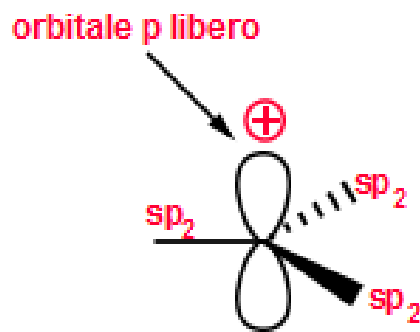


I **carbocationi** sono ioni di molecole organiche che portano la carica positiva sul carbonio; quest'ultimo ha ibridazione **sp²**, (tre orbitali **sp²** e un orbitale **p** vuoto, perpendicolare rispetto al piano formato dagli orbitali **sp²**



Si è verificato sperimentalmente che l'**ordine di stabilità** dei carbocationi è il seguente:



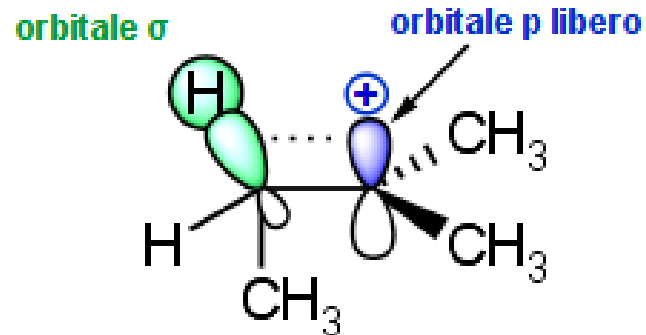
Questa scala di stabilità può essere spiegata facendo riferimento ai concetti di

- ✓ **Iperconiugazione**
- ✓ **effetto induttivo**
- ✓ **delocalizzazione.**

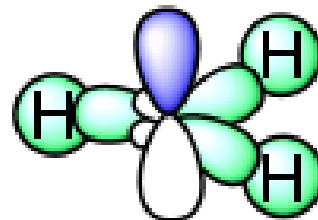
- Iperconiugazione

L'iperconiugazione è l'interazione tra un orbitale legante di tipo σ (tipicamente **C-C** e **C-H**) e altri orbitali, solitamente orbitali **p** (ed è il caso ad esempio del carbocatione) vuoti o orbitali π adiacenti. Questo tipo di interazione permette di distribuire la densità elettronica, ottenendo forme più stabili.

Prendiamo nello specifico il caso del carbocatione. Ricordiamo ancora una volta, che è ibridato **sp₂**, ha struttura trigonale planare con un orbitale **p** vuoto perpendicolare, che quindi porta la carica positiva. Se è presente un altro carbonio adiacente a questo (ovvero in posizione β) si realizza una parziale sovrapposizione tra l'orbitale legante σ del carbonio β e l'orbitale **p** vuoto del carbonio caricato positivamente.

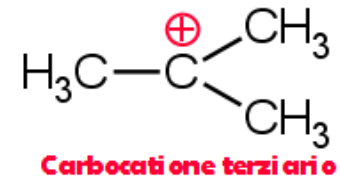


La disposizione spaziale di questi orbitali rende possibile la delocalizzazione parziale della densità elettronica nell'orbitale **p** libero, cosa che non può avvenire, ad esempio, nel carbocatione metilico per ragioni puramente geometriche.

