

اکائی

10

ہیلوآلکینس اور ہیلوآرینس

(Haloalkanes and Haloarenes)



5263CH10

مقاصد

- اس اکائی کا مطالعہ کرنے کے بعد آپ اس قابل ہو جائیں گے کہ
- IUPAC نظام تسمیہ کے مطابق ہیلوآلکینس اور ہیلوآرینس کی ساختوں کی مدد سے ان کے نام بتا سکیں گے؛
- ہیلوآلکینس اور ہیلوآرینس کی تیاری میں ملوث تعاملات کا بیان کر سکیں گے اور ان کے ذریعہ انجام دیے جانے والے مختلف تعاملات کو سمجھ سکیں گے؛
- ہیلوآلکینس اور ہیلوآرینس کی ساختوں اور مختلف قسم کے تعاملات کے درمیان تعلق قائم کر سکیں گے؛
- تعامل میکانزم کی تفہیم کے لیے اسٹیریو کیمسٹری (Stereo Chemistry) کو بحیثیت ایک اوزار استعمال کر سکیں گے؛
- آرگینو میٹالک (Organo-metallic) مرکبات کے استعمال کی اہمیت کو سمجھ سکیں گے؛
- پالی ہیلوجن (Polyhalogen) مرکبات کے ماحولیاتی اثرات پر روشنی ڈال سکیں گے۔

بیکٹیریا کے ذریعہ ہونے والی تحلیل کے تئیں مزاحمت کی وجہ سے ہیلوجن شدہ مرکبات ماحول میں لمبے عرصہ تک قائم رہتے ہیں۔

ایلیفینک یا ایرومیٹک ہائڈروکاربن میں ہائڈروجن ایٹم/ایٹوں کو ہیلوجن ایٹم/ایٹوں سے بدلنے پر بالترتیب اکائل ہیلوآلکین (ہیلوآلکین) اور ایرائل ہیلوآلکین (Haloarene) بنتے ہیں۔ ہیلوآلکینس میں اکائل گروپ کے sp^3 مخلوط شدہ کاربن ایٹم سے ہیلوجن ایٹم منسلک ہوتا ہے جب کہ ہیلوآرینس میں ایرائل گروپ کے sp^2 مخلوط شدہ کاربن ایٹم سے ہیلوجن ایٹم منسلک ہوتا ہے۔ ہیلوجن پر مشتمل کئی مرکبات قدرتی ماحول میں پائے جاتے ہیں اور ان میں سے کچھ طبی اعتبار سے مفید ہیں۔ مرکبات کے ان گروپوں کا صنعت اور روزمرہ کی زندگی میں بڑے پیمانے پر استعمال ہوتا ہے۔ ان کا استعمال نسبتاً غیر قطبی مرکبات کے لیے محل کے طور پر کیا جاتا ہے علاوہ ازیں ان کا استعمال متعدد نامیاتی مرکبات کی تالیف کے لیے ابتدائی مادوں کے طور پر کیا جاتا ہے۔ کلورامیفینیکال (Chloramphenicol) کلورین پر مشتمل اینٹی بائیوٹک ہے جو کہ مٹی میں پائے جانے والے خورد عضویوں کے ذریعہ تیار کی جاتی ہے۔ اس کا استعمال ٹائفاؤئڈ بخار کے علاج میں کیا جاتا ہے۔ ہمارے جسم میں پیدا ہونے والا تھائراکسن ہارمون (Thyroxine hormone) آیوڈین پر مشتمل ہوتا ہے، اس ہارمون کی کمی سے گاٹر (Goiter) کی بیماری ہو جاتی ہے۔ کلورو کوئین (Chloroquine) جیسے تالیفی ہیلوجن مرکبات (Fluorinated Compound) کا استعمال ملیریا کے علاج میں کیا جاتا ہے۔ ہیلوٹھین (Halothane) کا استعمال سرجری کے دوران بیہوش کرنے میں کیا جاتا ہے۔ مکمل طور پر فلورینیٹڈ مرکبات سرجری کے دوران خون کے بدل کے طور پر استعمال کیے جانے کے لیے زیر غور ہیں۔ اس اکائی میں آپ آرگینو ہیلوجن مرکبات کو تیار کرنے کے اہم طریقوں نیز ان کی طبیعی اور کیمیائی خصوصیات کا مطالعہ کریں گے۔

ہیلو الکنس اور ہیلو ایرینس کی درجہ بندی مندرجہ ذیل طریقہ سے کی جاسکتی ہے: (Classification) 10.1 درجہ بندی

ان کی درجہ بندی مونو، ڈائی یا پالی ہیلوجن (ٹرائی، ٹیٹرا وغیرہ) مرکبات کے تحت کی جاسکتی ہے جس کی بنیاد اس بات پر ہے کہ آیا ان کی ساختوں میں ہیلوجن کا ایک ایٹم دو ایٹم یا زیادہ ایٹم موجود ہیں۔ مثال کے طور پر



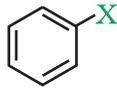
مونو ہیلو الکنس



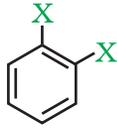
ڈائی ہیلو الکنس



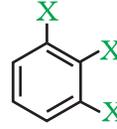
ٹرائی ہیلو الکنس



مونو ہیلو ایرین



ڈائی ہیلو ایرین



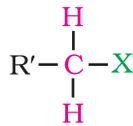
ٹرائی ہیلو ایرین

مونو ہیلو مرکبات کی مزید درجہ بندی اس کاربن ایٹم کی مخلوطیت (Hybridisation) کی بنیاد پر کی جاسکتی ہے جس سے ہیلوجن منسلک ہے جیسا کہ ذیل میں زیر بحث ہے۔

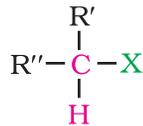
اس کلاس کی مشمولات مندرجہ ذیل ہیں

(a) الکائل ہیلو ایڈ یا ہیلو الکنس (R-X)

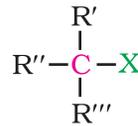
الکائل ہیلو ایڈ میں ہیلوجن ایٹم الکائل گروپ (R) سے منسلک ہوتا ہے۔ یہ ایک ہم وصف سلسلہ تشکیل دیتے ہیں جسے $C_nH_{2n+1}X$ سے ظاہر کیا جاتا ہے۔ ان کی مزید درجہ بندی پرائمری، سیکنڈری اور ٹرٹری ہیلو ایڈ (Tertiary Halide) کے تحت کی جاسکتی ہے جو کہ اس کاربن ایٹم کی نوعیت پر مبنی ہے جس سے ہیلوجن منسلک ہے۔ اگر کسی الکائل ہیلو ایڈ کے ابتدائی (پرائمری) کاربن ایٹم کے ساتھ ہیلوجن جڑا ہے تو الکائل ہیلو ایڈ ابتدائی الکائل ہیلو ایڈ یا 1° الکائل ہیلو ایڈ کہلائے گا۔ اسی طرح اگر ہیلوجن ثانوی یا ثالثی (Secondary or Tertiary) کاربن ایٹم سے جڑا ہے تو وہ ثانوی الکائل ہیلو ایڈ (2°) اور ثالثی الکائل ہیلو ایڈ (3°) کہلائے گا۔



پرائمری (1°)



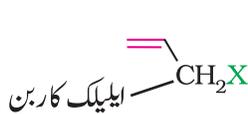
سیکنڈری (2°)



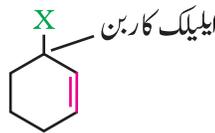
ٹرٹری (3°)

(b) ایلیلک ہیلو ایڈ (Allylic halides)

یہ ایسے مرکبات ہیں جن میں ہیلوجن ایٹم کاربن-کاربن ڈبل بانڈ (C=C) سے اگلے sp^3 مخلوط شدہ کاربن ایٹم یعنی ایلیلک کاربن سے منسلک ہوتا ہے۔



ایلیلک کاربن



ایلیلک کاربن

10.1.1 ہیلوجن ایٹموں کی

تعداد کی بنیاد پر

(On the Basis of Number of Halogen Atoms)

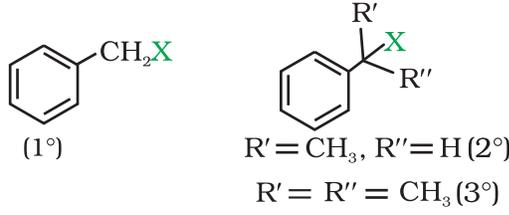
10.1.2 $sp^3 C - X$

بانڈ (X = F, Cl, Br, I)

پر مشتمل مرکبات

(c) **بینزائلک ہیلانڈ (Benzyl halides)**

یہ ایسے مرکبات ہیں جن میں ہیلوجن ایٹم ایرومیٹک رینگ (Aromatic ring) سے اگلے sp^3 مخلوط شدہ کاربن ایٹم سے منسلک ہوتا ہے۔



اس کلاس کے تحت مندرجہ ذیل مرکبات آتے ہیں:

(a) **وینائلک ہیلانڈ (Vinyl halides)**

یہ ایسے مرکبات ہیں جن میں ہیلوجن ایٹم کاربن-کاربن ڈبل بانڈ (C=C) کے sp^2 مخلوط شدہ کاربن ایٹم سے منسلک ہوتا ہے۔



(b) **ایرائل ہیلانڈ (Aryl halides)**

یہ ایسے مرکبات ہیں جن میں ہیلوجن ایٹم براہ راست ایرومیٹک رینگ کے sp^2 مخلوط کاربن ایٹم سے منسلک ہوتا ہے۔



ہیلوجن پر مشتمل مرکبات کی درجہ بندی کے مطالعہ کے بعد آئیے دیکھیں کہ ان کے نام کس طرح رکھے جاتے ہیں۔
 الکیل ہیلانڈ کے عام نام الکیل گروپ کے نام کے بعد ہیلانڈ کا نام لگا کر اخذ کیا جاتا ہے۔ IUPAC نظام تسمیہ میں الکیل ہیلانڈوں کے نام ہیلو بدل ہائڈروکاربنوں کے طور پر رکھے جاتے ہیں۔ ہینزین کے مونو ہیلوجن عوضی مشتق کے

sp^2 C—X 10.1.3

بانڈ پر مشتمل مرکبات

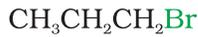
(Compounds

Containing sp^2

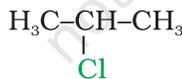
C—X Bond)

10.2 تسمیہ

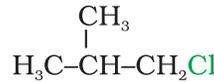
(Nomenclature)



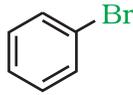
1-برومو پراپائل برومائڈ
 برومو پروپین



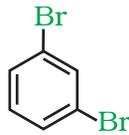
2-کلورو پراپائل کلورانڈ
 2-کلورو پروپین



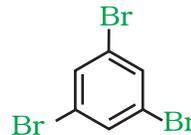
عام نام: آئسو پینائل کلورانڈ
 IUPAC نام: 1-کلورو-2-میٹھائل پروپین



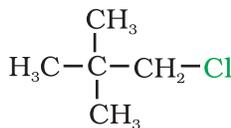
برومو ہینزین
 برومو ہینزین



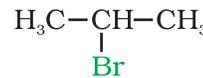
m-ڈائی برومو ہینزین
 1,3-ڈائی برومو ہینزین



عام نام: sym-ٹرائی برومو ہینزین
 IUPAC نام: 1,4-ڈائی برومو ہینزین



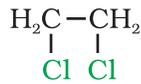
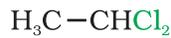
1-کلورو-2,2-ڈائی میٹھائل پروپین



IUPAC نام: 2-برومو پروپین

(Substituted derivatives) عام اور IUPAC نام یکساں ہیں۔ ڈائی ہیلوجن مشتقوں کے لیے عام نظام کے تحت p ، m ، o سابقوں کا استعمال کیا جاتا ہے لیکن IUPAC نظام کے تحت جیسا کہ آپ XI جماعت کی اکائی 12 میں پڑھ چکے ہیں، 1، 2، 3، 1، 4 اور اعداد کا استعمال کیا جاتا ہے۔

ایک ہی قسم کے ہیلوجن پر مشتمل ڈائی ہیلوآلکنس کے نام الکیلڈین (Alkylidene) یا الکیلین ڈائی ہیلائڈ (Alkylene dihalides) کے طور پر رکھے جاتے ہیں۔ یکساں ہیلوجن ایٹموں پر مشتمل ڈائی ہیلومرکبات کی مزید درجہ بندی جیمینل (Geminal) ہیلائڈ یا جیم ہیلائڈ (ہیلوجن ایٹم سلسلے کے ایک ہی کاربن ایٹم پر موجود ہوتے ہیں) اور وینیل (Vicinal) ہیلائڈ (ہیلوجن ایٹم کسی بھی دو متصل کاربن ایٹموں پر موجود ہوتے ہیں) کے تحت کی جاسکتی ہے عام نظام تسمیہ کے تحت gem ڈائی ہیلائڈ کے نام الکیلڈین ہیلائڈ کے طور پر اور vic ہیلائڈوں کے نام الکیلین ڈائی ہیلائڈ کے طور پر رکھے جاتے ہیں۔ IUPAC نظام میں انہیں ڈائی ہیلوآلکنس (dihaloalkanes) کہا جاتا ہے۔



ایتھائلین کلورائڈ
(gem-ڈائی ہیلائڈ)

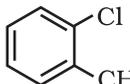
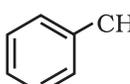
عام نام : ایتھائلین ڈائی کلورائڈ
(vic-ڈائی ہیلائڈ)

1،1-ڈائی کلوروایتھین

IUPAC نام : 1،2-ڈائی کلوروایتھین

کچھ ہیلومرکبات کی عام مثالیں جدول 10.1 میں دی گئی ہیں۔

جدول 10.1 کچھ ہیلائڈوں کے عام اور IUPAC نام

عام نام	ساخت	IUPAC نام
سیکنڈری بیٹائل کلورائڈ	$CH_3CH_2CH(Cl)CH_3$	2-کلورو بیٹین
نیو پیٹائل برومائڈ	$(CH_3)_3CCH_2Br$	1-برومو-2،2-ڈائی میتھائل پروپین
ٹرنٹری بیٹائل برومائڈ	$(CH_3)_3CBr$	2-برومو-2-میتھائل پروپین
وٹائل کلورائڈ	$CH_2=CHCl$	کلوروایتھین
ایٹائل برومائڈ	$CH_2=CHCH_2Br$	3-برومو پروپین
o-کلروٹولونین		1-کلورو-2-میتھائل بینزین
بینزائل کلورائڈ		2-کلوروٹولونین
میتھائلین کلورائڈ	CH_2Cl_2	کلوروفٹائل میتھین
کلوروفارم	$CHCl_3$	ڈائی کلورو میتھین
بروموفارم	$CHBr_3$	ٹرائی کلورو میتھین
کاربن ٹیٹراکلورائڈ	CCl_4	ٹرائی برومو میتھین
n-پروپائل فلورائڈ	$CH_3CH_2CH_2F$	ٹیٹرا کلورو میتھین
		1-فلورو پروپین

ان سبھی آٹھ ساختی آئسومر کی ساختیں بنائیے جن کا سالماتی فارمولہ $C_5H_{11}Br$ ہے۔ ہر ایک آئسومر کا نام IUPAC نظام کے تحت لکھیے اور ان کی درجہ بندی پرائمری، سیکنڈری یا ٹرٹری برومائڈ کے تحت کیجیے۔

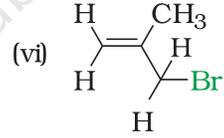
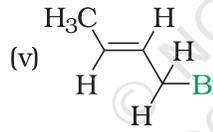
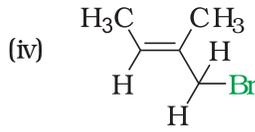
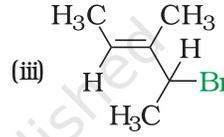
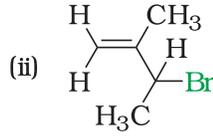
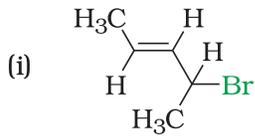
مثال 10.1

1-Bromopentane (1°)	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2Br$
2-Bromopentane (2°)	$CH_3CH_2CH_2CH(Br)CH_3$
3-Bromopentane (2°)	$CH_3CH_2CH(Br)CH_2CH_3$
1-Bromo-3-methylbutane (1°)	$(CH_3)_2CHCH_2CH_2Br$
2-Bromo-3-methylbutane (2°)	$(CH_3)_2CHCHBrCH_3$
2-Bromo-2-methylbutane (3°)	$(CH_3)_2CBrCH_2CH_3$
1-Bromo-2-methylbutane (1°)	$CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2Br$
1-Bromo-2,2-dimethylpropane (1°)	$(CH_3)_3CCH_2Br$

حل

مندرجہ ذیل کے IUPAC نام لکھیے۔

مثال 10.2



3-Bromo-2-methylbut-1-ene	(i)	4-Bromopent-2-ene	(i)
1-Bromo-2-methylbut-2-ene	(iv)	4-Bromo-3-methylpent-2-ene	(iii)
3-Bromo-2-methylpropene	(vi)	1-Bromobut-2-ene	(v)

حل

متن پر مبنی سوال

10.1 مندرجہ ذیل مرکبات کی ساختیں لکھیے۔

2-Chloro-3-methylpentane	(i)
1-Chloro-4-ethylcyclohexane	(ii)
4-tert. Butyl-3-iodoheptane	(iii)
1,4-Dibromobut-2-ene	(iv)
1-Bromo-4-sec. butyl-2-methylbenzene.	(v)

ہیلوجن ایٹم کاربن کے مقابلے بہت زیادہ برقی منفی ہوتے ہیں اس لیے الیکٹریٹریٹ کا کاربن ہیلوجن بانڈ قطبی ہو جاتا ہے۔ جس کی وجہ سے کاربن ایٹم تیز جزوی مثبت چارج آجاتا ہے جبکہ ہیلوجن پر جزوی منفی چارج آجاتا ہے۔

10.3 C-X بانڈ کی نوعیت

(Nature of C-X

Bond)



ہم دوری جدول میں جیسے جیسے نیچے کی طرف جاتے ہیں ہیلوجن ایٹموں کے سائز میں اضافہ ہوتا جاتا ہے اس طرح فلورین ایٹم سب سے چھوٹا ایٹم ہے اور آئیوڈین سب سے بڑا ایٹم ہے۔ نتیجتاً C-F سے C-I کی طرف کاربن ہیلوجن بانڈ کی لمبائی میں بھی اضافہ ہوتا ہے۔ کچھ بانڈ لمبائیاں، بانڈ اینٹھاپلی اور ڈائی پول مومنٹ جدول 10.2 میں دیے گئے ہیں۔

