



Wrocław, 1 września 2025 r.

Dr hab. Katarzyna Ślepokura

## Recenzja

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

Przedstawiona mi do oceny praca doktorska dotyczy struktury krystalicznej i konformacji wybranych metalocenów (ferrocenu, rutenocenu, osmocenu i niklocenu) w warunkach różnej temperatury i ciśnienia i została wykonana na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu pod opieką naukową Promotora, prof. dr. hab. Andrzeja Katrusiaka. Zainteresowanie prostymi i modyfikowanymi metalocenami nie słabnie od ponad 70 lat, zarówno ze względu na ich chemię, strukturę i właściwości, jak i zastosowania – od katalizy po medycynę. Gruntowny opis struktury molekularnej i krystalicznej modelowych metalocenów, ich modyfikacji pod wpływem temperatury i ciśnienia, identyfikacja i opis różnych form krystalicznych (polimorfów) oraz określenie warunków termodynamicznych i przyczyn strukturalnych ich formowania i trwałości, wydaje się być ważnym zadaniem i w pełni uzasadnia potrzebę podjęcia badań w tym zakresie.

Rozprawę doktorską stanowi zbiór pięciu ściśle powiązanych tematycznie artykułów naukowych, opublikowanych w renomowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym: *The Journal of Physical Chemistry C* (artykuły 1-4) i *The Journal of Physical Chemistry Letters* (artykuł 5) opatrzone zwięzłym (39-stronicowym) ich opisem (przewodnikiem). Artykuł 2 został wyróżniony na okładce numeru 45, vol. 128 z roku 2024. Przewodnik, nazwany *Komentarzem do artykułów*, zawiera 5 rozdziałów i jest uzupełniony o wykaz skrótów, streszczenie w języku polskim i angielskim, bibliografię, oświadczenia współautorów publikacji wchodzących w zakres rozprawy i spis osiągnięć naukowych doktorantki. Publikacje, stanowiące trzon rozprawy doktorskiej, mają maksymalnie trzech autorów, we wszystkich mgr Ida Moszczyńska jest pierwszym autorem, a autorem do korespondencji jest Promotor. Wiodący wkład Doktorantki w powstanie tych prac został też udokumentowany oświadczeniami współautorów.

Część pracy zatytułowana *Wstęp o metalocenach* stanowi zwięzły opis wybranych zagadnień z zakresu budowy molekularnej i struktury krystalicznej różnych form ferrocenu, rutenocenu, osmocenu i niklocenu, w tym opis nieuporządkowania w kryształach i jego interpretację w kontekście konformacji metalocenów. Doktorantka przedstawia krótko naturę i kryteria geometryczne oddziaływań agostycznych i anagostycznych oraz dyskutuje wpływ wysokiego ciśnienia na strukturę kryształów. Na tym etapie dowiadujemy się, że ferrocen, w zależności od temperatury i ciśnienia, występuje w pięciu odmianach krystalicznych: (1) w jednoskośnej, nieuporządkowanej fazie **I-FeCp<sub>2</sub>** (w temperaturze pokojowej i ciśnieniu atmosferycznym; cząsteczki w konformacji naprzemianległej), (2) w niskotemperaturowej jednoskośnej, niewspółmiernie modulowanej fazie **I''-FeCp<sub>2</sub>** (w temperaturze 173-164 K; konformery zdeformowane, zgięte), (3) w niskotemperaturowej (metastabilnej), trójskośnej, uporządkowanej fazie **II-FeCp<sub>2</sub>** (poniżej 164 K; konformery skrócone o ok. ±9°),

