЦГ в диапазоне концентраций $0 < x_{\text{цис-ПФД}} < 0.5$ мол. д. наблюдается повышение вязкости с образованием гелеобразной структуры при охлаждении смеси ниже -50°C . При этом, кристаллизация происходит только после существенного переохлаждения образца ($|T - T_{\text{кр}}| > 25^\circ\text{C}$). При нагревании этих образцов также образуется гелеобразная структура с

вкраплениями кристаллов и пузырьков воздуха, что существенно затрудняет визуальную фиксацию момента плавления последнего кристалла (рис. 4). Как следствие, это приводит к снижению точности определения температуры плавления образца. Образование гелеобразной структуры может быть вызвано наличием фазового перехода твердое—твердое у *цис*-ПФД [21].

Для системы *цис*-ПФД—БЦГ минимум температуры соответствует -75.0°C при $x_{\text{цис-ПФД}} = 0.3496$ мол. д.; вид линии ликвидуса по данным табл. 3 существенно отклоняется от рассчитанного по уравнению (1) в области температурного экстремума (рис. 2в).

Согласно данным табл. 5 составы жидкой фазы, полученные в процессе объемной кристалли-

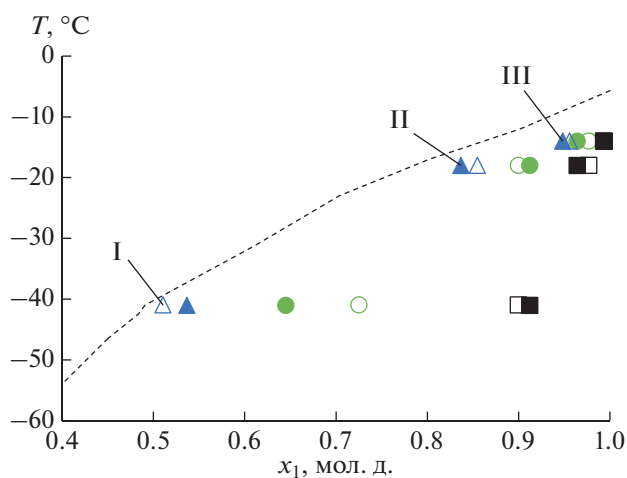


Рис. 3. Результаты эксперимента по объемной кристаллизации смеси *цис*-ПФД (1) — БЦГ (2). Линия — линия ликвидуса (табл. 3). Точки — данные по объемной кристаллизации (табл. 5). $\triangle$ — состав жидкой фазы; $\square$ — состав кристаллической фазы; $\circ$ — состав исходной смеси. Не закрашено — образец 1; закрашено — образец 2. Римские цифры — номер ступени кристаллизации.

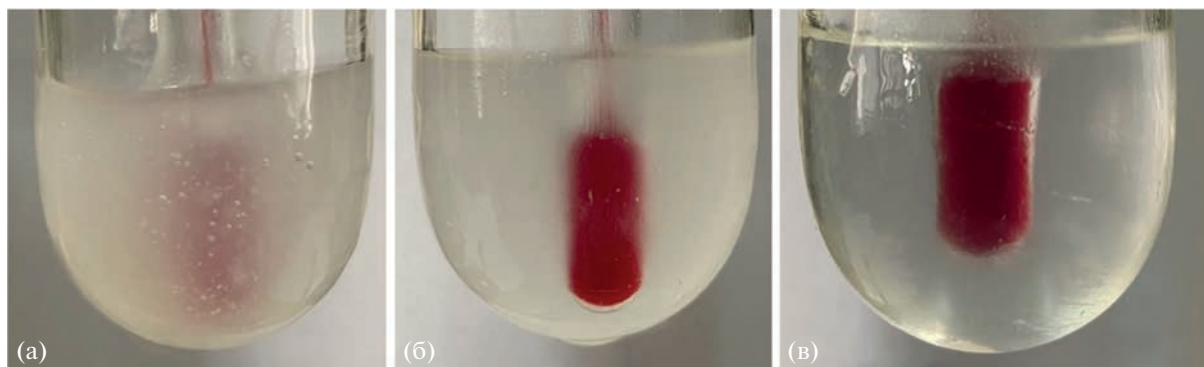


Рис. 4. Процесс плавления смеси *цис*-ПФД (1)–БЦГ (2) состава $x_1 = 0.1999$ мол. д. (табл. 3): (а) –65; (б) –59; (в) –56°C.

