

Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea

Facultad de Química/Kimika Fakultatea

Kimikako Gradua

GRADU AMAIERAKO LANA

Terpiridina eta terfosfinina *pincer* deribatuekin funtzionalizatutako polimero metalosupramolekularren autokonpontze gaitasunaren azterketa konputazionala

Egilea: Ander Sagasta Beltrán de Guevara

Zuzendariak: Jon Mattin Matxain eta Fernando Ruipérez

Donostia, 2020ko uztaila.

GIPUZKOAKO CAMPUSA
CAMPUS DE GUIPÚZCOA
Pº. Manuel de Lardizabal, 3
20018 DONOSTIA-SAN SEBASTIÁN
GIPUZKOA

Aurkibidea

Laburpena.....	4
Abstract	5
1. Sarrera	6
1.1 Polimero autokonpongarri estrintsekoak.....	7
1.2 Kimika itzulkorra	8
1.3 Polimero autokonpongarri intrintsekoak	8
1.3.1 Lotura dinamiko kobalenteetan oinarritutako sistemak	9
1.3.2 Kimika supramolekularra.....	10
1.3.3 Lotura dinamiko ez-kobalenteetan oinarritutako sistemak.....	11
1.4 Metal-ligando koordinazio loturetan oinarritutako polimero autokonpongarriak.....	13
1.4.1 Polimero autokonpongarriak egiteko erabili diren koordinazio loturak.....	14
1.4.2 Metal- <i>pincer</i> motako polimero metalosupramolekularrak	16
1.5 Lan honen helburuak.....	16
2. Metodo Konputazionalak	18
2.1 Mekanika kuantikoaren garapena.....	18
2.2 Kimika kuantikoaren oinarri teorikoak	18
2.2.1 Schrödingerren ekuazioa.....	19
2.2.2 Born-Oppenheimer hurbilketa.....	21
2.2.3 Energia potentzial gainazalak.....	23
2.2.4 Geometria optimizazioa	24
2.2.5 Bibrazio molekularren frekuentzia kalkulua	26
2.2.6 Termokimika	27
2.3 Metodologia espezifikoak	28
3. Emaitzak eta eztabaida.....	30
3.1 $[M(\text{tpy-R})]^{n+}$ eta $[M(\text{tps-R})]^{n+}$ sistemak	30
3.2 $[M(\text{tpy})_2]^{n+}$ eta $[M(\text{tps})_2]^{n+}$ sistemak.....	35
3.3 $[M(\text{tpy})_2]^{n+}$ eta $[M(\text{tps})_2]^{n+}$ konplexuen optimizatutako egituren azterketa.....	37
4. Ondorioak.....	42
Conclusions	44
Bibliografia	46

Laburpena

Polimero autokonpongarriek, modu autonomoan konpontzeko erakutsi duten gaitasunagatik interes handia sortu dute materialen zientziaren arloan. Azken hamarkadan, propietate autokonpongarriak aurkeztu dituzten metal-*pincer* motako koordinazio loturekin funtzionalizatutako hainbat polimero metalosupramolekular garatu izan dira.

Hala ere, literaturan ez daude mota honetako polimero autokonpongarrien adibide gehiegi eta propietate autokonpongarriak ematen dizkieten koordinazio loturei buruzko informazioa urria da, autokonpontze mekanismoa osotasunean ulertzen ez delarik. Lan honetan, metal-*pincer* motako polimero autokonpongarrietan ematen diren elkarrekintza supramolekularrak ulertzeko hainbat koordinazio konplexuren inguruko kalkulu teorikoak egin dira.

Koordinazio konplexu hauek osatzen dituzten katioi eta *pincer*-en polarizagarritasun erlatiboak konplexuaren ezaugarri dinamikoekin erabat erlazionaturik daudela ondorioztatu da. Izan ere, kontrako polarizagarritasuneko katioi eta ligandoez osatuko konplexuek koordinazio lotura dinamikoak sortuko dituztela ikusi da. *Pincer*-en para posizioetan talde elektroerakarle zein elektroemaileen presentziarekin konplexuen elkarrekintza energia kontrolatu daitekeela egiaztatu da, nahiz eta honek loturaren dinamikotasunean eragina izan dezakeen ez den frogatu. Gainera, konplexuen egitura geometrikoak beraien propietate dinamikoetan eragina izan dezakeela proposatu da, metalaren inguruko gehiegizko dentsitate elektronikoaren eraginezko konplexuen simetrikotasun galeraren erantzule nagusiak ondorioztatu direlarik.

Modu honetan, metal-*pincer* motako koordinazio konplexuen ezaugarri dinamikoetan eragiten duten parametro nagusiak aurkeztu dira, polimero autokonpongarriak egiteko etorkizuneko diseinu parametro bezala erabili daitezkeenak. Irizpide horietan oinarrituz, aztertutako sistemen artean giro tenperaturan propietate autokonpongarriak izateko sistema probableenak proposatu dira.

Abstract

The ability of self-healing polymers of autonomously repairing themselves has raised great interest in the field of material science lately. Over the last decade, some self-healing metallosupramolecular polymers functionalised with metal-pincer type coordination bonds have been reported in the literature.

However, examples of this kind of polymers are scarce and information about the coordination bonds responsible for the self-healing properties is limited. In addition, the self-healing mechanism is not entirely understood. In this work, several coordination complexes have been studied by means of theoretical calculations in order to get a better understanding of the metal-pincer interaction present in the crosslinked supramolecular networks of this kind of self-healing polymers.

The obtained results indicate that the relative polarizabilities of the components of the coordination complexes play a major role in the determination of the dynamic properties of these bonds. In fact, it has been observed that complexes formed by cations and pincers with opposite polarizabilities tend to produce more dynamic coordination bonds. Designing pincers with electron withdrawing or electron donating groups in their para positions has proved to be an appropriate method for tuning the interaction energy of these coordination bonds over a wide range of values. Yet it has not been checked whether that can affect the dynamism of the bond. Moreover, it has been proposed that geometrical structure of the coordination complexes might influence their dynamic properties. The effects responsible for loss of symmetry in the complexes due to the excessive electronic density around the metal centre have also been deduced.

Thereby, the main parameters that affect to the dynamic features of metal-pincer type coordination bonds have been outlined so that they can be used as future design parameters for self-healing metal-pincer type metallosupramolecular polymers. By consideration of these criteria, three systems have been chosen among the ones studied as the most probable to exhibit self-healing properties at room temperature.

1. Atala

Sarrera

Azken mendeetan materialen zientziaren eskutik etorritako material berrien aurkikuntzak izugarritzko eragina izan du gizakion bizi-kalitatean eta gizartearen garapen orokorrean. Material berrien sorreran, beste ezaugarri batzuen artean, materialen fidagarritasuna eta iraunkortasuna bilatu izan dira. Hau da, materialen hutsegiteko arriskua eta mantentze-lana ahalik eta gehien murrizteko baina aldi berean barauen erabilera bizitza ahalik eta luzeena egiteko esfortzuak egin dira.

Hala ere, edozein materialek bere erabilera bizitzan zehar propietateen galera eta materialaren hutsegitea ekarri dezaketen kaltetze edo degradazio prozesuak jasaten dituzte modu saihestezin batean. Naturan, kalte horiei aurre egiteko organismo bizidunek hainbat mekanismo garatu dituzte eta autokonpontzeko gaitasuna eskuratu dute milioika urteko eboluzioaren ondorioz. Material naturalen modu intrintseko horretan konpontzeko mekanismo horiek, antzeko propietateak aurkezten dituzten material sintetikoak sortzeko inspirazio biologiko bezala jardun dute. Hau da, propietate horiek aurkezten dituzten sistema biologikoen analisiaren bitartez, fenomeno honen jatorrian dauden printzipio fisiko eta kimikoak aztertu dira eta modu biomimetiko batean material sintetikoak diseinatu ahal izan dira^{1,2}.

Nahiz eta propietate autokonpongarriak dituzten materialak egiteko mota guztietako materialak erabili izan diren, zeramikak, zementua eta metalak adibidez^{3,4}, gehien ikertu direnak polimeroak izan dira. Izan ere, material polimerikoak erlatiboki merkeak izateaz gain, ekoizteko errazak izan daitezke eta aurkeztu ditzaketen propietate eta ezaugarrien aniztasunak hautagai oso egokiak bilakatzen ditu aplikazio askotarako⁵.

Material autokonpongarriek XXI. mendearen hasieratik aurrera interes handia sorrarazi dute materialen zientziaren arloan, mota honetako materialei buruzko aipamen, patente eta argitalpenak zientifikoek azken hamarkadan gorakada handiena izan dutelarik³. Polimeroen alorrean propietate autokonpongarriei buruzko lehenengo ikerketak 1969an agertu ziren, poli(binil azetato) ezberdinen propietate autokonpongarriak aztertu zirelarik⁶. Hala ere, polimero autokonpongarriei buruzko argitalpenek 2001 urtera arte ez zuten gorakada esanguratsurik jasan. Urte horretan, *White et al.*-ek *Nature* aldizkarian argitaratutako artikulu batean⁷, modu erabat autonomoan konpontzeko gaitasuna zuen konposite polimeriko bat aurkeztu zuten. Argitalpen

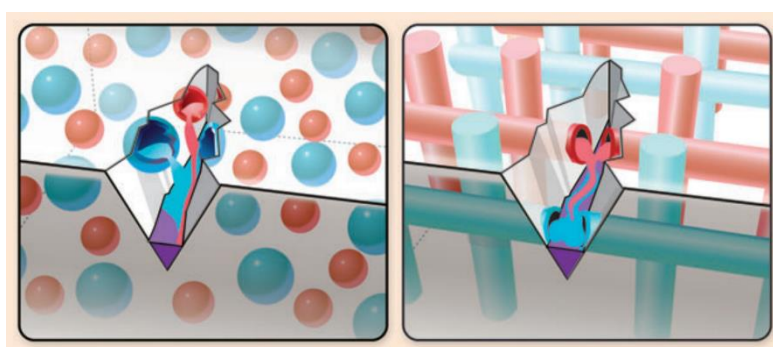
horrek komunitate zientifikoan erakarritako interes handiagatik, konposite hori material autokonpongarrien aurrekaria bezala kontsideratu daiteke.

Polimero autokonpongarriak modu autonomoan konpontzeko jarraitzen duten mekanismoaren arabera bi talde nagusitan banatu daitezke: polimero autokonpongarri estrintsekoak eta intrintsekoak^{8,9}.

1.1 Polimero autokonpongarri estrintsekoak

Polimero autokonpongarri estrintsekoek matrize polimerikoan kapsulatutako agente sendatzaile edo konpontzaile baten askapenaren ondorioz berreskuratzen dituzte jasandako kalte estrukturalaren eraginez galdutako propietate mekanikoak⁵. Material hauek erreakzio kimiko itzulezinetan oinarritzen dira, hau da, materialak apurketa bat jasaten duenean matrizean barreiatuak dituen kapsulak apurtzen dira eta agente sendatzailea askatzen da kaltetutako gunea konponduz.

Agente sendatzailea duten kapsulen geometriaren arabera mikrokapsulez osatutako sistemak eta sare kapilar batez osatutako sistema mikrobaskularrak¹⁰ bereizi daitezke (*1. Irudia*). Bestalde, mekanismo hau jarraitzen duten hainbat sistema ezberdintzen dira katalizatzailerik erabiltzen duten edo autokonponketa eragiten duen erreakzio kimikoaren arabera¹¹. Adibidez, existitzen dira Grubbs motako katalizatzaile baten presentzian diziklopentadienoaren *ring-opening metathesis polymerization (ROMP)* erreakzioan oinarritzen diren sistemak⁷ edo katalizatzailerik gabe, epoxi erretxinen eta aminen arteko saretze erreakzioa erabiltzen dutenak¹².



*1. Irudia. Mikrokapsulez osatutako polimero autokonpongarri estrintsekoak (ezkerrean) eta sare kapilarrez osatutako polimero autokonpongarri estrintseko mikrobaskularrak (eskuinean)*⁸.

Mota honetako sistemek modu erabat autonomoan funtzionatzen dute, konponketa sustatzen duen estimulua materialak jasotako esfortzua bera baita. Baina behin zona batean agente sendatzailea

askatu dela eremu hori ezin izango da berriz ere konpondu. Ondorioz, aurkezten duten desabantaila handiena behin bakarrik konpondu daitezkeela da¹³.

1.2 Kimika itzulkorra

Kimika sintetikoa modu efizientean produktu bakar bat sortzeko helburuarekin egin izan da betidanik, hau da, historikoki erreakzioak zinetikoki kontrolatuz burutu izan dira. Horretarako erreaktiboan eta erreakzio baldintzen aukeraketa kontu handiz egitea ezinbestekoa da, alegia produktu jakin baten formaziorako bide energetiko mesedegarri bat bilatu behar da. Mota honetako erreakzio kimikoen izaera itzulezinak, erreakzioa gertatu den baldintzetan behintzat, produktu bat osatzen denean hau berriz ere erreaktibo edo beste produktu batetan ez bilakatzea bermatzen du. Era berean, polimeroak tradizionalki egitura pasiboak izateko diseinatu izan dira, polimeroen propietate mekaniko ahalik eta hoberenak lortzea bilatu izan delarik. Horrelako polimeroak lotura kobalente itzulezinez osatutako materialak kontsideratu daitezke eta lotura horien apurketa saihestea izango da helburu nagusia, horrek orokorrean propietate mekanikoen galera dakarrelako.

Gaur egun, oreka baldintzetan eta modu selektiboan desegin eta birsortu daitezkeen lotura dinamikoek interesa piztu dute. Kasu honetan, erreakzio batean sortuko diren konposatuen proportzioa produktuen egonkortasun termodinamiko erlatiboarengatik baldintzatua egongo da bakarrik. Erreakzio hauek kontrol termodinamikopean gertatzen direnez, hainbat kanpo-baldintzek (tenperatura, kontzentrazioa, presioa, ezpurutasunak...) oreka termodinamikoarengan eragin handia izan dezakete eta horrenbestez produktuen distribuzioa aldatu dezakete. Kimika itzulkor horretaz baliatuz estimulu baten aurrean erantzun bat eman dezaketen polimeroak diseinatu daitezke. Horrenbestez, kimika adaptiboak polimero autokonpongarriak diseinatzeko potentzial handiko ikerketa alor baten sorrera ekarri du^{14,15}.

1.3 Polimero autokonpongarri intrintsekoak

Polimero autokonpongarri estrintsekoen atalean aipatutako kimika itzulezinak sortutako arazoari aurre egiteko, polimero autokonpongarri intrintsekoak garatu ziren. Kasu honetan ez da agente sendatzaile baten presentzia behar, horren ordez polimeroak izaera dinamikoa duten lotura kimiko itzulkor ezberdinekin funtzionalizatzen dira. Beraz, kaltea jasan ostean, apurtu diren loturek birsortzeko ahalmena daukate materialaren integritate estrukturala partzialki edo guztiz berreskuratuz⁸.

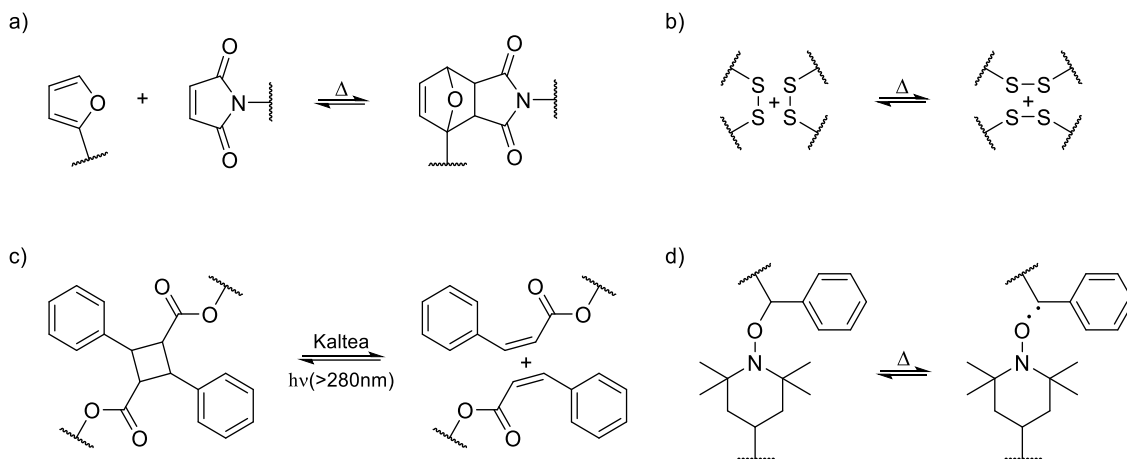
Lotura dinamikoen izaeraren arabera bi talde nagusi bereizi daitezke polimero intrintsekoen artean: lotura dinamiko kobalenteetan oinarritutako sistemak eta lotura dinamiko ez-kobalenteetan oinarritutako sistemak.

