

УДК 544.971546.02661.847

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЕРФТОРЦИКЛОГЕКСАНОАТА МЕДИ(I) $C_6F_{11}COOCu$

© 2024 г. И. П. Малкерова<sup>a</sup>, Д. Б. Каюмова<sup>a</sup>, Д. С. Ямбулатов<sup>a</sup>, А. В. Хорошилов<sup>a</sup>,  
А. А. Сидоров<sup>a</sup>, А. С. Алиханян<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,

Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: alikhan@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 08.11.2023 г.

После доработки 21.11.2023 г.

Принята к публикации 27.11.2023 г.

Методами термогравиметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии и масс-спектрометрии исследована система  $[Cu-C_6F_{11}COOAg]$ . Установлено, что в интервале температур 370–445 К в конденсированной фазе системы протекает твердофазная обменная реакция с образованием  $C_6F_{11}COOCu$  и серебра. Найдена энтальпия этой реакции  $\Delta_r H^0_{298.15} = -17.5 \pm 4.0$  кДж/моль и стандартная энтальпия образования кристаллического комплекса меди  $\Delta_f H^0_{298.15} = -2769 \pm 25$  кДж/моль. Сублимация комплекса меди сопровождается переходом в газовую фазу димерных молекул  $(C_6F_{11}COOCu)_2$  ( $\Delta_s H^0_T = 134.4 \pm 7.2$  кДж/моль) и незначительного количества тетрамерных молекул  $(C_6F_{11}COOCu)_4$ . Рассчитана стандартная энтальпия образования димерного комплекса в газовой фазе  $\Delta_f H^0_{298.15} = -5404 \pm 26$  кДж/моль. В работе рассмотрена возможность экзотермического взаимодействия перфторциклогексаноата меди с металлической медью в конденсированной фазе.

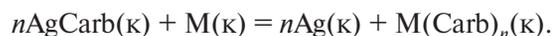
**Ключевые слова:** термогравиметрия, дифференциальная сканирующая калориметрия, масс-спектрометрия, энтальпии реакций, энтальпия образования

DOI: 10.31857/S0044457X24050154, EDN: YEJUNL

### ВВЕДЕНИЕ

Карбоксилаты металлов рассматриваются как перспективные прекурсоры, используемые в CVD [1–4], PVD [5], золь-гель [6] и др. технологиях [7, 8] для получения функциональных материалов высокой чистоты и однородных металлических, оксидных, карбидных пленок и покрытий [9–11]. Для успешного использования координационных соединений металлов в этих технологических процессах необходимо знание их основных термодинамических характеристик, главным образом стандартных энтальпий образования. Использование метода калориметрии горения для определения этих характеристик является чрезвычайно трудной задачей, особенно когда речь идет о карбоксилатах многовалентных металлов. Кроме того, необходимо быть уверенным, что образовавшиеся в результате горения диоксид углерода и оксид металла с неизвестной в некоторых случаях стехиометрией не прореагируют между собой с образованием, например, малых количеств карбоната. Методическая и экспериментальная задачи значительно услож-

няются, когда речь заходит об определении стандартных энтальпий образования комплексных соединений металлов с лигандами фторсодержащих карбоновых кислот методом кислородной калориметрии [12]. Однако они могут быть успешно решены способом [13], основанным на определении методом ДСК энтальпии обменной твердофазной реакции между карбоксилатом серебра, энтальпия образования которого известна, и металлом, энтальпию образования комплекса которого необходимо определить:



Цель настоящей работы — определение стандартной энтальпии образования перфторциклогексаноата меди(I)  $C_6F_{11}COOCu$  и проверка возможности использования перфторциклогексаноата серебра  $C_6F_{11}COOAg$  в методике [13] в качестве карбоксилирующего агента.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез** перфторциклогексаноата серебра осуществляли по описанной ранее методике [14] из

свежеприготовленного оксида серебра и перфторциклогексановой кислоты. Элементный анализ полученного соединения проводили на автоматическом С,Н,N,S-анализаторе EuroEA-3000 (EuroVektor), ИК-спектр регистрировали в диапазоне 400–4000 см<sup>-1</sup> на спектрофотометре Perkin Elmer Spectrum 65, оснащенный приставкой Quest ATR Accessory (Specac), методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). В работе использовали мелкодисперсную электролитическую медь чистотой 99.8%. Образцы системы [C<sub>6</sub>F<sub>11</sub>COOAg(κ) + Cu(κ)] различного состава готовили из порошкообразных реактивов тщательным перетиранием их в тефлоновой ступке в течение 1–2 ч с периодическим перемешиванием смеси шпателем. Термическое исследование образцов этой системы проводили в интервале 298–503 К со скоростью нагрева 10 град/мин. Ниже представлены результаты элементного анализа.