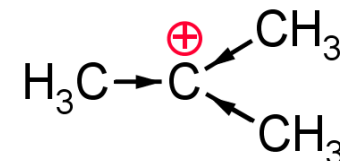


- Effetto induttivo

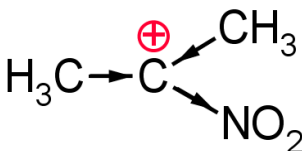
L'effetto induttivo è l'effetto che hanno atomi e gruppi funzionali nei confronti di un atomo adiacente, in virtù della differenza di elettronegatività con quest'ultimo. Prendiamo ad esempio un generico carbocatione terziario:



Il carbonio centrale, che porta la carica positiva, è più elettronegativo dei carboni ibridati sp_3 che lo circondano. Ne consegue che i legami tra i carboni sp_3 ed il carbonio sp_2 sono polarizzati a favore di quest'ultimo. La densità elettronica si sposta quindi dal gruppo alchilico ($-CH_3$ in questo caso) verso il carbonio centrale, con un effetto stabilizzante sul carbocatione. E' come se la carica positiva del carbonio sp_2 venisse smorzata dalla donazione di densità elettronica da parte dei gruppi adiacenti.



Questo effetto ovviamente non è appannaggio dei soli gruppi alchilici, ed inoltre può essere sia **stabilizzante** che **destabilizzante**. Ad esempio, un **gruppo "elettron-attrattore"** come $-NO_2$, avrebbe un effetto destabilizzante sul carbocatione, perché anch'esso tende ad "attirare" densità elettronica, e non a donarla, accentuando ulteriormente lo stato instabile del carbonio sp_2 .

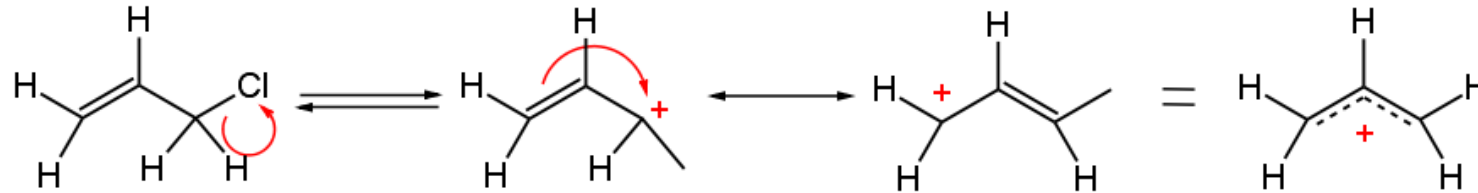


NO_2 drena densità elettronica e destabilizza il carbocatione

I concetti di iperconiugazione ed effetto induttivo ci permettono di spiegare efficacemente la differente stabilità dei carbocationi più semplici, ovvero primario secondario e terziario.

- Delocalizzazione

E' la condizione in cui gli elettroni π sono liberi di muoversi entro un sistema coniugato di orbitali di atomi adiacenti. In chimica organica di solito per rappresentare graficamente la delocalizzazione elettronica si ricorre all'artificio delle formule di risonanza. E' il caso, per esempio, del **carbocatione allilico**:



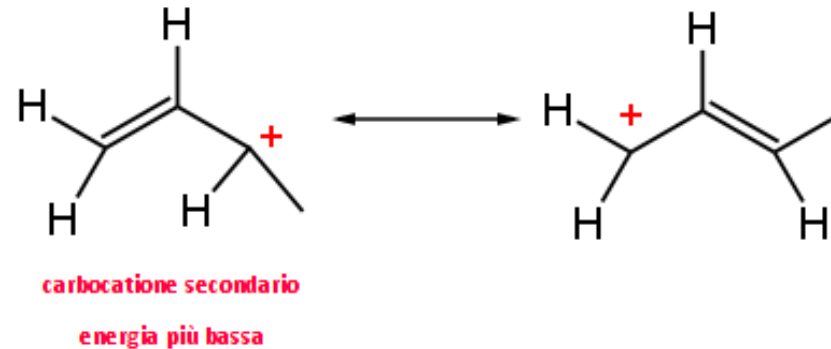
le formule di risonanza descrivono una struttura non statica, dove le cariche si muovono spontaneamente l'una verso l'altra. Per questo motivo, in un momento gli elettroni del legame π si riversano nell'orbitale p vuoto del carbocatione provocando lo spostamento della carica positiva su un altro carbonio, mentre nel momento successivo succede l'esatto l'opposto, in modo quasi del tutto imprevedibile.

