

APLICACIONS INFORMÀTIQUES EN QUÍMICA

Tema 4: Modelització Molecular: 3D i 2D

Grau en Química

1º SEMESTRE

**Universitat de València
Facultat de Química
Departament de Química Física**



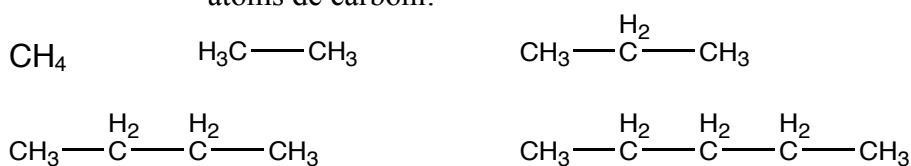
Aquesta obra està sota una [licència de Creative Commons](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Norma general: Els MM3D estan concebuts usualment com programes per a treballar sobre **un sistema molecular a l'hora**. Llevat d'aquells cassos que s'indique una altra cosa, la forma normal de treballar és generant un fitxer diferent per a cada molècula. És molt important, per aquesta raó, que **utilitzeu noms de fitxers que vos informen** del sistema molecular que contenen.

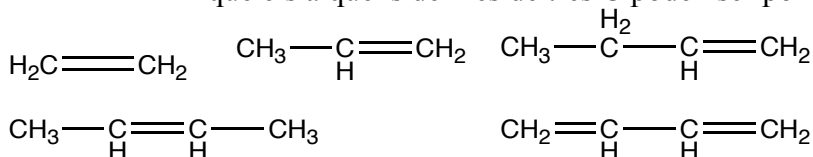
Bloc 1: Construcció de models moleculars.

1. Construir

- a) Els alcans lineals (*n-alcans* o alcans *alifàtics*) de dos a cinc àtoms de carboni:

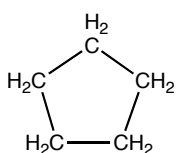


- b) Els alquens lineals de dos a cinc carbonis (NOTA: Recordeu que els alquens de més de tres C poden ser poli-insaturats).

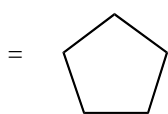


- c) Practicar (al menys) amb les molècules de propà i de propè la rotació del model molecular en l'espai, procurant en particular observar al llarg de l'eix entre els C per veure el grau d'eclipsament o alternament dels H

- d) Construir alcans cíclics començant pel ciclopentà:

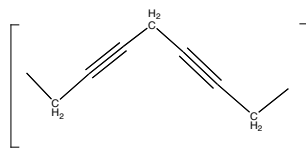


ciclopentà



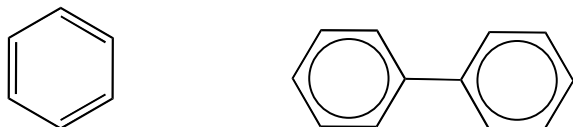
i practiqueu la construcció de cicles majors (ciclohexà, ciclooctà..) i menors (ciclobutà, ciclopropà...). Practiqueu, especialment, la rotació en el espai, del ciclohexà.

- 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 a poder formar cicles.



2. Construir tots els alcans i monoalquens que se puga amb vuit àtoms de C. Modificar els nombres de sèrie que li assigna el MM3D perquè els C queden numerats de l'1 al 8.

3. Representeu el benzè i el bifenil:



Tot seguit, introduïu heteroàtoms que puguin ocupar el lloc d'un grup =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... Què fa especial el N?

4. Representeu ara un anell de pirrol

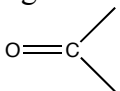


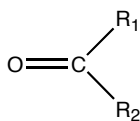
Pirrol i feu el mateix que heu fet en l'exercici anterior. Ara podeu provar a substituir un C o a substituir el grup =N- .

