

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЕНТАФТОРБЕНЗОАТА ЦИНКА $[Zn_2(H_2O)(C_6F_5COO)_4(Py)_4]$

© 2022 г. И. П. Малкерова¹, Д. Б. Каюмова¹, Е. В. Белова², М. А. Шмелев¹, А. А. Сидоров¹, А. С. Алиханян¹, *

¹ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 15.03.2022 г.

После доработки 14.04.2022 г.

Принята к публикации 16.04.2022 г.

При взаимодействии пентафторбензоата цинка $[Zn(H_2O)(C_6F_5COO)_2]_n$ с избытком пиридина (Py, соотношение Zn : Py = 1 : 4) выделены кристаллы комплекса $[Zn_2(H_2O)(C_6F_5COO)_4(Py)_4]$ (I). Кристаллическая упаковка I стабилизирована многочисленными внутри- и межмолекулярными взаимодействиями π...π, O...H, F...π, C—H...F и C—H...O. Соединение охарактеризовано по данным РСА (CCDC № 2157445), ИК-спектроскопии, С,Н,N-анализа и РФА. Эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом газовой фазы исследован процесс парообразования $[Zn_2(H_2O)(C_6F_5COO)_4(Py)_4]$. Установлено, что этот процесс протекает в три стадии с последовательным переходом в пар молекул пиридина, частичным гидролизом и конгруэнтной сублимацией пентафторбензоата цинка с образованием свободных молекул $Zn(C_6F_5)_2$ и CO_2 . Рассчитаны абсолютные величины парциальных давлений насыщенного пара и стандартные энтальпии образования $\Delta_f H_{298}^\circ(Zn(C_6F_5COO)_2, \text{тв.}) \leq -2634.1 \pm 32.2$ кДж/моль, $\Delta_f H_{298}^\circ(Zn(C_6F_5)_2, \text{г.}) \leq -1422.6 \pm 31.3$ кДж/моль.

Ключевые слова: РСА, РФА, масс-спектрометрия, синтез, структура пентафторбензоат цинка, нековалентные взаимодействия, термодинамика, парообразование, стандартные энтальпии образования

DOI: 10.31857/S0132344X22100048

Востребованные современной промышленностью тонкие оксидные пленки индия-олова (ИТО) имеют высокую стоимость, что побуждает искать более дешевые аналоги, в качестве которых среди прочих материалов были предложены оксид цинка [1–4] и допированный фтором оксид цинка (FZO) [2, 3]. Пленки и наночастицы оксида цинка, получаемые различными методами, нашли применение в области фотокатализа [4], изготовлении сенсоров [5–9] и в биомедицине [10, 11]. По сравнению с оксидом цинка FZO имеет ряд преимуществ: аномально большой линейный электрооптический эффект [12] и более однородные катодолуминесцентные свойства [13], что делает его еще более привлекательным для коммерческого использования.

Для получения FZO зачастую применяют различные комбинации прекурсоров — источников ZnO и фторирующих агентов, например диэтилцинк и гексафторпропен [5] или ацетат цинка и фторид аммония [14]. В [15] продемонстрирована возможность получения оксидных пленок с со-

держанием фтора около 1.2% из фторированных кетоиминатов цинка. Использование таких прекурсоров дает ряд преимуществ: они летучи, не требуют присутствия кислорода в процессе осаждения, осаждаются при температуре прекурсора 250°C и подложки 400°C, имеют очень низкое загрязнение углеродом в объеме. Британские ученые [16], получившие допированные фтором пленки оксида олова из фторсодержащих карбоксилатов, потерпели неудачу при попытке получения таким способом FZO [17]. Было интересно изучить процесс парообразования пентафторбензоата цинка, чтобы понять состав газовой фазы и найти его термодинамические характеристики.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции по синтезу комплекса $[Zn_2(H_2O)(C_6F_5COO)_4(Py)_4]$ (I) проводили на воздухе с использованием коммерчески доступных пиридина (Py, ≥99%, Sigma-Aldrich) и этанола

(96%). Соединение $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_2]_n$ синтезировали по известной методике [18].

ИК-спектры соединения I регистрировали на ИК-спектрофотометре с Фурье-преобразованием Spectrum 65 (PerkinElmer) методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в интервале частот $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$. Элементный анализ выполняли на CHNS-анализаторе EuroEA 3000 (EuroVector).

