

# الباب الخامس عشر

## التشابه الفراغي

---

- ١ — مقدمة
- ٢ — التشابه التركيبي
- ٣ — التشابه الفراغي
- ٤ — التشابه الهندسي



## الباب الخامس عشر

### التشابه الفراغى

#### STEREISOMERISM

##### أولا - مقدمة :

إن لفظ (مشابهات) يدل على مركبات لها نفس الرمز الجزيئى العام ، و لكنها تختلف فى بعض التفصيلات التركيبية، وبهذا تختلف فى واحدا أو أكثر من الصفات الطبيعية والكياوية . والخلافات بين المشابهات قد ترجع إلى تنظيم الذرات بالنسبة لبعضها البعض حول مركز أو مستوى معين، وبالنسبة لمركبات الكربون فإن موضوع التشابه قد حظى بكثير من الدراسات التفصيلية ، وهذا الموضوع يكون الآن فرع هام من فروع الكيمياء . ويلاحظ أن التفهم التام للخصائص الطبيعية والكياوية والحيوية للجزيئات يعتمد فى كثير من الأحيان ، على دراسة الكيمياء الفراغية للجزيء .

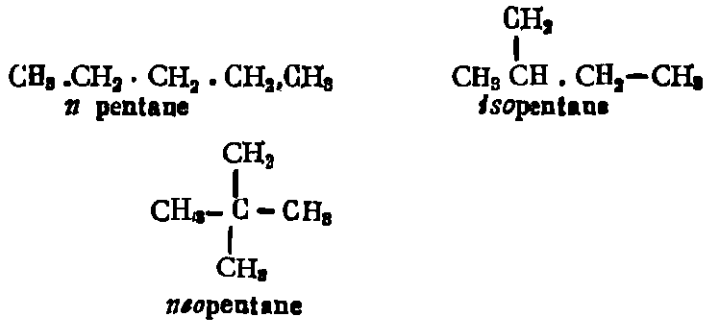
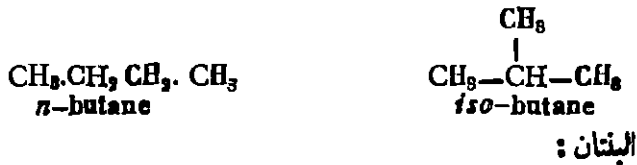
والمشابهات يمكن عزلها فى صور مركبات ثابتة فى معظم الأحوال ، وهذا يتحقق إذا كان الحاجز الطاقى بين كل مشابهن كبير بدرجة لا تسمح بحدوث التحول من مشابه إلى آخر على درجة الحرارة العادية . فإذا كان هذا الحاجز الطاقى منخفضا فإن المركب يكون خليطا متزنا من المشابهات المختلفة بحيث لا يمكن عزل واحد منها فى صورة نقية .

##### ثانيا - التشابه التركيبى Structural isomerism

الفرق بين المركبات التى تشابه تركيبيا يمكن التعبير عنه بواسطة رموز تركيبية . وهذا يضم تحته الأقسام الآتية :

أ - التشابه النووي أو السلس Nuclear or chain isomerism

تختلف المشابهات في تنظيم ذرات الكربون نفسها . ومثال ذلك:  
البيوتان :



ب - التشابه اوضعي : Position isomerism

وفيه تختلف المشابهات في وضع المجموعة الفعالة في الجزيء . مثال ذلك



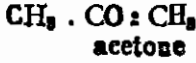
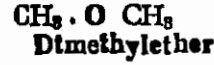
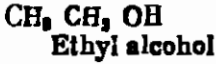
ومن الأمثلة أيضا أورثو كلورونيترобенزين ، ميتا كلورونيترобенزين ،  
وبارا - كلورونيترобенزين Chloro nitrobenzene *o- m - and p*

ج - التشابه الناتج عن اختلاف المجموعة الفعالة :

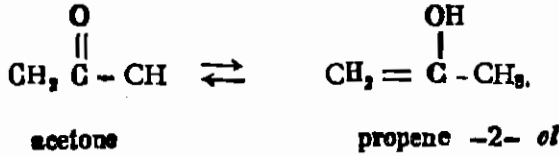
Functional group isomerism

هذه المركبات تختلف في نوع المجموعة الفعالة ككيميايا والموجودة بكل منهما،

ورغم أنها تماثل في الرمز العام ، بمعنى آخر كل مركب يتبع سلسلة متجانسة مخالفة ومثال ذلك :



Tautomerism كما يدخل في ذلك التشابه التناوب



Stereoisomerism ثالثا : التشابه الفراغي

المركبات المتشابهة لها نفس الرمز الجزيئي والتركيبى ، ولها نفس المجموع الفعالة ككيمياويا ولكنها تختلف في التوزيع الفراغى للذرات والمجموعات داخل الجزيء نفسه ، وهذه تسمى بالمشابهات الفراغية ، والتشابه الفراغى قسمان :