1.3.1 Lotura dinamiko kobalenteetan oinarritutako sistemak

Lotura dinamiko kobalentez osatutako hainbat sistema bildu dira literaturan¹⁶, baita lotura dinamiko kobalenteetan oinarritutako polimero autokonpongarriak ere. Gehien aztertu diren sistemak Diels-Alder (DA) eta retro Diels-Alder (rDA) zikloadizioetan oinarritutakoak izan dira. DA zikloadizioa erreakzio termoitzulgarria da eta substantzia gehigarririk gabe, adibidez katalizatzaile bat, karbono-karbono loturak modu erraz batean osatzeko metodo egoki bat eskaintzen du. Gainera erreakzioa ez da erradikal bidez gertatzen, modu honetan nahi ez diren albo-erreakzioak saihesten direlarik. Ezaugarri guzti horiek sistema hau modu zabalduan polimero autokonpongarriak egiteko erabili izana azaltzen dute. Orokorrean horrelako sistemekin egindako polimeroak konpontzeko tratamendu termiko bat egin behar zaie rDA erreakzioa gerta dadin. Ondoren, materiala hozterakoan DA erreakzioaren bitartez lotura berriak sortzen dira apurtutako gunea kimikoki elkar lotuz eta kaltetutako gunea konponduz¹⁷. Furano-maleimida sisteman (2. *Irudia-a*) oinarritutako erreakzioa maiz erabili izan da¹⁸ polimero autokonpongarriak egiteko baina beste hainbat sistema analogo ere aztertu izan dira¹⁹.

Fotokimikoki eragindako hainbat erreakzio ere erabili izan dira propietate autokonpongarriak dituzten polimeroak egiteko. Sistema hauek hainbat abantaila dituzte, alde batetik, argia merkea eta eskuragarria izateaz gain ez da ingurugiroarekiko kaltegarria eta bestalde, erreakzio fotokimikoak orokorrean azkar gertatzen dira. Horretaz gain, eguzki argiaren eraginpean funtzionatzen duten sistemak egiteko aukera ematen du, polimero autokonpongarriak egiterako orduan ikuspuntu bereziki interesgarria dena alegia²⁰. Mota honetako sistemen artean zinamoil taldeen [2+2] zikloadizio fotokimikoa (2. *Irudia-c*) aipatu daiteke. Fotozikloadizio hau egoera solidoan erraz gertatzen da ziklobutano egiturak emanez. Polimeroak esfortzu bat jasatean, tentsionatutako ziklobutanoak izango dira apurtzen diren loturak eta hauek argiaren bitartez birsortu daitezke polimeroa konponduz²¹.

Beste erreakzio kimiko itzulkor asko aztertu izan dira propietate autokonpongarriak dituzten polimeroak egiteko, esate baterako, disulfuro^{22,23} (2. *Irudia-b*) eta dikalkogenuro²⁴ zubiak, erradikal bidezko fisio/birkonbinaketa erreakzioak^{25,26} (2. *Irudia-d*) edo erreakzio anionikoak^{27,28}.



2. Irudia. Lotura dinamiko kobalenteetan oinarritutako sistemak: a) Diels-Alder erreakzioan oinarritutako sistema, b) disulfuro zubietan oinarritutako sistema, c) fotozikloadizio erreakzioan oinarritutako sistema eta d) erradikal bidezko fisio/birkonbinaketa erreakzioan oinarritutako sistema.

1.3.2 Kimika supramolekularra

Kimika supramolekularra 1980ko hamarkadaren bukaeran finkatu zen kimikaren arloa da, kimika molekularraz haratago dauden sistemak aztertzen dituena. Beste era batean esanda, entitate molekularren artean ematen diren interakzio intermolekularren ondorioz osatutako sistema funtzional konplexuak aztertzen ditu²⁹. Kimika supramolekularren baitan aztertzen diren lotura dinamikoen asoziazio disoziazio prozesuak, kimika dinamiko kobalentearen antzera, termodinamikoki kontrolatutako prozesuak dira. Hala ere, kimika supramolekularrean parte hartzen duten loturen izaera ez-kobalentea dela eta, orekatze prozesuak askoz ere azkarragoak izaten dira kimika dinamiko kobalentearekin konparatuz¹⁵.

Lotura dinamiko hauen interakzio indar egokia aukeratzeak garrantzi handia du propietate autokonpongarriak izango dituen polimero bat diseinatzerako orduan. Loturaren bizitza denbora oso motza bada, ez da polimero batek behar duen trinkotasuna lortuko. Aldiz oso luzea bada, elkarrekintzak ez du izaera dinamikorik izango eta behin lotura sortu dela ez da berriz ere desegin. Ondorioz, erdibideko bizitza denbora batek bakarrik eskainiko du autokonponketa propietateak izango dituen polimero bat sortzeko aukera³⁰.

Kimikaren esparru honetan kontsideratzen diren sistema supramolekularren berezko izaera dinamikoak hautagai oso egokiak egiten ditu polimero autokonpongarriak diseinatzeko³¹.

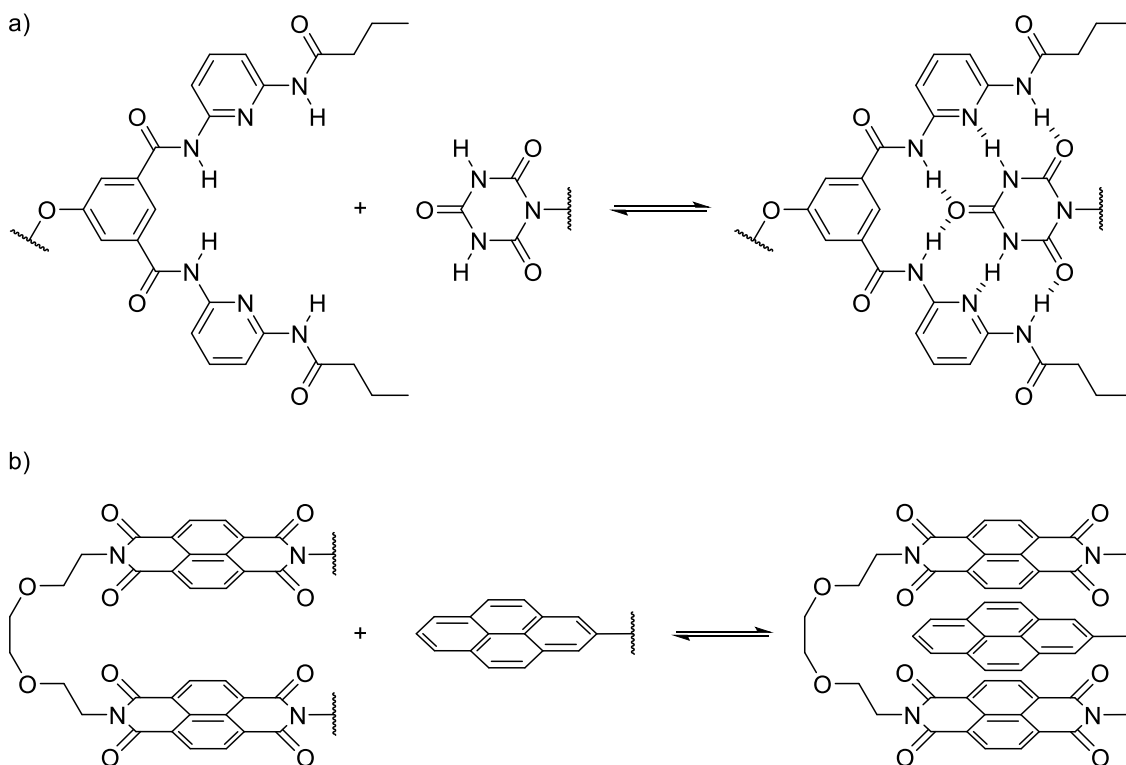
1.3.3 Lotura dinamikoa ez-kobalenteetan oinarritutako sistemak

Aurretik aipatutako sistema guztiek lotura kobalente itzulkorretan oinarritutako sistemak erabiltzen dituzte. Hala ere, azken urteetan kimika supramolekularraren eskutik interakzio ez-kobalenteetan oinarritzen diren polimero autokonpongarriak garatu dira. Polimero hauei autonomoki konpontzeko ahalmena ematen dieten interakzioei dagokienez, mota askotarikoak aztertu dira.

Hainbat hidrogeno lotura egin ditzaketen taldeekin funtzionalizatutako polimero supramolekularrak dira talde honetako adibide ezagunena (3. *Irudia-a*). Hidrogeno lotura horien eraginez polimero hauek autonomoki asoziatzeko (self-assembly) ahalmena dutela ikusi da^{32,33}. Gainera, sistema itzulgarri hauek propietate autokonpongarriak dituzten polimeroak egiteko potentziala erakutsi dute, izan ere, giro tenperaturan portaera autokonpongarria erakutsi duten elastomeroei buruzko argitalpenak aurkitu daitezke literaturan³⁴.

Ionomeroek ere propietate autokonpongarriak erakutsi izan dituzte. Ionomeroak termoplastiko ionikoak bezala definitzen dira eta aurkezten dituzten propietate orokorrak beraien baitan ematen diren interakzio ionikoen ondoriozkoak dira. Orokorrean kopolimeroak izaten dira, monomeroetako batek metal edo amonio kuarternario batekin neutralizatutako talde azidoak izaten dituelarik. Talde ioniko horiek kate polimerikotik zintzilik daude, polimeroaren eduki ionikoa orokorrean % 1-15 tartekoa izanten delarik eta ondorioz polimeroari izaera ionikoa ematen diote. Autokonpontze mekanismoa jaurtigai batek eragindako kaltean sortutako beroarekin aktibatzen da eta konponketa prozesuak oso azkarrak izaten dira³⁵⁻³⁷.

Propietate autokonpongarriak erakutsi dituzten beste sistemen artean, π -elektroi eskasia duten taldeen eta π -elektroieta aberatsak diren taldeen arteko interakzioetan oinarritzen diren π - π *stacking* sistemak^{38,39} (3. *Irudia-b*), koroa esterretan oinarritutako *host-guest* motako interakzioetan oinarritzen diren sistemak⁴⁰ edo *frustrated lewis pairs* azido/base interakzioetan oinarritutako sistemak⁴¹ aipatu daitezke.



3. Irudia. Lotura dinamiko ez-kobalenteetan oinarritutako sistemak: a) hidrogeno loturetan oinarritutako sistema eta b) π - π stacking elkarrekintzan oinarritutako sistema.

Lotura dinamiko kobalenteetan oinarritzen diren material autokonpongarriek orokorrean interakzio ez-kobalenteetan oinarritzen direnak baino propietate mekaniko hobekak izaten dituzte, gainera egonkortasun termiko eta disolbatzaileekiko erresistentzia hobea aurkezten dute⁹. Dena den, aldi berean beira trantsizio tenperatura (T_g) altuak dauzkaten eta estimuluei erantzuteko gai diren polimeroak diseinatzea alor honetako erronka handienetako bat izaten jarraitzen du⁴².

Sistema itzulgarri hauek hainbat abantaila dauzkate erreakzio itzulezinetan oinarritzen direnekin konparatuz. Alde batetik, behin baino gehiagotan gertatu daiteke autokonponketa prozesua nahiz eta kaltea eremu berdinean gertatu den. Bestalde, mota honetako sistemak ez dira estrintsekoak bezain konplexuak eta ondorioz sintetikoki eskuragarriagoak dira¹⁷ eta errepikakortasun sintetiko hobea dute²⁰. Kasu gehienetan, estimulu mekanikoaz gain autokonponketa abiaraziko duen kanpo-estimulu baten beharra dago, adibidez beroa, argia edo estimulu elektriko zein magnetiko bat. Ondorioz, esan daiteke ez direla sistema guztiz autonomoak. Hala ere, interes handia dago giro tenperaturan eskuragarri dagoen energia termikoaz bakarrik baliatuz, propietate autokonpongarriak aurkezten dituzten sistemak garatzeko eta ondorioz modu guztiz autonomoan konponduko diren sistemak lortzeko⁴².

1.4 Metal-ligando koordinazio loturetan oinarritutako polimero autokonpongarriak

Metal-ligando koordinazio sistemekin funtzionalizatutako sistema polimerikoek lotura dinamiko ez-kobalenteen alorrean interes handia piztu dute azkenaldian. Izan ere, gaur egun eskuragarriak diren koordinazio konposatu kantitatea izugarri anitza da eta ondorioz polimero metalosupramolekular hauek eskaini dezaketen propietate multzoa bereziki zabala eta interesgarria izan daiteke. Material hibrido hauek polimero klasikoek dauzkaten propietate biskoelastikoak ez ezik, gehitutako osagai inorganikoen ondoriozko propietate fisikoak ere aurkeztu ditzakete⁴³. Koordinazio konplexuetan oinarritutako sistema dinamikoek propietate autokonpongarriak dituzten polimeroak egiteko hainbat abantaila aurkezten dituzte:

Alde batetik, sistema hauek polimero autokonpongarriak egiteko termodinamikoki egokiak direla esan daiteke. Konplexazio erreakzioetan ematen diren kristal eremuko egonkortze efektuak direla eta, erreakzio hauetan entalpia aldaketa negatiboa izaten da. Horretaz gain, konplexazio prozesu askotan ligando txiki (H_2O , Cl^- , NH_3 ...) baten ordezkapena beste handiago (piridina, fosfina ...) batengatik ematen denez, molekula txiki horien askatzearen ondorioz entropia aldaketa positiboak ematen dira. Agente kelanteek (etilendiamina, terpiridina ...) parte hartzen duten prozesuetan efektu hori areagotu egiten da, lotzen den ligando bakoitzeko molekula bat baino gehiago askatzen baita. Horrenbestez, orokorrean konplexazio erreakzioak berezko prozesuak izan ohi dira eta hori ezinbestekoa da autokonponketa prozesuak inolako kanpo estimulurik gabe gertatu ahal izateko⁴⁴.

Koordinazio konplexuek beste berezitasun bat daukate polimero autokonpongarriak egiteko sistema oso aproposak bihurtzen dituenak; aurretik aipatutako egonkortasun termodinamiko labilitate zinetikoaren konbinatu dezaketela hain zuzen ere. Koordinazio konplexu baten egonkortasuna determinatzerako orduan bi efektu hartu behar dira kontuan, egonkortasun termodinamiko eta egonkortasun zinetikoa. Aurrenekoak konplexazio erreakzioan ematen den Gibbs-en energia askearen aldaketari egiten dio erreferentzia eta ondorioz polimeroak izango dituen propietate mekanikoekin guztiz erlazionatuta dago. Besteak ordea, konplexuaren erreaktibitatea adierazten du, orokorrean ligandoen ordezkapena izaten dena, eta polimeroak izango duen izaera dinamikoarekin eta autokonponetzeko ahalmenarekin erlazionatua dago. Hainbat koordinazio konplexutan ez dago korrelaziorik bi fenomeno hauen artean eta printzipioz egonkortasun termodinamiko eta labilitate zinetikoa konbinatzen dituzten polimeroak lortu daitezke. Hau da hain zuzen ere propietate autokonpongarriak bermatzeko bilatu behar den ezaugarria. Hala ere, sistema dinamiko hauetan oinarritutako polimero gehienetan alderantzizko erlazio bat dago polimeroak izango dituen propietate mekanikoen eta autokonpongarritasun dinamikoaren artean⁴⁴.

Bestalde, mota honetako sistemek elkarrekintza energia balio tarte zabal batera doitzeko aukera ematen dute. Metal-ligando loturak, lotura kobalenteak bezalako elkarrekintza sendoak edo interakzio supramolekularrak bezalako elkarrekintza ahulak izan daitezke. Izan ere, elkarrekintza energia eta beronen izaera kobalente-ionikoa sistema osatzen duten metala eta ligandoen arabera izango da, baita ligandoek izan ditzaketen ordezkatzailen arabera ere. Sortu daitezkeen metal-ligando konbinazio mugagabeak kontuan hartzen badira, koordinazio sistema hauek propietate mekaniko eta autokonpongarri ezin hobeak izango dituzten hautagaiak aurkitzeko aukera eskaintzen dute⁴³.

Aurretik adierazitako guztia gutxi balitz, aipatutako metalen eta ligandoen aukeraketarako existitzen den aniztasunak, propietate autokonpongarriez haratago dauden propietate eta funtzionaltasun aurreratu ezberdineko materialak egiteko aukera ematen du. Modu honetan material autokonpongarri material multifuntzional eta inteligenteen arloa zabaltzen zaielarik. Mota honetako material aurreratuak potentzialki aplikazio asko aurkitu ditzakete alor teknologiko askotan, adibidez, ehunen ingeniari, muskulu artifizialak edo sendagai banaketa bezalako aplikazio biomedikoetan. Propietate gehigarri hauen artean besteak beste propietate magnetiko, elektriko, luminisente, dielektriko edo katalitikoak dituzten materialak aurkitu daitezke⁴⁵. Gainera, metal-ligando konplexua inguruko baldintzekiko sentikorra izan daiteke eta ondorioz kanpo estimuluei (optikoak, mekanikoak, elektrikoak, kimikoak...) erantzun diezaioketen materialak egin daitezke⁴⁶, mota ezberdinetako sentoreak egiteko bereziki interesgarriak izan daitezkeenak.

Azkenik, nabarmentzekoa da metal-ligando elkarrekintza hauetan oinarritutako polimeroak hezetasunarekiko sentikortasun txikiagoa dutela hidrogeno loturetan oinarritzen direnekin konparatuz. Ezaugarri honen ondorioz, polimeroek izan ditzaketen aplikazio praktikoetarako, koordinazio konplexuetan oinarritutako sistemak hautagai desiragarriagoak kontsideratu daitezke hidrogeno loturetan oinarritutako sistemen aurrean, orain arte gehien garatu diren sistemak azken hauek izanik⁴⁷.

