

# Aplicacions Informàtiques per a la Química

## Modelització molecular: Chem3D i ChemDraw

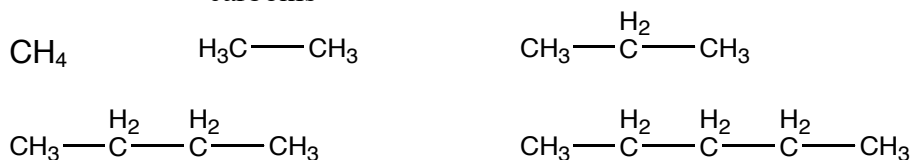
### Exercicis

**Norma general:** Chem3D està concebut com un programa per treballar sobre **un sistema molecular a l'hora**. Llevat d'aquells cassos que s'indique una altra cossa, la forma normal de treballar es generant un fitxer diferent per cada molècula. Es molt important, per aquesta raó, que **utilitzeu noms de fitxers que vos informen** del sistema molecular que contenen.

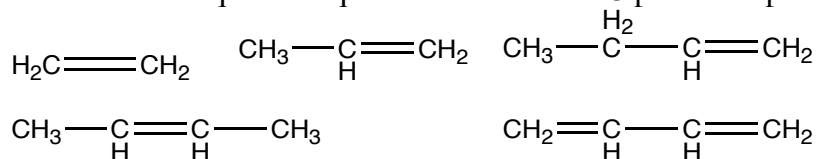
#### Bloc 1: Construcció de models moleculars.

##### 1. Construir

- a) Els alcans lineals (*n-alcans* o alcans *alifàtics*) de dos a cinc carbonis

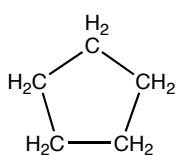


- b) Els alquens lineals de dos a cinc carbonis (NOTA: Recordeu que els alquens de més de tres C poden ser poli-insaturats).

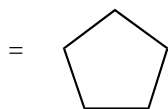


- c) Practicar (al menys) amb les molècules de propà i de propé la rotació del model molecular en l'espai, procurant en particular observar al llarg de l'eix entre els C per veure el grau d'eclipsament o alternament dels H

- d) Construir alcans cíclics començant pel ciclopentà:

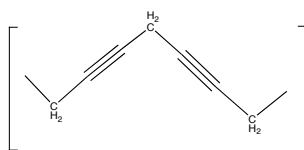


ciclopentà



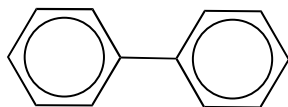
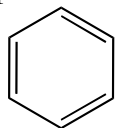
i practiqueu la construcció de cicles majors (ciclohexà, ciclooctà..) i menors (ciclobutà, ciclopropà...). Practiqueu, especialment, la rotació en el espai, del ciclohexà.

- e) Construir també alguns exemples de alquins per a practicar la construcció de triples enllaços. En particular, a partir de l'estructura següent, afegiu els grups [  $\text{—}\equiv\text{—}$  ] que calga per tal de poder formar cicles



2. Construir tots els alcans i monoalquens que es pugua amb vuit àtoms de C. Modificar els nombres de sèrie que assigna CHEM3D perquè els C queden numerats del 1 al 8.

3. Representeu el benzé i el bifenilo:



Tot seguit, introduïu heteroàtoms que puguin ocupar el lloc d'un grup  $\text{=CH-}$  en un anell aromàtic. Mireu el que passa al substituir un C del anell per un N, per un O, per un P, per un Si, per un B... ¿Que fa especial el N?

4. Representeu ara un anell de pirrol

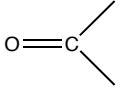


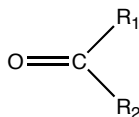
Pirrol i feu el mateix que heu fet en l'exercici anterior. Ara podeu provar a substituir un C o a substituir el grup  $\text{=N-}$ .

5. Incorporar substituents a les cadenes de alcans i/o alquens de l'exercici 1

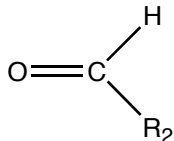
a) radicals alquílics:  $\text{---CH}_3$ ,  $\text{---CH}_2\text{CH}_3$ , etc., obtenint alcans o alquens ramificats.

b) halurs,  $\text{---X}$  (X=F,Cl,Br,I). Probeu a fer un metà i un etilè tetrasubstituïts utilitzant els quatre halògens.

c) grups carbonil () per a donar cetones,



d) grups carbonil per a donar aldehids,

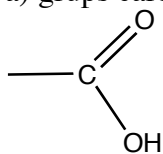


e) grups hidroxil  $\text{---OH}$  per a donar alcohols i poli-alcohols, com, per exemple, el glicerol ( $\text{CH}_2\text{OH-CHOH-CH}_2\text{OH}$ ).

