

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 546.561:544.31

ПЕРФТОРЦИКЛОГЕКСАНОАТ ЦИНКА ($C_6F_{11}COO)_2Zn$:
СИНТЕЗ, ПАРООБРАЗОВАНИЕ И ОЦЕНКА
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

© 2025 г. И. П. Малкерова^a, Д. Б. Каюмова^a, Д. С. Ямбулатов^a,
А. В. Хорошилов^a, А. А. Сидоров^a, А. С. Алиханян^{a,*}

^aИнститут 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 03.10.2024 г.

После доработки 04.12.2024 г.

Принята к публикации 04.12.2024 г.

Методами ТГ, ДСК и масс-спектрометрии исследована гетерофазная реакция взаимодействия перфторциклогексаноата серебра с цинком и установлено, что в интервале температур 320–520 К образуется твердый перфторциклогексаноат цинка и протекает внутримолекулярная реакция образования фторида цинка. С учетом полученных экспериментальных данных рассчитаны стандартные энталпии образования твердого комплекса цинка $\Delta_f^{\circ}H_{298.15} = -5693 \pm 29$ кДж/моль, сублимации и образования димерных молекул $Zn_2(C_6F_{11}COO)_4$ $\Delta_s^{\circ}H_T = 190 \pm 15$ кДж/моль и $\Delta_f^{\circ}H_T = -11196 \pm 40$ кДж/моль.

Ключевые слова: ТГ, ДСК, масс-спектрометрия, перфторциклогексаноат цинка, стандартные энталпии образования, сублимации

DOI: 10.31857/S0044457X25020119, EDN: ICFFSF

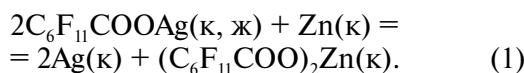
ВВЕДЕНИЕ

Оксиды металлов и системы на их основе занимают ведущее место в современных технологических процессах при получении новых тонкопленочных и нанокристаллических функциональных материалов. Наиболее перспективными являются материалы на основе широкозонных полупроводниковых оксидов SnO_2 , ZnO , Co_3O_4 [1–14]. Например, оксид цинка, легированный кобальтом или марганцем, относится к разбавленным магнитным полупроводникам (РМП) и представляет чрезвычайный интерес для создания нового поколения устройств хранения и записи информации [15]. По мнению многих исследователей, широкозонные РМП на основе оксида цинка перспективны для создания принципиально новых устройств спинtronики [16]. Работы последних лет показали, что оксид цинка, легированный фтором (FZO), имеет ряд преимуществ по сравнению с чистым оксидом — это аномально большой линейный электрооптический эффект и более однородные катодолюминесцентные свойства [17–22]. Для получения FZO часто применяют различные комбинации прекурсоров — источников ZnO и фторирующих агентов. Однако такой подход не всегда дает положительный результат, поэтому разработка

методов получения подобного пленочного и нанокристаллического материала является весьма важной задачей. Не исключено, что перспективными прекурсорами в CVD (chemical vapor deposition) и PVD (physical vapor deposition) методах получения дипированного фтором оксидного пленочного материала [23, 24] могут служить координационные соединения металлов на основе фторсодержащих карбоновых кислот, например соли трифтормукусной или трифторметилбензойной кислоты. Правильный и разумный выбор метода и условий получения оксидного пленочного материала зависит от термодинамических характеристик, главным образом от знания стандартных энталпий образования используемых прекурсоров. При отсутствии этих знаний трудно рассчитать условия проведения процесса и получить пленку, однородную по химическому составу. Использование метода кислородной калориметрии горения для определения этих характеристик является чрезвычайно сложной задачей, особенно когда речь идет о карбоксилатах многовалентных металлов. Кроме того, необходимо быть уверенным, что полученные 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 задача значительно усложняется, когда речь заходит об определении стандартных энталпий образования комплексных соединений металлов с лигандами фторсодержащих карбоновых кислот методом кислородной калориметрии [25–27]. Однако эта задача может быть удовлетворительно решена с помощью ДСК и масс-спектрального метода, основанных на исследовании твердофазных и гетерофазных реакций [28] взаимодействия между карбоксилатом серебра, энталпия образования которого известна, и металлом, энталпию образования комплекса которого необходимо найти.