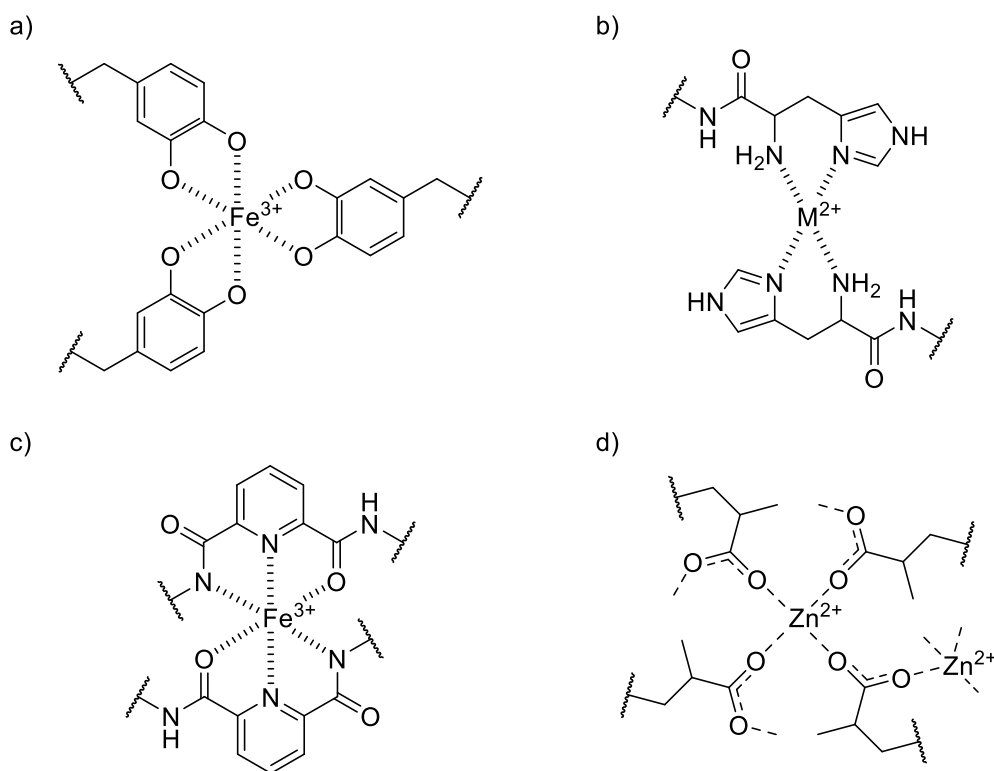
1.4.1 Polimero autokonpongarriak egiteko erabili diren koordinazio loturak

Aurreko atalean azaldu bezala, metal-ligando konbinazio amaigabeak proposatu daitezke koordinazio konplexuetan oinarritutako polimero autokonpongarriak egiteko. Horretaz gain konplexu metalikoak polimero kateen baitan modu ezberdinetan antolatu daitezke mota ezberdinetako sare supramolekularrak eta propietate autokonpongarri ezberdineko materialak sortuz. Antolaketaren arabera konplexuak polimero kateen amaieretan edo kateen albo talde

bezala agertu daitezke⁴³ eta konplexazio estekiometriaren arabera geometria ezberdineko sareak osatu daitezke⁴⁸.

Dena dela praktikan polimeroak egiteko, lehengaien eskuragarritasuna, ligandoak egiteko zailtasun sintetikoak edo metala eta ligandoa polimeroan txertatzeko eragozpenak bezalako hainbat aspektu kontsideratu behar dira. Beraz, nahiz eta alor honetan geroz eta ikerkuntza lan gehiago egiten den, oraingoz sistema hauetan oinarritutako polimero eta lotura mota kopurua neurri batean mugatua dela esan daiteke.

Mota honetako polimero autokonpongarriak hainbat taldetan sailkatu daitezke oinarritzen diren lotura motaren arabera. Hori horrela izanik, muskuiluen bisu filamentuetan inspiratutako metal-katekol^{49,50} (4. *Irudia-a*) eta metal-histidina^{47,51} (4. *Irudia-b*) loturekin funtzionalizatutako polimeroak existitzen dira. Baita metal-piridinilo^{52,53} (2. *Irudia-c*), metal-karboxilato⁵⁴ (2. *Irudia-d*), metal-fosfato⁵⁵, metal-tiolato^{56,57} edo metal-glioxima⁵⁸ loturetan oinarritutako sistemak ere.



4. Irudia. Koordinazio loturetan oinarritutako sistemak: a) metal-katekol sistema, b) metal-histidina sistema, c) metal-piridinilo sistema eta d) metal-karboxilato sistema.

1.4.2 Metal-*pincer* motako polimero metalosupramolekularrak

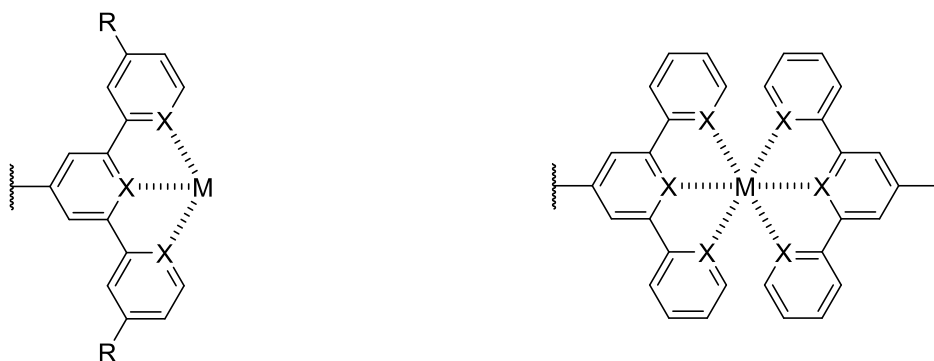
Metal-piridinilo taldearen baitan, *pincer* motako ligandoek ezaugarri interesgarriak erakutsi dituzte polimero autokonpongarriak egiteko hautagai bereziki aproposak bilakatzen dituztenak. *Pincer* ligandoak konfigurazio meridional batekin zentro metaliko bati hiru aldameneko posizio koplanarretan sendoki lotzen diren agente kelanteak dira. Ligando ordezkapenaren zinetikarekin guttiz erlazionatuta dauden metal-*pincer* konplexuen ezaugarri dinamikoak *pincer*-en egiturak eragindako efektu esterikoak kontrolatuz aldatu daitezkeela ikusi da berauen egonkortasun termodinamikoa aldatu gabe⁵⁹.

Gaur egun literaturan mota honetako polimero autokonpongarriari buruzko aipamen eta lan kopurua urria da, badaude propietate autokonpongarriak erakutsi dituzten adibide batzuk metal-terpiridina elkarrekintzetan oinarritzen direnak⁶⁰⁻⁶². QM/MM simulazioen eta Raman espektroskopia bidezko ikerketa bateratu batek adierazten duenaren arabera, polimero hauen ezaugarri autokonpongarriak, materialaren sare supramolekularrean termikoki eragindako koordinazio konplexuen asoziazio/disoziazio prozesu elkargurutzatuen ondoriozkoak dira⁶³. Bestalde, mota honetako metal-terpiridina konbinazio ezberdinen propietate autokonpongarriari buruzko ikerketa erreologiko batean sistema hauen mekanismo autoponkongarriari buruzko ezagutza sakonagoa beharrezkoa dela adierazten da. Baita polimeroen egitura eta propietateen arteko erlazioaren inguruko ezagutza zabalagoaren beharra ere⁶⁴, sistema hauek osatzeko aukeratzen den metalak zein ligandoaren diseinuak bukaerako polimeroaren propietateak zeharo aldatu baititzakete.

1.5 Lan honen helburuak

Lan honen helburuak, metal-*pincer* motako polimero metalosupramolekularretan ematen diren koordinazio loturak konputazionalki aztertzea eta maila teoriko batean elkarrekintza horiek ulertzea dira.

Horretarako metal eta *pincer* ligando ezberdinen arteko konbinazio ezberdineko hainbat sistemen konplexazio energiak (ΔH_k) kalkulatu dira. Modu honetan metal eta ligando ezberdinek bukaerako konplexuaren egonkortasun erlatiboan daukaten eragina azertu ahal izango delarik. Azterketa burutzeko lehenengo *pincer* bakarraren eta metalaren edo gatzaren artean osatutako konplexuen konplexazio energiak kalkulatu dira. Ondoren, sare supramolekularra osatuko duten bi ligandoz osatutako sistemen konplexazio energiak kalkulatu dira (5. Irudia).



M = Li⁺, Sc⁺, Sc²⁺, Zn²⁺, Cu⁺, ScCl₂, ZnCl₂ edo CuBr.

X = N edo P.

R = H, NH₂ edo CN.

5. Irudia. Lan honetan azertu diren metal-pincer sistemen egiturak: $[M(tpy-R)]^{n+}$ eta $[M(tps-R)]^{n+}$ (ezkerrean) eta $[M(tpy)_2]^{n+}$ eta $[M(tps)_2]^{n+}$ (eskuinean).

Azterketa egiteko erabili diren *pincer* sistemak terpiridina (tpy) eta terfosfinina (tps) ligando tridentatuak izan dira. Elkarrekintza energian ligandoen ordezkatzailak izan dezaketen eragina aztertzeko *pincer*-en muturretako eraztunen para posizioetan talde elektroemaile bat (R = NH₂) edo elektroerakarle (R = CN) bat duten ligandoak kontsideratu dira. Koordinazio konplexuen metal zentral bezala, ondorengo bost ioi metalikoak aukeratu dira: Li⁺, Sc⁺, Sc²⁺, Zn²⁺ eta Cu⁺. Elkarrekintza energian metal hauen kontraioiek izan dezaketen eragina ikusteko esperimentalki erabili izan diren hiru gatz aukeratu dira: ScCl₂, ZnCl₂ eta ZnBr.

Azkenik, autokonpontzeko gaitasunean eragiten duten parametroak zeintzuk diren kualitatiboki arrazionalizatzea espero da irizpide egokien bitartez polimero autokonpongarriak egiteko sistema egokiak proposatzeko helburuarekin.

2. Atala

Metodo Konputazionalak

Atal honetan lan hau burutzeko eta aurreko atalean proposatutako helburuak betetzeko egin diren kalkuluen fundamentu teoriko eta printzipio fisikoak azaldu dira, hauen oinarri matematikoa suposatzen duten ekuazioak adierazi direlarik. Era berean, erabilitako metodologiaren oinarriak aurkeztu dira.

2.1 Mekanika kuantikoaren garapena

XX. mendearen hasieran, hainbat fisikarik energiaren kuantizazioaren ideia proposatu zuten momentu hartan finkatutako naturaren ikuspegi klasikoak azaldu ezin zitzakeen hainbat emaitza esperimentali azalpen bat eman ahal izateko. Molekula eta atomoen nukleo zein elektroien mundu mikroskopikoaren portaera kuantikoaren ondoriozko gorputz beltzaren erradiazioa, efektu fotoelektrikoa edo espektrum atomikoak bezalako fenomenoak azaltzeko teoria kuantikoa garatu zen. Gaur egun, mundu mikroskopikoa gobernatzen duten mekanika kuantikoaren legeak gabe ezin daitezke kimika zein natura bera ulertu. Beraz, kimikaren arloko zenbait problema ebatzi ahal izateko mekanika kuantikoa erabiltzea ezinbestekoa da eta hori da hain zuzen ere kimika kuantikoaren helburua.

2.2 Kimika kuantikoaren oinarri teorikoak

Mekanika kuantikoaren bitartez aztertzen diren sistema mikroskopikoak uhin funtzio (Ψ) baten bitartez deskribatzen dira matematikoki. Funtzio hori denboraren (t) eta sistema osatzen duten partikulen posizioaren (q) menpekoa izango da. Uhin funtzio horrek sistema guztiz deskribatzen du, hau da, sistemaren propietate fisiko guztiak karakterizatzen ditu.

Sistemari buruzko informazioa lortzeko uhin funtzioarengan operatu daiteke operadore mekaniko-kuantikoen bitartez. Modu honetan uhin funtzioari aplikatutako operadorearen arabera, sistemaren propietate behagarri bati buruzko informazioa lortuko da. Aztertutako sistemak behagarri baten balore edo balore multzo jakin bat aurkezteko duen probabilitatea aurrean ahal izango da alegia⁶⁵.

2.2.1 Schrödingerren ekuazioa

Lan honetan sistemaren energia izango da aztertuko den behargarria, beste magnitude batzuen artean, material autokonpongarriak egiteko proposatutako sistema ezberdinen egokitasuna berauen egonkortasun erlatiboaren analisiaren bitartez aztertuko baita. Uhin funtzioaregan operatzean sistemaren energia emango duen operadorea Hamiltondar operadorea (\hat{H}) da. Operazio hori *denboraren menpekota den Schrödingerren ekuazioaren* bitartez adierazi daiteke (1) ekuazioan ikusten den bezala.

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(q, t) = \hat{H} \Psi(q, t) \quad (1)$$

Denboraren menpekota den Schrödingerren ekuazioak bi aldagaiekiko menpekotasuna izango du, uhin funtzioak eta Hamiltondarrak sistema osatzen duten partikulen posizioarekiko eta denborarekiko menpekotasuna izango baitute. Nolanahi ere, sistemak denboraren menpekokoak diren kanpo indarrak jasaten ez dituzenean Hamiltondarrak ez du denborarekiko menpekotasunik izango⁶⁶. Lan honetan baldintza hori betetzen duten sistema bereziak aztertuko dira eta horretaz gain uhin funtzioa faktorizatu daitekeen kasuak kontsideratuko dira. Hau da, uhin funtzio totala, (2) ekuazioan adierazten den bezala, bakarrik denboraren menpekota den funtzio baten eta bakarrik posizioaren menpekota den beste funtzio baten arteko biderkadura bezala adierazi daitekeen kasuak kontsideratuko dira.

$$\Psi(q, t) = \Psi(q)\tau(t) \quad (2)$$

(2) ekuazioko uhin funtzioaren definizioa (1) ekuazioan ordezkaturik eta operazio matematiko egoki batzuk eginez, frogatu daiteke uhin funtzioaren denboraren menpekota den osagaiak (3) ekuazioan adierazten den forma hartzen duela, non E sistemaren energia den eta balore konstante bat den.

$$\tau(t) = e^{-iEt/\hbar} \quad (3)$$

Mekanika kuantikoaren berezitasun bat da neurtu daitezkeen propietateak probabilitate dentsitate ($|\Psi(q, t)|^2$) bat bezala interpretatzen direla, hau da, propietateak uhin funtzioaren eta bere konjokatuaren arteko biderkadurarekiko proportzionalak direla. Probabilitate dentsitatea (4) ekuazioan adierazten den bezala definitzen da.

$$|\Psi(q, t)|^2 = \Psi^*(q, t)\Psi(q, t) = \Psi^*(q)\Psi(q)\tau^*(t)\tau(t) \quad (4)$$

Aurreko espresioan (3) ekuazioa ordezkatzeko bada, hurrengo ekuazioak lortzen dira:

$$\Psi^*(q)\Psi(q)e^{iEt/\hbar} \cdot e^{-iEt/\hbar} = \Psi^*(q)\Psi(q)e^{(iEt/\hbar - iEt/\hbar)} \quad (5)$$

$$|\Psi(q, t)|^2 = \Psi^*(q, t)\Psi(q, t) = \Psi^*(q)\Psi(q) = |\Psi(q)|^2 \quad (6)$$

Ondorioz, (6) ekuazioan ikus daitekeen bezala, aldagai banaketa honek nolabait probabilitate dentsitateak denborarekiko menpekotasuna galtzea eragiten du. Horrelako egoerei *egoera geldikorrek* deitzen zaie, sistemaren propietateak denborarekiko independenteak baitira.

Uhin funtzioaren (2) ekuazioan adierazten den forma faktorizatu aurretik aipatu bezala denboraren menpekota den Schrödingerren ekuazioan ordezkatzeko bada eta operazio matematiko egokiak egiten badira, (3) ekuazioa lortzeaz gain, (7) ekuazioa ere lortu daiteke. Ekuazio horri *denborarekiko independentea den Schrödingerren ekuazioa* esaten zaio.

$$\hat{H}\Psi(q) = E\Psi(q) \quad (7)$$

Hamiltondar ez-erlatibistak sistemaren energia totala deskribatzeko bost kontribuzio ezberdin kontsideratzen ditu (8) ekuazioan ikusi daitezkeenak hain zuzen ere. Alde batetik, sistema osatzen duten nukleoenergiak zinetikoa (\hat{T}_N) eta elektroien energiak zinetikoa (\hat{T}_e) kontuan hartzen duten operadoreak daude. Eta bestalde energiak potentzialaren hiru operadore, nukleoenergiaren (\hat{V}_{NN}), elektroien energiaren (\hat{V}_{ee}) eta elektroien eta nukleoenergiaren (\hat{V}_{eN}) kontuan hartzen dituztenak.

$$\hat{H}(r_i, R_\alpha) = \hat{T}_N(R_\alpha) + \hat{T}_e(r_i) + \hat{V}_{NN}(R_\alpha) + \hat{V}_{ee}(r_i) + \hat{V}_{eN}(r_i, R_\alpha) \quad (8)$$

Hamiltondar honekin planteatutako Schrödingerren ekuazioak hainbat erronka aurkezten ditu analitikoki ebatzi nahi bada. Izan ere, hidrogeno atomoa bezalako sistema atomiko monoelektroniko sinpleenak bakarrik ebatzi daitezke modu zehatz batean. Lan honetarako interesekoak diren sistema molekular konplexuagoentzat ezin da ekuazioa modu zehatzean askatu. Honen arrazoia sistema osatzen duten partikulen mugimendua elkarren menpekota dela da. Edo beste era batean esanda, Hamiltondarrak binakako energiaren eta erakarpen terminoak dauzka eta hauek aldagai bat baino gehiagoren menpekoak direnez, sistema osatzen duten partikulak ez dira besteekiko independenteki mugitzen⁶⁵.

