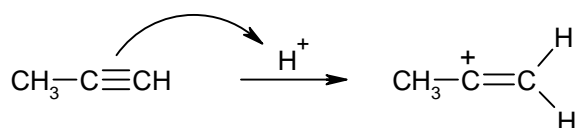


Energia di formazione dei carbocationi

Calcolo eseguito con ArgusLab (PM3)

Energia calcolata delle molecole
kcal/mol

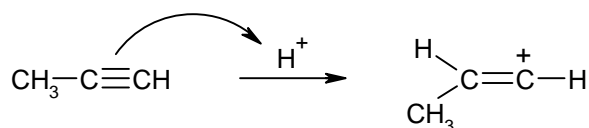
Aumento di energia
kcal/mol



Propino
40,2172

Carbocatione Vinilico 2°
238,2349

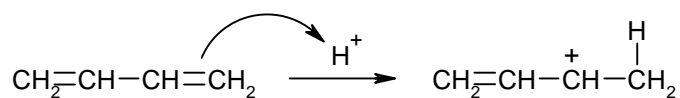
+198,0177



Propino
40,2172

Carbocatione Vinilico 1°
256,4040

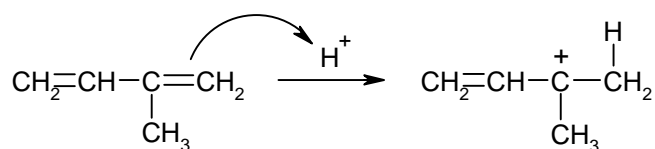
+216,1868



1,3-butadiene
31,0434

Carbocatione Allilico 2°(1°)
211,9280

+180,8846



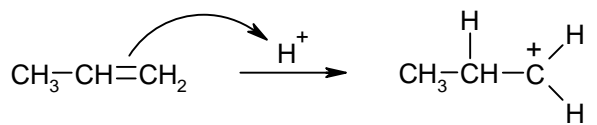
2-metil-1,3-butadiene
22,6257

Carbocatione Allilico 3°(1°)
195,6985

+173,0728

Energia calcolata delle molecole
kcal/mol

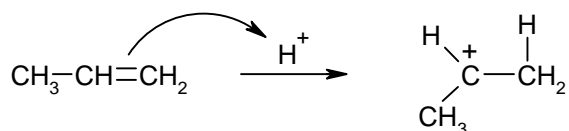
Aumento di energia
kcal/mol



Propene
6,4124

Carbocatione 1°
215,3980

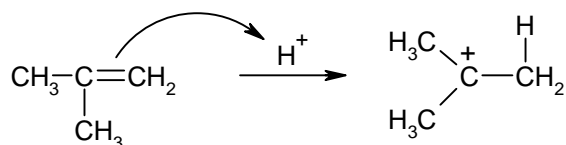
+208,9856



Propene
6,4124

Carbocatione 2°
197,2727 kcal/mol

+190,8646



2-metilpropene
-3,3025

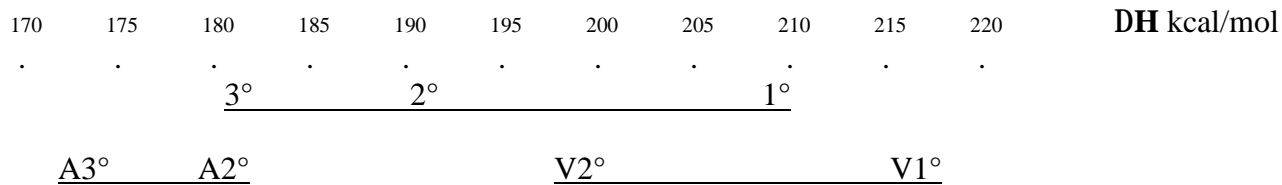
Carbocatione 3°
177,8767

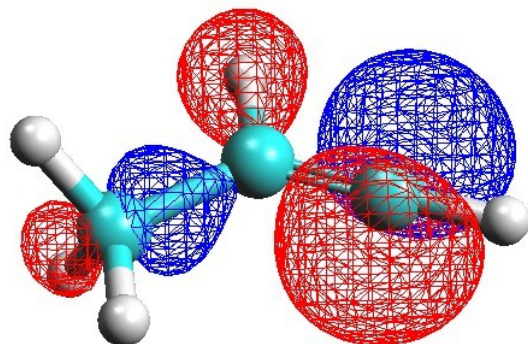
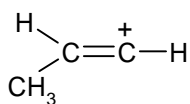
+181,1782

