

УДК 544-971:546.57:546.77

# СИНТЕЗ, ПАРООБРАЗОВАНИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЕРФТОРТЕТРАБЕНЗОАТА ДИМОЛИБДЕНА И ПЕРФТОРЦИКЛОГЕКСАНОАТА СЕРЕБРА

© 2024 г. Д. Б. Каюмова<sup>1</sup>, И. П. Малкерова<sup>1</sup>, Д. С. Ямбулатов<sup>1</sup>, А. А. Сидоров<sup>1</sup>,  
И. Л. Еременко<sup>1</sup>, А. С. Алиханян<sup>1, \*</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 26.05.2023 г.

После доработки 12.09.2023 г.

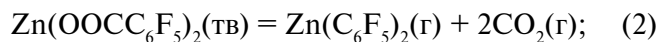
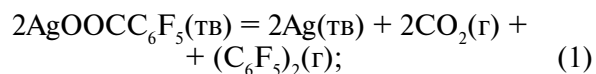
Принята к публикации 18.09.2023 г.

Впервые синтезированы безводные перфтортетрабензоат димолибдена  $\text{Mo}_2(\text{OOC}_6\text{F}_5)_4$  (I) и перфторциклогексаноат серебра  $\text{AgOOC}_6\text{F}_{11}$  (II). Комплекс I получен реакцией перекарбоксилирования тетраацетата димолибдена пентафторбензойной кислотой. Соединение II получено из свежеприготовленного оксида серебра и перфторциклогексановой кислоты. Парообразование комплексов исследовали эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом газовой фазы. Сублимация  $\text{Mo}_2(\text{OOC}_6\text{F}_5)_4$  протекает конгруэнтно. Найдены энтальпия сублимации и уравнение зависимости давления пара от температуры. Парообразование  $\text{AgOOC}_6\text{F}_{11}$  сопровождается полным термическим разложением с образованием  $\text{Ag}(\text{тв})$  и, главным образом, молекул  $\text{C}_6\text{F}_{12}$ ,  $\text{C}_6\text{F}_{10}$ ,  $\text{CO}_2$ . Найдены стандартные энтальпии реакции термического разложения  $\Delta_r H_{298.15}^\circ(5) = (439.5 \pm 16.4)$  кДж/моль,  $\Delta_r H_{298.15}^\circ(6) = (325.2 \pm 14.0)$  кДж/моль и образования комплекса серебра  $\Delta_f H_{298.15}^\circ(\text{AgOOC}_6\text{F}_{11}, \text{к}) = -(2751.0 \pm 24.4)$  кДж/моль.

**Ключевые слова:** синтез, перфтортетрабензоат димолибдена, перфторциклогексаноат серебра, масс-спектрометрия, стандартная энтальпия образования, парообразование

DOI: 10.31857/S0132344X24040057 EDN: NPKFED

Процесс парообразования многих солей карбоновых кислот протекает конгруэнтно с переходом в газовую фазу вещества в виде молекул (мономерных, димерных, тримерных и т.д.) [1–7]. Подобный механизм парообразования позволяет рассматривать эти соединения как перспективные прекурсоры в методике CVD при получении различных функциональных материалов в виде пленок и покрытий. Практически единственным исключением на сегодняшний день является процесс парообразования солей перфторбензойной кислоты, который сопровождается переходом в газовую фазу молекул перфтордифенила для одновалентных металлов и молекул перфторполифенилов металлов для поливалентных металлов [8, 9], например:



В связи с этим весьма интересным представляется исследование парообразования перфтортетрабензоата димолибдена (I), карбоксилатные соединения которого сублимируются конгруэнтно [10–14] с переходом в газовую фазу в виде димерных молекул с весьма прочной четверной связью М–М [11, 12]. Многие карбоксилатные соединения молибдена со сложной структурой лиганда весьма устойчивы к кислороду воздуха [10], что значительно облегчает их хранение и использование в технологиях получения жаростойких металлических и карбидных покрытий. Интерес к исследованию термодинамических характеристик перфторциклогексаноата серебра (II) связан с возможностью использования его в синтезе и определении стандартных энтальпий образования солей перфторциклогексановой кислоты предложенной ранее методикой, основанной на сублимации гетерофазной смеси карбоксилата серебра и металла [15].

Настоящая работа посвящена синтезу и исследованию процессов парообразования комплексов  $\text{Mo}_2(\text{OOC}_6\text{F}_5)_4$  (I) и  $\text{AgOOC}_6\text{F}_{11}$  (II).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Безводный перфтортетрабензоат димолибдена (I) получали реакцией перекарбоксилирования ацетата молибдена пентафторбензойной кислотой в среде безводного ацетонитрила без доступа кислорода и влаги воздуха. Выделение продукта проводили в безводной среде с использованием стандартной техники Шленка и вакуумной линии. Ацетонитрил (х.ч., “Химмед”) сушили над оксидом фосфора(V) и хранили над активированными молекулярными ситами (4 Å). Гексан (х.ч., “Химмед”) осушали металлическим натрием и хранили над натриевым зеркалом. Тетрагидрофуран перегоняли над гидроксидом натрия, обезвоживали металлическим натрием и хранили над комплексом натрия с бензофеноном. Осушенные растворители отбирали методом конденсации непосредственно перед синтезом. Ацетат молибдена (98%, Aldrich), пентафторбензойную кислоту (х.ч., “Химмед”) использовали без дополнительной очистки.