РСА монокристалла соединения выполнен на дифрактометре Bruker D8 Venture, оборудованном CCD-детектором (MoK_α , $\lambda = 0.71073\text{ \AA}$, графитовый монохроматор) [19]. Введена полуэмпирическая поправка на поглощение по программе SADABS [20]. Структура расшифрована прямыми методами и уточнены полноатричным МНК в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Положение атомов водорода генерировано геометрически. Все атомы водорода уточнены в изотропном приближении в модели “наездника”. Расчеты проведены по комплексу программ SHELX [21] с использованием OLEX2 [22]. Геометрия полиэдра атома металла определена с использованием программы SHAPE 2.1 [23, 24].

Координаты атомов и другие параметры соединения депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2157445) deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Кристаллографические данные и детали уточнения структуры I при $T = 100(2)\text{ K}$: $\text{C}_{48}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_9\text{F}_{20}\text{Zn}_2$, $M_w = 1309.43\text{ г/моль}$, моноклинная сингония, пр. гр. $C2/c$, $a = 15.255(3)$, $b = 14.483(3)$, $c = 23.583(4)\text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 108.273(15)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 4947.9(17)\text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho(\text{выч.}) = 1.758\text{ г см}^{-3}$, $\mu = 1.106\text{ мм}^{-1}$, $1.988^\circ \leq \theta \leq 30.506^\circ$, сегмент сферы $-21 \leq h \leq 20$, $-20 \leq k \leq 18$, $-28 \leq l \leq 33$, $T_{\text{min}}/T_{\text{max}} = 0.725/0.811$, 37175 измеренных отражений, 7525 независимых отражений, 6149 отражений с $I > 2.0\sigma(I)$, $R_{\text{int}} = 0.0491$, $\text{GOOF} = 1.033$, $R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.0325$, $wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0.0720$, $R_1(\text{все данные}) = 0.0462$, $wR_2(\text{все данные}) = 0.0764$, $\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}$, $\text{e \AA}^{-3} = -0.462/0.387$.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образца проведен на дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK_α , $\lambda = 1.54060\text{ \AA}$, Ni-фильтр, LYNXEYE детектор, геометрия на отражение). Шаг съемки $0.02^\circ 2\theta$, интервал съемки $5^\circ\text{--}40^\circ 2\theta$. Сравнение экспериментальной дифрактограммы с теоретической проводили с использованием программного обеспечения TOPAS 4.

Синтез $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_4(\text{Py})_4]$ (I). Навеску соединения $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_2]_n$ (0.100 г, 0.198 ммоль) растворяли в 15 мл EtOH в течение 20 мин при 70°C и к горячему раствору добавляли 66 мкл пиридина (0.792 ммоль, $\text{Zn} : \text{Py} = 1 : 4$). По-

лученный бесцветный раствор выдерживали при 70°C в закрытой виале. Образовавшиеся через 3 сут бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора декантацией, промывали холодным EtOH ($T = \sim 5^\circ\text{C}$). Выход соединения I 0.093 г (72.1% в расчете на соединение $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_2]_n$).

Найдено, %: C 44.2; H 1.4; N 4.0.

Для $\text{C}_{48}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_9\text{F}_{20}\text{Zn}_2$

вычислено, %: C 44.0; H 1.7; N 4.3.

ИК-спектр (НПВО; ν , см^{-1}): 3071 сл, 2631 сл, 1662 с, 1600 с, 1589 с, 1562 ср, 1522 с., 1491 с, 1448 с, 1381 с, 1291 с, 1225 ср, 1155 с, 1140 ср, 1100 с, 1072 с, 1041 с, 991 с, 929 с, 918 ср, 863 ср, 829 с, 761 с, 733 с, 698 с, 685 с., 650 ср, 632 с, 578 с, 509 ср, 480 ср, 453 ср, 420 с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения пентафторбензоатов *d*- и *4f*-металлов ранее мы разработали следующую методику: к свежесажженному гидроксиду соответствующего металла в воде, получаемого *in situ*, добавляли стехиометрическое количество пентафторбензойной кислоты и перемешивали до полного растворения осадка [25, 26]. Полученные растворы выдерживали при комнатной температуре и медленном испарении до образования кристаллов. Однако в случае цинка данный подход не позволил получить кристаллы пентафторбензоата соответствующего металла, пригодные для РСА, поскольку формировался исключительно белый аморфный осадок.

