

**THEORETICAL APPROCH OF THE LIGAND COORDINATION IN
 $\text{Ln}(\text{}^t\text{BuNC}(\text{CH}_3)\text{N}^t\text{Bu})_3$ Ln = Y, La, Lu**

S. Bouchekioua^{1,2*}, N. Ouddai²

¹Faculté des Sciences Exactes, Université Hamma Lakhdar El-Oued, 39000 El-Oued, Algérie

²Laboratoire de Chimie des Matériaux et des Vivants : Activité et Réactivité, Faculté des Sciences de la Matière, Université Batna 1, Algérie

Received: 17 January 2018 / Accepted: 30 July 2018 / Published online: 01 September 2018

ABSTRACT

The theoretical study carried by the quantum DFT method on the coordination mode of ligand amidinate to lanthanide in the series $\text{Ln}(\text{}^t\text{BuNC}(\text{CH}_3)\text{N}^t\text{Bu})_3$ where Ln = Y, La, and Lu, showed interesting results. A distorted trigonal prismatic structure ($\theta = 30^\circ$) is obtained. The lanthanide-amidinate bond has a covalent contribution (20%), confirmed by the presence of molecular orbitals metal and nitrogen character.

These two results with those found in previous works; gave a correlation between the covalent percentage of the bond and the geometric distortion θ .

The quantum descriptors of the conceptual DFT describe the compounds studied as weak electrophiles ($\mu = 0.9\text{eV}$).

From our theoretical analysis emerge a good candidate for heterogeneous catalysis.

Keywords: DFT; lanthanides; amidinates; torsion angle; BDE.

Author Correspondence, e-mail: bouchekioua-saad@univ-eloued.dz

doi: <http://dx.doi.org/10.4314/jfas.v10i3.31>

1. INTRODUCTION

le ligand amidinate est un ligand chélatant; bidenté et présente un système à trois atomes de forme générale $[\text{RNC}(\text{R}')\text{NR}]^-$. Un des intérêts de ce ligand est la possibilité de pouvoir



moduler ses propriétés topologiques et électroniques en fonction de la nature des substituants portés par les atomes d'azote et le carbone central. La complexation des amidinates aux métaux de transitions a fait l'objet d'études approfondies [1-6]. En chimie de coordination les amidinates ont été utilisés comme ligands auxiliaires très importants dans les processus catalytiques en raison de leur mode de liaison [7-11]. Récemment les amidinates sont identifiés comme précurseurs appropriés pour déposer des films minces en microélectronique. En effet, la technique Atomic Layer Deposition (ALD) est aujourd'hui considérée comme étant la méthode ayant le plus de potentiel pour produire des films conformes et très minces avec un très bon contrôle de l'épaisseur [12-14].

L'objectif de notre projet de recherche est de compléter l'étude expérimentale des complexes tri-amidinates de lanthanides, de formule générale $\text{Ln}(\text{tBuNC}(\text{CH}_3)\text{N}^t\text{Bu})_3$ où $\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{et Lu}$; synthétisés par Charles H. Winter et son équipe [15].

Aux moyens de calculs quantiques, nous allons pouvoir proposer des explications aux comportements observés expérimentalement. La modélisation moléculaire nous apportera une compréhension fine des phénomènes.

L'activité de recherche que nous proposons s'insère dans une continuité d'une longue expérience depuis de nombreuses années dans la compréhension théorique de la structure électronique des composés de terres rares [16-20].

2. MÉTHODOLOGIE DE CALCULS

Les calculs quantiques ont été effectués sur les tri-amidinates de lanthanides $\text{Ln}(\text{tBuNC}(\text{CH}_3)\text{N}^t\text{Bu})_3$ où $\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}$ et Lu , en méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant le programme ADF. Les géométries optimisées sans contrainte de symétrie sont obtenues avec la fonctionnelle GGA PW91 et la base TZP (Triple Zeta Polarisé) [21-23]. L'approximation des cœurs gelés a été utilisée pour les orbitales de cœur, l'orbitale 1s pour l'azote, et le carbone, 4p et 5p pour les lanthanides, en incluant les corrections relativistes au moyen de l'hamiltonien ZORA (Zero-Order Regular Approximation) [24]. Le paramètre d'intégration et le critère de convergence énergétique ont été fixés à 6 et 10^{-6} respectivement.

