

Tomasz Pawlak

Badania prowadzone w ramach mojej pracy doktorskiej dotyczyły wybranych związków modelowych wykazujących nieuporządkowanie molekularne (ang. *molecular disorder*) w ciele stałym. Głównymi technikami, które wykorzystałem w trakcie ich realizacji były spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) oraz metody obliczeniowe DFT (ang. *Density Functional Theory*). Przetestowałem aktualnie dostępne metody obliczeń kwantowych na poziomie DFT, które stanowią standardową metodologię dla fazy ciekłej (dającą dobre korelacje z wynikami eksperymentalnymi) oraz podejście GIPAW (ang. *Gauge Including Projector Augmented Waves*), które w ostatnich latach proponuje się do obliczeń w ciele stałym (ze względu na możliwość uwzględnienia periodyczności sieci krystalicznej). Od strony eksperymentalnej wykorzystałem techniki NMR w ciele stałym z wolną rotacją próbki pod kątem magicznym, jak również tzw. Very-Fast MAS pozwalający osiągnąć prędkość rotacji rzędu 65kHz. Rozprawa doktorska od strony merytorycznej składa się z sześciu oryginalnych prac, które zostały opublikowane w czasopiśmie z Listy Filadelfijskiej w latach 2012-2015 i których myślą przewodnią jest nieuporządkowanie molekularne.

W ramach badań wykazałem, że rozbieżności pomiędzy wynikami eksperymentalnymi (NMR) i teoretycznymi (GIPAW) mogą być wykorzystane jako cenne źródło informacji strukturalnych. Udowodniłem, że najbardziej diagnostycznym jest parametr anizotropii przesunięcia chemicznego *span*, który zaproponowałem jako kryterium analizy lokalnej dynamiki molekularnej. Zagadnienie to było eksponowane w większości prac, które składają się na niniejsza dysertację.

Jako obiekty badań wybrałem peptydy opioidowe (tj. związki pochodzenia naturalnego) oraz układy polimerowe oparte o polilaktyd i poliedryczne silseskwioksany. Wykorzystanie w badaniach zarówno układów małowymiarowych (peptydów), jak również makrowymiarowych (polimerów) miało na celu ekstrapolację dotychczas stosowanej techniki obliczeniowej GIPAW ze skali obiektów o niskiej masie molowej (dla których podejście to jest niemal rutynowe) do obiektów makromolekularnych (dla których tego rodzaju podejście było dotychczas nieobecne w literaturze przedmiotu).

Badania tu prezentowane odpowiadają na pytanie: „czy i w jakim stopniu można uzyskać poprawę wyników otrzymanych na drodze teoretycznej w metodologii GIPAW w stosunku do standardowych metod DFT?”. Dla tych ostatnich możliwe są jedynie obliczenia izolowanych cząsteczek (w próżni) lub umieszczonych w środowisku o określonej stałej

dielektrycznej (modele rozpuszczalnikowe). Wykazałem, że metodologia GIPAW pozwala na przeprowadzenie wiarygodnych przypisań sygnałów NMR w ciele stałym zarówno w widmach ^{13}C , ^{15}N , jak również ^1H (co stanowi znaczącą przewagę metody GIPAW nad standardowymi obliczeniami DFT). Ostatecznie uzyskałem tak dobre zgodności wyników eksperymentalnych i teoretycznych, że pozwoliło mi to na udokładnienie istniejących rozwiązań strukturalnych dzięki zastosowaniu nowego podejścia, tj. Krystalografii NMR (ang. *NMR Crystallography*). Szczególnie było to widoczne w przypadku rentgenograficznych rozwiązań strukturalnych obiektów, których współczynnik „R-Faktor” wynosił powyżej 10%, gdyż taką wartość tego współczynnika możemy przypisać strukturom o wysokim poziomie niepewności wyznaczenia położenia atomowych. Warto podkreślić, że na dzień pisania niniejszej pracy ilość zdeponowanych tego typu rozwiązań w Krystalograficznej Bazie Struktur Cambridge jest znaczna i wynosi ponad 25 tysięcy. Cztery z sześciu prac niniejszej dysertacji traktują o tym problemie.

Pracę doktorską wykonałem badając obiekty, będące w zakresie zainteresowań chemii związków pochodzenia naturalnego, jak również tzw. chemii materiałowej, dla których, udało mi się uzyskać cenne informacje na temat ich budowy oraz dynamiki molekularnej. Jednocześnie opracowane zagadnienia posiadają też szeroki aspekt ogólności dlatego jestem przekonany, że zaproponowane metodologie będą miały zastosowanie w rozwiązywaniu innych, nie ujętych w tej pracy problemów strukturalnych związanych z nieuporządkowaniem molekularnym.