Per una molecola posso scrivere spesso diverse formule di risonanza, tutte che contribuiscono alla sua descrizione complessiva; d'altra parte non tutte lo fanno in modo significativo.

La delocalizzazione della carica abbassa l'energia dei carbocationi, specie altamente instabili.

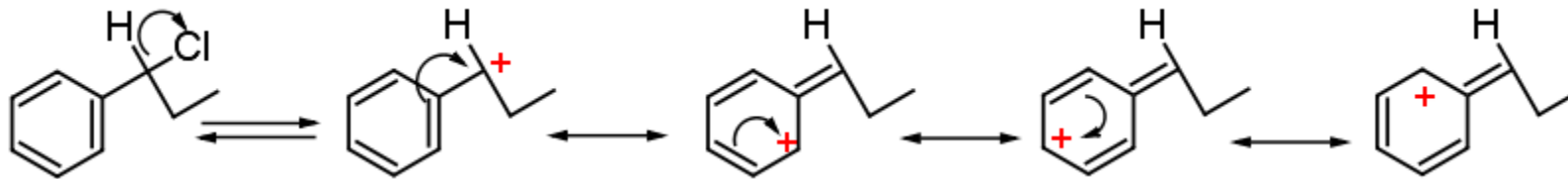
Abbassa l'energia perché permette la distribuzione parziale della carica elettrica su più atomi (non necessariamente solo C), come se la carica unitaria venisse spalmata in frazioni più piccole su atomi diversi.

Dato che la delocalizzazione complessivamente abbassa l'energia del carbocatione, le formule di risonanza più descrittive sono quelle ad energia più bassa. Ad esempio, nel caso del carbocatione allilico:



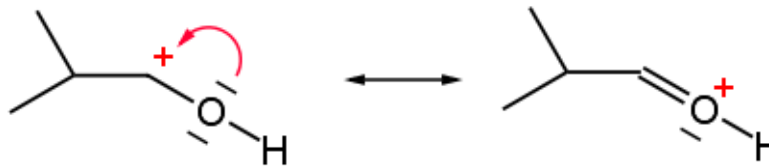
La formula di risonanza che descrive maggiormente il carbocatione è quella a sinistra, dato che il carbocatione secondario è **MOLTO** più stabile di quello primario.

Altro esempio è il **carbocatione benzilico**, particolarmente stabile dato che la carica è delocalizzata su tutto l'anello aromatico:



In genere, più sono le formule di risonanza con cui si può descrivere una molecola o ione, minore è l'energia complessiva, dato che la carica è fortemente delocalizzata.

Infine, sono particolarmente stabili quei carbocationi che presentano un **eteroatomo** (N,S,O ecc.) con un doppietto elettronico adiacente al carbonio che porta la carica positiva: il doppietto solitario sull'eteroatomo può formare un doppio legame (legame π) e la carica positiva migra sull'eteroatomo (donazione π):



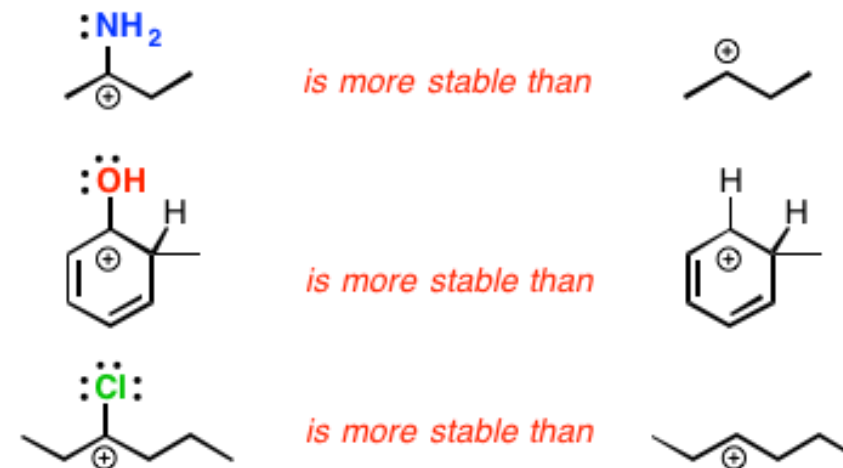
In questo caso la formula di risonanza più stabile è quella che porta la carica positiva sull'ossigeno. Gli atomi che presentano dei doppietti elettronici sopportano meglio del carbonio una carica positiva (energia più bassa del carbocatione vero e proprio).