	С
Найдено, %:	19.48
Для C <sub>7</sub> F <sub>11</sub> O <sub>2</sub> Ag вычислено, %:	19.42.

ИК-спектр C<sub>7</sub>F<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Ag (НПВО; ν, см<sup>-1</sup>): 1628 оч. с, 1390 с, 1314 с, 1262 ср, 1216 оч. с, 1174 оч. с, 1138 с, 1056 сл, 1018 с, 964 оч. с, 908 с, 872 сл, 766 с, 713 сл, 682 сл, 633 с, 588 сл, 524 ср, 462 ср, 426 сл.

**ТГ- и ДСК-исследования** проводили на приборе синхронного термического анализа STA 449 F1 Jupiter® фирмы Netzsch-Gerätebau GmbH (Германия) в интервале температур 303–523 К при постоянной скорости нагрева 10 град/мин. Измерения осуществляли в алюминиевых тиглях с проколотой крышечкой при атмосферном давлении в динамической атмосфере азота (поток газа 40 мл/мин) при защитном потоке инертного газа (аргон) 70 мл/мин. До проведения измерений выполняли калибровку прибора по температуре и чувствительности. Калибровку по температуре проводили с помощью набора сертифицированных эталонных стандартов (DIN 51007, ASTM E 967/DIN EN 10 204–2.1): C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH (99.5%), RbNO<sub>3</sub> (99.99%), KClO<sub>4</sub> (>99%), Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (99.999%), CsCl (99.999%) по параметрам их фазовых переходов, чувствительности — по кривой теплоемкости сапфира.

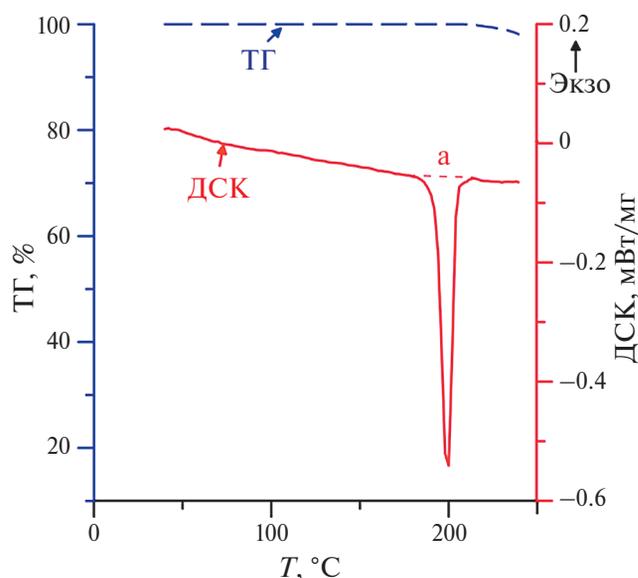
**Масс-спектрометрия.** Термодинамику процессов парообразования исследовали на приборе МС 1301 эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом состава газовой фазы. Подробное описание методики и аппаратуры приведено в [15]. Использовали стандартные молибденовые эффузи-

онные камеры с отношением площади испарения к площади эффузии S<sub>исп</sub>/S<sub>эф</sub> ~ 600, температуру измеряли Pt–Pt/Rh-термопарой и поддерживали постоянной с точностью ±1°. Значения расширенной неопределенности термодинамических величин рассчитывали в соответствии с ГОСТ 54500.3–2011 при произвольно выбранном доверительном интервале P = 0.95.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Первоначально были выполнены ТГ- и ДСК-исследования чистого перфторциклогексаноата серебра в интервале температур 303–523 К со скоростью нагрева 10 град/мин. Полученные результаты представлены на рис. 1, из которого видно, что на кривой ДСК присутствует только один эндоэффект, который воспроизводится при повторном нагреве с такой же скоростью. Однако при повторном сканировании величина эндоэффекта заметно меньше из-за термического разложения образца, которое начинается практически сразу же после плавления и при температуре 523 К дает потерю массы 7.36%. Подробнее термическое разложение перфторциклогексаноата серебра описано в [14]. При скорости сканирования 10 град/мин температура фазового перехода равна 471.1 К, теплота — 41.66 Дж/г. Этот фазовый переход хорошо воспроизводится по температуре и при этом не сопровождается потерей массы, что позволяет отнести его к плавлению C<sub>6</sub>F<sub>11</sub>COOAg.

