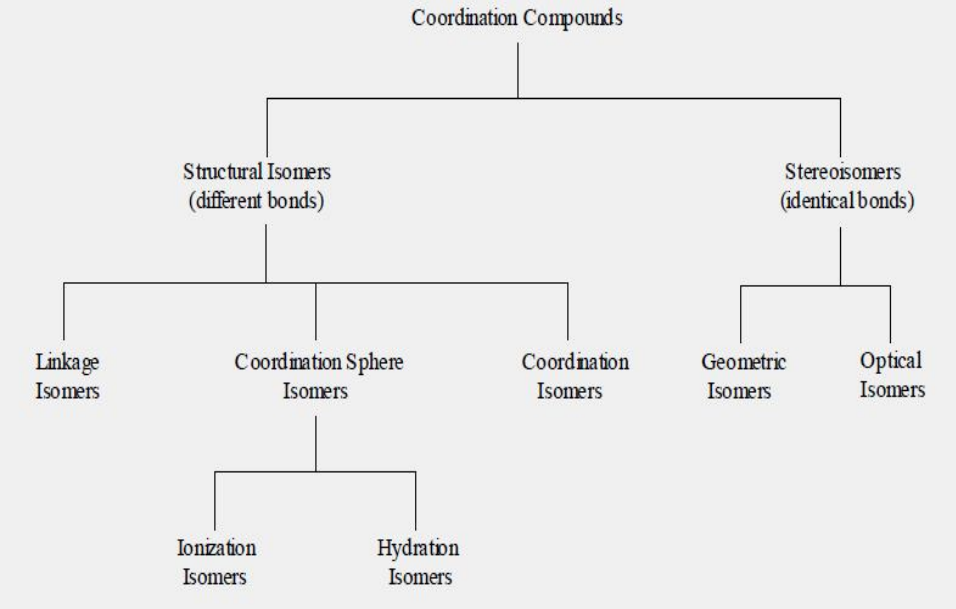
الايزومرية (التشابه) في المعقدات الفلزية
(Isomerism in metal Complexes)



تسمى الجزيئات أو الايونات التي لها نفس التركيب الكيميائي ولكنها تختلف بالشكل بالايزومرات. وعادة يبقى هذا الاختلاف في الشكل في المحلول لهذا لا تعد أشكالا بلوريه مختلفة لنفس المادة مثلا للكبريت لا تعد الأشكال المعينية Rhombic وأحادية الميل monoclinic ايزومرات وعادة تظهر الايزومرية في المعقدات التي تتفاعل ببطء لان المعقدات التي تتفاعل بسرعة تعطي الايزومر الأكثر استقرارا. . وتعطي المعقدات الفلزية أنواعا مختلفة من الايزومرات.

أهمها ثلاثة أنواع :

ية أو

بالتشكل تشابه عدة مركبات في نوعية وعدد الذرات المكونة للجزيء واختلافها في ترتيب الذرات وهناك نوعين من الايزومرات بشكلٍ عام : ايزومرات بنائية (structural isomerism) وايزومرات فراغية(stereoisomerism)

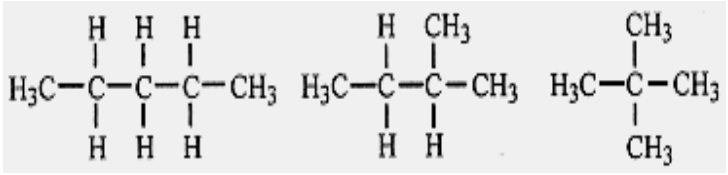
الايزومرات البنائية لها ثلاث أنواع :

ايزومرات السلسلة (Chain isomerism)
ايزومرات الموضع (Position isomerism)
ايزومرات المجموعة الوظيفية (Functional group isomerism)
dimethyl ether CH_3-O-CH_3 , ethanol CH_3CH_2-O-H

أما الايزومرات الفراغية فتكن على نوعين :