ИК-спектр всех соединений регистрировали в диапазоне 400–4000  $\text{см}^{-1}$  на спектрофотометре Perkin Elmer Spectrum 65, оснащенный приставкой Quest ATR Accessory (Specac), методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Элементный анализ всех соединений выполняли на автоматическом C,H,N,S-анализаторе EuroEA-3000 (EuroVektor). Микрорентгенофлуоресцентный анализ образцов осуществляли с использованием спектрометра Bruker M4 Tornado.

**Синтез  $\text{Mo}_2(\text{OOC}_6\text{F}_5)_4$  (I).** В стеклянную ампулу помещали навески ацетата молибдена (0.426 г, 1.00 ммоль), перфторбензойной кислоты (0.932 г, 4.4 ммоль) и дегазировали их в динамическом вакууме в течение 20 мин при охлаждении стенок ампулы жидким азотом. Конденсировали 20 мл ацетонитрила. Реакционную смесь нагревали на масляной бане при температуре 100°C и перемешивали до полного растворения реагентов (1 ч), цвет реакционной смеси – темно-коричневый. Далее удаляли конденсацией (отконденсировали) ацетонитрил. Образовавшийся коричневый порошок грели в динамическом вакууме на масляной бане при температуре 150°C для удаления уксусной и избытка пентафторбензойной кислот. Затем промывали продукт сухим гексаном (20 мл), образующийся желтый раствор фильтровали (фильтр шотта, G4), удаляли гексан при нагревании, наблюдая образование желтого мелкокристаллического осадка, повторяли последний шаг 5 раз. Выход – 0.77 г (74%).

Найдено, %: C 32.31.

Для  $\text{C}_{28}\text{F}_{20}\text{O}_8\text{Mo}_2$

вычислено, %: C 32.46.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 1654 сл, 1525 оч.с, 1488 с, 1428 с, 1390 оч.с, 1290 ср, 1115 ср, 992 оч.с, 942 ср, 817 сл, 754 с, 679 ср, 585 сл, 519 ср, 443 ср.

Безводный  $\text{AgOOC}_6\text{F}_{11}$  (II) получали из свежеприготовленного оксида серебра и перфторциклогексановой кислоты. Все манипуляции по синтезу исходного оксида серебра и целевого продукта проводили в дегазированной дистиллированной воде без доступа воздуха с использованием вакуумной линии. Нитрат серебра (х.ч., “ABCR”) и перфторциклогексанкарбоновую кислоту (95%, “ПиМ-Инвест”) использовали без дополнительной очистки.

**Синтез  $\text{AgOOC}_6\text{F}_{11}$  (II).** К свежеприготовленному  $\text{Ag}_2\text{O}$  из  $\text{AgNO}_3$  (0.720 г, 4.0 ммоль) и  $\text{NaOH}$  (0.160 г, 4.0 ммоль) добавляли раствор перфторциклогексановой кислоты (1.372 г, 4.0 ммоль) в 10 мл дистиллированной воды. Наблюдали растворение  $\text{Ag}_2\text{O}$  и формирование бесцветного прозрачного раствора, который фильтровали на фильтре шотта (G4). Фильтрат упаривали в динамическом вакууме, образовавшийся белый порошок сушили при нагревании на масляной бане (100°C, 20 ч) при пониженном давлении. Выход – 1.640 г (95%).

Найдено, %: C 19.50.

Для  $\text{C}_7\text{F}_{11}\text{O}_2\text{Ag}$

вычислено, %: C 19.42.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 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.

Термодинамику процессов парообразования синтезированных комплексов молибдена и серебра исследовали эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом газовой фазы. Использовали стандартные молибденовые эффузионные камеры с отношением площади испарения к площади эффузии  $S_{\text{исп}} / S_{\text{эфф}} \approx 600$ , температуру измеряли Pt–Pt/Rh термопарой и поддерживали постоянной с точностью  $\pm 1$  К.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Масс-спектр газовой фазы над  $\text{Mo}_2(\text{OOC}_6\text{F}_5)_4$  (I) приведен в табл. 1. Вид масс-спектра