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

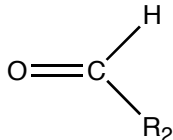
a) radicals alquílics: ---CH_3 , $\text{---CH}_2\text{CH}_3$, etc..., obtenint alcans o alquens ramificats.

b) halurs, ---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,



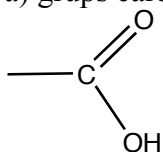
e) grups hidroxil

---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

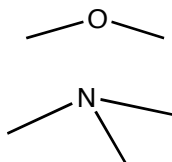
a) grups carboxílics



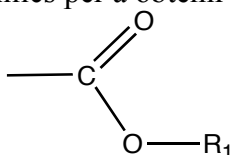
per a donar àcids carboxílics,

b) oxígens per a donar èters,

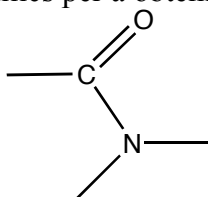
c) nitrògens per a donar amines



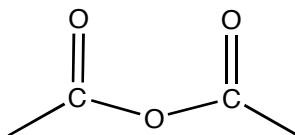
d) Modificar alguns àcids carboxílics per a obtenir èsters.



e) Modificar alguns àcids carboxílics per a obtenir amides.

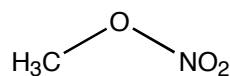


f) Modificar alguns àcids carboxílics per a obtenir anhídrids carboxílics.



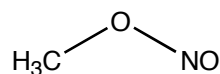
7. Construir diversos compostos amb els grups nitro, nitrat, i similars.

a) Construir el nitrat de metil



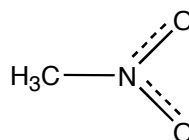
i altres nitrats alquílics substituint ("canviant") el grup metil -CH₃ per altres radicals alquílics. (NOTA: Per a construir el grup nitro (-NO₂) es tracen dos dobles enllaços N=O a partir del mateix àtom N. Observeu amb atenció com interpreta el MM3D els dos enllaços N=O del grup nitro).

b) Construir el nitrit de metil



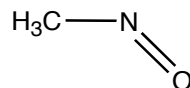
i altres nitrits orgànics canviant el grup metil -CH₃ per altres radicals.

c) Construir el nitrometà



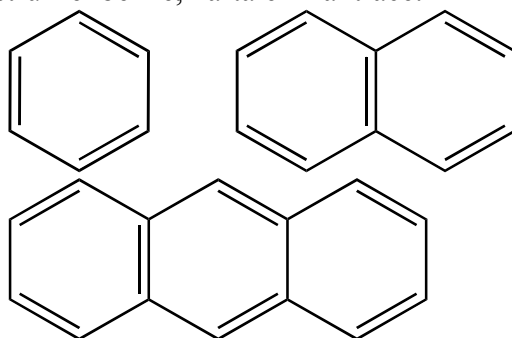
i altres nitroderivats orgànics substituint el grup metil -CH₃ per altres radicals.

d) Construir el nitrosometà



i altres compostos nitroso-substituïts.

8. Construir el benzè, naftalè i l'antracè.



Incorporar substituents en diverses posicions. En particular,

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

b) Construir l'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), -NH₂ (fenilamines o anilines), -NO₂ (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, etc..., 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 del MM 2D.
 12. (Aquest exercici és optatiu. Realitzeu-lo únicament si el professor ho indica). Construir models de les següents molècules: BF₃, CH₄, NH₃, H₂O, PF₃, SF₆, XeF₄. 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 MM 3D amb les estructures de Lewis i el model de mínima repulsió entre parells electrònics (VSEPR).

Bloc 2: Amidar molècules. Optimització. Interaccions.

NOTA PRÈVIA: Les opcions generalment recomanades per al menú: “File -> Model Settings... -> Model Building -> General” són:

- Rectify (si)
- Correct Building Type (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 (CH₃-COOH). Triar un angle diedre H-C-C=O i fer que valga 0°. Col·locar aquests àtoms en el plànel X-Y. Prendre nota de les distàncies d'enllaç i dels angles i dels altres angles diedres, usant per a això els requadres "pop-up".

(**NOTA:** Prendre nota dels valors amidats en un document FC (Full de Càlcul)).