L'ensemble des calculs AIM (Atoms In Molecules) a été réalisé à l'aide du programme DGrid/Basin [25], et Le programme Chemcraft 1.4 [26] a été utilisé pour la représentation des points critiques.

La décomposition de l'énergie de liaison, en répulsion de Pauli, interaction stérique totale, et l'interaction orbitélaire [27] développé par Ziegler et intégrée dans le programme ADF [28].

3. RÉSULTATS ET DESCUSSION

3.1. Analyse topologique et structurale

Les paramètres géométriques optimisés (voir Figure 1) et les données expérimentales disponibles sont résumés dans le Tableau 1, (Les valeurs en *Italique* sont les données cristallographiques), un bon accord entre les deux valeurs est obtenu, les distances Ln-N sont surestimées, cette déviation a été observée dans les travaux antérieurs [16, 29]. On note également que les trois distances C1–N1, C1–N2 et C11–N3 sont proches à (1.330 Å) (voir Tableau 1) et se situent entre une liaison simple (1.46 Å) [30] et une liaison double (1.21 Å) [31, 32] ce qui semble indiquer une délocalisation de la charge électronique sur le squelette N–C–N. La somme des angles autour du lanthanide est d'environ 320° (voir Tableau 1), la déviation par rapport à 270° mesure le degré de distorsion de la structure (voir Figure 1).

Le ligand amidinate se coordonne sur le métal en formant un cycle à quatre chaînons. La géométrie obtenue est prismatique à base triangulaire légèrement déformée (voir Figure 1). Le ligand amidinate est bidenté au métal, ce mode de liaison est confirmé par l'analyse AIM (Atom In Molecule) (voir Figure 2 et Tableau 2).

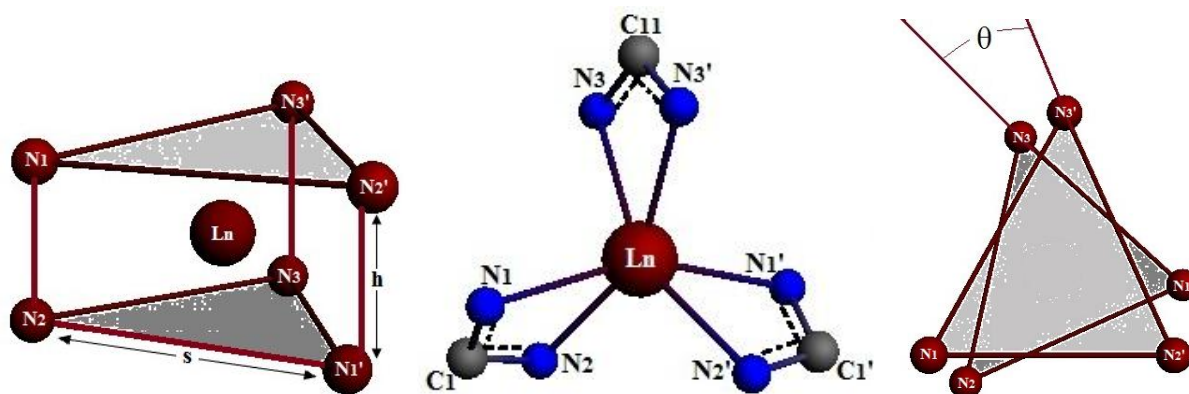


Fig.1. Structure optimisée du système $\text{Ln}(\text{}^t\text{BuNC}(\text{CH}_3)\text{N}^t\text{Bu})_3$ où Ln = La, Y, Lu