Таблица 1. Масс-спектр  $\text{Mo}_2(\text{OOC}\text{C}_6\text{F}_5)_4$  при  $T = 530\text{ K}$  ( $U_{\text{иониз}} = 60\text{ В}$ )\*

| $m/z$ | Ион                                           | Интенсивность, отн. ед. | $m/z$ | Ион                                                | Интенсивность, отн. ед. |
|-------|-----------------------------------------------|-------------------------|-------|----------------------------------------------------|-------------------------|
| 86    | $\text{C}_4\text{F}_2^+$                      | 0.5                     | 378   | $\text{C}_6\text{F}_5\text{PFB}^{***}$             | 0.6                     |
| 112   | $\text{C}_3\text{F}_4^+$                      | 11                      | 526   | $\text{Mo}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2^+$            | 0.6                     |
| 144   | $\text{C}_5\text{F}_3\text{CO}^+$             | 1.7                     | 564   | $\text{Mo}_2\text{F}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2^+$  | 0.6                     |
| 167   | $\text{C}_6\text{F}_5^+$                      | 21                      | 614   | $\text{Mo}_2(\text{PFB})_2^+$                      | 1.5                     |
| 195   | $\text{C}_6\text{F}_5\text{CO}^+$             | 100                     | 825   | $\text{Mo}_2(\text{PFB})_3^+$                      | 2.2                     |
| 260   | $\text{C}_6\text{F}_5\text{COCF}_3^+$         | 0.7                     | 869   | $\text{Mo}_2(\text{PFB})_4-\text{C}_6\text{F}_5^+$ | 1.0                     |
| 352   | $\text{C}_6\text{F}_5\text{OC}_6\text{F}_5^+$ | 0.1                     | 1036  | $\text{Mo}_2(\text{PFB})_4^+$                      | 0.1                     |

\*Масс-спектр приведен с учетом изотопного состава Мо.

\*\*PFB =  $\text{OOC}\text{C}_6\text{F}_5$ .

позволяет сделать только одно заключение – в газовой фазе над комплексом молибдена присутствуют молекулы  $\text{Mo}_2(\text{OOC}\text{C}_6\text{F}_5)_4$ . Малая интенсивность молекулярного иона не позволяет исследованием энергетики процесса ионизации насыщенного пара сказать что-либо о его качественном составе.

Для установления характера парообразования, состава газовой фазы и расчета абсолютных величин парциальных давлений были выполнены эксперименты по полной изотермической сублимации известной навески (4–5 мг) комплекса молибдена (рис. 1). Постоянство интенсивностей всех ионных токов в процессе парообразования навески, симбатность их изменения в период “выгорания” комплекса

и отсутствие нелетучего остатка в эффузионной камере позволяют сделать вывод, что сублимация перфтортетрабензоата димолибдена протекает конгруэнтно и насыщенный пар состоит только из одного молекулярного вида  $\text{Mo}_2(\text{OOC}\text{C}_6\text{F}_5)_4$ . Эксперименты по полной изотермической сублимации позволили по уравнению Герца–Кнудсена рассчитать абсолютную величину парциального давления молекул  $\text{Mo}_2(\text{OOC}\text{C}_6\text{F}_5)_4$  при температурах  $T_1 = 530\text{ K}$  и  $T_2 = 508\text{ K}$ ,  $p_1 = 0.37\text{ Па}$  и  $p_2 = 0.068\text{ Па}$ .

Исследованием температурных зависимостей интенсивностей основных ионных токов масс-спектра насыщенного пара по уравнению Клаузиуса–Клапейрона методом наименьших квадратов рассчитали стандартную энтальпию

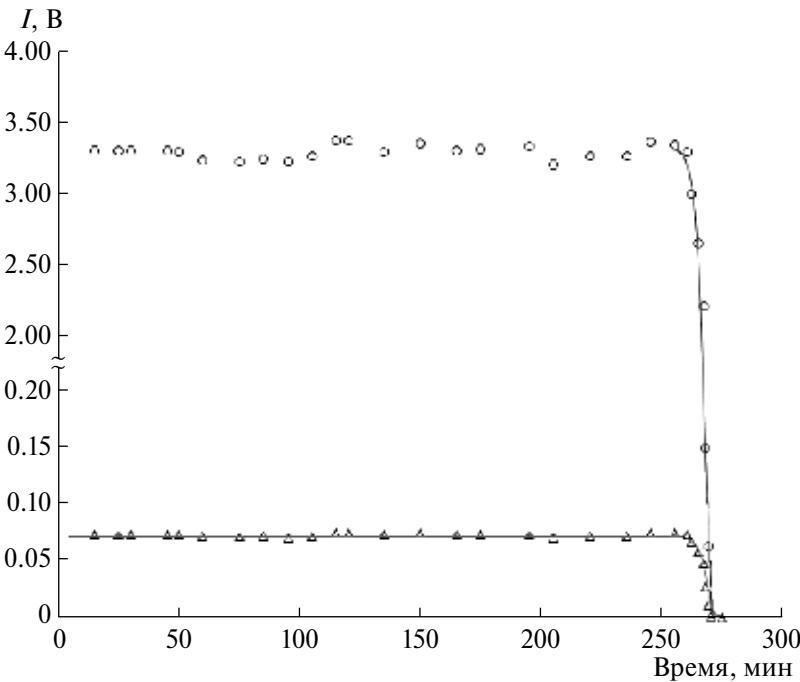


Рис. 1. Изотерма полной сублимации навески  $\text{Mo}_2(\text{PFB})_4$  при  $T = 530\text{ K}$ :  $\circ$  – ионный ток  $\text{C}_6\text{F}_5\text{CO}^+$ ;  $\Delta$  – ионный ток  $\text{Mo}_2(\text{PFB})_3^+$ .