(4) w niskotemperaturowej (stabilnej), rombowej, uporządkowanej fazie **III-FeCp<sub>2</sub>** (możliwej do otrzymania w wyniku krystalizacji w 98 K, ale trwałej do co najmniej 250 K; konformery naprzeciwległe) oraz (5) w jednoskośnej, uporządkowanej fazie **I'-FeCp<sub>2</sub>** (pod ciśnieniem powyżej 3.24 GPa; konformery naprzemianległe). Niektóre grupy metalocenów tworzą izostrukuralne serie, np. (a) MgCp<sub>2</sub>, VCp<sub>2</sub>, CrCp<sub>2</sub>, CoCp<sub>2</sub> i NiCp<sub>2</sub> są izostrukuralne z **I-FeCp<sub>2</sub>**, (b) występujące w temperaturze pokojowej i pod ciśnieniem atmosferycznym  $\alpha$ -RuCp<sub>2</sub> i  $\alpha$ -OsCp<sub>2</sub> są izostrukuralne z niskotemperaturową fazą **III-FeCp<sub>2</sub>**, a (c) występująca powyżej 1.3 GPa lub poniżej 170 K faza NiCp<sub>2</sub> (**I'-NiCp<sub>2</sub>**) jest izostrukuralna z wysokociśnieniową fazą **I'-FeCp<sub>2</sub>**. W dalszej części pracy opisane są nowe fazy rutenocenu i osmocenu – wysokociśnieniowe, rombowe, uporządkowane, nieizomorficzne względem siebie  $\beta$ -RuCp<sub>2</sub> i  $\beta$ -OsCp<sub>2</sub> (konformacja naprzeciwległa) oraz wysokotemperaturowe, rombowe, nieuporządkowane, izomorficzne względem siebie  $\gamma$ -RuCp<sub>2</sub> i  $\gamma$ -OsCp<sub>2</sub> (konformacja naprzeciw- i naprzemianległa). Niektóre z przedstawionych tu faz krystalicznych metalocenów były znane na etapie rozpoczęcia przez Autorkę badań nad doktoratem, inne są efektem tych badań. Lektura tej części pracy zwraca uwagę na istotną różnorodność strukturalną i konformacyjną diskutowanych metalocenów i pozwala dostrzec luki, których wypełnienia podjęła się Doktorantka. Uważam, że w uporządkowaniu tych informacji pomógłby diagram prezentujący podstawowe dane strukturalne dla poszczególnych form (grupy przestrzenne kryształów, konformacje molekuł) oraz wartości temperatury i/lub ciśnienia przemian fazowych.

Główny cel pracy został zdefiniowany jako „zrozumienie czynników decydujących o konformacji cząsteczek metalocenów i uzupełnienie wiedzy o strukturach krystalicznych tych związków”. Zrealizowanie go miało określić m.in. wpływ temperatury i ciśnienia na strukturę krystaliczną (odmianę polimorficzną) wybranych metalocenów, ich konformację, a także – na drodze analizy oddziaływań międzycząsteczkowych – ujawnić przyczyny strukturalnych przemian fazowych w warunkach wysokiego ciśnienia i wysokiej temperatury.

Dla osiągnięcia tak ambitnego celu konieczne było wykonanie m.in. kilku serii pomiarów dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego na monokryształach w warunkach niestandardowych, tzn. w niskiej (do 90 K) i wysokiej (do 427 K) temperaturze i w wysokim (do 3.70 GPa) ciśnieniu. O ile badania w niskich temperaturach można dziś uznać za rutynowe, to badania wysokotemperaturowe próbek sublimujących i badania wysokociśnieniowe mogą wymagać od eksperymentatora wyjątkowych umiejętności, determinacji, cierpliwości i doświadczenia, zarówno na etapie przygotowania i wykonywania pomiarów, jak i procesowania danych eksperymentalnych i interpretacji uzyskanych wyników. Szczególnie podziwiam, przeprowadzone w komorze diamentowej, zarodkowane rekrystalizacje wysokociśnieniowych faz rutenocenu i osmocenu. Opis strukturalny został uzupełniony o wyniki analiz termicznych (skaningowej kalorymetrii różnicowej) i spektroskopowych (Ramana) oraz obliczeniami potencjału elektrostatycznego na powierzchni cząsteczek metodą DFT. Uzyskane wyniki strukturalne zostały skonfrontowane z danymi zdeponowanymi w krystalograficznej bazie danych *Cambridge Structural Database*. Ciekawi mnie, dlaczego Autorka zastosowała tak sztywne kryteria klasyfikacji konformerów do naprzemianległych i naprzeciwległych, tzn. odpowiednio  $35 \leq \tau \leq 36$  i  $0 \leq \tau \leq 1$ .