Для определения стандартной энтальпии образования C<sub>6</sub>F<sub>11</sub>COOCu было выполнено ДСК-



**Рис. 1.** Потеря массы (мас. %) и тепловой поток (мВт/мг) при нагреве Ag(C<sub>6</sub>F<sub>11</sub>COO) (измерение ДСК — красным; потеря массы — прерывистым синим).

исследование реакции взаимодействия меди с перфторциклогексаноатом серебра:



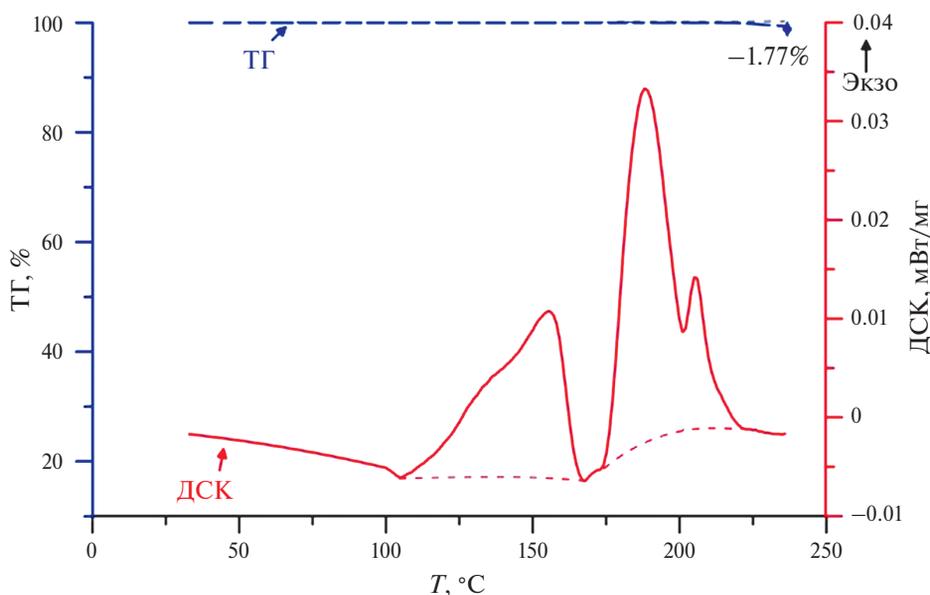
В качестве примера на рис. 2 приведены кривые ТГ и ДСК системы исходного состава 11.3 мас. %  $C_6F_{11}COOAg$  при нагревании ее в интервале температур 303–503 К. Видно, что кривая ДСК характеризуется как минимум тремя экзотермическими эффектами. Первый эффект, протекающий без потери массы, соответствует интересующей нас твердофазной реакции (1). Этот вывод сделан на основании отдельного масс-спектрального исследования процесса парообразования системы  $C_6F_{11}COOAg(k) + Cu(k)$ , масс-спектр газовой фазы которой при температуре 440 К приведен в табл. 1. Анализ экспериментальных данных показывает, что они соответствуют переходу в пар димерных и незначительного количества тетрамерных молекул перфторциклогексаноата меди(І). Учитывая значительный избыток меди (>90%) и постоянство по времени интенсивностей ионных токов, можно заключить, что активность перфторциклогексаноата меди(І) постоянна и близка к единице, т.е. первый экзотермический эффект связан с образованием в конденсированной фазе комплекса меди(І). Следует также отметить, что ДСК-кривая на рис. 2 не содержит эндотермического эффекта плавления комплекса серебра. Этот результат также может свидетельствовать о практически полном протекании реакции (1).

Для расчета теплоты реакции (1) использовали смеси с разным массовым соотношением компонентов  $m_{Cu}/m_{C_6F_{11}COOAg}$ , но не меньшим пяти. В табл. 2 приведены результаты семи ДСК-экспериментов. Такая постановка работы позволила определить средний тепловой эффект ( $Q = 40.1 \pm \pm 7.4$  Дж/г) реакции (1) (табл. 2), пропорциональный энтальпии реакции  $\Delta_r H^0_T$ , при условии независимости ее от температуры и количества вещества (моль)  $C_6F_{11}COOAg$ . Соблюдение первого условия очевидно, так как интервал температур, в котором протекает реакция (1), не больше 25–35 К.