Нами была предложена новая методика синтеза пентафторбензоата цинка, основанная на обменной реакции между нитратом цинка и калиевой солью пентафторбензойной кислоты в этаноле. В результате удалось выделить кристаллы нового соединения состава $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_2]_n$ [18]. Преимуществом данной методики является простота проведения эксперимента и высокий выход целевого продукта, приближенный к количественному. Задача использования полученного пентафторбензоата цинка для указанных во введении целей осложнялась тем, что данное соединение, по нашему мнению, не слишком подходит для этого из-за большого содержания воды, достаточного, чтобы обеспечить гидролиз и низкую летучесть продуктов. Было показано, что при взаимодействии $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_2]_n$ с пиридином (Py) (соотношение $\text{Zn} : \text{Py} = 1 : 4$) формируется биядерный молекулярный комплекс $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_4(\text{Py})_4]$ (рис. 1), который содержит вдвое меньшее количество воды.

Строение полученного соединения определено методом рентгеноструктурного анализа, фазо-

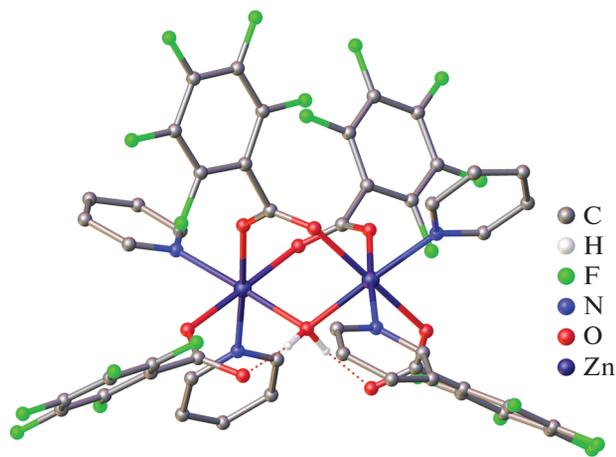


Рис. 1. Строение комплекса I. Атомы водорода в молекуле пиридина не показаны.

вая чистота и состав комплекса подтверждены данными РФА (рис. 2) и элементного анализа.

По данным РСА, соединение I кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $C2/c$ с центром инверсии между ионами цинка. В структуре I ионы металлов связаны двумя мостиковыми анионами $C_6F_5COO^-$ и мостиковой молекулой воды ($Zn...Zn$ 3.679(1) Å; $Zn-O(\mu^2-C_6F_5COO)$ 2.089(1), 2.109(1) Å; $Zn-O(\mu^2-H_2O)$ 2.142(1) Å). Каждый металлоцентр достраивает свое окружение до октаэдрического (ZnN_2O_4 , $S_Q(Zn) = 0.107$ [23, 24] координацией атомов O монодентатно связанного аниона $C_6F_5COO^-$ и двух молекул пиридина ($Zn-O(\kappa^1-C_6F_5COO)$ 2.162(1); $Zn-N(Py)$ 2.116(1), 2.139(1) Å).

Соединения состава $[M_2^{2+}(H_2O)(RCOO^-)_4(Py)_4]$ ранее были получены для ряда переходных металлов (Ni [27], Mn [28], Co [29], Cu [30]), тогда как для иона цинка это первый пример такого комплекса, поскольку для цинка более типично формирование моноядерных или биядерных комплексов состава $[Zn(RCOO)_2(Py)_2]$ или $[Zn_2(RCOO)_4(Py)_2]$ [31–37].

Координированная молекула воды формирует внутримолекулярные водородные связи с атомами O двух монодентатно связанных анионов $C_6F_5COO^-$ ($O(1w)-O(2)$ 2.572(1) Å, $O(1w)H(1w)O(2)$ 169.2°) (рис. 1).

В упаковке комплекса наблюдается близкая к параллельной ориентация ароматических фрагментов C_6F_5 и Py соседних молекул (угол между плоскостями и кратчайшее расстояние между плоскостями и расстояние между центроидами пentaфторбензоатных анионов составляют 0.04°, 3.292 и 3.628 Å, а между молекулами пиридина 3.57°, 3.495 и 3.641 Å соответственно (рис. 3). Это указывает на форми-

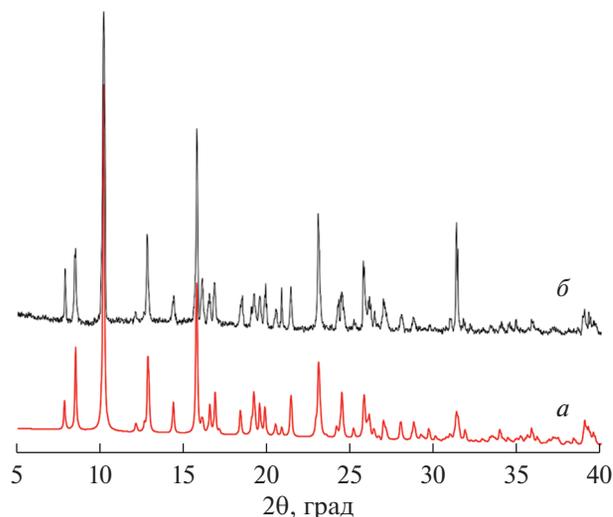


Рис. 2. Сравнение расчетной дифрактограммы (а) с полученной экспериментально (б) для соединения I.

