

# Aplicaciones Informáticas para la Química

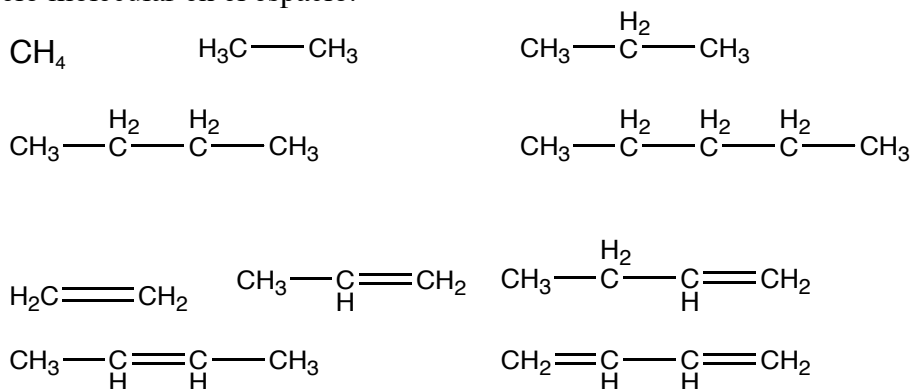
## Modelización molecular: Chem3D y ChemDraw

### Ejercicios

**Norma general:** Chem3D está concebido como un programa para trabajar sobre **un sistema molecular cada vez**. Excepto en aquellos casos en que se indique, la forma normal de trabajar es generando un fichero diferente para cada molécula. Es muy importante, por este motivo, **utilizar nombres de ficheros que nos informen** sobre el sistema molecular que contienen.

#### Bloque 1: Construcción de modelos moleculares.

1. Construir los alcanos y alquenos lineales de dos a cinco carbonos (NOTA: Recuérdese que los alquenos de más de tres C pueden ser poliinsaturados). Practicar (al menos) con las moléculas de propano y de propeno la rotación del modelo molecular en el espacio.



etc.

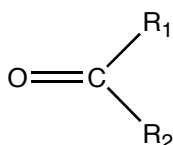
Construir también algunos ejemplos de alquinos para practicar la construcción de triples enlaces.

2. Construir todos los alcanos y monoalquenos que se pueda con ocho átomos de C. Modificar los números de serie que asigna CHEM3D para que los C queden numerados del 1 al 8.
3. Incorporar a las cadenas de alcanos y/o alquenos del ejercicio 1, como sustituyentes :

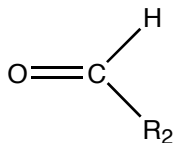
a) radicales alquílicos:  $-\text{CH}_3$  ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$  , etc.

b) haluros,  $-\text{X}$  (X=F,Cl,Br,I)

c) grupos carbonilo (  $\text{O}=\text{C}$  ) para dar cetonas,



d) grupos carbonilo para dar aldehídos,

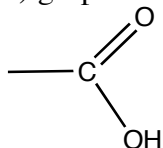


e) grupos hidroxilo  $\text{—OH}$  para dar alcoholes y polialcoholes, como, por ejemplo, el glicerol ( $\text{CH}_2\text{OH-CHOH-CH}_2\text{OH}$ ).

Usar las utilidades de movimiento, rotación, inversión, etc. con algunas de las moléculas construidas.

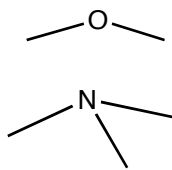
#### 4. Incorporar a las cadenas alquílicas

a) grupos carboxilo

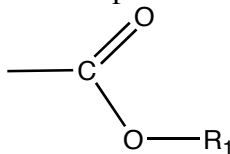


para dar ácidos carboxílicos,

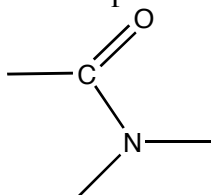
b) oxígenos para dar éteres,  
c) nitrógenos para dar aminas



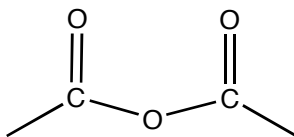
d) Modificar algunos ácidos carboxílicos para obtener ésteres.



e) Modificar algunos ácidos carboxílicos para obtener amidas.

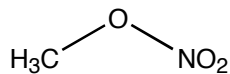


f) Modificar algunos ácidos carboxílicos para obtener anhídridos carboxílicos.