Arazo hori nolabait sinplifikatu ahal izateko hurbilketak egitea beharrezkoa da eta egiten den lehenengo hurbilketa, 1927an Max Born eta J. Robert Oppenheimer fisikariek proposatutako *Born-Oppenheimer hurbilketa* izenekoa da^{67,68}.

2.2.2 Born-Oppenheimer hurbilketa

Born-Oppenheimer hurbilketan ondorengoa kontsideratzen da; molekula bat osatzen duten nukleoak elektroiak baino askoz ere masa handiagoa daukate (protoiaren, neutroiaren eta elektroien masen arteko erlazioa hurrenez hurren $m_p \cong m_n \cong 1800m_e$) eta ondorioz elektroiak nukleoak baino askoz ere azkarrago mugituko dira.

Honek hainbat inplikazio ditu, alde batetik Hamiltondarrean nukleoaren energia zinetikoaren kontribuzioa elektroien baino askoz ere txikiagoa izango da. Hau da, molekularen energia totalean energia elektronikoak izango duen kontribuzioa, energia bibrizioanalarena, errotazionalarena eta translazionalarena baino handiagoa izango da. Bestalde, elektroien mugimendua nukleoena baino askoz azkarragoa izanik, hurbilketa moduan elektroien mugimenduen denbora-escalan nukleoak mugitzen ez direla kontsideratu daiteke, hots, problema matematiko hau elektroien eta nukleoaren mugimenduak desakoplatuta egongo balira bezala tratatzea ahalbideratuko du honek.

Beraz, hurbilketa honen baitan (8) ekuazioan adierazten den Hamiltondar operadorea kontsideratzen bada, ondorengo sinplifikazioak egin daitezke: nukleoak sare estatiko bat bezala kontsideratzen badira hauen energia zinetikoa nulua izango da ($\hat{T}_N = 0$). Horretaz gain, nukleoak posizio finkoetan egongo direnez molekularen geometria jakin baterako nukleo-nukleo potentziala konstante bat izango da ($\hat{V}_{NN} = kte$). Hamiltondarreko gainontzeko terminoek Hamiltondar elektronikoa (\hat{H}_e) deritzona osatuko dute (9) ekuazioan adierazten den bezala⁶⁹.

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e(r_i) + \hat{V}_{ee}(r_i) + \hat{V}_{eN}(r_i; R_\alpha) \quad (9)$$

Hamiltondar elektronikoak elektroien posizioarekiko menpekotasuna du bakarrik, nukleoaren posizioekiko menpekotasuna duen elektro-nukleo potentzialak (\hat{V}_{eN}) menpekotasun parametrikoa izango baitu bakarrik. Hamiltondar elektronikoarekin (10) ekuazioko Schrödingerren ekuazio elektronikoa askatzen bada, uhin funtzio elektronikoa (ψ_e) lortuko da. Uhin funtzio elektronikoa horrek elektroien mugimendua deskribatuko du eta Hamiltondar elektronikoa bezala nukleoaren koordinatuekiko menpekotasun parametrikoa izango du.

$$(\hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN})\psi_e = E_e\psi_e \quad (10)$$

Modu honetan lortutako energia elektronikoak (E_e) nukleoaren arteko aldarapen potentzialarekin (V_{NN}) batera, (11) ekuazioan (U) bezala definitzen den sistemaren energia totala emango du molekularren geometria estatiko jakin baterako.

$$U(R_\alpha) = E_e(r_i; R_\alpha) + V_{NN}(R_\alpha) \quad (11)$$

Behin Schrödingerren ekuazio elektronikoa askatu dela Schrödingerren ekuazio nuklearra planteatu daiteke Born-Oppenheimer hurbilketan egindako suposizio berdinak mantenduz. Elektroiak nukleoak baino askoz azkarrago mugitzen direnez, nukleoaren edozein mugimendu txiki baten aurrean molekula baten elektroio hodeiak berehala aldatuko du konfigurazioz. Ondorioz esan daiteke nukleoak elektroiek osatutako batezbesteko potentzial batean mugituko direla eta (12) ekuazioko Hamiltondar nuklearra bezala adierazi ahal izango da. Edo (11) ekuazioko definizioa kontuan hartuta, Hamiltondar nuklearra (13) ekuazioan adierazten den bezala idatzi daiteke, nukleoaren energia zinetikoaren eta nukleoaren posizioek definitutako energia potentzialaren batura bezala alegia⁶⁹.

$$\hat{H}_N(R_\alpha) = \hat{T}_N(R_\alpha) + \hat{V}_{NN}(R_\alpha) + \langle \hat{T}_e(r_i) + \hat{V}_{ee}(r_i) + \hat{V}_{eN}(r_i; R_\alpha) \rangle \quad (12)$$

$$\hat{H}_N(R_\alpha) = \hat{T}_N(R_\alpha) + U(R_\alpha) \quad (13)$$

Beraz, Schrödingerren ekuazio nuklearrak (14) ekuazioaren forma hartuko luke. Ekuazio honek koordinatu nuklearrak (R_α) bakarrik izango ditu aldagai bezala. Hala ere, ekuazioaren energia autobalorea (E_{tot}) molekularren energia totala emango du, Hamiltondar nuklearrak bere baitan energia elektronikoaren eta nuklearrari dagozkion operadoreak baititu. Gainera (E_{tot})-k balio konstante bat hartuko du egoera elektronikoa bakoitzerako. Izan ere, Schrödingerren ekuazio nuklear ezberdin bat askatu beharko da egoera elektronikoa ezberdin bakoitzarentzako (U) egoera batetik bestera aldatu egingo baita⁶⁶.

$$\hat{H}_N\psi_N = E_{tot}\psi_N \quad (14)$$

Schrödingerren ekuazio elektronikoa eta nuklearra modu banandu batean ebaztean bi uhin funtzio ezberdin lortu dira. Alde batetik uhin funtzio elektronikoa (ψ_e) elektroien mugimendua deskribatzen duena eta bestalde uhin funtzio nuklearra (ψ_N) nukleoaren mugimendua deskribatzen duena. Born-Oppenheimer hurbilketaren planteamenduaren baitan, aldagaien banaketaren bitartez elektroien eta nukleoaren mugimenduak desakoplatzea lortzen da (7) ekuazioko uhin

funtzio totala (Ψ), (15) ekuazioan adierazten den uhin funtzio elektronikoaren eta nuklearraren produktua bezala hurbilduz.

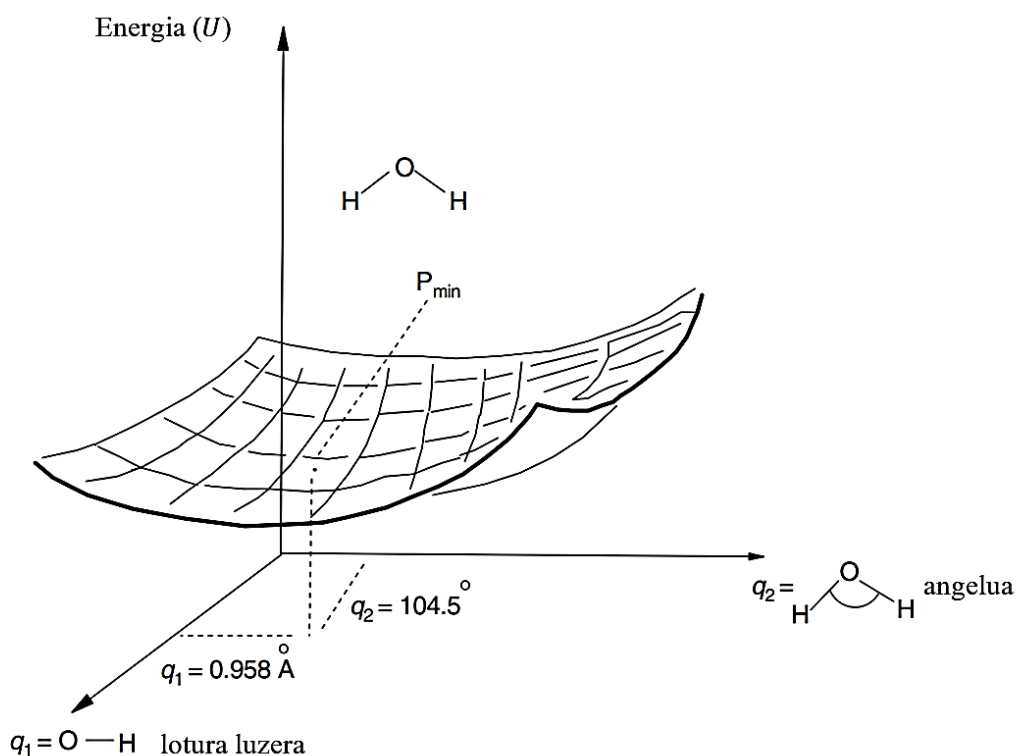
$$\Psi(r_i, R_\alpha) = \psi_e(r_i; R_\alpha)\psi_N(R_\alpha) \quad (15)$$

Modu hurbildu honetan ebatzitako Schrödingerren ekuazioak molekula baten energia elektroniko (E_e), bibratzional (E_b), errotazional (E_r) eta translazionalaren (E_t) baturarentzako balio hurbildu bat emango du (E_{tot}). Horrenbestez, esan daiteke lortutako balioa ez dela (7) ekuazioan planteatutako soluzioaren (\mathbb{E}) berdina izango⁶⁹. Dena den, sistema gehienentzat Born-Oppenheimer hurbilketa planteatzeak dakarren errorea oso txikia eta arbuigarria izan ohi da oinarrizko egoera elektronikoentzat. Gainera, sistema polielektronikoetan Schrödingerren ekuazio elektronikoa askatzeko egiten diren beste hurbilketek dakartzaten erroreak handiagoak izaten dira⁶⁶. Ondorioz lan honetan egin diren kalkuluetan ez da kontuan hartu Born-Oppenheimer hurbilketatik eratorritako errore hori.

$$E_{tot} = E_e + E_b + E_r + E_t \cong \mathbb{E} \quad (16)$$

2.2.3 Energia potentzial gainazalak

Aurreko atalean esan bezala problema elektronikoa ebazten bada, geometria baterako edo nukleoaren posizio finko baterako ($R_\alpha = kte \therefore \hat{V}_{NN} = kte$) sistemaren energia lortuko da (U). Energia hori posibleak diren koordinatu nuklear guztientzako ebaluatzen bada eta energiaren balioak geometria ezberdin horien aurrean irudikatzen badira *energia potentzial gainazal (EPG)* bat lortzen da (6. *Irudia*). Energia potentzial gainazalek n atomoren antolaketa espazial ezberdinentzako energia potentziala irudikatzen dute $3n - 6$ dimentsioko hipergainazal batean, $n \geq 3$ bada. Askotan, kostu konputazionala txikitzeko, komenigarria izaten da erreferentzia sistema egoki bat aukeratuz dimentsio murrizketa bat egitea⁷⁰. Esate baterako sistema osatzen duten atomoetako bat jatorria bezala definituz eta gainontzeko atomoen posizioak barne koordinatu (lotura luzerak, lotura angeluak eta angelu diedroak) batzuen bitartez definituz⁶⁵.



6. Irudia. Ur molekularen energia potentzial gainazala, gainazalaren minimoa, hots molekularen geometria optimoa, P_{min} puntuan adierazten delarik⁷¹.

Mota honetako irudikapenek informazio baliagarri asko eskaintzen dute, esate baterako, minimo lokalek geometria optimoak adierazten dituzte eta zeladura-puntuak trantsizio egoerekin erlazionatuta daude.

Hala ere, molekula poliatomikoentzat energia potentzial gainazalak irudikatzea konplexua izaten da hauen dimentsionalitate handiagatik eta bakarrik bi edo hiru atomoko molekula lineal entzat irudikatu daitezke potentzial gainazal osoak.

2.2.4 Geometria optimizazioa

Molekula baten orekako geometria edo geometria egonkorrena, (U) minimizatzen duen nukleoen antolaketa espaziala izango da. Ondorioz, molekula baten geometria optimoa aurkitu nahi denean (U)-k definitzen duen energia potentzial gainazalean minimo bat aurkitu behar da. Aurreko atalean aipatu bezala, molekula baten energia potentziala (U), molekulak dituen askatasun gradu adina aldagairen menpekoa izango da eta gainera molekula batek hainbat minimo aurkeztu ditzake bere EPGean, bakoitza konformazio egonkor edo konformero bati dagokiona. Bi faktore horiek kasu askotan geometria optimizazio prozesua konplikatu izatea eragiten dute aztertu nahi

den molekularen tamaina handitzean ebaluatu beharreko konformazio kopuruaren hazkuntza esponontziala baita. Hala ere, hainbat geometria optimizazio prozesu eta algoritmo garatu dira eta gaur egun kimika konputazionalaren arloan geometria optimizazioa kalkulu oso arrunta da.

Orokorrean geometria optimizaziorako prozesuek hainbat antzeko pausu jarraitzen dituzte. Lehenik eta behin aztertu nahi den molekularen hasierako geometria bat sortzen da abiapuntu bat izateko. Geometria hori sortzeko software ezberdinak existitzen dira, aztergai den molekularen lotura distantzia eta angeluentzako beste antzeko lotura eta angeluen balio ohikoak esleitzen dituztelarik. Lan honetako hasierako geometriak sortzeko Molden software-a erabili da.

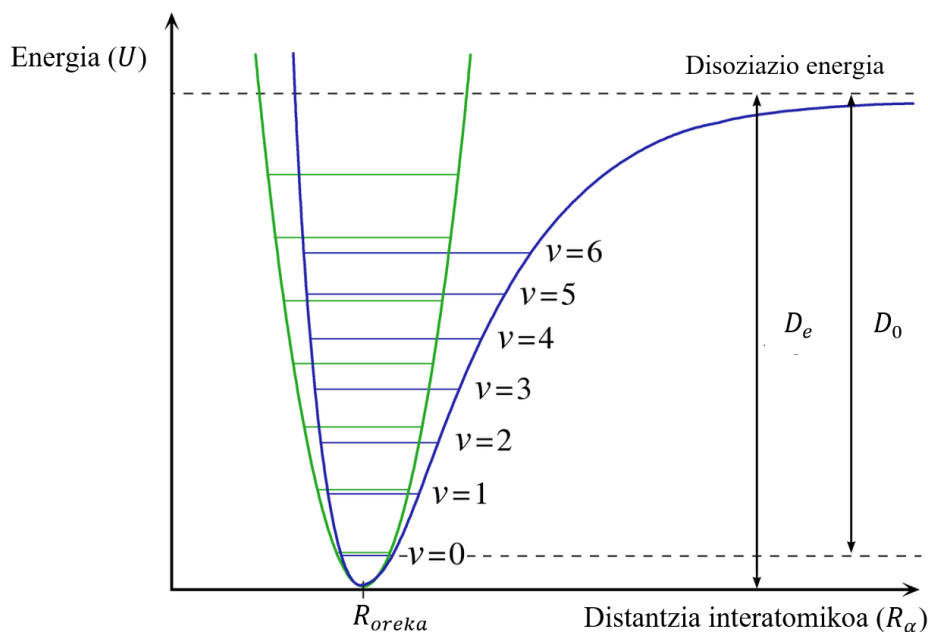
Behin hasierako geometria bat definitu dela, Schrödingerren ekuazio elektronikoa ebazten da eta nukleoek osatutako potentziala gehitzen zaio. Aldi berean, energiaren gradienteak kalkulatu da puntu horretan, hau da, (U)-ren lehenengo deribatu partzialak kalkulatu dira bere aldagai guztiekiko. Modu honetan, geometria optimizaziorako erabilutako software-ak energia txikitzeko helburuarekin, beste geometria berri bat proposatzeko irizpide bat izango du. Beraz, programak koordinatu nuklearrak aldatuko ditu minimotik gertuago izateko probableagoa den antolaketa nuklear bat sortuz. Proposatutako geometria berriarekin prozesu berdina errepikatzen da behin eta berriz modu iteratibo batean gradienteak nulua egiten deneko ($\nabla U = 0$) konbergentzia bat lortu arte. Errealitatean, kalkularen kostu konputazionala murrizteko, gradienteak ezarritako kriterio jakin bat betetzen duenean bukatzen da kalkuluak. Gradienteak zero egiten den puntua, hau da, aldagai guztiekiko lehenengo deribatu partzialak zero diren puntua, puntu kritiko bat izango da. Horrelako puntu bat minimo bat, maximo bat edo zeladura-puntu bat izan daiteke⁶⁶.

Gerta liteke geometria optimizazio prozesu batek zeladura-puntu batean konbergitzea eta ondorioz benetako minimo bat ez aurkitzea. Lan honetan aztertutako sistemetan horrelako kasuak gertatu daitezke sistema horientzat hasierako geometria planarrak aukeratzeko badira. Horrelako kasuetan, software-ak geometria planar batean konbergitzen du, puntu hori minimo bat izango baita plano definitzen duen direkzioan ematen diren nukleo mugimenduekiko. Baina maximo bat izango da planoarekiko direkzio perpendikularrean ematen diren mugimenduekiko.