Для определения стандартной энталпии образования ($C_6F_{11}COO$)₂Zn были выполнены ДСК, ТГ и масс-спектральные исследования реакции взаимодействия цинка с перфторциклогексаноатом серебра, который является, как показали наши исследования [29], хорошим карбоксилирующим агентом:



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ДСК и ТГ-исследования проводили на приборе синхронного термического анализа STA 449 F1 Jupiter® фирмы NETZSCH-Gerätebau GmbH (Германия) в интервале температур 323–743 К при постоянной скорости нагрева 10 град/мин. В работе использовали алюминиевые тигли с проколотой крышкой при атмосферном давлении в динамической атмосфере азота (поток газа 40 мл/мин). Предварительную калибровку прибора по температуре и чувствительности осуществляли аналогично работе [30]. В исследовании использовали комплекс $C_6F_{11}COOAg$, синтезированный по методике [29], и мелкодисперсный цинк чистотой 99.99%.

Образцы системы [$C_6F_{11}COOAg(k) + Zn(k)$] готовили из порошкообразных реагентов тщательным перетиранием их в тefлоновой ступке с периодическим перемешиванием смеси шпателем в течение 1–2 ч. Таким образом было приготовлено четыре образца состава 3.71, 4.28, 5.40, 10.22 мас. % $C_6F_{11}COOAg$.

Масс-спектрометрия. Термодинамику процессов парообразования исследовали на приборе MC 1301 эфузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом состава газовой фазы. Подробное описание методики и аппаратуры приведено в [31]. Использовали

стандартные молибденовые эфузионные камеры с отношением площади испарения к площади эфузии $S_{\text{исп}}/S_{\text{эф}} \sim 600$, температуру измеряли Pt–Pt/Rh-термопарой и поддерживали постоянной с точностью ± 1 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Перед началом изучения системы проводили ДСК и ТГ-исследование комплекса серебра в интервале температур 320–520 К. В этом интервале температур наблюдается только один эндотермический эффект, который начинается при 466 К, достигает максимума при 472 К (рис. 1) и равен 41.66 Дж/г. Эксперимент по термоциклированию позволил заключить, что он соответствует энталпии плавления перфторциклогексаноата серебра, равной 18.0 ± 0.5 кДж/моль. Необходимо отметить, что процесс плавления комплекса серебра сопровождается его незначительным термическим разложением.

На рис. 2 приведена иллюстрация ДСК и ТГ-анализа для одного из образцов состава 10.22 мас. % при его нагревании в интервале температур 323–723 К. Как видно из рисунка, кривая ДСК характеризуется тремя эндотермическими (a, c, d) и одним экзотермическим (b) эффектом. Первый эффект (a) соответствует плавлению комплекса серебра, последний (d) – плавлению металлического цинка [32]. Тепловой эффект (b) связан с протеканием экзотермической гетерофазной реакции (1) образования перфторциклогексаноата цинка при взаимодействии жидкого комплекса серебра с кристаллическим цинком. Данный вывод сделан по результатам

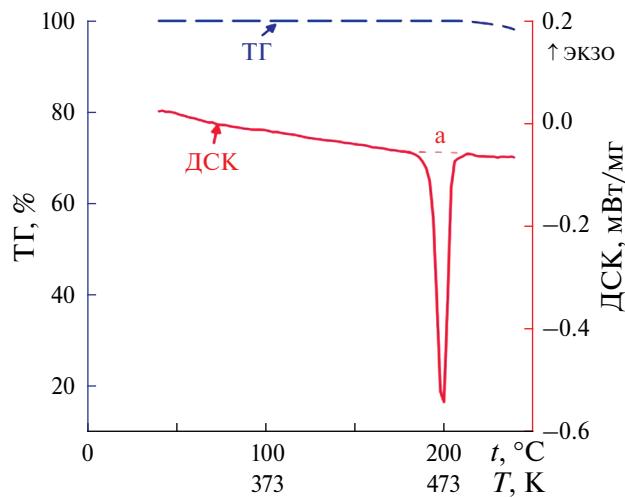


Рис. 1. Потеря массы (мас. %) и тепловой поток (мВт/мг) при нагреве $Ag(C_6F_{11}COO)$ (измерение ДСК – красным; потеря массы – прерывистым синим).

