

Estudio teórico del efecto del solvente en el equilibrio conformacional de moléculas poliaromáticas flexibles.

Luis Puerta*, Dave Gil

Laboratorio de Petróleo, Hidrocarburos y Derivados. Departamento de Química, Facultad de Ciencias y Tecnología. Universidad de Carabobo. Venezuela.

Resumen.-

Los asfaltenos es una mezcla compleja de moléculas que forman parte del petróleo. En este trabajo se plantea como base principal modelos de segmentos de estructuras de asfaltenos tipo Rosario, estudiando las diferentes conformaciones espaciales que adoptan las mencionadas estructuras. Se emplean los programas HyperChem 7.5 y Materials Studio Modeling 4.2, en donde se evalúa la energía de estabilización de las conformaciones espaciales que adoptan los modelos construidos a partir de una cadena alifática, compuestas de dos, tres y cuatro átomos de carbono unidas en sus extremos a grupos aromáticos y poliaromáticas. En los cálculos en donde se incluyen interacciones dispersivas por medio de mecánica molecular, se encuentra que la conformación que adoptan los modelos en el vacío, a medida que se aumentan los átomos de carbono en la cadena alifática y los grupos poliaromáticos, es una estructura plegada. El efecto del solvente fue considerado con el método semiempíricos PM3. Con este método las estructuras no plegadas fueron estabilizadas en un mayor grado. Con excepción para el pireno con una cadena alifática igual a cuatro átomos de carbono, la estructura plegada es estabilizada en un mayor grado que la no plegada para los solventes de mayor constante dieléctrica. Por lo cual, con este nivel de aproximación, los resultados sugieren la existencia en una fracción de asfalteno, de estructuras plegada que tiende a favorecerse al incrementar el tamaño, tanto de la estructura aromática como el de la cadena alifática que los une, así como para solventes de elevada constante dieléctrica.

Palabras clave: Asfaltenos, Modelos, Conformación, Programas, Solvente.

Theoretical study of solvent effect on the conformational equilibrium of flexible polyaromatic molecules.

Abstract.-

Asphaltenes are a complex mixture of molecules that are part of the oil. This paper presents models based segments structures of asphaltene inspired by the kind Rosario, paying particular attention to the study of different spatial conformations that adopt the above structures. Used computer simulation programs, HyperChem 7.5 and Materials Studio Modeling 4.2, where we evaluate the stabilization energy of the spatial conformations that adopt the models constructed from aliphatic chain, composed of two, three and four carbon atoms joined at their ends to aromatic and polyaromatic groups. In the calculations where dispersive interactions are included by molecular mechanics is that the conformation they adopt in the vacuum models, as they increase the carbon atoms in the aliphatic chain and polyaromatic groups, is a folded structure or closed. The solvent effect was seen with PM3 method semiempirical. With this method the non-folded structures were stabilized in a greater degree than folded. Except for pyrene which a chain less than four carbon atoms, the folded structure is stabilized to a greater extent than the non-folded to the higher dielectric solvents. Therefore, with this level of approximation our results it is possible existence, in an asphaltene fraction, folded structure that tends to promoted by increasing the size of both the aromatic structure such as the aliphatic chain and the join as for solvents of high dielectric constant.

Keywords: Asphaltenes, Models, Conformations, Programs, Solvent.

Recibido: 27 de mayo de 2012

Aceptado: 14 de octubre de 2012

1. Introducción.

Las estructuras de asfaltenos han sido centro de muchos estudios, con el objetivo de proporcionar factores estructurales compatibles con los conocidos mediante las propiedades físicas y químicas de los asfaltenos.

En este sentido, se han determinado, estructuras hipotéticas, para predecir su comportamiento en conformidad con la información experimental disponible.

Más allá de las ventajas, limitaciones y significado de estas estructuras, lo importante de los estudios es simular un determinado tipo de comportamiento para plantear parámetros de solubilidad.

Basado en la estructura de asfalto tipo Rosario, propuesta por Acevedo y colaboradores en publicaciones de su autoría del año 2003 [1] y 2007 [2], estructuras muy flexibles que tienen un gran número de conformeros con energías potenciales asociadas, se inspira este trabajo, el cual plantea una simulación computacional a modelos de moléculas que representen segmento de la estructura de asfalto antes mencionada, en los cuales varía el número de unidades policíclicas y el número de carbono de la cadena alifática por donde se conectan. Se presenta especial atención en el estudio de las diferentes conformaciones espaciales que adoptan las cadenas alifáticas que une los distintos grupos poliaromáticos presentes en las mencionadas estructuras.

Por lo tanto, se tiene como finalidad conocer la energía donde se estabilizan los conformeros de estas estructuras al vacío, con valores de constante dieléctrica; para conocer los conformeros estructurales que prevalecen y sugerir una tendencia de plegado.

Este trabajo ayudará a comprender cómo influyen los factores geométricos y el solvente en las diversas formas estructurales presentes en ciertas

fracciones del asfalto, que pueden influir en su fenómeno de precipitación en el crudo. De igual forma se emplearon programas de simulación computacional, como metodología, donde se evaluó la energía asociada a los conformeros, con el fin de comprender las propiedades físicas y químicas de este tipo de asfaltenos en solución.

2. Metodología.

2.1. Construcción de modelos de moléculas de asfaltenos.

Los modelos de las diferentes especies químicas fueron construidos empleando el visualizador del programa HyperChem 7.5 [3], HCh. Los modelos están compuestos por una cadena alifática unida en cada extremo con anillos aromáticos o unidades poliaromáticas, UPA. Los anillos y UPA usados fueron: Benceno, Naftaleno, Fenantreno y Pireno, unidos por cadena alifática (Figura 1).

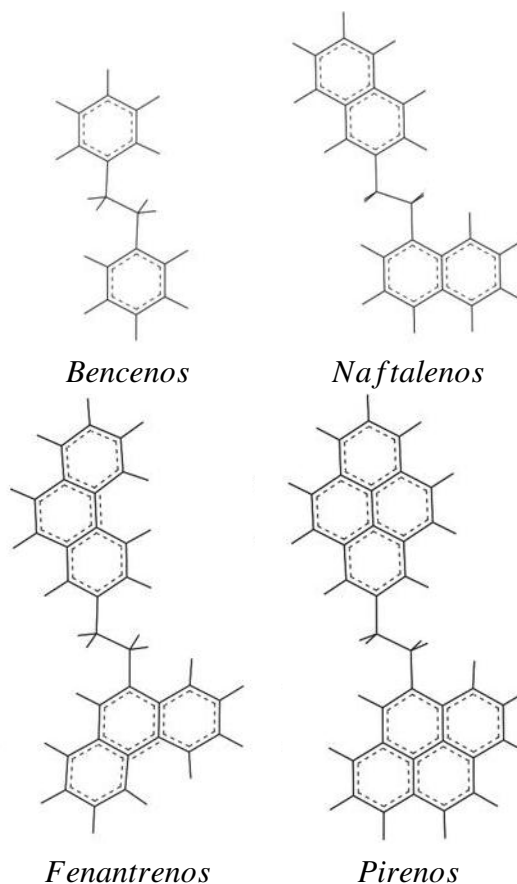


Figura 1: Modelos según el número de anillos aromáticos.