Praca doktorska mgr Idy Moszczyńskiej ma zdecydowanie strukturalny charakter. Dyskusja oparta jest o wnikliwą analizę 83 struktur krystalicznych: 28 struktur do artykułu 1, tj. 17 struktur fazy **I-NiCp<sub>2</sub>** (0.1 MPa-1.10 GPa, 296 K oraz 320-180 K, 0.1 MPa) i 11 struktur fazy **I'-NiCp<sub>2</sub>** (1.60-3.70 GPa, 296 K oraz 160-90 K, 0.1 MPa), 17 struktur do artykułu 2 (dla fazy **I-FeCp<sub>2</sub>**; 0.1 MPa-2.9 GPa, 293 K; dane synchrotronowe), 11 struktur do artykułu 3, tj. 7 struktur fazy  $\alpha$ -RuCp<sub>2</sub> (0.13-3.55 GPa, 293 i 298 K; brakuje pliku CIF dla 0.1 MPa i 1.00,

1.30, 1.60, 2.10 GPa) i 4 struktury fazy  $\beta$ -RuCp<sub>2</sub> (1.00-2.10 GPa, 293 i 298 K), 12 struktur do artykułu 4, tj. 7 struktur fazy  $\alpha$ -OsCp<sub>2</sub> (0.14-3.10 GPa, 293 i 298 K; brakuje pliku CIF dla 3.65 GPa) i 5 struktur fazy  $\beta$ -OsCp<sub>2</sub> (0.50-2.20 GPa, 293 i 298 K), 15 struktur do artykułu 5, tj. 9 struktur fazy  $\alpha$ -RuCp<sub>2</sub> (100-360 K), 3 struktury fazy  $\alpha$ -OsCp<sub>2</sub> (120-293 K), 2 struktury fazy  $\gamma$ -RuCp<sub>2</sub> (393, 400 K) i 1 struktura fazy  $\gamma$ -OsCp<sub>2</sub> (427 K). Poruszanie się w tak dużym zbiorze danych znacznie ułatwiłoby dołączenie (odpowiednio nazwanych) plików CIF w wersji elektronicznej. Pliki zdeponowane w CSD są w większości nazwane w sposób przypadkowy, niektórych z nich brakuje, a w artykule 2 ani w materiałach pomocniczych do niego nie znalazłam tabel z danymi eksperymentalnymi.

Dyskusja wyników została podzielona na pięć części, odpowiadających artykułom 1-5. Artykuł 1 dotyczy zmian strukturalnych i konformacyjnych w kryształach nieuporządkowanej fazy I-NiCp<sub>2</sub> pod wpływem zmian temperatury i ciśnienia oraz zachodzących w trakcie izostrukturalnych przemian fazowych typu porządek-nieporządek. Przemiana indukowana ciśnieniem (w 1.3 GPa) została odkryta przez mgr Moszczyńską. Transformacje I-NiCp<sub>2</sub> → I'-NiCp<sub>2</sub> opisano na tle przemian fazy I-FeCp<sub>2</sub> do wysokociśnieniowej fazy I'-FeCp<sub>2</sub> oraz do niskotemperaturowej fazy III-FeCp<sub>2</sub>. Skorelowano schematy przemian fazowych kryształów nikocenu i ferrocenu z różnicami energii konformerów naprzemian- i naprzeciwnych, energii aktywacji reorientacji pierścieni cyklopentadienylowych (dostępnych z innych badań) oraz z budową nieuporządkowanych kryształów faz I, w tym występującymi w nich oddziaływaniami międzycząsteczkowymi. Nieuporządkowanie i zmiany konformacyjne zostały przedyskutowane w związku z deformacją kryształów. Podczas przemiany I-NiCp<sub>2</sub> → I'-NiCp<sub>2</sub> zanika nieuporządkowanie centrosymetrycznych molekuł NiCp<sub>2</sub>, które w fazie I' przyjmują konformację naprzemianległą. Dopuszczając, wbrew podejściu powszechnemu dotychczas w literaturze, że szczególne (tj. na środku symetrii) ułożenie nieuporządkowanych cząsteczek niklocenu w kryształ nie musi oznaczać występowania jednego rodzaju, centrosymetrycznych konformerów naprzemianległych, tj. zakładając niezależne rotacje dwóch pierścieni cyklopentadienylowych oraz biorąc pod uwagę zmiany orientacji (wyrażone wartościami kąta nieporządku  $\varphi$ ) i zmiany współczynników obsadzenia (SOF) dwóch pozycji nieuporządkowanego pierścienia cyklopentadienylowego, Autorka przeanalizowała zmiany rozkładu konformerów pod wpływem ciśnienia i temperatury.

