



Warszawa, 11 lipca 2025 r.

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Pani mgr Idy Moszczyńskiej
pt. „Nowe Fazy Prototypowych Metalocenów”

Podstawa prawna recenzji

Podstawą prawną niniejszej recenzji jest art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2018 poz. 1668 z późn. zm.) oraz uchwała Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza (UAM) z dnia 13 czerwca 2025 przywołana w piśmie l. dz. WCH/143/AK/2025 Dziekana Wydziału Chemii UAM prof. dr. hab. Macieja Kubickiego adresowanym do mnie.

Informacje ogólne i cel pracy

Praca doktorska Pani mgr Idy Moszczyńskiej została wykonana Zakładzie Chemii Materiałów Wydziału Chemii UAM pod opieką promotorską prof. dr. hab. Andrzeja Katrusiaka. Rozprawa doktorska stanowi zbiór powiązanych tematycznie pięciu artykułów naukowych opatrzone komentarzem doktorantki. Cała rozprawa składa się ze 104 stron, z czego 53 strony obejmuje komentarz doktorantki, kolejne 41 stron to przedruk artykułów stanowiących rozprawę, 7 stron oświadczeń współautorów artykułów naukowych i na koniec 3 strony opisu osiągnięć naukowych Pani mgr Moszczyńskiej. Praca rozpoczyna się od spisu treści, wykazu skrótów stosowanych w komentarzu i ze streszczeń w języku polskim i angielskim. Komentarz rozpoczyna się od zwięzłego opisu metalocenów i przemian strukturalnych ferrocenu. Następnie doktorantka opisała konformacje metalocenów, regułę osiemnastu elektronów, oddziaływania agostyczne i anagostyczne oraz pokrótce nakreśliła, jaki jest generalny wpływ ciśnienia na strukturę kryształów. Dalej mgr Ida Moszczyńska przedstawiła cel pracy i metody eksperymentalne, które stosowała podczas swoich badań naukowych. W kolejnym zasadniczym rozdziale komentarza doktorantka streściła wyniki swoich badań i dodatkowo przedstawiła analizę częstości występowania konformerów naprzemianległych i naprzeciwległych różnych metalocenów w krystalograficznej bazie danych. Przedostatni rozdział komentarza zawiera wnioski, a w ostatnim rozdziale znajduje się lista 85 odnośników literaturowych.

Głównym celem badań doktorantki było zrozumienie czynników decydujących o konformacji cząsteczek metallocenów i uzupełnienie wiedzy o strukturach krystalicznych tych związków. Mgr Ida Moszczyńska chciała poznać zależności między warunkami termodynamicznymi, a konformacją cząsteczek metallocenów w zależności od rodzaju pierwiastka będącego centrum koordynacji. Doktorantka przeanalizowała również oddziaływania międzycząsteczkowe w otrzymanych przez siebie nowych fazach metallocenów w celu wyjaśnienia obserwowanych przemian fazowych w warunkach wysokiego ciśnienia lub wysokiej temperatury.

Opis artykułów

Mgr Ida Moszczyńska opisała w artykule 1 badania strukturalne niklocenu pod zwiększonym ciśnieniem w temperaturze pokojowej i w obniżonych temperaturach pod ciśnieniem atmosferycznym. W pracy tej doktorantka szczegółowo przeanalizowała zmiany konformacyjne oraz zmianę orientacji cząsteczek niklocenu w funkcji temperatury i ciśnienia. W warunkach normalnych niklocen krystalizuje w układzie jednoskośnym, grupa przestrzenna $P2_1/n$ (faza I) i jest izostrukturalny z fazą I ferrocenu trwałą w takich samych warunkach. Cząsteczki niklocenu znajdują się pozycji szczególnej o symetrii centrum inwersji i są nieuporządkowane. Pani Moszczyńska opisywała nieporządek w taki sposób, że zdefiniowała kąt φ , o który w strukturze obrócone są względem siebie dwa pierścienie cyklopentadienylowe (Cp) wokół osi pseudopięciokrotnej. W przypadku, gdy $\varphi = 0^\circ$ struktura jest uporządkowana i ferrocen przyjmuje konformację naprzemianległą. Gdy $\varphi = 36^\circ$ struktura jest nieuporządkowana i zawiera konformer naprzeciw- i naprzemianległy w różnych proporcjach w zależności od obsadzenia poszczególnych pozycji w sieci krystalicznej. Przy innych wartościach kąta φ struktura jest także nieuporządkowana i składa się z konformacji naprzemianległej i dwóch enancjomerów w konformacji skręconej. Pod ciśnieniem atmosferycznym niklocen występuje w fazie I', która jest uporządkowana, poniżej 170 K, natomiast w temperaturze pokojowej przemiana do fazy I' zachodzi pod ciśnieniem 1,3 GPa. Co ciekawe tylko przy zwiększaniu ciśnienia przemiana zachodzi wtedy, gdy kąt skośności β wynosi 90° . Doktorantka interpretuje ten fakt jako dowód silnego sprzężenia nieporządku konformacyjnego cząsteczek niklocenu i naprężeń sieciowych. Ciekawą obserwacją jest także to, że w warunkach 270 K/0,1 MPa i 300 K/0,77 GPa występuje mieszanina konformerów naprzemianległego i naprzeciwległego ($\varphi = 36^\circ$). Obsadzenie pozycji konformeru naprzeciwległego jest w tych warunkach minimalne, co potwierdza fakt, że otoczenie w strukturze krystalicznej preferuje konformer naprzemianległy. Co ciekawe zarówno w przypadku izolowanych cząsteczek ferrocenu jak i niklocenu trwalszą konformacją jest konformacja naprzeciwległa. Jednak ze względu na oddziaływania międzycząsteczkowe, lub jak nazywa to doktorantka pole krystaliczne, w fazie I występują konformery naprzemianległe i skręcone. O ile w przypadku ferrocenu obserwowana jest w niskiej temperaturze pod ciśnieniem atmosferycznym faza III, w której występuje najuboższa