جدول 10.2 کاربن-ہیلوجن (C-X) بانڈ لمبائیاں، بانڈ اینٹھاپلی اور ڈائی پول مومنٹ

ڈائی پول مومنٹ/Debye	C-X بانڈ اینٹھاپلی/ kJmol^{-1}	بانڈ کی لمبائی/pm	بانڈ
1.847	452	139	CH ₃ -F
1.860	351	178	CH ₃ -Cl
1.830	293	193	CH ₃ -Br
1.636	234	214	CH ₃ -I

الیکٹریٹریٹ ہیلوآئیڈوں کو بہترین طریقے سے الیکٹریٹریٹ سے تیار کیا جاتا ہے۔ الیکٹریٹریٹ آسانی سے دستیاب ہو جاتے ہیں۔ مرکب ہیلوجن ایسڈ، فاسفورس ہیلوآئیڈ یا تھائیول کلورائیڈ کے ساتھ تعامل میں الیکٹریٹریٹ کے ہائڈروکسل گروپ کو ہیلوجن سے بدل دیا جاتا ہے۔ تھائیول کلورائیڈ کو اس لیے ترجیح دی جاتی ہے اس تعامل میں الیکٹریٹریٹ کے ساتھ SO₂ اور HCl گیسیں بھی بنتی ہیں۔ کیونکہ دیگر دو ماحصلات خارج ہو جانے والی گیسیں ہیں لہذا تعامل کے نتیجے میں خالص الیکٹریٹریٹ ہیلوآئیڈ حاصل ہوتے ہیں۔ HCl کے ساتھ پرائمری اور سیکنڈری الیکٹریٹریٹ کے تعامل کے لیے ZnCl₂ وسط کی موجودگی درکار ہوتی ہے۔ ٹرشری الیکٹریٹریٹ کے ساتھ تعامل کو کمرہ کے درجہ حرارت پر مرکب HCl کے ساتھ ہلا کر انجام دیا جاتا ہے۔ الیکٹریٹریٹ برومائڈ بنانے کے لیے HBr (48%) کے ساتھ مستقل طور پر ابالا جاتا ہے۔ الیکٹریٹریٹ کو 95% فاسفورک ایسڈ میں سوڈیم یا پوٹاشیم آئیوڈائیڈ کے ساتھ گرم کر کے R-I کی بہتر پیداوار حاصل کی جاسکتی ہے۔ دیے ہوئے ہیلوآئیڈ کے

10.4 ہیلوآئیڈس کے تیار

کرنے کے طریقے

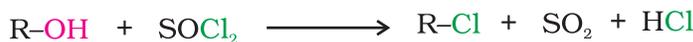
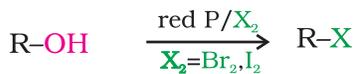
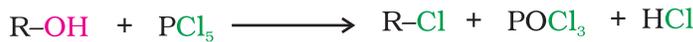
(Methods of

Preparation of

Haloalkanes)

10.4.1 الیکٹریٹریٹ سے

(From Alcohols)



ساتھ الکحل کی تعاملیت کی ترتیب $1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$ ہے۔ فاسفورس ٹرائی برومائڈ اور ٹرائی آیوڈائڈ عام طور سے سرخ فاسفورس کے بالترتیب برومین اور آیوڈین کے ساتھ تعامل کے ذریعہ *In situ* (تعاملی آمیزہ میں پیدا ہوتے ہیں) پیدا ہوتے ہیں۔

اکائیل کلورائڈ کو یا تو الکحل محلول سے خشک ہائڈروجن کلورائڈ گیس کو گزار کر بنایا جاتا ہے یا مرکنز آبی تیزاب میں الکحل کے محلول کو گرم کر کے بنایا جاتا ہے۔

مذکورہ بالا طریقہ اسرائیل ہیلانڈ بنانے کے لیے موزوں نہیں ہے کیونکہ فیнал میں کاربن آکسیجن بانڈ جزوی ڈبل بانڈ خصوصیت کا حامل ہوتا ہے اور واحد بانڈ کے مقابلے زیادہ مضبوط ہونے کی وجہ سے اسے توڑ پانا ذرا مشکل ہو جاتا ہے (اکائی 11، کلاس XI)۔

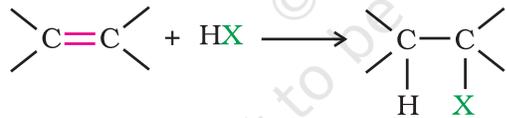
10.4.2 ہائڈروکاربن سے (From Hydrocarbons)

(I) آزاد ریڈیکل ہیلوجینیٹیشن کے ذریعہ (By free radical halogenation) آلکنس (Alkanes) کے آزاد ریڈیکل کلورینیشن یا برومینیشن سے آئسومیرک مونو اور پالی ہیلو آلکنس کا کمپلیکس آمیزہ حاصل ہوتا ہے جسے خالص مرکبات کے طور پر علاحدہ کر پانا مشکل ہوتا ہے نتیجتاً کسی ایک مرکب کی پیداوار کم ہو جاتی ہے (اکائی 13، کلاس XI)۔

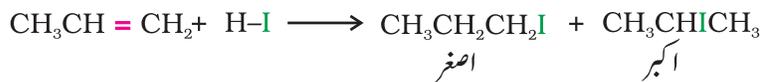


(II) آلکنس کے ذریعہ (From Alkenes)

(i) ہائڈروجن ہیلانڈ کی جمع (Addition of hydrogen halides): ہائڈروجن برومائڈ یا ہائڈروجن آیوڈائڈ کے ساتھ تعامل کے ذریعہ نظیری اکائیل ہیلانڈ میں تبدیل کیا جاسکتا ہے۔



پروپین (Propene) سے دو ماحصلات تیار ہوتے ہیں تاہم مارکونوف کے کلیہ (Markovnikov's rule) کے مطابق صرف ایک ہی غالب رہتا ہے (اکائی 13، کلاس XI)۔

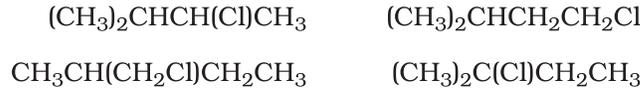


(ii) ہیلوجن کی جمع (Addition of halogens): تجربہ گاہ میں، CCl_4 میں برومین کی آلکنس (Alkene) کے ساتھ جمع کے نتیجے میں برومین کے گاجری بھورے رنگ کا ڈسپارج، سالمہ میں دوہرے بانڈ کی موجودگی کی شناخت کے اہم طریقہ کی تشکیل کرتا ہے۔ جمع کے نتیجے میں vic-ڈائی برومائڈ کی تالیف ہوتی ہے جو کہ بے رنگ ہوتے ہیں (اکائی 13، کلاس XI)۔



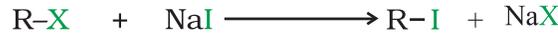
مثال 10.3 (CH₃)₂CHCH₂CH₃ کے آزاد مونو کلورینیشن کے نتیجے میں بننے والے متوقع تمام ممکنہ مونو کلوروساختی آئسومر کی شناخت کیجیے۔

حل دیے ہوئے سالمہ میں چار مختلف قسم کے ہائڈروجن ایٹم ہیں۔ ان ہائڈروجن ایٹموں کو بدلنے پر مندرجہ ذیل مرکبات حاصل ہوتے ہیں۔



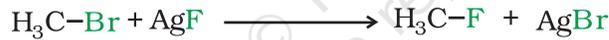
10.4.3 ہیلوجن ایکسچینج (Halogen Exchange)

الکائل آیوڈائیڈ کو عام طور سے خشک ایسیٹون میں الکائل کلورائیڈ / برومائڈ کے NaI کے ساتھ تعامل کے ذریعہ تیار کیا جاتا ہے۔ تعامل کو فنکیلسٹائن تعامل (Finkelstein reaction) کہا جاتا ہے۔



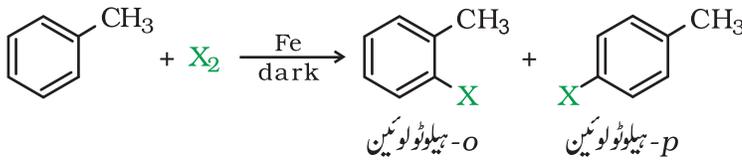
اس طرح حاصل ہونے والے NaBr یا NaCl کی خشک ایسیٹون میں ترسیب ہو جاتی ہے۔ یہ لے جیتلیئر اصول (Le Chatelier's principle) کے مطابق فارورڈ تعامل میں معاونت کرتا ہے۔

الکائل فلورائیڈوں کی تالیف کا عمل AgF، Hg₂F₂، CoF₂ یا SbF₃ جیسے دھاتی کلورائیڈ کی موجودگی میں الکائل کلورائیڈ / برومائڈ کو گرم کر کے بہتر طریقے سے انجام دیا جاسکتا ہے۔ اس تعامل کو سوارٹس تعامل (Swarts Reaction) کہا جاتا ہے۔



10.5 ہیلو ایرینس کی تیاری (I) ہائیڈروکاربن سے الیکٹروفیلک بدل کے ذریعہ (From hydrocarbons by electrophilic substitution)

ایرائل کلورائیڈ یا برومائڈ کو آرن یا آرن (III) جیسے لیٹس ایسڈ وسیط کی موجودگی میں بالترتیب کلورین اور برومین کے ساتھ ایرینس (Arenes) الیکٹروفیلک بدل کے ذریعہ آسانی سے تیار کیا جاسکتا ہے۔

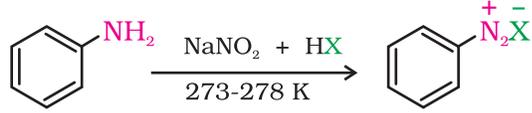


آرتھو اور پیرا آئسو مرکوان کے نقطہ گداخت میں بہت زیادہ فرق کی وجہ سے باآسانی علاحدہ کیا جاسکتا ہے۔ آیوڈین کے ساتھ تعاملات رجعتی نوعیت کے ہوتے ہیں اور ان میں تکسیدی ایجنٹ (HNO₃، HIO₄) کی ضرورت ہوتی ہے تاکہ آیوڈینیشن (Iodination) کے دوران بننے والی HI کی تکسید ہو سکے۔ فلورین کی بہت زیادہ تعاملیت کی وجہ سے فلورومرکبات کو اس طریقہ سے تیار نہیں کیا جاسکتا۔

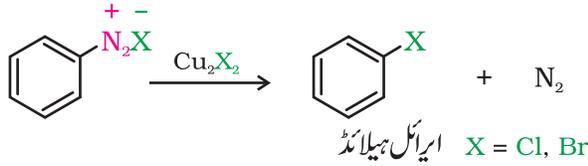
(II) امین سے سینڈمیئر کے تعامل کے ذریعہ (From amines Sandmeyer's

reaction)

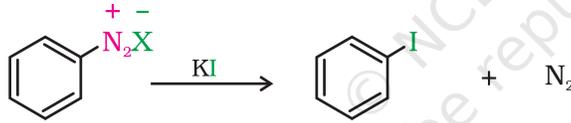
آبی معدنی تیزاب میں حل شدہ یا معلق پرائمری اریو امین کا جب سوڈیم نائٹریٹ کے ساتھ تعامل ہوتا ہے تو ایک ڈائی ایزونیم (Diazonium) نمک حاصل ہوتا ہے (اکائی 13، کلاس XII)۔ تازہ بنے ہوئے ڈائی ایزونیم نمک کے محلول میں کیوپرس کلورائیڈ یا کیوپرس برومائڈ کی آمیزش کے نتیجے میں ڈائی ایزونیم گروپ -Cl یا -Br سے بدل جاتا ہے۔



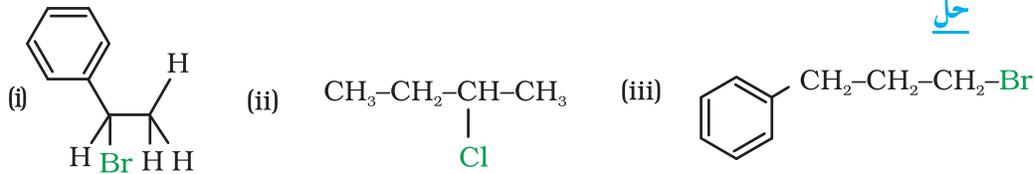
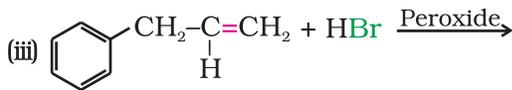
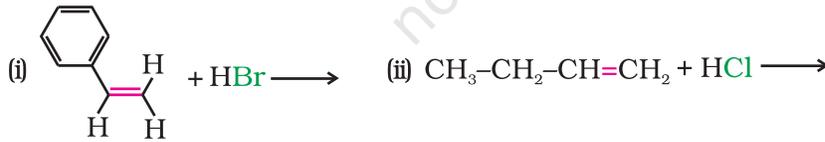
بیزین ڈائی ایزونیم ہیلائیڈ



آیوڈین کے ذریعہ ڈائی ایزونیم گروپ کو بدلنے کے لیے کیوپرس ہیلائیڈ کی ضرورت نہیں ہوتی اور یہ کام صرف ڈائی ایزونیم نمک کو پوٹاشیم آیوڈائیڈ کے ساتھ ہلا کر انجام دیا جاتا ہے۔



مثال 10.4 مندرجہ ذیل تعاملات کے محصولات لکھیے۔



حل

10.2 KI کے ساتھ الکحل کے تعامل میں سلفیورک ایسڈ کا استعمال کیوں نہیں کیا جاتا؟

10.3 پروپین (Propene) کے مختلف ہیلوجن مشنتوں کی ساختیں لکھیے۔

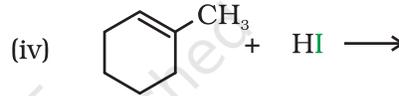
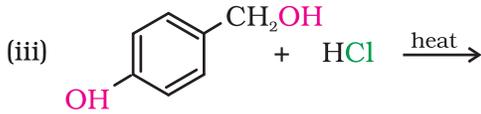
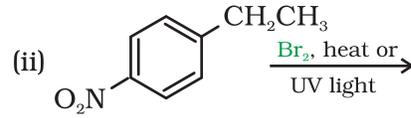
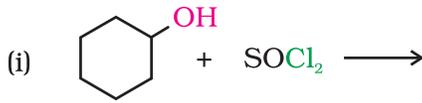
10.4 C_5H_{12} سالماتی فارمولہ والے آسو میرک الکنس میں اس الکن کی شناخت کیجیے جو فوٹو کیمیکل کلورینیشن کے نتیجے میں مندرجہ ذیل حاصل فراہم کرتا ہے۔

(i) واحد مونو کلورائڈ

(ii) تین آسو میرک مونو کلورائڈ

(iii) چار آسو میرک مونو کلورائڈ

10.5 مندرجہ ذیل ہر ایک تعامل میں اہم مونو ہیلو ماہصلات کی ساختیں بنائیے۔



الکائل ہیلوائڈ خالص حالت میں بے رنگ ہوتے ہیں۔ تاہم برومائڈ اور آیوڈائڈ روشنی کی موجودگی میں رنگین ہو جاتے ہیں۔ متعدد طیران پذیر ہیلوجن مرکبات عمدہ خوشبو کے حامل ہیں۔

10.6 طبیعی خصوصیات

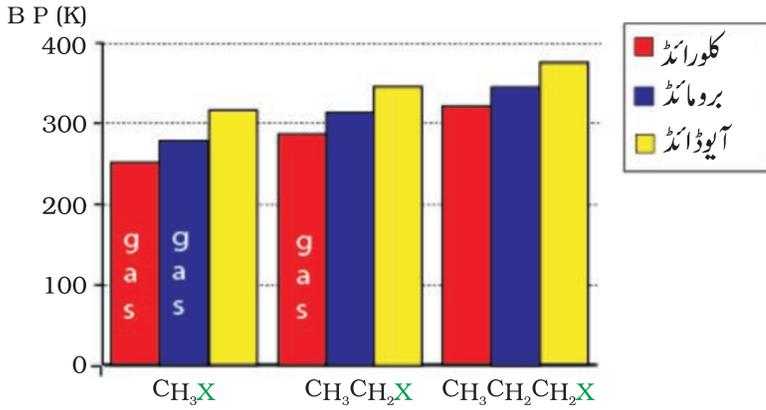
(Physical Properties)

نقطہ گداخت اور نقطہ جوش (Melting and boiling points)

متھائل کلورائڈ، میتھائل برومائڈ، ایتھائل کلورائڈ اور کچھ کلوروفلورومیتھین (Chlorofluoromethanes) کمرہ کے درجہ حرارت پر گیس ہیں، ہائر ممبران رفیق یا ٹھوس ہیں۔ جیسا کہ ہم پہلے ہی مطالعہ کر چکے ہیں کہ نامیاتی ہیلوجن مرکبات کے سالمات قطبی ہوتے ہیں۔ مورث ہائڈروکاربن کے مقابلے بہت زیادہ قطبیت اور سالماتی کمیت کی وجہ سے ہیلوجن مشنتوں میں بین سالماتی کشش کی قوتیں (ڈائی پول-ڈائی پول اور وانڈر والس) نسبتاً مضبوط ہوتی ہیں۔ اسی وجہ سے کلورائڈ، برومائڈ اور آیوڈائڈ کے نقطہ جوش ان کے مقابل سالماتی کمیت والے ہائڈروکاربنوں کے مقابلے بہت زیادہ ہوتے ہیں۔

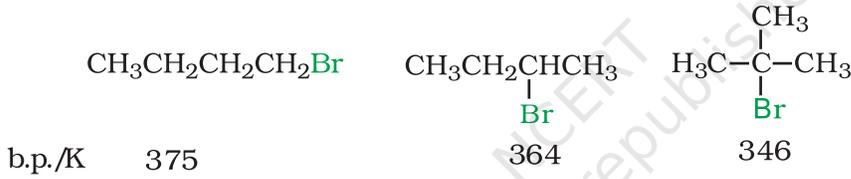
سالمہ کے سائز اور اس میں الیکٹرانوں کی تعداد میں جیسے جیسے اضافہ ہوتا ہے قوت کشش زیادہ مضبوط ہوتی جاتی ہے۔ مختلف ہیلوائڈوں کے نقطہ جوش میں تنوع کے پیٹرن کو شکل 10.1 میں ظاہر کیا گیا ہے۔ ایک ہی الکائل گروپ میں الکائل ہیلوائڈوں کے نقطہ جوش کی گھٹتی ہوئی ترتیب اس طرح ہے $RI > RBr > RCl > RF$

اس کی وجہ یہ ہے کہ ہیلوجن ایٹم کے سائز اور کمیت میں اضافہ کے سبب وانڈروال قوتوں کی قدر میں اضافہ ہو جاتا ہے۔

