

TP Structure électronique n° 2 : molécules polyatomiques

Dans ce TP, on utilisera les codes Gaussian et Avogadro ou Molden.

Les molécules polyatomiques

1. SF₆
 - (a) Pour la molécule SF₆, donner le groupe de symétrie auquel appartient la molécule.
 - (b) Construire la matrice Z des coordonnées d'équilibre de la molécule à l'aide des programmes Avogadro ou Molden.
 - (c) Optimiser les longueurs de liaison et calculer les fréquences harmoniques à l'aide des méthodes HF et B3LYP pour la base STO-3G.
 - (d) Analyser les orbitales occupées et les modes normaux de vibration.
 - (e) Comparer vos résultats aux valeurs expérimentales. Vous pourrez utiliser le site web de NIST pour ce faire.
2. Mêmes questions pour les molécules de méthane et de benzène.
3. La molécule Si(CCH)₄ appartient au même groupe de symétrie que la molécule CH₄.
 - (a) Dessiner la molécule.
 - (b) Reproduire les résultats de l'article de J. Jensen.

Optimisation d'espèces chargées et réactivité chimique :

Vous effectuerez les tâches ci-dessous aux niveaux HF et B3LYP.

1. **CH₃-CH=CH-O⁻**
Optimiser en STO-3G cet énolate. Repérer sur quel(s) atome(s) se trouve répartie la charge négative ?
2. **Carboxylate**
Optimiser en 6-31G** l'ion CH₃CO₂⁻. Constater les charges sur les atomes.
Les deux atomes d'oxygène sont-ils équivalents (distances, charges) ?
Repérer le site d'attaque nucléophile.
3. **Carboxylate avec contre-ion Na⁺**
A partir de la géométrie optimisée 6-31G** de l'ion CH₃CO₂⁻, optimiser l'ensemble (Na⁺, CH₃CO₂⁻) en 6-31G**.

Où se trouve finalement le contre-cation ?
Quelle est la distance oxygène-sodium dans cette structure ?
Observer la répartition de la charge négative et de la charge positive.

4. **LiAlH₄**

Optimiser en STO-3G l'ensemble LiAlH₄.

Observer la répartition des charges obtenues.

A partir de cette géométrie optimisée, reprendre l'optimisation en base plus étendue 6-31+G* et constater l'impact du choix de la base sur le calcul des charges.

5. **Cu(CN)₃²⁻**

Optimiser ce complexe au niveau 3-21G. Rappel pour déterminer la multiplicité de spin : dans ce complexe trigonal, le cuivre possède la configuration 3d¹⁰.