рование $\pi-\pi$ -взаимодействий между ними. Также наблюдается дополнительная стабилизация кристаллической структуры за счет формирования взаимодействий $C-H...F$, $C-H...O$ и $C-F...л$ с образованием каркасной супрамолекулярной структуры ($C-H...F$ 2.46–2.50, $C...F$ 3.050–3.179 Å, угол $C-H...F$ 120°–129° для взаимодействий $C-H...F$; $C-H...O$ 2.46–2.59, $C...O$ 3.026–3.312 Å, угол $C-H...O$ 113°–150° для взаимодействий $C-H...O$; $C-F...л$ 3.17–3.51 Å для взаимодействий $C-F...л$).

Аналогичная стабилизация кристаллических упаковок наблюдалась в случае пentaфторбензоатных комплексов кадмия и гетерометаллических соединений $\{Cd-Ln\}$, где нековалентные взаимодействия приводили к значительному искажению геометрии комплексов и формированию новых типов полимерных структур [26, 38].

Изучение процесса сублимации (парообразования) комплекса выполняли на приборе МС 1301 эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом состава газовой фазы в интервале температур 300–575 К. Подробное описание методики и прибора приведено в [39]. В работе использовали молибденовые эффузионные ячейки Кнудсена с отношением площади испарения к площади эффузии ~600. Температуру измеряли Pt/Pt-Rh-термопарой и поддерживали постоянной с точностью $\pm 1^\circ$.

Масс-спектр газовой фазы над синтезированным препаратом в зависимости от времени и температуры эксперимента приведен в табл. 1. Анализ данных показал, что парообразование комплекса может быть описано тремя последовательными стадиями. На первой стадии, начинающейся при комнатной температуре и протекающей до 80–

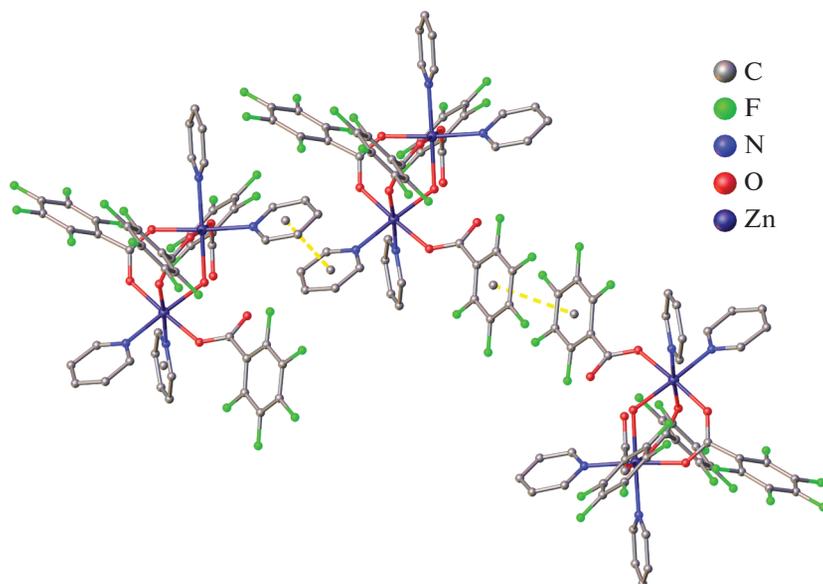
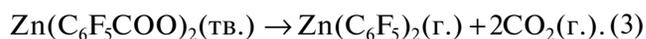
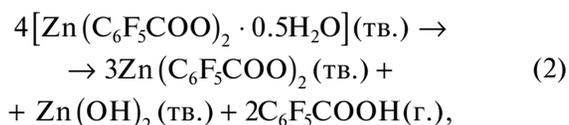
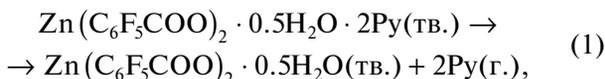


Рис. 3. Фрагмент кристаллической упаковки комплекса I (π – π -взаимодействия показаны пунктирной линией).