أ - التشابه الضوئى Optical isomerism

ب - التشابه الهندسى Geometrical isomerism

١ - التشابه الضوئى Optical isomerism

لقد لوحظ أن التشابه الضوئى يوجد فى نوع معين من المركبات العضوية وغير العضوية ، ولقد ثبت أن المشابهات الضوئية لا بد وأن تكون صوراً لبعضها البعض كصورة أى جسم فى المرآة ، مثل هذه الصورة التركيبية لها للقدرة على إدارة مستوى الضوء المستقطب Polarized light يمينا أو يسارا بدرجة معينة . كما أنها تسمى باسم المركبات غير المتماثلة

assymmetric compounds وذلك لان التوزيع الفراغى المركب يجعل من غير الممكن إيجاد مستوى يقسمه إلى قسمين متماثلين تماما .

ويلاحظ أنه يوجد نوع من النشاط الضوئى الذى يرجع إلى ترتيب الجزيئات فى البلورة وليس إلى طبيعة الجزيئات نفسها كما فى البلورات الكوارتز ، وكلورات الصوديوم .

يمكننا تقسيم هذا النوع من المركبات إلى :

١ - المركبات التى تحتوى على ذرة أو أكثر غير متماثلة فى الجزيء .

٢ - المركبات التى تمتاز بعدم تماثل الجزيء بأكمله دون اشتتاله على ذرة غير متماثلة .

٣ - نظرية فانتهوف ولوبل Le Bel and van't Hoff's theory

كان باستير Pasteur (١٨٢٢-١٨٩٥) أول من اكتشف ظاهرة وجود المركب فى صورتين كل منهما صورة مرآة الأخرى . وكان ذلك الاكتشاف مرجعه إلى ما يأتى :

١ - لاحظ باستير أن حامض الطرطريك Tartaric acid يتبلور بنوعين من البلورات التى ليس لها مستوى تماثل . وكل منهما تعتبر صورة للأخرى .

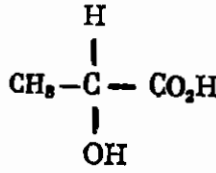
٢ - ما وجدته بيرد Bird من قبل أن الطرطرات لها تأثير على تحويل مستوى الضوء المستقطب .

٣ - ما اقترحه هيرشل Herschel من أنه ربما يكون هناك علاقة بين عدم تماثل البلورة وبين النشاط الضوئى للكوارتز .

ومن هذه الأشياء ما ذكره باستير أنه يحتمل أن توجد علاقة بين تحويل مستوى الضوء المستقطب وبين عدم التماثل البلورى لطرطرات الصوديوم .

وفي سنة ١٨٤٤ ذكر ميتشر اش Mitcherlich اكتشافه لملاح الامونيوم للحامض الطرطريك غير الفعالين ضوئيا . فكان ذلك مفاجأة لباستير إذ أنه يعارض نظريته . وعندما قام باستير بفحص ملح الصوديوم والامونيوم المذكور وجد أن البلورات غير متماثلة ، فكان هذا مخالفا لإفترضه الخاص بوجود علاقة بين عدم التماثل البلورى ، وإدارة مستوى الضوء المستقطب ، وعندما دقق الفحص لاحظ أن بعض البلورات يميل سطحه المائل إلى يمين البلورة والبعض الآخر يميل سطحه المائل إلى يسار البلورة فحاول عزل كل نوع على حدة فوجد أن أحدهما يعمل على دوران مستوى الضوء المستقطب إلى اليسار والآخر يعمل على دوران مستوى الضوء المستقطب إلى اليمين ، وأن خليطهما ليس له أى نشاط، ومن هنا عرف أن ملح الصوديوم والامونيوم الذى ليس له أى تأثير على إدارة مستوى الضوء المستقطب يمثل خليطا من الصورتين معا . وبهذا استطاع باستير سنة ١٨٤٨ أن يكتشف أولى الطرق اللازمة لعزل النوعين من خليطهما عن طريق اختلاف الشكل البلورى .

ولقد سمي ملح الحامض الذى لا يحول مستوى الضوء المستقطب باسم الحامض الراسيمى Racemic وهو خليط من الحامض الذى يحول مستوى الضوء المستقطب يميناً والحامض الذى يحول مستوى الضوء المستقطب يساراً .



حامض لاكتيك lactic acid

ثم تلى ذلك الأبحاث التي أجريت على حامض اللاكتيك الذي عرف له مركبان مختلفان على يد Engelhard سنة ١٨٤٨ . وقام ويسليسينس Wislicenus بفحص هذين المركبين وانتهى بقوله أن الاختلاف بينهما لا بد وأن يعزى لاختلاف ترتيب الذرات في الفراغ .