energetycznie konformacja naprzeciwległa, o tyle analogiczna faza nie została otrzymana dla niklocenu przez doktorantkę ani przez innych badaczy.

W artykule 2 doktorantka opisała ze swoim promotorem nowe modele strukturalne fazy I ferrocenu udokładnione względem wysokociśnieniowych danych dyfrakcyjnych zebranych wcześniej przez dr. Damiana Paliwodę w ESRF. *Novum* tej pracy było zastosowanie takiego modelu nieporządku i opisu zmian konformacyjnych ferrocenu, jakie mgr Ida Moszczyńska zastosowała w pracy 1 w badaniach niklocenu. Opisane badania wykazały, że w strukturze fazy I ferrocenu występują wszystkie trzy rodzaje konformerów w zależności od ciśnienia. Pod ciśnieniem 2,2 GPa, gdy w strukturze współwystępują forma naprzemianległa i naprzeciwległa, różnica w obsadzeniu obu konformerów jest maksymalna i powyżej tego ciśnienia pojawia się ujemna ściśliwość liniowa parametru sieciowego b . Zaproponowany model strukturalny jest spójny z badaniami właściwości dielektrycznych ferrocenu i pomiarami widm ramanowskich. Jest to o tyle istotne, że wcześniejsze modele strukturalne ferrocenu nie wyjaśniały niezerowego momentu dipolowego cząsteczek FeCp_2 . W pracy 3 mgr Ida Moszczyńska opisała badania strukturalne rutenocenu pod zwiększonym ciśnieniem. Faza α rutenocenu jest izostrukturna z niskotemperaturową odmianą III ferrocenu również zbudowaną z cząsteczek o konformacji naprzeciwległej. Badania doktorantki pokazały, że niskociśnieniowa faza α ulega przemianie fazowej do nowej fazy β , która podobnie jak faza α zbudowana jest z cząsteczek rutenocenu w konformacji naprzeciwległej. Przemiana ta charakteryzuje się bardzo szeroką histerezą pomiędzy ciśnieniami 0,7 i 3,9 GPa. Umożliwiło to wyznaczenie struktur krystalicznych obu form pod takimi samymi ciśnieniami. Obie fazy są do siebie podobne: w obu cząsteczki RuCp_2 leżą w pozycjach szczególnych o symetrii grupy punktowej C_s , wykazują w przybliżeniu symetrię grupy punktowej D_{5h} ; fazy α i β wykazują podobne wartości ściśliwości liniowej ze względu na to, że pseudopięciokrotna oś symetrii jest nachylona pod zbliżonymi kątami do osi układu krystalograficznego. Główna różnica pomiędzy tymi fazami związana jest ze zmianą wzajemnej orientacji cząsteczek RuCp_2 i w konsekwencji z dominującymi oddziaływaniami w strukturze krystalicznej. W fazie α dominują oddziaływania $\text{C-H}\cdots\pi$, a w fazie β występują istotne oddziaływania anagostyczne $\text{C-H}\cdots\text{Ru}$.