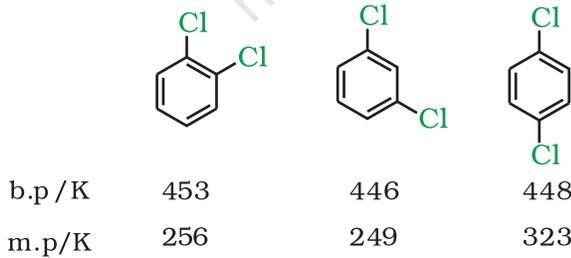


شکل 10.1 کچھ الکائل ہیلوآئڈوں کے نقطہ جوش کا موازنہ

شاخوں میں اضافہ کے ساتھ ساتھ آئسو میرک ہیلوآئڈس کے نقطہ جوش کم ہوتے جاتے ہیں (اکائی 12، کلاس XI)۔ مثال کے طور پر 2-برومو-2-میٹھائل پروپین کا نقطہ جوش تینوں آئسومر میں سب سے کم ہے۔



آئسو میرک ڈائی ہیلوہیڈریجن کے نقطہ جوش کافی حد تک یکساں ہوتے ہیں۔ حالانکہ پیرا آئسومر کا نقطہ گداخت اپنے آرٹھو اور میٹا آئسومر کے مقابلے زیادہ ہوتا ہے۔ ایسا پیرا آئسومر کی سمٹری (Symmetry) کی وجہ سے ہے جو آرٹھو اور میٹا آئسومر کے مقابلے کرشل لیٹس میں بہتر طور پر فٹ ہو جاتی ہے۔



کثافت (Density)

ہائڈروکاربنوں کے برومو، آیوڈو اور پالی کلورو مشتق پانی کے مقابلے زیادہ بھاری ہوتے ہیں۔ کاربن ایٹموں، ہیلوجن ایٹموں کی تعداد نیز ہیلوجن ایٹموں کی ایٹمی کمیت میں اضافہ کے ساتھ ساتھ کثافت میں اضافہ ہوتا جاتا ہے (جدول 10.3)۔

جدول 10.3 کچھ ہیلو الکنس کی کثافت

کثافت (g/mL)	مرکب	کثافت (g/mL)	مرکب
1.336	CH ₂ Cl ₂	0.89	n-C ₃ H ₇ Cl
1.489	CHCl ₃	1.335	n-C ₃ H ₇ Br
1.595	CCl ₄	1.747	n-C ₃ H ₇ I

حل پذیری (Solubility)

ہیلو الکنس پانی میں بہت معمولی حل پذیر ہیں۔ ہیلو الکنس کو پانی میں حل کرنے کے لیے توانائی درکار ہوتی ہے تاکہ ہیلو الکنس سالمات کی قوت کشش پر قابو پایا جاسکے اور پانی کے سالمات کے درمیان ہائڈروجن بانڈ کو توڑا جاسکے۔ جب ہیلو الکنس اور پانی کے سالمات کے درمیان نئی کششی قوتیں قائم ہوتی ہیں تو کم توانائی خارج ہوتی ہے کیونکہ یہ پانی میں اصل ہائڈروجن بانڈ کی طرح قوی نہیں ہے۔ نتیجتاً پانی میں ہیلو الکنس کی حل پذیری کم ہو جاتی ہے۔ حالانکہ ہیلو الکنس نامیاتی محلول میں حل ہونے کا رجحان رکھتے ہیں کیونکہ ہیلو الکنس اور محلول سالمات کے درمیان نئی بین سالماتی کشش کی قوتیں تقریباً اسی قدر کی ہوتی ہیں جو قدر ٹوٹنے والے علاحدہ علاحدہ ہیلو الکنس اور محلول سالمات کے درمیان ہوتی ہیں۔

متن پر مبنی سوالات

10.6 مندرجہ ذیل مرکبات کے ہر ایک سیٹ کو ان کے نقطہ جوش کی بڑھتی ہوئی ترتیب میں رکھیے۔

- (i) برومیتھین (bromomethane)، بروموفارم، کلورومیتھین، ڈائی برومومتھین (Dibromomethane)
- (ii) 1-کلورو پروپین (1-Chloropropane)، آکسو پروپائل کلورائیڈ، 1-کلورو بوٹین (1-Chlorobutane)

ہیلو الکنس کے تعاملات کو مندرجہ ذیل زمروں میں تقسیم کیا جاسکتا ہے۔

1. نیوکلیوفلک بدل (Nucleophilic substitution)
2. اخراجی تعاملات (Elimination substitution)
3. دھاتوں کے ساتھ تعامل (Reaction with metals)

(i) نیو کلیوفلک بدل تعاملات (Nucleophilic substitution Reactions)

آپ XI جماعت میں پڑھ چکے ہیں کہ نیوکلیوفائل میں الیکٹران وافر مقدار میں ہوتے ہیں لہذا وہ خامری معمولی (Substrate) سالمہ کے اس حصہ پر حملہ کرتے ہیں جس میں الیکٹرانوں کی کمی ہوتی ہے۔ ایسے تعاملات جن میں ایک نیوکلیوفائل سالمہ میں پہلے سے موجود نیوکلیوفائل کے ہٹاتا ہے وہ نیوکلیوفلک بدل تعاملات کہلاتے ہیں۔ ان تعاملات میں ہیلو الکنس خامری معمول ہوتے ہیں۔ ایک نیوکلیوفائل (Nuicophile) اس ہیلو الکنس

10.7 کیمیائی تعاملات

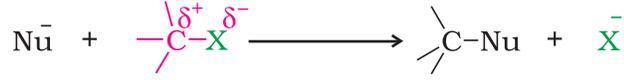
(Chemical Reactions)

10.7.1 ہیلو الکنس کے

تعاملات (Reactions

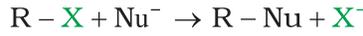
of Haloalkanes)

(Substrate) کے ساتھ تعامل کرتا ہے جس میں ہیلوجن ایٹم سے منسلک کاربن ایٹم پر جزوی مثبت چارج ہوتا ہے۔ بدل تعامل (Substitution reaction) واقع ہوتا ہے اور ہیلوجن ایٹم (جسے Leaving group کہتے ہیں) ہیلانڈ آئن کے طور پر علاحدہ ہو جاتا ہے، کیونکہ بدل تعامل کی ابتدا نیوکلیوفائل کی وجہ سے ہوتی ہے اس لیے اسے نیوکلیوفائل بدل تعامل کہتے ہیں۔



یہ ان الکائل ہیلانڈوں کے نامیاتی تعاملات کا مفید ترین زمرہ ہے جن میں ہیلوجن sp^3 مخلوط شدہ کاربن ایٹم سے منسلک ہوتی ہے۔ کچھ عام نیوکلیوفائل کے ساتھ ہیلوآلکین کے تعامل کے نتیجے میں بننے والے ماحصلات جدول 10.4 میں دیے گئے ہیں۔

جدول 10.4 الکائل ہیلانڈ (R-X) کے نیوکلک بدل



اہم ماحصل کا زمرہ	R-Nu ماحصل بدل	نیوکلیوفائل R-Nu	ریجنٹ
الکحل	ROH	HO^-	NaOH (KOH)
الکحل	ROH	H_2O	H_2O
ایتھر	ROR'	$\text{R}'\text{O}^-$	NaOR'
الکائل آیوڈائڈ	R-I	I^-	NaI
پرائمری امین	RNH ₂	NH_3	NH_3
سیکنڈری امین	RNHR'	$\text{R}'\text{NH}_2$	$\text{R}'\text{NH}_2$
ٹرشری امین	RNR'R''	$\text{R}'\text{R}''\text{H}$	$\text{R}'\text{R}''\text{NH}$
نائٹرائل	RCN	$\text{C} \equiv \text{N}^-$	KCN
(سائنائڈ)			
آئسو نائٹرائل	RNC (آئسو سائنائڈ)	Ag-CN:	AgCN
الکائل نائٹرائل	R-O-N=O	O=N-O	KNO ₂
نائٹروآلکین	R-NO ₂	Ag-Ö-N=O	AgNO ₂
ایسٹر	R'COOR	$\text{R}'\text{COO}^-$	$\text{R}'\text{COOAg}$
ہائڈروکاربن	RH	H	LiAlH_4
آلکین	RR'	R^-	$\text{R}^- \text{M}^+$

سائنائڈ اور نائٹرائٹ جیسے گروپ دو نیوکلیوفائل مراکز پر مشتمل ہوتے ہیں اور انہیں ایمبڈینٹ نیوکلیوفائل (Ambident nucleophiles) کہا جاتا ہے۔ درحقیقت سائنائڈ گروپ دو ساختوں کی مخلوط شکل ہے اور اسی

لیے دو مختلف طریقوں سے نیوکلیوفائل کے طور پر کام کرتا ہے $[\text{C}\equiv\text{N}]^{\ominus} \leftrightarrow \text{:C}=\text{N}^{\ominus}$ یعنی کاربن ایٹم کے ذریعہ منسلک ہو کر اکائل سائنائڈ بناتا ہے اور نائٹروجن ایٹم کے ذریعہ منسلک ہو کر آکسو سائنائڈ بناتا ہے۔ اسی طرح نائٹرائٹ آئن بھی ایمڈینٹ نیوکلیوفائل کو ظاہر کرتا ہے جو دو مختلف جگہوں پر منسلک ہوتا ہے $[\text{O}=\text{N}-\text{O}]^-$ ۔ آکسیجن کے ذریعہ منسلک ہو کر اکائل نائٹرائٹ کی تشکیل کرتا ہے اور نائٹروجن ایٹم کے ذریعہ منسلک ہو کر نائٹرو الکینس بناتا ہے۔

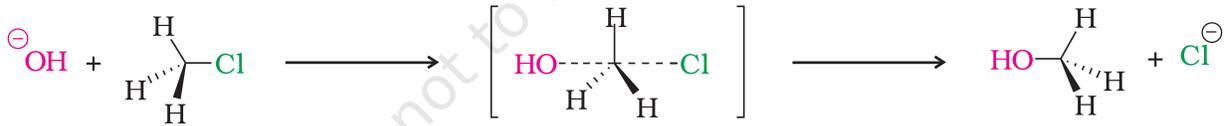
مثال 10.5 ہیلو الکینس KCN سے تعامل کر کے اہم ماہصل کے طور پر اکائل سائنائڈ بناتے ہیں جبکہ AgCN خاص ماہصل کے طور پر آکسو سائنائڈ کی تشکیل کرتا ہے۔ تشریح کیجیے۔

حل KCN آینی ہوتا ہے اور محلول میں سائنائڈ آئن فراہم کرتا ہے۔ حالانکہ کاربن اور نائٹروجن دونوں ہی میں ایٹم اس حالت میں ہوتے ہیں کہ الیکٹران کے جوڑوں کا عطیہ کر سکیں۔ حملہ خاص طور سے کاربن ایٹم کے ذریعہ سے ہوتا، نائٹروجن کے ذریعہ سے نہیں کیونکہ C-C بانڈ C-N بانڈ کے مقابلے میں زیادہ مستحکم ہوتا ہے۔ تاہم AgCN خاص طور سے شریک گرفت نوعیت کا حامل ہے اور نائٹروجن الیکٹران کے جوڑے کا عطیہ کرنے کے لیے آزاد ہے۔ جس سے خاص ماہصل آکسو سائنائڈ بنتا ہے۔

میکانزم (Mechanism): یہ تعامل دو مختلف میکانزم کے ذریعہ انجام دیا جاتا ہے جنہیں ذیل میں بیان کیا جا رہا ہے:

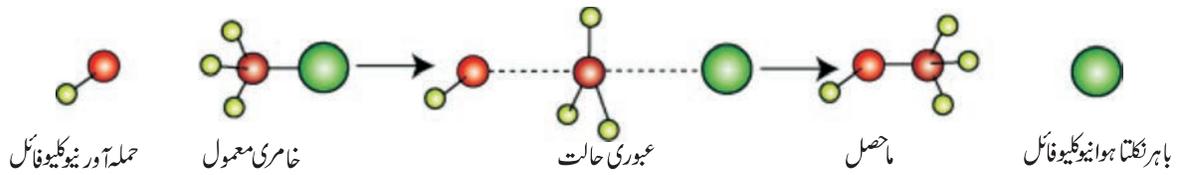
(a) بدل نیو کلیو فلک بائی مالیکیولر ($\text{S}_{\text{N}}2$)

میتھنل (Methanol) اور کلورائیڈ آئن بنانے کے لیے CH_3Cl اور ہائیڈروکسائیڈ آئن کے درمیان ہونے والا تعامل سینڈ آرڈر حرکیات کا اتباع کرتا ہے۔ یعنی شرح کا انحصار دونوں متعاملوں کے ارتکاز پر ہوتا ہے۔



آپ گیارہویں جماعت میں سیکشن 12.3.2 میں مطالعہ کر چکے ہیں کہ ٹھوس لائن کاغذ سے باہر نکل رہے بانڈ کو ظاہر کرتی ہے۔ ڈیش لائن کاغذ سے نیچے جا رہے بانڈ کو ظاہر کرتی ہے اور مستقیم خط (سیدھی لائن) کاغذ کے مستوی میں بانڈ کا اظہار ہے۔

اوپر دیے گئے تعامل کو ڈائی گرام بنا کر دکھایا جاسکتا ہے جیسا کہ شکل 10.2 میں دکھایا گیا ہے۔



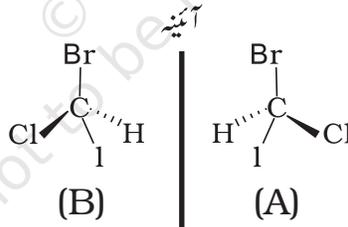
شکل 10.2 سرخ بال آنے والے ہائیڈروکسائیڈ آئنوں کو ظاہر کرتے ہیں اور سبز ڈاٹ باہر جانے والے ہیلوائڈ آئنوں کو ظاہر کرتے ہیں

1937 میں ایڈوارڈ ڈیویزہگس اور سر کرسٹوفر انگولڈ نے SN_2 میکانزم کا میکانزم تجویز کیا۔

یہ دوسلماتی نیوکلئوفلک بدل (SN_2) تعامل کو ظاہر کرتا ہے۔ اندر آنے والا نیوکلئوفائل الکائل ہیلانڈ سے باہمی عمل کر کے کاربن ہیلانڈ بانڈ کو توڑ دیتا ہے اور ایک نیا بانڈ کاربن اور حملہ آور نیوکلئوفائل کے درمیان بنتا ہے۔ یہاں پر $C-O$ بانڈ اور OH کے درمیان بنتا ہے۔ یہ دونوں عمل ایک ہی مرحلہ میں یکے بعد دیگر انجام دیے جاتے ہیں اور کسی بھی انٹرمیڈیٹ کی تشکیل نہیں ہوتی ہے۔ جیسے جیسے تعامل آگے کی طرف بڑھتا ہے حملہ آور نیوکلئوفائل اور کاربن ایٹم کے درمیان بانڈ بننا شروع ہوتے ہیں تو کاربن ایٹم اور باہر نکلنے والے گروپ (Leaving group) کے درمیان بانڈ کمزور ہو جاتے ہیں۔ جب ایسا ہوتا ہے تو خامری معمول کے کاربن-ہائیڈروجن کے تین بانڈ حملہ آور نیوکلئوفائل سے دور ہونا شروع ہو جاتے ہیں۔ عبوری حالت میں تینوں $C-H$ بانڈ ایک ہی پلین میں ہوتے ہیں اور حملہ آور اور باہر نکلنے والا نیوکلئوفائل کاربن کے ساتھ جزوی طور پر جڑے ہوئے ہوتے ہیں۔ جیسے جیسے حملہ آور نیوکلئوفائل کاربن کے نزدیک آتا ہے $C-H$ بانڈ بھی اسی سمت میں آگے بڑھتا ہے۔ یہاں تک کہ نیوکلئوفائل کاربن پر حملہ کرتا ہے اور باہر نکلنے والا گروپ کاربن کو چھوڑ دیتا ہے۔ نتیجہ کے طور پر تشکل الٹ جاتا ہے۔ کاربن ایٹم کا تشکل بالکل اسی طرح الٹ جاتا ہے جس طرح تیز ہوا کے نتیجے میں چھتری الٹ جاتی ہے۔ یہ عمل تشکل کی تبدیلی (Inversion of configuration) کہلاتا ہے۔ عبوری حالت میں کاربن ایٹم آنے والے نیوکلئوفائل اور جانے والے (Leaving group) کے ساتھ بندش کر لیتا ہے۔ اس طرح عبوری حالت میں کاربن ایٹم پانچ ایٹموں کے ساتھ بندش کرتا ہے۔ اس طرح کی ساختیں غیر مستحکم ہوتی ہیں اور انہیں علاحدہ نہیں کیا جاسکتا۔

تشکل (Configuration)

کاربن کے اطراف تفاعلی گروہ کی ترتیب کو اس کا تشکل کہتے ہیں۔ نیچے دی گئی اشکل A اور B کو غور سے دیکھیے۔

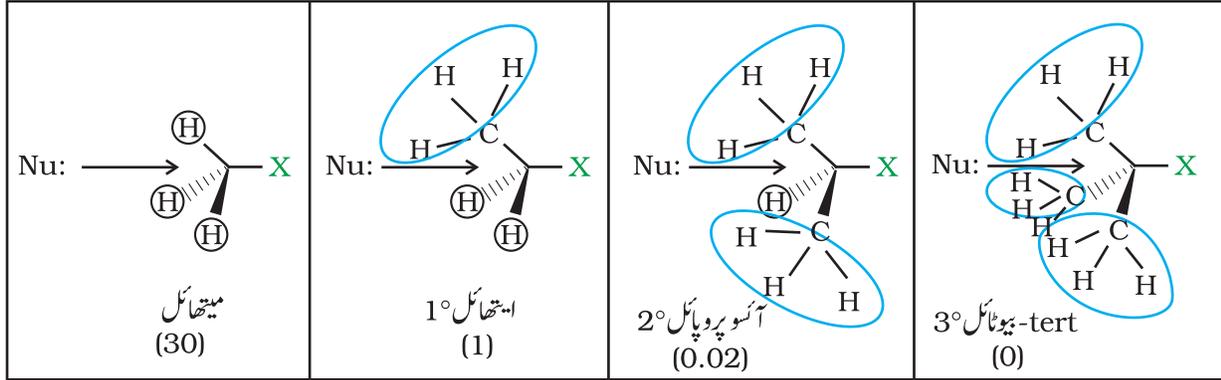


یہ ایک ہی مرکب کی دو ساختیں ہیں۔ یہ کاربن سے تفاعلی گروہ کی مخصوص ترتیب میں ایک دوسرے سے مختلف ہیں۔ ساخت (A) ساخت (B) کی آئینی عکس (Mirror Image) ہے۔ ہم کہتے ہیں کہ ساخت (A) میں کاربن کا تشکل ساخت (B) میں کاربن کے تشکل کا آئینی عکس ہے۔