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 els programes MOPAC o GAMESS, usant els mètodes AM1 i PM3.

4.- Substituir ara un H metílic per un F. Realitzar de nou els apartats **2** i **3**. Prendre nota de les noves distàncies C-C, C=O i 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 CH₃ per un F? (Si heu anotat els resultats en un full de càlcul, poden calcular-se fàcilment els canvis tant en valor absolut com en %).

5.- Partint de nou de l'àcid acètic, substituir l'H del grup hidroxil (OH) per un grup etil. Obtenim així un èster, l'acetat d'etil. Cercar, 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.- Cercar 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.- Cercar 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 CH₃COCH₃ 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: Els algorismes d'optimització tant del MOPAC com del GAMESS, poden detenir-se sense haver-ne trobat un mínim quan es forma una estructura de tres àtoms en línia recta en qualsevol lloc de la molècula. Quan això ocorre, MOPAC i

GAMMES informen d'allò que ha passat en la finestra de missatges. Com a norma general, cal observar amb detall el resultat de qualsevol optimització.

9.- Estudiar i comparar les geometries de l'amoniac (NH_3) i les seues molècules anàlogues amb P, As, i Sb. (fosfina, arsina i estibina). Estudiar també els ions amoni i els seus anàlegs.

10.- Construir les molècules usades en el tutorial anterior: BF_3 , CH_4 , NH_3 , H_2O , PF_3 , SF_6 , XeF_4 . Optimitzar-les (aquelles que es puga: El MM 3D 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 (PO_3H_3) i de l'àcid fosfòric (PO_4H_3). Estudiar també les estructures difosfat i trifosfat.

12.- Construir el 1,3-butadiè. Trobar amb MOPAC (AM1) o GAMESS (AM1) dues estructures planes estables i identificar la de menor calor de formació. Repetir el càlcul amb el 1,3,5-hexatriè i les seues tres estructures *PLANES* més estables.

13.- (Exercici combinat MM3D-FC) 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 CH_4 , CH_3F , etc... , 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 o GAMESS (AM1) "Minimize Energy"
- d) MOPAC o GAMESS (PM3) "Minimize Energy"

Prendre nota en un FC 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 siguen 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.

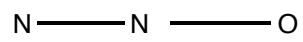
14.- Les estructures que s'adjunten corresponen a diversos compostos inorgànics del N. Les dades que es donen són valors experimentals de distàncies d'enllaç (en Å) i d'angles d'enllaç. Intentar obtenir estructures similars optimitzades amb el mètode PM3 i comprovar la qualitat dels resultats.

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

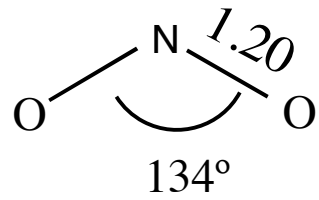
Tema 4.- Modelització Molecular: 3D i 2D