зации, согласуются с экспериментальными данными о фазовом переходе жидкость–твердое (табл. 3) в системе *цис*-ПФД–БЦГ (рис. 4). При этом, во всех экспериментах жидкая фаза, полученная в процессе объемной кристаллизации, содержит меньше легкоплавкого компонента, чем составы, определенные методом визуально-политермического анализа при тех же температурах. Это характерно для процесса объемной кристаллизации и может быть обусловлено захватом маточного раствора при кристаллизации и попаданием мелких кристаллов в жидкость при разделении фаз.

Стоит отметить, что наличие экстремума является термодинамическим ограничением на процесс кристаллизационного разделения. В то же время, кристаллизация может быть эффективной при разделении смесей с составом, отличающимся от эвтектического. Так из смесей *цис*-ПФД–БЦГ с исходным содержанием $x_{\text{цис-ПФД}} = 0.7348$ и 0.6447 мол. д. за 3 цикла удалось выделить *цис*-ПФД чистотой более 0.99 мол. д. (табл. 5, рис. 3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе получены физико-химические данные о фазовых переходах жидкость–твердое в бинарных системах *транс*-ПФД–*цис*-ПФД, *транс*-ПФД–БЦГ и *цис*-ПФД–БЦГ. Все три системы характеризуются наличием температурного экстремума на диаграмме плавкости. Для системы *транс*-ПФД–БЦГ линия ликвидуса может быть описана уравнением для простых эвтектических систем при значениях коэффициента активности принятых $\gamma_i = 1$, что говорит о поведении системы, близком к идеальному.

Наличие температурного экстремума на линии ликвидуса в системах *транс*-ПФД–*цис*-ПФД, *транс*-ПФД–БЦГ и *цис*-ПФД–БЦГ является термодинамическим ограничением на процесс кристаллизационного разделения. Эффекты, которыми сопровождается кристаллизация смеси *цис*-ПФД – БЦГ при температурах ниже

–50°C (гелеобразные структуры), являются техническими ограничениями при организации процесса. В то же время, на примере процесса объемной кристаллизации смеси *цис*-ПФД–БЦГ показано, что данный метод может быть эффективным при разделении смесей, с составом отличающимся от эвтектического. Так из смесей *цис*-ПФД–БЦГ с исходным содержанием $x_{\text{цис-ПФД}} = 0.7348$ и 0.6447 мол. д. за 3 цикла кристаллизации удалось выделить *цис*-ПФД чистотой более 0.99 мол. д. Если рассматривать в качестве исходной смеси 93 масс. %. ПФД–сырец, кристаллизация позволяет очистить ПФД от БЦГ и других близкикопьящих примесей [15, 16]. В [17] также показана эффективность данного метода для исходных смесей других составов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-29-00791, <https://rscf.ru/project/22-29-00791/>.

ЯМР исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН (The NMR analytic was performed using the equipment of the JRC PMR IGIC RAS). Титрование по Карлу-Фишеру проводилось с использованием оборудования ЦКП “Исследовательский химико-аналитический центр НИЦ “Курчатовский институт”.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

БЦГ	перфторбутилциклогексан
ДМСО	диметилсульфоксид
ДСК	дифференциальная сканирующая калориметрия
<i>цис</i> -ПФД	<i>цис</i> -перфтордекалин
<i>транс</i> -ПФД	<i>транс</i> -перфтордекалин
CCl_4	четырёххлористый углерод
D	коэффициент разделения
m	масса, г
T	температура, °C

u	стандартное отклонение
x	состав, мол. д.
Δ	погрешность материального баланса, г
$\Delta h_{m,i}$	энтальпия плавления, Дж/моль
γ	коэффициент активности

ИНДЕКСЫ

кр	кристаллизация
п	плавление
f	исходный состав
$i, j, 1, 2$	номера компонентов
l	жидкая фаза
s	кристаллическая фаза