کیونکہ اس تعامل میں کاربن پر مشتمل لیونگ گروپ (Leaving group) تک نیوکلئوفائل کی پہنچ ضروری ہے لہذا کاربن ایٹم کے اوپر یا اس کے نزدیک Bulky substituents کی موجودگی ڈرامائی طور پر انتہائی اثر کا مرتکب بن جاتی ہے۔ سادہ الکائل ہیلانڈوں میں سے میتھائل SN_2 تعاملات میں بہت تیزی سے تعامل کرتا ہے کیونکہ اس میں صرف تین چھوٹے ہائیڈروجن ایٹم ہوتے ہیں۔ ٹرٹیری ہیلانڈ سب سے کم تعامل پذیر ہیں کیونکہ جسیم گروپ نیوکلئوفائل کی پہنچ میں رکاوٹ پیدا کرتا ہے۔ اس طرح تعاملیت کی ترتیب مندرجہ ذیل ہے:

ہگس نے انگولڈ کے ماتحت کام کیا اور یونیورسٹی آف لندن سے D.Sc. کی ڈگری حاصل کی۔

ٹرٹری ہیلانڈ > سیکنڈری ہیلانڈ > پرائمری ہیلانڈ



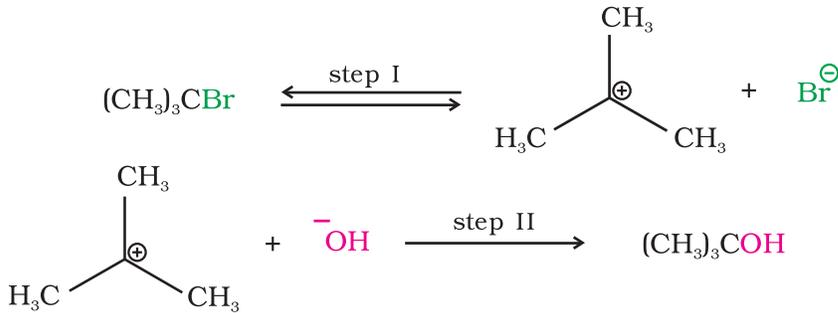
شکل 10.3 S_N2 تعامل میں اسٹیئرک اثر۔ C_N2 تعامل کی نسبتی شرح قوسین میں دی گئی ہے۔

(b) بدل نیو کلیوفلک یک سالماتی (S_N1)

S_N1 تعاملات عام طور سے قطبی پروٹک محلول (مثلاً پانی، الکل، ایسیٹک ایسڈ وغیرہ) میں انجام دیے جاتے ہیں۔ ٹرٹری بیوٹائل برومائڈ اور ہائڈراکسائیڈ آئن کے درمیان ہونے والا تعامل جس کے نتیجے میں ٹرٹری بیوٹائل الکل بنتا ہے، فرسٹ آرڈر مرکبات کا اتباع کرتا ہے یعنی تعامل کی شرح کا انحصار صرف ایک متعامل کے ارتکاز پر ہوتا ہے جو کہ یہاں tert-بیوٹائل برومائڈ ہے۔

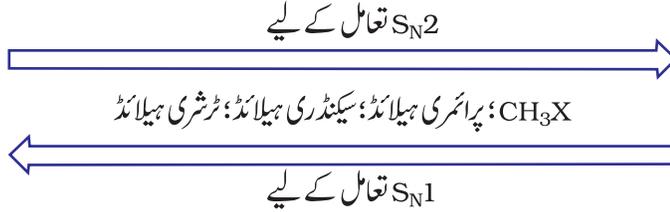


یہ تعامل دو مرحلوں میں مکمل ہوتا ہے۔ پہلے مرحلہ میں C-Br بانڈ سست شکستگی سے ہو کر گزرتا ہے جس کے نتیجے میں کاربوکیٹ آئن (Carbocat ion) اور برومائڈ آئن بنتے ہیں۔ اس طرح بننے والے کاربوکیٹ آئن دوسرے مرحلہ میں نیو کلیوفائل کے حملہ کی زد میں آتے ہیں اور بدل تعامل مکمل ہو جاتا ہے۔

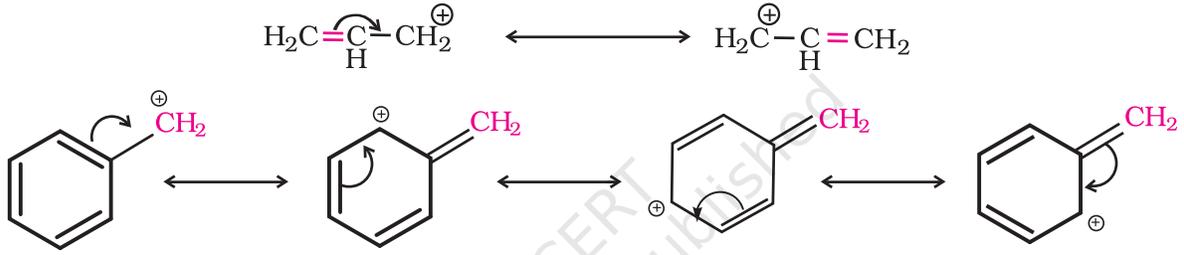


پہلا مرحلہ سست ترین مرحلہ ہے اور رجعتی بھی ہے۔ اس مرحلہ میں C-Br بانڈ کا ٹوٹنا شامل ہے جس کے لیے درکار توانائی کو پروٹک محلول کے پروٹان کی ہیلانڈ آئن کے ساتھ تحلیل سے حاصل کیا جاتا ہے۔ کیونکہ تعامل کی شرح کا

انحصارست ترین مرحلہ پر ہوتا ہے لہذا شرح تعامل الیکٹریل ہیلانڈ کے ارتکاز پر منحصر ہوتی ہے ہائڈراکسائڈ آئن کے ارتکاز پر نہیں۔ مزید یہ کہ کاربوکیٹ آئن کا استحکام جتنا زیادہ ہوگا الیکٹریل ہیلانڈ سے تشکیل میں اتنی ہی آسانی ہوگی اور تعامل کی شرح اتنی ہی زیادہ ہوگی۔ یہ الیکٹریل ہیلانڈ کے معاملے میں 3° الیکٹریل ہیلانڈ بہت تیزی سے S_N1 تعامل کو انجام دیتا ہے کیونکہ 3° کاربوکیٹ آئنوں کا استحکام بہت زیادہ ہوتا ہے۔ S_N1 اور S_N2 تعاملات کے تین الیکٹریل ہیلانڈوں کی تعاملیت کا خلاصہ ہم مندرجہ ذیل طریقے سے کر سکتے ہیں:

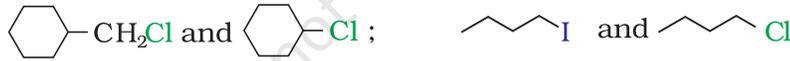


ان وجوہات کی بنا پر ایلیک (Allylic) اور بینزائٹک ہیلانڈ S_N1 تعامل کے تین بہت زیادہ تعاملیت کا اظہار کرتے ہیں (اکائی 12، کلاس XI)۔



دیے ہوئے الیکٹریل گروپ کے لیے ہیلانڈ R-X کی تعاملیت، دونوں میکانزم میں ایک ہی ترتیب کا اتباع کرتی ہے $\text{R-I} > \text{R-Br} > \text{R-Cl} > \text{R-F}$

10.6 مثال ہیلوجن مرکبات کے مندرجہ ذیل جوڑوں میں سے کون زیادہ تیزی سے S_N2 تعامل کو انجام دے گا؟



حل CH_2Cl پر پرائمری ہیلانڈ ہے اسی لیے تیزی سے S_N2 تعامل انجام دیتا ہے۔

کیونکہ آیوڈین کا سائز بڑا ہونے کی وجہ سے یہ ایک بہتر لیونگ گروپ (Leaving group) ہے، لہذا آنے والے نیوکلیوفائل کی موجودگی میں تیزی کے ساتھ خارج ہو جائے گا۔

10.7 مثال S_N1 اور S_N2 تعاملات میں مندرجہ ذیل مرکبات کی تعاملیت کی ترتیب کی پیشین گوئی کیجیے۔

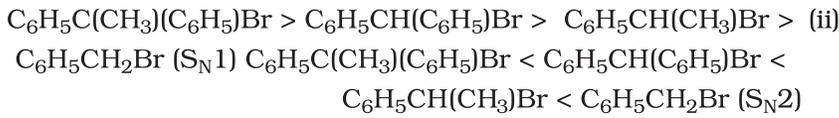
(i) چار آکٹو میرک برومو بیوٹین (Bromobutanes)
(ii) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Br}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Br}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Br}$

(i) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br} < (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{Br} < \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{Br})\text{CH}_3 <$

$(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$ (S_N1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br} > (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{Br} >$

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{Br})\text{CH}_3 > (\text{CH}_3)_3\text{CBr}$ (S_N2)

دو پرائمری برومائڈوں میں $(CH_3)_2CHCH_2Br$ سے اخذ شدہ کاربوکیٹ آئن انٹرمیڈیٹ $CH_3CH_2CH_2CH_2Br$ سے اخذ شدہ کاربوکیٹ آئن کے مقابلے زیادہ مستحکم ہوتا ہے کیونکہ $(CH_3)_2CH$ - گروپ کا الیکٹران معطی امالی اثر زیادہ ہوتا ہے۔ لہذا S_N1 $(CH_3)_2CHCH_2Br$ تعاملات میں $CH_3CH_2CH_2CH_2Br$ کے مقابلے زیادہ تعامل پذیر ہے۔ $CH_3CH_2CH(Br)CH_3$ ایک سیکنڈری برومائڈ ہے $(CH_3)_3CBr$ ٹرٹری برومائڈ ہے۔ اس طرح S_N1 تعاملات میں مذکورہ بالا ترتیب کا اتباع کیا جاتا ہے۔ S_N2 تعاملات میں معکوس ترتیب کا اتباع کرتی ہے کیونکہ الیکٹروفیلک کاربن کے اطراف اسٹیرک رکاوٹ اس ترتیب میں بڑھتی ہے۔



دو سیکنڈری برومائڈوں میں سے $C_6H_5CH(C_6H_5)Br$ سے اخذ شدہ کاربوکیٹ آئن انٹرمیڈیٹ $C_6H_5CH(CH_3)Br$ سے حاصل ہونے والے کاربوکیٹ آئن انٹرمیڈیٹ کے مقابلے زیادہ مستحکم ہوتا ہے کیونکہ اسے گمک (Resonance) کی وجہ سے دو فنائل گروپوں کے ذریعے استحکام عطا کیا جاتا ہے۔ لہذا اول الذکر برومائڈ S_N1 تعاملات میں مؤخر الذکر برومائڈ کے مقابلے زیادہ تعامل پذیر ہے۔ فنائل گروپ متعادل گروپ کے مقابلے زیادہ جسیم ہوتا ہے۔ لہذا S_N2 $C_6H_5CH(C_6H_5)Br$ تعاملات میں $C_6H_5CH(CH_3)Br$ کے مقابلے کم تعامل پذیر ہے۔

(c) نیو کلیو فلک بدل تعاملات کے اسٹیریو کیمیکل پہلو:

نیو کلیو فلک بدل تعاملات کے اسٹیریو کیمیکل پہلوؤں کو سمجھنے کے لیے ہمیں کچھ بنیادی کیمیکل اصولوں اور ترسیموں (Notations) کو سیکھنے کی ضرورت ہے (بصری مناظری سرگرمی، Chirality، استحضار، تغلیب، ریس خانہ، مناظری ناگردانی، Racemisation)۔

(i) بصری سرگرمی (Optical Activity): مسطح تقطیب شدہ روشنی کے پلین (جو عام روشنی کے بکول پرزم سے گزرنے کے بعد پیدا ہوتی ہے) کو گھما دیتے ہیں جب وہ ان کے محلول سے ہو کر گزرتی ہے۔ اس قسم کے مرکبات بصری اعتبار سے سرگرم مرکبات کہلاتے ہیں۔ جس زاویہ سے مسطح تقطیب شدہ روشنی گھومتی ہے اس کی پیمائش تقطیب پیم (Polarimeter) کے ذریعے کی جاتی ہے اگر مرکب مسطح تقطیب شدہ روشنی کو دائیں طرف یعنی گھڑی کی سمت میں (Clockwise) گھماتا ہے تو اسے ڈیکسٹروٹوری (Dextrorotatory) (یونانی میں دائیں طرف گھمانے کے لیے) یا d -شکل کہتے ہیں اور اسے گردش کے درجہ (Degree of rotation) سے پہلے مثبت نشان (+) لگا کر ظاہر کیا جاتا ہے۔ اگر روشنی بائیں طرف (Anticlockwise) گردش کرتی ہے تو مرکب کو لیوٹوریٹری (Laevorotatory) یا l -شکل کہا جاتا ہے اور گردش کے درجہ سے پہلے منفی نشان (-) لگا کر ظاہر کیا جاتا ہے۔ مرکب کے اس قسم کے مثبت (+) اور منفی (-) آئسو مری بصری آئسو مری کہلاتے ہیں اور یہ مظہر آپٹیکل آئسو مریزم (Optical isomerism) کہلاتا ہے۔

ولیم نکول (1768-1851) نے پہلا ایسا پرزم تیار کیا جس سے مسطح تقطیب شدہ روشنی پیدا ہوئی۔

(ii) سالماتی غیر متشاکلت، چرالیٹی اور عکاس سالمے (Molecular asymmetry, *chirality and enantiomers*): لوکس پاشچر (1848) کا وہ مشاہدہ کہ کچھ مرکبات آئینہ شبیہ

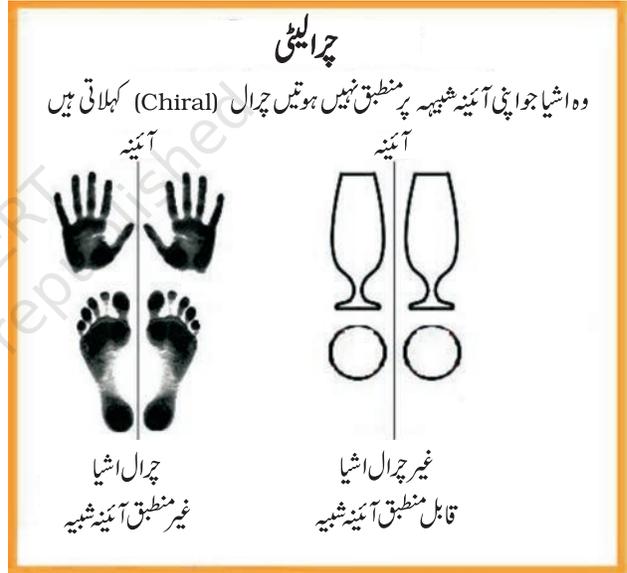
(Mirror image) کی شکل میں پائے جاتے ہیں، جدید اسٹیرو کیمسٹری کی بنیاد بن گیا۔ اس نے اس بات کا مظاہرہ کیا کہ دونوں قسم کے کرسٹلوں کے آبی محلول بصری گردش (Optical rotation) کو ظاہر کرتے ہیں جس کی قدر مساوی ہوتی ہے (مساوی ارتکاز والے محلول کے لیے) لیکن سمت ایک دوسرے کے برعکس ہوتی ہے۔ اسے یقین تھا کہ بصری سرگرمی میں یہ فرق دونوں قسم کے کرسٹلوں کے سالموں میں ایٹموں کی سہ ابعادی ترتیب (Configurations) سے وابستہ ہے۔ ڈچ سائنس دان جے وانٹ ہاف اور فرانسیسی سائنس دان سی لے بیل نے اسی سال (1874) آزادانہ طور پر تجویز کیا کہ مرکزی کاربن کے اطراف چاروں گروپوں (گرفت) کی مکانی ترتیب ٹیڑا ہیڈرل ہوتی ہے اور اگر اس کاربن سے منسلک سبھی Substituent مختلف ہیں تو آئینہ شبیہوں کی غیر مسططیت (منطقیات) کے ساتھ اس قسم کا کاربن غیر

متشاکل کاربن یا اسٹیرو سینٹر (Steriocentre) کہلاتا ہے۔ اس طرح حاصل ہونے والے سالمہ میں متشاکلت کا فقدان ہوگا اور اسے غیر متشاکل سالمہ کہتے ہیں۔ سالمہ کی غیر متشاکلت آئینہ شبیہوں کی غیر مسططیت (منطقیات) کے ساتھ اس قسم کے نامیاتی مرکبات میں بصری سرگرمی کے لیے ذمہ دار ہے۔

روز مرہ کی کئی اشیا میں بھی متشاکلت اور غیر متشاکلت کا مشاہدہ کیا جاتا ہے۔ کرہ، کعب، مخروط یہ سبھی اپنی آئینہ شبیہ کے مماثل ہیں اور انھیں ان پر منطبق کیا جاسکتا ہے۔ حالانکہ کئی اشیا اپنی آئینہ شبیہ پر منطبق نہیں ہو سکتیں مثال کے طور پر آپ کا بائیں ہاتھ اور دایاں ہاتھ ایک جیسے نظر آتے ہیں لیکن اگر آپ (اسی سطح میں حرکت دیتے ہوئے) اپنے بائیں ہاتھ کو دائیں ہاتھ کے اوپر رکھیں تو یہ منطبق نہیں ہوتے۔ وہ اشیا جو اپنی آئینہ شبیہ پر منطبق نہیں ہو سکتیں (مثلاً ہاتھوں کا جوڑا) چرال (Chiral) کہلاتی ہیں اور یہ خصوصیت چرالیٹی (Chirality) کہلاتی ہے۔ غیر چرال سالمے

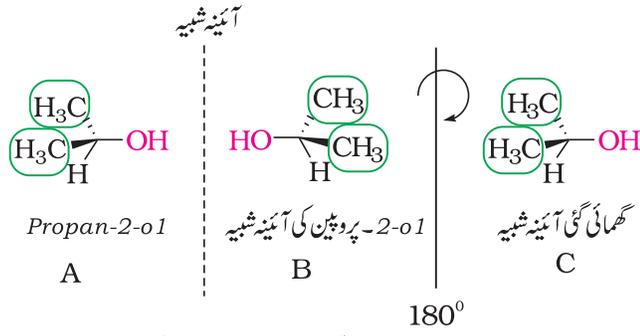
آپٹیکل فعال ہوتے ہیں جبکہ وہ اشیا جو اپنی آئینہ شبیہ پر منطبق ہو سکتی ہیں غیر چرال (Achiral) کہلاتی ہے۔ سالماتی چرالیٹی (Chirality) کے مذکورہ بالا ٹیسٹ کا اطلاق نامیاتی سالمات پر ان کے ماڈل اور آئینہ شبیہ بنا کر یا ان کی سہ ابعادی ساخت تشکیل دے کر اپنے ذہن میں منطبق کر کے کیا جاسکتا ہے۔ کچھ اور مدد (aids) بھی ہیں تاہم یہ چرال (Chiral) سالمات کی شناخت میں ہماری مدد کر سکتی ہیں۔ اس قسم کی ایک مدد واحد غیر متشاکل کاربن ایٹم کی موجودگی ہے۔ آئیے دو سادہ سالمات propan-2-ol (شکل 10.5) اور butan-2-ol (شکل 10.6) اور ان کی آئینہ شبیہوں پر غور کرتے ہیں۔