Tableau 1. Paramètres structuraux des complexes tri-amidinate lanthanide

Longueurs de liaisons (Å)			
	La	Y	Lu
Ln-N	2.523 / 2.539	2.379 / 2.385	2.324 / 2.370
C1-N1	1.330 / 1.343	1.330 / 1.340	1.329 / 1.352
C1-N2	1.327 / 1.332	1.331 / 1.336	1.331 / 1.377
C11-N3	1.328 / 1.332	1.331 / 1.330	1.331 / 1.325
Angles (°)			
N1-Ln-N3'	109 / 109	106 / 106	105 / 105
N1-Ln-N2'	105 / 105	104 / 105	104 / 104
N2'-Ln-N3'	106 / 107	105 / 106	104 / 106
N2-Ln-N3	106 / 108	104 / 106	103 / 106
N2-Ln-N1'	105 / 105	105 / 105	105 / 104
N1'-Ln-N3	109 / 109	105 / 106	104 / 105
θ (°)	28	31	31
h (Å)	2.2	2.2	2.2
s (Å)	4.0	3.7	3.7

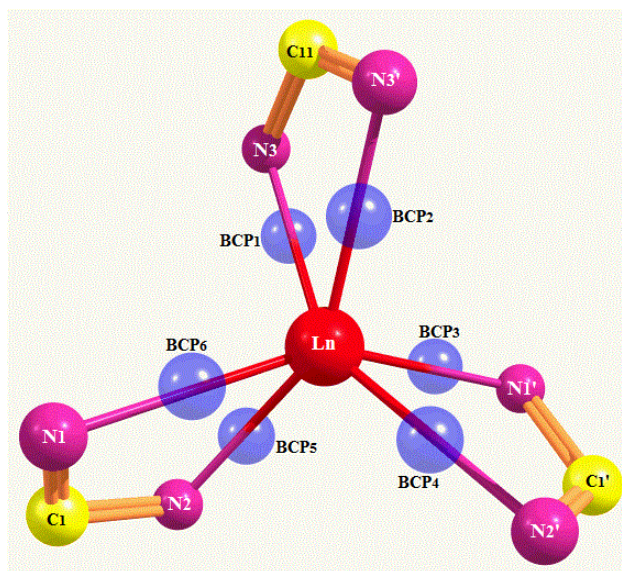


Fig.2. Complexes $\text{Ln}(\text{}^t\text{BuNC}(\text{CH}_3)\text{N}^i\text{Bu})_3$ où $\text{Ln} = \text{La, Y et Lu}$ Les points critiques de liaisons sont figurés par des points bleus

Tableau 2. Les propriétés topologiques des points critiques BCP des complexes $\text{Ln}(\text{tBuNC}(\text{CH}_3)\text{N}^t\text{Bu})_3$ (Ln = La, Y et Lu)

Complexe	Points Critiques	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$ V /G$	H(r)
Ln	BCP1	0.056	0.184	1.119	-0.006
	BCP2	0.057	0.187	1.125	-0.007
	BCP3	0.055	0.180	1.117	-0.006
	BCP4	0.056	0.183	1.119	-0.006
	BCP5	0.057	0.185	1.124	-0.007
	BCP6	0.056	0.183	1.120	-0.006

3.2. Analyse descriptive de la réactivité

Une analyse détaillée de la liaison lanthanide-amidinate est effectuée par la décomposition de l'énergie de Zigler-Rauk [33, 27-28], méthode implémentée dans le code ADF. La séparation entre les différentes contributions (voir équation 1), donne un aperçu sur la nature de la liaison; une partie stérique E_{str} et une partie d'interaction covalente $E_{\text{orbi} + \text{pauli}}$ selon le modèle de Morokuma [34-37].

$$\text{BDE} = \Delta E_{\text{str}} + \Delta E_{\text{orb}} = \Delta E_{\text{ele}} + \Delta E_{\text{pauli}} + \Delta E_{\text{orb}} = \Delta E_{\text{orb}+\text{pauli}} + \Delta E_{\text{ele}} \quad (1)$$

ΔE_{ele} est l'énergie d'interaction électrostatique entre les fragments, ΔE_{pauli} est la répulsion de Pauli se référant aux interactions répulsives entre les fragments, ΔE_{orb} explique principalement l'interaction entre les orbitales occupées et vacantes [38], la somme des deux termes mesure le degré de covalence de la liaison. Le Tableau 3 regroupe les différentes contributions de l'énergie de liaison des fragments pour les trois complexes.

Les résultats obtenus (voir Tableau 3) méritent une attention particulière. En effet la contribution covalente dans la liaison lanthanide-amidinate calculée dans les trois composés est significative. Le caractère covalent de cette liaison est justifié par la présence d'orbitales moléculaires, comportant une importante contribution métallique et azotée (voir Figure 3).

