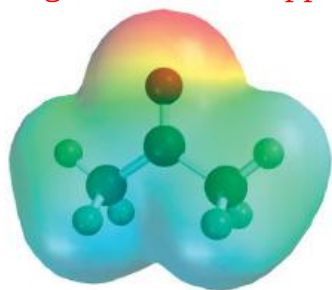


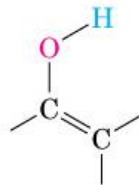
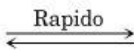
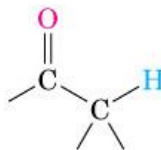
# Tautomeria cheto-enolica

**Tautomeria:** particolare forma di isomeria

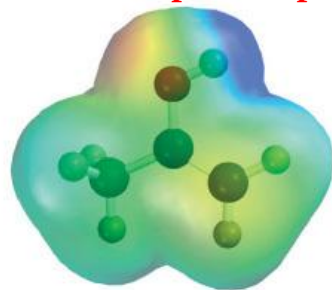
Nella maggior parte dei casi la **tautomerizzazione** comporta un trasferimento di un protone o di atomo di idrogeno, accompagnata dallo scambio di un legame covalente singolo con uno doppio adiacente: si parla in questo caso di **tautomeria prototropica**



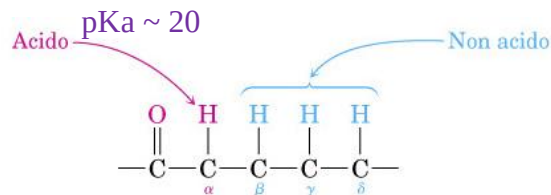
Tautomero chetonico



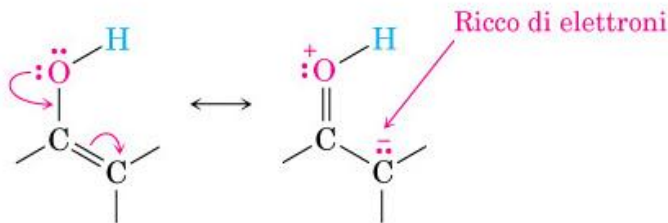
Tautomero enolico



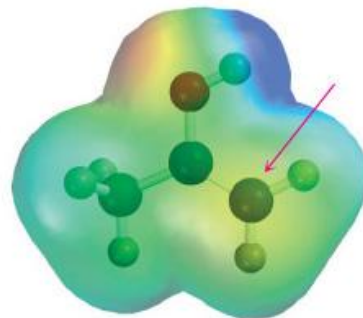
L'O carbonilico influisce sulla reattività degli H legati ai carboni in posizione  $\alpha$  rispetto al carbonile



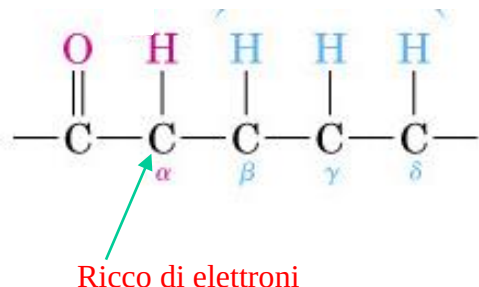
# La struttura di risonanza della forma enolica dimostra che il carbonio $\alpha$ , adiacente al carbonile, è ricco di elettroni



**Tautomero enolico**



L'O carbonilico influisce sulla reattività dei carboni in posizione  $\alpha$  rispetto al carbonile e degli H a loro legati



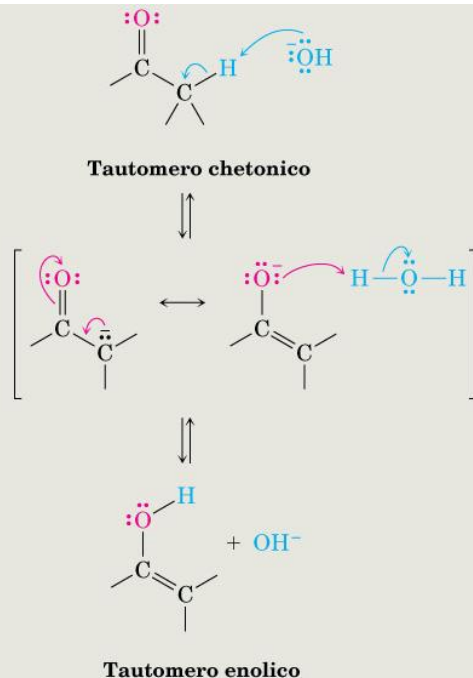
La velocità con cui si raggiunge l'equilibrio cheto-enolico può essere aumentata da catalizzatori acidi o basici.

## Meccanismo della formazione di enoli catalizzato 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.

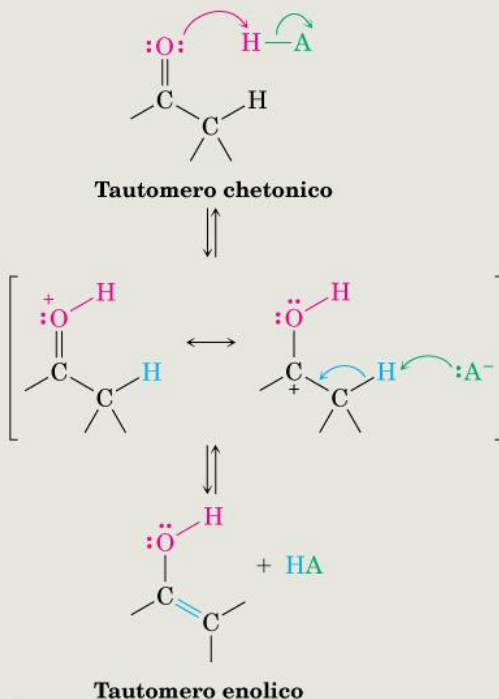


# Meccanismo della formazione di enoli catalizzato da acidi

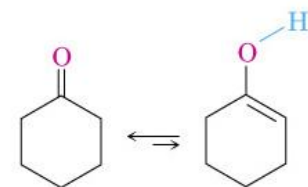
**FIGURA 22.1 MECCANISMO:** Formazione di un enolo acido-catalizzata. La perdita di  $H^+$  dall'intermedio protonato può avvenire dall'atomo di ossigeno così da rigenerare il tautomero chetonico, oppure dall'atomo di carbonio in  $\alpha$  per dare l'enolo.