5. Construir diversos compuestos con los grupos nitro, nitrato, y similares.

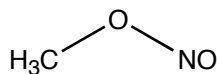
a) Construir el nitrato de metilo



y otros nitratos alquílicos sustituyendo (“cambiando”) el grupo metilo -CH<sub>3</sub> por otros radicales alquílicos.

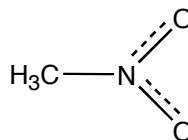
(NOTA: Para construir el grupo nitro (-NO<sub>2</sub>) se trazan dos dobles enlaces N=O a partir del mismo átomo N. Obsérvese con atención como interpreta el modelizador Chem3D los dos enlaces N=O del grupo nitro).

b) Construir el nitrito de metilo



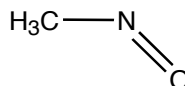
y otros nitritos orgánicos cambiando el grupo metilo -CH<sub>3</sub> por otros radicales.

c) Construir el nitrometano



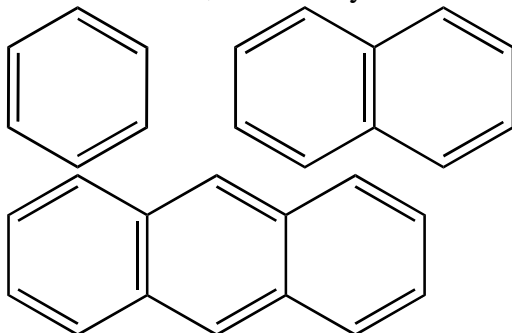
y otros nitroderivados orgánicos sustituyendo el grupo metilo -CH<sub>3</sub> por otros radicales.

d) Construir el nitrosometano



y otros compuestos nitroso-sustituidos.

6. Construir el benceno, naftaleno y antraceno.



Incorporar sustituyentes en diversas posiciones. En particular,

a) Construir los derivados mono, di y trimetilados del benceno.

b) Construir el 1,8-dimetil-naftaleno y verificar si los dos metilos pueden girar libremente sin estorbarse.

c) Construir otros compuestos derivados del naftaleno añadiendo sustituyentes como -OH, -NH<sub>2</sub>, etc. en diversas posiciones.

7. Incorporar heteroátomos en los ciclos. Por ejemplo, construir las mono, di, tri y tetrazinas derivadas del benceno (sustituyendo uno, dos,... grupos CH por nitrógenos).
8. Construir el ciclohexano y darle diferentes conformaciones deformando el ciclo.
9. Construir algunas de las estructuras moleculares anteriores y otras más complejas (siguiendo indicaciones del profesor) con ayuda de ChemDraw.
10. (Este ejercicio es optativo. Realícese únicamente si el profesor lo indica).  
Construir modelos de las siguientes moléculas:  $\text{BF}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{PF}_3$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{XeF}_4$ .

Anotar las estructuras esperadas y las que se obtienen en pantalla al construirlas. Cambiar la apariencia de átomos y enlaces. Comparar las estructuras que propone Chem3D con las estructuras de Lewis y el modelo de mínima repulsión entre pares electrónicos (VSEPR)

## Bloque 2: Medir moléculas. Optimización. Interacciones.

- a) Las opciones generalmente recomendadas para el menú “View:settings:building:” son Rectify (si)  
Correct Atom Types (si)  
Apply Standard Measurements (si).

Sin embargo, todas estas opciones o alguna de ellas convendrá desactivarlas para permitir deformaciones de las moléculas en los ejercicios de optimización, con el objeto de poder disponer de estructuras iniciales diferentes.