Ricapitolando, le energie necessarie per formare i diversi carbocationi nelle reazioni citate sono:

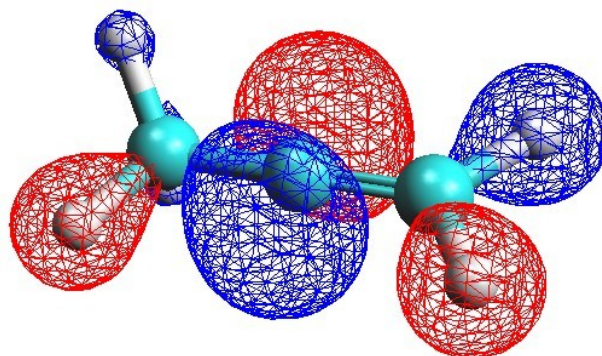
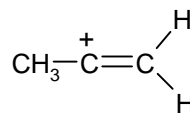
Carbocationi più stabili

Carbocationi meno stabili



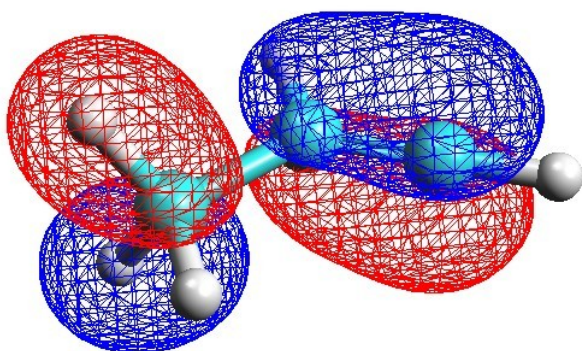
Carbocationi vinilici

Carbocatione Vinilico 1°
Orbitale LUMO

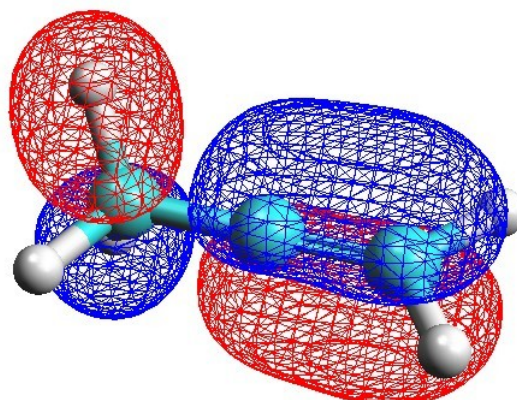


Carbocatione Vinilico 2°
Orbitale LUMO

L'orbitale LUMO è il primo degli orbitali di antilegame e rappresenta la distribuzione della carica positiva nel carbocatione. Esaminando la forma degli orbitali LUMO qui sopra, si vede che la carica positiva si distribuisce anche sui sostituenti del carbocatione: quello secondario, che ha due sostituenti, è doppiamente stabilizzato.

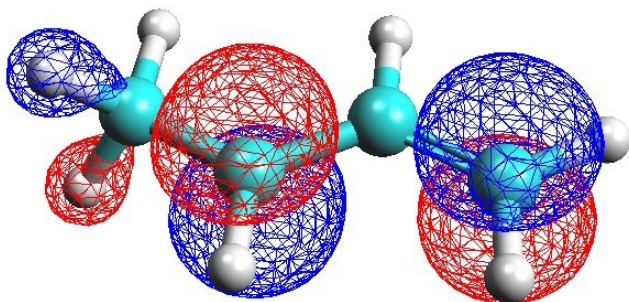
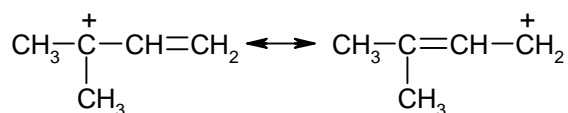
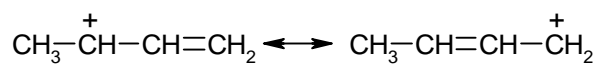
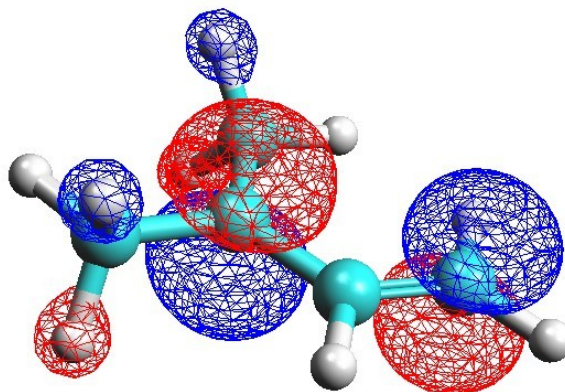