Podobne podejście zastosowano w artykule 2 do opisu zmian strukturalnych i konformacyjnych wywołanych ciśnieniem w kryształach fazy I ferrocenu. Należy podkreślić, że konsekwencją rezygnacji ze sztywnego modelu cząsteczki FeCp<sub>2</sub> jest dopuszczenie jej niewielkiego zgięcia, co tłumaczy moment dipolowy i znaną z literatury, a przez długi czas niezgodną ze strukturą, odpowiedź dielektryczną kryształów ferrocenu.

Za szczególnie ciekawą w tej części badań uważam obserwację dotyczącą zmian zawartości konformerów pod wpływem temperatury i/lub ciśnienia w kryształach nieuporządkowanych faz I niklocenu i ferrocenu. W temperaturze pokojowej i pod ciśnieniem atmosferycznym, ok. połowa (lub nieco więcej) cząsteczek przyjmuje konformację naprzemianległą. Pozostałe są skręcone. Inaczej jednak przebiega porządkowanie pod wpływem temperatury i/lub ciśnienia w kryształach niklocenu i ferrocenu. Mgr Moszczyńska ustaliła wartości ciśnienia (0.77 GPa dla I-NiCp<sub>2</sub> i 2.2 GPa dla I-FeCp<sub>2</sub>) oraz temperatury dla I-NiCp<sub>2</sub> (270 K), w których współistnieją konformery naprzemian- i naprzeciwnie (przy jednoczesnym braku konformerów skręconych ;  $\varphi = 36^\circ$ ,  $\tau = 0^\circ$ ) oraz że są to jednocześnie warunki, w których różnica obsadzeń nieuporządkowanych pozycji pierścienia jest największa, co obniża zawartość konformerów naprzeciwnych do ok. 40% dla niklocenu i 31% dla ferrocenu. Po przekroczeniu tych wartości  $T$  i  $p$ , konformery skręcone są odtwarzane.

Artykuły 3-5 dotyczą kryształów rutenocenu i osmocenu. Mgr Moszczyńska odkryła przemiany fazowe (indukowane ciśnieniem i temperaturą) i opisała nowe, wysokociśnieniowe fazy  $\beta$ -RuCp<sub>2</sub> i  $\beta$ -OsCp<sub>2</sub> oraz nowe, wysokotemperaturowe fazy  $\gamma$ -RuCp<sub>2</sub> i  $\gamma$ -OsCp<sub>2</sub>. Fazy wysokociśnieniowe zaobserwowała w zmiennociśnieniowych pomiarach proszkowych, następnie wyznaczyła ich struktury krystaliczne na podstawie ciśnieniowych badań monokrystalicznych, po uprzednim wyhodowaniu kryształów w wyniku zarodkowanej rekrytalizacji w komorze diamentowej. Szeroka histereza charakteryzująca obie przemiany (0.7-3.9 GPa dla  $\alpha$ -RuCp<sub>2</sub>  $\rightarrow$   $\beta$ -RuCp<sub>2</sub> i 0.3-3.6 GPa dla  $\alpha$ -OsCp<sub>2</sub>  $\rightarrow$   $\beta$ -OsCp<sub>2</sub>) umożliwiła wyznaczenie i porównanie struktur faz  $\alpha$  i  $\beta$  w tych samych warunkach temperatury i ciśnienia. Kryształy faz  $\alpha$  RuCp<sub>2</sub> i OsCp<sub>2</sub> (w temperaturze pokojowej i pod ciśnieniem atmosferycznym) są izomorficzne (grupa przestrzenna *Pnma*), jednak inaczej reagują na wysokie ciśnienie i ulegają przemianom fazowym do różnych, nieizomorficznych (odpowiednio *Pbam* i *Pbca* w niestandardowych ustawieniach), lecz o bardzo podobnej budowie, faz rombowych  $\beta$ . Czym można wyjaśnić współistnienie faz  $\alpha$ -RuCp<sub>2</sub> i  $\beta$ -RuCp<sub>2</sub> w prawie całym zakresie ciśnień, wyraźnie widoczne w zmiennociśnieniowej dyfraktometrii proszkowej (Rys. 9)?