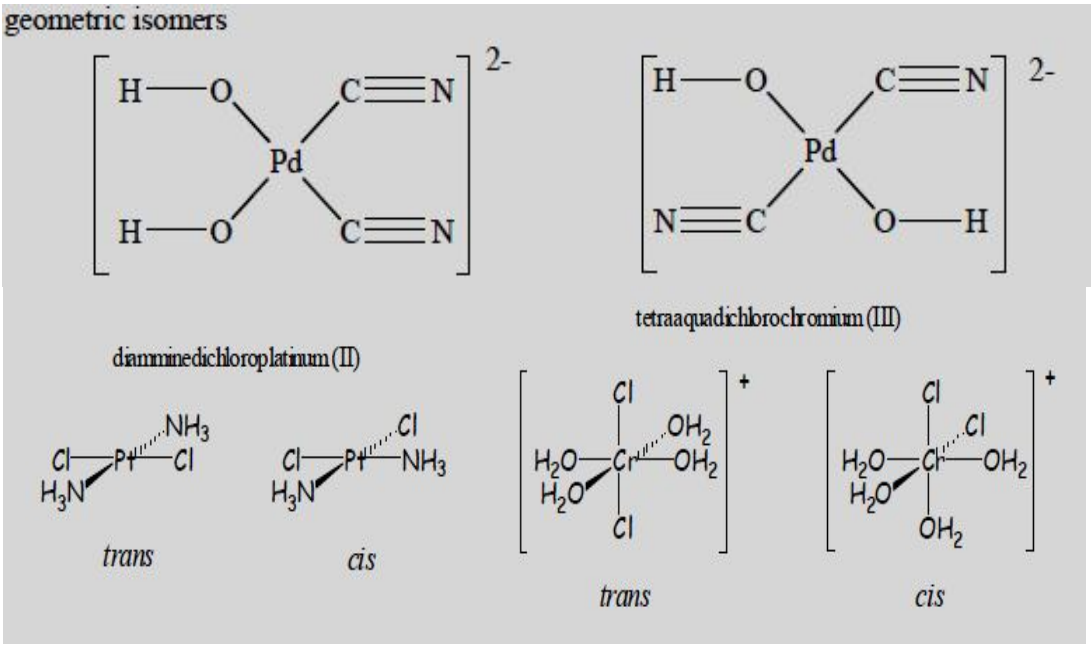
ايزومرات هندسية (Geometric isomerism)
ايزومرات ضوئية (Optical isomerism)

ايزومرات بنائية (Structural Isomers) C_5H_{12}

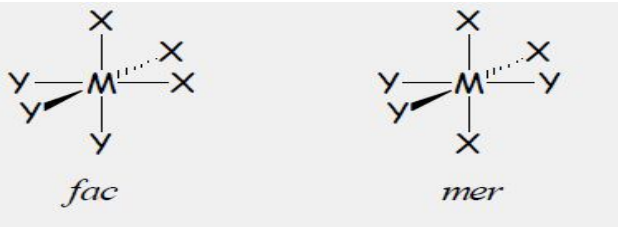


2- الايزومرية الهندسية Geometrical Isomerism

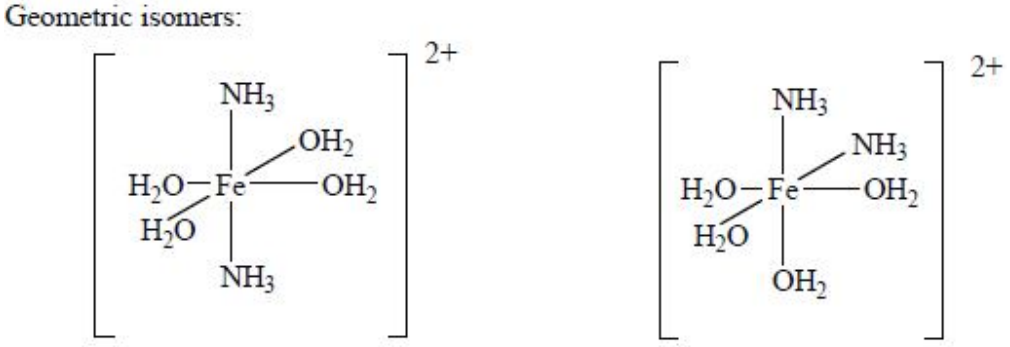
تستطيع الليكاندات في المعقدات الفلزية أن تحتل مواقع مختلفة حول الذرة المركزية ويمكن أن تقع الليكاندات المعينة واحد بجوار الأخر(cis) ويقابل احدهما الأخر (trans) ولذا، غالبا ما يسمى هذا النوع بالايزومرية (cis – trans) .ولا تستطيع المعقدات ذات الأعداد التناسقية 2,3 وكذلك المعقدات رباعية السطوح أن تعطي هذا النوع من الايزومرية .إذ تكون جميع المواقع التناسقية في هذه الأنظمة متجاورة ولكن تحصل في المربع المستوي ذي الصيغة الجزيئية العامة MX_2Y_2 (general formula) وفي ثماني السطوح ذي الصيغة الجزيئية العامة MX_2Y_4 وكما في الأمثلة الآتية:



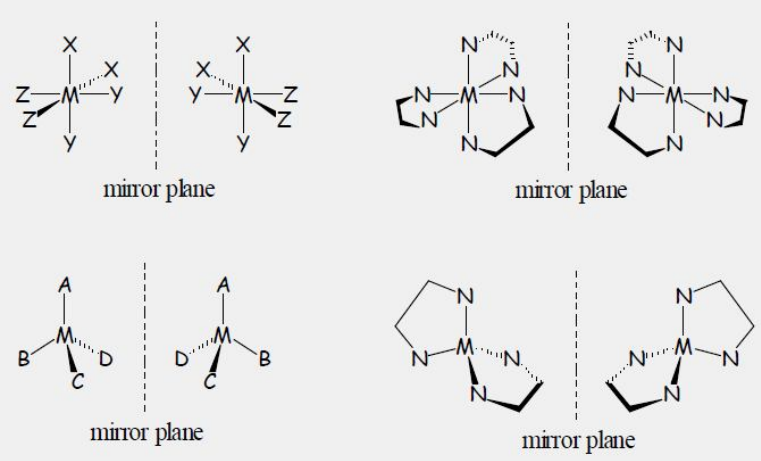
وفي ثماني السطوح ذي الصيغة الجزيئية العامة MX_3Y_3 تحصل (*fac*-و*mer*-) كما في الشكل



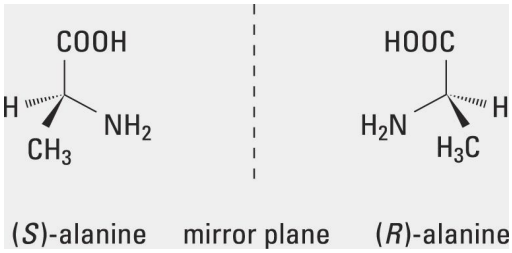
ألوجهي *fac* – يشبه الزوايا الثلاثة لثماني السطوح ومقدار كل زاوية للأخرى 90° بينما *mer* ومقدار كل زاوية للأخرى 180° .

