

Exercício #7

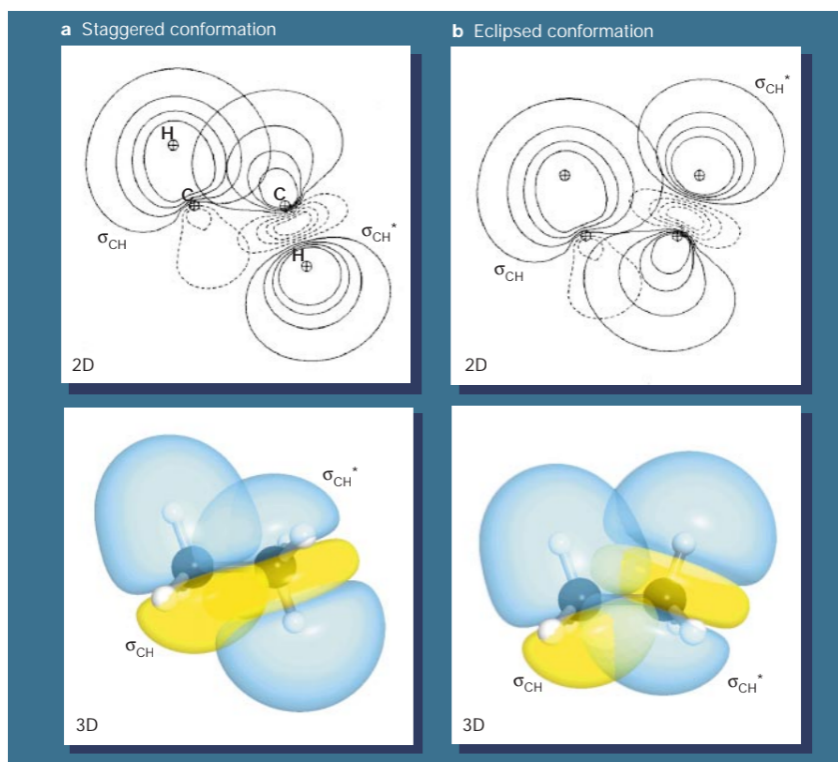
Isabella B. — 11810773

1. Faça uma análise da origem das estabilidades conformacionais do etano baseado nos artigos:

1. Weinhold, “A new twist on molecular shape”
2. Alabugin, “Hyperconjugation”

De acordo com Kemp & Pitzer (1936), o perfil energético interno da estrutura do etano foi esboçado com base no seu ângulo de rotação diedral. Nessa exploração eles mostraram que existem três pontos de energia mínima, que correspondem à conformação *staggered*, e são intercalados por pontos de máximo, os quais correspondem à conformação *eclipsed*, formando barreiras energéticas que impedem rotações. Normalmente, atribui-se esse fenômeno à repulsão estérica entre orbitais ocupados, os quais se opõem à sua sobreposição (que seria minimizada na conformação alternada). Porém, utilizando métodos computacionais, Pophristic & Goodman (2001) conseguiram avaliar as interações entre os orbitais do etano, revelando que suas repulsões estéricas, na verdade, não são o fator determinante para a estabilidade conformacional, e que favorecem sua conformação eclipsada.

Dessa forma, nos artigos avaliados, podemos notar que as interações quânticas entre os orbitais do etano são, de fato, as principais responsáveis pela sua conformação dominante ser alternada. Existe uma interação de hiperconjugação (i.e. interação entre orbitais σ) na qual ocorre uma transferência parcial de elétrons de um orbital ligante quase duplamente ocupado para um antiligante quase vazio. A mistura dos orbitais $\sigma_{\text{CH}}-\sigma_{\text{CH}}^*$ na conformação alternada é mais favorável do que na outra, por conta da aproximação dos seus orbitais, que torna a interação mais estabilizante. Na conformação eclipsada há uma sobreposição energeticamente desfavorável dos orbitais (i.e. um mínimo local de energia), como ilustrado na figura abaixo, retirada de Weinhold (2001).



Na conformação alternada, então, existe uma interação forte de hiperconjugação entre os orbitais, que provoca uma redução energética significativa, ao ponto que leva à deslocalização eletrônica, onde os elétrons de um orbital ocupado podem se mover parcialmente para o orbital desocupado. A força dessas deslocalizações é um fator determinante para a estabilidade de uma conformação sobre a outra.

A deslocalização de elétrons em orbitais ligantes também pode levar a padrões de ligação alternativos, conhecidos como estruturas de ressonância, de tal forma que as barreiras energéticas do etano podem ser compreendidas como artefatos de hiperconjugação que levam à estabilização das estruturas de ressonância do etano para os elétrons que realizam ligações σ , mais fracas, no entanto relacionadas com a estabilização de ressonância dos elétrons π em sistemas que possuem ligações simples e duplas alternantes. Nessa ótica, o etano busca simplesmente uma estabilização de ressonância ótima.