

Dr hab. Anna Gągor, prof. INTiBS PAN

Oddział Badań Strukturalnych INTiBS PAN

Okólna 2, 50-422 Wrocław

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Idy Moszczyńskiej zatytułowanej: „Nowe fazy prototypowych metalocenów”

Praca wykonana pod kierunkiem prof. dr. hab. Andrzeja Katrusiaka, w Zakładzie Chemii
Materiałów Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Rozprawa doktorska przygotowana przez mgr Idę Moszczyńską dotyczy fundamentalnych zagadnień związanych ze strukturą krystaliczną, rywalizacją między oddziaływaniami niekowalencyjnymi oraz ich wpływem na stabilność termiczną i wysokociśnieniową prototypowych metalocenów: niklocenu, ferrocenu, rutenocenu oraz osmocenu. Kryształy metalocenów pełnią rolę modelowych układów odniesienia dla wielu badaczy zajmujących się chemią tych związków, intensywnie rozwijaną od ponad pięciu dekad. Dotychczas stosowano jednak silnie uproszczony model struktury konformacyjnej, który nie tłumaczył w pełni obserwowanych właściwości makroskopowych ani preferencji konformacyjnych w tej grupie związków. Zastosowane przez doktorantkę nowe podejście w opisie nieporządku pozwala na powiązanie struktury atomowej z właściwościami makroskopowymi oraz wyznaczenie mechanizmu przemian konformacyjnych. Na szczególne podkreślenie zasługuje fakt, że spośród jedenastu znanych obecnie polimorficznych odmian rutenocenu, ferrocenu i osmocenu, aż cztery zostały odkryte i opisane w niniejszej rozprawie przez doktorantkę. Są to dwie nowe fazy wysokociśnieniowe oraz dwie nowe fazy wysokotemperaturowe osmocenu i rutenocenu. Ponadto doktorantka wykazała obecność izostrukturalnej przemiany fazowej w niklocenie w ciśnieniu 1,3 GPa.

Rozprawa doktorska została opracowana w formie cyklu tematycznie powiązanych artykułów naukowych (A1–A5), uzupełnionych przewodnikiem. Wszystkie prace ukazały się w uznanych czasopismach z grupy ACS: cztery z nich (A1–A4) w *The Journal of Physical Chemistry C*, a piąta (A5) została przyjęta do druku w *The Journal of Physical Chemistry Letters*. Biorąc pod uwagę, że podstawową metodą badawczą zastosowaną przez doktorantkę była analiza strukturalna oparta na dyfrakcji rentgenowskiej, należy uznać publikację wyników w tak wysoko notowanych czasopismach za znaczące osiągnięcie i potwierdzenie wagi odkryć,

które z pewnością zainteresują chemików i badaczy zajmujących się chemią koordynacyjną. Warto również podkreślić, że mgr Ida Moszczyńska jest pierwszą autorką wszystkich publikacji i – zgodnie z oświadczeniami promotora oraz współautorów – odegrała kluczową rolę zarówno w planowaniu i przeprowadzeniu eksperymentów dyfrakcyjnych, jak i w analizie oraz interpretacji wyników, a także w przygotowaniu i redakcji manuskryptów.

