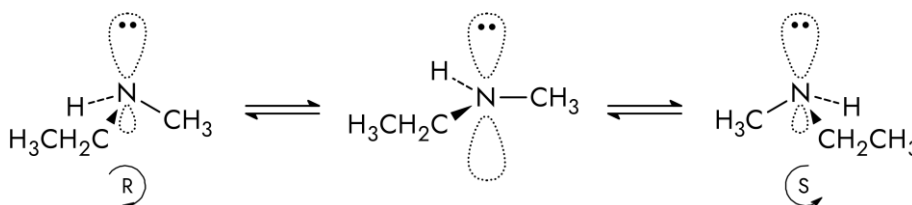


Centra chiralności na atomach azotu i fosforu

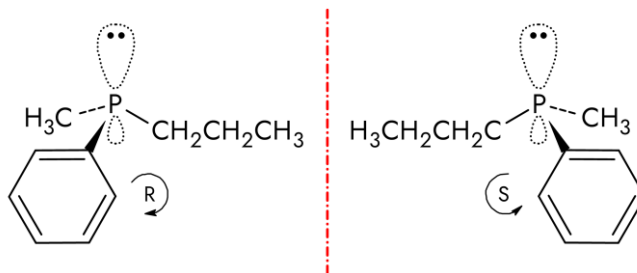
Chiralność najczęściej wynika z obecności czterech różnych podstawników przy atomie o strukturze tetraedrycznej. Oznacza to, że także atomy inne niż węgiel, np. azot, fosfor czy siarka, mogą stanowić centra chiralności w odpowiednich warunkach. Trójwiązalny atom azotu przyjmuje kształt tetraedryczny, a jego wolna para elektronowa pełni rolę czwartego „podstawnika”. Czy cząsteczka zawierająca taki atom azotu jest chiralna? Czy metyloetanoamina może występować w postaci enancjomerów?

Odpowiedź jest dwójaka: teoretycznie tak, lecz bez praktycznego znaczenia. Enancjomery szybko przechodzą jeden w drugi z powodu dynamicznej inwersji podstawników przy trójwiązalnym azocie (Rys. 1). W efekcie nie można ich wyizolować jako oddzielnych form.



Rysunek 1. Wzajemne, bardzo szybkie, przechodzenie enancjometrycznych form (*R*)- i (*S*)-metyloetanoaminy.

Podobne zjawisko zachodzi w przypadku trójwiązalnego fosforu oraz fosfin (Rys. 2). Warto jednak zauważyć, że inwersja podstawników przy atomie fosforu zachodzi znacznie wolniej niż przy azocie, co umożliwia izolację trwałych, chiralnych związków fosforu. Na przykład enancjomery (*R*)- i (*S*)-fenylometylopropylofosfiny zachowują stabilność nawet przez kilka godzin w temperaturze 100°C.



Rysunek 2. Enancjomery (*R*)- i (*S*)-fenylometylofosfiny. Znaczenie bardziej trwałe niż enancjometryczne formy amin.

Stereoizomeria - chiralność związków związana z atomami azotu i fosforu.

Trwałość chiralnych związków fosforu w porównaniu do chiralnych związków azotu wynika najprawdopodobniej z różnicy w szybkości inwersji konfiguracji atomu centralnego.

- Inwersja piramidalna - w przypadku trójwiązalnego azotu proces inwersji (zmiana konfiguracji przypominająca wywrócenie parasola na drugą stronę) zachodzi bardzo szybko - często w czasie krótszym niż sekunda - co powoduje, że enancjomery nie mogą być wyizolowane jako odrębne formy.
- Bariera energetyczna inwersji - atom fosforu ma większy promień atomowy niż azot i tworzy dłuższe oraz słabsze wiązania, co skutkuje wyższą barierą energetyczną dla inwersji. Oznacza to, że przekształcenie jednej konfiguracji w drugą zachodzi znacznie wolniej.
- Stabilność chiralnych fosfin - w praktyce oznacza to, że chiralne fosfiny (związki fosforu o geometrii tetraedrycznej) mogą być trwałe nawet w podwyższonych temperaturach, podczas gdy analogiczne związki azotu szybko tracą chiralność z powodu błyskawicznej inwersji.

Dlaczego azot łatwo ulega inwersji?

- Trójwiązalny atom azotu ma kształt piramidalny, ale może tymczasowo przejść przez stan płaski (planarny), a następnie odwrócić się jak parasol wywracany na drugą stronę przez wiatr. Ta "inwersja parasola" wymaga tylko niewielkiej ilości energii (~5 kcal/mol), co sprawia, że zachodzi błyskawicznie - nawet milion razy na sekundę w temperaturze pokojowej. W efekcie nie da się wyizolować jego enancjomerów, ponieważ ciągle się zamieniają.

Dlaczego fosfor inwertuje wolniej?

- Fosfor jest większym atomem niż azot, więc jego wiązania są dłuższe i bardziej "rozciągnięte". To oznacza, że trudniej mu przyjąć płaską konfigurację potrzebną do inwersji, ponieważ wymaga to większej energii (~30 kcal/mol). W konsekwencji proces inwersji zachodzi znacznie wolniej - trwa minuty, godziny, a czasem nawet dłużej. Dzięki temu można wyizolować chiralne enancjomery fosforu, zanim zdążą się wzajemnie przekształcić.

Stereoizomeria - chiralność związków związana z atomami azotu i fosforu.

Podsumowanie:

Chiralność może występować nie tylko w przypadku atomu węgla, ale także azotu, fosforu i siarki, jeśli przyjmują one strukturę tetraedryczną. Trójwiązalny azot teoretycznie może być centrum chiralnym, lecz jego enancjomery szybko przechodzą jeden w drugi z powodu dynamicznej inwersji, co uniemożliwia ich izolację. W przeciwieństwie do azotu, inwersja podstawników przy atomie fosforu zachodzi znacznie wolniej, dzięki czemu chiralne związki fosforu mogą być trwałe. Przykładem są enancjomery fenylometylopropylofosfiny, które zachowują stabilność nawet w podwyższonej temperaturze.