

Względna stabilność karbokationów.

Trwałość karbokationów zależy od liczby grup alkilowych przyłączonych do dodatnio naładowanego atomu węgla o hybrydyzacji sp^2 . Im więcej takich grup, tym większa stabilność: karbokationy trzeciorzędowe są najtrwalsze, natomiast metylowy najmniej. Ogólne uporządkowanie trwałości przedstawiono poniżej:



Rysunek 1. Względna stabilność karbokationów prezentuje się następująco: metylowy < 1° < 2° < 3° .

Taki układ trwałości karbokationów tłumaczy się zjawiskiem hiperkoniugacji.

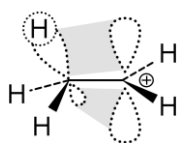
Hiperkoniugacja

Zjawisko to polega na delokalizacji elektronów, która zachodzi poprzez częściowe nakładanie się wypełnionych orbitali wiążących σ z pustym orbitalem p sąsiadującego atomu węgla.

W kontekście karbokationów, pustym orbitalem jest orbital p na kationowym atomie węgla, natomiast wypełnione orbitale to wiązania sigma C-H lub C-C na sąsiadujących atomach węgla. Przekazanie gęstości elektronowej z takiego wiązania do pustego orbitalu p skutkuje delokalizacją ładunku dodatniego, co prowadzi do jego stabilizacji.

Za każdym razem, gdy ładunek dodatni może zostać rozproszony przez hiperkoniugację, efekt indukcyjny lub rezonansowy, układ zyskuje na stabilności.

Schematyczne zobrazowanie interakcji między orbitalem sigma a orbitalem p karbokationu przedstawia rysunek:



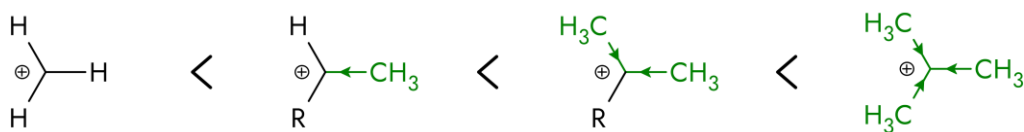
Rysunek 2. Graficzna interpretacja efektu hiperkoniugacji - oddziaływania niezajętego orbitalu atomowego p atomu węgla z orbitalem wiążącym typu σ wiązania C-H.

Jak wiązanie sigma stabilizuje karbokation?

Elektrony z wiązania sigma pomiędzy węglem a wodorem w grupie metylowej mogą wchodzić w interakcję z niezajętym orbitalem p karbokationu poprzez częściowe nakładanie się orbitali. W wyniku tego następuje przesunięcie gęstości elektronowej - atom węgla z ładunkiem dodatnim staje się mniej elektrodeficytowy, a część tego ładunku zostaje przeniesiona na atomy wodoru grupy metylowej. Taka delokalizacja stabilizuje układ. To właśnie nazywamy hiperkoniugacją.

Znaczenie liczby grup alkilowych dla hiperkoniugacji

Karbokation trzeciorzędowy ma trzy sąsiadujące atomy węgla, z których każdy może dostarczyć wiązań C-H lub C-C zdolnych do hiperkoniugacji z wolnym orbitalem p. Karbokation drugorzędowy ma tylko dwa takie źródła, a pierwszorzędowy - jedno. Karbokation metylowy natomiast nie posiada żadnych sąsiednich wiązań umożliwiających hiperkoniugację, przez co jest najmniej trwały. Przykłady zobrazowano poniżej:



Rysunek 3. Wpływ grup alkilowych (w tym przypadku metylowych) na stabilizację ładunku dodatniego karbokationu. Im większa ilość grup alkilowych tym większa stabilizacja ładunku, a tym samym i karbokationu.

Podsumowanie

- Trwałość karbokationów wzrasta wraz z liczbą grup alkilowych przyłączonych do dodatnio naładowanego atomu węgla.

Trzeciorzędowe > Drugorzędowe > Pierwszorzędowe > Metylowy

- Hiperkoniugacja to delokalizacja elektronów z wiązań sigma (C-H lub C-C) sąsiadujących atomów do pustego orbitalu p karbokationu.
 - Dzięki niej dodatni ładunek zostaje częściowo rozproszony, co zwiększa stabilność układu.

Karbokationy. Efekt hiperkoniugacji.

- Im więcej możliwości hiperkoniugacji, tym większa stabilizacja karbokationu:
 - Karbokation trzeciorzędowy ma trzy sąsiadujące atomy - najwięcej źródeł hiperkoniugacji.
 - Karbokation metylowy nie ma żadnych - brak stabilizacji.