جیکب ہینڈریکس وانٹ ہاف (1852-1911) کو محلولوں پر ان کے کام کے لیے 1901 میں کیمیا کا پہلا نوبل انعام دیا گیا۔



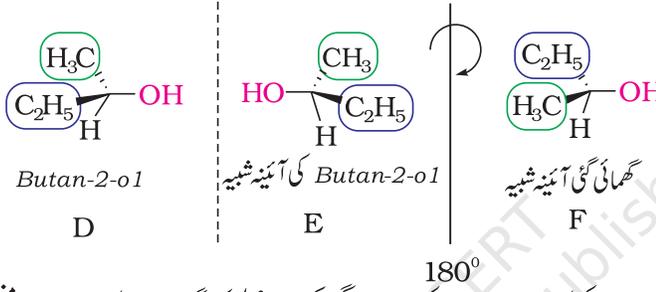
شکل 10.4: چرال (Chiral) اور غیر چرال (Achiral) اشیا کی

کچھ عام مثالیں



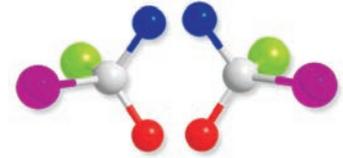
شکل 10.5 A, B کی آئینہ شبیہ ہے، B کو 180° گھمایا گیا ہے، C پر منطبق ہے۔

جیسا کہ آپ بہت صاف دیکھ رہے ہیں کہ Propan-2-ol (A) غیر متشاکل کاربن ہے کیوں کہ چاروں گروپ جو ٹیڑا ہیڈرل کاربن سے جڑے ہوئے ہیں وہ مختلف نہیں ہیں۔ ہم اس سالمہ کی آئینہ شبیہ (B) کو 180° پر گھماتے ہیں اور (C) کو حاصل کرتے ہیں اور پھر (C) کو (A) پر منطبق کرنے کی کوشش کرتے ہیں یہ شکلیں ایک دوسرے کو مکمل طور پر ڈھک لیتی ہیں۔ اس طرح یہ ایک غیر چرال (Achiral) سالمہ ہے۔



شکل 10.6 D, E کی آئینہ شبیہ ہے، E کو 180° گھما کر F حاصل کیا گیا، F اپنی آئینہ شبیہ D پر منطبق نہیں ہے۔

Butan-2-ol میں چاروں مختلف گروپ ٹیڑا ہیڈرل کاربن سے منسلک ہیں لہذا اسے چرال (Chiral) تصور کیا جاسکتا ہے۔ چرال (Chiral) سالمات کی کچھ عام مثالیں ہیں: 2-کلوروپروٹین (OHC-CHOH-CH₂OH)، 2,3-dihydroxypropanal، (2-Chlorobutane) بروموکلورو-آیوڈو میتھین (BrClCHI)، 2-بروموپروپینونک ایسڈ (H₃C-CHBr-COOH) وغیرہ۔ غیر منطبق آئینہ شبیہ کے طور پر ایک دوسرے سے متعلق اسٹیریو آئسومر انینشیو مرز (Enantiomers) کہلاتے ہیں (شکل 10.5)۔ شکل 10.5 میں A اور B اور شکل 10.6 میں D اور E



شکل 10.5 : غیر چرال سالمہ اور اس کی آئینہ شبیہ

انینشیو مرز ہیں۔

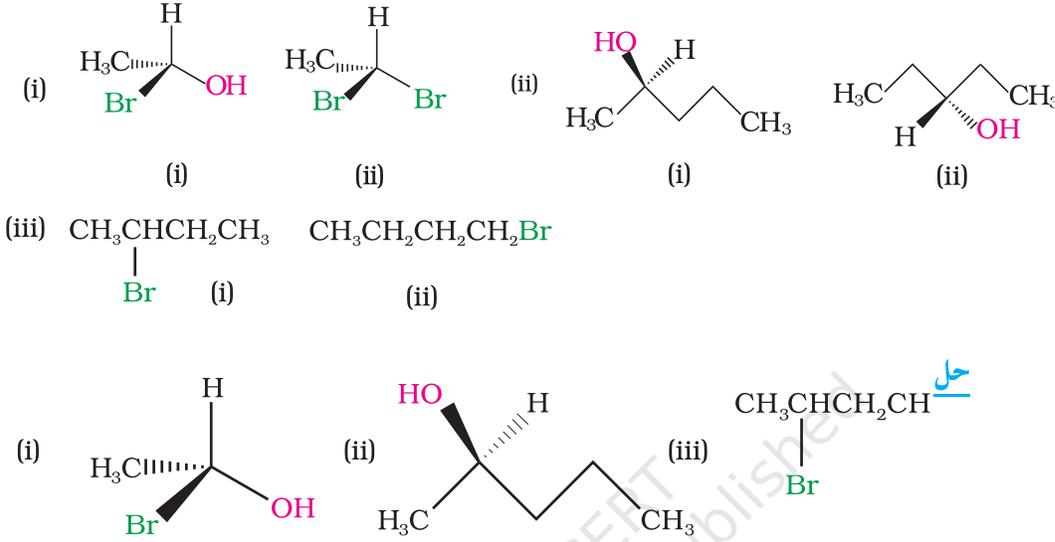
انینشیو مرز کی طبعی خصوصیات جیسے نقطہ گداخت، نقطہ جوش، انعطافی اشاریہ (Refractive Index) وغیرہ یکساں ہوتی ہیں۔ یہ صرف سطح تقطیب شدہ روشنی کی گردش کے معاملے میں ایک دوسرے سے مختلف ہوتے ہیں۔ اگر ایک انینشیو مرز ڈیکسٹروٹریٹری (Dextro rotatory) ہے تو دوسرا لیوٹریٹری (laevo rotatory) ہوگا۔

بصری گردش (Optical rotation) کے نشان کا تعلق سالمہ کے مطلق تشکل سے نہیں ہوتا ہے۔

مساوی تناسب میں دو انینشیو مرز کا آمیزہ صفر بصری گردش ظاہر کرتا ہے کیونکہ ایک آئسومر کی وجہ سے ہونے والی گردش دوسرے آئسومر کی وجہ سے ہونے والی گردش سے منسوخ ہو جاتی ہے۔ اس قسم کا آمیزہ ریسیمک (Racemic)

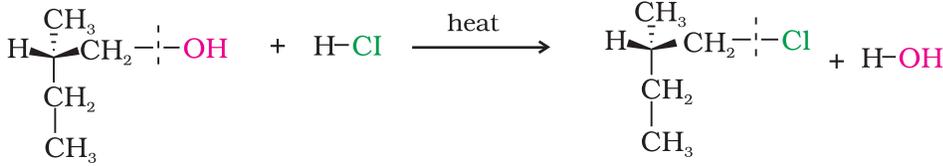
آمیڑہ یا ریسیمک اصلاح (Racemic modification) کہلاتا ہے۔ ریسیمک آمیڑہ کو نام سے پہلے سابقہ dl یا (±) کے ذریعہ ظاہر کیا جاتا ہے۔ مثال کے طور پر butan-2-ol (±)۔ اینٹیشیومرکی ریسیمک آمیڑہ میں تبدیلی ریسیمائزیشن Racemisation کہلاتی ہے۔

مندرجہ ذیل مرکبات کے ہر ایک جوڑے میں چرال (Chiral) اور غیر چرال (Achiral) سالمات کی شناخت کیجیے۔ (Wedge اور Dash کا اظہار گیارہویں جماعت شکل 12.1 کے مطابق ہے)۔



(iii) استحضاد (Retention): تشکل کی برقراری کیمیائی تعامل یا تبدیلی کے دوران ایک غیر متشکل مرکز تک بانڈ کی مکانی ترتیب کی سالمیت کا تحفظ ہے۔

عمومی طور پر، اگر تعامل کے دوران اسٹیرئوسینٹر کا کوئی بھی بانڈ نہیں ٹوٹتا ہے تو ماہصل کا عمومی تشکل متعالموں میں اسٹیرئوسینٹر کے اطراف گروپوں کے تشکل جیسا ہی ہوگا۔ اس قسم کا تعامل تشکل کو برقرار رکھنے والا تعامل کہلاتا ہے۔ ایک مثال پرغور کیجیے جس میں (-)-2-methylbutan-1-ol کو مرکنز ہانڈروکلورک ایسڈ کے ساتھ گرم کر کے تعامل انجام دیا جاتا ہے۔

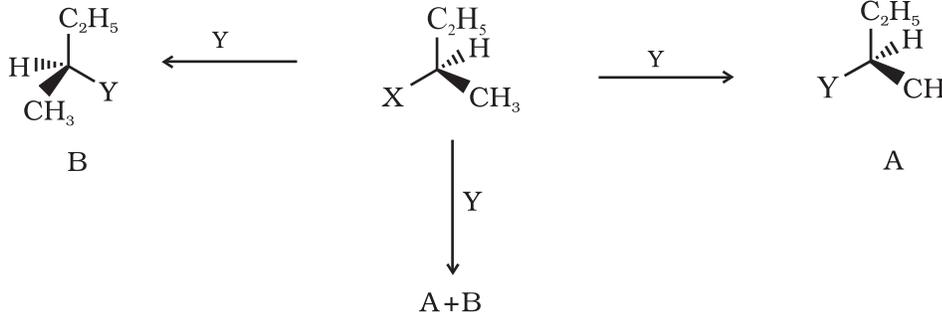


(-)-2-Methylbutan-1-ol

(+)-1-Chloro-2-methylbutane

یہ جاننا ضروری ہے کہ متعامل اور ماہصل میں غیر متشکل مرکز پر تشکل یکساں ہوتا ہے لیکن ماہصل میں بصری گھماؤ کا نشان تبدیل کر دیا جاتا ہے۔ یہ اس لیے ہوتا ہے کہ غیر متشکل مرکز پر دو مختلف مرکب ایک جیسے تشکل کے ساتھ مختلف بصری گھماؤ رکھ سکتے ہیں۔ ایک ڈیکسٹرو روٹیری (بصری گھماؤ کا مثبت نشان) تو دوسرا لیوروٹیری ہو سکتا ہے۔ (بصری گھماؤ کا منفی نشان)

(iv) تغلیب، استحضر اور ریسیمائزیشن (Racemisation): غیر متشکل کاربن ایٹم پر تعامل کے لیے تین نتائج ہیں جب غیر متشکل کاربن ایٹم سے براہ راست جڑا ہوا بوٹڈ ٹوٹتا ہے۔ مندرجہ ذیل تعامل میں Y کے ذریعہ گروپ X کے ہٹاؤ پر غور کیجیے۔



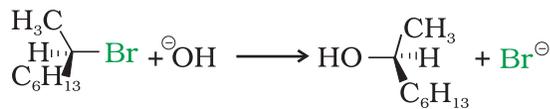
اگر حاصل ہونے والا مرکب صرف [A] ہے تو یہ عمل تشکل کی برقراری (Retention of configuration) کہلاتا ہے۔ غور کیجیے کہ A کا تشکل برقرار ہے۔

اگر حاصل ہونے والا مرکب صرف [B] ہے تو یہ عمل تشکل کی تغلیب (Inversion of configuration) کہلاتا ہے۔ B کا تشکل پلٹ گیا ہے۔

اگر مذکورہ بالا دونوں A اور B کا 50 : 50 آمیزہ حاصل ہوتا ہے تو یہ عمل ریسیمائزیشن (Racemisation) کہلاتا ہے اور ما حاصل بصری اعتبار سے غیر عامل (Inactive) ہوتا ہے یعنی ایک آئسو مردوسرے کے مقابلے بصری روشنی کو مخالف سمت میں گھماتا ہے۔

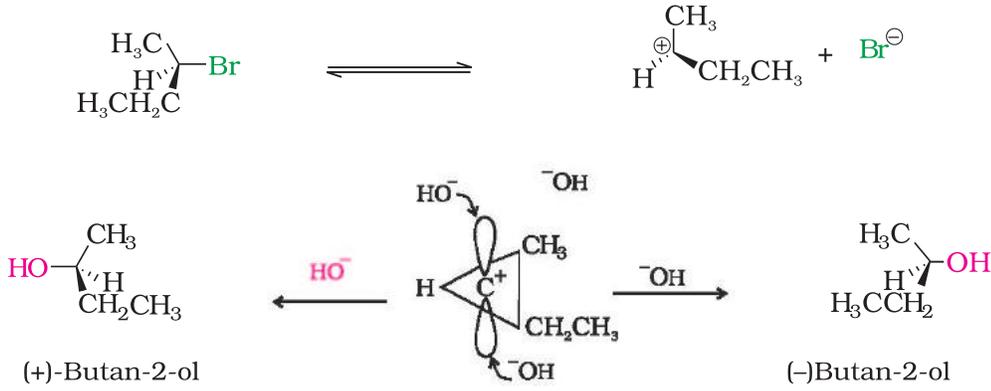
آئیے اب بصری اعتبار سے سرگرم الکائل ہیلانڈوں کی مثالیں لے کر S_N1 اور S_N2 میکانزم پر از سر نو غور کرتے ہیں۔

بصری اعتبار سے سرگرم الکائل ہیلانڈوں کے معاملے میں S_N2 میکانزم کے نتیجے میں بننے والا ما حاصل متعامل کے مقابلے تغلیبی تشکل کا حامل ہوتا ہے۔ اس کی وجہ یہ ہے کہ نیوکلیو فائل اپنے آپ کو اس مقام پر منسلک کرتا ہے جو اس مقام کے مقابل سمت میں ہوتا ہے جہاں ہیلوجن ایٹم موجود ہوتا ہے۔ جب 2-bromooctane (-) کا سوڈیم ہائیڈرو آکسائیڈ سے تعامل کرایا جاتا ہے تو 2-octanol (+) حاصل ہوتا ہے جس میں OH گروپ کا مقام برومانڈ کے مقام کے مقابل ہوتا ہے۔



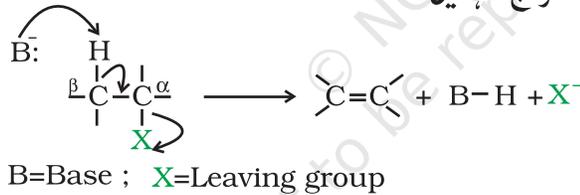
اس طرح بصری اعتبار سے سرگرم ہیلانڈوں کے S_N2 تعاملات تشکل کی تغلیب کے ذریعہ انجام پاتے ہیں۔ بصری اعتبار سے سرگرم ہیلانڈوں کے S_N1 تعاملات ریسیمائزیشن کے ذریعہ انجام پاتے ہیں۔ کیا آپ سوچ سکتے ہیں کہ ایسا کیوں ہو جاتا ہے؟ درحقیقت سست مرحلہ میں تشکل پانے والا کاربوکیٹ آئن sp^2 مخلوط شدہ ہونے کی وجہ سے مسطح (Planer) ہوتا ہے (Achiral)۔ نیوکلیو فائل کا حملہ کاربوکیٹ آئن کی کسی بھی جانب سے ہو سکتا

جانب سے ہو سکتا ہے نتیجتاً ماحصلات کا آمیزہ حاصل ہوتا ہے، ان میں سے ایک یکساں تشکل کا حامل ہوتا ہے (OH)۔ اسی طرف منسلک ہوتا ہے جس طرف ہیلائڈ آئن منسلک ہوتا ہے (اور دوسرا ماحصل برعکس تشکل کا حامل ہوتا ہے۔ (OH) کی پوزیشن ہیلائڈ آئن کے برعکس ہوتی ہے) اس کی وضاحت بصری اعتبار سے سرگرم 2-برومو بیوٹین کی برق پاشیدگی کے ذریعہ کی جاسکتی ہے جس کے نتیجے میں 2-butan-ol (±) حاصل ہوتا ہے۔



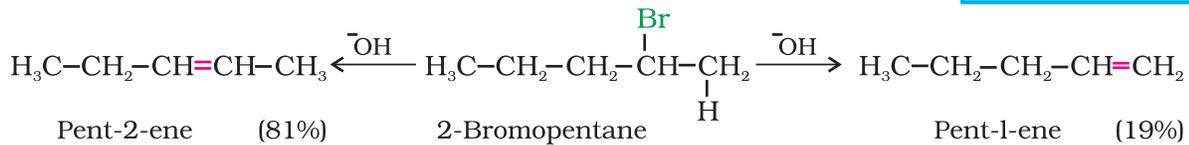
2. اخراجی تعاملات (Elimination reactions)

جب β-ہائڈروجن ایٹم والے ہیلولکین کو پوناشیم ہائڈراکسائیڈ کے الکلی محلول کے ساتھ گرم کیا جاتا ہے تو β کاربن سے ہائڈروجن اور α-کاربن ایٹم سے ہیلولجن ایٹم کا اخراج ہوتا ہے جس کے نتیجے میں ماحصل کے طور پر الکین (Alkene) حاصل ہوتی ہے۔ کیونکہ اخراج میں β-ہائڈروجن شامل ہے اس لیے اسے عام طور سے β-اخراج کہتے ہیں۔



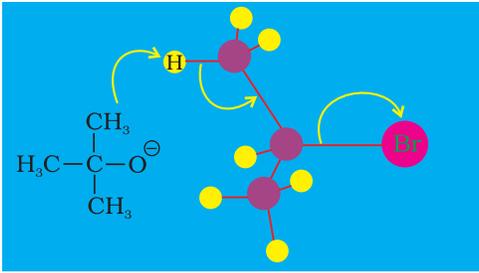
اگر ایک سے زیادہ β-ہائڈروجن ایٹموں کی وجہ سے ایک سے زیادہ الکین (Alkene) کے بننے کا امکان ہے تو عام طور سے خاص ماحصل کے طور پر ایک الکین بنتی ہے۔ یہ اس پیٹرن کے حصہ کی تشکیل ہے جس کا مشاہدہ سب سے پہلے روسی کیمیا داں الکیزینڈر زیتسوف (Alexander Zaitsev) نے کیا تھا جس نے 1875 میں ایک کلیہ قائم کیا جس کا خلاصہ اس طرح ہے ”ڈی ہائڈروہیلوجینیٹیشن تعاملات میں، ترجیحی ماحصل وہ الکین ہوتی ہے جس میں ڈبل بانڈ والے کاربن ایٹموں سے منسلک ہونے والے الکائل گروپوں کی تعداد زیادہ ہوتی ہے۔“ اس طرح 2-bromopentane سے خاص ماحصل کے طور پر pent-2-ene بنتا ہے۔

سالہ میں α اور β کاربن کا مقام وہ کاربن جس پر ہیلولجن ایٹم براہ راست جڑتا ہے α کاربن کہلاتا ہے اور اس کے برابر والا کاربن β کاربن کہلاتا ہے۔