وفي سنة ١٨٧٤ أعلن فانف هوف ولويل كل على إنفراد نظرية نفس هذا

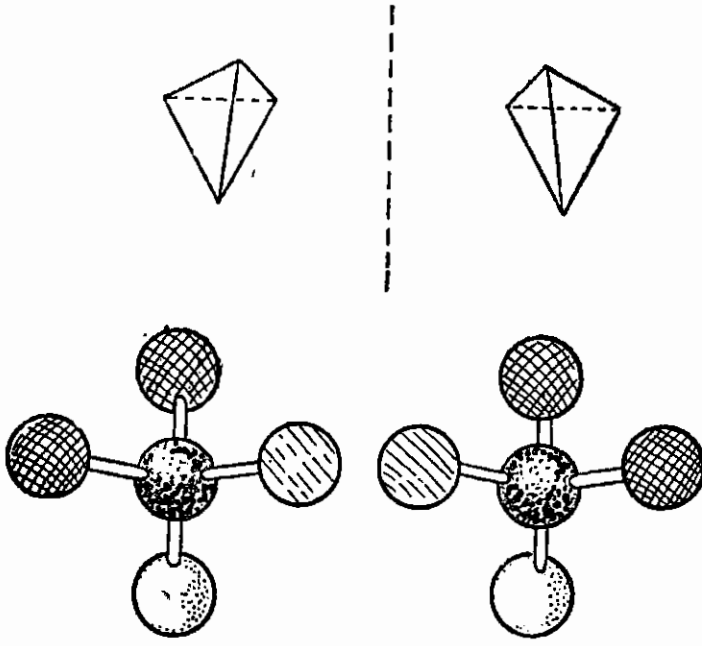


المهرم الرباعي المنتظم ( نموذج لذرة الكربون )

النوع من التشابه . فذكر أولهما أن التكافؤات الأربعة لذرة الكربون لا بد وأن تكون موجهة في الفراغ نحو الزوايا الأربعة لمهرم رباعي منتظم بحيث تكون ذرة الكربون في وسط هذا المهرم الرباعي . فإذا ارتبطت ذرة الكربون بأربعة ذرات أو مجموعات مختلفة فإنه يتكون لدينا جزيء غير متماثل وبذا يمكن أن يوجد المركب في صورتى مرآة .

ولو كانت التكافؤات الأربعة فى مستوى واحد ، إذن لأمكن مطابقة أحد الصورتين على الأخرى تماما فينتفى بذلك وجود الصور المرآتية .



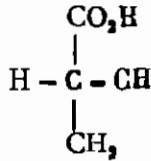


ذرتان من الكربون ( كل منهما صورة مرآة للأخرى )

ولقد ظهرت هذه النظرية في وقت عرف فيه ثلاثة عشر مركبا لها نشاط ضوئي ومعروف تركيبها تماما . وبعضها يحتوي على ذرة كربون واحدة غير متماثلة والبعض الآخر يحتوي على ذرتين غير متماثلتين .

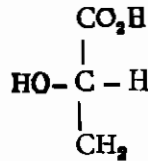
### ٣- المركبات التي تحتوي على ذرة كربون واحدة غير متناظرة :

من أمثلة ذلك حامض اللاكتيك ، فتخمر المواد السكرية بواسطة بعض الخمائر يعطينا خليطا من صورتين حمض اللاكتيك ولو أن نسبة كل منها في الخليط تتوقف على نوع الخميرة المستعملة .



*d* (= *dextro*) lactic acid

حامض لاكتيك يميني

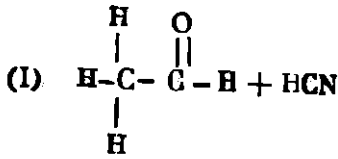


*l* (= *levo*) lactic acid

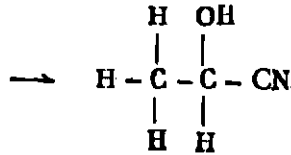
حامض لاكتيك يساري

مثل هذه المركبات توجد على ثلاثة أنواع هي (*d*) اليميني، (*l*) اليساري و (*dl*) الخليط الراسيمي . الأول يدير مستوى الضوء المستقطب يميناً ، والثاني يساراً والثالث (٥٠٪ خليط) لا تأثير له. ولا يمكن إطلاقاً معرفة أى التوزيعين الفراغيين (أى الصورتين) هو الذي يحول مستوى الضوء المستقطب يميناً وأيهما يحوله يساراً ، ويسمى كل من اليميني واليساري باسم الزوج المتقابل أو المتضاد Pair of enantiomorph ، ويلاحظ أن الخواص الطبيعية لهما واحدة تماماً فلا خلاف في درجة انصهار أو غليان المركب أو القابلية للذوبان ، وينحصر الخلاف في ظاهرة تحويل مستوى الضوء المستقطب . ولكن مزيجهما له درجة انصهار منخفضة . ومن أمثلة ذلك فإن درجات انصهار حامض المندليك اليميني mandelic acid - *d* تساوي ١٣٣٫٨° م واليساري ١٣٢٫٨° م والخليط الراسيمي racemic mixture ١١٨٫٥° م . ومن ناحية الخواص الكيماوية فهي واحدة للصورتين .

