

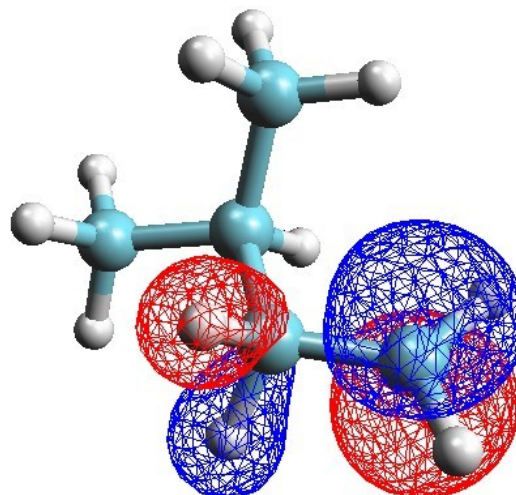
Stabilità dei Carbocationi

Nelle figure seguenti è mostrato l'orbitale vuoto di antilegame **LUMO** che illustra la distribuzione della carica positiva nei tre diversi carbocationi del 2-metilbutano. La carica non è localizzata solo sull'orbitale $2p_z$ del carbocatione, ma anche sugli orbitali sp^3 dei carboni sostituenti.

Carbocatione 1°

$\Delta H_f^\circ = 194,15$ kcal/mol (calcolato con ArgusLab)

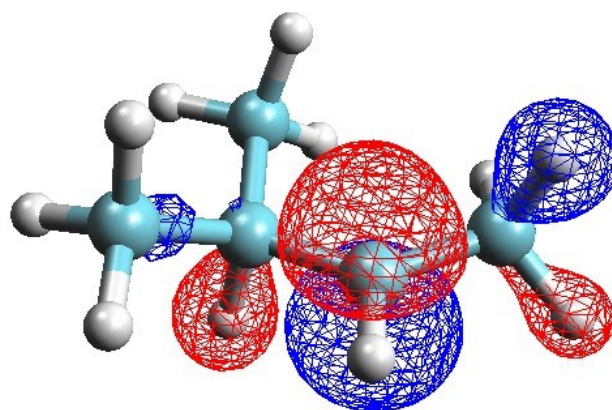
Nel carbocatione 1° vi è un solo carbonio sostituyente e solo su questo si notano gli orbitali sp^3 su cui si estende l'orbitale LUMO.



Carbocatione 2°

$\Delta H_f^\circ = 179,43$ kcal/mol (calcolato con ArgusLab)

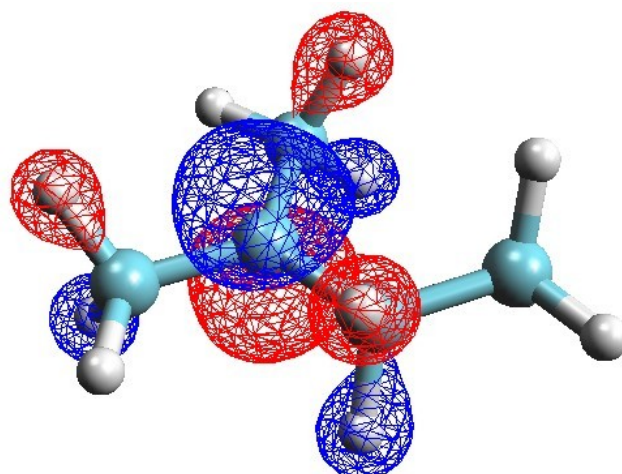
Nel carbocatione 2° vi sono due carboni sostituyente e su questi si notano gli orbitali sp^3 su cui si estende l'orbitale LUMO.



Carbocatione 3°

$\Delta H_f^\circ = 166,47$ kcal/mol (calcolato con ArgusLab)

Nel carbocatione 3° vi sono tre carboni sostituyente e su questi si notano gli orbitali sp^3 su cui si estende l'orbitale LUMO.



L'ordine di stabilità dei carbocationi è quindi: $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$
ma quanto è più stabile un carbocatione rispetto agli altri?

Confronto tra carbocatione 2° e 3°

Si immagini la seguente reazione $C^{+2^\circ} \Rightarrow C^{+3^\circ}$

Il ΔH° di questa reazione è dato da: $\Delta H^\circ_f(C^{+3^\circ}) - \Delta H^\circ_f(C^{+2^\circ})$

quindi $\Delta H^\circ = 166,47 - 179,43 = -12,96$ kcal/mol (quindi, in Joule: $\Delta H^\circ = -12,96 \cdot 4184$ J/mol)

La K di equilibrio di una reazione si ricava dalla nota relazione

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq}$$

$$\ln K_{eq} = -\Delta G^\circ / RT$$

Dalla relazione $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$

dato che ΔS° in questa reazione è molto piccolo, si ottiene che ΔG° è circa uguale a ΔH° e quindi vale, in prima approssimazione:

$$\ln K_{eq} = -\Delta H^\circ / RT$$

Sostituendo i dati si ottiene:

$$\ln K_{eq} = 12,96 \cdot 4184 / 8,31 \cdot 298$$

$$\ln K_{eq} = 21,90$$

$$K_{eq} = 3,23 \cdot 10^9$$

Come si vede la reazione è spostata completamente verso destra, quindi la regola di Markovnikov ha una base molto solida: si forma esclusivamente il carbocatione più stabile 3° piuttosto di quello 2°.

Confronto tra carbocatione 1° e 2°

Si immagini la seguente reazione $C^{+1^\circ} \Rightarrow C^{+2^\circ}$

Il ΔH° di questa reazione è dato da: $\Delta H^\circ_f(C^{+2^\circ}) - \Delta H^\circ_f(C^{+1^\circ})$

quindi $\Delta H^\circ = 179,43 - 194,15 = -14,72$ kcal/mol (quindi, in Joule: $\Delta H^\circ = -14,72 \cdot 4184$ J/mol)

Il ΔH° è ancora più favorevole che nell'esempio precedente!

Per calcolare la K di equilibrio della reazione si applica lo stesso procedimento del paragrafo precedente e si ottiene, in prima approssimazione:

$$\ln K_{eq} = -\Delta H^\circ / RT$$

Sostituendo i dati si ha:

$$\ln K_{eq} = 14,72 \cdot 4184 / 8,31 \cdot 298$$

$$\ln K_{eq} = 24,87$$

$$K_{eq} = 63,25 \cdot 10^9$$

La reazione è spostata in modo ancora più forte verso destra, anche qui la regola di Markovnikov ha una base molto solida: si forma esclusivamente il carbocatione più stabile 2° piuttosto di quello 1°.