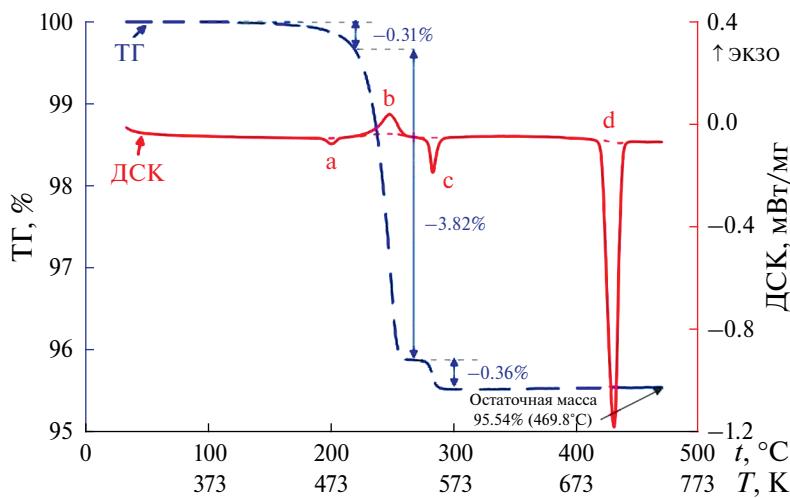


Рис. 2. Потеря массы (мас. %) и тепловой поток (мВт/мг) при нагреве системы $[Ag(C_6F_{11}COO) + Zn]$ (измерение ДСК – красным; потеря массы – прерывистым синим).

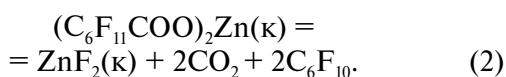
Таблица 1. Результаты ТГ-экспериментов. Изменение массы $C_6F_{11}COOAg$ (здесь и далее L = $C_6F_{11}COO$)

Исходный состав, мас. % AgL	Начальная масса AgL, мг	Изменение массы AgL после плавления, мг	Масса AgL после плавления, мг	Состав системы после плавления, мас. % AgL
3.71	2.05	0.21	1.84	3.34
4.28	1.92	0.19	1.73	3.87
5.40	4.15	0.34	3.81	4.97
10.22	7.86	0.32	7.58	9.88

Таблица 2. Результаты ДСК системы $[C_6F_{11}COOAg + Zn]$ (495–530 К)

Состав системы, мас. % AgL	Масса AgL, мг	Теплота реакции (1), мДж	Энталпия реакции, $-\Delta_rH_T^\circ(1, AgL(k))$, кДж/моль	Энталпия реакции, $-\Delta_rH_T^\circ(1, AgL(k))$, кДж/моль
3.34	1.84	480	225.8	189.7
3.87	1.73	499	249.6	213.5
4.97	3.81	1146	260.5	224.4
9.88	7.58	2021	230.9	194.8
Среднее			241.7 ± 16.2	205.6 ± 16.3

отдельного масс-спектрального эксперимента по исследованию процесса парообразования в системе $[C_6F_{11}COOAg(k) + Zn(k)]$, подробное описание которого будет приведено ниже. Наиболее вероятная причина второго эндотермического (с) эффекта связана, скорее всего, с реакцией частичного внутримолекулярного фторирования комплекса цинка:



Как хорошо видно из ТГ-зависимости (рис. 2), плавление перфторциклогексаноата серебра и реакция (1) – эффекты (а) и (б) – протекают с потерей массы, связанной с частичным

термическим разложением комплекса серебра. Абсолютное значение потери массы легко и точно фиксируется (рис. 2, табл. 1).