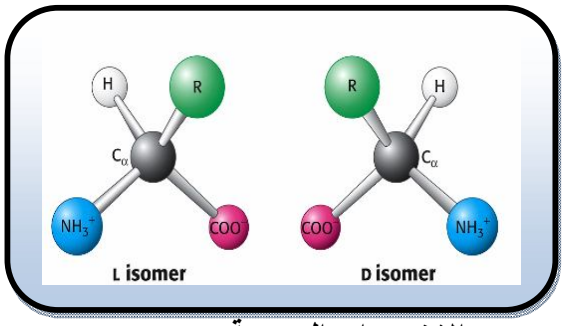


3-الايزومرية البصرية (Optical Isomerism) تم اكتشاف الايزومرية البصرية منذ زمن بعيد ،حيث بينت التجارب أن لترترات الصوديوم الامونيوم حالتان تختلفان بالأشكال البلورية ، فتتميز المحاليل المائية لهذين الايزومرين بقابلية تدوير مستوى الضوء المستقطب إما إلى اليمين أو إلى اليسار فيكون الايزومران بسبب هذه الخاصية فعالان بصريا ولهذا تسمى بالايزومرات البصرية أو الانانشيومرات(Enantiommers) والتي تعني الأشكال المتعاكسة وهي ذات خواص كيميائية وفيزيائية متطابقة ولكنها تختلف في الاتجاه الذي تدور فيه مستوي المستقطب وستخدم لغرض التمييز بينهما جهاز البولاريميتر (المقطاب polarimeter). ويسمى أحدهم الايزومر (دكسترو dextro (d)) حيث يدور مستوى الضوء لليمين ، ويسمى الأخر الأيسر (ليفو Levo (l)) , وعندما يحتوي المحلول على كميات متساوية من الاثنين فأن الضوء المستقطب لا يدور ويسمى المخلوط بالمخلوط الراسيمي حيث يعد غير فعال بصريا .ولكي تكون الجزيئات أو الايونات فعالة بصريا عليها ألا تمتلك مستوى التماثل ، أي يجب أن يكون من غير الممكن شطرها إلى نصفين متماثلين. وتكون أيضا غير فعالة عندما تكون الجزيئات تختلف عن صورتها في المرآة . تحصل في معقدات رباعي السطوح وثماني السطوح octahedral and tetrahedral ولا تحصل في المربع المستوي square planar molecules. لانه يمتلك مستوى التماثل ومستوي الانقلاب(plane of symmetry and a center of inversion



لدى جميع الأحماض الألفا-أمينية ، باستثناء الكلايسين، يكون الكاربون- ألفا ليكاندا بجذور مختلفة ومجموعة جانبية R مميزة، لذا يعد كيرالي (Chiral)أومركز نشط بصرياً. ونتيجة لهذه الخاصية، فان كل حامض ألفا-أميني متواجد في الطبيعة على شكل نظيرين بصريين (Stereo isomers)، يمينية (Dextrogyrate) ويرمز لها، في الكيمياء الحيوية، بـ(D)، أو يسارية (Laevogyrate) ويرمز لها بـ(L). و معنى ذلك فيزيائيا أنها تقوم بإزاحة الضوء المستقطب بزاوية معينة أما باتجاه عقارب الساعة بالنسبة للنظير (D)، و هو الاتجاه اليمين (+)، أو ضد اتجاه عقارب الساعة اتجاه اليسار بالنسبة للنظير L، وهو الاتجاه السالب (-). و بالنسبة إلى نظام التسمية (S/ R)، الأكثر استعمالا في الكيمياء العضوية، فان المبدأ نفسه يتبع حسب قاعدة (كان إنجولد بري لوج) فـ(D =R وL =S). ولا تنطبق هذه القاعدة الا على السيستين (Cysteine) لأن الجذر الكبريتي ليست له الأولوية في هذه الحالة. اذن فالـ (D-سيستين) هو الـ (S- سيستين)، والـ(L – سيستين)هو ألـ (R- سيستين). وكما مبين في الشكل البلوري العام للأنداد البصرية للأحماض الامينية.





الايزومرات البصرية

للحامض الاميني الأنين (Optical isomers)

الايزومرات الهندسية (Geometric Isomerism)

الايزومرات الهندسية والبصرية للعدد التناسقي (4):

اولا : الشكل الهندسي رباعي السطوح:(Tetrahedral)