Òxid nítrós

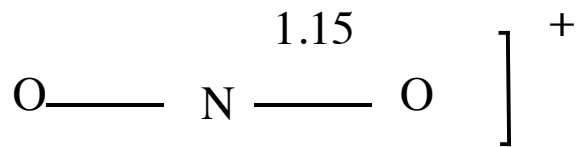
1.129 1.118



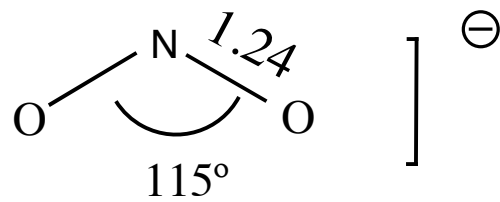
Diòxid de Nitrogen



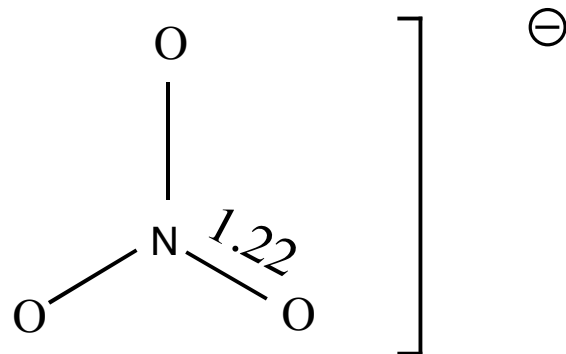
Ió nitroni



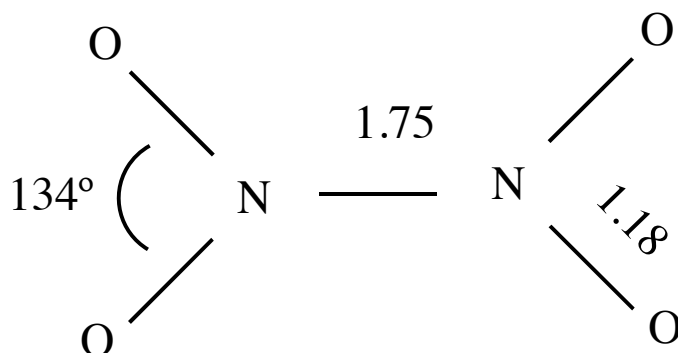
Ió nitrit



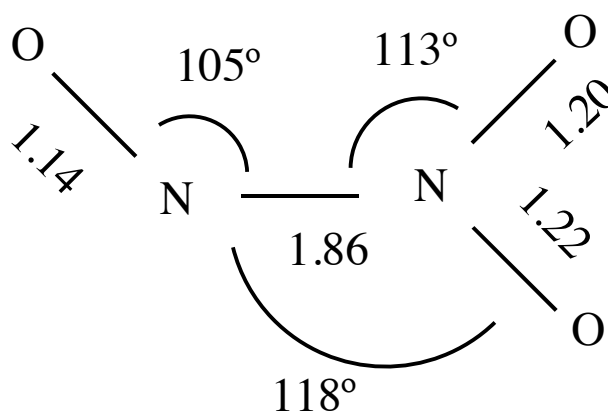
Ió nitrat



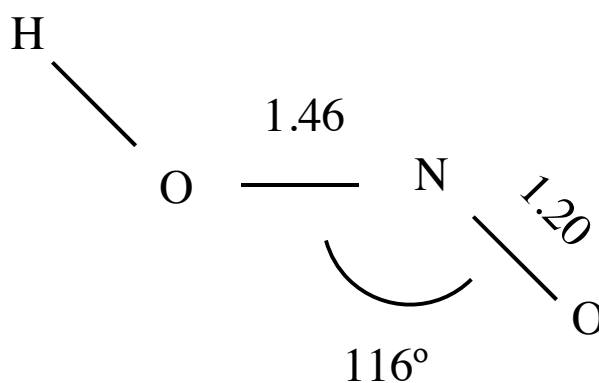
Tetròxid de dinitrogen



Triòxid de dinitrogen



Àcid nítrós



Obtenir la possible estructura o estructures òptimes de l'àcid nítric HNO_3 (suposant que existisca en fase gasosa).

Cercar possibles estructures optimitzades del pentòxid de dinitrogen N_2O_5 .

Bloc 3: Reactius i Productes.

NOTA PRÈVIA: Les opcions generalment recomanades per al menú “**File -> Model Settings...-> Model Building**” són

Rectify (si)
 Correct Building Type (si)
 Apply Standard Measurements (si).

A continuació es descriuen algunes reaccions.

Volem estudiar amb l’ajuda del MM3D les molècules de reactius i de productes.

L’**objectiu fonamental** és trobar les estructures més estables dels reactius (R1,R2...) i dels productes (P1, P2...) i determinar, amb l’ajuda dels mètodes AM1 i PM3, les entalpies de formació del P i del R i determinar per diferència l’entalpia estàndard de la reacció.