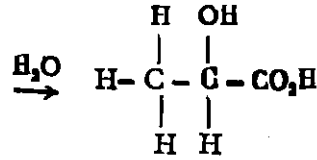
ويلاحظ أن التحضير الكيماوي لأي مركب تتوفر فيه هذه الظاهرة يؤدي في الغالب إلى الحصول على خليط متساوي من المشتق اليميني والمشتق اليساري . ويمكننا تحويل ذرة كربون متجانسة إلى ذرة غير متجانسة بطرق كيماوية مختلفة ، من ذلك ما يأتي :



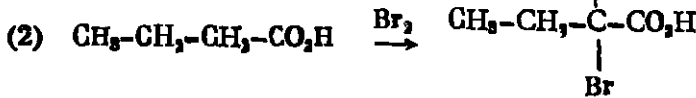
acetaldehyde



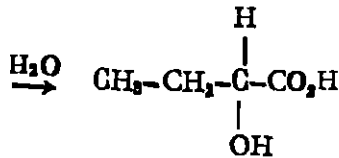
cyanohydrine



lactic acid



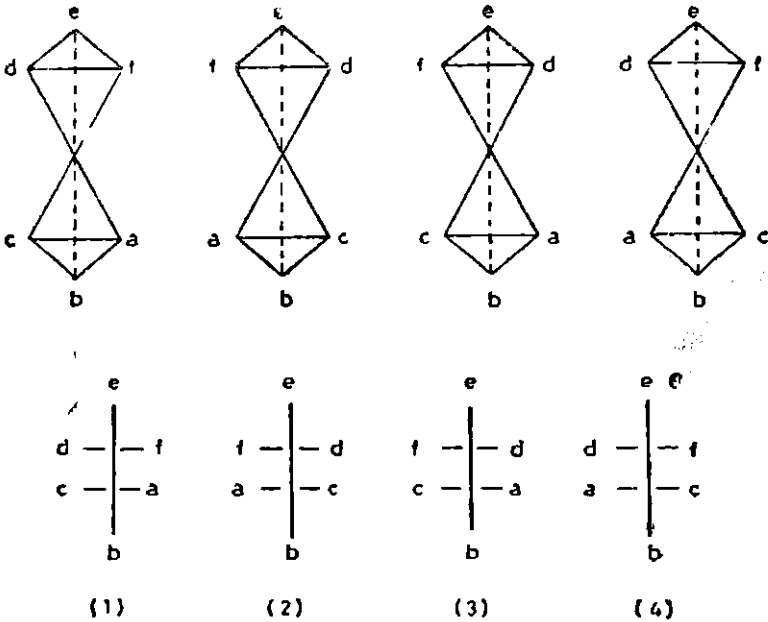
$\alpha$  - bromobutyric acid



$\alpha$  - hydroxy butyric acid

ويلاحظ أن مدى استدارة مستوى الضوء المستقطب ، وربما إتجاه هذه الاستدارة أيضا يرجع إلى طبيعة الذرات أو المجموع المرتبطة بالذرات غير المتماثلة .

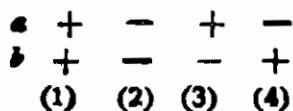
٤ - المركبات التي تحتوي كل جزيء منها ذرتي كربون غير متجانستين :  
 مثل هذه المركبات يكون لها عدة مشابهاة . فالمركبات (١) و (٢) يعتبران صورتين مرآة بالنسبة لبعضهما البعض ، ولذا فان خلطها بكميات متكافئة يعطى الخليط الراسيمي ، وكذلك الحال بالنسبة للمركبين (٣) و (٤) فان خلطها معا



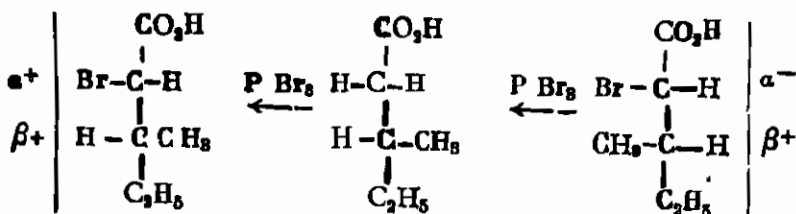
يعطى خليط راسيميا آخر . ولكن الوضع مختلف بالنسبة لمقارنة المركبين (١) ، (٣) أو المركبين (١) ، (٤) ، أو المركبين (٢) و (٣) أو المركبين (٢) و (٤) ، فالمركبان (١) و (٣) مثلا ليسا متناظرين ولا يمكن إعتبارهما زوجا متناظرا pair of enantiomorph إذ لا يعتبر أحدهما صورة مرآة للآخر وإنما يسميان باسم المتقايهان الفراغيان غير المتساظرين diastereoisomers,

والمركبات التي تحتوى على ذرتى كربون غير متماثلتين فى جزئى مثل حمض الطرطريك ، نجد أن مشاهير تركيبين منها غير فعالين ضموميا . ( ٢ ، ٣ ) ومن هنا نرى أنه لا يمكن عزل غير ثلاثة مركبات أحدها يمينى - يمينى ، والثانى يسارى - يسارى ، والثالث يمينى - يسارى .