La comparaison de ces résultats avec ceux trouvés dans nos travaux antérieurs, montre une évolution progressive de la covalence (voir Tableau 4 et Figure 4). La liaison dans les lanthanide-guanidates est purement ionique [16]. La série des complexes d'ytterbium en

présence de différents ligands chélatants comme les triflates, tosylates...etc; révèle un léger caractère covalent [39]. Il est clair que l'effet du ligand amidinate sur la nature de la liaison est prépondérant.

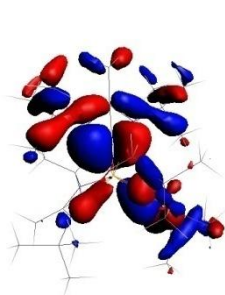
Les structures optimisées des complexes étudiées possèdent un écart énergétique HOMO-LUMO important (voir Figure 5); traduisant une bonne stabilité de ces derniers. Les descripteurs quantiques issus de la DFT conceptuelle [40-42], fournissent des informations précises sur la réactivité des composés en question. Le potentiel chimique μ (équation 2), la dureté chimique η (équation 3) et l'indice d'électrophilicité ω (équation 4); sont les paramètres choisis pour décrire la réactivité des composés étudiés, les valeurs calculées sont visualisées dans le Tableau 5.

$$\mu = \frac{E_H + E_L}{2} \quad (2) \quad \eta = \frac{E_L - E_H}{2} \quad (3) \quad \omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (4)$$

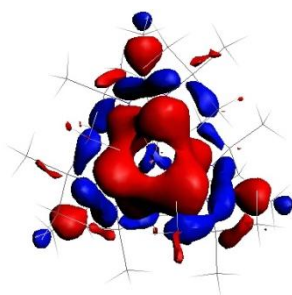
Les résultats obtenus indiquent une grande similitude entre les propriétés réactives des trois complexes; traduisant l'absence d'effet du métal. Les tri-amidates des lanthanides possèdent des énergies des LUMO hautes en énergie et des électrophilicités faibles (voir Tableau 5) et sont qualifiés comme bases de Lewis très faibles en comparaison aux résultats des travaux antérieurs [39].

Tableau 3. Energies (eV) de décomposition de la liaison lanthanide-amidinate dans les complexes $\text{Ln}(\text{}^t\text{BuNC}(\text{CH}_3)\text{N}^t\text{Bu})_3$ où Ln = La, Y et Lu.

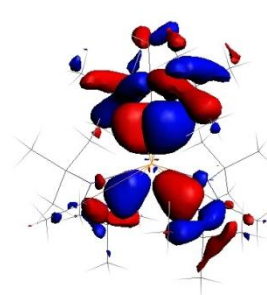
Ln	E_{pauli}	E_{orb}	E_{elec}	BDE	%covalent	%ionique
La	10.92	-21.09	-44.99	-55.16	18	82
Y	9.06	-22.68	-45.04	-58.66	23	77
Lu	10.20	-23.98	-46.51	-60.29	23	77

HOMO -8

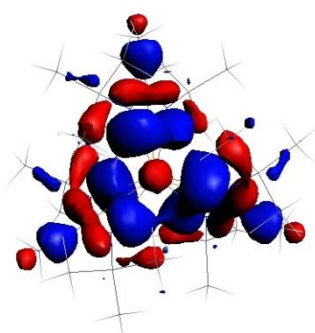
E = -6.47 eV
%N = 43
%Y = 9 (d)



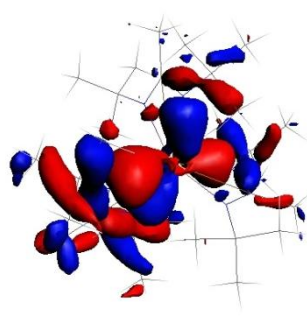
E = -6.63 eV
%N = 44
%Lu = 21(s)



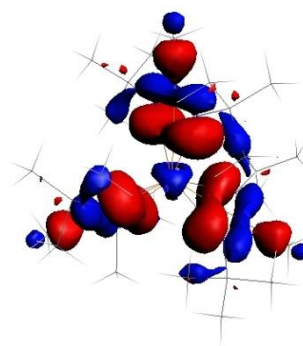
E = -6.34 eV
%N = 46
%La = 10 (d)