**Таблица 2.** Значения энтальпий  $\Delta_s H^\circ$ , кДж/моль, сублимации перфтортетрабензоата димолибдена в интервале температур 488–555 К

| $C_6F_5CO^+$                      | $C_6F_5^+$  | $C_3F_4^+$  |
|-----------------------------------|-------------|-------------|
| 172.0 ± 4.3                       | 179 ± 10    | 190.1 ± 4.5 |
| 208.1 ± 2.3                       | 209.9 ± 2.7 | 211.4 ± 4.0 |
| 171 ± 20                          | 160 ± 28    | 187 ± 22    |
| 218.2 ± 2.1                       | 207.7 ± 3.8 | 215.4 ± 8.1 |
| 185.3 ± 4.7                       | 198.4 ± 4.0 | 195.2 ± 6.6 |
| 207.3 ± 7.4                       | 200 ± 10    | 205.1 ± 7.9 |
| 171.8 ± 2.3                       | 180.2 ± 5.1 | 210.5 ± 6.1 |
| 191 ± 20 (среднее)                | 191 ± 18    | 202 ± 11    |
| Рекомендованное значение 191 ± 20 |             |             |

**Таблица 3.** Масс-спектр газовой фазы  $AgOOCSC_6F_{11}$  ( $U_{иониз} = 70$  В)

| $m/z$ | Ион         | Интенсивность, отн. ед. | $m/z$ | Ион                    | Интенсивность, отн. ед. |
|-------|-------------|-------------------------|-------|------------------------|-------------------------|
| 47    | $COF^+$     | 5                       | 193   | $C_5F_7^+$             | 30                      |
| 88    | $C_2F_3O^+$ | 88                      | 212   | $C_5F_8^+$             | 7                       |
| 112   | $C_3F_4^+$  | 15                      | 224   | $C_6F_8^+$             | 3                       |
| 131   | $C_3F_5^+$  | 40                      | 243   | $C_6F_9^+$             | 65                      |
| 143   | $C_4F_5^+$  | 38                      | 262   | $C_6F_{10}^+$          | 23                      |
| 150   | $C_3F_6^+$  | 16                      | 281   | $C_6F_{11}^+$          | 0.2                     |
| 162   | $C_4F_6^+$  | 100                     | 562   | $C_6F_{11}C_6F_{11}^+$ | 0.7                     |

сублимации комплекса I (табл. 2). При снятии температурных зависимостей брали достаточно большую навеску вещества (80–100 мг), чтобы по окончании эксперимента в ячейке осталось вещество. Вид вещества после частичной сублимации оставался неизменным, т.е. в исследуемом температурном интервале плавление вещества не происходило. Следует отметить, что равенство значений энтальпий, найденных по разным ионам, подтверждает наш вывод о мономолекулярном составе насыщенного пара над комплексом молибдена.

Найденные термодинамические характеристики процесса парообразования позволили представить уравнение температурной зависимости давления насыщенного пара (Па) молекул  $Mo_2(OOCSC_6F_5)_4$  в интервале температур 448–536 К в следующем виде:

$$\lg p = \frac{(-9980 \pm 1050)}{T} + (18.4 \pm 0.1). \quad (4)$$

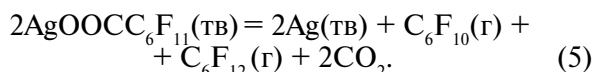
Один из наиболее интересных и неожиданных результатов этой части работы связан с удивительным масс-спектром молекулы  $Mo_2(OOCSC_6F_5)_4$ . Как видно из табл. 1, основным ионом масс-спектра этой молекулы является осколочный ион лиганда  $OOCSC_6F_5$ . Подобная диссоциативная ионизация соли наблюдается

впервые. Как правило, этот процесс всегда сопровождается образованием главным образом ионов, содержащих металл (катион соли), и кислотного остатка (анион кислоты) или его части [16–21]. По всей видимости, необычная схема диссоциативной ионизации рассматриваемого комплекса может быть объяснена его электронным строением, которое в дальнейшем будет интересно изучить.

