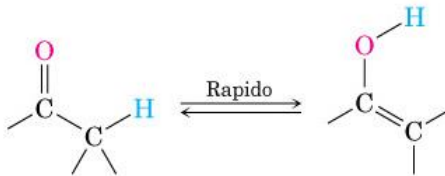
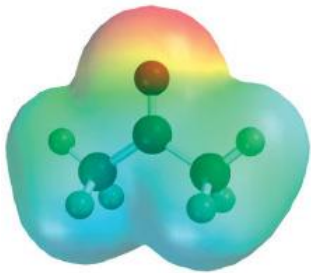


# Tautomeria cheto-enolica

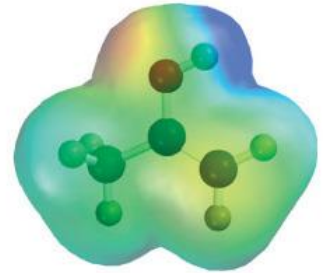
- **Tautomeria:** particolare forma di isomeria tra *tautomeri*
- Nella maggior parte dei casi la tautomerizzazione comporta un trasferimento di un protone o di atomo di idrogeno, accompagnata dallo scambio di un legame covalente singolo con uno doppio adiacente: si parla in questo caso di *tautomeria prototropica*

# Tautomeria cheto-enolica

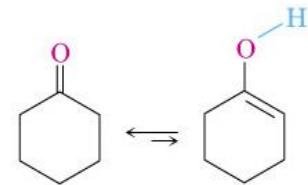


**Tautomero chetonico**

**Tautomero enolico**



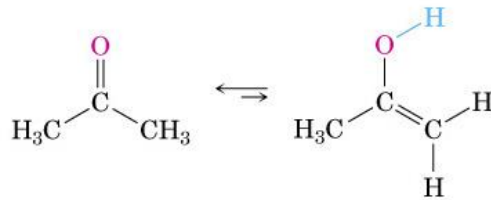
# Tautomeria cheto-enolica



99.999 9%

0.000 1%

Cicloesanone



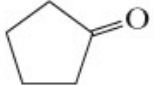
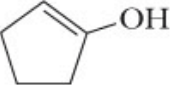
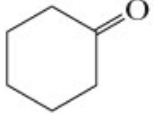
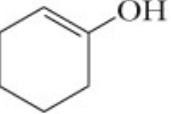
99.999 999 9%

0.000 000 1%

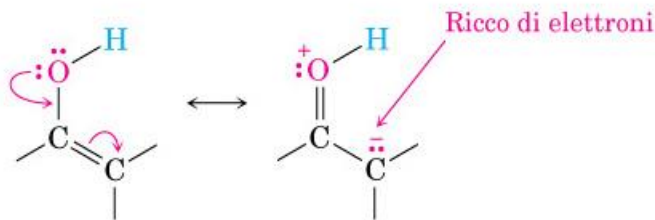
Acetone

La posizione dell'equilibrio dipende dalla specifica struttura del chetone/aldeide

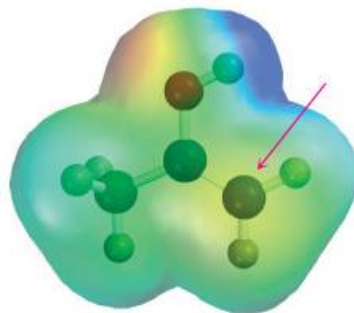
**Tabella 16.6** Posizione dell'equilibrio cheto-enolico per alcune aldeidi e chetoni semplici \*

Forma chetonica	Forma enolica	% di enolo all'equilibrio
$\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CH}$	$\text{CH}_2=\overset{\text{OH}}{\text{C}}\text{H}$	$6 \times 10^{-5}$
$\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_3$	$\text{CH}_3\overset{\text{OH}}{\text{C}}=\text{CH}_2$	$6 \times 10^{-7}$
		$1 \times 10^{-6}$
		$4 \times 10^{-5}$

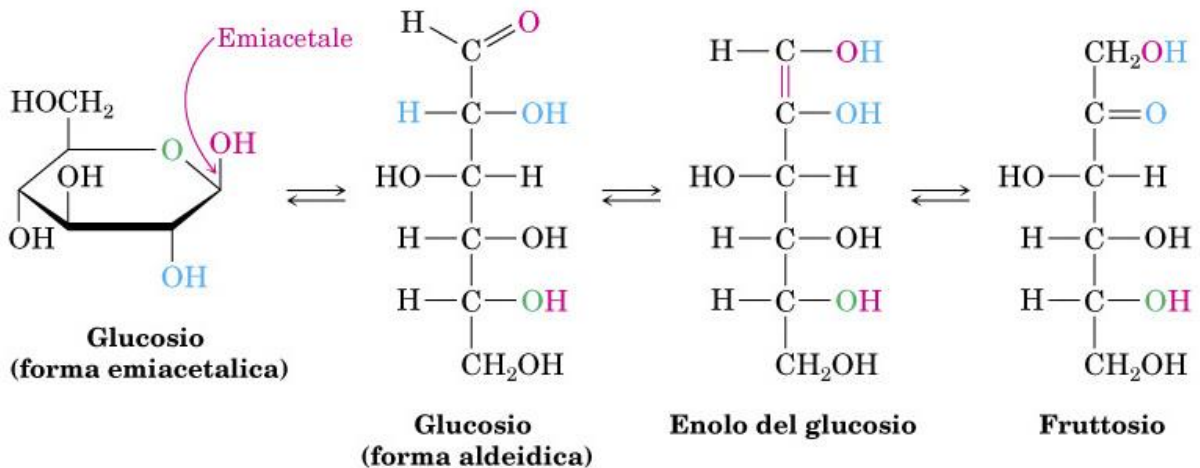
**La struttura di risonanza della forma enolica  
dimostra la reattività del carbonio adiacente al  
carbonile, elettrone ricco**