Fazy wysokotemperaturowe,  $\gamma$ -RuCp<sub>2</sub> i  $\gamma$ -OsCp<sub>2</sub>, mgr Moszczyńska zaobserwowała w pomiarach DSC (przemiany drugiego rodzaju; 394 K dla rutenocenu i 422 K dla osmocenu). Struktury krystaliczne wyznaczyła w oparciu o wysokotemperaturowe pomiary na monokryształach, co zapewne było utrudnione przez prawie 90% spadek intensywności dyfrakcji w rutenocenie, spowodowany sublimacją. Kryształy  $\gamma$ -RuCp<sub>2</sub> i  $\gamma$ -OsCp<sub>2</sub>, w odróżnieniu od kryształów faz  $\beta$ , są izomorficzne (grupa przestrzenna *Fmmm*) i mocno nieuporządkowane. Cząsteczki leżą w pozycji szczególnej o symetrii własnej *mmm*, a każdy pierścień Cp zajmuje cztery równo obsadzone pozycje. Autorka zinterpretowała ten rodzaj nieuporządkowania jako równomolową zawartość konformerów naprzemian- i naprzeciwnieległych, a zmiany strukturalne i charakter przemian fazowych  $\alpha$ -RuCp<sub>2</sub>  $\rightarrow$   $\gamma$ -RuCp<sub>2</sub> i  $\alpha$ -OsCp<sub>2</sub>  $\rightarrow$   $\gamma$ -OsCp<sub>2</sub> (typu porządek-nieporządek) skorelowała z wartościami  $\Delta S$  otrzymanymi z badań DSC. Co ciekawe, grupa przestrzenna *Fmmm* (opisująca symetrię kryształów faz  $\gamma$  rutenocenu i osmocenu), grupa *Cmce* (która przejawia się jako pseudosymetria, dotycząca głównie atomów Ru i Os, w strukturach faz  $\alpha$ ) i grupy *Pnma*, *Pbam* i *Pbca* (w których opisano kryształy faz  $\alpha$  i  $\beta$ ), pozostają kolejno względem siebie w relacji grupa-podgrupa.

Ważnym aspektem tej części badań jest analiza oddziaływań międzycząsteczkowych w kierunku wyjaśnienia strukturalnych przyczyn indukowanych ciśnieniem przemian fazowych w kryształach rutenocenu i osmocenu. Przemiany  $\alpha$ -RuCp<sub>2</sub>  $\rightarrow$   $\beta$ -RuCp<sub>2</sub> i  $\alpha$ -OsCp<sub>2</sub>  $\rightarrow$   $\beta$ -OsCp<sub>2</sub> nie zmieniają naprzeciwnieległej konformacji cząsteczek (typowej dla faz  $\alpha$ ), ale zmieniają ich położenie w kryształach, co sprzyja występowaniu różnych oddziaływań z udziałem grup C–H. Autorka wskazuje na współzawodnictwo oddziaływań C–H... $\pi$  i C–H...Ru/Os dominujących odpowiednio w fazach  $\alpha$  i  $\beta$ . Budowę kryształów analizuje w kontekście różnic w ściśliwości liniowej w różnych kierunkach krystalograficznych. Przyczyny różnic w przebiegu przemian fazowych kryształów rutenocenu i osmocenu Autorka wyjaśnia różnym powinowactwem atomów metalu do atomów wodoru i liczbą oraz siłą tworzonych w konsekwencji oddziaływań anagostycznych. Prezentuje wyniki obliczeń potencjału elektrostatycznego na powierzchni cząsteczek RuCp<sub>2</sub> i OsCp<sub>2</sub> (oraz FeCp<sub>2</sub>) w konformacjach naprzemian- i naprzeciwnieległych. Różnice w wartościach ujemnego potencjału zlokalizowanego na atomach metalu, w zależności od typu metalu (potencjał bardziej ujemny na atomie Os niż Ru i Fe) i rodzaju konformeru (potencjał bardziej ujemny w konformerach naprzeciw- niż naprzemianległych) oraz różnice w rozkładzie potencjału wokół atomu metalu, wydają się jasno wskazywać na największą preferencję naprzeciwnieległych konformerów osmocenu (w porównaniu do innych

metallocenów) do tworzenia silnych i licznych oddziaływań C–H...Os. Większe zaangażowanie wiązań C–H w oddziaływania anagostyczne w fazie wysokociśnieniowej Doktorantka potwierdziła serią zmiennociśnieniowych badań metodą spektroskopii Ramana. W odróżnieniu od wysokociśnieniowych faz  $\alpha$  i  $\beta$ , w wysokotemperaturowych fazach  $\gamma$  rutenocenu i osmocenu, oddziaływania C–H...Ru/Os nie występują.