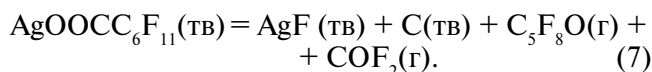
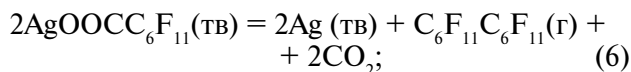
Процесс парообразования  $AgOOCSC_6F_{11}$  (II) исследовали в интервале температур 367–483 К. В табл. 3 приведен масс-спектр его газовой фазы.

Анализ результатов этой таблицы и известных литературных данных по масс-спектрам газовой фазы перфторциклогексана, перфторциклогексена и солей перфторкарбоновых кислот [22–25] позволили расшифровать масс-спектр и заключить, что парообразование II сопровождается переходом в газовую фазу молекул  $CO_2$ ,  $C_6F_{10}$ ,  $C_6F_{12}$  и незначительных количеств молекул  $COF_2$ , перфтордициклогексана  $C_6F_{11}C_6F_{11}$ . Эксперименты по полной изотермической сублимации навесок  $AgOOCSC_6F_{11}$  показали, что нелетучим продуктом парообразования комплекса, определенным рентгенофлуоресцентным методом и СНН-анализом, является металлическое серебро и следовое количество углерода. Согласно полученным

данном процесс парообразования описывается главным образом реакцией



Однако, учитывая, что в газовой фазе в малых количествах фиксируются молекулы  $\text{COF}_2$ ,  $\text{C}_6\text{F}_{11}\text{C}_6\text{F}_{11}$ , а в нелетучем остатке — углерод, возможно протекание в незначительном количестве и реакций



Следует отметить, что образование фторангидрида при термическом разложении перфторкарбоновых кислот отмечается во многих работах [26, 27].

Исследованием температурной зависимости константы равновесия реакции (5), записанной по величинам соответствующих ионных токов,  $k(5) = I_{\text{C}_6\text{F}_9} \times I_{\text{C}_6\text{F}_{10}} \times I_{\text{CO}_2}^2 \times T^4$ , по уравнению Вант-Гоффа методом наименьших квадратов в интервале температур 367–443 К была рассчитана энтальпия реакции  $\Delta_r H^\circ(5) = (439.5 \pm 16.4)$  кДж/моль (рис. 2). Учитывая низкие температуры эксперимента и допустив в первом приближении нулевую разность теплоемкостей, приняли, что найденная величина соответствует

температуре 298 К. По найденной таким образом энтальпии реакции (5) известным стандартным энтальпиям образования перфторциклогексена [28]  $\Delta_f H^\circ_{298.15}(\text{C}_6\text{F}_{10}, \text{г}) = -(1906.6 \pm 7.2)$  кДж/моль, перфторциклогексана [28]  $\Delta_f H^\circ_{298.15}(\text{C}_6\text{F}_{12}, \text{г}) = -(2368.9 \pm 7.6)$  кДж/моль и диоксида углерода [22]  $\Delta_f H^\circ_{298.15}(\text{CO}_2, \text{г}) = -(393.5 \pm 0.04)$  кДж/моль по закону Гесса нашли стандартную энтальпию образования комплекса II —  $\Delta_f H^\circ_{298.15}(\text{AgOOCSC}_6\text{F}_{11}, \text{к}) = -(2751.0 \pm 24.4)$  кДж/моль. Аналогичным образом исследованием температурной зависимости константы равновесия реакции (6)  $k(6) = I_{\text{C}_{12}\text{F}_{22}} \times I_{\text{CO}_2}^2 \times T^3$  рассчитали значение ее энтальпии  $\Delta_r H^\circ_{298.15}(6) = (325.2 \pm 14.0)$  кДж/моль, по значению которой и стандартным энтальпиям образования  $\text{AgOOCSC}_6\text{F}_{11}(\text{к})$ ,  $\text{CO}_2$  [22] нашли стандартную энтальпию образования бициклоперфторгексана  $\Delta_f H^\circ_{298.15}(\text{C}_{12}\text{F}_{22}, \text{г}) = -(4389.8 \pm 19)$  кДж/моль, что удовлетворительно согласуется с литературными данными  $\Delta_f H^\circ_{298.15}(\text{C}_{12}\text{F}_{22}, \text{г}) = -4363.9$  кДж/моль [29].

Относительно невысокая точность определения стандартных энтальпий образования  $\text{AgOOCSC}_6\text{F}_{11}(\text{к})$ ,  $\text{C}_{12}\text{F}_{22}(\text{г})$  объясняется высокой ошибкой в значениях энтальпий реакций (5) и (6), найденных по второму закону термодинамики исследованием температурных зависимостей газовых компонентов ( $\text{C}_6\text{F}_{10}$ ,  $\text{C}_6\text{F}_{12}$ ,  $\text{CO}_2$ ), точное измерение которых в масс-спектральном эксперименте чрезвычайно сложно. Тем не менее найденные термодинамические характеристики комплекса серебра позволяют рекомендовать его для синтеза и определения термодинамических характеристик перфторциклогексаноатов металлов методом твердофазных реакций [16].