HOMO -6

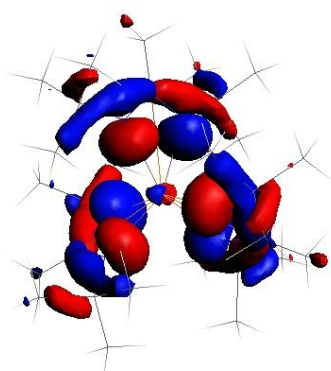
E = -6.28 eV
%N = 53
%Y = 14 (s)



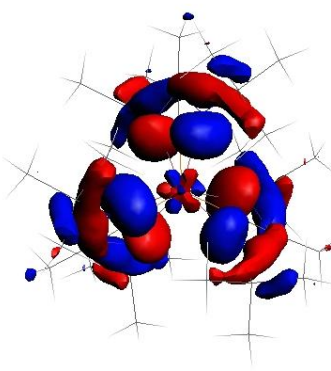
E = -6.47 eV
%N = 41
%Lu = 10 (d)



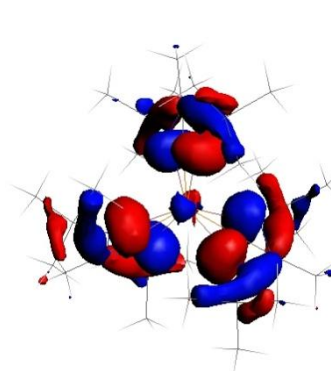
E = -5.85 eV
%N = 58
%La = 11 (s)

HOMO -5

E = -5.83 eV
%N = 71
%Y = 1 (p)



E = -5.77 eV
%N = 65
%Lu = 7 (f)

