

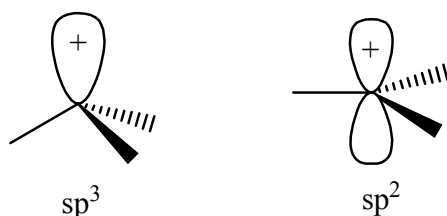
## Carbocationes

Los carbocationes son intermediarios orgánicos en los que el carbono está cargado positivamente.

Una gran cantidad de reacciones orgánicas proceden a través de la formación de carbocationes. Muchas de las técnicas comunes para el estudio de los mecanismos de las reacciones orgánicas se desarrollaron durante el estudio de las reacciones a través de carbocationes y los mecanismos de estas reacciones fueron de los primeros que se estudiaron. Muchos de los principios fundamentales que gobiernan las interacciones entre moléculas orgánicas surgieron de estos estudios.

### Estructura de Carbocationes.

Son posibles dos estructuras para un carbocatión trivalente: la forma hibridizada  $sp^3$  piramidal y la forma trigonal plana  $sp^2$ .



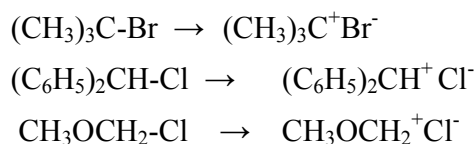
Se ha probado que la forma plana es la preferida, debido probablemente a que en esta forma los grupos unidos al centro catiónico están más separados y los electrones ubicados en los orbitales  $sp^2$  presentan mayor estabilidad que los electrones que pudieran estar en orbitales  $sp^3$  debido a que los orbitales  $sp^2$  tienen mayor carácter s y están más próximos al núcleo.

Algunos cálculos teóricos indican que la forma plana es 30 Kcal/mol más estable que la piramidal.

### Formación de Carbocationes

Estas especies pueden generarse de diferentes maneras entre las que se encuentran: la ionización de halogenuros de alquilo y el tratamiento de alcoholes en medio ácido; estas reacciones conducen a la sustitución nucleofílica alifática y la eliminación. En las reacciones de sustitución electrofílica aromática y en la adición electrofílica a alquenos también se generan carbocationes.

La manera más simple de formar un carbocatión es la ionización de un átomo o grupo de átomos unido al carbono que se separa con sus electrones de enlace para formar un par iónico  $R^+ Y^-$ , por ejemplo:

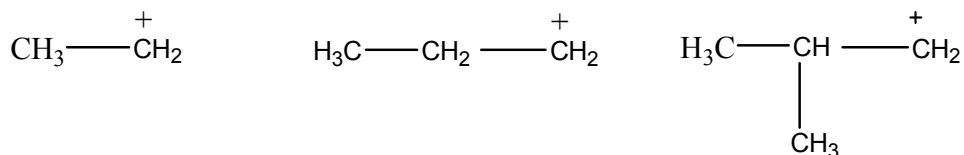


En todos los casos, el empleo de un disolvente altamente polar es indispensable, ya que la solvatación le confiere estabilidad al catión.

### Tipos de carbocationes

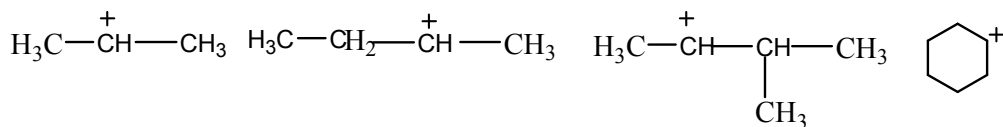
Existen diferentes tipos de carbocationes: primarios, secundarios, terciarios, vinílicos, arílicos, bencílicos, entre otros.

En un **carbocatión primario (1°)** el carbono que tiene la carga positiva sólo está unido a un grupo alquilo. Algunos ejemplos de estos cationes son los siguientes:



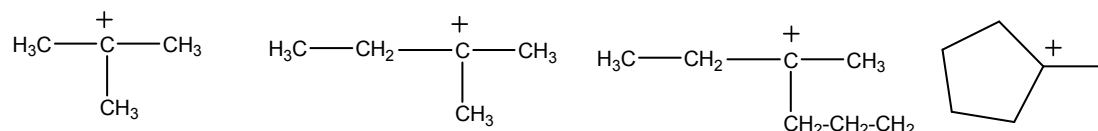
Es de notarse que no importa qué estructura tenga el grupo alquilo unido al carbono positivo; si sólo es uno, el carbocatión es primario, si se usa el símbolo R para representar a un grupo alquilo, el carbocatión primario se debe escribir como:  $\text{R—CH}_2^+$ .