*Autor para correspondencia

Correo-e: lpuerta@uc.edu.ve (Luis Puerta)

Para los modelos construidos con las UPA de Naftalenos, Fenantrenos y Pirenos, la posición de enlace de cada UPA con la cadena alifática, se efectuó en posiciones diferentes para evitar la simetría de la molécula (Figura 1) y ajustarse un poco más al modelo de la estructura tipo rosario [2].

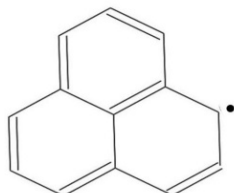


Figura 2: Modelos de anillos aromáticos que genera un anión.

Cabe destacar, que el modelo construido con seis anillos aromáticos se eligió del Fenantreno en las UPA, por ser un hidrocarburo alternante par (HAP), siendo este tipo de estructura las propuestas en los modelos de asfalteno [4]. El isómero poliaromático más condensado (Figura 2), no fue utilizado ya que tiende a formar un hidrocarburo alternante impar (HAI), el cual presenta un electrón desapareado, que puede ceder y originar una estructura de tipo catiónica o formar un anión por ganancia de otro electrón [5], por lo que estas estructuras en particular no son características para los modelos de asfalteno que se pretenden estudiar en este caso.

El número de átomos de carbono de la cadena alifática que une a cada UPA mediante enlace sencillo carbono-carbono, estuvo conformada desde dos hasta cuatro átomos. Originando tres modelos de estructuras diferentes cada grupo de anillos aromáticos (Figura 3).

Se generó un total de doce modelos de conformación plana y abierta, por lo cual los átomos de las UPA de cada modelo se encontraron ubicados en el mismo plano. Los modelos construidos se llamaron de acuerdo al número de anillos aromáticos de las UPA (a) y átomos de carbono (c) de la cadena alifática (Figura 4).

Se realiza la optimización geométrica empleando el módulo de “**Molecular Mechanis**”, método de mecánica Molecular, empleando un campo de

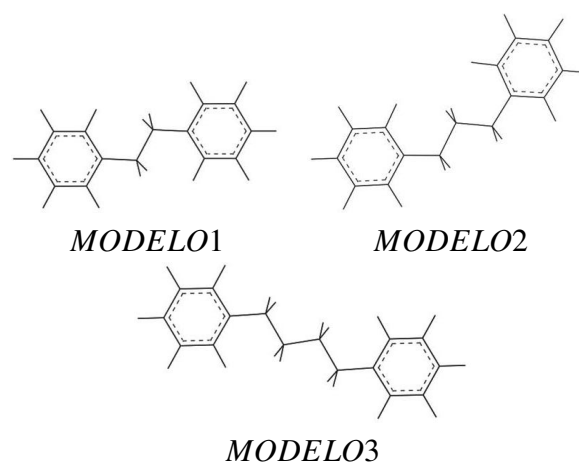


Figura 3: Modelos según la longitud de la cadena alifática para el grupo de bencenos.

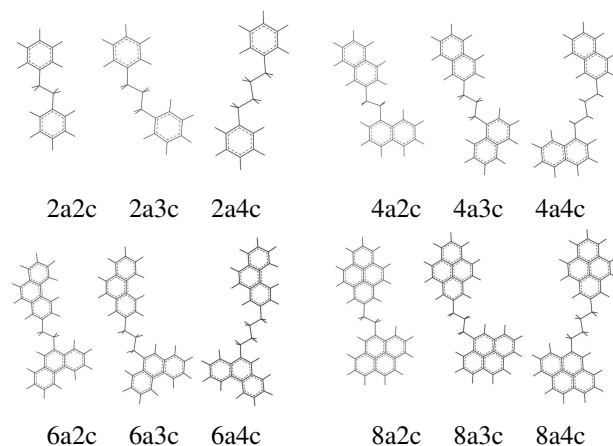


Figura 4: Modelos de estructuras nombradas de acuerdo: al número de anillos aromáticos (a) y átomos de carbono (c) de la cadena alifática.

fuerza MM+ del programa HCh, para obtener menor la energía de la conformación plana o abierta de partida, la cual llamamos conformero p (ver Figura 4).

2.2. Obtención de las conformaciones en el vacío.

A cada uno de los modelos determinados anteriormente se le establecen los ángulos diedros, AD, a estudiar (Figura 5). Se consideraron con especial atención en este estudio los AD de la cadena alifática por ser los orientadores principales de las conformaciones espaciales que adopten los modelos. Los valores de energía fueron obtenidos en un giro de 360° para cada AD, representados en

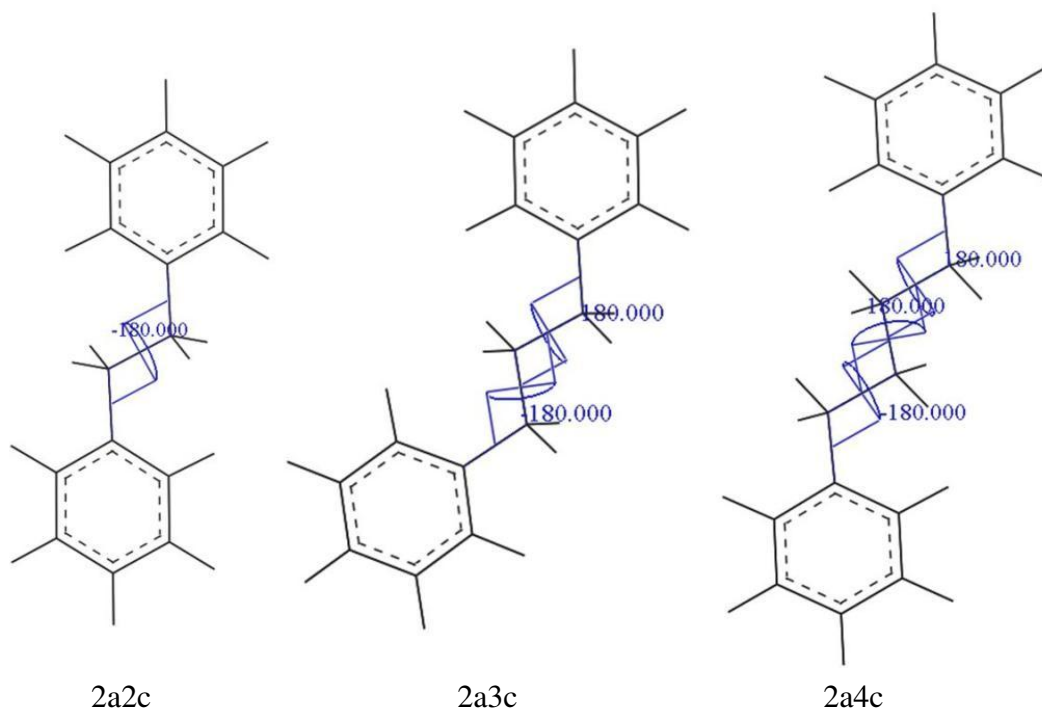


Figura 5: Selección del ángulo diedro (ad) en los modelos de estructuras.

el gráfico desde -180° hasta $+180^\circ$.