Doktorantka opisała w publikacji 4 badania osmocenu, który w warunkach normalnych jest izostrukturny z α -rutenoceniem i niskotemperaturową fazą III ferrocenu. Pomimo podobieństw między fazami α RuCp_2 i OsCp_2 , osmocen ulega pod ciśnieniem 3,6 GPa przemianie fazowej do fazy β , która jest istotnie inna niż wysokociśnieniowa faza β rutenocenu. Cząsteczki OsCp_2 nie leżą w niej w pozycji szczególnej o symetrii grupy punktowej m i występują w postaci konformacji skręconej, ale tylko nieznacznie odbiegającej od konformacji naprzeciwległej ($\tau = 0^\circ$). Kąt τ maleje od $14,5^\circ$ pod ciśnieniem 0,5 GPa do 8° pod ciśnieniem 2,2 GPa. Doktorantka wyjaśnia ten fakt w taki sposób, że zmiana konformacji osmocenu pozwala na utworzenie aż 8 wiązań anagostycznych $\text{C-H}\cdots\text{Os}$, przy czym każda cząsteczka OsCp_2 jest akceptorem czterech wiązań

i donorem w czterech pozostałych oddziaływaniach anagostycznych. Wiązania anagostyczne C–H $\cdots$ Os występują (praktycznie) równolegle do symetralnych wiązań C–C w pierścieniach Cp i obrót cząsteczek OsCp₂ w strukturze krystalicznej umożliwia odpowiednie ich ustawienie do utworzenia tak dużej liczby tych oddziaływań. Pani mgr Moszczyńska przypisuje rozrywaniu tych wiązań bardzo szeroki zakres histerezy przemiany fazowej $\alpha \rightleftharpoons \beta$ osmocenu, która występuje w zakresie ciśnień od 0,5 do 3,6 GPa. Doktorantka powiązała różnice w przemianach wysokociśnieniowych ferrocenu, rutenocenu i osmocenu z rozkładem ładunku ujemnego w tych cząsteczkach w różnych konformacjach. W konformacji naprzeciwnieległej ładunek ujemny wokół jonu pierwiastka grupy ósmej jest niższy i bardziej skoncentrowany niż w konformacji naprzemianległej. Ładunek ujemny wokół centrum koordynacji maleje w dół grupy, co wyjaśnia największą tendencję osmocenu do tworzenia anagostycznych wiązań C–H δ^+ $\cdots$ M δ^- .

W artykule 5 doktorantka otrzymała wysokotemperaturowe izostrukturalne fazy γ rutenocenu i osmocenu. Motywacją tych badań było wykazanie, że te dwa metaloceny również tworzą fazy z nieporządkiem konformacyjnym. Ze względu na stosunkowo silne oddziaływania anagostyczne C–H $\cdots$ M w tych związkach przemiany do faz nieuporządkowanych zachodzą w wysokiej temperaturze odpowiednio 394 K i 421,5 K, dla RuCp₂ i OsCp₂. Na podstawie pomiarów różnicowej kalorymetrii skaningowej doktorantka stwierdziła, że przemiany te są przemianami drugiego rodzaju i związana jest z nimi entropia równa około $R \ln 4$, co jest związane z tym, że jedna cząsteczka metalocenu ulega dwojakiemu rodzajowi nieporządku z jednakowym obsadzeniem. Pierwszy rodzaj nieporządku to nieporządek wahadłowy polegający na rotacji osi pseudopięciokrotnej wokół kierunku [010]. Drugi rodzaj to nieporządek konformacyjny pierścieni Cp, prowadzący do tego, że w fazie γ połowa cząsteczek występuje w konformacji naprzeciwnieległej, a druga połowa w mniej korzystnej energetycznie konformacji naprzemianległej. Nieuporządkowanie cząsteczek rutenocenu i osmocenu prowadzi do zerwania wiązań anagostycznych C–H $\cdots$ M, co ze względu na stosunkowo dużą ich siłę w rutenocenie i osmocenie zachodzi w temperaturze podwyższonej. Oddziaływania anagostyczne C–H $\cdots$ Fe praktycznie nie występują w ferrocenie i uporządkowana faza III trwała jest tylko w niskiej temperaturze, a kontakty Fe $\cdots$ H mają wyższą wartość niż suma promieni van der Waalsa żelaza i wodoru.