Należy podkreślić, że opisane ciśnieniowe przemiany fazowe w kryształach rutenocenu i osmocenu są wyjątkowe na tle innych metallocenów, nie zmieniają bowiem konformacji cząsteczek  $\text{RuCp}_2$  i  $\text{OsCp}_2$ . W tym kontekście zastanawia mnie jednak sposób udokładniania struktur faz wysokociśnieniowych. Jakość danych dyfrakcyjnych uzyskiwanych w pomiarach wysokociśnieniowych często nie pozwala na swobodne (bez więzów) udokładnianie anizotropowych parametrów przemieszczenia atomów niewodorowych. Jest to szczególnie trudne w przypadku kryształów nieuporządkowanych, w których udokładnia się dodatkowo współczynniki obsadzenia pozycji. Wybór strategii udokładniania, np. rezygnacja z modelu anizotropowego, może zatem mocno wpłynąć na końcowe wartości parametrów przemieszczenia, SOF, a nawet na pozycje atomów. Niezależnie od tego, z jakim dystansem należy podchodzić do elipsoid przemieszczenia, można odnieść wrażenie, że w kryształach fazy wysokociśnieniowej rutenocenu,  $\beta\text{-RuCp}_2$ , elipsoidy te są różne dla dwóch niezależnych pierścieni cyklopentadienylowych i dla jednego z nich sugerują nieuporządkowanie. Dodatkowo, wydaje się, że uzyskanie poprawnej geometrii pierścieni Cp (obecnie niepłaskich i z długościami wiązań C–C różniącymi się nawet o 0.1 Å) wymaga nałożenia więzów miękkich (np. FLAT i SADI). Zastanawia mnie też zastosowanie instrukcji AFIX 13 (co prawdopodobnie jest przyczyną innych odległości C–H niż podanych w artykule 3). Dopuszczenie dwóch pozycji pierścienia (przetestowane przeze mnie dla jednego z kryształów  $\beta\text{-RuCp}_2$ ) daje racjonalne wartości SOF (ok. 0.65/0.35), poprawną geometrię pierścieni i porównywalne wskaźniki rozbieżności. Domyślam się, że Doktorantka też testowała różne modele i próbowała stosować inne niż ostatecznie zaprezentowane w pracy podejścia do udokładniania tych struktur. Chciałabym poznać Jej opinię na ten temat. Jaka i kiedy (w szczególności w przypadku struktur nieuporządkowanych i słabej jakości danych dyfrakcyjnych) jest przewaga udokładniania pozycji atomów węgla z anizotropowymi parametrami przemieszczenia i więzami miękkimi (np. SIMU, ISOR) nad udokładnianiem w modelu izotropowym?

Dodatkowe uwagi/pytania:

1. W artykułach i przewodniku po nich stosowane są terminy „konformer” (dla określenia różnych izomerów) i „rotamer” (wyłącznie dla form skręconych). Jakie są powody takiego rozróżnienia? Dlaczego dla izomerów skręconych zastosowano stereodeskryptory  $R$  i  $S$ , a nie (bardziej chyba odpowiednie)  $P$  i  $M$  lub ewentualnie  $R_a$  i  $S_a$ ? Dlaczego konformery skręcone niepodstawionych metallocenów cechuje chiralność osiowa, a nie helisowość?
2. W pracy często stosowany jest termin „izostrukturalny”. Czy, przynajmniej w niektórych przypadkach, nie można analizowanych form krystalicznych nazwać izomorficznymi? Jeśli nie – jakie cechy strukturalne na to nie pozwalają?
3. Metalloceny być może lepiej nazywać „związkami koordynacyjnymi” (termin zalecany przez IUPAC, *Compendium of Chemical Terminology*, tzw. *Gold Book*) niż „kompleksami”.
4. Dlaczego dla grupy punktowej  $D_{5d}$  stosowany jest symbol  $D_{5i}$ , a dla osi  $C_5$  (?) symbol  $D_5$ ? Co oznacza często stosowany zapis „ $D_{5h}$  ( $S_{10}$ )”?