**Tautomero enolico**

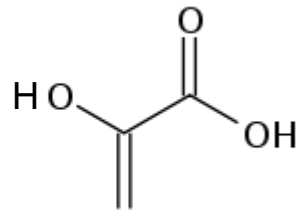
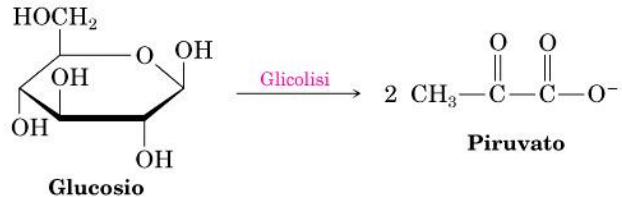


# Tautomeria cheto-enolica negli zuccheri



Glucosio e fruttosio sono in equilibrio  
tramite la loro forma enolica comune

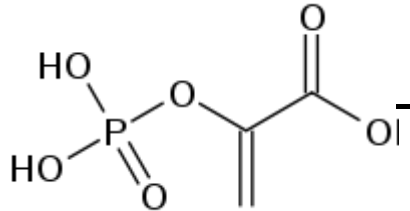
# Importanza biologica e biochimica: equilibrio cheto-enolico dell'acido piruvico



Forma enolica dell'acido piruvico

Fosfoenolpiruvato:

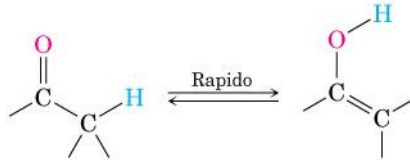
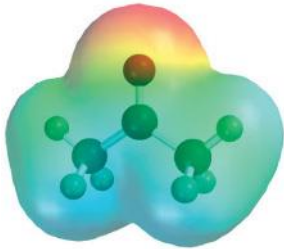
Sale del monoestere fosforico della forma enolica dell'acido piruvico



Coinvolto nella glicolisi

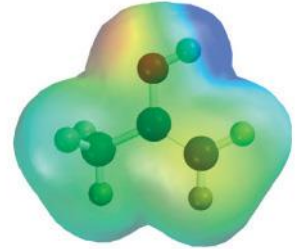


# Tautomeria cheto-enolica



Tautomero chetonico

Tautomero enolico



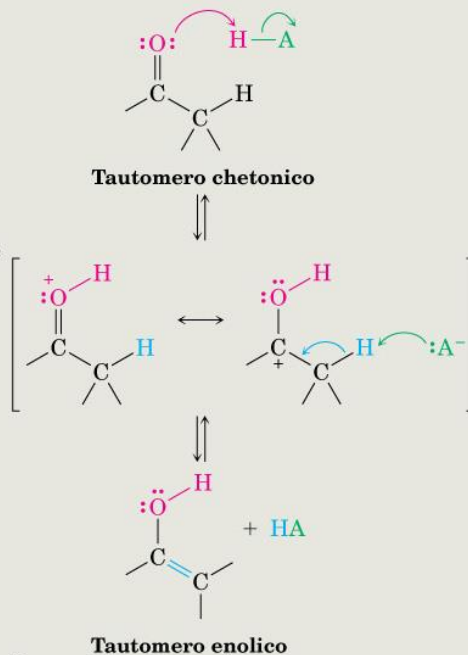
La velocità con cui si raggiunge l'equilibrio può essere aumentata sia mediante catalisi acida che catalisi basica

# Formazione di enoli catalizzata da acidi

**FIGURA 22.1 MECCANISMO:** Formazione di un enolo acido-catalizzata. La perdita di  $H^+$  dall'intermedio protonato può avvenire dall'atomo di ossigeno così da rigenerare il tautomero chetonico, oppure dall'atomo di carbonio in  $\alpha$  per dare l'enolo.

La protonazione dell'atomo di ossigeno del carbonile da parte di un catalizzatore acido HA produce un catione che si può rappresentare con due strutture di risonanza.

La perdita di  $H^+$  dalla posizione  $\alpha$  a seguito della reazione con una base  $A^-$  forma il tautomero enolico e rigenera il catalizzatore HA.



# Formazione di enoli catalizzata da basi

**FIGURA 22.2 MECCANISMO:** Formazione di un enolo base-catalizzata. Lo ione enolato intermedio, ibrido di risonanza di due forme, può essere protonato sia al carbonio, così da rigenerare il tautomero chetonico, sia all'ossigeno, dando il tautomero enolico.

La base strappa un idrogeno acido dalla posizione  $\alpha$  del composto carbonilico e forma un anione enolato che ha due strutture di risonanza.

La protonazione dell'anione enolato all'atomo di ossigeno forma un enolo e rigenera il catalizzatore basico.