Para la obtención del gráfico de energía en función de la variación del ángulo diedro, E Vs AD, se empleó el módulo **potencial** del programa HCh, para construir una curva de E asociada con cada variación del AD, estas curvas permiten encontrar las diferentes conformaciones de los modelos en el vacío que proporcionan los conformeros de máxima y mínima energía. En este estudio los conformeros con mínima energía absoluta, se les llama conformero m y los conformeros con mínima energía relativas, se les llama conformero r.

Se aplicó un método automatizado con HCh, usando una dinámica con campo de fuerza **MM+**, ejecutando el módulo “**Conformational Search**” [3], una vez que se seleccionan los AD que giran para cada modelo a partir del conformero p, en la opción “**choose torsión**”, se definen las UPA de cada modelo en la opción “**define ring**” y se establecen los rangos de flexibilidad y torsión en la opción “**setup ranger**”, y así se construyó la tabla del valor de los AD y la energía, también se conoció la diferencia de energía entre la

conformación m y el conformero p, representado por ΔE_1 .

Un segundo método con el que se obtuvo la energía de los diferentes conformeros m y r, a partir del conformero p, de forma automatizada es a través el módulo “**Cofomers**” con “**systematic grid scan**” del programa Material Studio 4.3 [6], MS. Se seleccionan únicamente los AD y se ejecuta la dinámica empleando un campo de fuerza universal de calidad ultra fina, de este modo se construyó la tabla del valor de los AD y la energía, así como también se logró conocer la diferencia de energía entre la conformación m y el conformero p, representado por ΔE_2 .

Cabe mencionar, que para establecer una comparación entre los métodos automatizados anteriores, se emplea el módulo **Forcite** del programa MS, utilizando un campo de fuerza universal de calidad ultra fina y así conocer el valor de la energía de los conformeros p y m obtenidos a partir del programa HCh y construir la tabla para conocer la diferencia de energía entre las conformaciones, representado por ΔE_3 .

2.3. ESTIMACIÓN DE LA ENERGÍA DE LAS DISTINTAS CONFORMACIONES EMPLEANDO DIFERENTES VALORES DE LA CONSTANTE DIELECTRICA.

En el cálculo para simular el solvente se usaron diferentes valores de constante dieléctrica (ϵ) para los solventes: n-hexano, benceno, tolueno, cloroformo, piridina y nitrobenceno.

Tabla 1: Valor de la Constante Dieléctrica (ϵ).

SOLVENTES	ϵ
vacío	1
n-hexano	1.89
benceno	2.28
tolueno	2.39
cloroformo	4.8
piridina	12.3
nitrobeceno	35.7

Se calculó el valor de E a partir del programa semiempírico PM3 del módulo **VAMP** de convergencia estándar, tolerancia media y método de solvatación **COSMO** del programa MS [6], para las conformaciones p y m de cada modelo en diferentes valores de ϵ , y se obtienen las tablas y las gráficas de la curva de E en función de ϵ .

Para comparar la E entre las conformaciones p y m se mide la diferencia entre el valor de E calculado en el vacío y del solvente nitrobenceno, mayor valor ϵ aplicado en nuestro caso. Por otro lado, la conformación p la llamamos ΔE_{ϵ_p} , y para la conformación m ΔE_{ϵ_m} . La diferencia entre estos dos valores lo llamamos $d\Delta E_{\epsilon_{mp}}$.

Por consiguiente, se generan en las conformaciones p y m de cada modelo, el mapa de potencial electrostático. MPE, a partir de “**Analysis**” del módulo **VAMP**, importando “**Electrón density**” y luego “**isosurface**” del módulo “**Display Style**”, donde se selecciona “**Electrostatic potential**”, **EP**, con un autovalor de $0,01 e/[1F\text{Å}]^3$ y empleando un rango de $-0,22 \text{ V m}^{-1}$ a $0,11 \text{ V m}^{-1}$ con ocho bandas en el espectro de rojo, blanco y azul del módulo “**Color Maps**”.

3. Discusión de resultados.

Conformaciones de los modelos en el vacío.

En la Figura 6 se representa el valor de E, para el modelo 2a2c en función de AD. Obteniéndose una curva simétrica con dos mínimos, los cuales sugieren dos conformaciones para este modelo.

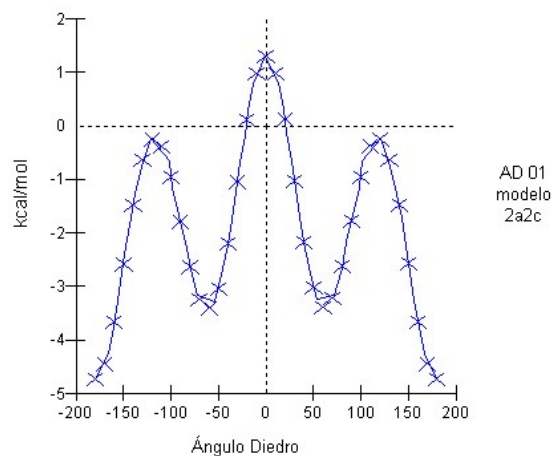


Figura 6: Energía potencial en función del ángulo diedro para el modelo 2a2c.

La primera conformación, confórmero r, es obtenida en un mínimo relativo con un AD de $\pm 60^\circ$, para la segunda conformación, confórmero m, obtenida en el mínimo absoluto de energía, con valores de AD iguales a $\pm 180^\circ$.

El confórmero r, representa una estructura en donde los anillos aromáticos no están totalmente cofacial, sino ligeramente desplazado, la rotación de los enlaces simples carbono-carbono de la cadena alifática es alternada synclinal (\pm). El confórmero m presentó una conformación abierta o extendida en forma de escalones, saliéndose los anillos aromáticos del plano que se encontraban para posicionarse en planos paralelos, la rotación de los enlaces simples carbono-carbono de la cadena alifática es alternada antiperiplanar (\pm), (Figura 7). Esta última conformación la llamaremos como conformación plana, p.

Al comparar la diferencia de energía calculada con el programa HCh, entre la conformación m de mínima energía y el confórmero p, ΔE_{mpH} , en este caso fue de -2.28 Kcal/mol . Esta diferencia resultó ser -6.42 Kcal/mol , cuando fue recalculada con el programa MS (Tabla 2).

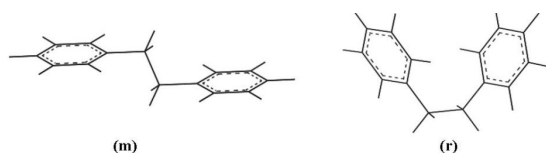


Figura 7: Conformero m y conformero r del modelo 2a2c.

Tabla 2: Diferencia de energía ΔE de las diferentes conformaciones obtenidas.