**Таблица 1.** Масс-спектр\* газовой фазы системы  $[C_6F_{11}COOAg + Cu]$  при  $T = 440$  К,  $U_{иониз} = 60$  В

Ион	$I_{отн}$
$Cu^+$	71
$Cu_2^+$	61
$Cu_2F^+$	143
$C_4F_6^+$	120
$C_6F_9^+$	75
$C_6F_{10}^+$	22
$Cu_2L^+$	100
$Cu_2L_2-C_3F_7^+$	2
$Cu_4L_2-CF_4^+$	6
$Cu_4L_2^+$	1

\* Масс-спектр приведен с учетом изотопного состава; L =  $C_6F_{11}COO$ .



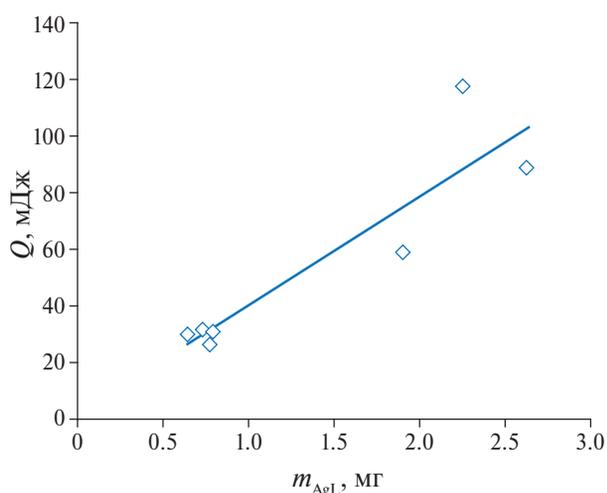
**Рис. 2.** Потеря массы (мас. %) и тепловой поток (мВт/мг) при нагреве системы  $Cu + Ag(C_6F_{11}COO)$  с содержанием соли серебра 11.30 мас. % (измерение ДСК — красным; потеря массы — прерывистым синим).

Соблюдение второго условия всегда требует экспериментальной проверки. На рис. 3 приведена зависимость измеренной теплоты реакции (1) от массы комплекса серебра в исследуемой навеске  $[\text{C}_6\text{F}_{11}\text{COOAg}(\kappa) + \text{Cu}(\kappa)]$ . Теоретически эта зависимость должна описываться прямой линией, которая исходит из начала координат. Экспериментальная прямая, полученная методом наименьших квадратов, соответствует этому требованию и имеет следующий вид:

$$Q = 38.34m + 1.72, \quad (2)$$

где  $Q$  — тепловой эффект реакции (мДж),  $m$  — масса  $\text{C}_6\text{F}_{11}\text{COOAg}$  (мг).

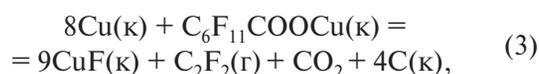
Согласно экспериментальным данным (табл. 2) и уравнению (2), энтальпия реакции (1) равна



**Рис. 3.** Зависимость теплоты реакции от массы перфторциклогексаноата серебра. Тангенс угла наклона прямой получен методом наименьших квадратов и численно равен значению теплоты реакции  $\Delta_r H_T^\circ(1) = -16.6 \pm 8.3$  кДж/моль.

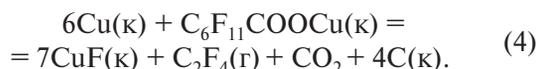
$\Delta_r H_T^\circ = -17.4 \pm 3.2$  кДж/моль. Пересчет этой величины к  $T = 298.15$  К проведен по изменению теплоемкости в аналогичной реакции с галогенидами меди и серебра [16]. Получено значение  $\Delta_r H_{298.15}^\circ = -17.5 \pm 4.0$  кДж/моль. По закону Гесса на основании известной энтальпии образования  $\text{C}_6\text{F}_{11}\text{COOAg}(\kappa)$  [14] рассчитана стандартная энтальпия образования перфторциклогексаноата меди(I)  $\Delta_f H_{298.15}^\circ = -2769 \pm 25$  кДж/моль.