الايزومرات الهندسية: كما ذكرنا سابقا أن معقدات هذا الشكل لا تعطي تشكلا هندسيا

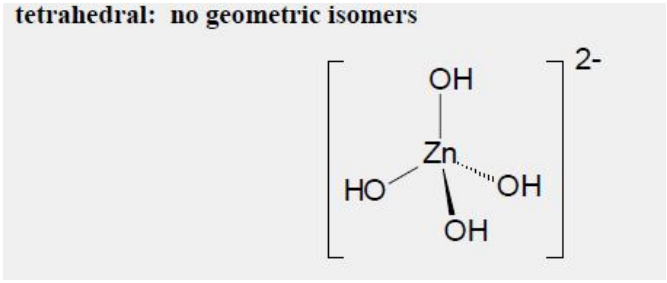
الايزومرات البصرية: يكون لها نشاط ضوئي كما في الجزيئات العضوية الغير متماثلة والتي تكون فيها الذرة المركزية محاطة بأربعة مجاميع مختلفة . وعموما ، إن المعقدات الفلزية رباعية السطوح نشطة جدا مما يكسب عملية الحصول على الاشكال الايزومرية بصعوبة بالغة ، حيث أن المجموعات المستبدلة في رباعي السطوح غير ثابتة أي أنها (racemize)بسرعة. ولكن وجد أنه ليس شرطا أن تكون الذرة المركزية محاطة بأربعة مجاميع مختلفة لكي تعطي

ايزومرات بصرية ولكن الشرط هو أن تكون الجزيئية مختلفة عن صورتها في المرآة . ووجد ذلك في معقدات تحتوي على ليكاندين ثنائي السن غير متماثلة .

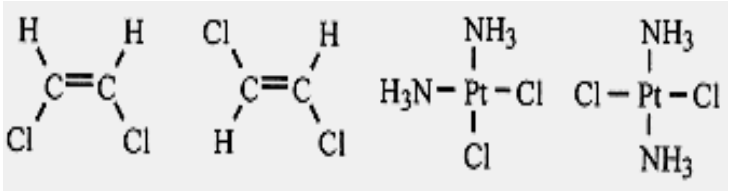
ثانيا: الشكل الهندسي المربع المستوي: (Square Planer)

الايزومرات الهندسية (Cis – Trans) لمعقدات المربع المستوي تعتمد على الليكاندات المتصلة بالذرة المركزية كالأتي:

1-هذه المعقدات التي تحتوي على أربع ليكاندات متشابهة أو ثلاثة متشابهة وأخر مختلف لا نجد فيها ايزومرات هندسية حيث توزيع الليكاند في الفراغ يعطي نفس المعقد بدون تغيير.



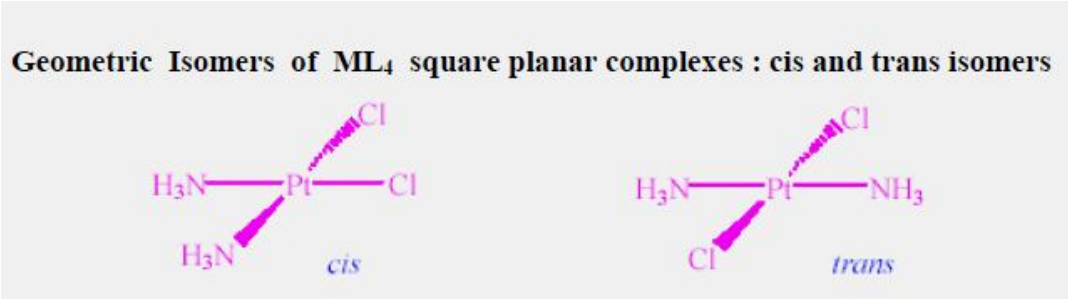
2 - هذه المعقدات تحتوي على ليكاندين متشابهين وأخرين متشابهين ، فيوجد لهذا النوع ايزومرات هندسية (Cis – Trans) وكما مبين ادناه :



3- المعقد يحتوي على أربع ليكاندات مختلفة وعلية نجد ثلاثة ايزومرات هندسية إذا فرضنا أن B,C,D يكونون في الوضع (Trans –Position) بالنسبة للـ A .