Carbocations are stabilized by adjacent lone pairs.

The strength of this effect varies with basicity, so nitrogen and oxygen are the most powerful π donors. Strangely enough, even halogens can help to stabilize carbocations through donation of a lone pair. **The fact that atoms that we normally think of as electron-withdrawing (nitrogen, oxygen, chlorine) can actually be electron-donor groups is probably one of the most difficult factors to wrap your head around in organic chemistry.**

This effect is tremendously important in the reactions of aromatic rings and also in enolate chemistry, where double bonds attached to donating groups (nitrogen and oxygen in particular) can be millions ([or billions](#)) of times more nucleophilic than alkenes that lack these groups.

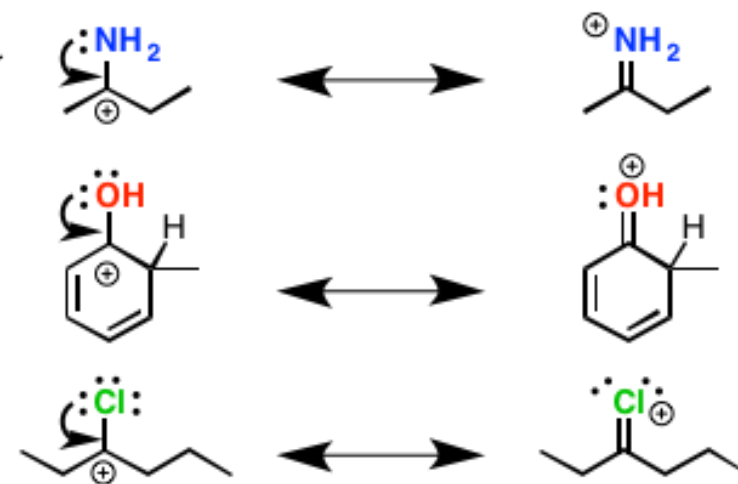
3. Adjacent atoms with lone pairs stabilize carbocations



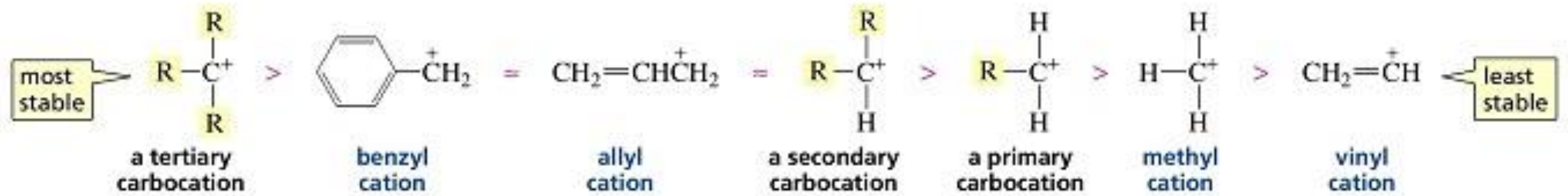
(yes - halides too!)

Why? Resonance (again)

Donation of a lone pair by the atom allows for formation of a new π bond, which is a stabilizing influence



relative stabilities of carbocations



Uno dei carbocationi più stabili:
Il catione trifenilico (tratile)