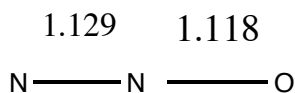
1. Construir la estructura molecular del ácido acético ( $\text{CH}_3\text{-COOH}$ ). Elegir un ángulo diedro H-C-C=O y hacer que valga  $0^\circ$ . Colocar esos átomos en el plano X-Y. Tomar nota de las distancias de enlace y de los ángulos y de los otros ángulos diedros, usando para ello los recuadros “pop-up”.  
(NOTA: Tomar nota de los valores medidos en un documento EXCEL)
2. Optimizar la estructura con el método MM2. Medir ahora las distancias y ángulos. Comparar con los resultados del apartado 1
3. Repetir lo anterior con el programa MOPAC usando los métodos AM1 y PM3.
4. Sustituir ahora un H metílico por un F. Realizar de nuevo los apartados 2 y 3. Tomar nota de las nuevas distancias C-C, C=O y C-OH y del ángulo C-C=O (con el método MM2 y el método PM3). ¿Cuánto cambian los anteriores parámetros geométricos por haber sustituido un H del grupo  $\text{CH}_3$  por un F? (Si se han anotado los resultados en una hoja EXCEL, puede calcularse fácilmente el cambio en valor absoluto y en %)
5. Partiendo de nuevo del ácido acético, sustituir el H del grupo hidroxilo (OH) por un grupo etilo. Obtenemos así un éster, el acetato de etilo. Buscar, partiendo de diferentes conformaciones iniciales, la conformación de energía más baja con el método AM1. (Para ello hay que ir anotando las entalpías de formación que proporciona el cálculo)
6. Buscar ahora la conformación del acetato de etilo más estable usando el método PM3. Comparar algunas distancias de enlace y ángulos con las del mínimo AM1.
7. Buscar la conformación más estable MM2 y AM1 o PM3 de moléculas de benceno con diferentes sustituyentes. (Si no se indican otras, pueden usarse las sustituciones del ejercicio 3 del Bloque 1)
8. Construir la acetona  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  y una molécula de agua en el mismo fichero. Optimizar con MM2. Explicar la posición de la molécula de agua. Añadir luego otra molécula de agua y tratar de obtener estructuras que sean estables para el conjunto  
**NOTA:** El algoritmo de optimización de MOPAC puede detenerse sin haber encontrado un mínimo cuando se forma una estructura de tres átomos en línea recta en cualquier parte de la molécula. Cuando esto ocurre, MOPAC informa de ello en la ventana de mensajes. Como norma general, hay que observar con detalle el resultado de cualquier optimización.
9. Estudiar y comparar las geometrías del amoniacó ( $\text{NH}_3$ ) y sus moléculas análogas con P, As, y Sb. (fosfina, arsina y estibina). Estudiar también los cationes amonio y sus análogos.

10. Construir las moléculas usadas en el tutorial anterior:  $\text{BF}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{PF}_3$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{XeF}_4$ . Optimizarlas (las que se pueda: CHEM3D le indicará con un mensaje la razón por la que no puede calcular en algunos casos)  
(Únicamente si el profesor lo indica: Comparar las geometrías obtenidas con las predichas por el modelo VSEPR).
11. Estudiar las estructuras del ácido fosforoso ( $\text{PO}_3\text{H}_3$ ) y del ácido fosfórico ( $\text{PO}_4\text{H}_3$ ). Estudiar también las estructuras difosfato y trifosfato.
12. Construir el 1,3-butadieno. Encontrar con MOPAC(AM1) dos estructuras planas estables e identificar la de menor calor de formación. Repetir el cálculo con el 1,3,5-hexatrieno y sus tres estructuras *PLANAS* más estables.
13. (Ejercicio combinado CHEM3D-EXCEL) Se quiere obtener una gráfica de cómo varía la longitud de los enlaces C-H y C-F del metano mono, di, tri y tetrafluorado. Para ello, construir cada molécula de la serie  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{F}$ , ... ,  $\text{CF}_4$  y medir las distancias C-H y C-F tras efectuar las siguientes optimizaciones:
- “Clean Up Structure”
  - MM2 “Minimize Energy”
  - MOPAC (AM1) “Minimize Energy”
  - MOPAC (PM3) “Minimize Energy”

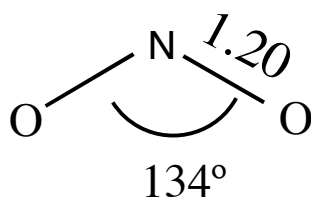
Tomar nota en una hoja EXCEL de los resultados de las medidas en cada molécula con cada método y realizar una representación gráfica. (Pueden probarse distintos tipos de gráficos de barras, columnas, líneas, etc., que sean adecuados para representar estos datos, tratando de conseguir la mayor claridad posible). Si se prefiere, pueden realizarse dos representaciones, una para los enlaces C-H y otra para los enlaces C-F, pero es un buen ejercicio tratar de conseguir que estén todos en una misma gráfica y se distingan perfectamente.

14. Las estructuras que se adjuntan corresponden a diversos compuestos inorgánicos del N. Los datos que se dan son valores experimentales de distancias de enlace (en Å) y de ángulos de enlace. Intentar obtener estructuras similares optimizadas con el método PM3 y comprobar la calidad de los resultados.  
**NOTA:** Para este ejercicio es mejor desactivar las opciones “Correct Atom Types”, “Rectify” y “Apply Standard Measurements”.