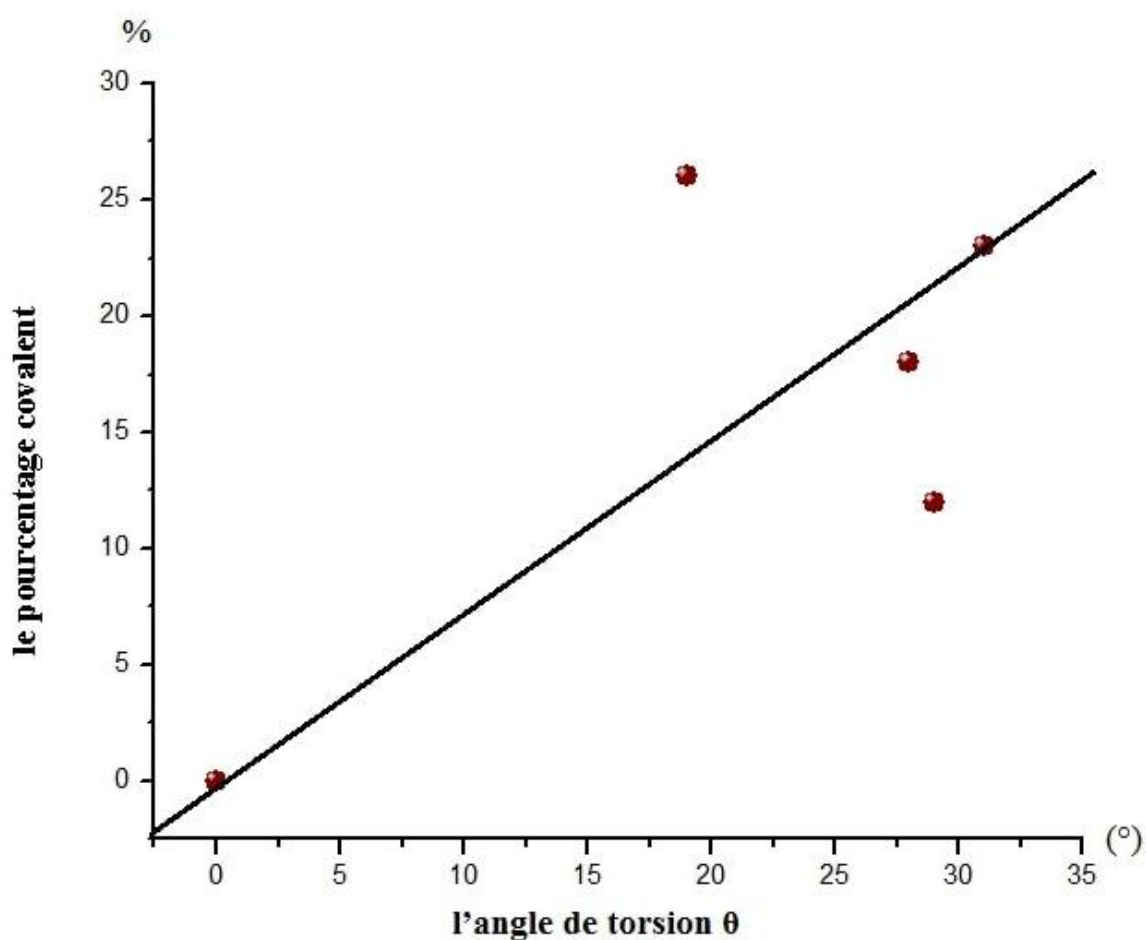


E = -5.77 eV
%N = 68
%La = 2 (f)

Fig.3. Orbitales moléculaires des complexes $\text{Ln}(\text{}^t\text{BuNC}(\text{CH}_3)\text{N}^t\text{Bu})_3$ où Ln = La, Y et Lu

Tableau 4. Angle de distorsion θ et pourcentage covalent des amidinates, guanidates et triflates des lanthanides

	Y(guan) ₃	La(amid) ₃	Yb(otf) ₃	Y(amid) ₃	Lu(amid) ₃
angle de distorsion θ	19	28	29	31	31
% covalent	26	18	12	23	23