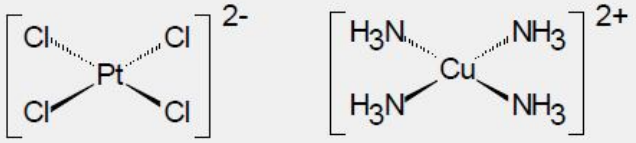
الايزومرات البصرية Optical isomers

المعقدات المربعة المستوية نادرا ما تكون نشطة ضوئيا ، فمثلا :نجد في هذا النوع انه يعطي نشاط ضوئي فقط في حالة Transمثال:



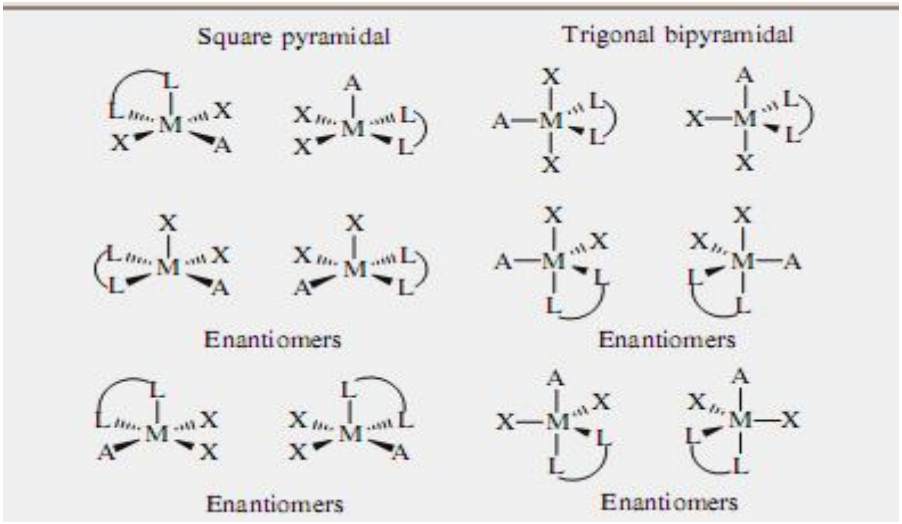
أما النوع سس فهو غير نشط ضوئيا لان المعقد يحتوي على مستوى تماثل يلغي النشاط

Square Planar **structures -- common for d^8 metal ions (Ni^{2+}, Pd^{2+}, Pt^{2+}) and for Cu^{2+} e.g.,**



الايزومرات الهندسية والبصرية للعدد التناسقي (5) مع أن الايزومرات الهندسية والبصرية العديدة الممكنة في حالة العدد التناسقي (5) معروفة منذ زمن ، إلا أن الأمثلة قليلة ومعظمها حديث الاكتشاف .

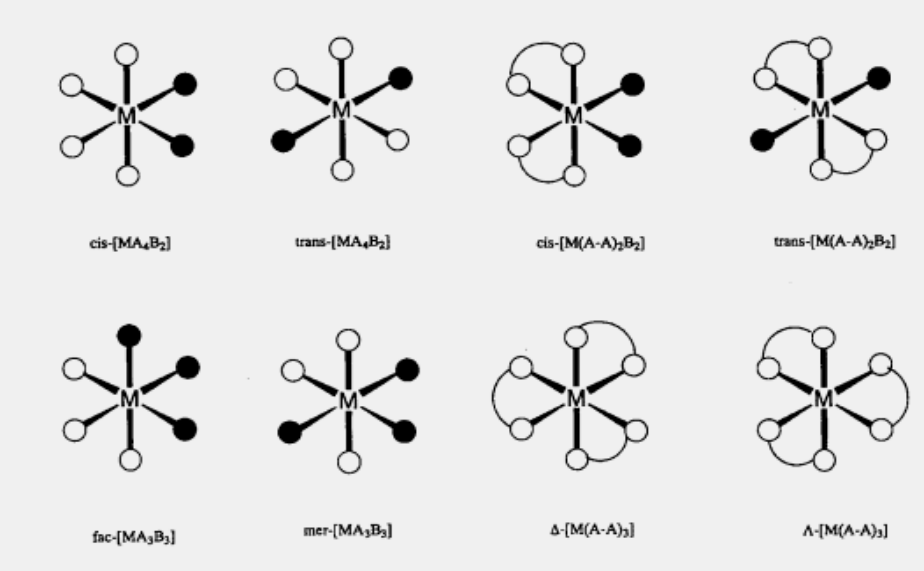
مثال على الايزومرات الهندسية : الذي يوجد له ايزومرين ، الأول برتقالي والثاني بنفسجي . وكلا الايزومرين لهما شكل (SP) إلا أن الايزومر البرتقالي يكون فيه الليكاند أول أكسيد الكاربون في الوضع القممي ، وفي الايزومر البنفسجي يكون الليكاند أول أكسيد الكاربون في القاعدة مع وجود إحدى ذرات الفسفور عند قمة الهرم. أما الايزومرات البصرية فهي أقل ندرة ، وأول مثال لتعيين الترتيب المطلق من هذا النوع مبين في الشكل من خلال الشكل نلاحظ أنه لو كان الليكاند ثنائي السن هو أيون أوكسالات ، فسوف يكون هناك سطح عاكس ويختفي النشاط الضوئي.