100°C, происходит сублимация пиридина (1), далее, в интервале температур 150–230°C наблюдается частичный гидролиз комплекса с переходом пентафторбензойной кислоты в газовую фазу (2). После завершения гидролиза при более высокой температуре начинает заметно протекать процесс сублимации оставшейся навески пентафторбензоата цинка (3).



Как видно из табл. 1 сигналы, соответствующие молекулам пиридина, практически отсутствуют в масс-спектре газовой фазы. Данный результат можно объяснить слабым взаимодействием комплекса с пиридином, который переходит в газовую фазу при комнатной температуре еще до начала изме-

Таблица 1. Масс-спектры газовой фазы над комплексом I ($U_{\text{иониз}} = 70$ В)

<i>m/z</i>	Ион	<i>I</i> , отн. ед.		
		<i>T</i> = 423 К	<i>T</i> = 446 К	<i>T</i> = 503 К
		1 стадия	2 стадия	3 стадия
79	Py ⁺	67	3	
167	C ₆ F ₅ ⁺	100	100	
192	C ₆ F ₄ COO ⁺	3	10	2.5
211	C ₆ F ₅ COO ⁺	3	8	0.25
64	⁶⁴ Zn ⁺			20
230	ZnC ₆ F ₅ ⁺			70
249	ZnFC ₆ F ₅ ⁺			90
334	C ₁₂ F ₁₀ ⁺			4
396	Zn(C ₆ F ₅) ₂ ⁺			100

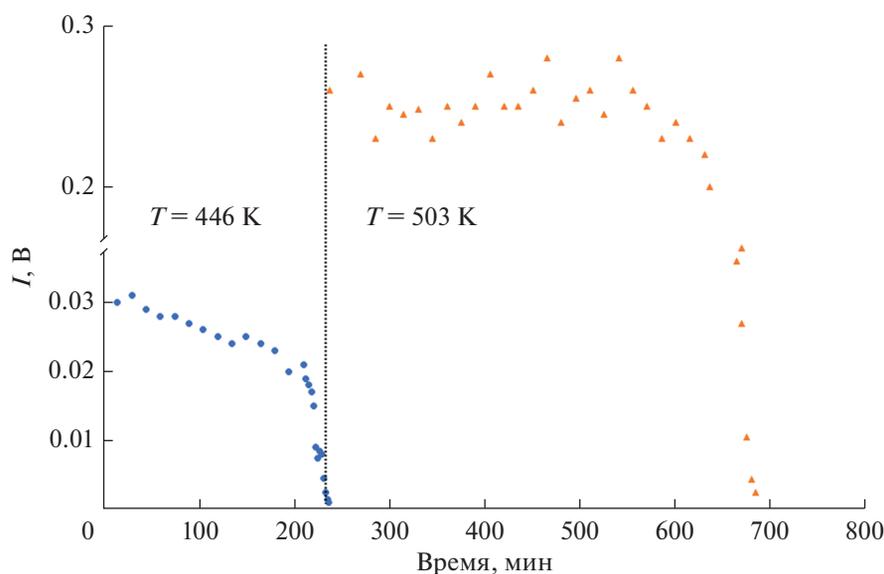


Рис. 4. Изотерма полной сублимации известной навески комплекса I. Показаны второй ($T = 446$ К) и третий ($T = 503$ К) этапы, соответствующие парообразованию образованной при гидролизе кислоты C_6F_5COOH и конгруэнтной сублимации фазы $Zn(C_6F_5COO)_2$ соответственно.

рений. После окончания эксперимента в эффузионной камере осталось небольшое количество оксида цинка, образовавшегося при разложении гидроксида цинка на второй стадии парообразования.

Для определения абсолютных величин парциальных давлений компонентов газовой фазы и характера парообразования фазы пентафторбензоата цинка было проведено несколько экспериментов по полной сублимации пиридинового комплекса. Результат одного из экспериментов представлен на рис. 4, на котором, по причине, указанной выше, показаны только второй ($T = 446$ К) и третий ($T = 503$ К) этапы парообразования. Первоначальные, монотонно уменьшающиеся интенсивности ионных токов соответствуют молекулам кислоты, образованной при гидролизе на второй стадии парообразования. Последующие, постоянные интенсивности основных ионных токов отвечают конгруэнтной сублимации фазы $Zn(C_6F_5COO)_2$. Анализ кривых эффективности ионизации ионов масс-спектра показал, что насыщенный пар состоит главным образом из молекул $Zn(C_6F_5)_2$, CO_2 .