**Fig.4.** Corrélation entre angle de distorsion θ et pourcentage covalent

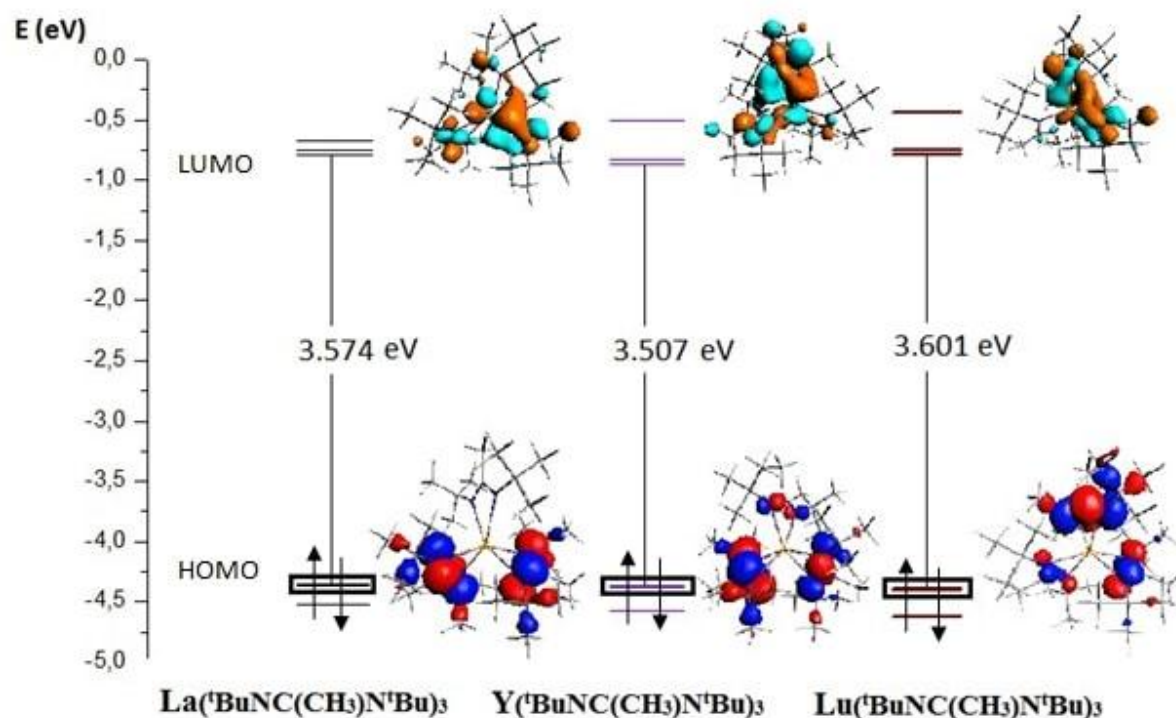


Fig.5. Diagramme orbitalaire obtenu en méthode DFT des complexes $\text{Ln}(\text{BuNC}(\text{CH}_3)\text{N}^t\text{Bu})_3$ (Ln = La, Y et Lu)

Tableau 5. les paramètres de la réactivité de $\text{Ln}(\text{BuNC}(\text{CH}_3)\text{N}^t\text{Bu})_3$ où Ln = La, Y et Lu

Ln	E_H	E_L	μ	η	ω
La	-4.358	-0.784	-2.571	1.787	0.925
Y	-4.368	-0.861	-2.614	1.753	0.974
Lu	-4.394	-0.793	-2.593	1.800	0.933

4. CONCLUSION

L'approche théorique réalisée sur trois tri-amidates de lanthanides, a montré l'existence d'une structure prismatique trigonale distordue ($\theta = 30^\circ$). Les valeurs calculées des descripteurs quantiques de la réactivité caractérisent les composés étudiés comme des acides de Lewis faiblement électrophiles.

La décomposition énergétique ainsi que la composition orbitalaire des tri-amidates de lanthanide, confirment la présence d'une contribution covalente dans la liaison lanthanide-amidate.

La comparaison des résultats avec ceux trouvés dans nos travaux antérieurs, a révélé l'existence d'une corrélation entre le pourcentage covalent dans la liaison du ligand chélatant bidenté et l'angle de torsion θ .

De notre analyse théorique a émergé des composés possédant des propriétés prometteuses en catalyse hétérogène.

5. RÉFÉRENCES

- [1] Edelmann FT. *Coord. Chem. Rev.* 137, 1994, doi:10.1016/0010-8545(94)03012-F
- [2] Barker J, Kilner M. *Coord. Chem. Rev.* 133, 1994, doi:10.1016/0010-8545(94)80059-6
- [3] Boere R T, Klassen V, Wolmershauser G. *Can. J. Chem.* 78, 2000, doi:10.1139/v00-063
- [4] Coles M.P., *Dalton Trans.* 2006, 0 (6), doi:10.1039/B515490A
- [5] Volkis V, Lisovskii A, Tumanskii B, Shuster M, Eisen M S. *Organometallics.* 25, 2006, doi:10.1021/om0602198
- [6] Xia A, El-Kaderi H M, Heeg M J, Winter C H. *J. Organomet. Chem.* 682, 2003, doi:10.1016/S0022-328X(03)00787-3
- [7] Dagorne S, Guzei I A, Coles M P, Jordan R F. *J. Am. Chem. Soc.* 122, 2000, doi:10.1021/ja992104j
- [8] Dagorne S, Jordan R F, Young V G. *Organometallics.* 18, 1999, doi:10.1021/om990472q
- [9] Coles M P, Swenson D C, Jordan R F, Young V G, *Organometallics*, 16, 1997, doi:10.1021/om9706323
- [10] Coles M P, Swenson D C, Jordan R F, Young V G, *Organometallics*, 17, 1998, doi:10.1021/om9802358
- [11] Talarico G, Budzelaar P H M, *Organometallics.* 19, 2000, doi:10.1021/om000622t
- [12] Leskela M, Li W M , Ritala M. *Semicond. Semimetals.* 65, 1999, doi:10.1016/S0080-8784(08)62606-X
- [13] Leskela M, Ritala M. *Thin Solid Films.* 409, 2002, doi:10.1016/S0040-6090(02)00117-7
- [14] Leskela M, Ritala M. *Angew. Chem. Int. Ed.* 42, 2003, doi:10.1002/anie.200301652
- [15] Päiväsaari J, Charles L D IV, Back D, El-Kaderi H M, Heeg M J, Putkonen M, Niinistö L, Charles H W. *J. Mater. Chem.* 15, 2005, doi:10.1039/b507351k
- [16] Lakehal S, Ouddai N. *JOURNAL OF RARE EARTHS.* 28, 2010, doi:10.1016/S1002-0721(09)60072-7
- [17] Hannachi D, Ouddai N, Chermette H. *Dalton Trans.* 39, 2010, doi:10.1039/b923391a
- [18] Lakehal S, Ouddai N, Bououdina M. *Arabian Journal of Chemistry.* 7, 2014, doi:10.1016/j.arabjc.2013.03.004