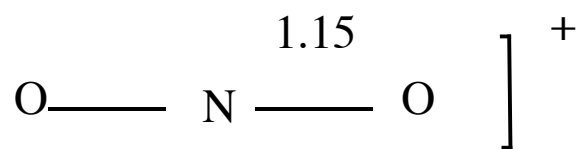
Oxido nitroso



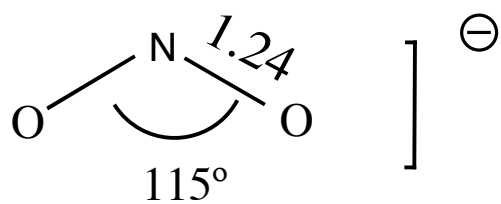
Dióxido de Nitrógeno



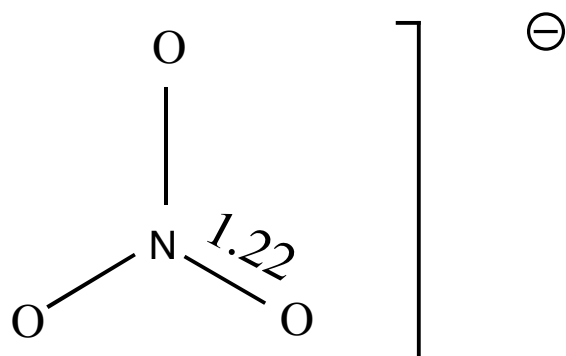
Catión nitronio



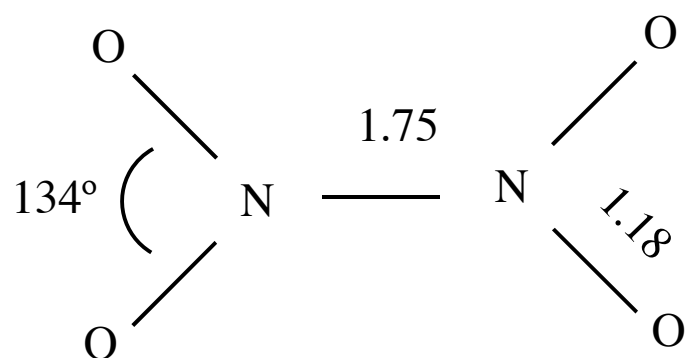
Anión nitrito



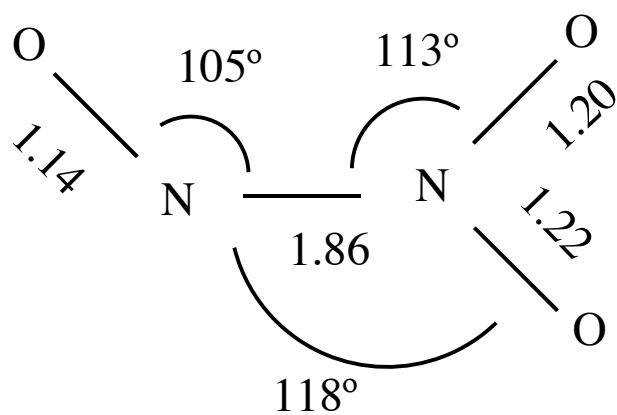
Anión nitrato



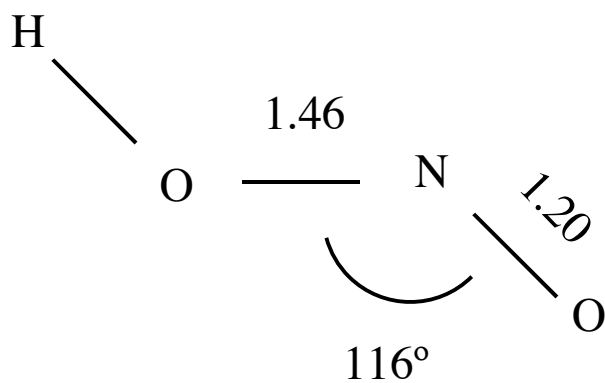
Tetróxido de dinitrógeno



Trióxido de dinitrógeno



Acido nitroso



Obtener la posible estructura o estructuras óptimas del ácido nítrico  $\text{HNO}_3$  (suponiendo que exista en fase gaseosa).

Buscar posibles estructuras optimizadas del pentóxido de dinitrógeno  $\text{N}_2\text{O}_5$ .