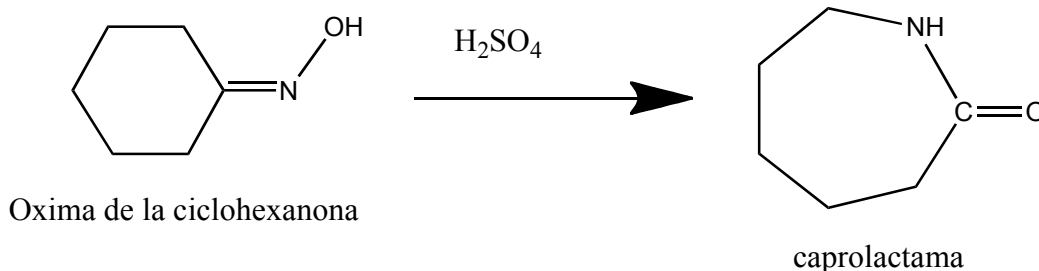
NOTA: *Els estudis que fem aquí no hi tenen en compte la presència del dissolvent. Són estudis entre molècules aïllades en condicions ideals.*

Hem de crear un document .cdx per a cada R i P. Podem aprofitar cada document per a familiaritzar-nos amb les molècules, veure les seues estructures tridimensionals i calcular les propietats seguint les indicacions donades en classe.

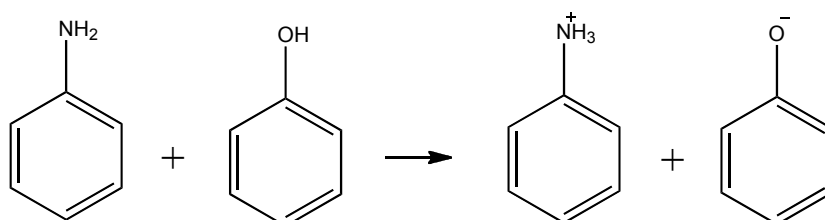
Se donen noms, no sempre completament rigorosos, de cada R i P, per a que siga còmode nomenar els documents .cdx creats i reconèixer cada compost.

Reacció 1.-

L’oxima de la ciclohexanona es transforma en medi àcid sulfúric (catalitzador) en caprolactama, un precursor d’un tipus de Nylon

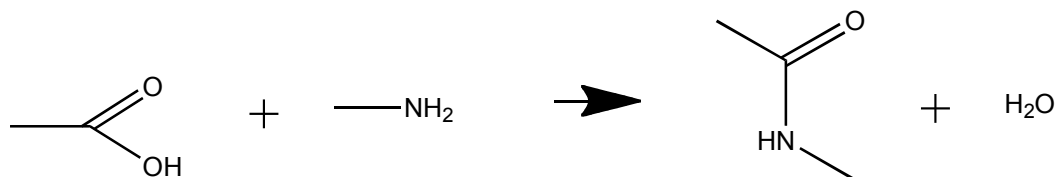

Reacció 2.-

Reacció àcid-base de l’anilina i el fenol. Productes: ió anilini i ió fenolat.