Определить природу иона $C_{12}F_{10}^+$ из-за его малой интенсивности в масс-спектре не удалось, но скорее всего, это осколочный или перегруппировочный ион. Таким образом, процесс парообразования пентафторбензоата цинка может быть представлен реакцией (3).

Для первого этапа парообразования комплекса расчет давления паров пиридина не проводился из-за невозможности точного измерения соответствующих интенсивностей ионных токов в начале

эксперимента. Расчет величины парциального давления пентафтордифенила цинка при конгруэнтной сублимации пентафторбензоата цинка выполняли по уравнению Герца–Кнудсена в виде

$$q_{Zn(C_6F_5)_2} = S_{эфф} \left(\frac{M_{Zn(C_6F_5)_2}}{2\pi RT} \right)^{0.5} \int_{t_1}^{t_2} p_{Zn(C_6F_5)_2} dt =$$

$$= k_i S_{эфф} \left(\frac{M_{Zn(C_6F_5)_2} T}{2\pi R} \right)^{0.5} \int_{t_1}^{t_2} I_{Zn(C_6F_5)_2} dt$$

и основного уравнения масс-спектрометрии

$$p_i = k_i I_i T,$$

где q_i – масса комплекса, испарившаяся в виде молекул $Zn(C_6F_5)_2$; $S_{эфф}$ – эффективная площадь эффузии; M_i – молярная масса i -того компонента; T – температура; p_i – парциальное давление i -того компонента; t_1 (t_2) – время начала (окончания) конгруэнтной сублимации; k_i – коэффициент чувствительности i -того компонента; I_i – полный ионный ток, образованный при ионизации i -того компонента.

Масса навески, испарившаяся только в виде пентафтордифенила цинка, рассчитывалась согласно стехиометрической формуле синтезированного комплекса $Zn(C_6F_5COO)_2 \cdot 0.5H_2O \cdot 2Py$, массе нелетучего остатка ZnO в эффузионной камере, образовавшегося в результате гидролиза $Zn(C_6F_5COO)_2 \cdot 0.5H_2O$, термической диссоциации гидроксида цинка (см. реакцию (2)) и реакции конгруэнтной сублимации пентафторбензоата цинка. Результаты расчета приведены в табл. 2. Величина

Таблица 2. Значения парциальных давлений (Па) компонентов насыщенного пара при $T = 503$ К

Фаза	Условие сублимации	Давление		
		$p_{\text{Zn}(\text{C}_6\text{F}_5)_2}$	p_{CO_2}	$p_{\text{общ}}$
$\text{Zn}(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_2$	Кнудсен	3.16×10^{-2}	1.90×10^{-2}	5.06×10^{-2}
	Замкнутый объем	1.42×10^{-2}	2.82×10^{-2}	4.24×10^{-2}

Таблица 3. Значения энтальпии реакции (3) ($T = 450\text{--}520$ К)

Эксперимент	$\Delta_f H_T^\circ$ (3), кДж/моль		
	$\text{Zn}(\text{C}_6\text{F}_5)^+$	$\text{ZnF}(\text{C}_6\text{F}_5)^+$	$\text{Zn}(\text{C}_6\text{F}_5)_2^+$
1	438.9 ± 1.4	423.0 ± 1.9	435.9 ± 4.1
2	426.3 ± 3.1	426.9 ± 3.3	410.4 ± 3.8
3	420.0 ± 2.9	420.0 ± 3.9	418.8 ± 3.5
Среднее	428.4 ± 9.7	423.3 ± 4.6	421.7 ± 13.5

парциального давления диоксида углерода в условиях эффузионного эксперимента находилась из выражения

$$2 = \frac{p_{\text{CO}_2}}{\sqrt{M_{\text{CO}_2}}} : \frac{p_{(\text{C}_6\text{F}_5)_2}}{\sqrt{M_{(\text{C}_6\text{F}_5)_2}}}$$

В табл. 2 также приведены величины парциальных давлений, соответствующие минимуму общего давления, при сублимации пентафторбензоата цинка в условиях замкнутого объема.

Стандартную энтальпию реакции конгруэнтной сублимации пентафторбензоата цинка (3) нашли по 2-му закону термодинамики исследованием температурной зависимости ее константы равновесия

$k_p^* = (I_i T)^3$, записанной, в силу конгруэнтной сублимации, через различные ионные токи, содержащие атомы цинка, по уравнению Вант-Гоффа методом наименьших квадратов (табл. 3).