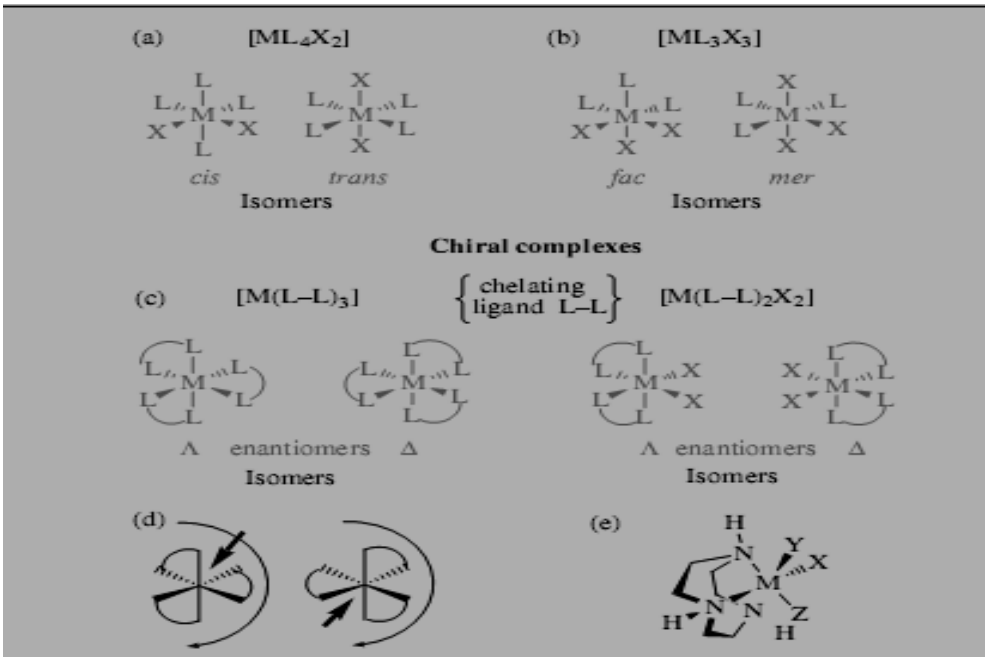
الايزومرات الهندسية والبصرية للعدد التناسقي (6)

الايزومرات الهندسية لثماني السطوح:

يوجد أنواع من المعقدات ذات التناسق الثماني وهي تختلف باختلاف عدد ونوع اليكاندات التي ترتبط بالفلز وكما مبين بشكل عام بالشكل الأتي:

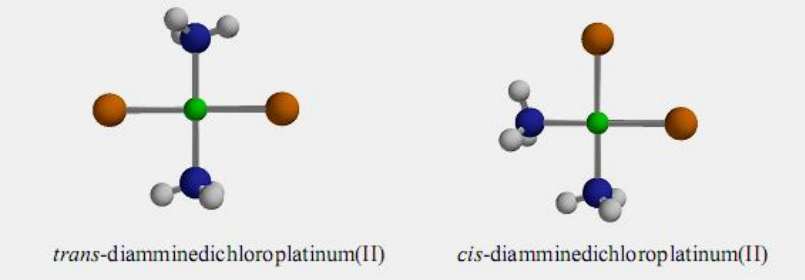


وهناك من مثلها بشكل أوضح وكالاتي:

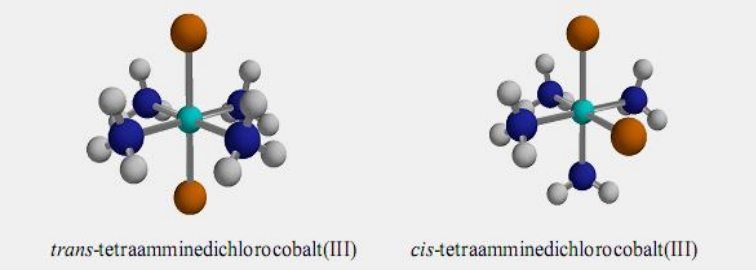


وعلى هذا الأساس سيتكون لدينا ايزومرات هندسية (Cis – Trans) لكل نوع كالأتي:

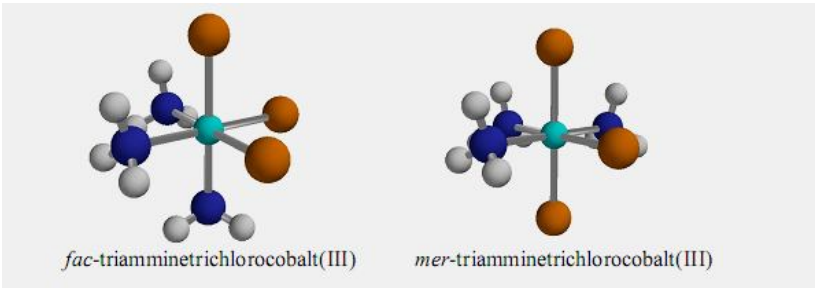
1- المعقدات التي لها هذه الصيغة MX_6 لا توجد لها ايزومرات هندسية حيث جميع الليكاندات تكون من نفس النوع ; $[Co(NH_3)_6]^{+3}$.هذه المعقدات تعطي ايزومرات هندسية (Cis – Trans)عندما يكون الليكاندات L مجاورة لبعضها البعض أو على قمم متقابلة من الشكل ثماني السطوح ، مثال



و



2- هذه المعقدات تعطي نوعين من الايزومر وهما (Facial isomer) و (Meridional isomer) ، حيث عندما تُكون الليكاندات (من نوع واحد) مثلثا متساوي الأضلاع على احد الوجوه يكون الايزومر (Facial isomer) ، وعندما تشغل ثلاثة أماكن بحيث يكون اثنان منها متقبلان أو متضادان يكون الايزومر(Meridional isomer) جميع الليكاندات في هذا النوع من المعقدات تكون مختلفة وبالتالي سوف تعطي ايزومرات كثيرة ، حوالي (15) ايزومرا هندسيا.



3- هذه المعقدات تعطي ايزومرات هندسية (Cis -Trans) ، حيث (L-L) رمز يعبر عن ليكاند ثنائي السن متماثل.

4- هذه المعقدات تعطي ايزومرات هندسية (Cis -Trans) ، حيث (A-B)) رمز يعبر عن ليكاند ثنائي السن غير متماثل.

5- هذه المعقدات تعطي ايزومر هندسي واحد (Cis) ، مثال :

الايزومرات البصرية لثماني السطوح :أنواع المعقدات التي تحتوي على ايزومرات بصرية:

1- يوجد في هذا النوع ايزومرات بصرية حيث (AA) ليكاند bidentate .

2- هذا النوع يوجد به ايزومرات بصرية (d&l) في الوضع Cis فقط ،حيث الوضع Trans يوجد به مستوى تماثل يلغي النشاط الضوئي

3- لايزومر Cis يعطي نشاط ضوئي (l&d) لمعقد في هذه الصورة

4- لهذا النوع ايزومرات بصرية ،حيث X تعبر عن ليكاند متعدد السن (Multidentate) ،

5- بما أن هذا المعقد يحتوي على 6 ليكاندات مختلفة فإن المعقد سيصبح غير متماثل وله نشاط ضوئي