Horrenbestez, geometria optimizazioan EPGean minimo bat aurkitzea nahi denez, geometria optimizazioaren bitartez aurkitutako puntu kritiko horren ezaugarriak aztertuz benetako minimo bat dela egiaztatu behar da. Horretarako, lortutako puntu kritikokoan *bibrazio molekularren frekuentzia kalkulu* bat egiten da.

2.2.5 Bibrazio molekularren frekuentzia kalkulua

Edozein n atomoko molekula batek $3n - 6$ bibrazio modu normal izango ditu ($3n - 5$ molekula linealen kasuan). Bibrazio modu normal horiek nukleoek $3n$ askatasun graduei dagozkie, molekularren energian aldaketarik eragiten ez duten molekula osoaren 3 errotazio eta 3 translazio mugimenduak kontuan hartzen ez direlarik.



7. Irudia. Molekula diatomiko baten Morse potentziala (urdina), oszilatzaile harmonikoaren hurbilketa potentziala (berdea) eta energia maila bibrazionalak ($v = 0, v = 1, \dots$).

Bibrazio molekularren frekuentzien kalkulua, energia potentzialaren aldagai guztiekiko bigarren deribatu partzialak kalkulatzeko datza. Oszilatzaile harmonikoaren hurbilketa testuinguruaren baitan (7. Irudia) bigarren deribatu partzial horiek lotura indar konstanteak (k) bezala definitzen dira eta bibrazio modu normalen frekuentziekin (ν) (17) ekuazioan adierazten den bezala erlazionatuta daude, non μ erreduzitutako masa den eta i bibrazio modua adierazten duen azpiindizea den.

$$\nu_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_i}{\mu}} \quad (17)$$

Lotura indar konstanteen balioek geometria optimizazioan aurkitutako puntu kritikoa benetako minimoa den adieraziko dute. Puntu hori minimo bat izan dadin bigarren deribatu partzial guztiak positiboak izan behar dira eta ondorioz bibrazio frekuentzia guztiak errealak izango dira. Bigarren deribatu horietako bat edo gehiago negatiboa bada, puntu kritiko hori aldagai bat edo

batzuekiko maximo bat izango da eta ondorioz ez du minimo bat adieraziko baizik eta zeladura-puntu bat.

2.2.6 Termokimika

Orain arte atal honetan molekula bakar bati dagokion energia potentziala nola kalkulatu daitekeen azaldu da. Dena den, errealitatean aurkitzen ditugun milioika eta milioika molekulaz osatutako sistema kimiko makroskopikoak ezin dira molekula bakarreko sistema baten bitartez modu guztiz adierazgarri batean deskribatu. Izan ere, mundu makroskopikoko sistema fisiko hauen portaera lege termodinamikoek determinatzen dute, hau da, erreakzio eta propietate kimiko asko termodinamikaren funtsezko aldagai batzuen bitartez deskribatu daitezke, entalpia, entropia eta Gibbs-en energia askea besteak beste.

Zorionez termodinamika estatistikoak orain arte deskribatutako mundu mikroskopikoa errealitateko mundu makroskopikoarekin nolabait erlazionatzea ahalbideratzen du. Azpialat honetan aurkezten den termodinamika estatistikoak molekula diskretuentzako kalkulaturako energiak aldagai termodinamikoetan bihurtzeko erraminta boteretsu bat eskaintzen du.

Sistema bat 0 K-etik infinitesimalki hurbil dagoen tenperatura batean dagoela kontsideratzen bada, sistema horren barne energia sistemaren oinarritzko egoera elektronikoaren energia eta energia baxueneko egoera bibrazionalaren energiaren arteko batura izango da. Hau da, tenperatura horretan molekula ez da mugituko baina molekula osatzen duten nukleoek oreka posizio baten inguruan bibratuko dute. Horrenbestez molekulak ez du energia errotazional edo translazionalik asoziatuta edukiko baina bere energia bibrazionala eta noski elektronikoa ez dira inoiz nuluak izango.

Bibrazio molekularren frekuentzia kalkulua atalean aipatu den bezala, oszilatzaile armonikoaren hurbilketa kontsideratzen bada energia baxueneko bibrazio egoeraren energia, egoera horretako bibrazio modu guztien energien batura bezala kalkulatu daiteke. Beraz sistema baten barne energia 0 K-etan (18) ekuazioan adierazten den bezala definitzen da.

$$U_0 = E_e + \sum_i \frac{1}{2} h\nu_i \quad (18)$$

(18) ekuazioaren lehenengo terminoa (E_e) EPG-ko minimoa den puntu geldikorraren energia izango da eta batukarian dagoena, *zero-point vibrational energy* (ZPVE) bezala ezagutzen den, energia baxueneko egoera bibrazionalari dagokion energia izango da⁶⁵.

Dena den, 0 K baino tenperatura altuagoetan sistemaren portaera ezberdina da eta energia totalean aportazio errotazionalak zein translazionalak garrantzia hartzen dute, baita oinarritzko egoerak

baino energia altuagoak dituzten egoera elektronikoa, bibrazional, errotazional eta translazional kitzikatuek ere. Termodinamika estatistikoaren bitartez eta partizio funtzioez baliatuz barne energia kalkulatu daiteke 0 K baino tenperatura altuagoetan. Hala ere, lan honetan ez dira horri buruzko xehetasunak azalduko eta aurreko baieztapena onartuko da. Sistemaren barne energia entalpiarekin erlazionatzeko (19) ekuazioan adierazten den erlazio termodinamiko ezaguna erabili daiteke.

$$H = U + pV \quad (19)$$

Entalpia gas fasean dagoen mol bat molekulentzat kalkulatzeko bada eta kontsideratzen den ensembleak portaera ideala izango duela onartzen bada, (19) ekuazioak (20) ekuazioaren forma hartuko du, non, R gas idealen konstante unibertsala den.

$$H = U + RT \quad (20)$$

Gainontzeko aldagai termodinamikoekin entalpia (21) ekuazioaren bitartez erlazionatu daiteke, entropia (22) ekuazioan adierazten den bezala definituta dagoelarik, k_B Boltzmann-en konstantea izanik eta Ω pisu estatistikoa.

$$G = H - TS \quad (21)$$

$$S = k_B \ln \Omega \quad (22)$$

2.3 Metodologia espezifikoak

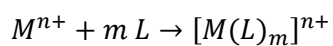
Azpiatal honetan, lan honetan egin diren kalkuluak burutzeko jarraitutako metodologia espezifikoak zehazten da.

Lanean zehar adierazitako emaitza guztiak Gaussian16 programa⁷² erabiliz lortu dira. Egin diren geometria optimizazio eta bibrazio frekuentzia kalkuluak gas fasean egin dira Dentsitate Funtzionalaren Teoria-ren (DFT)^{73,74} baitan eta ω B97XD funtzionala⁷⁵ erabiliz. Metodo hau 6-31+G(d,p) funtzio atomikoekin⁷⁶ konbinatu da geometria optimizazioak eta bibrazio frekuentzien kalkuluak egiteko, modu honetan optimizatutako geometriak EPG-ean minimoak direla ziurtatu delarik. Kalkulatutako bibrazio frekuentziekin ZPBE-a kalkulatzeko gain, entalpiaren zuzenketa bibrazional termikoak (H^{ZUZ}) lortu dira 298 K-etan. Optimizatutako egiturei *single-point* kalkuluak egin zaizkie 6-311++G(2df,2p) funtzio atomikoak⁷⁷ erabiliz lortutako energia

elektronikoak errefinatzeko (E_{elek}). Ondorioz, aztertutako espezie bakoitzaren entalpia 298 K-etan (H_{298}) (23) ekuazioan adierazten den bezala kalkulatu da.

$$H_{298} = E_{elek} + H^{zuz} \quad (23)$$

Era berean, entalpia hauek metal-*pincer* koordinazio konplexu ezberdinei dagozkien elkarrekintza edo konplexazio entalpiak kalkulatzeko erabili dira jarraian adierazten den konplexuen formazio erreakzioa kontsideratuz eta (24) ekuazioan adierazten den bezala.



$$\Delta H_k = H_{[M(L)_m]^{n+}} - (H_{M^{n+}} + m H_L) \quad (24)$$

3. Atala

Emaitzak eta eztabaida

Atal honetan metal-*pincer* sistema ezberdinentzat lortutako konplexazio energiak (ΔH_k) adierazi eta konparatu dira, hau da, sistema horien elkarrekintza energietan metal eta *pincer* ezberdinek duten eragina aztertu da.

Lehenengo zatian metala eta *pincer* bakarrarekin osatutako sistemen konplexazio energiak aztertu dira metal-*pincer* konbinazio ezberdinak egonkortasun erlatiboaren arabera sailkatzeko eta elkarrekintzaren izaera ulertu ahal izateko. Aldi berean, *pincer*-etan izaera elektroemaile eta elektroerakarlea duten ordezkatzailleek elkarrekintza energian duten eragina ere eztabaidatu da. Bestalde, zenbait gatzekin osatutako sistema analogoen konplexazio energiak aztertu dira kontraioien presentziak elkarrekintzan duen eragina ikusteko.

Bigarren zatian metalaren eta bi *pincer*-en arteko konplexuen elkarrekintza energiak aztertu dira, errealitatean polimero autokonpongarrien sare supramolekularretan mota honetako sistemak aurkitzea espero baita. Modu honetan, lehenengo zatian ematen diren joerak, sistema konplexuago hauetan mantentzen diren ikusi da.

Hirugarren zatian bi *pincer*-ekin osatutako sistemen optimizatutako egituren geometriak aztertu dira eta geometria horien berezitasunak sistema bakoitzaren ezaugarriekin erlazionatu dira.

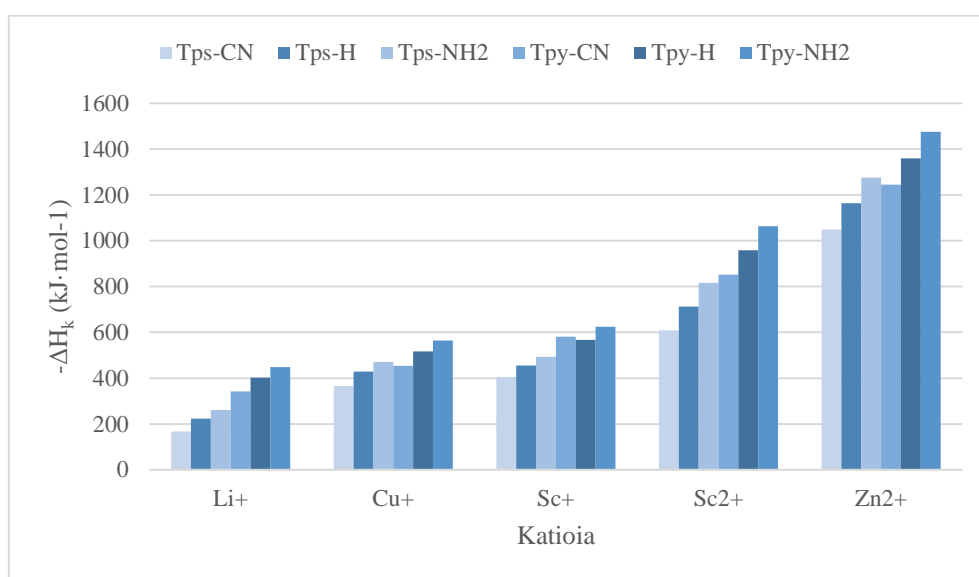
3.1 $[M(\text{tpy-R})]^{n+}$ eta $[M(\text{tps-R})]^{n+}$ sistemak

$[M(\text{tpy-R})]^{n+}$ eta $[M(\text{tps-R})]^{n+}$ sistemen konbinazio guztietarako kalkulatu diren konplexazio energiak 1. Taula-n batzen dira.

1. Taula. $[M(tpy-R)]^{n+}$ eta $[M(tps-R)]^{n+}$ sistementzako kalkulaturako elkarrekintza energiak $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ -etan.

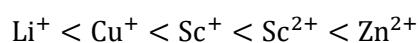
Katioia edo gatza	Pincer-a					
	Tpy-R			Tps-R		
	H	NH ₂	CN	H	NH ₂	CN
Li ⁺	-401.84	-447.99	-342.06	-223.27	-260.48	-167.51
Sc ⁺	-567.51	-624.69	-581.19	-454.89	-492.75	-404.75
Sc ²⁺	-958.82	-1063.02	-851.76	-712.59	-815.37	-608.85
Zn ²⁺	-1358.94	-1475.40	-1244.84	-1164.37	-1275.47	-1049.95
Cu ⁺	-517.25	-564.66	-453.92	-429.29	-470.23	-366.33
ScCl ₂	-468.08	-	-	-250.93	-	-
ZnCl ₂	-209.09	-	-	-65.15	-	-
CuBr	-220.23	-	-	-172.76	-	-

Elkarrekintzaren ezaugarriak aztertzeko lehenengo metal ezberdinek $[M(tpy-R)]^{n+}$ eta $[M(tps-R)]^{n+}$ sistemen elkarrekintzan duten eragina aztertu da, horretarako 1. Taula-n bildutako emaitzak 8. Irudian adierazi direlarik.



8. Irudia. $[M(tpy-R)]^{n+}$ eta $[M(tps-R)]^{n+}$ sistemen elkarrekintza energiaren errepresentazio grafikoa katioien arabera antolatuta.

8. Irudia-n ikusi daitekeen bezala, konplexua osatzen duen pincer-aren egitura edozein dela ere, elkarrekintza energiak joera berdina aurkezten du metalaren aldaketaren aurrean. Hori horrela izanik, metal bakoitzarekin osatutako konplexuen egonkortasun erlatiboak horrela aldatzen dira:



Espero zitekeen bezala, karga handieneko katioiek elkarrekintza sendoagoak ematen dituzte, karga handiagoko zentro metaliko horiek *pincer*-en elektro pare ez lotzaileak gehiago erakarriko baitituzte.

Karga berdineko katioei dagokienez, M^+ katioien artean Li^+ -aren konplexuek aurkezten dituzte elkarrekintza ahulenak, bereziki terfosfinina ligandoekin osatutako konplexuek. Horren arrazoia Li^+ katioiaren tamaina beste katioiena baino txikiagoa dela izan daiteke. Elkarrekintza ematen denean *pincer*-en hiru elektro pare ez-lotzaileak zentro metalikorantz orientatuak egon behar dira eta ioi metalikoaren tamaina oso txikia bada, elektro pare ez-lotzaileak espazioko eremu berdinean kokatu beharko liriteke elkarrekintza sendo bat emateko. Ondorioz, ligandoaren elektro pare ez-lotzaileen arteko aldarapena dela eta, konplexua desegonkortu egiten da. Terfosfininaren kasuan efektu hau areagotu egiten da fosforoaren orbital ez-lotzaileek tamaina handiagoa dutelako eta aldarapena handiagoa izango delako.

M^{2+} katioien artean Zn^{2+} katioiak konplexu egonkorragoak egiten ditu. Sc^{2+} katioiarekin konparatuz, Zn^{2+} katioiak 3d orbitalak beteak ditu eta ondorioz gerta liteke koordinatzerakoan metaletik erretrodonazioa gertatzea ligandoaren orbital antilotzaileak populatuz eta metal-*pincer* elkarrekintza sendoagoak emanez.

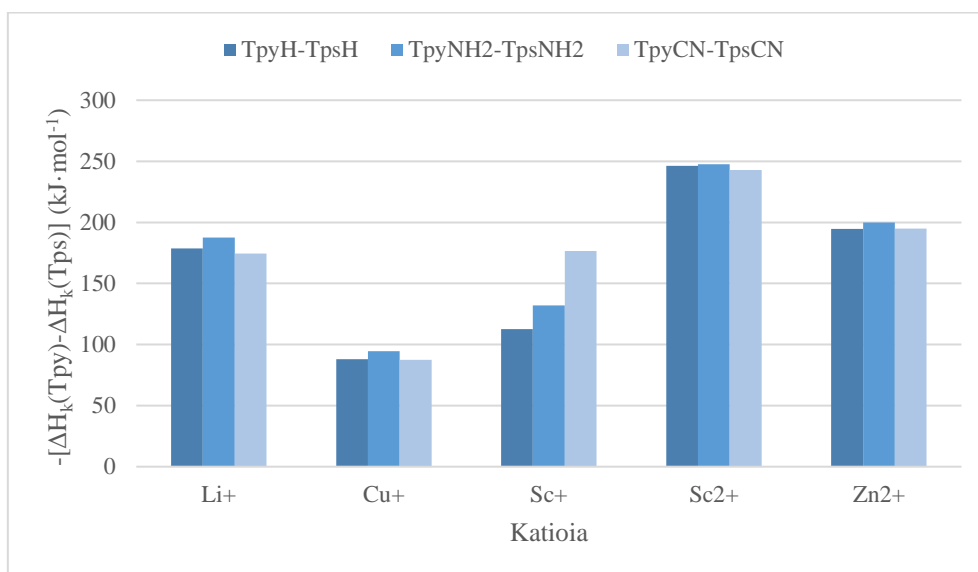
Pincer-en ordezkatzailiek konplexazio energian duten eragina aztertzeko, $[M(tpy-R)]^{n+}$ edo $[M(tps-R)]^{n+}$ metal-*pincer* konplexu mota bakoitzarentzat ordezkatzaila ezberdineko konplexuen arteko konparaketa egin da.