MODELOS	$\Delta E1$ Kcal/mol	$\Delta E2$ Kcal/mol	$\Delta E3$ Kcal/mol
2a2c	-2.2854	-7.6296	-6.4267
2a3c	-2.9080	-7.1770	-5.1196
2a4c	-2.2056	-6.3025	-6.3026
4a2c	-2.4790	-24.6899	-24.6899
4a3c	-4.7208	-27.6696	-9.5641
4a4c	-4.3420	-11.1863	-11.1863
6a2c	-2.4979	-8.2949	-7.2912
6a3c	-7.5286	-14.9894	-14.204
6a4c	-6.8039	-16.0315	-16.0315
8a2c	-2.6273	-8.9511	-8.951
8a3c	-9.1883	-17.2045	-17.2045
8a4c	-11.3939	-23.0734	-23.3132

$\Delta E1$ se usó programa HiperChem 7.5;

$\Delta E2$ el programa Material Studio 4.3 y

$\Delta E3$ las conformaciones obtenidas con el programa HiperChem 7.5 y

las ΔE calculadas a partir del programa Material Studio 4.3.

Es de notar que, el uso de una geometría obtenida por MS varía la diferencia en 1 Kcal/mol el valor anterior. Por lo que existe mayor diferencia de energía entre los conformeros p y m que fueron calculados con el programa MS, y en cualquiera de los casos para pasar de una conformación a otra, la molécula debe alcanzar sobrepasar la barrera energética de interconversión. Lo cual se puede asociar a los distintos parámetros usados por los campos de fuerzas empleados por el programa Hch y MS.

Al realizar el estudio de las distintas conformaciones para los distintos modelos: 2a3c, 2a4c, se encuentra que para este modelo las interacciones del tipo π - π , que ocurren entre las UPA no son significativas y predomina energéticamente la conformación en la que la cadena alifática se encuentra extendida predominando los AD de

$\pm 180^\circ$.

Para el modelo 4a2c en su estudio con el programa HCh, se realizó la representación de E Vs AD. En la Figura 8, se muestra la dependencia de la energía con la variación del AD 01 en un giro en el sentido de las agujas del reloj.

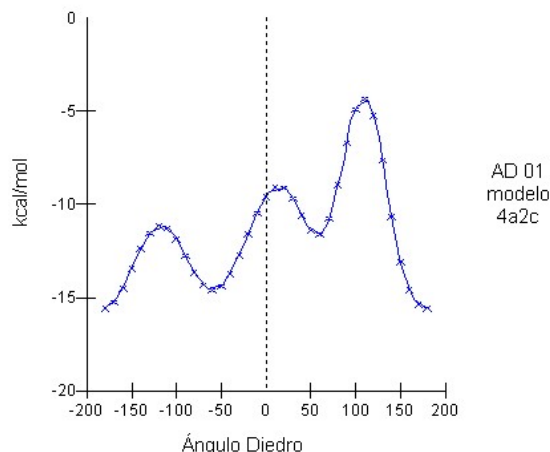


Figura 8: Energía en función del ángulo diedro para el modelo 4a2c.

En este sentido, resultó una curva con tres mínimos a iguales valores de AD, los cuales sugieren tres conformaciones para este modelo, en la Figura 9 se representan solo dos de ellos.

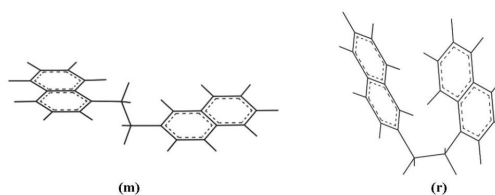


Figura 9: Conformero m y conformero r del modelo 4a2c.

En la primera y segunda conformación, corresponden a conformero r, obtenidos con valores de AD de $\pm 60^\circ$, para la tercera conformación, conformero m obtenida cuando el AD es igual a $\pm 180^\circ$. Los conformero r, representan unas estructuras en donde las UPA no están totalmente cofacial, sino ligeramente desplazadas, la rotación de los enlaces simples carbono-carbono de la cadena alifática es alternada synclinal (\pm). El conformero m presentó una conformación abierta o extendida en forma de escalones, saliéndose

las UPA del plano que se encontraban para posicionarse en planos paralelos, la rotación de los enlaces simples carbono-carbono de la cadena alifática es alternada antiperiplanar (\pm). Siendo ΔE_1 de -2.47 Kcal/mol.

Con el programa MS se pudo reproducir las conformaciones obtenidas y presentaron el mismo valor de los AD. Sin embargo la energía reportada difiere notablemente en su magnitud, su ΔE_3 fue de -24.68 Kcal/mol. La ΔE_3 fue de -24.68 Kcal/mol. Ver tabla 02. Por lo que existe mayor diferencia de energía entre los conformeros p y m que fueron calculados con el programa MS.

Al incrementar el tamaño de la cadena alifática 4a3c, la conformación de menor energía m, fue plegada donde las UPA están de frente una con respecto a la otra, y la rotación de los enlaces simples carbono-carbono de la cadena alifática es alternada sinclinal (\pm), (Figura 10).

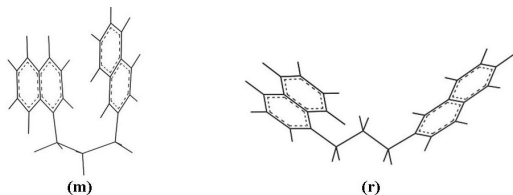


Figura 10: Conformero m y conformero r del modelo 4a3c.

Para el modelo 4a4c en su estudio con el programa HCh, al realizar la representación de E Vs AD, se encuentran curvas que sugieren tres conformaciones de mínima energía para este modelo. El conformero r_1 , es alcanzada cuando los AD 01 fue de $\pm 175^\circ$, y el AD 02 de -65° y el AD 03 de $\pm 80^\circ$, el conformero r_2 cuando los AD 01 y 03 fueron de $\pm 175^\circ$, y el AD 02 de -65° y la tercera conformación, conformero m, los AD 01 y 03 tomaron valores de $\pm 60^\circ$ y el AD 02 de $+140^\circ$.

El conformero r_1 , representa una estructura extendida en forma de espiral, saliéndose las UPA del plano que se encontraban para colocarse en planos diferentes, donde la rotación de los enlaces simples carbono-carbono de la cadena alifática fue alternada antiperiplanar (\pm) y alternada sinclinal (\pm) dos veces, El conformero r_2 , representa una estructura extendida, saliéndose las UPA del plano que se encontraban para colocarse en

planos diferentes, donde la rotación de los enlaces simples carbono-carbono de la cadena alifática fue alternada antiperiplanar (\pm) alternada sinclinal (\pm) y nuevamente alternada antiperiplanar (\pm). El conformero m presentó una conformación plegada donde las UPA están de frente una con respecto a la otra, la rotación de los enlaces simples carbono-carbono de la cadena alifática es alternada sinclinal (\pm), (Figura 11m).

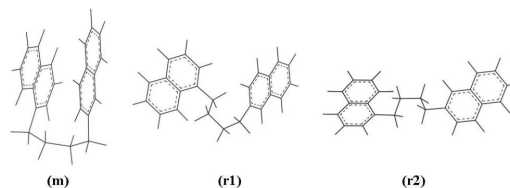


Figura 11: Conformero m conformero r_1 y conformero r_2 del modelo 4a4c.