Для выяснения природы двух других экзотермических эффектов на ДСК-кривой, сопровождаемых определенной потерей массы (рис. 2), нами проведены эксперименты по исследованию процесса парообразования навески системы после окончания первого экзотермического процесса, который завершился, как отмечено выше, образованием перфторциклогексаноата меди(I) и исчезновением комплекса серебра, т. е. по исследованию системы  $[\text{Cu} + \text{C}_6\text{F}_{11}\text{COOCu}]$ . В интервале температур 443–493 К масс-спектр газовой фазы этой системы, как и ожидалось, практически полностью соответствует масс-спектру системы  $[\text{C}_6\text{F}_{11}\text{COOAg} + \text{Cu}]$  (табл. 1). Однако при более высоких температурах (723–893 К) в масс-спектре газовой фазы фиксируются ионы (табл. 3), соответствующие сублимации фторида меди(I) в виде молекул  $\text{Cu}_2\text{F}_2$ ,  $\text{Cu}_3\text{F}_3$  и  $\text{Cu}_4\text{F}_4$  [18]. Этот результат позволяет заключить, что ДСК-эксперимент в интервале температур 448–483 К фиксирует протекание двух экзотермических реакций, например взаимодействия перфторциклогексаноата меди(I) и металлической меди с образованием кристаллического фторида меди и летучих продуктов:

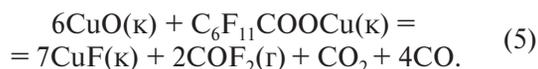


**Таблица 2.** Результаты ДСК-экспериментов системы  $[\text{C}_6\text{F}_{11}\text{COOAg} + \text{Cu}]$  ( $T = 370\text{--}445$  К)

№ опыта	Масса системы, мг	Состав, мас. % $\text{C}_6\text{F}_{11}\text{COOAg}$	Масса $\text{C}_6\text{F}_{11}\text{COOAg}$ , мг	Теплота реакции (1), $Q(1)$ , мДж	Энтальпия реакции (1), $-\Delta_r H_T^\circ(1)$ , Дж/г	Энтальпия реакции (1), $-\Delta_r H_T^\circ(1)$ , кДж/моль
1	18.09	14.50	2.62	88.64	33.79	14.63
2	19.93	11.30	2.25	117.51	52.18	22.59
3	17.19	4.60	0.79	30.94	39.12	16.94
4	15.93	4.60	0.73	31.86	43.47	18.82
5	24.17	3.20	0.77	26.59	34.39	14.89
6	26.83	7.10	1.91	59.03	30.98	13.42
7	16.77	3.85	0.65	30.19	46.75	20.24
Среднее					$40.1 \pm 7.4$	$17.4 \pm 3.2$



На основании литературных данных по стандартным энтальпиям образования CuF(κ) [16, 17], C<sub>2</sub>F<sub>2</sub>(r) [19, 20], C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>(r) [20, 21], CO<sub>2</sub> [22] и найденной в работе стандартной энтальпии образования перфторциклогексаноата меди(І) были рассчитаны энтальпии реакций (3), (4): Δ<sub>r</sub>H<sup>0</sup><sub>T</sub>(3) = -118 ± 25 кДж/моль, Δ<sub>r</sub>H<sup>0</sup><sub>T</sub>(4) = -75 ± 25 кДж/моль. Не исключено, что вторичные экзотермические эффекты могут быть связаны с реакцией взаимодействия комплекса меди с оксидом меди(ІІ), незначительные количества которого всегда присутствуют в качестве примеси в мелкодисперсной меди:

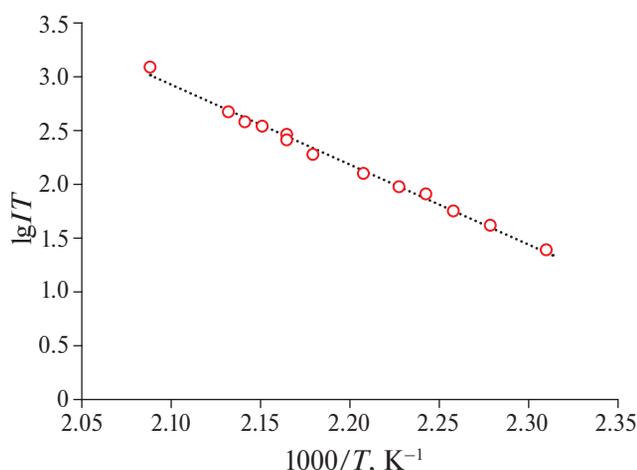


Расчет с использованием данных по стандартным энтальпиям образования CuO(κ) [16, 17], COF<sub>2</sub>(r) [20, 23] и CO [22] показал, что энтальпия этой экзотермической реакции равна Δ<sub>r</sub>H<sup>0</sup><sub>T</sub>(5) = -205 ± 25 кДж/моль. Кроме того, нельзя исключить, что термическое поведение комплекса меди в некоторой степени напоминает поведение комплекса серебра,