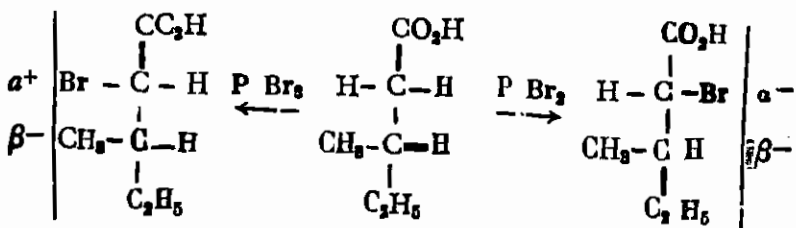
وهناك طريقة لتمثيل هذه الصور التركيبية تتلخص فى الإشارة إلى أحد ذرتى الكربون غير المتجانسين بالرمز ( α ) . والذرة الأخرى بالرمز ( β ) ، لأحد طرق التنظيم حول الذرة بالرمز ( + ) وللاطريقة الأخرى بالرمز ( - ) بهذا يمكن التمثيل للصور الأربعة كالآتى :-



o - تحضير مركب يحتوى على ذرتى كربون غير متجانسين :-



d - β - methyl valeric acid



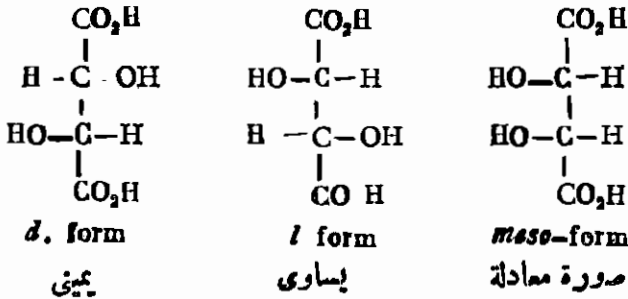
l - β - methyl valeric acid

ومن الملاحظ أن المشابهين غير المتناظرين والذين يتكرونان باستبدال ذرة الأيدروجين المرتبطة بكاربون ألفا بذرة بروم في إحدى صورتى بيتا ميثايل حامض الفاليزيك لا يتكرونان بنفس النسبة بل أن أحدهما يتكون بكمية أكبر من الأخرى ، وذلك لأن موضع ذرتى الأيدروجين حول ذرة الكربون ألفا يجعلها غير متماثلين فى وضعهما بالنسبة لذرة الكربون بيتا الفعالة فى الصورة اليمينية ، وبذا تكون إحدى ذرتى الإيدروجين أشد نشاطا فى التفاعل من الأخرى ، وبذا يتكون أحد المشابهين غير المتناظرين بكمية أكبر من صاحبه . أما فى حالة المركب ذى الصورة اليمينية ولكن بفرق واحد وهو أن درجة نشاط ذرتى الإيدروجين ينعكس فالتى كانت أشد تفاعلا تصبح أقل تفاعلا .

ويلاحظ أن الجزئيات ذات التأثير الخوئى والتي تحتوى على أكثر من ذرة كربون واحدة غير متجانسة تؤثر فى مستوى الضوء المستقطب تأثيرا يعتبر المجموع الجبرى لتأثير الذرات غير المتماثلة الموجودة بالجزء ، لذلك فإن الصورة المتعادلة meso form قد لا يكون تأثيرها منعدما على دوران مستوى الضوء المستقطب إذا ما كانت الذرتان غير المتناظرتين مختلفتين فى درجة تأثيرها على دوران الضوء المستقطب كما فى حالة حامض الفابرو ومويتا ميثايل فاليريك .

ومن المركبات التى تحتوى على ذرتى كربون غير متماثلين ومنشابهين فى عدم التماثل حامض الطرطريك والذى يمكن أن يوجد فى ثلاثة صور .

والصورة المتعادلة للحامض تعتبر نظيرا فراغيا غير متماثل ، لكل من الصورتين اليمينية واليسارية . والصفات الطبيعية قد تختلف كالتى : درجة إنصهار اليمينى ١٧٠°م واليسار اليسارى ١٧٠°م والخليط الراسيمى ٢٠٦°م والمتعادل ١٤٠°م .