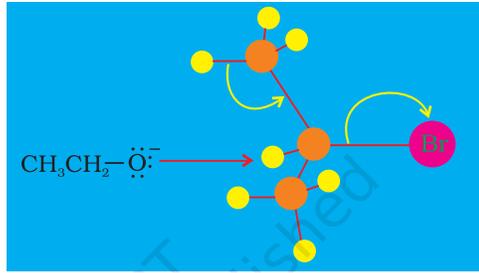


اخراج بالمقابل بدل (Elimination versus substitution)

ایک کیمیائی تعامل مسابقت کا نتیجہ ہوتا ہے۔ یہ ایک ایسی دوڑ ہے جو سب سے تیز دوڑنے والے کے ذریعہ کی جاتی ہے۔ سالمات کا مجموعہ زیادہ تر اس کام کو کرنے کی کوشش کرتا ہے جو اس کے لیے آسان ہو۔ α -ہائڈروجن ایٹموں والا الکانل ہیلانڈ جب ایک اساس (Base) یا نیوکلیوفائل سے تعامل کرتا ہے تو اس کے پاس دو مسابقتی راستے ہوتے ہیں۔ ایک راستہ ہے بدل (S_N1 اور S_N2) اور دوسرا اخراج۔ کون سا راستہ اختیار کیا جائے گا، اس کا انحصار الکانل ہیلانڈ کی نوعیت، اساس/نیوکلیوفائل کی قوت اور سائز تعامل کے حالات پر ہوتا ہے۔ اس طرح ایک جسم نیوکلیوفائل اساس کے متزاد طرف سے عمل کو ترجیح دیتا ہے اور چہارگریٹی کاربن ایٹم کے نزدیک جانے کے بجائے ایک پروٹان کو نکال لیتا ہے (اسٹیٹریک وجہ)۔ اسی طرح سے پرائمری الکانل ہیلانڈ S_N2 تعامل کو ترجیح دیتا ہے۔ سیکنڈری الکانل ہیلانڈ S_N2 کو ترجیح دے گا یا اخراج کو ترجیح دے گا، اس بات کا انحصار نیوکلیوفائل یا اساس کی استطاعت پر ہوگا اور ٹشری الکانل ہیلانڈ S_N1 تعامل یا اخراج کو ترجیح دے گا۔ اس کا انحصار کاربوکیٹ تھیں کے استحکام یا الکیٹن کے زیادہ بدل پر ہوگا۔



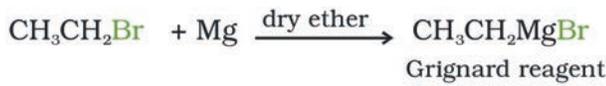
اخراج



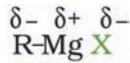
بدل

3. دھاتوں کے ساتھ تعامل (Reaction with metals)

زیادہ تر نامیاتی کلورائیڈ، برومائڈ اور آئیوڈائیڈ کچھ مخصوص دھاتوں کے ساتھ تعامل کر کے کاربن-دھات بانڈ پر مشتمل مرکبات بناتے ہیں۔ اس قسم کے مرکبات نامیاتی - دھاتی مرکبات (Organo-metallic compounds) کہلاتے ہیں۔ نامیاتی دھاتی مرکبات کی ایک اہم جماعت الکانل میگنیشیم ہیلانڈ $RMgX$ ہے جس کی کھوج 1900 میں وکٹر گرنارڈ (Victor Grignard) نے کی تھی۔ اسے گرنارڈ ریجنٹ (Grignard Reagents) کہا جاتا ہے۔ یہ ریجنٹ خشک ایٹھر میں ہیلو الکیٹن کے میگنیشیم دھات کے ساتھ تعامل کے نتیجے میں تیار کیے جاتے ہیں۔



گرنارڈ ریجنٹ میں، کاربن میگنیشیم بانڈ شریک گرفت لیکن بہت زیادہ قطبی نوعیت کا ہوتا ہے جس میں کاربن، الیکٹرانوں کو برقی مثبت میگنیشیم سے اپنی جانب کھینچتا ہے، میگنیشیم ہیلوجن بانڈ لازمی طور پر آہنی ہوتا ہے۔



گرنارڈ ریجنٹ بہت زیادہ تعامل پذیر ہوتے ہیں اور کسی بھی پروٹان ماخذ سے تعامل کر کے ہائڈروکاربن

وکنر گرگنار ڈکی ایک کیمیادان کے طور پر شروعات ایک عجیب انداز میں ہوئی۔ انہوں نے ریاضی میں ڈگری حاصل کی لیکن وہ اچانک کیمسٹری کی طرف مڑ گئے۔ یہ طبیعی کیمیا کا ریاضیاتی حلقہ نہیں تھا بلکہ نامیاتی کیمیا کا تھا۔ میتھائلیش کے عمل کے لیے ایک کا اگر وسط کی کھوج کے دوران انہوں نے دیکھا کہ ڈائی ایتھال ایتھر میں زنگ کا استعمال اس مقصد کے لیے ہوتا ہے انہوں نے جاننا چاہا کہ کیا اس کی جگہ میگنیشیم ایتھر کا اتحاد بھی کامیاب ہو سکتا ہے۔ گرگنار ڈریجنٹ کو سب سے پہلے 1900 میں پیش کیا گیا۔ گرگنارڈ نے اس کام کا استعمال 1901 میں اپنی پی ایچ ڈی کے لیے کیا۔ 1910 میں گرگنارڈ نینسی یونیورسٹی میں پروفیسر کے عہدے رفائز ہوئے 1912 میں انہوں نے پال سا بیتے (Paul Sabatier) کے ساتھ مجموعی طور پر کیمسٹری کا نوبل انعام حاصل کیا، پال سا بیتے نے نکل کیٹلائز ہائیڈرو جینیشن پر کام کیا تھا۔



بناتے ہیں۔ یہاں تک کہ پانی، الکحل، امین اتنے تیزابی ہیں کہ وہ انہیں نظیری ہائیڈروکاربنوں میں تبدیل کر سکتے ہیں۔



اس لیے یہ ضروری ہے کہ گرگنارڈ ریجنٹ کو معمولی سی نمی سے بھی دور رکھنا چاہیے۔ اس وجہ سے یہ تعامل خشک ایتھر میں کیا جاتا ہے۔ دوسری طرف اسے ہیلانڈوں کو ہائیڈروکاربنوں میں تبدیل کرنے کا ایک طریقہ تصور کیا جاسکتا ہے۔

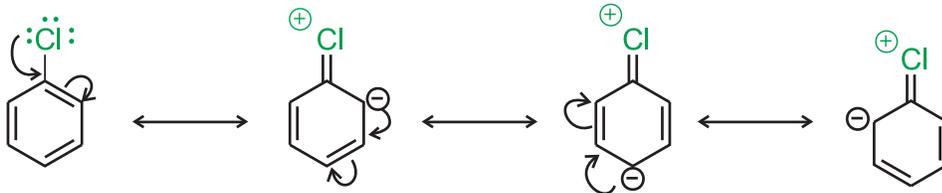
ورٹز تعامل (Wurtz Reaction)

الکحل ہیلانڈ خشک ایتھر میں سوڈیم سے تعامل کر کے ایسے ہائیڈروکاربن بناتے ہیں جن میں کاربن ایٹموں کی تعداد ہیلانڈ میں موجود کاربن ایٹموں کی تعداد کا دوگنا ہوتی ہے۔ اس تعامل کو ورٹز تعامل کہتے ہیں (اکائی 13 کلاس XI)۔



1. نیوکلئیوفلک بدل (Nucleophilic substitution)

ایرائل ہیلانڈ نیوکلئیوفلک بدل تعاملات کے تئیں نہایت کم تعامل پذیر ہیں۔ اس کی وجوہات مندرجہ ذیل ہیں: گمک اثر (Resonance effect): ہیلوایرنیس میں ہیلوجن ایٹم پر الیکٹران کے جوڑے رنگ (حلقہ) کے π -الیکٹرانوں کے ساتھ جفتگی کی شکل (Conjugation) میں ہوتے ہیں اور مندرجہ ذیل گمک ساختیں ممکن ہیں۔



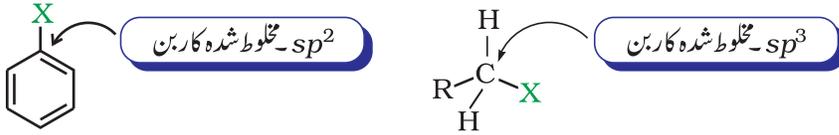
10.7.2 ہیلوایرنیس کے

تعاملات

(Reactions of Haloarenes)

C—Cl بانڈ گمک کی وجہ سے جزوی ڈبل بانڈ خصوصیت کو حاصل کر لیتا ہے۔ نتیجتاً ہیلو ایرین میں بانڈ شکستگی ہیلو الکیلین کے مقابلے مشکل ہے اور اسی لیے یہ نیوکلیوفلک بدل تعاملات کے تئیں کم تعامل پذیر ہوتے ہیں۔

(ii) بانڈ C—X میں کاربن ایٹم کی مخلوطیت میں فرق: ہیلو الکیلین میں ہیلوجن سے منسلک کاربن ایٹم sp^3 مخلوط شدہ ہوتا ہے جبکہ ہیلو ایرین میں ہیلوجن سے منسلک کاربن ایٹم sp^2 مخلوط شدہ ہوتا ہے۔



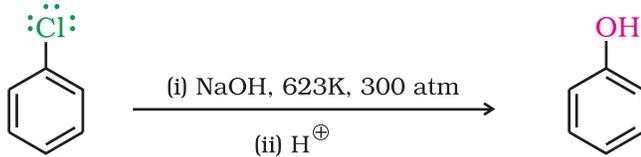
زیادہ s-خصوصیت کا حامل sp^2 مخلوط شدہ کاربن زیادہ برقی منفی ہوتا ہے اور C—X بانڈ کے الیکٹران جوڑے کو کم s-خصوصیت والے ہیلو الکیلین میں sp^3 مخلوط شدہ کاربن کے مقابلے زیادہ مضبوطی سے پکڑ کر رکھ سکتا ہے۔ اس لیے ہیلو الکیلین میں C—Cl بانڈ لمبائی 177pm ہوتی ہے جبکہ ہیلو ایرینس میں 169pm ہوتی ہے۔ کیونکہ بڑے بانڈ کے مقابلے چھوٹے بانڈ کو توڑنا مشکل ہوتا ہے۔ اس لیے ہیلو ایرینس، ہیلو الکیلینس کے مقابلے نیوکلیوفلک بدل تعامل کے تئیں کم تعامل پذیر ہوتے ہیں۔

(iii) فینائل کیٹ آئن کا عدم استحکام (Instability of phenyl cation): ہیلو ایرینس میں از خود آئیونائزیشن کے نتیجے میں بننے والا فینائل کیٹ آئن گمک کے ذریعہ مستحکم نہیں ہوگا اور اسی لیے S_N1 میکانزم کو خارج کر دیا جاتا ہے۔

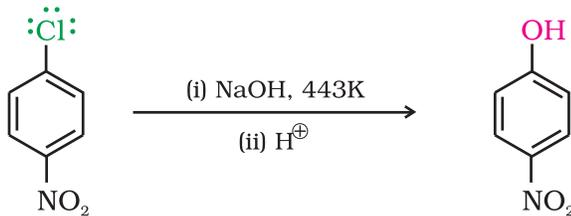
(iv) ممکنہ دفع کی وجہ سے، الیکٹران سے بھرپور نیوکلیوفائل کے لیے الیکٹران سے بھرپور ایرینس تک پہنچنے کے لیے اس کا امکان بہت کم ہے۔

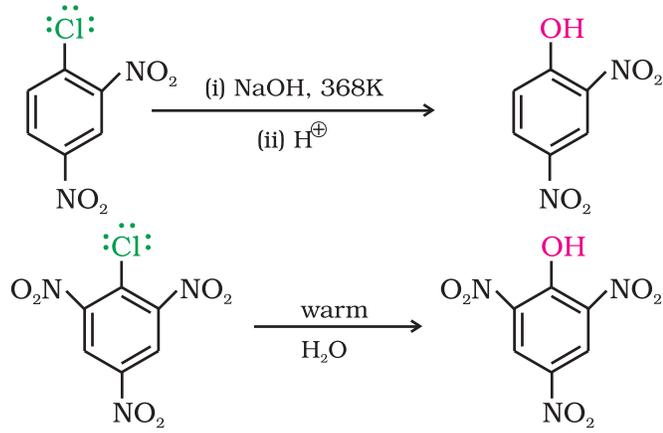
ہائڈراکسل گروپ کے ذریعہ ہٹاؤ (Replacement by hydroxyl group):

کلوروبینزین کو 623 K درجہ حرارت اور 300 atm دباؤ پر آبی سوڈیم ہائڈراکسائیڈ محلول میں گرم کر کے فینال (Phenol) میں تبدیل کیا جاسکتا ہے۔

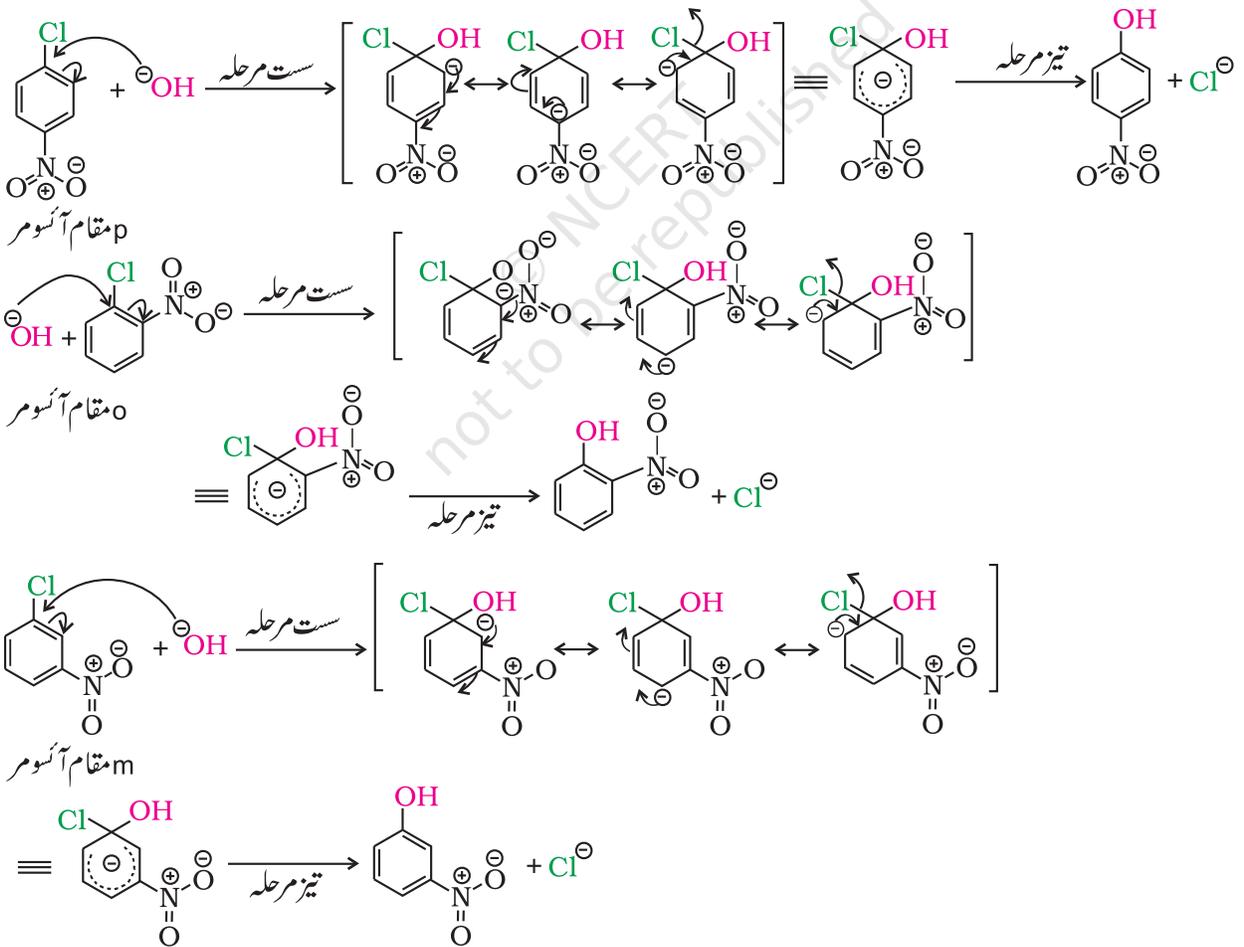


آرتھو اور پیرو مقامات پر الیکٹران کو باہر نکالنے والے گروپ ($-NO_2$) کی موجودگی ہیلو ایرینس کی تعاملیت میں اضافہ کر دیتی ہے۔





جب $(-\text{NO}_2)$ گروپ آرتھو اور پیرو مقامات پر متعارف ہوتا ہے تو اثر ہوتا ہے۔ حالانکہ میٹا پوزیشن پر وڈراونگ گروپ (Withdrawing group) کی موجودگی کی وجہ سے ہیلوآرینیس کی تعاملیت پر کسی قسم کے اثر کا مشاہدہ نہیں ہوتا۔ تعال کا میکانزم ذیل میں دکھایا گیا ہے۔

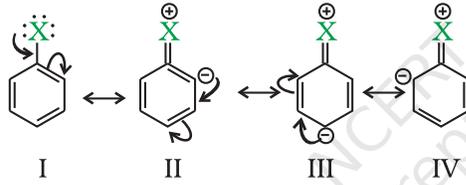


کیا آپ سوچ سکتے ہیں کہ NO₂ صرف آرتھو اور پیروپوزیشن پر ہی اپنے اثر کو ظاہر کرتا ہے، میٹا پوزیشن پر نہیں، کیوں؟

جیسا کہ دکھایا گیا ہے، آرتھو اور پیرو مقامات پر نائٹرو گروپ کی موجودگی بینزین رنگ سے الیکٹران کثافت کو کم کر دیتی ہے جس سے ہومیو ایرینس پرمیو کلیو فائل کا حملہ آسان ہو جاتا ہے۔ اس طرح حاصل ہونے والا کاربو این آئن کو گمگ کے ذریعہ استحکام عطا کیا جاتا ہے۔ ہیلوجن بدل کے مقابلے میں آرتھو اور پیروپوزیشن پر منفی چارج کی موجودگی کو NO₂ گروپ کے ذریعہ استحکام عطا کیا جاتا ہے جبکہ میٹا نائٹرو بینزین کے مقابلے میں کسی بھی گمگ ساخت میں NO₂ گروپ والے کاربن پر منفی چارج موجود نہیں ہوتا۔ اسی لیے میٹا پوزیشن پر نائٹرو گروپ کی موجودگی کو استحکام عطا نہیں کیا جاتا اور میٹا پوزیشن پر NO₂ گروپ کی موجودگی کی وجہ سے تعاملت پر کسی قسم کے اثر کا مشاہدہ نہیں ہوتا۔