Bardzo wysoko oceniam przedstawione przez doktorantkę badania i ich wyniki. Przedstawiony zbiór artykułów nie tylko jest spójny tematycznie ze względu na to, że badano w nich metaloceny w zróżnicowanych warunkach ciśnienia i temperatury, ale również dlatego, że doktorantka z promotorem łączyli ze sobą sukcesywnie wyniki badań i dochodzili do coraz dalej idących wniosków, szczególnie tych, które dotyczą roli oddziaływań anagostycznych w strukturach krystalicznych metalocenów. Z treści przewodnika po publikacjach oraz zbioru publikacji stanowiących rozprawę doktorską wynika, że Pani mgr Ida Moszczyńska posiada ogólną wiedzę w dyscyplinie nauki chemiczne.

Uwagi krytyczne i pytania

W trakcie lektury komentarza i artykułów nasunęły mi się następujące pytania i chciałbym, żeby Pani mgr Ida Moszczyńska odpowiedziała na nie podczas obrony swojej rozprawy doktorskiej:

- 1) Dlaczego konformacja niklocenu i ferrocenu w pracach 1 i 2 przedstawiona została jako splot rozkładu gęstości elektronowej obu składowych nieporządku, a nie po prostu jako suma gęstości elektronowej obu składowych?
- 2) W jaki sposób dokładnie policzyła Pani moment dipolowy cząsteczek ferrocenu w funkcji ciśnienia (rysunek 6 w pracy 2)? Pomiędzy czym a czym jest odległość oznaczona d_{AB} ?
- 3) Dlaczego do rekryształizacji rutenocenu i osmocenu pod zwiększonym ciśnieniem nie zastosowała Pani mieszaniny metanol:etanol:woda, lecz tetrahydrofuran?
- 4) Czy próbowała Pani przeanalizować struktury krystaliczne faz α i β rutenocenu za pomocą formalizmu szkieletów energetycznych (ang. *energy frameworks*) dostępnego w programie CrystalExplorer? Ciekawi mnie, czy to podejście potwierdziłoby Pani wnioski bazujące na odległościach międzyatomowych dotyczące istotności kontaktów $C-H\cdots\pi$ pod niższymi ciśnieniami i wiązań anagostycznych pod wyższymi ciśnieniami.
- 5) Nie rozumiem, dlaczego różnice między fazami α i β osmocenu określane są mianem gigantycznych ("giant deformation between osmocene phases"), gdyż w mojej ocenie nie są one zdecydowanie większe niż w przypadku rutenocenu. Czy mogłaby Pani to skomentować?
- 6) W mojej ocenie porównywanie niklocenu z pozostałymi trzema metalocenami w pracy 5 w kontekście temperatury, powyżej której w strukturach pojawia się nieporządek (rysunek 7) nie jest w pełni uzasadnione, bo w przypadku niklocenu nie otrzymano fazy uporządkowanej z konformerami naprzeciwległymi. Jak by się Pani do tego odniosła?
- 7) Dlaczego we wszystkich swoich pracach na oznaczenie osi krystalograficznych stosuje Pani małe litery w kwadratowych nawiasach, a nie wielkie litery bez nawiasów?
- 8) Kto obliczał potencjał elektrostatyczny na powierzchni cząsteczek metalocenów? Z przewodnika wynika, że doktorantka wykonała te obliczenia w programie Gaussian, natomiast z oświadczenia prof. Gulaczyk wynika, że to ona zaprojektowała i przeprowadziła obliczenia w programie Gaussian. Co dokładnie kryje się pod stwierdzeniem „powierzchnia cząsteczek”?
- 9) Nie rozumiem idei obliczeń kwantowo-mechanicznych struktur krystalicznych bez optymalizacji geometrii przedstawionych w pracy 4. Czy doktorantka mogłaby je skomentować? Poza tym, z mojego doświadczenia wynika, że przy tego typu obliczeniach konieczne jest zastosowanie poprawki na oddziaływania dyspersyjne, a z opisu w pracy

wynika, że nie została ona zastosowana. Wyniki obliczeń mogą po zastosowaniu tej poprawki ulec zdecydowanej zmianie.