В табл. 2 приведены результаты четырех экспериментов ДСК по исследованию этих образцов с разным массовым соотношением компонентов $m_{Zn}/m_{C_6F_{11}COOAg}$.

Зависимость измеренной методом ДСК теплоты реакции (1) от массы комплекса серебра в исследуемой навеске $[C_6F_{11}COOAg(k) + Zn(k)]$ приведена на рис. 3 и имеет следующий вид:

$$Q = 264.60m + 46.77, \quad (3)$$

где Q – тепловой эффект реакции (мДж), m – масса $C_6F_{11}COOAg$ (мг).

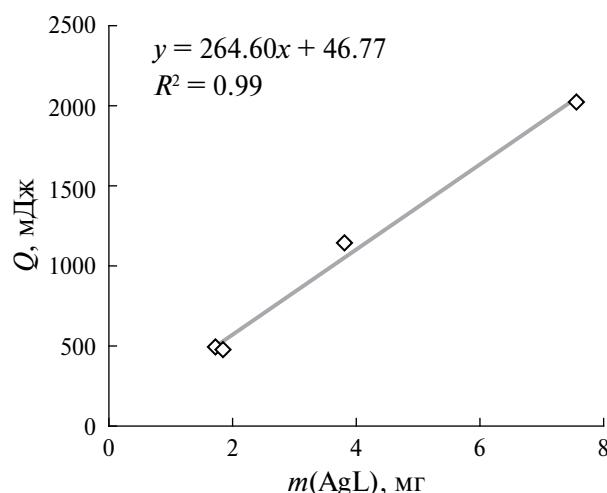
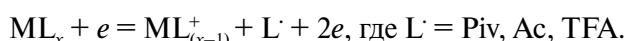


Рис. 3. Зависимость теплоты реакции (1) от массы перфторциклогексаноата серебра.

Здесь необходимо отметить, что теоретически в идеально выполненнем эксперименте коэффициент 46.77 должен быть равен нулю. Поэтому его численное значение отражает точность проведенного эксперимента и реальность протекания гетерофазной реакции (1). Согласно экспериментальным данным (табл. 2), энталпия реакции (1) $\Delta_rH_T^o = -205.6 \pm 16.3$ кДж/моль. Пересчет этой величины к $T = 298.15$ К проведен по изменению теплоемкости в аналогичной реакции с галогенидами цинка и серебра [33]. Таким образом, получено значение $\Delta_rH_{298.15}^o = -206.8 \pm 16.3$ кДж/моль. По закону Гесса, известным энталпиям образования ($\Delta_fH_{298.15}^o = -2761.0 \pm 24.4$ кДж/моль) [29] и плавления ($\Delta_mH_{298.15}^o = 18.0 \pm 0.5$ кДж/моль) перфторциклогексаноата серебра $C_6F_{11}COOAg(k)$, а также найденной энталпии реакции (1) рассчитана стандартная энталпия образования твердого перфторциклогексаноата цинка(II) $\Delta_fH_{298.15}^o = -5693 \pm 29$ кДж/моль.

Для подтверждения протекания реакций (1) и (2) нами изучены процессы парообразования в системе $[Zn-AgC_6F_{11}COO]$ эфузционным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом состава газовой фазы. В работе исследовали образец системы $[Zn-AgC_6F_{11}COO]$ состава 10.22 мас. % $AgC_6F_{11}COO$, процесс парообразования которого изучали в интервале 440–500 К.

Масс-спектр газовой фазы над системой $[C_6F_{11}COOAg(k) + Zn(k)]$ приведен в табл. 3, из которой видно, что помимо большого количества осколочных ионов лиганда типа $C_xF_y^+$ в нем присутствуют ионы, включающие два атома цинка. Исследование энергетики процессов ионизации позволило сделать вывод, что ионы общей формулы $C_xF_y^+$ имеют в основном осколочное происхождение. На протяжении всего времени эксперимента не было зафиксировано никаких ионов, содержащих иное количество атомов металла. Самая тяжелая зарегистрированная частица в масс-спектре отвечает составу $[Zn_2L_3(CO_2)-(C_5F_9)]^+$, где $L = C_6F_{11}COO$. Это позволило заключить, что молекулой-предшественником наблюдаемых ионов может быть только димерный комплекс цинка $Zn_2(C_6F_{11}COO)_4$. Следует отметить необычный и интересный процесс ионизации этих молекул. Как правило, ионизация молекул карбоксилатов металла проходит с отрывом одного или нескольких лигандов и образованием положительного иона, содержащего атом металла и лиганд или несколько лигандов, если комплексообразователь многовалентный металл, например:



В случае исследуемого комплекса цинка при ионизации отрывается не лиганд целиком, а перфторциклогексил C_6F_{11} или его часть вида C_xF_y , а при атоме цинка остается группа CO_2 . Такое поведение комплекса цинка сильно отличается от диссоциативной ионизации пивалатных и трифторацетатных молекул. Ответ на причину подобного поведения перфторциклогексаноатных комплексов в настоящее время могут дать только квантово-химические расчеты.

Выполненный масс-спектральный анализ позволил сделать важный вывод: экзотермический эффект (b) на кривой ДСК (рис. 1), как и

Таблица 3. Масс-спектр газовой фазы над системой $[Zn + Ag(C_6F_{11}COO)]$, $T = 460$ К, $U_{\text{иониз}} = 70$ В

m/z	Ион	I^* , отн. ед.
69	CF_3^+	110
162	$C_4F_6^+$	650
243	$C_6F_9^+$	520
269	$C_5F_{11}^+$	180
294	$[Zn_2(CO_2)_3 + 32]^+$	84
505	$[Zn_2L(CO_2)_2 - 2F]^+$	8
562	$[Zn_2LF(CO_2)_2]^+$	55
612	$[Zn_2L(CO_2)_2(CF_3)]^+$	76
674	$[Zn_2L(CO_2)_2(C_3F_5)]^+$	14
824	$[Zn_2L_2(CO_2)]^+$	100
918	$[Zn_2L_3(CO_2) - (C_5F_9)]^+$	38

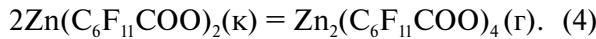
* Интенсивность цинкодержащих ионов приведена с учетом изотопного распределения цинка.

Таблица 4. Значения энталпии реакции (4) $\Delta_f H^\circ_T$ в интервале температур 448–500 К

$\Delta_f H^\circ_T$, кДж/моль		
$[Zn_2L_2(CO_2)]^+$	$[Zn_2L(CO_2)_2(CF_3)]^+$	$[Zn_2L_3(CO_2)-(C_5F_9)]^+$
189.7 ± 7.4	190.6 ± 9.3	189.5 ± 5.2
182.7 ± 3.6	186.0 ± 9.0	172.0 ± 13.0
200.3 ± 9.5	201.1 ± 15.5	—
202.0 ± 10.1	—	—
173.3 ± 3.8	—	—
Среднее 189.6 ± 12.4	192.6 ± 13.6	180.8 ± 15.7

Рекомендованное значение: 190 ± 15 кДж/моль.

предполагалось, соответствует реакции (1) образования комплекса цинка. Так как в исследуемом интервале температур в конденсированной фазе системы $[Zn + Ag(C_6F_{11}COO)]$ присутствует перфторциклогексаноат цинка, активность которого равна единице, можно исследованием температурных зависимостей интенсивностей ионных токов – величин, пропорциональных парциальному давлению молекул Zn_2L_4 , по уравнению Клаузиуса–Клапейрона методом наименьших квадратов рассчитать энталпию сублимации этого комплекса:



В табл. 4 приведены результаты, полученные при исследовании температурных зависимостей интенсивностей ионных токов, содержащих атомы цинка (величин, пропорциональных значению парциального давления комплекса цинка), в интервале температур 448–500 К. К сожалению, исследовать температурные зависимости осколочных ионов $C_xF_y^+$ сложно из-за высокого приборного фона на массах 69, 162, 243 и 269.