Encontrándose un ΔE_1 -4.34 Kcal/mol. Ver tabla 02. En el conformero m obtenido con el programa MS, el valor del ángulo diedro coinciden con el encontrado con el del programa HCh. Mientras que el valor de la energía difiere notablemente, ΔE_2 fue de -11.18 Kcal/mol (Tabla 2). Sin embargo, el valor ΔE_3 es igual al valor de ΔE_2 . Es importante señalar que los valores de ΔE_2 y de ΔE_3 resultaron siempre mayores a los de ΔE_1 .

Para el modelo 6a2c se encontró con el programa HCh tres conformaciones (Figura 12). Siendo ΔE_1 de -2.49 Kcal/mol (Tabla 2).

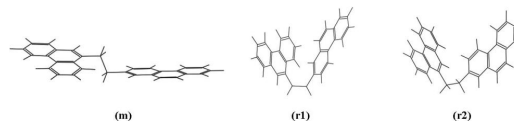


Figura 12: Conformero m conformero r_1 y conformero r_2 del modelo 6a2c.

Para los modelos 8aXc, independientemente del tamaño de la cadena, la conformación de menor energía correspondió a una conformación plegada (Figura 13m y Tabla 2)

En general, en los modelos Xa2c se encontró que los mínimos existen a valores promedio de AD $\pm 60^\circ$ y $\pm 180^\circ$, al igual que los modelos Xa3c tanto para el AD 01 y AD 02 respectivamente, mientras que para los modelos

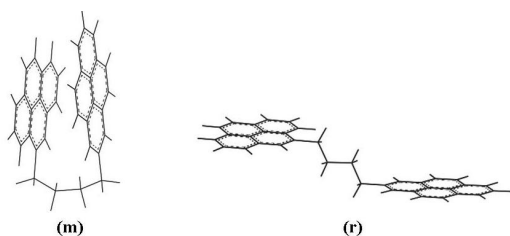


Figura 13: Conformero m y conformero r del modelo 8a4c.

Xa4c los AD 01 y 03, se comportan iguales a sus antecesores excepto al AD 02 cuyo mínimo se puntualizó alrededor de $\pm 150^\circ$, existiendo solo dos posibles torsiones para los mínimos de estos modelos, lo cual lleva a conformaciones espaciales cerradas o abiertas dependiendo de las interacciones entre las UPA de un mismo modelo, y con el medio que las rodea.

A grandes rasgos se evidencia con el empleo de los programas HCh y MS, la disminución de la energía de los modelos a mayor números de UPA y carbonos en las cadenas alifáticas, donde la energía aumenta a mayor números de UPA y carbonos en las cadenas alifáticas. Y para establecer una comparación se calcula la diferencia de energía, entre la conformación p y la conformación m (Tabla 2) apreciándose mayor variación en los casos donde la conformación m es plegada o cerrada.

Con el incremento de la cadena alifática, se facilita la interacción cofacial entre las UPA y favorece las fuerzas de van der Waals [7], estabilizando en un mayor grado esta conformación con respecto a la plana, donde no están presente este tipo de interacción cofacial.

En ausencia de solvente y a este nivel de avance de la investigación, se necesita un modelo que presente un número de UPA apreciable con una cadena alifática de tamaño apropiado, que permita una efectiva interacción cofacial, la conformación energética mas favorable será una estructura cerrada o plegada.

La energía de las distintas conformaciones de los modelos simulados empleando diferentes valores de constante dieléctrica.

En el caso del modelo 2a2c cuando se empleó el método semiempírico, para simular el efecto del

solvente, el conformero m de geometría extendida tipo escalera (Figura 14), resultó como en el caso donde

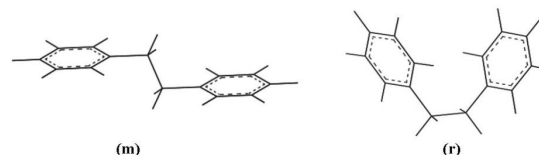


Figura 14: Conformero m y conformero r del modelo 2a2c.

se utilizó MM en el vacío (Figura 7m) de poseer la geometría más estable en todos los diferentes solventes considerados (Tabla 3 y Figura 15).

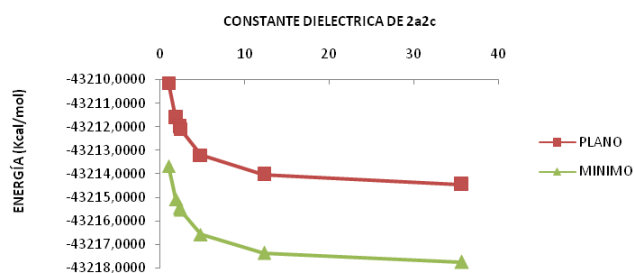


Figura 15: Energía de la constante dieléctrica de las conformaciones del modelo 2a2c.

El efecto de incrementar el valor de ϵ , originó una disminución en el valor E tanto para m, $\Delta E\epsilon_m$ como para p, $\Delta E\epsilon_p$ (Tabla 3).

Tabla 3: Cálculo de la energía aplicando constante dieléctrica a las conformaciones del modelo 2a2c.

2a2c	ϵ	E_p Kcal/mol	E_m Kcal/mol
vacío	1	-43210.1347	-43213.6721
n-hexano	1.89	-43211.6244	-43215.0834
benceno	2.28	-43212.0095	-43215.4477
tolueno	2.39	-43212.0971	-43215.5307
cloroformo	4.8	-43213.2040	-43216.5777
piridina	12.3	-43214.0434	-43217.3686
nitrobeneno	35.7	-43214.4492	-43217.7514

E_p es la energía total de la conformación plana y

E_m corresponde a la energía total de la conformación encontrada en el mínimo de MM.

La variación entre $\Delta E\epsilon_p$ y $\Delta E\epsilon_m$, correspondió a una $d\Delta E\epsilon_{mp}$ de 0.24 Kcal/mol (Tabla 4). Esta

pequeña magnitud sugiere que la energía total de las conformaciones p y m, se reducen en igual magnitud por el efecto de la variación del solvente.

Lo cual se debe a que la fuerza del campo eléctrico ejercido por el solvente estabiliza por igual a ambas conformaciones (Figura 16).

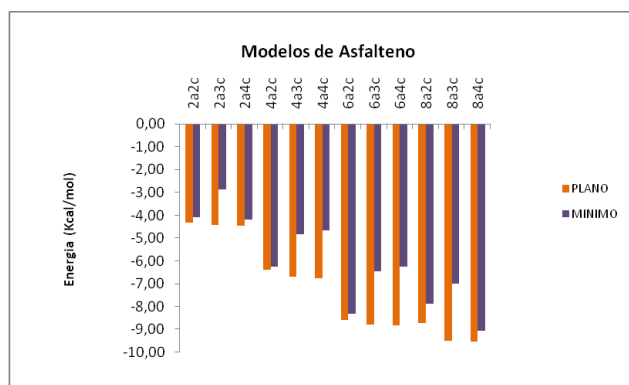


Figura 16: Diferencia de energía de la constante dieléctrica el vacío y de nitrobenzono ΔE_{mp} para las distintas conformaciones usadas en este trabajo.