Таким образом, можно сделать следующие выводы.

1. Синтезированы безводные перфтортетрабензоат димолибдена  $\text{Mo}_2(\text{OOCSC}_6\text{F}_5)_4$  и перфторциклогексаноат серебра  $\text{AgOOCSC}_6\text{F}_{11}$ .

2. Установлено, что процесс сублимации комплекса молибдена протекает конгруэнтно, насыщенный пар состоит только из одного вида молекул —  $\text{Mo}_2(\text{OOCSC}_6\text{F}_5)_4$ . Найден стандартная энтальпия сублимации комплекса молибдена и уравнение зависимости давления насыщенного пара от температуры.

3. Показано, что парообразование перфторциклогексаноата серебра сопровождается полным термическим разложением с образованием твердого серебра и, главным образом, молекул  $\text{C}_6\text{F}_{12}$ ,  $\text{C}_6\text{F}_{10}$ ,  $\text{CO}_2$ . Рассчитана стандартная энтальпия этой реакции.

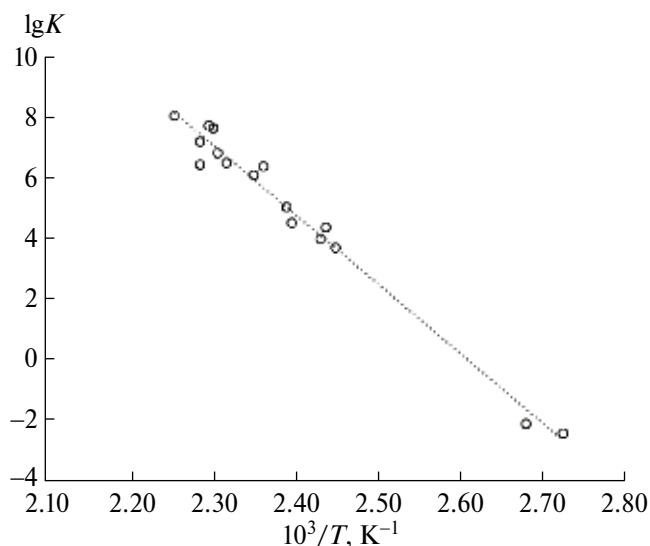


Рис. 2. Температурная зависимость масс-спектральной константы равновесия реакции (5).

4. Найдена стандартная энтальпия образования кристаллического перфторциклогексаноата серебра.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алиханян А.С., Малкерова И.П., Ильина Е.Г. и др. // Журн. неорган. химии. 1993. Т. 38. № 10. С. 1736.
2. Харитоненко Н.М., Рыков А.Н., Корнев Ю.М. и др. // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. № 7. С. 1359.
3. Киселева Е.А., Беседин Д.В., Крнев Ю.М. // Журн. неорган. химии. 2005. Т. 79. № 4. С. 629.
4. Alikhanyan A.S., Didenko K.V., Girichev G.V. et al. // Struct. Chem. 2011. № 22. P. 401. <https://doi.org/10.1007/s11224-010-9722-7>
5. Малкерова И.П., Камкин Н.Н., Доброхотова Ж.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 7. С. 873.
6. Morozova E.A., Malkerova I.P., Kiskin M.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 11. P. 1436. <https://doi.org/10.1134/S0036023618110128>
7. Malkerova I.P., Belova E.V., Kayumova D.B. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 68. № 5. P. 569. <https://doi.org/10.1134/S0036023623600557>
8. Malkerova I.P., Kayumova D.B., Belova E.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2022. V. 48. № 2. P. 84. <https://doi.org/10.1134/S107032842202004X>
9. Malkerova I.P., Kayumova D.B., Belova E.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2022. V. 48. № 10. P. 608. <https://doi.org/10.1134/S1070328422100037>
10. Hochberg E., Walks P., Abbott E.H. // Inorg. Chem. 1974. V. 13. № 8. P. 1824. <https://doi.org/10.1021/ic50138a008>
11. Коттон Ф.А., Уолтон Р. Кратные связи металл-металл. М.: Мир, 1985. 535 с.
12. Cavell J.J., Garner C.D., Pilcher G., Parkes S. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1979. P. 1714. <https://doi.org/10.1039/DT9790001714>
13. Слюсарева И.В., Кондратьев Ю.В., Козин А.О. и др. // Вестник Санкт-Петербургского ун-та. Физ.-хим. 2007. № 3. С. 138.
14. Слюсарева И.В., Кондратьев Ю.В., Козин А.О. и др. // Вестник Санкт-Петербургского ун-та. Физ.-хим. 2008. № 3. С. 64.
15. Morozova E.A., Dobrokhotova Zh.V., Alikhanyan A.S. // J. Therm. Anal. Calorim. 2017. V. 130. № 3. P. 2211. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6583-y>
16. White E. // Org. Mass Spectrometry // 1978. V. 13. № 9. P. 495. <https://doi.org/10.1002/oms.121010903>
17. Matsumoto K., Kosugi Y., Yanagisawa M. et al. // Org. Mass Spectrometry. 1980. V. 15. № 12. P. 606. <https://doi.org/10.1002/oms.1210151203>
18. Hastic J.W., Zmbov K.F., Margrave J.L. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1968. V. 30. № 3. P. 729.
19. Asano M., Kou T., Yasue Y. // Non-Cryst. Solids. 1987. V. 92. № 2. P. 245. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(87\)80042-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(87)80042-X)
20. Skudlarski K., Drowart J., Exsteen G. et al. // Trans. Faraday Soc. 1967. V. 63. P. 1146. <https://doi.org/10.1039/TF9676301146>
21. Сидоров Л.Н. Масс-спектральные термодинамические исследования / Под ред. Л.Н. Сидорова, М.В. Коробова, Л.В. Журавлевой. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985. 208 с.
22. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, Linstrom P.J., Mallard W.G., Eds., National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD. <https://doi.org/10.18434/T4D303>
23. Lines D., Sutcliffe H. // J. Fluorine Chem. 1984. V. 25. P. 505. [https://doi.org/10.1016/S0022-1139\(00\)81482-7](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(00)81482-7)
24. LaZerte J.D., Hals L.J., Reid T.S., Smith G.H. // J. Am. Chem. Soc. 1953. V. 75. P. 4525. <https://doi.org/10.1021/ja01114a040>
25. Krusic P.J., Marchione A.A., Roe D.C. // J. Fluor. Chem. 2005. V. 126. P. 1510. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2005.08.016>
26. Blake P.G., Pritchard H. // J. Chem. Soc. B. 1967. V. 1. P. 282.
27. Altarawneh M., Almatarneh M.H., Dlugogorski B.Z. // Chemosphere. 2022. V. 286. Pt. 2. Art. 131685. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131685>
28. Price S.J.W., Sapiiano H.J. // Can. J. Chem. 1979. V. 57. № 6. P. 685. <https://doi.org/10.1139/v79-111>
29. Andreevskii D.N., Antonova Z.A. // J. Appl. Chem. USSR. 1982. V. 55. № 3. P. 582.