المخاليط الراسمية :

يتكون المخلوط الراسمي بإحدى الطرق الآتية :

١ - بالتحضير :

سبق أن ذكرنا أن تحويل الجزيء الذي لا يحتوي على ذرة كربون متماثلة إلى جزيء يحتوي على ذرة كربون غير متماثلة يؤدي إلى تكوين عدد متساو من جزيئات كل من الصورة اليمينية والصورة اليسارية . ونفس النتيجة نحصل عليها عند تحضير المركبات التي تحتوي على ذرتين أو ثلاث ذرات كربون غير متماثلة في معظم الحالات . أي أن جميع التفاعلات الكيماوية العادية التي تعمل على تحويل المركب غير الفعال ضوئياً إلى مركب فعال ضوئياً بدون استعمال جوهر فعال ضوئياً وفي غياب الضوء المستقطب تؤدي إلى تكوين اخلاط راسمية .

ب - بالازج :

أي بمزج تركيزات متساوية من الصورتين المتناظرتين للمركب الفعال ضوئياً

ج - بتحويل مركب فعال ضوئياً إلى خليط راسيمي :

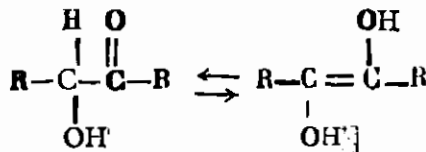
ويتم تحويل إحدى الصورتين المتناظرتين إلى خليط راسمي بأحدى الوسائل الآتية :

١ - الطرق الطبيعية :

كثير من المركبات الفعالة ضوئياً تتحول إلى خليط راسيمي بتأثير الحرارة . فإذا سخنا حمض الطرطريك اليساري مع كمية قليلة من الماء يتكون الخليط الراسيمي مع قليل من الصورة المتعادلة . كما وجد أن فينابل برومو حمض الخليك اليساري يتحول إلى خليط راسيمي في محلوله في البنزين في بحر ثلاثة سنوات على درجة حرارة الغرفة . وعموماً يبدو أن المركبات التي تحتوي على مجموعات نشطة مرتبطة مباشرة بذرة الكربون غير المتماثلة تتحول إلى الخليط الراسيمي بسهولة أكثر من المركبات التي تكون فيها المجموعات النشطة غير مرتبطة مباشرة بذرة الكربون غير المتماثلة .

٢ - عن طريق التشابه التناوبي :

إذا كانت ذرة الكربون غير المتماثلة تقع في موضع ألفا بالنسبة لمجموعة قادرة على الاشتراك في تشابه تناوبي *tautomerism* فإن التحول إلى الخليط



الراسيمي يتم بسهولة فعندما يتحول المركب من الكيتون إلى الأينول تنعدم خاصية عدم التماثل في ذرة الكربون غير المتماثلة أي غير المتناظرة وعند إعادة تكوين



السيكتون فان ذرة الكربون تعود إلى عدم تماثلها فتعطى فرصة لتكون الصورة اليسارية تساوى فرصة تكون الصورة اليمينية ، فينتج الخليط الرأسي .

## ٧- عزل الخليط الرأسي الى مكوناته :

من المعروف أن المشابهات الضوئية المتناظرة تكاد تتحد في جميع صفاتها الطبيعية والكيميائية فيما عدا خاصية إتجاه إدارة مستوى الضوء المستقطب ، وهذا لما يصعب عملية العزل . ولقد كان أول عزل لهذه المشابهات على يد باستير . ومن وسائل هذا العزل ما يأتي :

### ١ - العزل الميكانيكي :

في هذه الحالة لا يكون المشابهان المتناظران « مركبا ، واحدا ثابتا وكذلك تتوفر الظروف التي تجعلهما متبلوران في صور بلورية مميزة بحيث يمكن فرزهما بواسطة عدسة وملقط ، هذا ما أتبعه باستير ، ولكن هذه الطريقة لم تجدد مجالا واسعا للاستعمال ، وذلك لأن المشابهين المتناظرين قد يكونان « مركبا ، رأسيما وليس خليطا منهما كما أنهما قد لا يمكن تمييز بلورتي المشابهين لشدة تماثلهما .

### ب - البلورة عن طريق بذر المحلول .

إذا أمكننا وضع بعض البلورات لمشابه معين في محلول مشبع لخليط رأسي يحتوي هذا المشابه فقد يتبع ذلك انفصال محصول أول من البلورات المشابه الذي من نوع البذور التي بذرت في المحلول المشبع . ولقد أمكن عزل مشاهي حامض اللاكتيك ببذر بعض البلورات لأحد المشابهين في محلول مشبع للملح الزنك والأمينوم .

ج - التحويل إلى المشابهات غير المتناظرة :

The change to diastereoisomers .

من المعروف أن المشابهات غير المتناظرة لها صفات طبيعية مختلفة . فإذا جعلنا الخليط الرأسي يتفاعل مع جوهر فعال ضوئياً يتكون لدينا مشابهان غير متناظرين يمكن فصلهما بالبلورة الجزئية ، وبعد ذلك يمكن فصل كل مشابه عن الجوهر الفعال ضوئياً بعملية كيميائية بسيطة . فإذا كان لدينا خليط رأسي من حامض معين فإننا نجعله يتفاعل مع قاعدة فعالة ضوئياً فيتكون ملحان كالأتي :



هذان الملحان ليسا مشابهيين متناظرين ولذا يكون لهما خواص طبيعية مختلفة ويمكن بلورتهما من مذيب مناسب بحيث يمكن فصلهما بالبلورة الجزئية ، وبعد عزلهما عن بعضهما البعض نعامل كلا على حدة بحامض معدني ، فينفصل الحامض العضوي .

