

STRESZCZENIE W JĘZYKU POLSKIM

Metaloceny to prototypowa grupa związków metaloorganicznych, których odkrycie zapoczątkowało intensywny rozwój tej dziedziny chemii. Niedawne publikacje nowych faz krystalicznych ferrocenu, modulowanej I'' i wysokociśnieniowej I', skłoniły mnie do bardziej wnikliwej analizy również pozostałych prototypowych metallocenów. Przeprowadzone badania struktur niklocenu i ferrocenu, przy założeniu modelu niezależnych położeń pierścieni wskazały, że w izostrukтурalnych fazach I tych związków, współistnieją konformacja naprzemianległa z konformacjami skręconymi. Ten, 'miękki model' wyjaśnia na podstawie danych strukturalnych obserwowane wcześniej eksperymentalnie dielektryczne właściwości ferrocenu, niezgodne z symetrią C_5 cząsteczek.

W wysokim ciśnieniu kryształy α -rutenocenu (α -RuCp₂, $Pnma$) i α -osmocenu (α -OsCp₂, grupa przestrzenna $Pnma$) ulegają przemianom fazowym ze zmianą symetrii do grupy przestrzennej $Pcmb$ (β -RuCp₂) i $Pcab$ (β -OsCp₂). Pomiarы spektroskopii Ramana, dyfraktometryczne pomiary proszkowe i obserwacje wizualne kryształów świadczą o szerokich histerezach przemian fazowych, rozciągających się w zakresach 0.7-3.9 GPa (RuCp₂) i 0.3-3.6 GPa (OsCp₂). W wysokociśnieniowych polimorfach β preferencja do tworzenia krótkich oddziaływań CH... M (gdzie M = Ru, Os) jest wyższa niż do tworzenia oddziaływań CH... π , przeważających w fazie α . Dzięki dyfraktometrycznym pomiarom monokryształów RuCp₂ i OsCp₂ w ciśnieniu atmosferycznym i wysokich temperaturach, odpowiednio 395 K i 427 K, zaobserwowałam przemiany fazowe do izostrukтурalnych faz γ o symetrii $Fmmm$. W wyniku tych przemian zerwane zostają wszystkie kontakty CH... M , a cząsteczki metallocenów stają się nieuporządkowane w konformacjach na przemian- i naprzeciwległej.