1. *Taula*-ri erreparatuz ia kasu guztietarako esan daiteke mota bakoitzeko metal-*pincer* konplexuetan para posizioan talde elektroemaile baten ($R = NH_2$) presentziak elkarrekintza energia handitzen duela ordezkatzaila neutro batekin ($R = H$) alderatuz. Para posizioan talde elektroerakarle baten ($R = CN$) presentziak ordea elkarrekintza energia txikitu egiten du. Beraz, ligandoaren para posizioan talde elektroemaile edo elektroerakarle baten presentziak, π -elektroien sistema aromatikoaren bitartez *pincer*-aren heteroatomo elektroemaileen (N edo P) orbital emaileetan dentsitate elektronikoa handitu edo txikituko du hurrenez hurren eta horrek era berean elkarrekintzaren indarra handitu edo txikituko du.

Ligandoak mota ezberdinetako ordezkatzailaekin diseinatzeak elkarrekintza energia kontrolatzeko aukera ematen duela erakusten du honek, sistema mota jakin baten elkarrekintza indartu edo ahuldu daitekeelarik. Gainera, diseinurako estrategia hau ahalmen elektroemaile zein elektroerakarle ezberdineko ordezkatzailaekin konbinatuz, printzipioz nahi den heinean elkarrekintza indartu edo ahultzeko aukera eman beharko lukeela adierazten du honek.

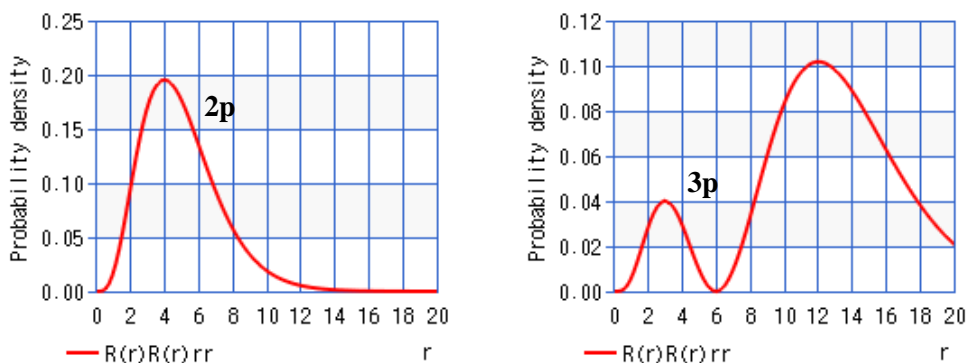
Pincer-en atomo elektroemaileek (N edo P) elkarrekintzan duten eragina aztertzeko, $[M(tpy-R)]^{n+}$ eta $[M(tps-R)]^{n+}$ konplexuen arteko elkarrekintza energia ezberdintasuna aztertu da ordezkatzaila

mota bakoitzeko *pincer* bikoteen artean. Kalkulatutako elkarrekintza energia ezberdintasunak 9. *Irudia*-n grafikoki adierazi dira.



9. Irudia. $[M(tpy-R)]^{n+}$ eta $[M(tps-R)]^{n+}$ konplexuen arteko elkarrekintza energiaren ezberdintasunaren errepresentazio grafikoa katioien arabera antolatuta.

Aztertutako katioi guztientzat elkarrekintza energiaren arteko ezberdintasuna positiboa denez, 9. *Irudia*-n ikusi daitekeen bezala, terpiridinaren konplexuak terfosfininarenak baino termodinamikoki egonkorragoak direla ondorioztatu daiteke. Hori metal-*pincer* loturan parte hartzen duten orbitalen izaerari erreparatuz azaldu daiteke. Metalei dentsitate elektronikoa ematen dieten ligandoen orbitalek, sp^2 motakoak izanik, p orbitalen izaera partziala dute. Distribuzio erradialaren funtzio hidrogenoideekin analogia egiten bada (10. *Irudia*), nitrogenoaren $2p$ orbitalaren ($n = 2, l = 1$) distribuzio erradialaren funtzioak ez du nodorik aurkezten. Aldiz, fosforoaren $3p$ orbitalaren ($n = 3, l = 1$) distribuzio erradialaren funtzioak nodo bat aurkezten du. Ondorioz, pentsa daiteke terfosfininaren fosforo atomoen sp^2 orbital elektroemaileek ere nodo bat izango dutela eta metalaren orbital hartzaileekin ez dela terpiridinaren kasuan bezain interakzio faboragarria emango.

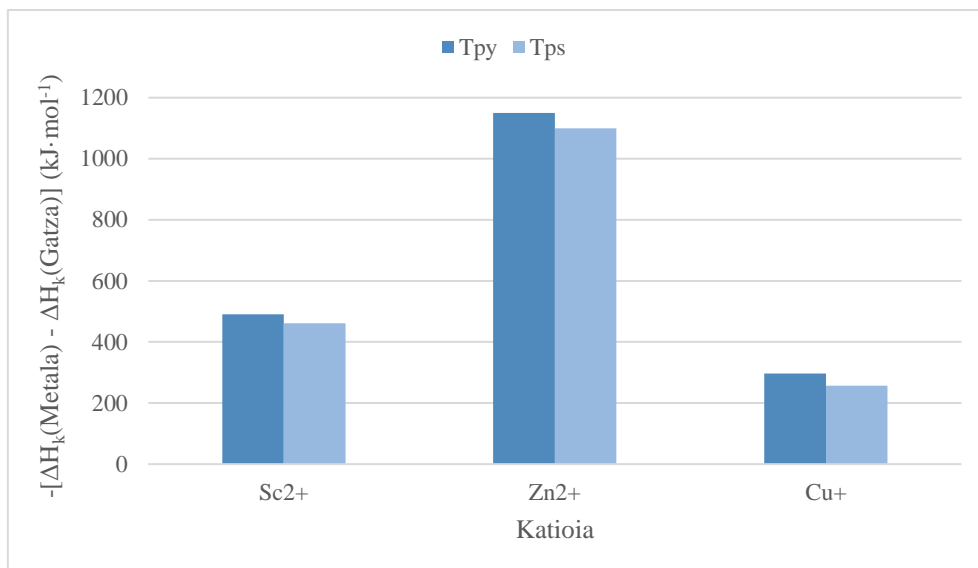


10. Irudia. Hidrogenoaren 2p orbitalaren (ezkerra) eta 3p orbitalaren (eskuina) distribuzio erradialaren funtzioak⁷⁸.

Hala ere, katioi batzuentzat terpiridina eta terfosfinina konplexuen arteko egonkortasun diferentzia handiagoak ikusi daitezke, hau da, Li^+ , Sc^{2+} eta Zn^{2+} katioiek terpiridinarekiko afinitate handiagoa erakusten dute. Konplexu horien egonkortze nabarmenago hori, katioi horiek besteen aurrean polarizagarritasun txikiagoa dutelako izan daiteke. Terpiridinaren polarizagarritasuna terfosfinarena baino txikiagoa denez, terpiridinak katioi ez-polarizagarriekin egiten dituen konplexuek, adibidez Li^+ katioiaren konplexuek, izaera ionikoagoa izango dutela pentsa daiteke eta ondorioz konplexu horiek gehiago egonkortzen dira. Cu^+ katioaren kasuan ordea, izaera polarizagarriagoa duenez, terpiridinarekin ez du lotura hain ionikoa osatuko eta besteekin konparatuz, $[\text{Cu}(\text{tpy-R})]^+$ eta $[\text{Cu}(\text{tps-R})]^+$ konplexuen arteko egonkortasun ezberdintasuna ez da horren nabarmena izango. Sc^+ katioiaren konplexuek seguraski erdibideko portaera bat izango dute, Sc^+ katioiaren polarizagarritasuna erdibidean egongo baita.

Ordezkatzaile ezberdineko *pincer*-ekin osatutako konplexuen arteko konparaketaren bitartez nabarmendu daitezkeen beste ezaugarri bat, ordezkatzailea edozein dela ere ($\text{R} = \text{H}$, NH_2 edo CN) terpiridinarekiko afinitatearen joera berdina aurkezten dutela da. Hau da, Sc^+ katioiaren konplexuak salbuetsiz, ordezkatzaile guztientzat konplexazio energien arteko ezberdintasunek magnitude berdina dute. Horrenbestez, kasu gehienetan *pincer*-aren ordezkatzaileek *pincer* mota ezberdinekiko (terpiridinarekiko edo terfosfinarekiko) metalek duten lehentasunean eraginik ez dutela suposatu daiteke.

Kontraioien presentziak konplexuaren elkarrekintzan duen eragina aztertzeko, $[\text{M}(\text{tpy})]^{n+}$ edo $[\text{M}(\text{tps})]^{n+}$ sistemen eta $[\text{M}(\text{tpy})]\text{X}_n$ edo $[\text{M}(\text{tps})]\text{X}_n$ sistemen arteko elkarrekintza diferentziak kalkulatu dira eta 11. Irudia-n grafikoki adierazi dira.



11. Irudia. $[M(tpy)]^{n+}$ edo $[M(tps)]^{n+}$ sistemen eta $[M(tpy)]X_n$ edo $[M(tps)]X_n$ sistemen arteko elkarrekintza energiaren ezberdintasunaren errepresentazio grafikoa katioien arabera antolatuta.

Lortutako konplexazio energiaren arteko diferentziak positiboak direnez, 11. Irudia-n adierazten den bezala, esan daiteke kontraioien presentziak konplexuak desegonkortzen dituela eta elkarrekintza ahultzen dutela. Katioi metalikoaren inguruan dentsitate elektroniko handiko espezieak jartzeak metalaren inguruneke karga positiboa txikitzea eragingo du eta *pincer*-ek zentro metalikotik erakarpen txikiagoa nabarituko dute.

Kontraioien ondoriozko desegonkortze mailari erreparatzen bazaio, agerian gelditzen da Zn^{2+} katioiaren konplexuak besteak baino askoz gehiago desegonkortzen direla. Honek, $[Zn(tpy)]^{2+}$ eta $[Zn(tps)]^{2+}$ konplexuen elkarrekintzaren izaera ionikoa altua dela adierazi lezake. Cu^+ konplexuen kasuan aldiz, kontraioiaren presentziak maila txikiagoan desegonkortzen ditu konplexuak eta pentsa daiteke elkarrekintzaren izaera kobalentea gailentzen dela. Aurretik aipatu den, Zn^{2+} katioiaren aurrean Cu^+ katioak duen polarizagarritasun handiagoak suposizio horiekin bat dator.

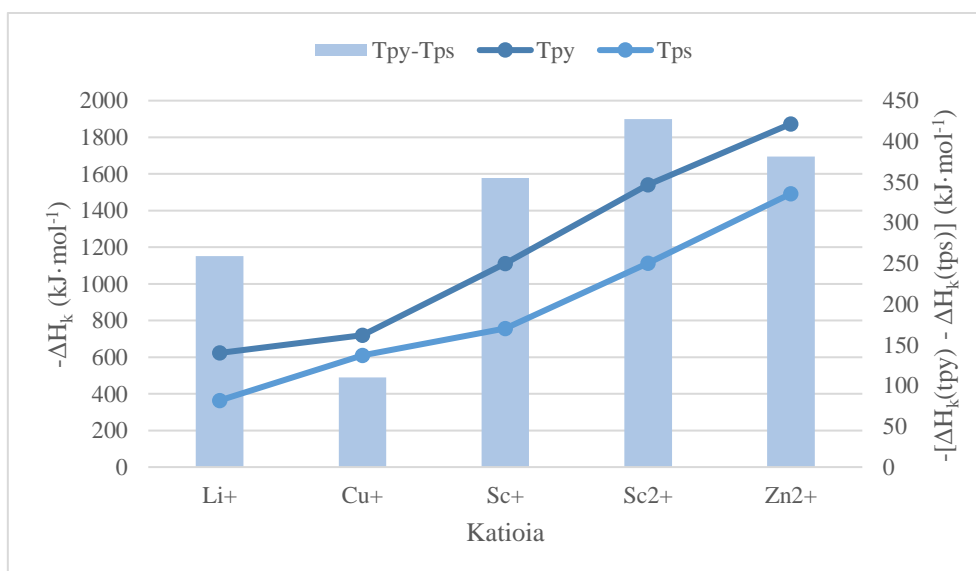
3.2 $[M(tpy)_2]^{n+}$ eta $[M(tps)_2]^{n+}$ sistemak

$[M(tpy)_2]^{n+}$ eta $[M(tps)_2]^{n+}$ sistemen konbinazio guztietarako kalkulatu diren konplexazio energiak 2. Taula-n batzen dira. Sistema hauentzat lortutako elkarrekintzak *pincer* bakarreko sistemekin konparatzen badira, hauek egonkorragoak direla ikusten da. Horrek, *pincer* nahikoa eskuragarri badago behintzat, polimero autokonpongarrien sare supramolekularretan bi *pincer*-ekin osatutako sistemak aurkituko direla baieztatzen du.

2. Taula. $[M(tpy)_2]^{n+}$ eta $[M(tps)_2]^{n+}$ sistementzako kalkulaturako elkarrekintza energiak $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ -etan.

Katioia	Pincer-a	
	Tpy	Tps
Li ⁺	-623.03	-363.86
Sc ⁺	-1111.49	-756.50
Sc ²⁺	-1540.94	-1113.71
Zn ²⁺	-1873.65	-1492.26
Cu ⁺	-719.70	-609.48

Aurreko zatian *pincer* bakarreko sistemen elkarrekintza energian antzeman diren joerak bi *pincer*-ekin osatutako sistemetan mantentzen diren egiaztatzeko, 2. Taula-ko emaitzak 12. Irudia-n grafikoki adierazi dira, baita terpiridinarekin eta terfosfinarekin osatutako sistemen arteko elkarrekintza energien arteko ezberdintasunak ere.



12. Irudia. $[M(tpy)_2]^{n+}$ eta $[M(tps)_2]^{n+}$ sistemen elkarrekintza energien eta beraien arteko ezberdintasunen errepresentazio grafikoa katioien arabera antolatuta.

12. Irudia-k erakusten duenaren arabera, katioien eragina elkarrekintzan *pincer* bakarreko sistemekin konparatuz mantendu egiten da, hau da, Li⁺ katioiak elkarrekintza ahulenak egiten ditu eta Zn²⁺ katioiak aldiz elkarrekintza sendoenak. Joera hau aurreko zatian azaldutakoaren antzera justifikatu daiteke, karga handiagoko katioiak gehiago egonkortuko dira ligandoei zentro metalikoaren erakarpen handiagoa jasango baitute.

Karga berdineko ligandoei dagokienez, kasu honetan konplexua eratzean *pincer* bakarraren elektroio pare ez-lotzaileak ez ezik bi *pincer*-en elektroio pare ez-lotzaileak egongo dira zentro metalikorantz orientatuta. Li⁺ katioiaren tamaina txikia denez, ligandoen sei elektroio pare ez-

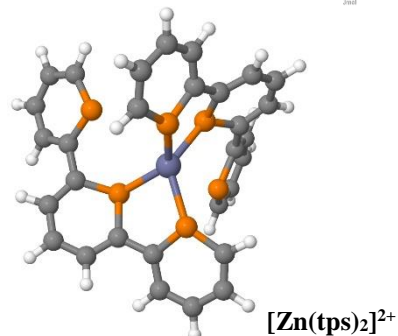
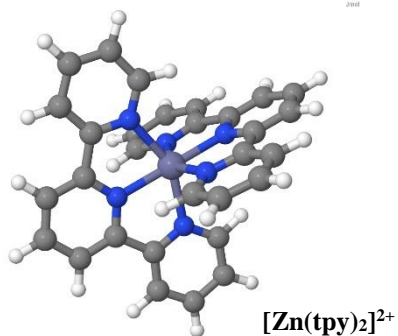
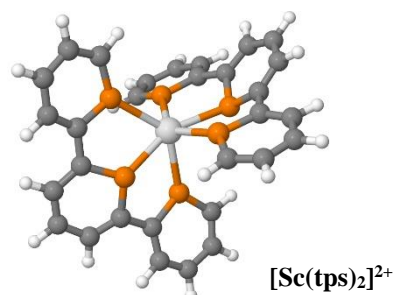
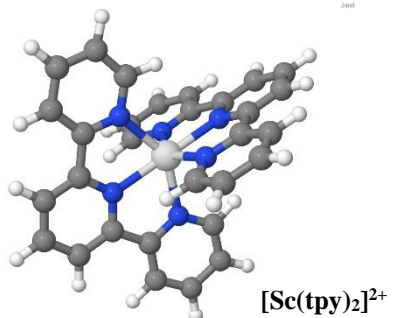
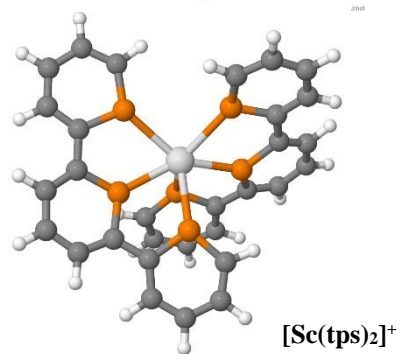
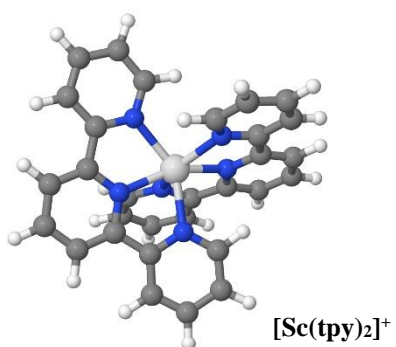
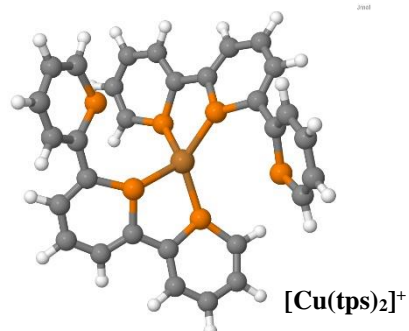
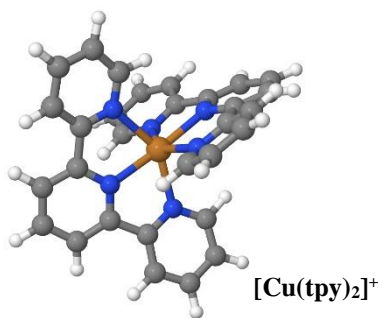
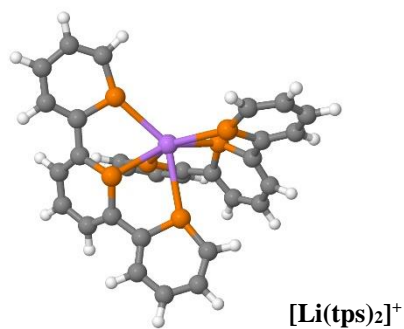
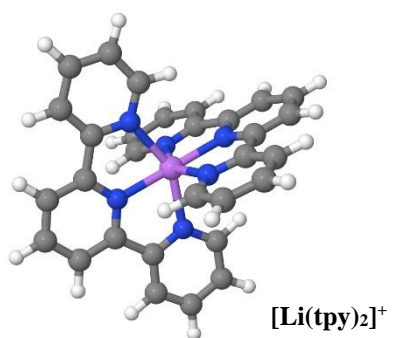
lotzaileen arteko aldarapenak konplexua desegonkortu egingo du. Sc^+ katioia bezalako katioi handiagoen kasuan, *pincer*-en elektroio pare ez-lotzaileak ez dira horrenbeste hurbildu beharko eta katioi horien konplexuak ez dira horrenbeste desegonkortuko efektu honen ondorioz.