لفصل خلاط الأحمض الرأسيية تستعمل القواعد التي منها المورفين الشبيه بالإيفيدرين والكنيين الاستركتين والبروسين .

ولفصل خلاط القواعد الرأسيية تستعمل الأحمض الفعالة ضوئياً والتي منها الكامفوريك والماليك والماندليك والكينيك والطرطيك والميثوكس خليك .

د - طريقة العزل المعتمده على سرعة التفاعل .

ثبت أن المنشول اليساري  $l$ -menthol يتفاعل بسرعة أكبر مع حامض المندليك اليميني عن حامض المندليك اليساري فإذا تفاعل الخليط الرأسي للحامض المندليك mandelic acid مع المنشول اليساري بكمية أقل مما يكفي لكل الحامض فإن الأستر المتكون يكون معظمه  $l$ -menthyl  $d$ -mandelate فإذا وضعنا كمية مكافئة

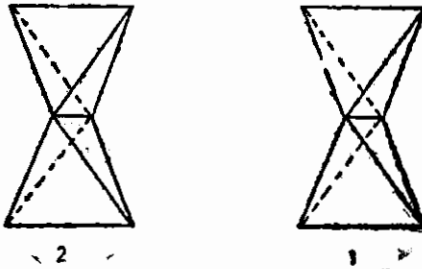
من الكحول فيجب أن نوقف العملية قبل إتمامها لفصل الاستر الذي يتكون في بادئ الأمر والذي يكون معظمه الاستر المذكور أى *l-menthyl*

*d-mandolate*

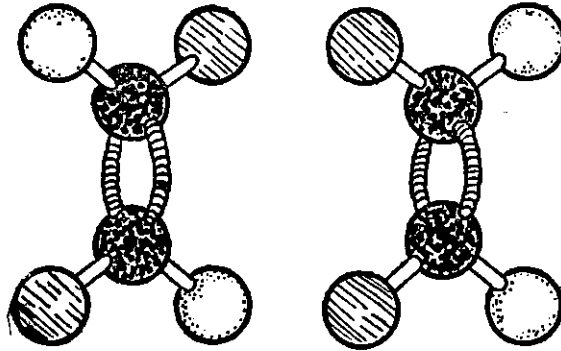
## رابعاً - التشابه الهندسي

### Geometrical isomerism

عندما أعلن فان هوف Van't Hoff عن نظريته عام ١٨٧٤ عن التشابه ذكر أيضا احتمال وجود نوع آخر من التشابه ينشأ من التوزيع الفراغى للروابط الأربعة لذرة الكربون في صورة هرم رباعى . فقد ذكر أن ارتباط ذرتى كربون برابطة مزدوجة معناه اشتراك هريين في حافة كاملة ، مما يمنع إمكان دوران أحدهما في الفراغ بالنسبة للأخرى ، وبما يمكن بالتالى من الحصول على توزيعين فراغيين مختلفين للجماعيع المرتبطة بهما هاتين الذرتين كما هو مبين بالصككين الآتيين (١ و ٢) . ويلاحظ أن (١) و (٢)



مختلفين لأنها لا يمكن لأحدهما أن ينطبق على الآخر ويسميان باسم المشابهين الهندسيين ويجب أن لا نخلط بين هذا النوع من التشابه وبين التشابه الضوئى فلا يوجد في هذه المركبات أى عدم تماثل رغم إمكان ترتيب المجموعات والذرات المرتبطة بالوحدة المركزية  $C=C$  بطريقتين مختلفتين . فالأربعة جماعيع أو ذرات كلها في مستوى مسطح ، وبذا يكون للجزء مستوى تماثل ولا يمكن

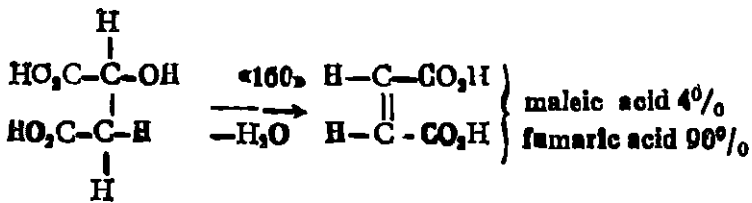


*trans* - form  
شكل ( ترانس )

*Cis* - form  
شكل ( سس )

إطلافاً في هذه المركبات وجود هدم تماثل من النوع المسبب للنشاط الضوئي السابق ذكره . ولقد صدقت نبوءة فانت هوف فيما بعد .