W pracach A1 i A2 doktorantka zaproponowała nowe podejście do opisu nieporządku w położeniach pierścieni Cp w niklocenie i ferrocenie, dopuszczając ich niezależne rotacje. Wykazała, że cząsteczki tych metalocenów wykazują nieporządek konformacyjny, który redukuje się wraz ze wzrostem ciśnienia. Zastosowane modelowanie pozwoliło na wyjaśnienie obserwowanej w ferrocenie odpowiedzi dielektrycznej związanej z momentami dipolowymi cząsteczek (nierozumianej dotąd w ramach klasycznych modeli nieporządku ferrocenu), a także doprowadziło do odkrycia nowej uporządkowanej fazy wysokociśnieniowej w niklocenie. W pracach A3 i A4 opisano dwie nowe fazy wysokociśnieniowe: fazę β rutenocenu i fazę β osmocenu. Szczegółowa analiza strukturalna obu związków wykazała kluczową rolę oddziaływań anagostycznych C–H $\cdots$ M w stabilizacji tych faz. Doktorantka wyjaśniła mechanizm przemiany fazowej $\alpha \rightarrow \beta$, wskazując na preferencję oddziaływań C–H $\cdots$ M względem oddziaływań C–H $\cdots$ π . Wyniki te zostały dodatkowo poparte obliczeniami potencjału elektrostatycznego cząsteczek oraz pomiarami widm Ramana. W pracy A5 przedstawiono badania wysokotemperaturowe, w których odkryto i opisano dwie nowe, nieuporządkowane fazy izostrukturalne rutenocenu i osmocenu – fazy γ .

Wydawałoby się, że po ponad 7 dekadach intensywnych prac nad metalocenami otrzymanie nowych, fundamentalnych wyników w tym obszarze chemii jest zadaniem niemożliwym, wręcz zuchwałym. Pani Ida Moszczyńska wraz z promotorem pokazali, że stosując klasyczne narzędzie jakim jest dyfrakcja rentgenowska można wciąż wносить istotne zmiany do wiedzy podręcznikowej.

Podstawową metodą badawczą wykorzystaną przez doktorantkę była dyfrakcja rentgenowska na monokryształach w warunkach zmiennego ciśnienia i temperatury. Wszystkie pomiary dyfrakcyjne wykonane na Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza przeprowadziła samodzielnie doktorantka. Do analizy struktur krystalicznych ferrocenu wykorzystano dane dyfrakcyjne uzyskane na synchrotronie przez współautora pracy A2. Choć pomiary dyfrakcyjne często bywają postrzegane jako rutynowe, praca mgr Idy Moszczyńskiej stanowi zaprzeczenie takiego uproszczenia. Zarówno badania wysokociśnieniowe, jak i wysokotemperaturowe wymagały szczególnego przygotowania i doświadczenia eksperymentalnego. Doktorantka prowadziła pomiary ciśnieniowe na monokryształach umieszczanych w komorze ciśnieniowej oraz wykonywała syntezy faz wysokociśnieniowych metodą zarodkowania. Szczególnie wymagające były eksperymenty z udziałem łatwo sublimujących kryształów rutenocenu i osmocenu w podwyższonych temperaturach.

Cykl publikacji został opatrzony przewodnikiem wprowadzającym w tematykę rozprawy. Zawiera on streszczenie przygotowane w języku polskim oraz angielskim, a jego najobszerniejszą część (35 stron) stanowi komentarz do artykułów. Obejmuje on podstawowe informacje dotyczące metalocenów, nieporządku konformacyjnego oraz oddziaływań

anagostycznych w tej grupie związków. Ponadto definiuje cele badań, wprowadza w stosowane metody i przedstawia najważniejsze wyniki wraz z ich dyskusją. W tym rozdziale doktorantka odwołuje się do 85 pozycji literatury, zestawionych po omówieniu wniosków końcowych. Następnie w przewodniku zaprezentowano kopie publikacji naukowych włączonych do rozprawy doktorskiej (A1–A5), oświadczenia współautorów dotyczące ich wkładu w powstałe prace oraz zestawienie pozostałych osiągnięć naukowych doktorantki. Całość przewodnika, nie licząc załączników w postaci kopii publikacji i oświadczeń, obejmuje 52 strony.

Podsumowując, za szczególnie wartościowe uważam następujące wyniki:

1. Szczegółową analizę konformacyjną cząsteczek nieuporządkowanych metalocenów (niklocenu i ferrocenu) przy użyciu nowego podejścia do dekonwolucji obsadzeń pozycji pierścieni Cp
2. Usystematyzowanie i wyjaśnienie właściwości konformacyjnych prostych metalocenów w zależności od siły oddziaływań C–H···M.
3. Odkrycie wysokotemperaturowych faz γ osmocenu i rutenocenu.
4. Analiza strukturalna nowych wysokociśnieniowych faz β rutenocenu i osmocenu.