Carbocatione Vinilico 1°
Orbitale HOMO

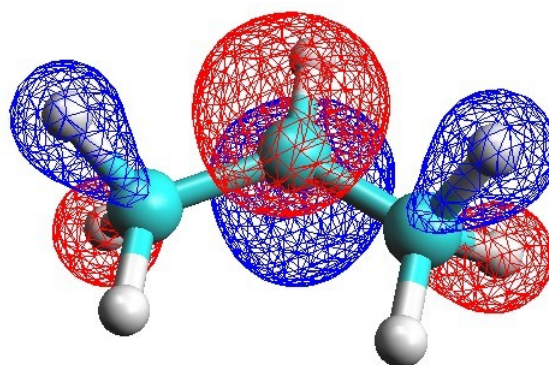
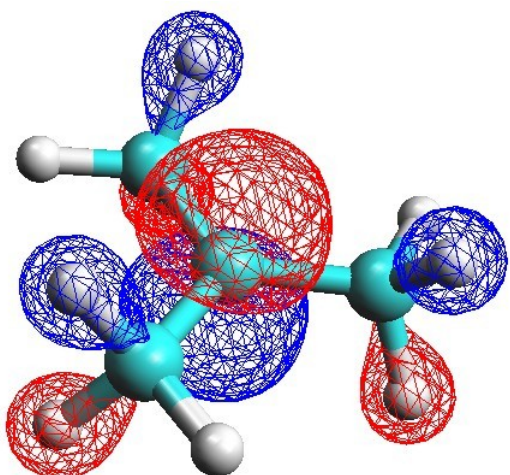
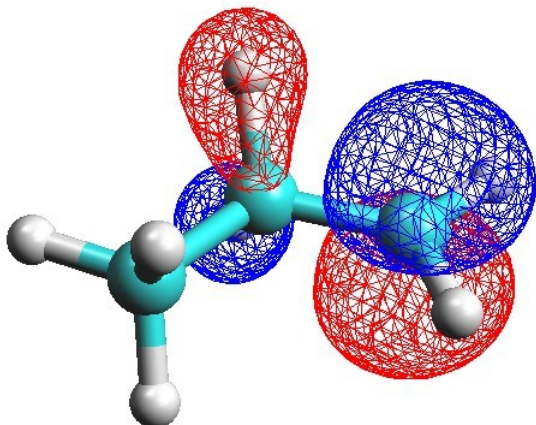


Carbocatione Vinilico 2°
Orbitale HOMO

La ragione più profonda dell'instabilità dei carbocationi vinilici si vede qui: la carica positiva del carbocatione si trova direttamente su uno dei carboni coinvolti nel doppio legame, quindi fa diminuire le dimensioni degli orbitali $2p\pi$ e l'orbitale molecolare π di legame (HOMO) è piccolo e debole.

Carbocationi alliliciCarbocatione Allilico 2°(e 1°)
Orbitale LUMOCarbocatione Allilico 3°(e 1°)
Orbitale LUMO

A causa della mobilità degli elettroni π , la carica positiva del carbocatione è presente sul primo e sul terzo degli atomi di carbonio del sistema allilico. Inoltre si distribuisce anche sui sostituenti e questo rende il carbocatione terziario allilico più stabile del secondario.

Carbocationi alchiliciCarbocationi 1°, 2° e 3°
Orbitali LUMO

Prof Mauro Tonellato
ITI Marconi Padova