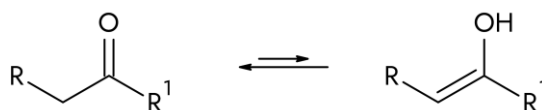


Tautomery ketonowe i enolowe

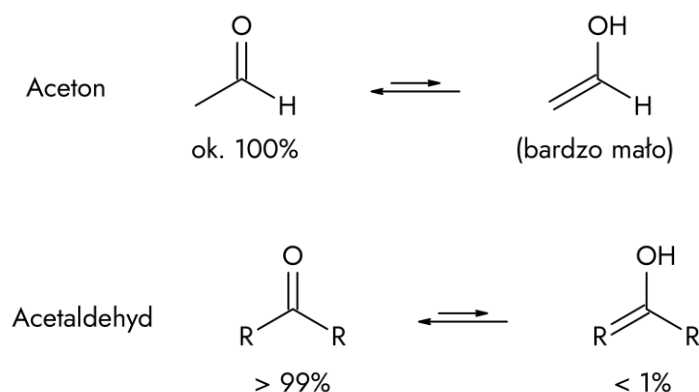
Formy ketonowa i enolowa związków karbonylowych to szczególny rodzaj izomerów konstytucyjnych. Ponieważ mogą się łatwo przekształcać jedna w drugą poprzez przeniesienie protonu (w obecności kwasu lub zasady), dla tego typu przemian stosuje się specjalne określenie.

Formy ketonowa i enolowa, które ulegają wzajemnemu przekształcaniu, nazywane są tautomerami, a sama przemiana nosi nazwę tautomeryzacji.

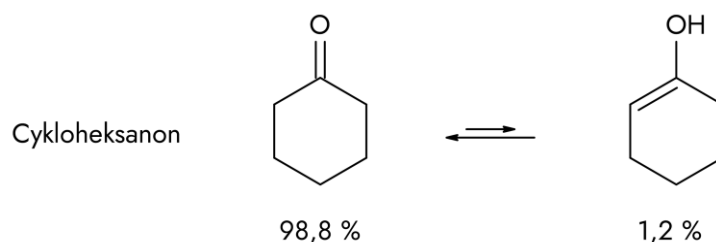


Rysunek 1. Równowaga ketonowo-enolowa.

W typowych związkach karbonylowych, takich jak aceton czy aldehyd octowy, równowaga tautomeryczna silnie faworyzuje formę ketonową. W acetonie udział enolu wynosi poniżej 1%, a w aldehydzie octowym jest tak niski, że trudno go nawet wykryć. Przyczyną tej dominacji formy ketonowej jest większa stabilność wiązania C=O w porównaniu z wiązaniem C=C (energia wiązania: 364 kJ/mol vs 250 kJ/mol).

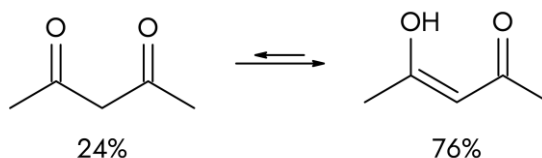


Reaktywność atomów węgla α w związkach karbonylowych



Warto podkreślić, że tautomery keto i enolowe to nie struktury rezonansowe, lecz odrębne cząsteczki pozostające w równowadze - zazwyczaj z przewagą formy ketonowej.

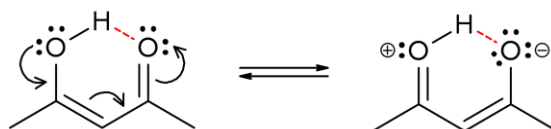
Sytuacja wygląda inaczej w przypadku związków zawierających dwie grupy karbonylowe oddzielone jednym atomem węgla - tzw. związków β -dikarbonylowych. W tych układach udział formy enolowej w równowadze jest znacznie większy. Przykładowo, w pentano-2,4-dionie aż 76% cząsteczek występuje jako enol:



Rysunek 2. Równowaga di-ketonowo-enolowa w związkach β -dikarbonylowych. Forma enolanowa stabilniejsza.

Wysoka stabilność formy enolowej w takich przypadkach wynika z dwóch czynników:

- z rezonansowej stabilizacji układu sprzężonych wiązań podwójnych,
- z obecności wewnętrznego wiązania wodorowego, które tworzy się w cyklicznej strukturze enolu.



Rysunek 3. Rezonansowa stabilizacja formy enolowej. Na czerwono zaznaczone wiązanie wodorowe wspomagające dodatkowo proces stabilizacji.

Podsumowanie:

Tautomery to pary izomerów konstytucyjnych (np. forma ketonowa i enolowa), które przekształcają się wzajemnie poprzez przeniesienie protonu. W związkach:

- monokarbonylowych dominuje zwykle forma ketonowa ze względu na większą stabilność wiązania C=O,
- β -dikarbonyłach forma enolowa może być bardziej stabilna, dzięki rezonansowi i tworzeniu wewnętrznych wiązań wodorowych.