El resultado anterior fue confirmado cualitativamente al observar las variaciones de la densidad electrónica de ambas conformaciones, por medio de la variación del Potencial Electrostático (PE).

Tabla 4: Efecto de la variación de energía de la conformación plana E_p y de la mínima energía E_m al emplear un valor de la constante dieléctrica en el vacío y de nitrobenzono.

Modelo	Tipo de Conformación	ΔE_p Kcal/mol	ΔE_m Kcal/mol	$d\Delta E_{mp}$ Kcal/mol
2a2c	abierta	-4.31	-4.08	0.24
2a3c	abierta	-4.42	-2.87	1.55
2a4c	abierta	-4.46	-4.19	0.27
4a2c	abierta	-6.37	-6.27	0.11
4a3c	abierta	-6.70	-4.83	1.87
4a4c	abierta	-6.76	-4.67	2.08
6a2c	abierta	-8.59	-8.30	0.29
6a3c	abierta	-8.78	-6.47	2.31
6a4c	abierta	-8.83	-6.25	2.58
8a2c	abierta	-8.71	-7.88	0.84
8a3c	abierta	-9.48	-6.98	2.50
8a4c	cerrada	-9.52	-9.06	0.46

Resultados Experimentales.

Donde:

$$\Delta E_p = E_{p_{\text{nitrobenzono}}} - E_{p_{\text{vacío}}},$$

$$\Delta E_m = E_{m_{\text{nitrobenzono}}} - E_{m_{\text{vacío}}}$$

$$d\Delta E_{mp} = \Delta E_m - \Delta E_p$$

PE se modificó ligeramente por las variaciones del solvente. El MPE ubicada en la densidad

electrónica de los anillos, adquirió una coloración ligeramente más roja en ambas conformaciones (Figura 17). Lo cual es indicio de la estabilidad de las mismas, por ser sus densidades electrónicas lo suficientemente rígidas [8].

En el caso del modelo 2a3c en todos los casos a diferentes valores de las constantes dieléctricas el conformero p, geometría extendida, correspondió a la conformación de menor energía en los diferentes solventes (Figura 18). Siendo una tendencia no acorde con el método de MM.

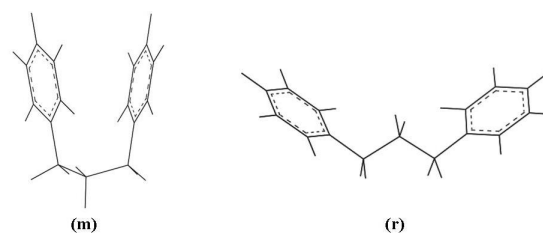


Figura 18: Conformero m y conformero r del modelo 2a3c.

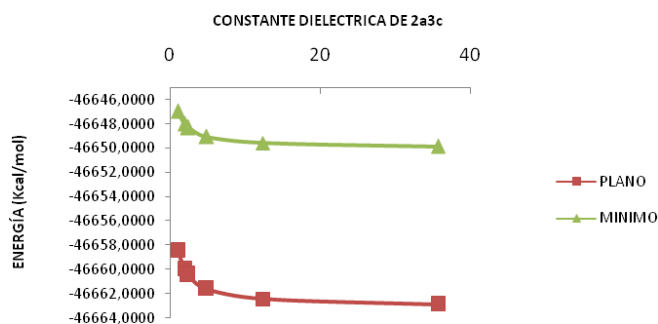


Figura 19: Energía de la constante dieléctrica de las conformaciones del modelo 2a3c.

Este comportamiento se debe a que los métodos semiempíricos, por lo general, desprecian los efectos que tienen en cuenta la estabilización por fuerzas de van der Waals [9], consideradas como parámetros en el método de MM. Encontrándose por lo cual, desestabilizada energéticamente la conformación m en donde existe interacción π - π tipo cofacial.

En este caso el método semiempírico, considera la mayor repulsión electrónica presente entre los anillos tipo cofacial (conformero m), produciendo un mayor valor de la energía con relación a la estructura en donde no esta presente dicha repulsión, conformero p.

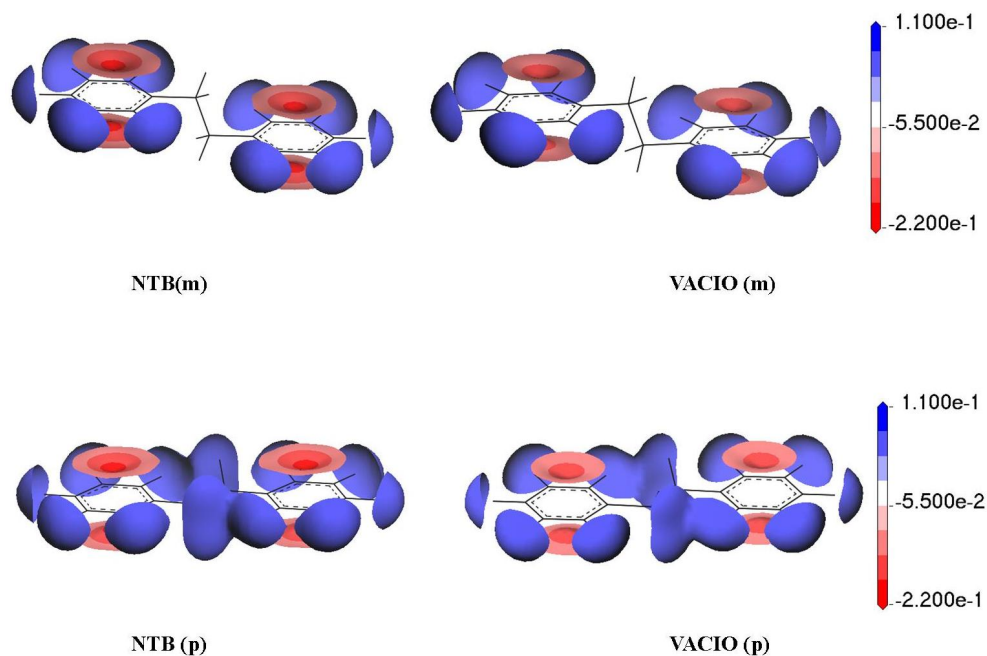


Figura 17: Mapas del potencial electrostática para el conformero (m) y conformero (p) del modelo 2a2c en presencia de la ϵ de Nitrobenzeno (NTB) y el vacío sobre la densidad electrónica con un isovalor de $0,01e/[1F\text{\AA}]^3$.

El efecto de incrementar el valor de ϵ produce un incremento en ΔE_p muy parecido al del modelo 2a2c (Tabla 4, Figura 19). Siendo algo menor la ΔE_m . Lo cual originó un $d\Delta E_{mp}$ de 1.55 Kcal/mol, 1,31 veces mayor al caso 2a2c. Este comportamiento diferente fue ocasionado debido a que en la conformación m no es estabilizada por el campo eléctrico del solvente de igual forma como ocurre en la conformación p. Por lo cual, el incremento de la constante dieléctrica favorece energéticamente a la conformación más estable p, por ser la más parecida a la conformación r.