Z obowiązku recenzenta wspomnę szereg drobnych nieścisłości i błędów, które znalazłem podczas lektury przewodnika i artykułów:

- dosyć naturalne jest, że magnezocen nie spełnia reguły 18 elektronów, bo magnez nie jest pierwiastkiem przejściowym, dlatego umieszczenie go w tej samej kategorii co metaloceny pierwiastków przejściowych nie jest w mojej ocenie poprawne (str. 9);
- w całym przewodniku doktorantka stosuje kropkę jako separator dziesiętny, mimo że w języku polskim powinno się stosować przecinek; ponadto zamiast znak minus (–) Pani mgr Ida Moszczyńska stosowała myślnik (-);
- sformułowanie „Konformację metalocenów można zmierzyć kątem torsyjnym (...)” nie jest zbyt fortunne (str. 12);
- zdanie „Kompleksy z większą niż 18 liczbą elektronów walencyjnych są, podobnie jak kompleksy z mniejszą niż 18 liczbą elektronów chętnie wchodzą w reakcje chemiczne” jest niepoprawne (str. 13);
- sformułowanie „ $Cp^0(T)$ jest ewolucją temperatury bazowej” (str. 20 przewodnika i materiały uzupełniające pracy 5) wydaje mi się niepoprawne. $Cp^0(T)$ jest zależnością temperaturową pojemności cieplnej przy stałym ciśnieniu odpowiadającej linii bazowej; proszę mnie poprawić, jeśli się mylę;
- na rysunku 13 czerwona strzałka powinna być zwrócona w dół;
- w pracy 4 we wstępie (str. 78) znajduje się niepoprawne stwierdzenie o zwiększaniu kąta zgięcia $Cp_{c1}-Ru-Cp_{c2}$ od $179,53^\circ$ do $178,98^\circ$. Kąt ten się zmniejsza, a doktorantka miała zapewne na myśli, że zwiększa się odchylenie tych wartości od 180° ;
- kąt φ w β -OsCp₂ osiąga wartość 8° pod ciśnieniem 2,2 GPa, a nie 0,5 GPa (str. 81);
- zauważyłem też sporo literówek, których nie będę tutaj wymieniał ze względu na ich niewielki wpływ na czytelność i zrozumienie pracy

Podczas lektury artykułów stanowiących pracę doktorską odniosłem wrażenie, że podrozdziały w przewodniku dotyczące pierwszych czterech prac zostały napisane lakonicznie i na przyszłość zachęcam doktorantkę, żeby podkreślała w tego typu opisach każde istotne zjawisko, odkrycie, czy obserwację znajdujące się w artykułach.

Powyższe uwagi nie obniżają mojej wysokiej oceny treści pracy pani mgr Idy Moszczyńskiej, ale musiałem je podnieść z obowiązku recenzenta.

Ocena wkładu doktorantki w powstanie artykułów stanowiących rozprawę doktorską

Dwie z pięciu prac stanowiących rozprawę doktorską są artykułami napisanymi przez doktorantkę

i jej promotora. W pozostałych trzech pracach występuje dodatkowo po jednym współautorze. Według przedstawionych mi oświadczeń współautorów prac 1-5 indywidualny wkład Pani mgr Idy Moszczyńskiej w powstanie tego zbioru artykułów polegał na zaprojektowaniu i wykonaniu wszystkich eksperymentów krystalizacji pod zwiększonym ciśnieniem oraz na przeprowadzeniu pomiarów dyfrakcyjnych w warunkach wysokiego ciśnienia oraz obniżonej i podwyższonej temperatury. Doktorantka była także odpowiedzialna za określenie struktur krystalicznych, ich udokładnienie i analizę. Świadczy to o wysokich umiejętnościach eksperymentatorskich i krystalograficznych Doktorantki. Pani mgr Ida Moszczyńska opracowywała otrzymane dane i pisała manuskrypty artykułów. Uważam, że przedstawione w zbiorze artykułów wyniki badań strukturalnych wskazują, że Pani mgr Ida Moszczyńska jest w stanie prowadzić samodzielnie badania naukowe.

Wniosek końcowy

Podsumowując, stwierdzam, że przedstawiona przez Panią mgr Idę Moszczyńską rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, wykazuje jej ogólną wiedzę teoretyczną w dyscyplinie nauk chemicznych oraz jej umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Przedstawione wyżej uwagi krytyczne nie umniejszają mojej wysokiej opinii o wartości merytorycznej przedstawionej rozprawy. Tym samym rozprawa spełnia wymagania określone w art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2018 poz. 1668 z późn. zm.). Dlatego wnoszę o jej przyjęcie oraz o dopuszczenie Pani mgr Idy Moszczyńskiej do dalszych etapów postępowania doktorskiego. Dodatkowo ze względu na jakość opisanych w rozprawie doktorskiej wyników zwracam się do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne UAM z wnioskiem o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pani mgr Idy Moszczyńskiej. Do recenzji dołączam stosowne uzasadnienie zgodnie z Zarządzeniem nr 3/2021 Dziekana Wydziału Chemii UAM z dnia 21 czerwca 2021 roku w sprawie procedury wyróżniania rozpraw doktorskich na Wydziale Chemii UAM.