# Dimolybdenum Perfluorotetrabenzoate and Silver Perfluorocyclohexanoate: Synthesis, Evaporation, and Thermodynamic Characteristics

D. B. Kayumova<sup>1</sup>, I. P. Malkerova<sup>1</sup>, D. S. Yambulatov<sup>1</sup>, A. A. Sidorov<sup>1</sup>, I. L. Eremenko<sup>1</sup>, and A. S. Alikhanyan<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

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

Anhydrous dimolybdenum perfluorotetrabenzoate  $\text{Mo}_2(\text{OOC}_6\text{F}_5)_4$  (I) and silver perfluorocyclohexanoate  $\text{AgOOC}_6\text{F}_{11}$  (II) are synthesized for the first time. Complex I is synthesized by the transcarboxylation of dimolybdenum tetraacetate with pentafluorobenzoic acid. Compound II is synthesized from freshly prepared silver oxide and perfluorocyclohexanoic acid. The evaporation of the complexes is studied by the Knudsen method with mass spectral analysis of the gas phase. The sublimation of  $\text{Mo}_2(\text{OOC}_6\text{F}_5)_4$  is congruent. The enthalpy of sublimation and the equation of the temperature dependence of the vapor pressure are found. The evaporation of  $\text{AgOOC}_6\text{F}_{11}$  is accompanied by the complete thermal decomposition with the formation of  $\text{Ag(s)}$  and mainly  $\text{C}_6\text{F}_{12}$ ,  $\text{C}_6\text{F}_{10}$ , and  $\text{CO}_2$  molecules. The standard enthalpies of thermal decomposition ( $\Delta_r H^\circ_{298.15}(5) = 439.5 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta_r H^\circ_{298.15}(6) = 325.2 \text{ kJ/mol}$ ) and formation of the silver complex ( $\Delta_r H^\circ_{298.15}(\text{AgOOC}_6\text{F}_{11}, \text{c}) = -2751.0 \text{ kJ/mol}$ ) are determined.

**Keywords:** synthesis, dimolybdenum perfluorotetrabenzoate, silver perfluorocyclohexanoate, mass spectrometry, standard enthalpy of formation, evaporation