Usar les utilitats de moviment, rotació, inversió, etc. amb algunes de les molècules construïdes.

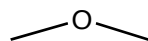
6. Incorporar a les cadenes alquílques

a) grups carboxil

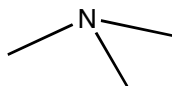


per a donar àcids carboxílics,

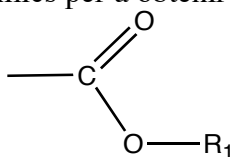
b) oxígens per a donar èters,



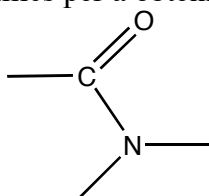
c) nitrògens per a donar amines



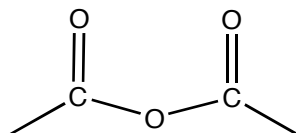
d) Modificar alguns àcids carboxílics per a obtenir ésters.



e) Modificar alguns àcids carboxílics per a obtenir amides.

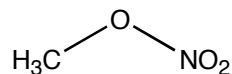


f) Modificar alguns àcids carboxílics per a obtenir anhídrids carboxílics.



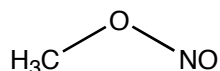
7. Construir diversos compostos amb els grups nitro, nitrat, i similars.

a) Construir el nitrat de metil



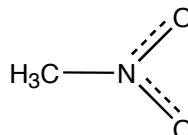
i altres nitrats alquílics substituint ("canviant") el grup metil -CH<sub>3</sub> per altres radicals alquílics. (NOTA: Per a construir el grup nitro (-NO<sub>2</sub>) es tracen dos dobles enllaços N=O a partir del mateix àtom N. Observeu amb atenció com interpreta el modelitzador Chem3D els dos enllaços N=O del grup nitro).

b) Construir el nitrito de metil



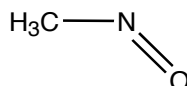
i altres nitrits orgànics canviant el grup metil -CH<sub>3</sub> per altres radicals.

c) Construir el nitrometà



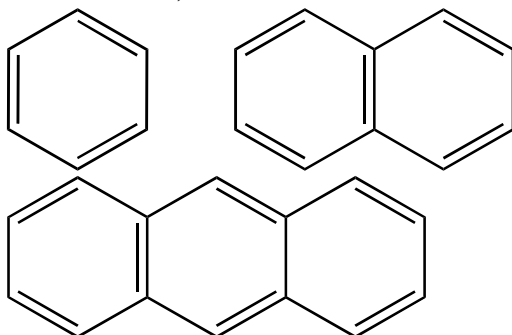
i altres nitroderivats orgànics substituint el grup metil -CH<sub>3</sub> per altres radicals.

d) Construir el nitrosometà



i altres compostos nitroso-substituïts.

8. Construir el benzè, naftalè i antracè.



Incorporar substituents en diverses posicions. En particular,

a) Construir els derivats mono, di i trimetilats del benzè.

b) Construir el 1,8-dimetil-naftalè i verificar si els dos metils poden girar lliurement sense destorbar-se.

c) Construir altres compostos derivats del naftalè afegint substituents com -OH (fenols), -NH<sub>2</sub> (fenilamines o anilines), -NO<sub>2</sub> (nitrobenzè) etc. en diverses

posicions. En particular, són interessants de mirar les possibles interaccions entre els substituents d'un mateix anell o d'anells contigus.

9. Incorporar heteroàtoms en els cicles. Per exemple, construir les mono, di, tri i tetrazines derivades del bencè (substituint un, dos,... grups CH per nitrògens).
10. Construir el ciclohexà i donar-li diferents conformacions deformant el cicle.
11. Construir algunes de les estructures moleculars anteriors i altres més complexes (seguint indicacions del professor) amb ajuda de ChemDraw.
12. (Aquest exercici és optatiu. Realitzeu-lo únicament si el professor ho indica). Construir models de les següents molècules:  $\text{BF}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{PF}_3$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{XeF}_4$ . Anoteu les estructures esperades i aquelles que s'obtenen en pantalla al construir-les. Canvieu l'aparença d'àtoms i enllaços. Compareu les estructures que proposa Chem3D amb les estructures de Lewis i el model de mínima repulsió entre parells electrònics (VSEPR)

## Bloc 2: Amidar molècules. Optimització. Interaccions.

a) Les opcions generalment recomanades per al menú "View:settings:building:" són Rectify (si)  
Correct Atom Types (si)  
Apply Standard Measurements (si).

No obstant això, totes aquestes opcions o alguna d'elles convindrà desactivar-les per a permetre deformacions de les molècules en els exercicis d'optimització, amb l'objecte de poder disposar d'estructures inicials diferents.