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Maevsky E., Ivanitsky G., Bogdanova L., Aksenova O., Karmen N., Zhiburt E., Senina R., Pushkin S., Maslennikov I., Orlov A., Marinicheva I. Clinical Results of Perforan Application: Present and Future. *Artif. Cells Nanomed. Biotechnol.* 2005. V. 33. P. 37–46. <https://doi.org/10.1081/BIO-200046654>
2. Gervits L.L. Perfluorocarbon-based blood substitutes Russian experience. In *Fluorine in Medicine in the 21st Century*; UMIST: Manchester, UK, 1994. P. 1–9.
3. Julia Laudien, Christoph Groß-Heitfeld, Christian Mayer, Herbert de Groot, Michael Kirsch, Katja B Ferenz Perfluorodecalin-Filled Poly(n-butyl-cyanoacrylate) Nanocapsules as Potential Artificial Oxygen Carriers: Preclinical Safety and Biocompatibility // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2015. V. 15. № 8. P. 5637–5648. <https://doi.org/10.1166/jnn.2015.10044>
4. Caporossi T., De Angelis L., Pacini B., Rizzo S. Amniotic membrane for retinal detachment due to paravascular retinal breaks over patchy chorioretinal atrophy in pathologic myopia. *European J. Ophthalmology.* 2020. V. 30(2). P. 392–395. <https://doi.org/10.1177/1120672119891415>
5. Papastavrou V.T., Chatziralli I., McHugh, D. Gas Tamponade for Retinectomy in PVR-Related Retinal Detachments: A Retrospective Study. *Ophthalmol Ther* 6, 161–166 (2017). <https://doi.org/10.1007/s40123-017-0078-6>
6. Schaschkow A., Mura C., Bietiger W., Peronet C., Langlois A., Bodin F., Dissaux C., Bruant-Rodier C., Pinget M., Jeandidier N., Juszczak M.T., Sigrist S., Maillard E. Impact of an autologous oxygenating matrix culture system on rat islet transplantation outcome // *Biomaterials.* 2015. V. 52. P. 180–188. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2015.02.031>
7. Vangipuram R., Hamill S.S., Friedman P.M. Perfluorodecalin-infused patch in picosecond and Q-switched laser-assisted tattoo removal: Safety in Fitzpatrick IV–VI skin types. *Lasers Surg. Med.* (2019), 51: 23–26. <https://doi.org/10.1002/lsm.23022>
8. Torbeck R.L., Saedi N. Optimization of Laser Tattoo Removal: Optical Clearing Agents and Multiple Same-Day Treatments via the R0 and R20 Methods. *Curr-Derm Rep* 5, 136–141 (2016). <https://doi.org/10.1007/s13671-016-0139-4>
9. Bin Tian, Baojun Yang, Jian Li, Zhen Li, Wenlong Zhen, Yuqi Wu, Gongxuan Lu. Water splitting by CdS/Pt/WO₃-CeOx photocatalysts with assisting of artificial blood perfluorodecalin // *J. Catalysis.* V. 350. 2017. P. 189–196. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.03.012>
10. Wei Gao, Wenyan Zhang, Gongxuan Lu. A two-pronged strategy to enhance visible-light-driven overall water splitting via visible-to-ultraviolet upconversion coupling with hydrogen-oxygen recombination inhibition // *Applied Catalysis B: Environmental.* V. 212. 2017. P. 23–31. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.04.063>
11. Kirchhelle C., Moore I. A Simple Chamber for Long-term Confocal Imaging of Root and Hypocotyl Development. *J. Vis. Exp.* (123), e55331, (2017). <https://doi.org/10.3791/55331>
12. Sykłowska-Baranek K., Rymaszewski W., Gawel M., Rokicki P., Pilarek M., Grech-Baran M., Hennig J., Pietrosiuk A. Comparison of elicitor-based effects on metabolic responses of Taxus × media hairy roots in perfluorodecalin-supported two-phase culture system. *Plant Cell Rep* 38, 85–99 (2019). <https://doi.org/10.1007/s00299-018-2351-0>
13. Romain Lhermerout, Kristina Davitt. Contact angle dynamics on pseudo-brushes: Effects of polymer chain length and wetting liquid // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 2019. V. 566. P. 148–155. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.01.006>
14. Bo Song, Kun Hu, Anjun Qin, Ben Zhong Tang. Oxygen as a Crucial Comonomer in Alkyne-Based Polymerization toward Functional Poly(tetrasubstituted furan)s // *Macromolecules.* 2018. V. 51 (18). P. 7013–7018. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b01293>
15. Bispin T.A., Kochnev A.D., Moldavskij D.D., Sergeeva A.A. Method of purifying perfluorodecalin, 2015. RU 2544849 C1. Published online. 2015.
16. Gorelenko S., Zachesova U.V., Osipov G.N., Kazakov P.V., Mirzabekova N.S., Eleev A.F. Preparation of the high purity perfluorodecalin // *Fluorine Notes.* 2016. V. 5. P. 3.
17. Kisel A.V., Polkovnichenko A.V., Lupachev E.V., Kuritsyn N.N., Kvashnin S.Y., Kulov N.N. The Process of Isolation, Using Crystallization of Cis- and Trans-Isomers, of Perfluorodecalines from an Industrial Mixture of Electrochemical Fluorination of Naphthalene. *Eng. Proc.* 2023. V. 37. P. 85. <https://doi.org/10.3390/ECP2023-14640>
18. Бергман А.Г., Лужная Н.П. Физико-химические основы изучения и использования соляных месторождений хлорид-сульфатного типа / Акад. наук СССР. Ин-т общей неорганической химии им. Н.С. Курнакова. Москва : Изд-во Акад. наук СССР, 1951.
19. Данилов В.П., Фролова Е.А., Кондаков Д.Ф., Авдюшина Л.И., Орлова В.Т. Поиск низкотемпературных противогололедных композиций в водно-солевой системе Ca(NO₃)₂–Mg(NO₃)₂–H₂O и исследование их свойств // *Химическая технология.* 2010. Т. 11. № 4. С. 193–198.