$[M(tpy)_2]^{n+}$ eta $[M(tps)_2]^{n+}$ sistemen elkarrekintza energien arteko diferentziari erreparatzen bazaio, kasu honetan ere ikusi daiteke metal-*pincer* konbinazioa edozein dela ere terpiridinarekin osatutako konplexuak egonkorragoak direla. Aurreko zatian aipatu den bezala, *pincer*-en heteroatomo elektroemailea nitrogenoa denean orbital emaile eta hartzailearen artean interakzio faborableagoa ematen dela pentsa daiteke, fosforoaren kasuan orbital emailean nodo bat baitago. Gainera, terfosfininaren kasuan orbital emaileen tamaina handiagoak konplexuen desegonkortzean jokatzen duen paperak garrantzi handiagoa hartu lezake bi *pincer*-ekin osatutako sistemetan. Hau da, zentro metalikoaren karga positiboa mantentzen den bitartean tamaina handiagoko orbital elektroemaile kopurua handitzen denez, elektroio pare ez-lotzaileen arteko aldarapena are gehiago nabarmenduko da.

3.3 $[M(tpy)_2]^{n+}$ eta $[M(tps)_2]^{n+}$ konplexuen optimizatutako egituren azterketa

Konplexu hauen elkarrekintzari buruzko ulermen zabalago bat izateko, metal-*pincer* konbinazio bakoitzarentzat lortutako geometria optimoen egiturak aztertu dira. Egitura horiek elkarrekintza energiaren arabera antolatuta ikusi daitezke 13. Irudia-n, elkarrekintza energia goitik behera handitzen delarik.

Egitura hauei erreparatuz hauteman daitekeen lehenengo berezitasuna terpiridinarekin osatutako konplexuak terfosfininarenak baino simetrikoagoak direla da, hau da, konplexua osatzen duten bi *pincer*-ek zentro metaliko oktaedrikoaren inguruan konfigurazio meridionalarekin eta elkarrekiko perpendikularki lotzeko joera handiagoa aurkezten dute terpiridinaren konplexuek. Efektu hau ere, aurrerago azaltzen diren beste eragin batzuen artean, bereziki terfosfininaren kasuko orbital emaileen tamaina handiagori eta horren ondoriozko errepuksio handiagori sor zaio.



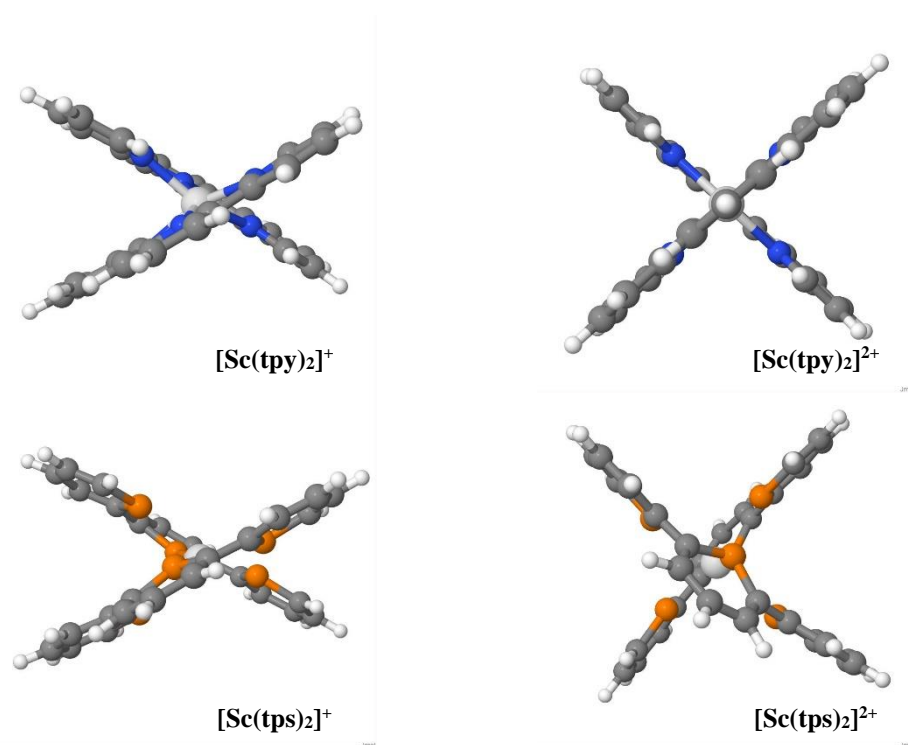
13. Irudia. Metal-pincer komplexuen optimizatutako egiturak.

Konplexu hauek osatzen dituzten ligando tridentatuak, elkarren artean lotura bakunez konektatutako hiru heteriziklo aromatikoko planarrez osatuak daude eta ondorioz lotura bakun horien inguruan biratzeko askatasuna daukate. *Pincer* isolatuen konformazio egonkorrenak aztertzen badira, egitura ez planarrak egonkorragoak direla ikusten da, modu honetan *pincer*-en elektroi pare ez-lotzaileen arteko aldarapen indarrak minimizatzen baitira. Horrenbestez, egitura isolatuetan nulua izango ez den angelu diedro bat (ϕ) definitu ahal izango da X-C-C-X atomoen artean.

Dena den, *pincer* isolatuen eta konplexuak osatzen dituzten konformazioak konparatzen badira, kasu batzuetan *pincer*-ek planaritatea aurkezten dutela ikusten da. Ligandoek konplexatzerakoan hartzen duten bukaerako egituran, zentro metalikoaren inguruko errepulsio elektronikoekin zerikusia duten hiru efektuk parte hartzen dutela pentsa daiteke.

Alde batetik, konplexua osatzen duten katioiaren eta *pincer*-en orbital emaileen arteko tamaina ezberdintasunak konplexuaren simetrikotasunean eragina izango du. Hori garbi ikusi daiteke $[\text{Li}(\text{tpy})_2]^+$ eta $[\text{Li}(\text{tps})_2]^+$ konplexuak konparatzen badira, terfosfinarekin osatutako konplexuaren kasuan elektroi pare ez-lotzaileak handiagoak dira eta elkarren arteko errepulsioak simetrikotasuna galtzea eragiten du, aurretik aipatutako angelu diedroa $\phi \neq 0$ izatea eragingo duelarik.

Bestalde, elkarrekintza energia zenbat eta handiagoa izan *pincer*-ek elkarrekiko perpendikularki kokatzeko joera hartzen dute. Elkarrekintza energiak duen eragina garbi ikusi daiteke $[\text{Sc}(\text{tpy})_2]^+$ eta $[\text{Sc}(\text{tpy})_2]^{2+}$ konplexuak edo $[\text{Sc}(\text{tps})_2]^+$ eta $[\text{Sc}(\text{tps})_2]^{2+}$ konplexuak elkarrekin konparatzen badira, non Sc^{2+} katioiaren konplexuetan metalaren karga Sc^+ katioiaren konplexuetan baino handiagoa izanik, elkarrekintza sendoagoa den. 14. Irudia-n garbi ikusi daiteke nola elkarrekintza sendoeneko konplexuen *pincer*-ak elkarrekiko perpendikularki kokatzen diren. Elkarrekintza ahulenekoak ordea, *pincer* bat bestearekiko biratuta egongo balitz bezala kokatzen dira. Azken modu honetan antolatuta dauden konplexuetan ohikoa da metal-heteroatomo lotura distantzietako lauk antzeko balioa izatea eta beste biek balore handiagoak izatea, metala lau heteroatomotan (bi *pincer* bakoitzetik) zentratuta egongo balitz bezala.



14. Irudia. Metal-pincer konplexuen optimizatutako egiturak albo batetik ikusita.

Azkenik, katioiaren dentsitate elektronikoak konplexuen egituran jokatzen duen papera ikusi daiteke $[\text{Cu}(\text{tps})_2]^+$ eta $[\text{Zn}(\text{tps})_2]^{2+}$ konplexuak gainontzekoekin konparatzen badira. Zentro metalikoaren inguruan dentsitate elektronikoa eta errepulsioa handia denean, konplexua osatzen duen *pincer*-a terfosfinina den kasuan bezala, metalaren dentsitate elektronikoak eragin handia izan dezake konplexuaren geometrian.

Cu^+ eta Zn^{2+} katioiak isoelektronikoak dira eta d^{10} konfigurazioa dute, hau da, d orbitalak guztiz beteak dituzte. Horrelako konfigurazio elektronikoa duten katioietan, konfigurazio oktaedrikoa ez dago energetikoki mesedetuta kristal eremuko egonkortze energia handiago bategatik eta printzipioz konfigurazio oktaedrikoa eta tetraedrikoa energetikoki berdinak dira. $[\text{Cu}(\text{tps})_2]^+$ eta $[\text{Zn}(\text{tps})_2]^{2+}$ konplexuen optimizatutako egituretan, 13. Irudia-n, konplexu hauek konfigurazio tetraedriko moduko bat hartzen dutela ikusi daiteke. Elkarrekintza energiaren eraginarekin gertatzen denaren antzera, kasu hauetan ere metal-heteroatomo lotura distantzietako lauk balore antzekoak hartzen dituzte eta beste bi asko handitzen dira baina kasu hauetan metala lau heteroatomotan nabarmenago zentratzen da.

Beraz, aipatu diren hiru efektuek konplexuen simetrikotasun galera dakarte eta metal-*pincer* elkarrekintza ahultzen dute ligandoen elektroio pare ez-lotzaileak zentro metalikotik aldentzen dituztelako. Hala ere, simetrikotasun galera eta elkarrekintzaren ahultze hau seguraski konplexazio prozesuaren dinamikotasun altuagoarekin batera etorriko da. Horrenbestez, aurretik

aipatutako beste ezaugarri batzuekin batera propietate autokonpongarri onak izango dituen sistema bat proposatzeko orduan parametro baliagarri bat bezala kontsideratu daiteke.

4. Atala

Ondorioak

Lan honetan metal-*pincer* motako hainbat koordinazio konplexuen elkarrekintza konputazionalki aztertu da, irizpide egokien bitartez propietate autokonpongarriak aurkeztuko dituzten polimero metalosupramolekularrak egiteko sistema egokiak proposatzeko helburuarekin. Koordinazio konplexuen elkarrekintzaren izaera bi parametro nagusiren arabera ebaluatu da; konplexuen osagaien izaera kimikoak elkarrekintzaren egonkortasun termodinamikoan eta konplexuen egitura espazialean duten eragina aztertuz alegia.

Azterketa honen bitartez konplexu hauen elkarrekintzaren izaeran parametro askok eragiten dutela ondorioztatu da eta kasu askotan parametro hauen aldaketa elkarren artean korrelazionatuta dagoela ikusi da. Elkarrekintzaren izaera determinatzen duen funtsezko parametroa metal-*pincer* bikotearen aukeraketa da. Aztertutako sistemetan, katioiaren tamaina eta karga handitzean konplexuaren elkarrekintza energia handitzen dela ikusi da. *Pincer*-aren elektroio pare ez-lotzaileen tamaina handitzean ordea, konplexuaren elkarrekintza energia txikitzen da elektroio pare ez-lotzaileen errepulzioagatik. Joera hauek adierazten dutenaren arabera, katioien eta ligandoen polarizagarritasun erlatiboek elkarrekintzaren izaeran paper garrantzitsua jokatzen dute. Konplexuen bi osagaien polarizagarritasuna oso txikia edo oso handia denean elkarrekintza oso ioniko edo kobalenteak osatuko dira, lotura sendoak eta ez-dinamikoak izango direnak. Polarizagarritasun ezberdineko osagaiez osatutako konplexuen kasuan ordea, elkarrekintza ahulagoak baina dinamikoagoak emango dira. Beraz, polimero autokonpongarriak egiteko beharrezkoak diren elkarrekintza dinamikoak lortzeko polarizagarritasun ezberdineko metal-*pincer* bikoteak izango dira sistema egokienak.

Bestalde, *pincer*-en para posizioetan ordezkatzaille elektroerakarleen presentziak konplexuen elkarrekintza energia txikitzen dutela egiaztatu da. Ordezkatzaille elektroemaileen presentziarekin aldiz, konplexuen elkarrekintza energiak handitu daitezkeela egiaztatu da. Ezaugarri hori ahalmen elektroerakarle zein elektroemaile ezberdineko ordezkatzaillearen aukeraketarekin konbinatuz, diseinurako parametro honek nahi den elkarrekintza energiako konplexuak lortzeko aukera eskaintzen duela adierazten du honek. Hala ere, ez dago garbi ezaugarri horren aldaketak konplexuen dinamikotasunean nola eragiten duen.

Kontraioien presentziak elkarrekintza energiak nabarmenki txikitzen dituela ikusi da eta horrek polimero autokonpongarrien sare supramolekularretan bi *pincer*-ekin osatutako konplexuen formazioa energetikoki mesedetuta egongo dela adierazten du, hau da, polimeroan elkargurutzatutako sare supramolekularraren sorrera kontraioiek ez dutela eragotziko adierazten du. Gainera, elkarrekintzan kontraioiek daukaten eragina aztertzeak, konplexuen elkarrekintzaren izaerari buruzko informazioa lortzeko metodo egoki bat izan daiteke.

Pincer bakarrarekin osatutako sistemetan ikusi diren joerak bi *pincer*-ekin osatutako sistemetan mantendu direla ikusi da. Ondorioz, kostu konputazional baxuagoa duten *pincer* bakarreko sistema sinpleagoak mota honetako elkarrekintzak aztertzeko metodo egoki bat izan daitezkeela adierazten du horrek. Dena den, ez dituzte sistema konplexuagoen alderdi guztiak modu adierazgarrian deskribatzen. Hori dela eta, metal-*pincer* bikote askoren arteko aurretiko azterketa eta konparaketarako izan daiteke bereziki interesgarria prozedura hau.

Koordinazio konplexu hauen aspektu geometrikoei dagokienez, metalaren inguruko gehiegizko dentsitate elektronikoak konplexuaren egitura *pincer*-en berezko koordinatzeko modutik aldentzea eragiten duela ikusi da. Simetriaren galera horrek ordea, konplexuen disoziazioa mesedetu dezakeela eta sistema dinamikoagoak eragiten dituela pentsa daiteke. Katioiaren tamaina txikia, ligandoen elektroï pare ez-lotzaileen tamaina handia eta metalaren konfigurazio elektronikoa dira dentsitate elektroniko altuaren eragile nagusiak. Beraz aurretik aipatutako parametroekin batera, parametro hauen kontrola sistema dinamikoak proposatzeko irizpide egokia izan daiteke.

Aurreko guztia kontuan izanik, aztertutako sistemen artean $[\text{Cu}(\text{tpy})_2]^+$, $[\text{Cu}(\text{tps})_2]^+$ eta $[\text{Sc}(\text{tps})_2]^+$ sistemak proposatzen dira trinkotasun mekanikoarekin batera tenperatura baxuetan propietate dinamikoak aurkezteko sistema probableenak bezala. Hala ere, lan honetan kontsideratu diren parametroen azterketaren bitartez bakarrik ezin daiteke sistema hauen egokitasuna zalantzarik gabe bermatu.

Ondorioz, elkarrekintza hauek hobeto ulertzeko eta guztiz karakterizatzeko azterketa sakonago baten beharra dago. EDA analisiak adibidez, elkarrekintza hauen izaera ioniko-kobalenteari buruzko informazio zehatzagoa eskaini dezake eta konplexuen asoziazio-disoziazio prozesuaren zinetikaren azterketa teorikoak, loturaren bizitza denbora kalkulatzeko ahalbideratu dezake loturaren dinamika buruzko funtsezko informazio eskainiko lukeelarik.