По найденным энталпиям сублимации молекул $Zn_2(C_6F_{11}COO)_4$ и образования конденсированного перфторциклогексаноата цинка рассчитана стандартная энталпия образования димерного комплекса в газовой фазе $\Delta_f H^\circ_T(Zn_2(C_6F_{11}COO)_4, g) = -11196 \pm 40$ кДж/моль. После выгорания навески комплекса цинка, т.е. исчезновения из масс-спектра перечисленных в табл. 3 цинкодержащих ионов, температура эффективной камеры была поднята еще на 100 до 600 К, в результате чего в масс-спектре газовой фазы появились ионы Zn^+ и ZnF^+ , что указывает на присутствие в конденсированной фазе фторида цинка. Полученный результат подтверждает наше предположение о протекании реакции (2) частичного внутримолекулярного фотиривания комплекса цинка и возможности

использования летучих комплексов цинка с фторсодержащими лигандами в методике MOCVD для получения оксидных пленок, dopированных фтором.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами ДСК и ТГ-анализа гетерофазной реакции взаимодействия металлического цинка с перфторциклогексаноатом серебра определена стандартная энталпия образования твердого перфторциклогексаноата цинка. Методом высокотемпературной масс-спектрометрии изучен процесс парообразования в системе $[C_6F_{11}COOAg + Zn]$, рассчитаны стандартные энталпии сублимации и образования молекул $Zn_2(C_6F_{11}COO)_4$. Показано, что перфторциклогексаноат цинка может быть использован в методике MOCVD при получении оксидных пленок ZnO , dopированных фтором.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ingram B.J., Gonzalez G.B., Kammler D.R.* // J. Electroceram. 2004. V. 13. P. 167. <https://doi.org/10.1007/s10832-004-5094-y>
2. *Klein A., Körber C., Wachau A. et al.* // J. Mater. 2010. V. 3. № 11. P. 4892. <https://doi.org/10.3390/ma3114892>
3. *Hartnagel H.L., Dawar A.L., Jain A.K. et al.* Semiconducting Transparent Thin Films. Institute of Physics Publishing: Bristol, UK. 1995.
4. *Ginley D.S., Bright C.* // MRS Bull. 2000. V. 25. P. 15. <https://doi.org/10.1557/mrs2000.256>
5. *Granqvist C.G.* // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2007. V. 91. P. 1529. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2007.04.031>
6. *Ellmer K., Klein A., Rech B.* Transparent Conductive Zinc Oxide: Basics and Applications in Thin Film Solar Cells. Berlin: Springer-Verlag, Germany. 2008. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-73612-7>
7. *Fortunato E., Ginley D., Hosono H. et al.* // MRS Bull. 2007. V. 32. P. 242. <https://doi.org/10.1557/mrs2007.29>
8. *Gu F., Li C., Hu Y., Zhang L.* // J. Cryst. Growth. 2007. V. 304. № 2. P. 369. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2007.03.040>