Podczas lektury publikacji pojawiło się kilka kwestii, na które chciałabym usłyszeć odpowiedź podczas obrony, podkreślając, że nie wpływają one w żaden sposób na moją bardzo pozytywną ocenę rozprawy.

1. Jak wyjaśni Pani duże rozbieżności wartości współczynników dopasowania R_1 w serii pomiarów ciśnieniowych wykonanych dla tego samego kryształu (praca A1, tabela S1)?
2. Jak rozumie Pani pojęcie *thermal parameters* w odniesieniu do izotermicznych pomiarów prowadzonych w zmiennym ciśnieniu (praca A1, rysunek S5)?
3. Czy zastosowanie danych synchrotronowych w pracy A2 istotnie poprawiło udokładnienie parametrów obsadzeń atomów węgla w pierścieniach Cp w porównaniu z danymi uzyskanymi np. dla kryształów niklocenu?
4. W pracy A3 zwróciła moją uwagę obecność magnezu na rysunku 1 (praca A3, Fig. 1). Ponieważ magnez nie należy do metali przejściowych i nie posiada orbitali d, a jego oddziaływanie z pierścieniami Cp ma głównie charakter jonowy, proszę o wyjaśnienie, dlaczego został umieszczony w tym zestawieniu.
5. I ostatnie pytanie, które być może powinno pojawić się na początku jakie były kryteria wyboru metalocenów do badań? Czy planuje Pani kontynuację pracy nad innymi podstawowymi metalocenami?

Podsumowując, przedłożona do recenzji rozprawa doktorska stanowi istotny wkład w rozwój badań nad polimorfizmem podstawowych krystalicznych metalocenów indukowanym zmianami ciśnienia i temperatury. Zaprezentowane wyniki świadczą o bardzo dobrej znajomości zaawansowanych technik dyfrakcji rentgenowskiej w warunkach wysokiego

ciśnienia i temperatury oraz o wysokiej dojrzałości naukowej autorki. Za ambitne i odważne uważam podjęcie badań nad znanymi od lat związkami podstawowymi z punktu widzenia chemii metaloorganicznej. Odkrycie nieznanych dotąd faz oraz ich szczegółowa analiza strukturalna pozwoliły usystematyzować wiedzę o właściwościach koordynacyjnych prostych metalocenów.

W związku z powyższym stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr Idy Moszczyńskiej zatytułowana „Nowe fazy prototypowych metalocenów” spełnia z naddatkiem wymogi określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce”, tekst ujednolicony ogłoszony w Dzienniku Ustaw: Dz.U. 2022 poz. 574 i wnioskuję do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza o dopuszczenie mgr Idy Moszczyńskiej do publicznej obrony jej pracy doktorskiej.

Jednocześnie wnioskuję o wyróżnienie rozprawy. Przedstawione przez panią mgr Idę Moszczyńską wyniki badań w sposób fundamentalny zmieniają opis nieporządku konformacyjnego w prostych metalocenach. Nowe podejście wyjaśnia pochodzenie cząsteczkowych momentów dipolowych w kryształach ferrocenu. Odkrycie i wnikliwa analiza strukturalna dla pięciu nowych faz polimorficznych nie tylko stanowi cenny wkład w poznanie zmienności poszczególnych związków indukowanej temperaturą i ciśnieniem, ale także, co uważam za znacznie ciekawsze i ważniejsze, pozwala na korelację zmienności konformacyjnej z powinowactwem jonów metalu do protonu. Są to niewątpliwie wyniki jakie powinny się pojawić w zaktualizowanych podręcznikach chemii koordynacyjnej.