**Таблица 3.** Масс-спектр\* газовой фазы после протекания всех экзотермических эффектов при T = 820 К, U<sub>иониз</sub> = 60 В

Ион	I <sub>отн</sub>
Cu <sup>+</sup>	70
Cu <sub>2</sub> <sup>+</sup>	32
Cu <sub>2</sub> F <sup>+</sup>	40
Cu <sub>3</sub> F <sub>2</sub> <sup>+</sup>	32
Cu <sub>4</sub> F <sub>3</sub> <sup>+</sup>	100

\* Масс-спектр приведен с учетом изотопного состава.



**Рис. 4.** Температурная зависимость интенсивности ионного тока Cu<sub>2</sub>C<sub>6</sub>F<sub>11</sub>COO<sup>+</sup>.

который разлагается с образованием перфторциклоалкена [8] с возможной дальнейшей полимеризацией перфторциклоалкенов аналогично циклоалкенам [24].

Полученные в работе экспериментальные данные по температурной зависимости интенсивностей ионных токов Cu<sub>2</sub><sup>+</sup> и Cu<sub>2</sub>C<sub>6</sub>F<sub>11</sub>COO<sup>+</sup> (рис. 4) при исследовании процесса парообразования системы [C<sub>6</sub>F<sub>11</sub>COOAg(κ) + Cu(κ)] в интервале температур 430–481 К позволили по уравнению Клаузиуса–Клапейрона методом наименьших квадратов рассчитать энтальпию сублимации молекул (C<sub>6</sub>F<sub>11</sub>COOCu)<sub>2</sub> Δ<sub>s</sub>H<sup>0</sup><sub>T</sub> = 134.4 ± 7.2 кДж/моль. Учитывая низкие температуры эксперимента, принято, что полученная величина соответствует температуре 298.15 К. По найденной таким образом энтальпии сублимации рассчитали по закону Гесса стандартную энтальпию образования димерных молекул (C<sub>6</sub>F<sub>11</sub>COOCu)<sub>2</sub> в газовой фазе Δ<sub>r</sub>H<sup>0</sup><sub>298</sub> = -5404 ± 26 кДж/моль.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами термогравиметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии и масс-спектрометрии исследована система [C<sub>6</sub>F<sub>11</sub>COOAg(κ) + Cu(κ)] в интервале температур 300–500 К. Впервые определены стандартные энтальпии образования кристаллического перфторциклогексаноата меди и димерных молекул (C<sub>6</sub>F<sub>11</sub>COOCu)<sub>2</sub> в газовой фазе. Показано, что перфторциклогексаноат серебра может быть использован в качестве карбоксилирующего агента при твердофазном синтезе координационных соединений металлов с фторсодержащими лигандами и определении их термодинамических характеристик.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Частично исследование проведено с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-13-00086).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сыркин В.Г. CVD-метод. Химическая парофазная металлизация. М.: Наука, 2000. 496 с.