Среднее значение энтальпии реакции конгруэнтной сублимации пентафторбензоата цинка оказалось равным $\Delta_f H_T^\circ = 424.5 \pm 11.3$ кДж/моль.

Для оценки стандартной энтальпии образования пентафтордифенила цинка $\text{Zn}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ были исследованы процессы его диссоциативной ионизации и найдена энергия появления иона Zn^+ ($E_A = 14.2 \pm 0.3$ В). При определении значения энергии появления в качестве стандарта использовали величину энергии ионизации EI атомов ртути 10.44 эВ [40]. Приняв, что процесс диссоциативной ионизации пентафтордифенила цинка протекает по реакции



и используя известные значения стандартных энтальпий образования иона цинка $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{Zn}^+) = 1043.1 \pm 0.25$ кДж/моль [41], радикала пентафторфенила $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{C}_6\text{F}_5^{\cdot-}) = -547.7 \pm 8.4$ кДж/моль [42], нашли верхний предел энтальпии образования пентафтордифенила цинка в газовой фазе $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{Zn}(\text{C}_6\text{F}_5)_2, \text{г.}) \leq -1422.6 \pm 31.3$ кДж/моль. На основании этой величины, энтальпии реакции (3) и стандартной энтальпии образования диоксида углерода $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{CO}_2) = -393.5 \pm 0.4$ [43] кДж/моль оценили стандартную энтальпию образования кристаллического пентафторбензоата цинка $\Delta_f H_{298}^\circ \leq -2634.1 \pm 32.2$ кДж/моль.

Ранее было показано [44], что процесс парообразования пентафторбензоата серебра в интервале температур 370–461 К сопровождается полным термическим разложением комплекса с образованием металлического серебра, переходом в газовую фазу молекул пентафтордифенила $\text{C}_{12}\text{F}_{10}$ и диоксида углерода CO_2 . Подобный механизм термического поведения этого комплекса характерен практически для всех соединений серебра, что связано с низкой энергией связи металл–лиганд. Как и следовало ожидать, разложение комплекса цинка протекает иначе, процесс сублимации и декарбоксилирования пентафторбензоата сопровождается образованием пентафтордифенила цинка, для которого энергия связи металл–лиганд значительно выше, чем для комплексов серебра. Учитывая сказанное, следует ожидать, что процесс парообразования комплексов трехвалентных металлов должен сопровождаться обра-

зованием пентафтортрифенильных соединений в газовой фазе, а при отсутствии серьезных стерических затруднений не исключена возможность образования пентафтортетрафенильных комплексов четырехвалентных металлов.

Широко распространенным прекурсором для получения оксида цинка методом CVD является диметил- [45] или диэтилцинк [46, 47] в комбинации с источником кислорода. Работать с цинкорганическими соединениями чрезвычайно сложно, так как они неустойчивы на воздухе и бурно реагируют с водой. Исследуемый комплекс – пентафторбензоат цинка – устойчив, достаточно летуч и переходит в газовую фазу в виде одного соединения, что позволяет рекомендовать его в качестве прекурсора в методе CVD для получения в кислородной атмосфере оксидных пленок цинка, причем с большой долей вероятности можно ожидать получения оксидных пленок допированных фтором, но синтез материала заданного состава потребует дальнейших исследований.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