5. Dlaczego dane dyfrakcyjne dla kryształów  $\alpha$ -OsCp<sub>2</sub> i  $\beta$ -OsCp<sub>2</sub> (artykuł 4) są znacząco mniej kompletne (ok. 20-25%) niż dane dla pozostałych kryształów?
6. W pliku 2111128.cif nie znalazłam informacji o ciśnieniu.
7. Parametry sieci w przypadku niektórych kryształów wydają się być przeszacowane.
8. Opis udokładniania struktur krystalicznych w artykule 2 nie do końca odpowiada informacjom zawartym w plikach CIF.
9. Artykuł 3: jednostki asymetryczne kryształów faz  $\alpha$ -RuCp<sub>2</sub> sprowadziłabym do komórki elementarnej, a te kryształów faz  $\beta$  wybrałabym tak, aby atomy węgla były zlokalizowane po tej samej stronie płaszczyzny symetrii (przez analogię do faz  $\alpha$ ).
10. W różnych częściach artykułu 5 wskazane są różne programy (Shelxs i Shelxt), którymi, przy pomocy metod bezpośrednich, rozwiązywano struktury krystaliczne. Jeśli stosowano metody bezpośrednie, to zapewne tylko w programie Shelxs.
11. Rys. 21, str. 38: oznaczenia kolorów krzywych DSC (chłodzenia i grzania) jest niepoprawne (w suplemencie do artykułu 5 jest poprawne).
12. Spis literatury – pozycja 70 jest niekompletna, w pozycji 9 podano niepoprawny skrót czasopisma, pozycje 19 i 57 oraz 21 i 77 są tożsame.
13. W pracy zdarzają się niefortunne sformułowania, nieliczne błędy i omyłki pisarskie, np. „konformacja pierścieni cyklopentadienyłowych” (np. str. 12, 15); „negatywna ściśliwość”; „na przemian-” (str. 7); „dodatni ładunek cząsteczki” (str. 43); „walencyjnych są, podobnie” zamiast „walencyjnych, podobnie” (str. 13); „nisko- spinowe” zamiast „niskospinowe” (str. 13); „krystały” (str. 18); „hisogramy” (str. 43); „autoseterogramy” (str. 41); „podrozdział 1.3, strona 4”, zamiast „podrozdział 1.3, strona 12” (str. 21 i podobne na str. 31, 44); „związana z nachyleniem” zamiast „związane z nachyleniem” (str. 35).

**Wnioski końcowe.** Praca doktorka Pani mgr Idy Moszczyńskiej dotyczy struktury i konformacji metalocenów – podstawowych związków metaloorganicznych. Jest napisana poprawnym stylem naukowym i stanowi przykład wyjątkowo szczegółowej, wnikliwej i uważnej analizy, dyskusji i korelacji strukturalnych cech molekularnych z właściwościami makroskopowymi. Oceniam ją bardzo wysoko, a zamieszczone w recenzji uwagi tej oceny nie umniejszają. Pani mgr Ida Moszczyńska jest dojrzałym i odważnym naukowcem. Oprócz pięciu publikacji wchodzących w zakres pracy doktorskiej, jest współautorką czterech innych. Brała udział w dziewięciu międzynarodowych i dwóch ogólnopolskich konferencjach tematycznych, prezentując wyniki swoich badań w formie referatu i plakatów. Uczestniczyła w realizacji trzech projektów naukowych, jednym z nich kierowała.

Stwierdzam, że przedstawiona mi do oceny rozprawa doktorska mgr Idy Moszczyńskiej, zatytułowana „*Nowe fazy prototypowych metalocenów*” spełnia wymogi i warunki określone w art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* stawiane pracom doktorskim. Wnoszę zatem do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne UAM o dopuszczenie Pani mgr Idy Moszczyńskiej do publicznej obrony rozprawy doktorskiej.

U. Szejda