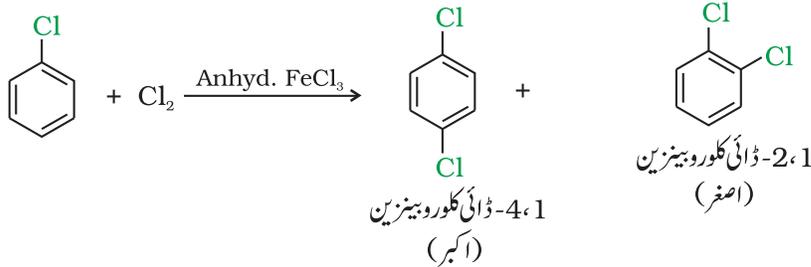
2. الیکٹروفیلک بدل تعاملات (Electrophilic substitution reactions)

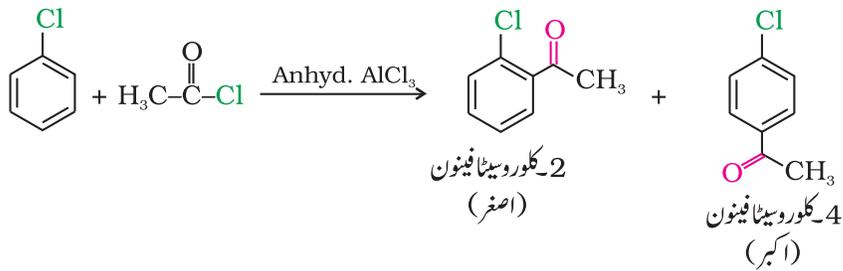
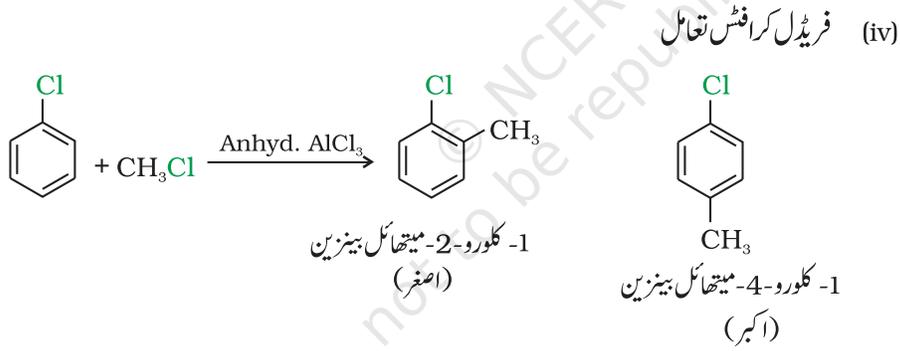
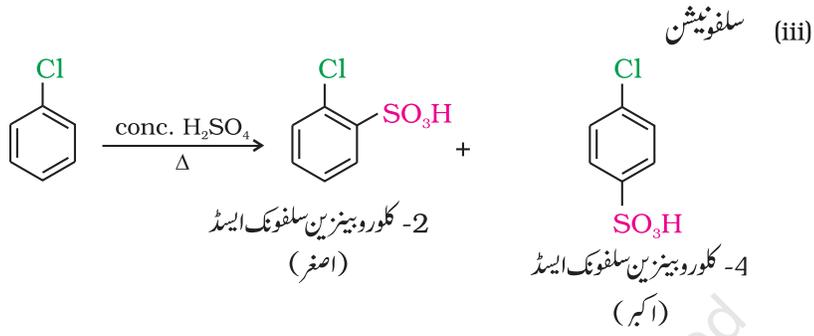
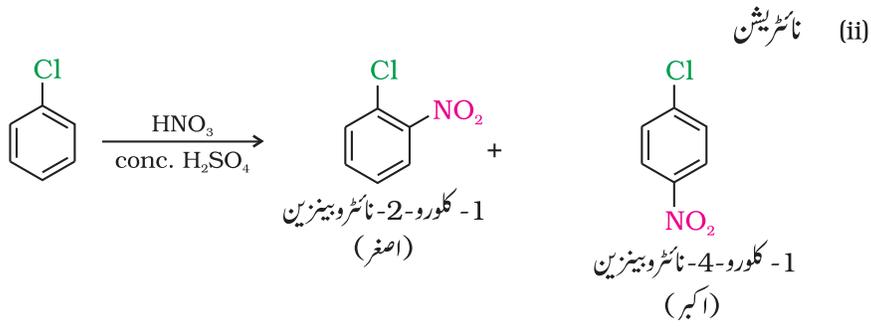
ہیلو ایرینس میں ہیلوجینیشن، نائٹریشن، سلفونیشن اور فریڈل کرافٹ تعاملات جیسے بینزین رنگ کے الیکٹروفیلک تعاملات ہوتے ہیں۔ ہیلوجن ایٹم معمولی سا غیر سرگرم ہونے کے باوجود p،o ڈائریکٹنگ ہوتا ہے لہذا مزید بدل ہیلوجن ایٹم کی مناسبت میں آرتھو اور پیرو مقامات پر ہوتا ہے۔ ہیلوجن ایٹم کے p،o ڈائریکٹنگ اثر کو ہم ہیلو بینزین کی مندرجہ ذیل گمگ ساختوں پر غور کر کے سمجھ سکتے ہیں۔



گمگ کی وجہ سے الیکٹران کثافت میں میٹا پوزیشنوں کے مقابلے آرتھو اور پیروپوزیشنوں پر زیادہ اضافہ ہوتا ہے۔ مزید یہ کہ ہیلوجن ایٹم میں اپنے I- اثر کی وجہ سے بینزین رنگ سے الیکٹرانوں کو نکالنے کا کچھ رجحان ہوتا ہے۔ نتیجتاً رنگ، بینزین کے مقابلے کچھ غیر عامل (Deactivated) ہو جاتا ہے اور اس طرح نیو کلیو فلک بدل تعاملات ہیلو ایرینس میں آہستہ آہستہ واقع ہوتے ہیں اور بینزین کے مقابلے زیادہ شدید حالات درکار ہوتے ہیں۔

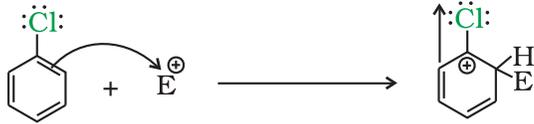
(i) ہیلوجینیشن



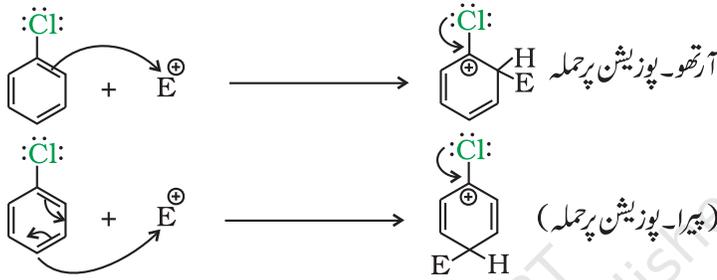


مثال 10.9 حالانکہ کلورین ایک EWG (Electron withdrawing group) ہے پھر بھی یہ الیکٹروفیلک ایرومیٹک بدل تعاملات میں آرتھو-، پیپراڈائرکٹنگ ہے۔ کیوں؟

حل کلورین الیکٹرانوں کو امالی اثر کے ذریعہ (Withdraw) کرتی ہے اور گمک کے ذریعہ الیکٹرانوں کو خارج کرتی ہے۔ امالی اثر کے تحت کلورین الیکٹروفیلک بدل تعامل کے دوران بننے والے انٹرمیڈیٹ کاربوکیٹ آئن کو غیر مستحکم بناتی ہے۔



امالی اثر انٹرمیڈیٹ کاربن کیٹ آئن کو غیر مستحکم بناتا ہے۔



گمک اثر انٹرمیڈیٹ کاربن کیٹ آئن کو مستحکم عطا کرتا ہے۔

گمک کے ذریعہ ہیلوجن کاربوکیٹ آئن کو مستحکم بناتی ہے اور یہ اثر آرتھو اور پیپراپوزیشنوں پر زیادہ ہوتا ہے۔ امالی اثر گمک کے مقابلے زیادہ قوی ہوتا ہے اور کل ملا کر Electron withdrawal کا سبب بنتا ہے اور اس طرح غیر عاملیت کا موجب ہے۔ گمک اثر آرتھو اور پیپراپوزیشنوں پر حملہ کے لیے امالی اثر کی مخالفت کرتا ہے اور اس طرح غیر عاملیت کو آرتھو اور پیپرا حملہ کے لیے کم کر دیتا ہے۔ اس طرح تعاملیت کو قوی امالی اثر کے ذریعہ کنٹرول کیا جاتا ہے اور تشریح گمک کے ذریعہ کنٹرول کی جاتی ہے۔

3. دھاتوں کے ساتھ تعامل (Reaction with metals)

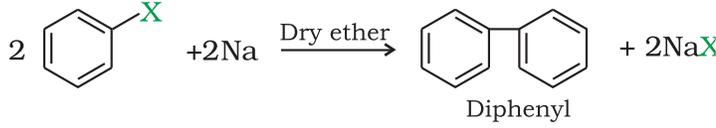
ورٹز فٹنگ تعامل (Wurtz-Fittig reaction)

الکائل ہیلائڈ اور ایرائل ہیلائڈ کا آمیزہ خشک ایٹھر میں سوڈیم سے تعامل کر کے الکائل ایرین بناتا ہے۔ یہ تعامل ورٹز فٹنگ (Wurtz-fittig) تعامل کہلاتا ہے۔



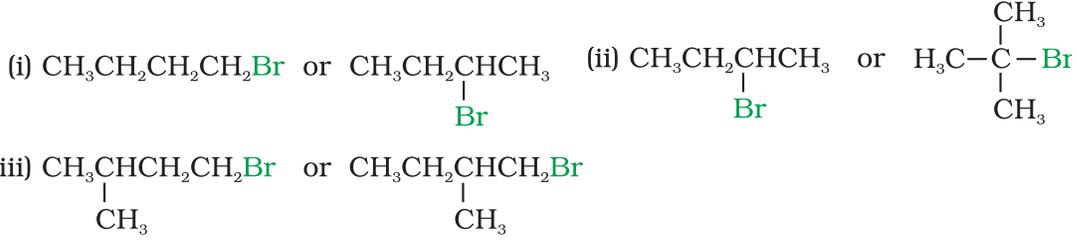
فٹنگ تعامل (Fittig reaction)

ایرائل ہیلائڈ خشک ایٹھر میں سوڈیم سے تعامل کر کے مشابہ (Analogous) مرکبات بھی بناتا ہے جس میں دو ایرائل گروپ ایک دوسرے سے منسلک ہوتے ہیں۔ اسے فٹنگ تعامل کہتے ہیں۔

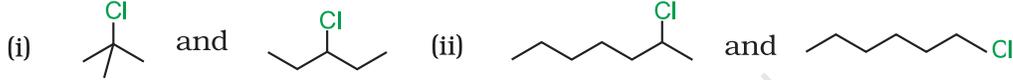


متن پر مبنی سوالات

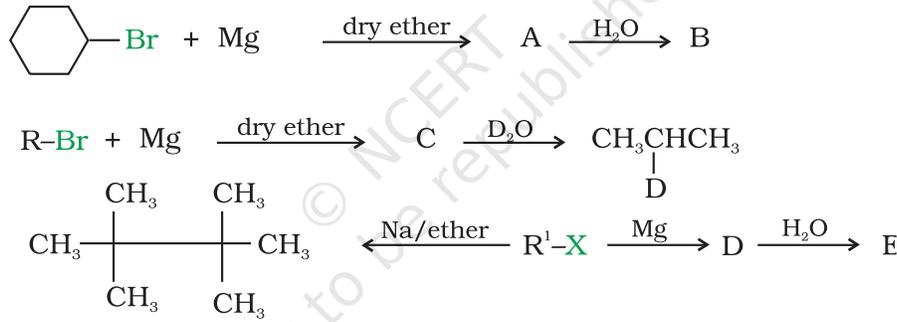
10.7 آپ مندرجہ ذیل جوڑوں میں سے کس الکیل ہیلوائڈ سے $\text{S}_{\text{N}}2$ میکانزم کے ذریعہ تیزی سے تعامل کرنے کی امید رکھتے ہیں؟



10.8 ہیلوجن مرکبات کے مندرجہ ذیل جوڑوں میں کون سا مرکب تیزی سے $\text{S}_{\text{N}}1$ تعامل کرتا ہے؟



10.9 مندرجہ ذیل میں R', E, D, C, B, A کی شناخت کیجیے۔



ایک سے زیادہ ہیلوجن ایٹموں پر مشتمل کاربن کے مرکبات عام طور سے پالی ہیلوجن مرکبات کہلاتے ہیں۔ ان میں سے بہت سے مرکبات صنعت اور زراعت میں کافی مفید ہیں۔ کچھ پالی ہیلوجن مرکبات اس سیکشن میں مذکور ہیں۔

10.8 پالی ہیلوجن مرکبات

(Polyhalogen Compounds)

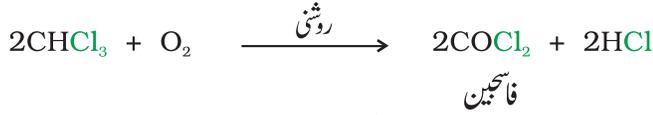
ڈائی کلورو میتھین کا سب سے زیادہ استعمال روغن ہٹانے کے لیے محلل کے طور پر کیا جاتا ہے۔ اس کے علاوہ ایروسول پروپیلینٹ (Propellant) کے طور پر اور دوائیں بنانے میں پراس محلل کے طور پر استعمال کیا جاتا ہے۔ اس کا استعمال دھاتوں کو صاف کرنے اور چمکانے والے محلل کے طور پر بھی کیا جاتا ہے۔ میتھائلین کلورائیڈ انسانوں میں مرکزی عصبی نظام کو نقصان پہنچاتا ہے۔ ہوا میں میتھائلین کلورائیڈ کی زیادہ مقدار بیہوش، متلی اور ہاتھ پیروں کی انگلیوں کے سن پڑ جانے کا سبب بن جاتی ہے۔ انسانوں میں اگر جلد سیدھے ہی میتھائلین کلورائیڈ کے رابطہ میں آجائے تو شدید جلن ہونے لگتی ہے اور جلد میں معمولی سی سرنجی آجاتی ہے۔ آنکھ کے براہ راست رابطہ کی وجہ سے کارنیا (Cornea) جل سکتا ہے۔

10.8.1 ڈائی کلورو میتھین

(میتھائلین کلورائیڈ)

10.8.2 ٹرائی کلورومیتھین (کلوروفارم)

کیمیائی اعتبار سے کلوروفارم چربیوں، الکیلائڈ، آئیوڈین اور دیگر اشیا کے لیے محلل کے طور پر کام کرتا ہے۔ آج کل کلوروفارم کا سب سے زیادہ استعمال فری آن ریفریجٹ R-22 تیار کرنے میں کیا جاتا ہے۔ پہلے اس کا استعمال سرجری میں جنرل اینسٹھیٹک (General anaesthetic) کے طور پر کیا جاتا تھا لیکن اب اس کی جگہ کم زہریلے اور محفوظ اینسٹھیٹک کا استعمال کیا جاتا ہے۔ کلوروفارم کے بخارات کو سانس کے ذریعہ اندر لینے سے مرکزی عصبی نظام ست پڑ جاتا ہے۔ 900 ppm کلوروفارم کو سانس کے ذریعہ اندر لینے سے بیہوشی، تھکاوٹ اور سرد ہونے لگتا ہے۔ بہت زیادہ کلوروفارم سے جگر (جہاں کلوروفارم کا فائجن میں تحول ہو جاتا ہے) اور گردے خراب ہو سکتے ہیں۔ جب جلد کو کلوروفارم میں ڈبایا جاتا ہے تو کچھ لوگ جلد میں سوزش کی شکایت کرنے لگتے ہیں۔ روشنی کی موجودگی میں کلوروفارم ہوا کے ذریعہ آہستہ آہستہ بہت زیادہ زہریلی گیس کاربون کلورائیڈ میں تکسید ہو جاتا ہے۔ یہ گیس فاسجین (Phosgene) بھی کہلاتی ہے۔ لہذا اسے گہرے رنگ کی مٹل طور سے بھری ہوئی بند بوتلوں میں رکھا جاتا ہے تاکہ ہوا باہر رہے۔



اس کا استعمال پہلے اینٹی سپٹک کے طور پر کیا جاتا تھا لیکن اینٹی سپٹک خصوصیات کی وجہ آزاد آئیوڈین کا خارج ہونا ہے تاکہ خود آئیوڈوفارم۔ اس کی ناپسندیدہ بو کی وجہ سے اس کی جگہ آئیوڈین پر مشتمل دیگر مرکبات نے لے لی۔

10.8.3 ٹرائی آئیوڈومیتھین (آئیوڈوفارم)

ریفریجٹ اور ایروسول کین کے لیے پروپیلائٹ بنانے میں اسے بڑے پیمانے پر تیار کیا جاتا ہے۔ اسے کلوروفلورو کاربن اور دیگر کیمیائی اشیا کی تالیف کے لیے فیڈ اسٹاک (Feedstock) کے طور پر استعمال کیا جاتا ہے۔ دو این بنانے اور عام محلل کے طور پر بھی اس کا استعمال ہوتا ہے۔ 1960 کے وسط تک اس کا استعمال بڑے پیمانے پر صنعتوں میں گریس ہٹانے کے لیے اور گھروں میں دھبے ہٹانے کے لیے رقیق کے طور پر اور آگ بجھانے کے لیے کیا جاتا تھا۔ ایسے کچھ ثبوت ملے ہیں کہ کاربن ٹیٹراکلورائیڈ انسانوں میں جگر کے کینسر کا سبب ہے۔ بیہوشی، ہلکا سردرد، متلی اور الٹی (قے) اس کے عام اثرات ہیں جن کی وجہ سے عصبی خلیے (Nerve cells) مستقل طور پر تباہ ہو جاتے ہیں۔ کچھ شدید معاملوں میں یہ اثرات بہت تیزی سے حالت استعجاب، کوما، بیہوشی یا موت کا سبب بن جاتے ہیں۔ CCl_4 کے رابطہ میں آنے سے دل کی دھڑکن بے قاعدہ ہو جاتی ہے یا رک سکتی ہے۔ کیمکل آنکھوں میں جلن پیدا کر سکتا ہے۔ جب کاربن ٹیٹراکلورائیڈ ہوا میں خارج ہو جاتا ہے تو یہ کرہ باد میں اوزون پرت کو پتلا کرتا ہے۔ اوزون پرت کے پتلا ہوجانے کی وجہ سے انسان الٹرا وائلٹ شعاعوں کی زد میں آسکتے ہیں جس کی وجہ سے جلد کا کینسر، آنکھوں کی بیماریاں اور عارضے لاحق ہو سکتے ہیں اور نظام مامون کے خراب ہونے کا بھی اندیشہ ہے۔