9. Wang G., Shen X., Horvat J. et al. // *J. Phys. Chem. C.* 2009. V. 113. № 11. P. 4357.
<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp8106149>
10. Jogade S.M., Sutrave D.S., Gothe S.D. // *Int. J. Adv. Res. Phys. Sci.* 2015. V. 2. № 10. P. 36.
11. Vetter S., Haffer S., Wagner T., Tiemann M. // *Sens. Actuators, B.* 2015. V. 206. P. 133.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.09.025>
12. Jung D., Han M., Lee G.S. // *Sens. Actuators, B.* 2014. V. 204. P. 596.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.08.020>
13. Wollenstein J., Burgmair M., Plescher G. et al. // *Sens. Actuators, B.* 2003. V. 93. P. 442.
[https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(03\)00168-0](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(03)00168-0)
14. Li W., Xu L., Chen J. // *Adv. Funct. Mater.* 2005. V. 15. P. 851.
<https://doi.org/10.1002/adfm.200400429>
15. Bhardwaj P., Singh J., Verma V. et al. // *Physica B: Cond. Matter.* 2025. V. 696. P. 416596.
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2024.416596>
16. Jayaraj M.K. (Ed.). *Nanostructured Metal Oxides and Devices. Materials Horizons: From Nature to Nanomaterials.* 2020.
<https://doi.org/10.1007/978-981-15-3314-3>
17. Mishra S., Daniele S. // *Chem. Rev.* 2015. V. 115. № 16. P. 8379.
<https://doi.org/10.1021/cr400637c>
18. Hichou A.E., Bougrine A., Bubendorff J.L. et al. // *Semicond. Sci. Technol.* 2002. V. 17. № 6. P. 607.
<https://doi.org/10.1088/0268-1242/17/6/318>
19. Gunasekaran E., Ezhilan M., Mani et al. // *Semicond. Sci. Technol.* 2018. V. 33. № 9. P. 095005.
<https://doi.org/10.1088/1361-6641/aad2ab>
20. Antony A., Pramodini S., Kityk I.V. et al. // *Physica E.* 2017. V. 94. P. 190.
<https://doi.org/10.1016/j.physe.2017.08.015>
21. Kadi M.W., McKinney D., Mohamed R.M. et al. // *Ceram. Int.* 2016. V. 42. № 4. P. 4672.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.11.052>
22. Paramanik B., Samanta S., Das D. // *Opt. Mater.* 2022. V. 133. P. 112961.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112961>
23. Cosham S.D., Kociok-Köhn G., Johnson A.L. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2015. V. 2015. № 26. P. 4362.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201500536>
24. Bekermann D., Rogalla D., Becker H.-W. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2010. № 9. P. 1366.
<https://doi.org/10.1002/ejic.200901037>
25. Успехи химии фтора. Т. I-II, перевод с англ. Термохимия органических соединений фтора / Под ред. Сергеева А.П. М.-Л. 1961.
26. Karasch M. // *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 1929. P. 359.
27. Good W., Scott D., Waddington G. // *J. Phys. Chem.* 1956. V. 60. P. 1080.
28. 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>
29. Kayumova D.B., Malkerova I.P., Yambulatov D.S. et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2024. V. 50. № 3. P. 210.
<https://doi.org/10.1134/S1070328423601310>
30. Малкерова И.П., Каюмова Д.Б., Белова Е.В. и др. // Коорд. химия. 2023. Т. 49. № 11. С. 706.
<https://doi.org/10.31857/S0132344X22600515 EDN: NGONJB>
31. Gribchenkova N.A., Alikhanyan A.S. // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 778. P. 77.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.136>
32. Краткая химическая энциклопедия в 5 томах. М.: Советская энциклопедия, 1967. Т. 5.
33. Термические константы веществ. Справочник в 10 выпусках / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНИТИ, 1973. Т. 6. Ч. 2.

ZINC PERFLUOROCYCLOHEXANOATE ($C_6F_{11}COO$)₂Zn: SYNTHESIS, VAPOR FORMATION AND EVALUATION OF THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS

**I. P. Malkerova^a, D. B. Kayumova^a, D. S. Yambulatov^a, A. V. Khoroshilov^a,
A. A. Sidorov^a, A. S. Alikhanyan^{a,*}**

^a *Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences,
Moscow, 119991 Russia*

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

The heterophase reaction of interaction of silver perfluorocyclohexanoate with zinc was studied by TG, DSC and mass spectrometry. It was found that as a result of interaction in the temperature range of 320–520 K, solid zinc perfluorocyclohexanoate is formed and an intramolecular reaction of zinc fluoride formation occurs. The obtained experimental data allowed us to calculate the standard enthalpies of formation of the solid zinc complex $\Delta_fH_{298.15}^\circ = -5693 \pm 29$ kJ/mol, sublimation and formation of dimeric molecules $Zn_2(C_6F_{11}COO)_4$ $\Delta_sH_T^\circ = 190 \pm 15$ kJ/mol, $\Delta_fH_T^\circ = -11196 \pm 40$ kJ/mol.

Keywords: TG, DSC, mass spectrometry, zinc perfluorocyclohexanoate, standard enthalpy of formation, sublimation