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.



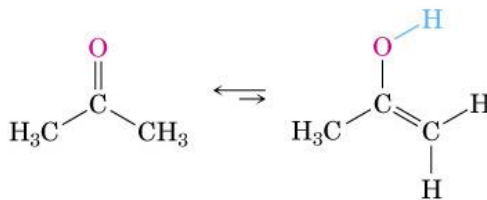
# Esempi di tautomeria cheto-enolica



99.999 9%

0.000 1%

**Cicloesanoone**



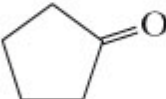
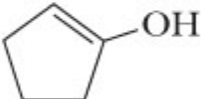
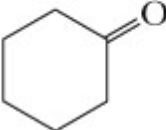
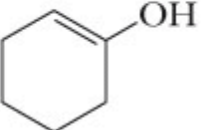
99.999 999 9%

0.000 000 1%

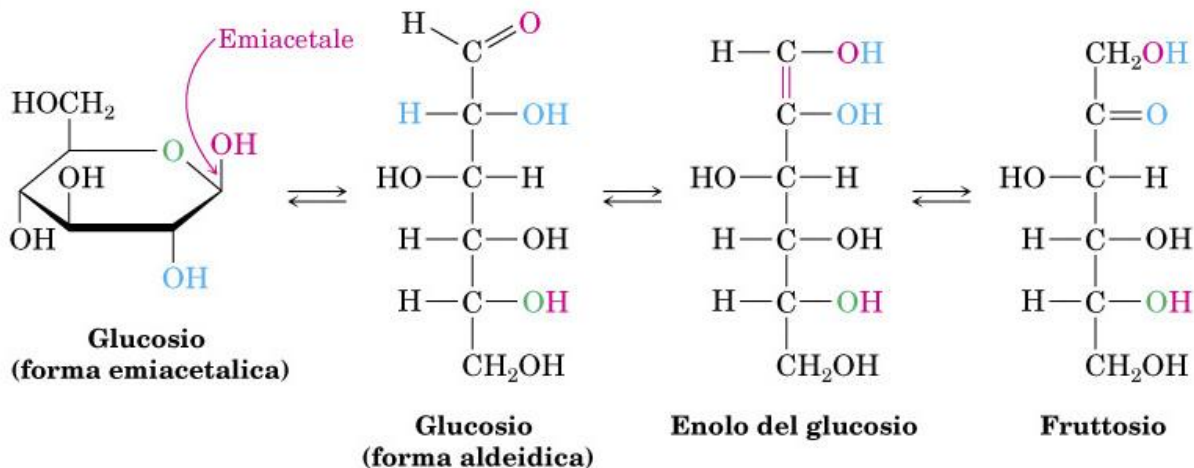
**Acetone**

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

# Posizione dell'equilibrio cheto-enolico per alcune aldeidi e chetoni

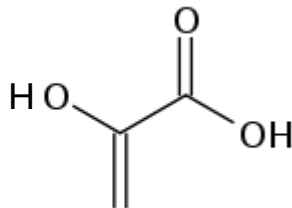
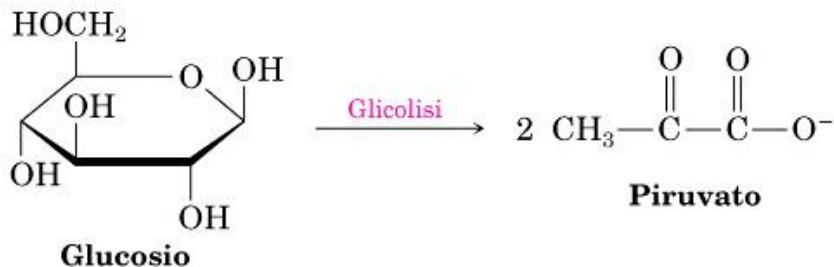
| Forma<br>chetonica                                                                                                                                                                       | Forma<br>enolica | % di enolo<br>all'equilibrio |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|------------------------------|
| $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_2=\text{C}(\text{OH})\text{H}$                                                                                      |                  | $6 \times 10^{-5}$           |
| $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{C}(\text{OH})=\text{CH}_2$                                                                                |                  | $6 \times 10^{-7}$           |
|  $\rightleftharpoons$  |                  | $1 \times 10^{-6}$           |
|  $\rightleftharpoons$  |                  | $4 \times 10^{-5}$           |

# 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

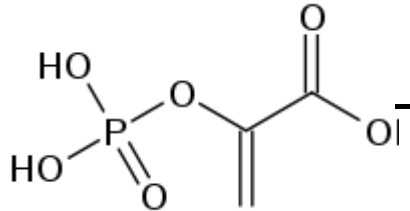


Forma enolica dell'acido piruvico



Fosfoenolpiruvato:

Sale del monoestere fosforico della forma enolica dell'acido piruvico



Coinvolto nella glicolisi