1. Construir l'estructura molecular de l'àcid acètic ( $\text{CH}_3\text{-COOH}$ ). Triar un angle diedre  $\text{H-C-C=O}$  i fer que valga  $0^\circ$ . Col·locar aquests àtoms en el plànol X-Y. Prendre nota de les distàncies d'enllaç i dels angles i dels altres angles diedres, usant per a això els recuadros "pop-up".  
(NOTA: Prendre nota dels valors amidats en un document EXCEL)
2. Optimitzar l'estructura amb el mètode MM2. Amidar ara les distàncies i angles. Comparar amb els resultats de l'apartat 1
3. Repetir el mateix amb el programa MOPAC usant els mètodes AM1 i PM3.
4. Substituir ara un H metàl·lic per un F. Realitzar de nou els apartats 2 i 3. Prendre nota de les noves distàncies C-C, C=O y C-OH i de l'angle C-C=O (amb el mètode MM2 i el mètode PM3). Quant canvien els anteriors paràmetres geomètrics per haver substituït un H del grup  $\text{CH}_3$  per un F? (Si s'han anotat els resultats en un full EXCEL, pot calcular-se fàcilment el canvi en valor absolut i en %)
5. Partint de nou de l'àcid acètic, substituir l'H del grup hidroxil (OH) per un grup etil. Obtenim així un éster, l'acetat d'etil. Buscar, partint de diferents conformacions inicials, la conformació d'energia més baixa amb el mètode AM1. (Per a això cal anar anotant les entalpies de formació que proporciona el càlcul)
6. Buscar ara la conformació de l'acetat d'etil més estable usant el mètode PM3. Comparar algunes distàncies d'enllaç i angles amb les del mínim AM1.
7. Buscar la conformació més estable MM2 i AM1 o PM3 de molècules de benzè amb diferents substituents. (Si no s'indiquen altres, poden usar-se les substitucions de l'exercici 3 del Bloc 1)
8. Construir l'acetona  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  i una molècula d'aigua en el mateix fitxer. Optimitzar amb MM2. Explicar la posició de la molècula d'aigua. Afegir després altra molècula d'aigua i tractar d'obtenir estructures que siguin estables per al conjunt  
**NOTA:** L'algorisme d'optimització de MOPAC pot detenir-se sense haver trobat un mínim quan es forma una estructura de tres àtoms en línia recta en qualsevol lloc de la molècula. Quan això ocorre, MOPAC informa del que ha passat en la finestra de missatges. Com norma general, cal observar amb detall el resultat de qualsevol optimització.
9. Estudiar i comparar les geometries de l'amoniac ( $\text{NH}_3$ ) i les seves molècules anàlogues amb P, As, i Sb. (fosfina, arsina i estibina). Estudiar també els cations amoni i els seus anàlegs.
10. Construir les molècules usades en el tutorial anterior:  $\text{BF}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{PF}_3$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{XeF}_4$ . Optimitzar-les (aquelles que es pugua: CHEM3D li indicarà amb un missatge la raó per la qual no pot calcular en alguns casos)

(Únicament si el professor ho indica: Comparar les geometries obtingudes amb les predites pel model VSEPR).

11. Estudiar les estructures de l'àcid fosforós ( $\text{PO}_3\text{H}_3$ ) i de l'àcid fosfòric ( $\text{PO}_4\text{H}_3$ ).  
Estudiar també les estructures difosfat i trifosfat.
12. Construir el 1,3-butadié. Trobar amb MOPAC(AM1) dues estructures planes estables i identificar la de menor calor de formació. Repetir el càlcul amb el 1,3,5-hexatrié i les seves tres estructures *PLANES* més estables.
13. (Exercici combinat CHEM3D-EXCEL) Es vol obtenir una gràfica de com varia la longitud dels enllaços C-H i C-F del metà mono, di, tri i tetrafluorat. Per a això, construir cada molècula de la sèrie  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{F}$ , ...,  $\text{CF}_4$  i amidar les distàncies C-H i C-F després d'efectuar les següents optimitzacions:
  - a) "Clean Up Structure"
  - b) MM2 "Minimize Energy"
  - c) MOPAC (AM1) "Minimize Energy"
  - d) MOPAC (PM3) "Minimize Energy"

Prendre nota en un full EXCEL dels resultats de les mesures en cada molècula amb cada mètode i realitzar una representació gràfica. (Poden provar-se distints tipus de gràfics de barres, columnes, línies, etc., que siguin adequats per a representar aquestes dades, tractant d'aconseguir la major claredat possible). Si es prefereix, poden realitzar-se dues representacions, una per als enllaços C-H i altra per als enllaços C-F, però és un bon exercici tractar d'aconseguir que estiguin tots en una mateixa gràfica i es puguin distingir perfectament.

14. Les estructures que s'adjunten corresponen a diversos compostos inorgànics del N. Les dades que es donen són valors experimentals de distàncies d'enllaç (en Å) i d'angles d'enllaç. Intentar obtenir estructures similars optimitzades amb el mètode PM3 i comprovar la qualitat dels resultats.