Conclusions

In the present work, several metal-pincer type coordination complexes have been computationally studied in order to establish suitable criteria to suggest coordination systems for self-healing metallosupramolecular polymers. The nature of the coordination bonds has been assessed according to two main parameters; which include the effect that the chemical nature of the constituents of the complex have on the thermodynamic stability and the geometrical structure of the final compounds.

This study shows that the nature of the interaction in these complexes is altered by a wide variety of parameters, which are often mutually correlated. The fundamental feature that determines the characteristics of the bond is the metal-pincer pair choice. Within the studied coordination systems, increased interaction energies have been observed for complexes with bigger size and higher charge cations. Inversely and as a result of the repulsion between the lone pairs of the pincers, an increase in the size of the lone pairs comes with decreased interaction energies in the coordination complexes. These trends show that relative polarizabilities of the cations and ligands play a significant role in determining the nature of the interaction. Similar polarizabilities of all of the components in the complex will form strong non-dynamic very ionic or very covalent interactions. However, complexes formed by different polarizabilities will yield weaker yet more dynamic bonds. Therefore, metal-pincer pairs with opposite polarizabilities will be prone to exhibit dynamic properties that are essential for making self-healing polymers.

Additionally, it has been observed that the presence of an electron withdrawing group in the para positions of the pincer decreases the interaction energy, while by the presence of electron donating groups interaction energy is increased. This feature, along with the choice of different type groups with varied electron withdrawing or donating capabilities, offers a useful tool to tune the interaction energy within a wide range of values. Nevertheless, it is unclear how the variation of this feature affects the overall dynamic properties of the complexes.

It has also been noted that the presence of counter ions decreases markedly the interaction energy. This indicates that the formation of complexes composed of two pincers is energetically favoured and that formation of the crosslinked supramolecular networks in the polymer will not be significantly affected by the presence of counter ions. Nonetheless, studying the effect of the counter ions may also give information about the character of the bond.

The tendencies that have been deduced from the systems formed by a single pincer have also been observed in the computationally more demanding complexes formed by two pincers. This

suggests that metal-pincer type coordination interactions could be studied by analysing the simpler single pincer complexes. However, some aspects of the more complex systems are not well described by the simpler versions and as a result, this approach will be particularly interesting for preliminary comparison and analysis of large numbers of metal-pincer pairs.

As for the geometrical aspects of these complexes, it has been found that pincers do not bind in their conventional manner when there is an excessive electronic density around the metal centre. This loss of symmetry may contribute to the dynamism of the bonds. The effects responsible for this excessive electronic density around the metal centre include small sized cations, large sized lone pairs in the ligands and electronic configuration of the metal. Thus, in addition to the aforementioned parameters, control of the latter may be appropriate to make dynamic systems.

Considering all of the above, among the complexes that have been studied $[\text{Cu}(\text{tpy})_2]^+$, $[\text{Cu}(\text{tps})_2]^+$ and $[\text{Sc}(\text{tps})_2]^+$ are proposed as the most probable to present dynamic properties at room temperature together with mechanical strength. In any case, the suitability of these systems cannot be guaranteed by consideration of the parameters assessed in this study alone.

Consequently, to completely characterize and to gain further insight into the nature of these bonds a more extensive study is required. Energy decomposition analysis may provide information about the ionic-covalent character of the bonds and a theoretical study of the kinetics of the association-dissociation process of the complexes may enable calculation of the bond lifetime, which may provide fundamental information about the dynamic properties of the bonds.

Bibliografia

1. Speck, O. & Speck, T. An Overview of Bioinspired and Biomimetic Self-Repairing Materials. *Biomimetics* **4**, 26 (2019).
2. Speck, T., Mülhaupt, R. & Speck, O. Self-Healing in Plants as Bio-Inspiration for Self-Repairing Polymers. in *Self-Healing Polymers: From Principles to Applications* 446 (Wiley, 2013).
3. Lucas, S. S., Von Tapavicza, M., Schmidt, A. M., Bertling, J. & Nellesen, A. Study of quantification methods in self-healing ceramics, polymers and concrete: A route towards standardization. *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* **27**, 2577–2598 (2016).
4. Hager, M. D., Greil, P., Leyens, C., Van Der Zwaag, S. & Schubert, U. S. Self-healing Materials. *Adv. Mater.* **22**, 5424–5430 (2010).
5. Dhanasekaran, R., Sreenatha Reddy, S. & Sai Kumar, A. Application of Self-Healing Polymers to Overcome Impact, Fatigue and Erosion Damages. *Mater. Today Proc.* **5**, 21373–21377 (2018).
6. Malinskii, Y. M., Prokopenko, V. V., Ivanova, N. A. & Kargin, V. A. The self-healing mechanism of cracks in polymers. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **189**, 568–570 (1969).
7. White, S. R. *et al.* Autonomic healing of polymer composites. *Nature* **409**, 794–797 (2001).
8. Blaiszik, B. *et al.* Self-Healing Polymers and Composites. *Annu. Rev. Mater. Res* **40**, 179–211 (2010).
9. Chow, W. S. & Mohd Ishak, Z. A. Smart polymer nanocomposites: A review. *Express Polym. Lett.* **14**, 416–435 (2020).
10. Toohey, K. S., Sottos, N. R., Lewis, J. A., Moore, J. S. & White, S. R. Self-healing materials with microvascular networks. *Nat. Mater.* **6**, 581–585 (2007).
11. Kim, J. R. & Netravali, A. N. Self-healing green polymers and composites. in *Advanced Green Composites* 135–185 (2018).
12. Jin, H. *et al.* Self-healing thermoset using encapsulated epoxy-amine healing chemistry. *Polymer* **53**, 581–587 (2012).
13. Teixeira, R. F. A., Hillewaere, X. K. D., Billiet, S. & Du Prez, F. E. Chemistry of crosslinking processes for self-healing polymers. in *Self-Healing Polymers: From Principles to Applications* 215–246 (2013).
14. Wojtecki, R. J., Meador, M. A. & Rowan, S. J. Using the dynamic bond to access macroscopically responsive structurally dynamic polymers. *Nat. Mater.* **10**, 14–27 (2011).
15. Rowan, S. J., Cantrill, S. J., Cousins, G. R. L., Sanders, J. K. M. & Stoddart, J. F. Dynamic Covalent Chemistry. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **41**, 898–952 (2002).
16. Corbett, P. T. *et al.* Dynamic combinatorial chemistry. *Chem. Soc. Rev.* **106**, 3652–3711 (2006).
17. Syrett, J. A., Becer, C. R. & Haddleton, D. M. Self-healing and self-mendable polymers. *Polym. Chem.* **1**, 978–987 (2010).
18. Chen, X., Wudl, F., Mal, A. K., Shen, H. & Nutt, S. R. New Thermally Remendable Highly Cross-Linked Polymeric Materials. *Macromolecules* **36**, 1802–1807 (2003).

19. Liu, Y. L. & Chuo, T. W. Self-healing polymers based on thermally reversible Diels-Alder chemistry. *Polym. Chem.* **4**, 2194–2205 (2013).
20. Bergman, S. D. & Wudl, F. Mendable polymers. *J. Mater. Chem.* **18**, 41–62 (2008).
21. Chung, C. M., Roh, Y. S., Cho, S. Y. & Kim, J. G. Crack healing in polymeric materials via photochemical [2+2] cycloaddition. *Chem. Mater.* **16**, 3982–3984 (2004).
22. Canadell, J., Goossens, H. & Klumperman, B. Self-healing materials based on disulfide links. *Macromolecules* **44**, 2536–2541 (2011).
23. Matxain, J. M., Asua, J. M. & Ruipérez, F. Design of new disulfide-based organic compounds for the improvement of self-healing materials. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 1758–1770 (2016).
24. Irigoyen, M., Fernández, A., Ruiz, A., Ruipérez, F. & Matxain, J. M. Diselenide Bonds as an Alternative to Outperform the Efficiency of Disulfides in Self-Healing Materials. *J. Org. Chem.* **84**, 4200–4210 (2019).
25. Higaki, Y., Otsuka, H. & Takahara, A. A thermodynamic polymer cross-linking system based on radically exchangeable covalent bonds. *Macromolecules* **39**, 2121–2125 (2006).
26. Yuan, C., Rong, M. Z., Zhang, M. Q., Zhang, Z. P. & Yuan, Y. C. Self-healing of polymers via synchronous covalent bond fission/radical recombination. *Chem. Mater.* **23**, 5076–5081 (2011).
27. Takeda, K., Unno, H. & Zhang, M. Polymer reaction in polycarbonate with Na₂CO₃. *J. Appl. Polym. Sci.* **93**, 920–926 (2004).
28. Zheng, P. & McCarthy, T. J. A surprise from 1954: Siloxane equilibration is a simple, robust, and obvious polymer self-healing mechanism. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 2024–2027 (2012).
29. J.-M. Lehn. Supramolecular Chemistry-Scope and Perspectives Molecules, Supermolecules, and Molecular Devices (Nobel Lecture). *Angew. Chemie Int. Ed. English* **27**, 89–112 (1988).
30. Aida, T., Meijer, E. W. & Stupp, S. I. Functional supramolecular polymers. *Science* **335**, 813–817 (2012).
31. Lehn, J. M. From supramolecular chemistry towards constitutional dynamic chemistry and adaptive chemistry. *Chem. Soc. Rev.* **36**, 151–160 (2007).
32. Berl, V., Schmutz, M., Krische, M. J., Khoury, R. G. & Lehn, J. M. Supramolecular polymers generated from heterocomplementary monomers linked through multiple hydrogen-bonding arrays - Formation, characterization, and properties. *Chem. - A Eur. J.* **8**, 1227–1244 (2002).
33. Sijbesma, R. P. *et al.* Reversible polymers formed from self-complementary monomers using quadruple hydrogen bonding. *Science* **278**, 1601–1604 (1997).
34. Cordier, P., Tournilhac, F., Soulié-Ziakovic, C. & Leibler, L. Self-healing and thermoreversible rubber from supramolecular assembly. *Nature* **451**, 977–980 (2008).
35. Hohlbein, N., Tapavicza, M. Von, Nellesen, A. & Schmidt, A. M. Self-Healing Ionomers. in *Self-Healing Polymers: From Principles to Applications* 315–334 (2013).
36. Kalista, S. J., Ward, T. C. & Oyetunji, Z. Self-healing of poly(ethylene-co-methacrylic acid) copolymers following projectile puncture. *Mech. Adv. Mater. Struct.* **14**, 391–397 (2007).

37. Varley, R. J., Shen, S. & van der Zwaag, S. The effect of cluster plasticisation on the self healing behaviour of ionomers. *Polymer* **51**, 679–686 (2010).
38. Burattini, S. *et al.* A self-repairing, supramolecular polymer system: Healability as a consequence of donor-acceptor π - π Stacking interactions. *Chem. Commun.* 6717–6719 (2009).
39. Hart, L. R. *et al.* Perylene as an electron-rich moiety in healable, complementary π - π Stacked, supramolecular polymer systems. *Polymer* **69**, 293–300 (2015).
40. Zhang, M. *et al.* Self-healing supramolecular gels formed by crown ether based host-guest interactions. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **51**, 7011–7015 (2012).
41. Wang, M., Nudelman, F., Matthes, R. R. & Shaver, M. P. Frustrated Lewis Pair Polymers as Responsive Self-Healing Gels. *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 14232–14236 (2017).
42. Yang, Y. & Urban, M. W. Self-healing polymeric materials. *Chem. Soc. Rev.* **42**, 7446–7467 (2013).
43. Yang, Y. & Urban, M. W. Self-Healing of Polymers via Supramolecular Chemistry. *Adv. Mater. Interfaces* **5**, 1–19 (2018).
44. Li, C. H. & Zuo, J. L. Self-Healing Polymers Based on Coordination Bonds. *Adv. Mater.* **1903762**, 1–29 (2019).
45. Whittell, G. R., Hager, M. D., Schubert, U. S. & Manners, I. Functional soft materials from metallopolymers and metallosupramolecular polymers. *Nat. Mater.* **10**, 176–188 (2011).
46. Mauro, M. Dynamic Metal–Ligand Bonds as Scaffolds for Autonomously Healing Multi-Responsive Materials. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 2090–2100 (2018).
47. Mozhdzhi, D., Ayala, S., Cromwell, O. R. & Guan, Z. Self-healing multiphase polymers via dynamic metal-ligand interactions. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 16128–16131 (2014).
48. Fustin, C. A., Guillet, P., Schubert, U. S. & Gohy, J. F. Metallo-supramolecular block copolymers. *Adv. Mater.* **19**, 1665–1673 (2007).
49. Harrington, M. J., Masic, A., Holten-Andersen, N., Waite, J. H. & Fratzl, P. Iron-clad fibers: A metal-based biological strategy for hard flexible coatings. *Science* **328**, 216–220 (2010).
50. Holten-Andersen, N. *et al.* pH-induced metal-ligand cross-links inspired by mussel yield self-healing polymer networks with near-covalent elastic moduli. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **108**, 2651–2655 (2011).
51. Fullenkamp, D. E., He, L., Barrett, D. G., Burghardt, W. R. & Messersmith, P. B. Mussel-inspired histidine-based transient network metal coordination hydrogels. *Macromolecules* **46**, 1167–1174 (2013).
52. Burnworth, M. *et al.* Optically healable supramolecular polymers. *Nature* **472**, 334–337 (2011).
53. Li, C. H. *et al.* A highly stretchable autonomous self-healing elastomer. *Nat. Chem.* **8**, 618–624 (2016).
54. Lai, J. C. *et al.* A rigid and healable polymer cross-linked by weak but abundant Zn(II)-carboxylate interactions. *Nat. Commun.* **9**, (2018).
55. Sato, T. *et al.* Rapid self-healable poly(ethylene glycol) hydrogels formed by selective metal-phosphate interactions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 10628–10635 (2013).

56. Casuso, P. *et al.* Injectable and Self-Healing Dynamic Hydrogels Based on Metal(I)-Thiolate/Disulfide Exchange as Biomaterials with Tunable Mechanical Properties. *Biomacromolecules* **16**, 3552–3561 (2015).
57. Qin, H. *et al.* Dynamic Au-Thiolate Interaction Induced Rapid Self-Healing Nanocomposite Hydrogels with Remarkable Mechanical Behaviors. *Chem* **3**, 691–705 (2017).
58. Zhang, L. *et al.* A Highly Efficient Self-Healing Elastomer with Unprecedented Mechanical Properties. *Adv. Mater.* **31**, 32–34 (2019).
59. Yount, W. C., Juwarker, H. & Craig, S. L. Orthogonal Control of Dissociation Dynamics Relative to Thermodynamics in a Main-Chain Reversible Polymer. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 15302–15303 (2003).
60. Bode, S. *et al.* Self-healing polymer coatings based on crosslinked metallosupramolecular copolymers. *Adv. Mater.* **25**, 1634–1638 (2013).
61. Bode, S. *et al.* Self-healing metallopolymers based on cadmium bis(terpyridine) complex containing polymer networks. *Polym. Chem.* **4**, 4966–4973 (2013).
62. Gerth, M. *et al.* Supramolecular assembly of self-healing nanocomposite hydrogels. *Macromol. Rapid Commun.* **35**, 2065–2070 (2014).
63. Kupfer, S. *et al.* Self-healing mechanism of metallopolymers investigated by QM/MM simulations and Raman spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 12422–12432 (2014).
64. Bode, S. *et al.* Correlation between scratch healing and rheological behavior for terpyridine complex based metallopolymers. *J. Mater. Chem. A* **3**, 22145–22153 (2015).
65. Cramer, C. J. *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*. (Wiley, 2004).
66. Levine, I. N. *Quantum Chemistry*. (Pearson, 2014).
67. Born, M. & Oppenheimer, J. R. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Ann. Phys.* **84**, 457–484 (1927).
68. Gangopadhyay, G. & Dutta-Roy, B. The Born–Oppenheimer approximation: A toy version. *Am. J. Phys.* **72**, 389–392 (2004).
69. Szabo, A. & Ostlund, N. S. *Modern quantum chemistry: Introduction to advanced electronic structure theory*. (Dover Publications, 1996).
70. Bakken, V. & Helgaker, T. The efficient optimization of molecular geometries using redundant internal coordinates. *J. Chem. Phys.* **117**, 9160–9174 (2002).
71. Lewars, E. G. The Concept of the Potential Energy Surface. in *Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics: Third Edition 2016* 1–728 (2016).
72. M. J. Frisch *et al.*, Gaussian 16, Revision A.03, Gaussian Inc., Wallingford, CT2016.
73. P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.*, 1964, 136, B864.
74. W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.*, 1965, 140, A1133.
75. Chai, J. Da & Head-Gordon, M. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 6615–6620 (2008).
76. Hehre, W. J., Ditchfield, K. & Pople, J. A. Self-consistent molecular orbital methods. XII.

- Further extensions of gaussian-type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules. *J. Chem. Phys.* **56**, 2257–2261 (1972).
77. Krishnan, R., Binkley, J. S., Seeger, R. & Pople, J. A. Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions. *J. Chem. Phys.* **72**, 650–654 (1980).
78. Radial wave function of hydrogen (chart) Calculator. (Ekainaren 16, 2020) <https://keisan.casio.com/exec/system/1224054805> -tik berreskuratua.