2. Grodzicki A., Łakomska I., Piszczek P. et al. // Coord. Chem. Rev. 2005. V. 249. P. 2232.  
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2005.05.026>
3. Jakob A., Shen Y., Wächtler T. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2008. V. 634. P. 2226.  
<https://doi.org/10.1002/zaac.200800189>
4. Mothes R., Riffler T., Shen Y. et al. // Dalton Trans. 2010. V. 39. P. 11235.  
<https://doi.org/10.1039/C0DT00347F>
5. Choi K.-K., Rhee S.-W. // Thin Solid Films. 2001. V. 397. P. 70.  
[https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(01\)01406-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)01406-7)
6. Jang J., Chung S., Kang H. et al. // Thin Solid Films. 2016. V. 600. P. 157.  
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.01.036>
7. Huo J., Solanki R., McAndrew J. // J. Mater. Res. 2002. V. 17. P. 2394.  
<https://doi.org/10.1557/JMR.2002.0350>
8. Li Z., Barry S.T., Gordon R.G. // Inorg. Chem. 2005. V. 44. P. 1728.  
<https://doi.org/10.1021/ic048492u>
9. Hlina J., Reboun J., Hamacek A. // Scripta Mater. 2020. V. 176. P. 23.  
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.09.029>
10. Cory N.J., Visser E., Chamier J. et al. // Appl. Surf. Sci. 2022. V. 576. P. 151822.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151822>
11. Yildirim G., Yücel E. // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2022. V. 33. P. 19057.  
<https://doi.org/10.1007/s1085-022-08743-3>
12. Good W., Scott D., Waddington G. // J. Phys. Chem. 1956. V. 60. P. 1080.  
<https://doi.org/10.1021/j150542a014>
13. Morozova E.A., Dobrokhotova Zh.V., Alikhanyan A.S. // J. Therm. Anal. Calorim. 2017. V. 130. P. 2211.  
<https://doi.org/10.1007/s10973-017-6583-y>
14. Kayumova D.B., Malkerova I.P., Yambulatov D.S. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2024. V. 50. No. 3. P. 211
15. Gribchenkova N.A., Alikhanyan A.S. // J. Alloys Compd. 2019. V. 778. P. 77.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.136>
16. Термические константы веществ / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНТИ, 1972. Т. VI. Ч. I.
17. Chase M.W., Jr., Curnutt J.L., Downey J.R., Jr. et al. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1982. V. 11. P. 695.  
<https://doi.org/10.1063/1.555666>
18. Ehlert T.C., Wang J.S. // J. Phys. Chem. 1977. V. 81. P. 2069.  
<https://doi.org/10.1021/j100537a005>
19. Ehlert T.C. // J. Phys. Chem. 1969. V. 73. P. 949.  
<https://doi.org/10.1021/j100724a032>
20. Chase M.W., Jr. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1998. V. 9. P. 1.
21. Kolesov V.P., Zenkov I.D., Skuratov S.M. // Russ. J. Phys. Chem. 1962. V. 36. P. 45.
22. Термические константы веществ / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНТИ, 1970. Т. IV. Ч. I.
23. Amphlett J.C., Dacey J.R., Pritchard G.O. // J. Phys. Chem. 1971. V. 75. P. 3024.  
<https://doi.org/10.1021/j100688a028>
24. Смирнова Н.Н., Лебедев Б.В. // Высокомолекулярные соединения. 1990. Т. 32. № 12. С. 2356.

## THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF COPPER(I) PERFLUOROCYCLOHEXANOATE C<sub>6</sub>F<sub>11</sub>COOCu

**I. P. Malkerova<sup>a</sup>, D. B. Kayumova<sup>a</sup>, D. S. Yambulatov<sup>a</sup>, A. V. Khoroshilov<sup>a</sup>, A. A. Sidorov<sup>a</sup>,  
A. S. Alikhanyan<sup>a,\*</sup>**

<sup>a</sup> Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the RAS, Moscow, 119991 Russia

\*e-mail: alikhan@igic.ras.ru

The [Cu—C<sub>6</sub>F<sub>11</sub>COOAg] system was studied using thermogravimetry, differential scanning calorimetry and mass spectrometry methods. It has been established that in the temperature range 370–445 K, a solid-phase exchange reaction occurs in the condensed phase of the system with the formation of C<sub>6</sub>F<sub>11</sub>COOCu and silver. The enthalpy of this reaction was found to be  $\Delta_r H^\circ_{298.15} = -17.5 \pm 4.0$  and the standard enthalpy of formation of a crystalline copper complex  $\Delta_f H^\circ_{298.15} = -2769 \pm 25$  kJ/mol. Sublimation of the copper complex is accompanied by the transition into the gas phase of dimeric (C<sub>6</sub>F<sub>11</sub>COOCu)<sub>2</sub>  $\Delta_s H^\circ_T = 134.4 \pm 7.2$  kJ/mol and a small amount of tetrameric molecules (C<sub>6</sub>F<sub>11</sub>COOCu)<sub>4</sub>. The standard enthalpy of formation of the dimer complex in the gas phase was calculated to be  $\Delta_f H^\circ_{298.15} = -5404 \pm 26$  kJ/mol. The paper examines the possibility of exothermic interaction of copper perfluorocyclohexanoate with metallic copper in the condensed phase.

**Keywords:** thermogravimetry, differential scanning calorimetry, mass spectrometry, reaction enthalpies, enthalpy of formation