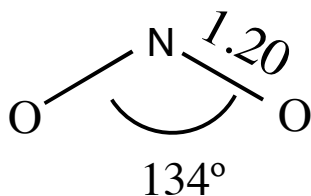
**NOTA:** Per a aquest exercici és millor desactivar les opcions "Correct Atom Types", "Rectify" i "Apply Standard Measurements".

Òxid nítrós

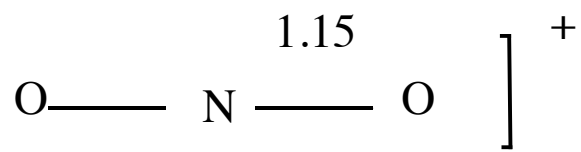
1.129    1.118



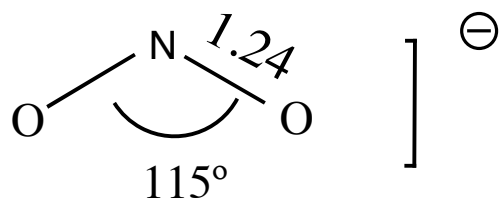
Diòxid de Nitrogen



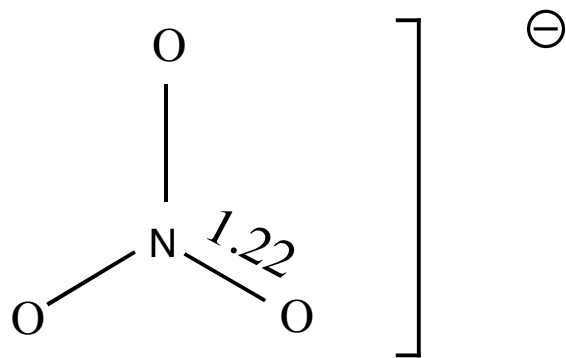
Catió nitroni



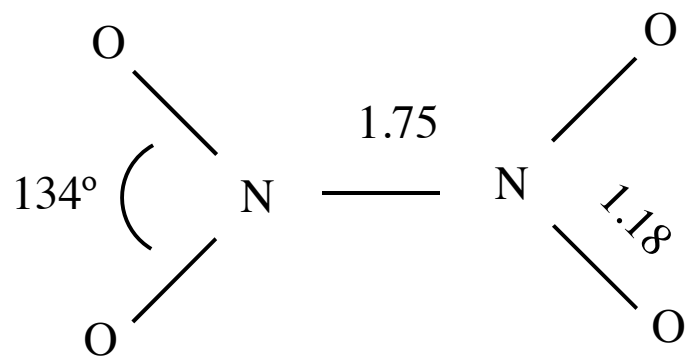
Anió nitrit



Anió nitrat

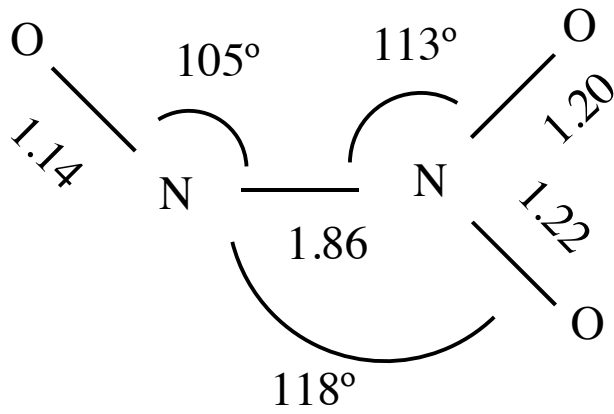


Tetròxid de dinitrogen

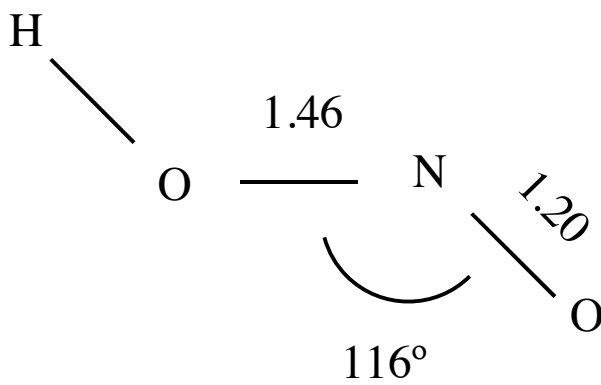


Triòxid de dinitrogen





Àcid nítrós



Obtenir la possible estructura o estructures òptimes de l'àcid nítric  $\text{HNO}_3$  (suposant que existisca en fase gasosa).

Buscar possibles estructures optimitzades del pentòxid de dinitrogen  $\text{N}_2\text{O}_5$ .