20. *Seregin V.O., Pestov S.M., Zubairov R.M.* Phase equilibria in 4-pentyloxybenzoic acid - long-chain n-alkane systems // *Fine Chemical Technologies*. 2019. V. 14(6). P. 66–75.
<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-6-66-75>
21. *Domalski E.S., Hearing E.D.* Heat Capacities and Entropies of Organic Compounds in the Condensed Phase. Volume III. *J Phys. Chem. Ref. Data*. 1996. V. 25. P. 1–525.
<https://doi.org/10.1063/1.555985>
22. *Polkovnichenko A.V., Lupachev E.V., Kisel' A.V., Kvashnin S.Ya., Kulov N.N.* Perfluoro(7-Methylbicyclo[4.3.0]Nonane) and Perfluoro(Butylcyclohexane): Physicochemical, Thermophysical, and Spectral Data // *J. Chem. Eng. Data*. 2023. V. 68. № 3. P. 499–517.
<https://doi.org/10.1021/acs.jced.2c00588>
23. *Morrison J.A. Richards E.J.* Thermodynamic study of phase transitions in carbon tetrachloride // *J. Chem. Thermodynam.*, 1976. V. 8. P.1033–1038.
[https://doi.org/10.1016/0021-9614\(76\)90134-8](https://doi.org/10.1016/0021-9614(76)90134-8)
24. *Williams M.* The Merck Index: An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals, 15th Edition / Ed. O'Neil M.J. Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry. 2013. p. 2708. ISBN 9781849736701
25. *Yalkowsky S.H., Wu M.* Estimation of the ideal solubility (crystal–liquid fugacity ratio) of organic compounds // *J. Pharmaceutical Sciences*. 2010. V. 99. № 3. P. 1100–1106.
<https://doi.org/10.1002/jps.21897>
26. *Alhadid A., Mokrushina L., Minceva M.* Formation of glassy phases and polymorphism in deep eutectic solvents // *J. Molecular Liquids*. 2020. V. 314. P. 113667.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113667>