- [19] Ouddai N, Bencharif M. Journal of Molecular Structure. 709, 2004, doi:10.1016/j.theochem.2004.06.025
- [20] Lemmouchi M, Ouddai N. Spectroscopic properties of lanthanide and actinide triflates: Insight TDDFT. Journal of Chemical and Pharmaceutical Research., 2015, 7(7), 1188-1193
- [21] ADF2012.01, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije University: Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>
- [22] Baerends EJ, Ellis D E, Ros P. Chem. Phys. 2, 1973, doi:10.1016/0301-0104(73)80059-X
- [23] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, Jackson K A, Pederson M R, Singh D J, Fiolhais C. Phys. Rev. B: Condens. Matter. 46, 1992, doi:10.1103/PhysRevB.46.6671
- [24] Lenthe E V, Ehlers A, Baerends E J. J. Chem. Phys. 110, 1999, doi:10.1063/1.478813
- [25] Kohout M, program DGrid, Version 4.3, 2008
- [26] Chemcraft, release 1.4, <http://www.chemcraftprog.com/>.
- [27] Bickelhaupt F M, Baerends E J. Rev. Comput. Chem. 15, 2000, doi:10.1002/9780470125922.ch1
- [28] Ziegler T, Rauk A. Inorg. Chem. 18, 1979, doi : 10.1021/ic50196a034.
- [29] Dongqi W, Cunyuan Z, Lee Ph D. Organometallics. 23, 2004, doi:10.1021/om034243m
- [30] Matioszek D, Katir N, Saffon N, Castel A. Organometallics. 29, 2010, doi:10.1021/om100347c
- [31] Lahoz F J, Tiripicchio A, Camellini M T, Oro L A, Pinillos M T. J. Chem. Soc. Dalton trans. 1985, doi:10.1039/DT9850001487
- [32] Jones C, Mills D P, Stasch A. Dalton Trans. 2008, doi : 10.1039/B806542J
- [33] Dognon J P. Coordination Chemistry Reviews. 344, 2017, doi:10.1016/j.ccr.2017.02.003
- [34] Marjolin A, Gourlaouen C, Clavaguéra C, Dognon J P, Piquemal J P. Chemical Physics Letters. 563, 2013, doi:10.1016/j.cplett.2013.01.066
- [35] Kitaura K, Morokuma K. Int. J. Quantum Chem. 10, 1976, doi:10.1002/qua.560100211
- [36] Morokuma K. Acc. Chem. Res. 10, 1977, doi:10.1021/ar50116a004
- [37] Umeyama H, Morokuma J. J. Am. Chem. Soc. 99, 1977, doi:10.1021/ja00447a007
- [38] Su P, Chen Z, Wu W. Chemical Physics Letters. 635, 2015, doi:10.1016/j.cplett.2015.06.078
- [39] Lakehal S, Ouddai N, Hannachi D, Bououdina M. International Journal of Quantum Chemistry. 113, 2013, doi:10.1002/qua.24339
- [40] Koopmans T. Physica. 1, 1934, doi:10.1016/S0031-8914(34)90011-2
- [41] Pearson R G. J. Am. Chem. Soc. 85, 1963, doi:10.1021/ja00905a001
- [42] Parr R G, Pearson R G. J. Am. Chem. Soc. 105, 1983, doi:10.1021/ja00364a005

How to cite this article:

Bouchekioua S, Ouddai N. Theoretical approach of the ligand coordination in $\text{Ln}(\text{tBuNC}(\text{CH}_3)\text{N}^{\text{tBu}})_3$ Ln = Y, La, Lu. *J. Fundam. Appl. Sci.*, 2018, *10(3)*, 465-476.