Al observar los MPE (Figura 20) se evidencia como el cambio del solvente afecta en un mayor grado a la conformación m, principalmente en la cadena alifática, es más polarizada que la p. Por lo cual, en el caso cuando existe repulsiones electrónicas entre los anillos aromáticos o átomos de carbonos con ángulos de enlace de mayor tensión, mayores 115° , el cambio de solvente induce arreglos electrónicos que tiende a polarizar dicha conformación. La pequeña polarización encontrada en la conformación p, al compararla con diferentes solventes, en un menor grado que en el caso 2a2c, se puede atribuir al incremento de los electrones polarizables, por el mayor número

de unidades alifáticas.

Los modelos 2a4c, 4a2c y 6a2c, poseen una conformación m similar al caso del modelo 2a2c, tipo escalera, m en Figura 15. La $d\Delta E_{mp}$ fue menor 0.8 Kcal/mol, Tabla 4. Para estos casos se mantuvo una tendencia de poca diferencia entre la energía de estabilización, por el solvente en ambas conformaciones (Tabla 4 y Figura 16). El incremento del valor de ϵ produce un rearrreglo electrónico que las estabiliza de igual manera a ambas conformaciones.

La conformación m de los modelos 4a3c, 4a4c, 6a3c, 6a4c, 8a2c y 8a3c, conformación cerrada, guardan relación con la conformación m del modelo 2a3c (Figura 15m). Para estos casos los $d\Delta E_{mp}$ son mayores que 0,8 Kcal/mol. El paso de una conformación p a m en el mismo solvente, produce una disminución del PE (Figura 21) en la cadena alifática y en los hidrógenos de las unidades aromáticas, pero el cambio de solvente mostrado en el caso con nitrobenzeno, produce un ligero incremento de la polarización.

El efecto del incremento de ϵ (Figura 19), produce que la fuerza del campo eléctrico origine un menor arreglo electrónico en el conformero p, lo cual es indicio de su mayor estabilidad

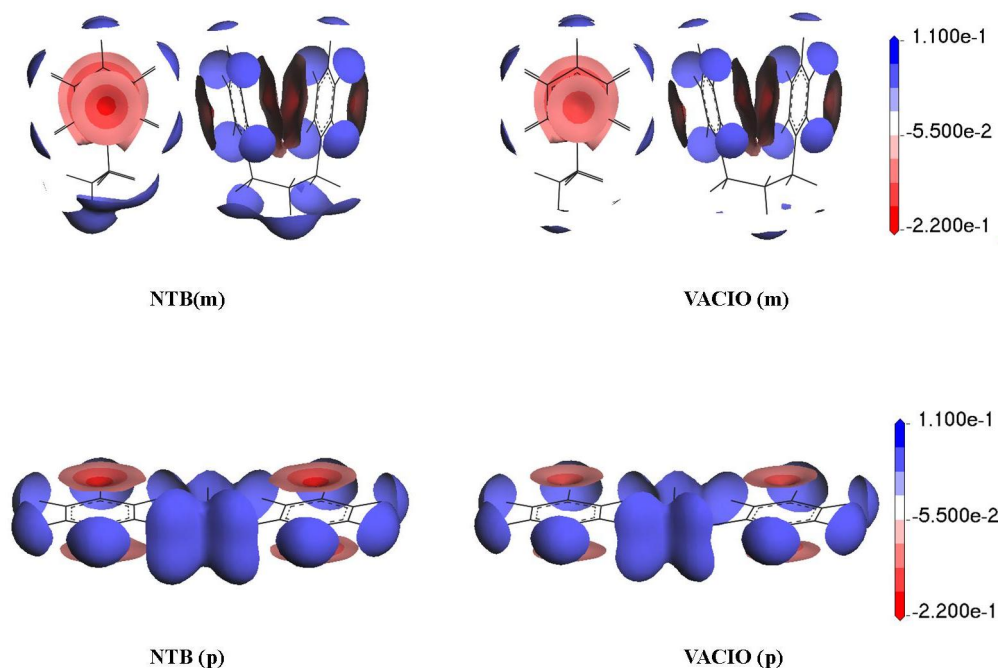


Figura 20: Mapas del potencial electrostática para el conformero (m) y conformero (p) del modelo 2a3c en presencia de la ϵ de Nitrobenzeno (NTB) y el vacío sobre la densidad electrónica con un isovalor de $0,01e/[1F\text{\AA}]^3$.

electrónica con relación al m. por su condición extendida de estos modelos que estabiliza dicha conformación, en un mayor grado con relación al conformero m plegado.

El comportamiento encontrado para la conformación m, es que existen interacciones intramolecular de gran importancia, repulsiones electrostáticas de los enlaces $\pi - \pi$ de las UPA, siendo por lo tanto afectada muy poco por el solvente.

El modelo 8a4c, el conformero m encontrado con el método de MM (Figura 22), coincidió con la conformación de menor energía encontrada con el método semiempírico. Por lo cual, existe un efecto importante estimado por el método PM3, el cual se hizo evidente al incrementar número de anillos aromáticos de 6 a 8, que contribuye a la estabilidad de la configuración plegada. Dicho efecto puede ser ocasionado por las interacciones del tipo π entre los anillos aromáticos y se tiende a reforzar por el efecto solvente. En este caso el efecto del incremento de la constante dieléctrica estabiliza energéticamente muy parecido a ambas conformaciones. Los valores $d\Delta E_{emp}$ es menor a 0,8 Kcal/mol (Tabla 4 y Figura 16) que es parecida

al caso cuando el conformero más estable es una conformación tipo escalera.

La estabilidad encontrada en los sistemas 8a4c, se evidenció también, al comparar la variación del mapa del potencial electrostático en los átomos de hidrogeno de la cadena alifática de los sistemas plegado (Figura 21m y 22m) por presentar átomos de hidrógenos más neutros.

Finalmente, el paso de una conformación p a m en el mismo solvente, produce una disminución de las partes positivas del MPE, ubicadas en los átomos de hidrógenos de la cadena alifática y en las unidades aromáticas, que se acentúa para el nitrobenzeno (Figura 22).