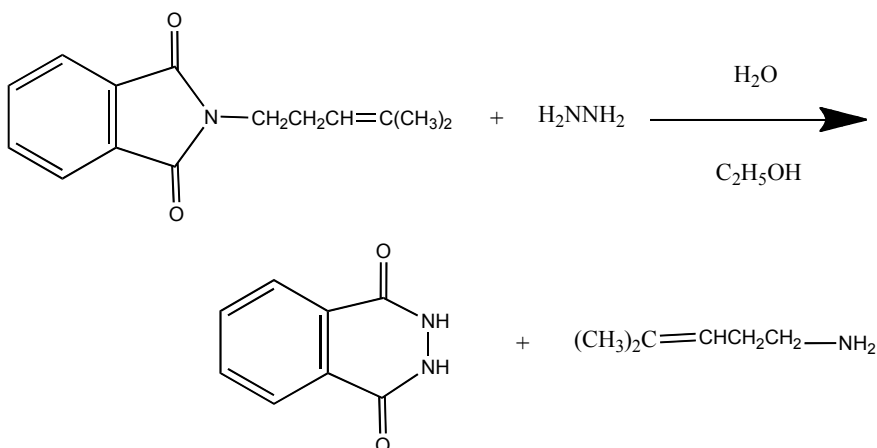
Reacció 3.-

Reacció de l'àcid acètic amb metil-amina per a donar N-metil-acetamida



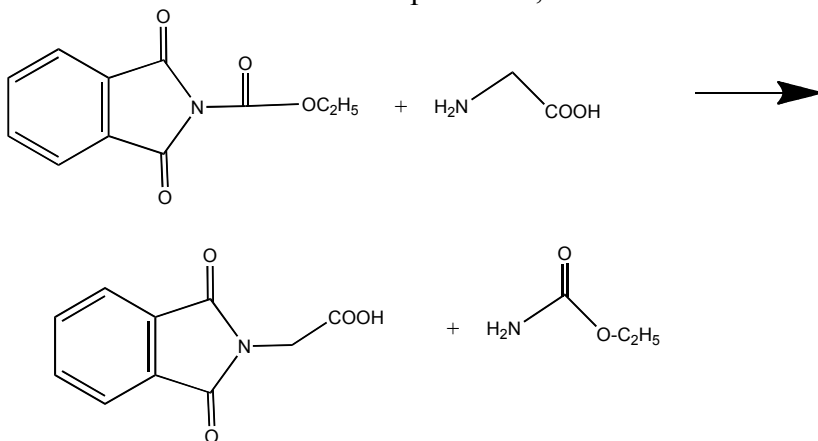
Reacció 4.-

La reacció següent forma part d'un procés de síntesi de la 4-metil-3-pentenilamina. Els reactius són R1: un derivat de la isoindolina-1,3-diona i R2: hidrazina N₂H₄. Els productes, P1: una dihidroftalazina i P2: l'amina



Reacció 5.-

Aquesta reacció és útil en la síntesi de cert tipus d'amino àcids. R1 és un carboxilat, R2 és l'àcid 2-aminoacètic. Els productes, P1 un N-ftalamino àcid i P2 etilcarbamat



Bloc 4: Estudis conformacionals.

NOTA PRÈVIA: Les opcions generalment recomendades per al menú “File -> Model Settings... -> Model building” són

Rectify (si)
 Correct Building Type (si)
 Apply Standard Measurements (si).

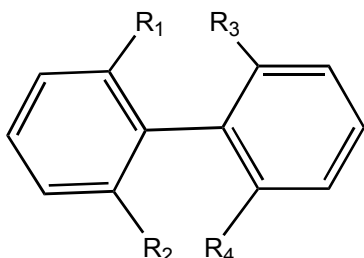
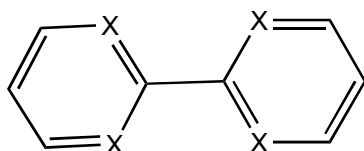
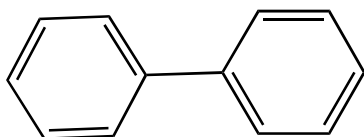
En aquest apartat utilitzarem les ferramentes que té el MM3D per a analitzar les conformacions produïdes per la rotació al voltant d'un enllaç.

L'**objectiu fonamental** és trobar les estructures més estables però també veure l'efecte d'**impediment estèric** que força a les molècules a adoptar conformacions 3D que en les representacions 2D són poc evidents.

Les estructures més estables, estudiades amb un model teòric (MM, càlcul quàntic, etc...,) necessiten de vegades, varios passos per a assolir un resultat raonable.

Exemple 1.- 1,1'-bifenil i compostos similars

Sobre la base de l'estudi del bifenil, es pot anar complicant les substitucions en les regions interanul·lars, cercant aconseguir imatges que representen el millor possible l'efecte de les substitucions en la geometria i el volum ocupat per la molècula.



Exemple 2.- 2,2'-bifuran i compostos similars

En lloc de l'O pot haver N pirròlic =NH- l'H del qual, pot a la vegada, estar substituït. També pot haver-ne substituents sobre els C 3 i 3' en la regió interanular.