## REFERENCES

- Alikhanyan, A.S., Malkerova, I.P., Il'ina, E.G., et al., *Zh. Neorg. Khim.*, 1993, vol. 38, no. 10, p. 1736.
- Kharitonenko, N.M., Rykov, A.N., Korenev, Yu.M., et al., *Zh. Neorg. Khim.*, 1997, vol. 42, no. 7, p. 1359.
- Kiseleva E.A., Besedin D.V., and Krenev Yu.M., *Zh. Neorg. Khim.*, 2005, vol. 79, no. 4, p. 629.
- Alikhanyan, A.S., Didenko, K.V., Girichev, G.V., et al., *Struct. Chem.*, 2011, no. 22, p. 401. <https://doi.org/10.1007/s11224-010-9722-7>
- Malkerova, I.P., Kamkin, N.N., Dobrokhotova, Zh.V., et al., *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2014, vol. 59, no. 7, p. 665.
- Morozova, E.A., Malkerova, I.P., Kiskin, M.A., et al., *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2018, vol. 63, no. 11, p. 1436. <https://doi.org/10.1134/S0036023618110128>
- Malkerova, I.P., Belova, E.V., Kayumova, D.B., et al., *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2023, vol. 68, no. 5, p. 569. <https://doi.org/10.1134/S0036023623600557>
- Malkerova, I.P., Kayumova, D.B., Belova, E.V., et al., *Russ. J. Coord. Chem.*, 2022, vol. 48, no. 2, p. 84. <https://doi.org/10.1134/S107032842202004X>
- Malkerova, I.P., Kayumova, D.B., Belova, E.V., et al., *Russ. J. Coord. Chem.*, 2022, vol. 48, no. 10, p. 608. <https://doi.org/10.1134/S1070328422100037>
- Hochberg, E., Walks, P., and Abbott, E.H., *Inorg. Chem.*, 1974, vol. 13, no. 8, p. 1824. <https://doi.org/10.1021/ic50138a008>
- Cotton, F.A., Murillo, C.A., and Walton, R.A., *Multiple Bonds between Metal Atoms*, New York: Springer, 2005.
- Cavell, J.J., Garner, C.D., Pilcher, G., and Parkes, S., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1979, p. 1714. <https://doi.org/10.1039/DT9790001714>
- Slyusareva, I.V., Kondrat'ev, Yu.V., Kozin, A.O., et al., *Vestn. Sankt-Peterbkg'skogo un-ta. Fiz.-khim.*, 2007, no. 3, p. 138.
- Slyusareva, I.V., Kondrat'ev, Yu.V., Kozin, A.O., et al., *Vestn. Sankt-Peterbkg'skogo un-ta. Fiz.-khim.*, 2008, no. 3, p. 64.
- Morozova, E.A., Dobrokhotova, Zh.V., and Alikhanyan, A.S., *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2017, vol. 130, no. 3, p. 2211. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6583-y>
- White, E., *Org. Mass Spectrom.*, 1978, vol. 13, no. 9, p. 495. <https://doi.org/10.1002./oms.121010903>
- Matsumoto, K., Kosugi, Y., Yanagisawa, M., et al., *Org. Mass Spectrom.*, 1980, vol. 15, no. 12, p. 606. <https://doi.org/10.1002./oms.1210151203>
- Hastic, J.W., Zmbov, K.F., and Margrave, J.L., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1968, vol. 30, no. 3, p. 729.
- Asano, M., Kou, T., and Yasue, Y., *Non-Cryst. Solids*, 1987, vol. 92, no. 2, p. 245. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(87\)80042-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(87)80042-X)
- Skudlarski, K., Drowart, J., Exsteen, G., et al., *Trans. Faraday Soc.*, 1967, vol. 63, p. 1146. <https://doi.org/10.1039/TF9676301146>
- Sidorov, L.N. *Mass-spektral'nye termodinamicheskie issledovaniya (Mass Spectral Thermodynamic Studies)*, Sidorov, L.N., Korobov, M.V., and Zhuravleva, L.V., Eds., Moscow: Mosk. Univ., 1985.
- NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, Linstrom P.J., Mallard W.G., Eds., National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD. <https://doi.org/10.18434/T4D303>
- Lines, D. and Sutcliffe, H., *J. Fluorine Chem.*, 1984, vol. 25, p. 505.

- [https://doi.org/10.1016/S0022-1139\(00\)81482-7](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(00)81482-7)
24. *LaZerte, J.D., Hals, L.J., Reid, T.S., and Smith, G.H.*, J. Am. Chem. Soc., 1953, vol. 75, p. 4525.  
<https://doi.org/10.1021/ja01114a040>
25. *Krusic, P.J., Marchione, A.A., and Roe, D.C.*, J. Fluorine Chem., 2005, vol. 126, p. 1510.  
<https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2005.08.016>
26. *Blake, P.G. and Pritchard, H.*, J. Chem. Soc. B, 1967, vol. 1, p. 282.
27. *Altarawneh, M., Almatarneh, M.H., and Dlugogorski, B.Z.*, Chemosphere, 2022, vol. 286, Pt. 2, p. 131685.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131685>
28. *Price, S.J.W. and Sapiano, H.J.*, Can. J. Chem., 1979, vol. 57, no. 6, p. 685. <https://doi.org/10.1139/v79-111>
29. *Andreevskii, D.N. and Antonova, Z.A.*, J. Appl. Chem. USSR, 1982, vol. 55, no. 3, p. 582.