En un **carbocatión secundario (2°)** el carbono con carga positiva está unido a dos grupos alquilo que pueden ser iguales o diferentes. Algunos ejemplos de carbocationes secundarios son los siguientes:

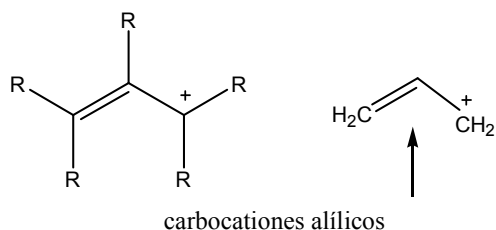


Un carbocatión secundario tiene la fórmula general  $\text{R—}\overset{+}{\text{C}}\text{H—R'}$

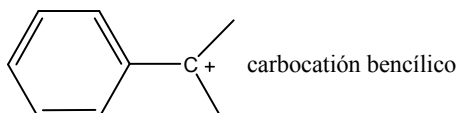
En un **carbocatión terciario** el átomo de carbono positivo está unido a tres grupos alquilo que puede ser cualquier combinación de grupos alquilo o arilo iguales o diferentes..



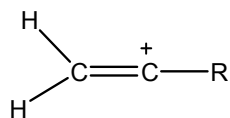
Si el carbono que soporta la carga positiva está adyacente a un doble enlace carbono-carbono, el carbocatión se denomina alílico.



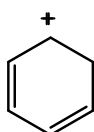
En el caso de que el carbono que lleva la carga positiva esté adyacente a un anillo de benceno el carbocatión se denomina bencílico.



Si el carbono que lleva la carga positiva es parte de un alqueno se denomina carbocatión vinílico. En este caso la hibridación del carbono es *sp* porque solo tiene dos enlaces.



Si el carbono que lleva la carga positiva (+) es parte de un anillo de benceno el carbocatión se denomina arilo.



### Estabilidad de los carbocationes

Los carbocationes se presentan como intermediarios en varios tipos de reacción pero es difícil mantenerlos por mucho tiempo. Los más estables se han preparado en solución y, en algunos casos, aún en estado sólido. En solución el carbocatión puede estar libre, lo que es más probable en disolventes polares en los que el catión estará solvatado, o puede existir como un par iónico, lo que significa que está estrechamente asociado con un ion negativo llamado contraión. Los pares iónicos se forman fácilmente en disolventes no polares. Para los alquil carbocationes simples el orden de estabilidad es terciario > secundario > primario.

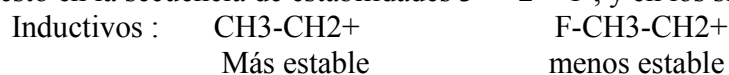
Factores que determinan la estabilidad de los carbocationes

#### Efectos electrónicos

Los carbocationes son especies deficientes en electrones, por lo tanto, cualquier cambio estructural que incremente la densidad electrónica en el centro positivo estabilizará al carbocatión.

Un modo alternativo de visualizar la estabilización por donación de electrones es considerar a la carga positiva como deslocalizada es decir distribuida sobre varios átomos.

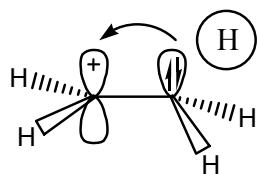
Tales efectos electrónicos se pueden tratar en términos de efectos inductivos, de campo y de resonancia; así la presencia de un átomo o grupo atrayente de electrones cercano al carbono positivo desestabilizará al catión mientras que un grupo donador le conferirá estabilidad, como queda de manifiesto en la secuencia de estabilidades  $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ , y en los siguientes ejemplos:



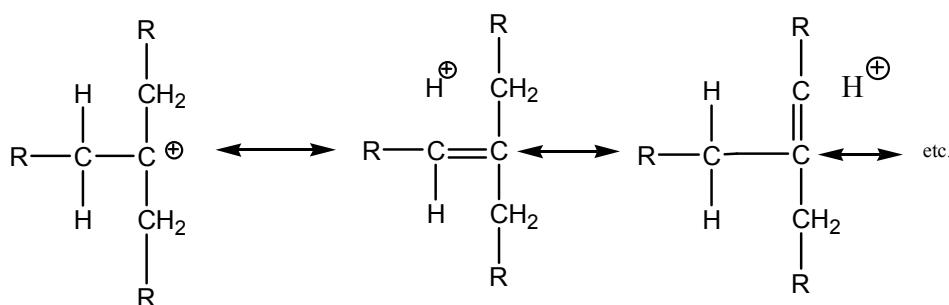
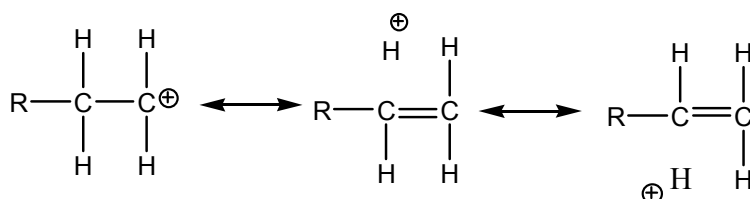
así un grupo donador de electrones como el grupo metilo que está unido al carbocatión lo estabilizará como ocurre en el caso del  $\text{CH}_3\text{-CH}_2^+$  ( I ) mientras que un grupo atractor de electrones como el  $-\text{F}$  en  $\text{F-CH}_2\text{-CH}_2^+$  ( II ) hará inestable al catión.

#### Hiperconjugación

El orden de estabilidad puede explicarse por hiperconjugación y por efecto de campo. En la hiperconjugación un enlace sigma vecino al carbono con carga positiva, “comparte” los electrones con el orbital vacío del carbocatión estabilizándolo de esta manera.



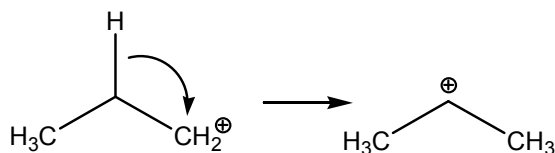
En la explicación por hiperconjugación, si comparamos a un carbocatión primario con un terciario se observa que para el último que hay más formas en las que puede participar la hiperconjugación.



En los ejemplos se muestra que los iones primarios tienen sólo dos formas de hiperconjugación mientras que los terciarios tienen más.

### Transposición

Otra forma de estabilizar una carga positiva es mediante una transposición que consiste en que un átomo o grupo de átomos vecinos al carbocatión, se transfiera al carbocatión junto con sus electrones de enlace, para dejar una carga positiva más estable, por ejemplo en un carbocation propilo donde la carga positiva está en el carbono primario, un hidrógeno del carbono vecino se transfiere al carbocatión para formar el carbocatión sobre un carbono secundario que es más estable.

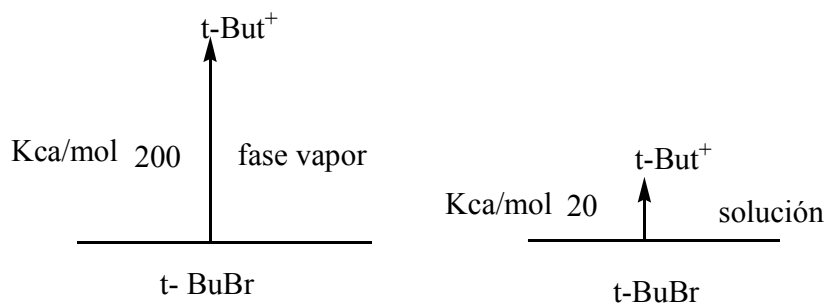


Pueden migrar los grupos alquilo, fenilo e hidrógeno.

Se conocen muchos ejemplos de trasposiciones de carbocationes primarios y secundarios a terciarios, tanto en solución como en fase vapor.

### Efecto de los disolventes

Sólo en muy pocos casos los carbocationes son lo suficientemente estables para ser aislados; mas comúnmente se estudian como intermediarios de reacción transitorios en solución. El papel del disolvente en las reacciones de generación de carbocationes es de fundamental importancia, es mas, muy pocas proceden en ausencia de disolvente. Por ejemplo se requieren 20 Kcal/ mol para ionizar bromuro de t-butilo a  $t\text{-Bu}^+$  y  $\text{Br}^-$  en solución acuosa, mientras que en fase vapor se requieren aproximadamente 200 Kcal / mol.



Obviamente el disolvente juega un papel importante en facilitar el proceso de ionización. Este papel se debe en gran parte al carácter dipolar de algunos disolventes y su consecuente habilidad para estabilizar iones.

### Efecto de Resonancia

Cuando la carga positiva de un carbocatión se distribuye entre varios átomos debido a la presencia de un doble enlace, un átomo que tenga pares de electrones no compartidos o un anillo aromático vecinos, la carga se estabiliza. Este efecto se denomina efecto de resonancia, y es común en compuestos aromáticos, éteres o carbocationes alílicos como se ve en la siguiente figura.