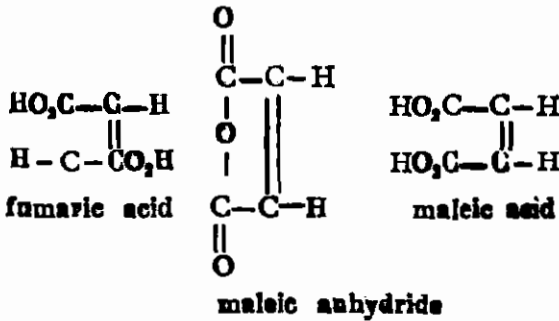
لقد عرف منذ سنة ١٨٣٨ أن حامض المالك إنك إذا أزيل منه الماء فإنه يعطى مركبين هما حامض المالك إنك وحامض الفيوماريك .



ولقد لوحظ أن حامض المالك إنك إذا سخن أعلى من درجة إنصهاره قليلاً فإنه يتحول إلى حامض الفيوماريك ذي درجة الإنصهار العالية ولذا ظن ليبيج وإرلنمير Leibig and Erlenmeyer أن الأول عبارة عن ناتج تجمع للثاني . وأخيراً ثبت أنها مركبان متشابهان هندسيان كما ذكر فانت هوف وكان ذلك على

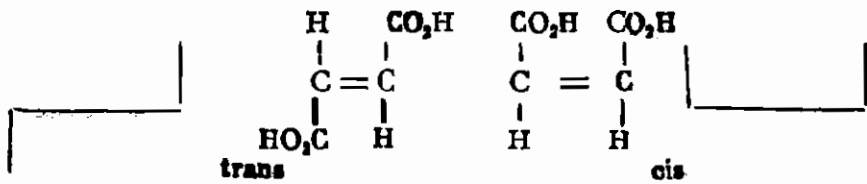
يد ويسلس Wislizenus سنة ١٨٨٧ .

ويلاحظ أن المركبات المتشابهة هندسياً تختلف في خواصها الطبيعية كما قد تختلف في الخواص الكيماوية من ناحية درجة النشاط الكيماوي بدرجة تتوقف على قرب أو بعد المجاميع الفعالة في الجزيء. من بعضها البعض. فمن ذلك أن حامض المالبيك يعطى الأندريد بسهولة حتى بمجرد غليانه على درجة ١٦٠° م بمفرده. بينما حامض الفيوماريك لا يعطى الأندريد بسهولة حتى ولو غلي مع كلوريد الأسيتايل النقي في أنبوبة ملحومة على درجة ١٠٠° مئوية، ولكنه يعطى الأندريد إذا وضعت درجة الحرارة إلى ١٤٠° م. والسهولة في حالة المالبيك ترجع إلى وجود مجموعتي كربوكسيل في جهة واحدة من الجزيء. بينما في حالة الفيوماريك توجد المجموعتان في جهتين مختلفتين مما يسبب تباعدهما وعدم تفاعلها مما بسهولة :-



لذا يجب أن يحدث لفيوماريك إعادة تنظيم إلى المالبيك أو لا قبل أن يتكون الأندريد الحامض .

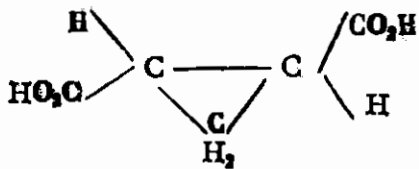
والتنظيم الموجود في حامض المالبيك يسمى *cis* (نظام المركب) أما التنظيم الموجود في حالة الفيوماريك فيسمى *trans* (نظام الكرمي) :-



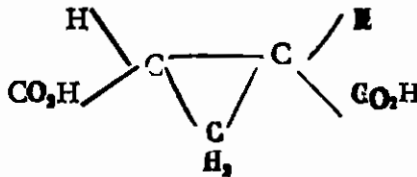
ولا يحدث التشابه الهندسي إذا كانت الأربعة مجاميع متماثلة ، أو ثلاثة منها متماثلة ، بل يجب أن يكون إثنان منهما متماثلين ومختلفين عن الاثنان الآخرين المتماثلين ، أو يكون الأربعة مختلفة عن بعضها البعض .

ويلاحظ أن التشابه الهندسي هنا يرجع إلى وجود رابطة مزدوجة واحدة، فإذا تصورنا أن هذه الرابطة المزدوجة عبارة عن حلقة مصغرة مسطحة ، إذن لو حل عليها أى نظام حلقي برفيئى شبه مسطح لأعطى الفرصة لوجود مشابهاً هندسية . وهذا هو الواقع فعلا فى حالة مشتقات البروبان الحلقي وغيره من المركبات الحلقية ومن أمثلة ذلك :-

المركبات الحلقية ومن أمثلة ذلك :-



حامض البروبان الحلقي ١ : ٢ ثامى الكربوكسيليك ( ترانس )



حامض البروبان ١ : ٢ ثامى الكربوكسيليك ( سيس )