

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

^a Газовая хроматография;

^b Ядерный магнитный резонанс;

^c Титрование по Карлу–Фишеру (C10SD Mettler Toledo).

от используемого растворителя для получения ПФД чистотой 99.9 масс. % из ПФД-сырца требуется 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 (BrukerAVANCE-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* заливает 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

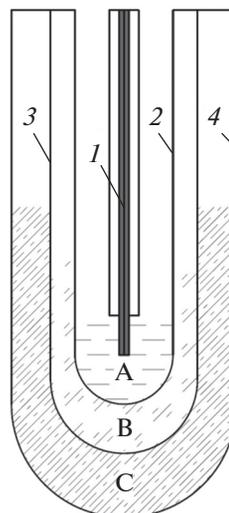


Рис. 1. Установка для определения температуры плавления жидкостей методом визуально-политермического анализа. 1 – термометр, 2 – внутренняя пробирка, 3 – внешняя пробирка, 4 – сосуд Дьюара, А – исследуемый образец, В – хладоноситель, С – хладагент.

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

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

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 ($T_{пик}^{ДСК} = 23.55^\circ\text{C}$ для *транс*-ПФД; $T_{пик}^{ДСК} = -5.44^\circ\text{C}$ 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-

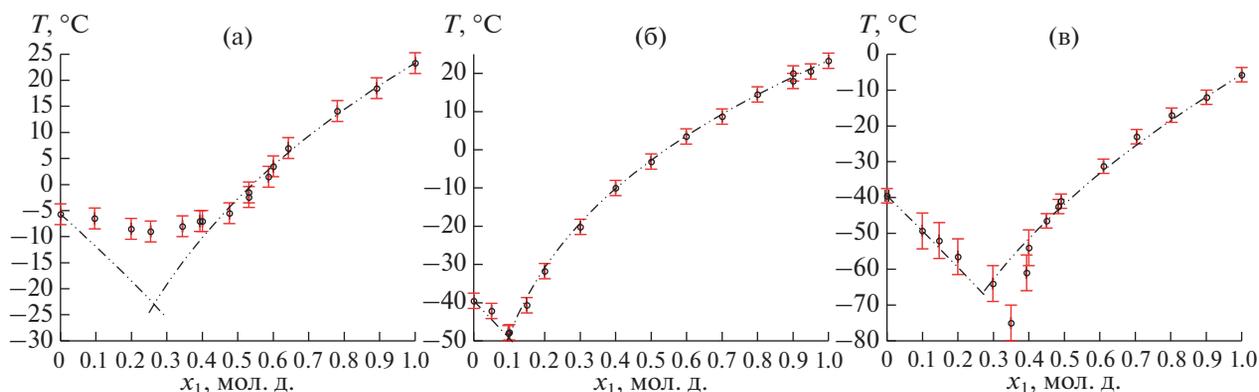


Рис. 2. Данные о температуре плавления бинарных смесей перфторированных циклоалканов. (а) *транс*-ПФД (1)–*цис*-ПФД (2); (б) *транс*-ПФД (1)–БЦГ (2); (в) *цис*-ПФД (1)–БЦГ (2). Точки – экспериментальные данные (табл. 3); линия – данные, рассчитанные по уравнению (1) при значениях $\gamma_i^L = 1$.

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

Ступень	№ образца	<i>m</i> , г				<i>x_f</i> , мол. д.			<i>T</i> , °C	<i>D</i> ₁₂ ^{s/l}
		<i>f</i>	<i>s</i>	<i>l</i>	Δ^b	<i>f</i>	<i>s</i>	<i>l</i>		
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 $0 < x_{\text{транс-ПФД}} < 0.25-0.3$ мол. д. тугоплавким является *цис*-изомер, а в области концентраций $0.25-0.3 < x_{\text{транс-ПФД}} < 1$ 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-

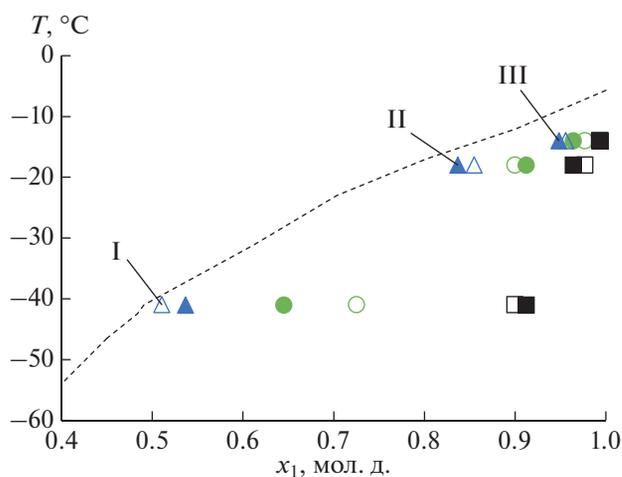


Рис. 3. Результаты эксперимента по объемной кристаллизации смеси *цис*-ПФД (1) – БЦГ (2). Линия – линия ликвидуса (табл. 3). Точки – данные по объемной кристаллизации (табл. 5). Δ – состав жидкой фазы; \square – состав кристаллической фазы; \circ – состав исходной смеси. Не закрашено – образец 1; закрашено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

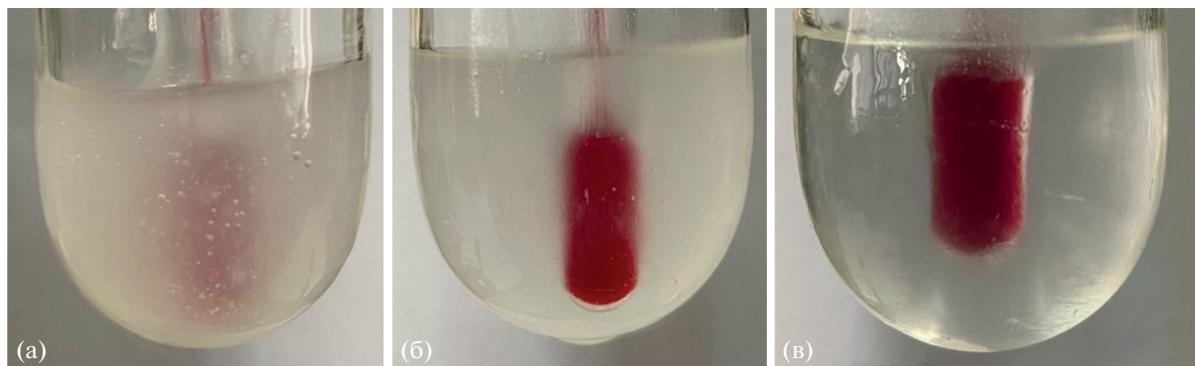


Рис. 4. Процесс плавления смеси *цис*-ПФД (1)–БЦГ (2) состава $x_1 = 0.1999$ мол. д. (табл. 3): (а) -65°C ; (б) -59°C ; (в) -56°C .

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 близкокипящих 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, $^\circ\text{C}$

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. *OphthalmolTher* 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., Juszcak 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. *Syklowska-Baranek K., Rymaszewski W., Gaweł 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. *Bispen 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 Naphthaline. *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>