Con nuestro nivel de aproximación nuestros resultados sugieren que es posible la existencia, en una fracción de asfalteno, de estructuras plegada [2] que tiende a favorecerse al incrementar el tamaño, tanto de la estructura aromática como el de la cadena alifática que las une, así como los solventes de elevada constante dieléctrica. Aunque las estructuras propuestas para los modelos de asfaltenos son más complejas que las empleadas en este trabajo, los resultados son positivos, ya que en trabajos posteriores podemos hacer

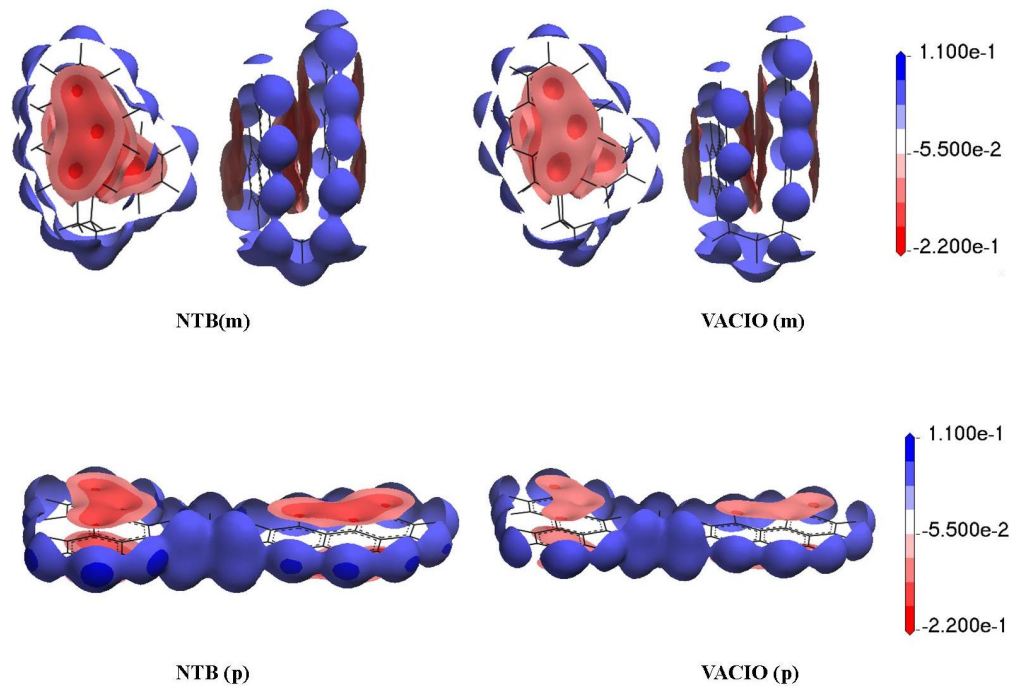


Figura 21: Mapas del potencial electrostática para el conformero (m) y conformero (p) del modelo 6a3c en presencia de la ϵ de Nitrobenzeno (NTB) y el vacío sobre la densidad electrónica con un isovalor de $0,01e/[1F\text{\AA}]^3$.

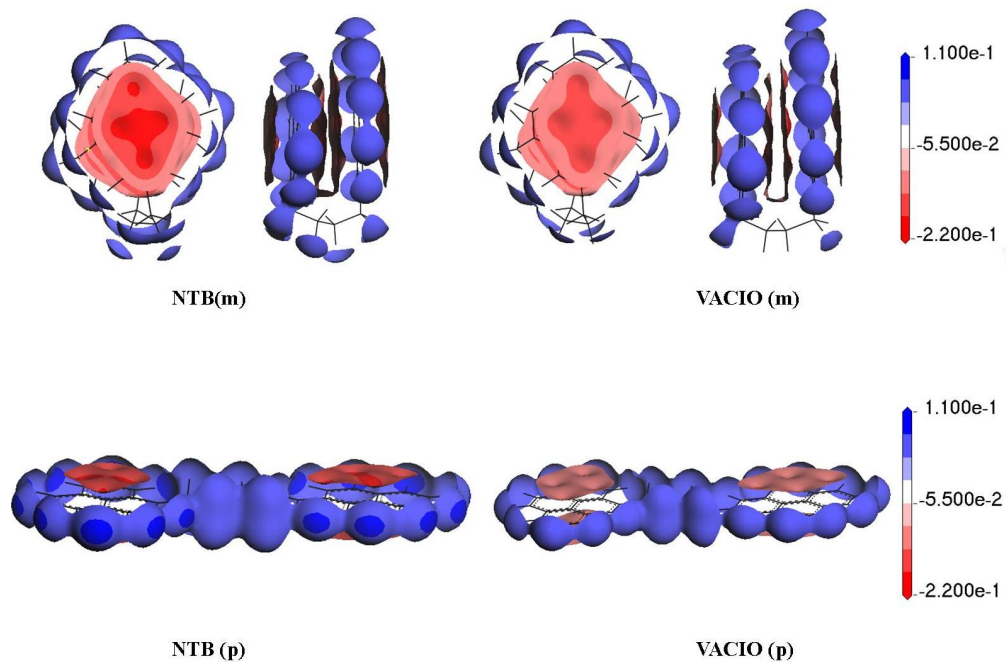


Figura 22: Mapas del potencial electrostática para el conformero (m) y conformero (p) del modelo 8a4c en presencia de la ϵ de Nitrobenzeno (NTB) y el vacío sobre la densidad electrónica con un isovalor de $0,01e/[1F\text{\AA}]^3$.

nuestro modelo más parecido a las estructuras ya propuestas.

4. CONCLUSIONES

En ausencia de solvente, un modelo que presente un número de átomos en las UPA apreciable con una cadena alifática de tamaño apropiado, permite una efectiva interacción cofacial, y la conformación energética más favorable será una estructura cerrada.

En la simulación con los solventes, las estructuras no plegadas fueron estabilizadas en un mayor grado que la no plegada. Con excepción para los sistemas con el mayor número de anillos aromáticos pireno, con una cadena alifática igual a cuatro átomos de carbono, en presencia de solventes de elevada constante dieléctrica. Por lo cual, con este nivel de aproximación nuestros resultados sugieren que es posible la existencia, en una fracción de asfalto, de estructuras plegadas que tiende a favorecerse al incrementar el tamaño tanto de la estructura aromática como el de la cadena alifática que los une así como para solventes de elevada constante dieléctrica.

- [9] Repasky M., Chandrasekhar J., Jorgensen W., (2002) "PDDG/PM3 and PDDG/MNDO: Improved semiempirical methods". *J. Comput Chem*, 23, 1601-1622.

Referencias

- [1] Acevedo S., Escobar O., Echevarría L., Gutiérrez L., Méndez B., (2004) "Structural analysis of soluble and insoluble fractions of asphaltene isolated using the PNP method. Relation between asphaltene structure and solubility". *Energy & Fuels*, 18, 305-311.
- [2] Acevedo S., Castro A., Negrin J., Fernández A., Escobar G., Piscitelli V., Delolme F., Dessalces G., (2007). "Relations between Asphaltene Structures and Their Physical and Chemical Properties: The Rosary-Type Structure". *Energy & Fuels*, 21, 2165-2175.
- [3] Hyperchem Release 7.5; Autodesk, Inc.: Waterloo, Ontario, Canada, 1994.
- [4] Mujica V., Nieto P., Puerta L., Acevedo S., (2000). "Caging of Molecules by Asphaltenes. A Model for Free Radical Preservation in Crude Oils". *Energy Fuels*, 14, 632-639.
- [5] Heermann, D. W. *Computer Simulation Methods in Theoretical physics*. Berlin. Rep. 136, 1986, 153-227.
- [6] Materials Studio v4.3, Accelrys (USA).
- [7] S. Grimme. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47, 4330-3434.
- [8] Puerta L., Franco H., Murgich J., Gonzales C., Simon-Manso Y., Mujica V. (2008), "Dipole Orientation and Surface Cluster Size Effects on Chemisorption-Induced Magnetism: A DFT Study of the Interaction of Gold-Thiopolypeptide". *J Phys Chem A*. 112, 9771-9783.