РСА, РФА, ИК-спектроскопия и С,Н,N,S-анализ выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Mishra S., Daniele S. // Chem. Rev. 2015. V. 115. P. 8379.
- Gulino A., Lupo F., Fragalà M.E. // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P. 13869.
- Gulino A., Castelli F., Dapporto P. et al. // Chem. Mater. 2000. V. 12. P. 548.
- Wasim M., Shi F., Liu J. et al. // J. Polym. Res. 2021. V. 28. P. 338.
- Hu J., Gordon R.G. // Solar Cells. 1991. V. 30. P. 437.
- Choi B.G., Kim I.H., Kim D.H. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2005. V. 25. P. 2161.
- Hong R.Y., Li J.H., Chen L.L. et al. // Powder Technology. 2009. V. 189. P. 426.
- Huang J.R., Wu Y.J., Gu C.P. et al. // Sensors Actuators. B. 2010. V. 146. P. 206.
- Xuan J., Zhao G., Sun M. et al. // RSC Adv. 2020. V. 10. P. 39786.
- Wolska-Pietkiewicz M., Tokarska K., Wojewódzka A. et al. // Sci. Rep. 2019. V. 9. P. 18071.
- Applerot G., Lipovsky A., Dror R. // Adv. Funct. Mater. 2009. V. 19. P. 842.
- Kityk I., Migalska-Zalas A., Ebothe J. et al. // Cryst. Res. Technol. 2002. V. 37. P. 340.
- El Hichou A., Bougrine A., Budendorff J.L. et al. // Semicond. Sci. Technol. 2002. V. 17. P. 607.
- Najafi N., Rozati S.M. // J. Elec. Mater. 2018. V. 47. P. 1962.
- Cosham S.D., Kociok-Köhn G., Johnson A.L. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2015. V. 26. P. 4362.
- Mahon M.F., Molloy K.C., Stanley J.E. et al. // Appl. Organometal. Chem. 2005. V. 19. P. 658.
- Johnson A.L., Kingsley A.J., Kociok-Köhn G. et al. // Inorg. Chem. 2013. V. 52. P. 5515.
- Шмелев М.А., Воронина Ю.К., Гоголева Н.В. и др. // Коорд. химия. 2022. Т. 48. № 4. С. 229 (Shmelev M.A., Voronina Yu.K., Gogoleva N.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2022. V. 48. № 4. P. 224).
- SMART (control) and SAINT (integration). Software. Version 5.0. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1997.
- Sheldrick G.M. SADABS. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1997.
- Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
- Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. P. 339.
- Alvarez S., Llunell M. // Dalton Trans. 2000. № 19. P. 3288.
- Casanova D., Llunell M., Alemany P., Alvarez S. // Chem. Eur. J. 2005. V. 11. P. 1479.
- Шмелев М.А., Гоголева Н.В., Кузнецова Г.Н. и др. // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 8. С. 497 (Shmelev M.A., Gogoleva N.V., Kuznetsova G.N. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 8. P. 557).
<https://doi.org/10.1134/S1070328420080060>
- Shmelev M.A., Kiskin M.A., Voronina J.K. et al. // Materials. 2020. V. 13. № 5689.
- Walsh J.P.S., Sproules S., Chilton N.F. et al. // Inorg. Chem. 2014. V. 53. P. 8464.
- Zampakou M., Rizeq N., Tangoulis V. et al. // Inorg. Chem. 2014. V. 53. P. 2040.
- Karmakar A., Sarma R.J., Baruah J.B. // Eur. J. Inorg. Chem. 2007. P. 643.
- Cai W.-X. // Z. Kristallogr. NCS. 2007. V. 222. P. 217.
- Boyle T.J., Raymond R., Boye D.M. et al. // Dalton Trans. 2010. V. 39. P. 8050.
- Roy S., Bauza A., Frontera A. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2015. V. 440. P. 38.
- Zhao G.-L., Wen Y.-H. // Acta Crystallogr. E. 2005. V. 61. P. m2699.
- Karmakar A., Baruah J.B. et al. // Polyhedron. 2008. V. 27. P. 3409.
- Karmakar A., Bania K., Baruah A.M. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2007. V. 10. P. 959.
- Dey D., Roy S., Purkayastha R.N.D. et al. // J. Coord. Chem. 2011. V. 64. № 7. P. 1165.
- Singh B., Long J.R., de Biani F.F. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 119. P. 7030.
- Шмелев М.А., Кузнецова Г.Н., Долгушин Ф.М. и др. // Коорд. химия. 2021. № 2. С. 92 (Shmelev M.A.,

- Kuznetsova G.N., Dolgushin F.M. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2021. V. 47. № 2. P. 127).
<https://doi.org/10.1134/S1070328421020068>
39. *Gribchenkova N.A., Alikhanyan A.S.* // J. Alloys Compd. 2019. V. 778. P. 77.
40. *Гурвич Л.В., Караченцев Г.В., Кондратьев В.Н. и др.* Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974. 352 с.
41. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНТИ, 1973. Т. VI. Ч. 2. 466 с.
42. *Yu-Ran Luo.* Handbook of Bond Energies in Organic Compounds. CRC Press, 2003.
43. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНТИ, 1971. Т. IV. Ч. 2. 431 с.
44. *Малкерова И.П., Каюмова Д.Б., Белова Е.В. и др.* // Коорд. химия. 2022. Т. 48. № 2. С. 93 (*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>
45. *Black K., Jones A.C., Alexandrou I. et al.* // Nanotechnology. 2010. V. 21. P. 045701.
46. *Wieldraaijer W., Van Balen Blanken J., Kuijpers E.W.* // J. Cryst. Growth. 1993. V. 126. P. 305.
47. *Alessandri I., Zucca M., Ferroni M. et al.* // Cryst. Growth Des. 2009. V. 9. P. 1258.