10.8.4 ٹیٹراکلورومیتھین (کاربن ٹیٹرا کلورائیڈ)

میتھین اور میتھین کے کلوروفلورو کاربن مرکبات مجموعی طور پر فری آنس کہلاتے ہیں۔ یہ نہایت مستحکم، غیر تعامل پذیر، غیر سمی، غیر تا کلی اور آسانی سے رقیق میں تبدیل ہونے والی گیس ہیں۔ فری آن 12 (CCl_2F_2) سب سے عام فری آن ہے جو کہ صنعت میں استعمال ہوتا ہے۔ اسے ٹیٹراکلورومیتھین سے سوارٹ تعامل کے ذریعہ بنایا جاتا ہے۔ انہیں عام طور سے ایروسول پروپیلائٹ، ریفریجٹ اور ایئر کنڈیشننگ مقاصد کے لیے تیار کیا جاتا ہے۔ 1974 سے دنیا میں فری آن کی کل پیداوار 2 بلین پاؤنڈ سالانہ ہے۔ زیادہ تر فری آن، یہاں تک کہ جو ریفریجٹیشن میں استعمال کی جاتی ہے کرہ باد میں پہنچ جاتی ہے جہاں یہ بغیر تبدیل ہوئے اسٹریٹوسفیئر میں نفوذ کر جاتی ہے۔ اسٹریٹوسفیئر میں فری آن ریڈیکل زنجیری تعامل کو شروع کر دیتی ہے جس سے قدرتی اوزون توازن بگڑ سکتا ہے (اکائی 14، کلاس XI)۔

10.8.5 فری آنس (Freons)

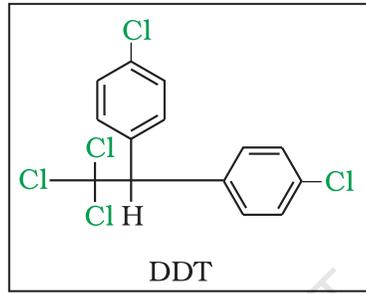
10.8.6 p, p' ڈائی

کلورو ڈائی فنائل

ٹرائی کلورو آکٹھین

(DDT)

DDT، پہلا کلورین شدہ نامیاتی حشرہ کش (Insecticide) 1873 میں تیار کیا گیا تھا۔ 1939 کے بعد ہی سوئٹزرلینڈ میں گئیگی فارماسیوٹیکل (Geigy pharmaceutical) کے پال میولر نے حشرہ کش کے طور پر DDT کی موثریت ایجاد کی۔ اس ایجاد کے لیے 1948 میں پال میولر کو طب اور عضویات کے لیے نوبل انعام سے نوازا گیا۔ دنیا میں DDT کا بڑے پیمانے پر استعمال دوسری جنگ عظیم کے بعد شروع ہوا کیونکہ یہ ٹائفیس (Typhus) کی ہمال جوؤں اور ملیریا پھیلانے والے مچھروں کے خلاف کافی موثر تھا۔ تاہم DDT کے بے تحاشہ استعمال کی وجہ سے 1940 کے اواخر میں کچھ مسئلے پیدا ہونے لگے۔ حشرات کی کئی انواع نے DDT کے تئیں مزاحمت پیدا کر لی اور اس بات کی بھی کھوج ہوئی کہ یہ مچھلیوں کے لیے بہت زیادہ زہریلا ہے۔ DDT کے کیمیائی استحکام اور چربیوں کی حل پذیری نے مسئلہ کھڑا کر دیا۔ جانوروں میں DDT کا تحول بہت تیزی سے نہیں ہو پاتا اور یہ چربیوں میں جمع ہو جاتا ہے۔ اگر مستقل شرح سے ہوتا رہے تو جانوروں میں DDT کی مقدار وقت کے ساتھ ساتھ بڑھتی چلی جاتی ہے۔ 1973 میں USA میں DDT پر پابندی عائد کر دی گئی حالانکہ دنیا کے کئی حصوں میں اس کا استعمال آج بھی ہو رہا ہے۔



خلاصہ

الکائل / ایرائل ہیلائڈوں کی درجہ بندی مونو، ڈائی یا پالی ہیلوجن (ٹرائی، ٹیٹرا وغیرہ) کے تحت کی جاسکتی ہے جس کا انحصار اس بات پر ہے کہ ان کی ساختوں میں آیا ہیلوجن کا ایک، دو یا زیادہ ایٹم موجود ہیں۔ کیونکہ ہیلوجن ایٹم کاربن کے مقابلے زیادہ برقی منفی ہے لہذا الکائل ہیلائڈ کے کاربن-ہیلوجن بانڈ کی قطبیت ہو جاتی ہے، کاربن ایٹم پر جزوی مثبت چارج آ جاتا ہے اور ہیلوجن ایٹم پر جزوی منفی چارج آ جاتا ہے۔

الکائل ہیلائڈوں کو الکین کے آزاد ریڈیکل ہیلوجینیٹیشن، الکین (Alkene) میں ہیلوجن ایٹروں کی جمع، لکھلوں میں فاسفورس ہیلائڈ تھا یونل کلورائڈ یا ہیلوجن ایٹروں کے استعمال سے OH گروپ کو ہیلوجن سے تبدیل کر کے تیار کیا جاتا ہے۔ ایرائل ہیلائڈ ایرینس کے الیکٹروفلک بدل سے تیار کیے جاتے ہیں۔ ہیلوجن ایٹروں کی طرح طریقہ فلورائڈ اور آئیوڈائڈ بنانے کا سب سے بہتر طریقہ ہے۔

نامیاتی ہیلوجن مرکبات کے نقطہ جوش نظیری ہائڈروکاربنوں کے مقابلے نسبتاً زیادہ ہوتے ہیں کیونکہ ان کے درمیان مضبوط ڈائی پول-ڈائی پول اور وانڈروالس کشش کی قوتیں ہوتی ہیں۔ یہ پانی میں معمولی حل پذیر ہیں لیکن نامیاتی محلول میں مکمل طور پر حل پذیر ہوتے ہیں۔

الکائل ہیلائڈوں میں کاربن ہیلوجن بانڈ کی قطبیت نیو کلیو فلک بدل، اخراج (Elimination) اور دھاتی ایٹوں سے تعامل کر کے نامیاتی دھاتی مرکبات بنانے کے لیے ذمہ دار ہے۔ نیو کلیو فلک بدل تعاملات کو ان کی حرکی خصوصیات کی بنیاد پر S_N1 تعامل S_N2 تعامل میکانزم کو سمجھنے کے لیے چیرالٹی (Chirality) اہم کردار کی حامل ہے۔ تشکل کی تقلیب چرال الکائل ہیلائڈوں کے S_N2 تعاملات کی خصوصیت ہے، جبکہ ریسیمرائزیشن (S_N1 Racemisation) تعاملات کی خصوصیت ہے۔

ڈائی کلورو میتھین، کلورو فارم، آیوڈو فارم، کاربن ٹیٹرا کلورائیڈ، فری آن، DDT جیسے متعدد پالی ہیلوجن مرکبات کے کئی صنعتی استعمال ہیں۔ تاہم ان میں سے کئی مرکبات آسانی سے تحلیل نہیں کیے جاسکتے اور یہاں تک کہ اوزون پرت کوتاہ کرنے کے لیے ذمہ دار ہیں، لہذا ماحول کے لیے خطرہ بن چکے ہیں۔

مشق

10.1 مندرجہ ذیل ہیلوائڈوں کے نام IUPAC نظام کے تحت لکھیے اور ان کی درجہ بندی اکائل، ایلائل، بینزائل، (پرائمری، سیکنڈریل، ٹرٹری) وٹائل اور ایرائل ہیلوائڈوں کے تحت کیجیے۔

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}$	(ii)	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{Cl})\text{CH}_3$	(i)
$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{CH}(\text{Br})\text{C}_6\text{H}_5$	(iv)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{I}$	(iii)
$\text{CH}_3\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_2\text{Br}$	(vi)	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{Br})\text{CH}_3$	(v)
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	(viii)	$\text{CH}_3\text{C}(\text{Cl})(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_3$	(vii)
$p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	(x)	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHC}(\text{Br})(\text{CH}_3)_2$	(ix)
$o\text{-Br-C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$	(xii)	$m\text{-ClCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$	(xi)

10.2 مندرجہ ذیل مرکبات کے نام IUPAC لکھیے:

$\text{CHF}_2\text{CBrClF}$	(ii)	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}(\text{Br})\text{CH}_3$	(i)
$(\text{CCl}_3)_3\text{CCl}$	(iv)	$\text{ClCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{Br}$	(iii)
$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}=\text{CClC}_6\text{H}_4\text{I-p}$	(vi)	$\text{CH}_3\text{C}(p\text{-ClC}_6\text{H}_4)_2\text{CH}(\text{Br})\text{CH}_3$	(v)

10.3 مندرجہ ذیل نامیاتی ہیلوجن مرکبات کی ساختیں لکھیے:

(2-Chloro-3-methylpentane)	(i)
p -بروموکلورو بینزین (p -Bromochlorobenzene)	(ii)
1-کلورو-4-ایٹھائل سائیکلو ہیکسین (1-Chloro-4-ethylcyclohexane)	(iii)
2-(2-کلوروفینائل)-1-آیوڈو اکتین [2-(2-Chlorophenyl)-1-iodooctane]	(iv)
پرفلورو بینزین (Perfluorobenzene)	(v)
4-ٹرت-بوتیل-3-آیوڈو ہپٹین (4-tert-Butyl-3-iodoheptane)	(vi)
1-برومو-4-سیکنڈری-2-میتھائل بینزین (1-Bromo-4-sec-butyl-2-methylbenzene)	(vii)
4، 1-ڈائی برومو ہیوٹ-2-این (1,4-Dibromobut-2-ene)	(viii)

10.4 مندرجہ ذیل میں سے کس کا ڈائی پول مومنٹ سب سے زیادہ ہے؟

CCl_4	(iii)	CHCl_3	(ii)	CH_2Cl_2	(i)
----------------	-------	-----------------	------	--------------------------	-----

10.5 ایک ہائڈروکاربن C_5H_{10} اندھیرے میں کلورین کے ساتھ تعامل نہیں کرتا لیکن تیز سورج کی روشنی میں واحد مونو کلورو مرکب $\text{C}_5\text{H}_9\text{Cl}$ بناتا ہے۔ ہائڈروکاربن کی شناخت کیجیے۔

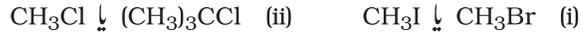
10.6 اس مرکب کے آئسو مر لکھیے جس کا فارمولہ $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ ہے۔

10.7 مندرجہ ذیل 1-آیوڈو ہیوٹین بنانے کے لیے تعاملات لکھیے۔

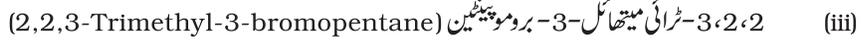
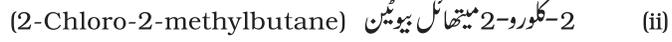
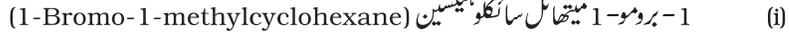
(iii) ہیوٹ-1-این	(ii) 1-کلورو ہیوٹین	(i) 1-ہیوٹائل
------------------	---------------------	---------------

10.8 ایبڈینٹ نیوکلئوفائل کیا ہیں؟ مثال کے ذریعہ وضاحت کیجیے۔

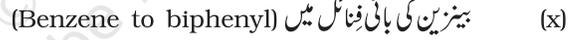
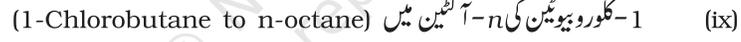
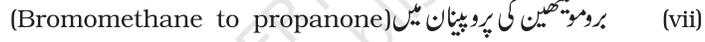
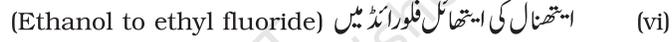
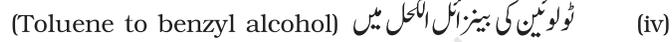
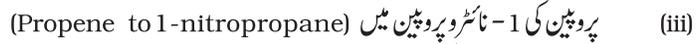
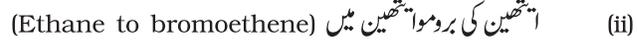
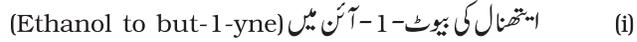
10.9 مندرجہ ذیل جوڑوں میں سے کون سا مرکب OH کے ساتھ تیزی سے S_N2 تعامل انجام دے گا؟



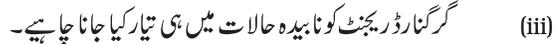
10.10 استھنال میں سوڈیم ایٹھوکسائیڈ کے ساتھ مندرجہ ذیل ہیلائڈوں کے ڈی ہائیڈروہیلوجینیشن کے نتیجے میں بننے والے تمام الکیں (Alkene) کی پیش گوئی کیجیے اور اہم الکیں (Alkene) کی شناخت کیجیے۔



10.11 آپ مندرجہ ذیل تبدیلیاں کس طرح انجام دیں گے؟

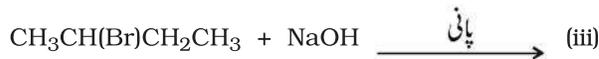
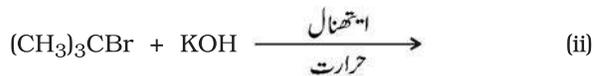
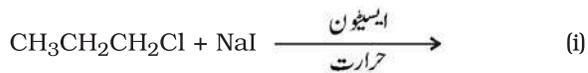


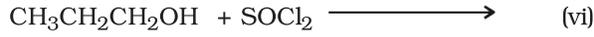
10.12 مندرجہ ذیل وجوہات کی تشریح کیجیے:



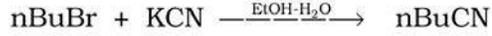
10.13 فری آن 12، DDT، کاربن ٹیٹرا کلورائیڈ اور آیوڈوفارم کے استعمال لکھیے۔

10.14 مندرجہ ذیل تعاملات میں اہم نامیاتی ماحصل کی ساخت لکھیے۔





مندرجہ ذیل تعامل کا میکانزم لکھیے: **10.15**



ہر ایک سیٹ کے مرکبات کو $\text{S}_{\text{N}}2$ ہٹاؤ کے تئیں تعاملیت کی ترتیب میں لکھیے۔ **10.16**

(i) 2-برومو-2- میتھائل بیوٹین، 1-برومو پیٹین، 2-برومو پیٹین

(ii) 1-برومو-3- میتھائل بیوٹین، 2-برومو-2- میتھائل بیوٹین، 2-برومو-3- میتھائل بیوٹین

(iii) 1-برومو بیوٹین، 1-برومو-2، 2-ڈائی میتھائل پروپین، 1-برومو-2 میتھائل بیوٹین، 1-برومو-3- میتھائل بیوٹین

10.17 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ اور $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHClC}_6\text{H}_5$ میں سے کون آبی KOH کے ذریعہ آسانی سے ہائڈرولائز (Hydrolyse) ہو جائے گا؟

10.18 p -ڈائی کلورو بینزین کا نقطہ گداخت اور حل پذیری آرتھو اور آئسومر کے مقابلے زیادہ ہے۔ بحث کیجیے۔

10.19 مندرجہ ذیل تبدیلیاں کس طرح انجام دی جاسکتی ہیں؟

(i) پروپین کی پروپین-1- اول میں

(ii) انتھنال کی بیوٹ-1- این میں

(iii) 1-برومو پروپین کی 2-برومو پروپین میں

(iv) ٹولوین کی بیئزائل الکل میں

(v) بیئزین کی 4-برومو نائٹرو بیئزین میں

(vi) بیئزائل الکل کی 2- فنائل انتھنائک ایسڈ میں

(vii) انتھنال کی پروپین نائٹرائل میں

(viii) اینیلین کی کلورو بیئزین میں

(ix) 2- کلورو بیوٹین کی 3، 4- ڈائی میتھائل ہیکسین میں

(x) انتھائل کلورائڈ کی پروپیٹائک ایسڈ میں

(xi) انتھائل کلورائڈ کی پروپیٹائک ایسڈ میں

(xii) بیوٹ-1- این کی n - بیوٹائل آیوڈائڈ میں

(xiii) 2- کلورو پروپین کی I- نائٹروفینال میں

(xiv) آئسو پروپائل الکل کی آیوڈوفارم میں

(xv) کلورو بیئزین کی p - نائٹروفینال میں

(xvi) 2-برومو پروپین کی 1-برومو پروپین میں

(xvii) کلورو انتھین کی بیوٹین میں

(xviii) بیئزین کی ڈائی فنائل میں

(xix) tert- بیوٹائل برومائڈ کی آئسو بیوٹائل برومائڈ

(xx) اینیلین کی فنائل آئسو سوتائڈ میں

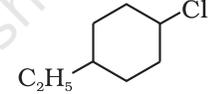
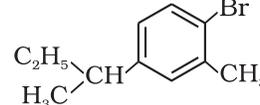
10.20 الکیل کلورائیڈ آبی KOH سے تعامل کر کے الکیل بناتے ہیں لیکن الکیل KOH کی موجودگی میں اہم حاصلات الکیں (Alkenes) بنتے ہیں۔ وضاحت کیجیے۔

10.21 پرائمری الکیل ہیلوائڈ C_4H_9Br (a) الکیلی KOH سے تعامل کر کے مرکب (b) کا آئسو مر ہے۔ جب (a) سوڈیم دھات سے تعامل کرتا ہے تو مرکب (d) C_8H_{18} حاصل ہوتا ہے جو اس مرکب سے مختلف ہے جو کہ n-ہیوٹائل اور سوڈیم کے درمیان ہونے والے تعامل کے نتیجے میں بنتا ہے۔ (a) کا ساختی فارمولہ لکھیے اور سبھی تعاملات کی مساواتیں لکھیے۔

10.22 کیا ہوتا ہے جب:

- n-ہیوٹائل کلورائیڈ الکیلی KOH سے تعامل کرتا ہے۔
- برومو بینزین خشک ایٹھر کی موجودگی میں Mg سے تعامل کرتی ہے۔
- کلورو بینزین کی آب پاشیدگی (Hydrolysis) کی جاتی ہے۔
- ایٹھائل کلورائیڈ آبی KOH سے تعامل کرتا ہے۔
- میٹھائل برومائل خشک ایٹھر کی موجودگی میں سوڈیم کے ساتھ تعامل کرتا ہے۔
- میٹھائل کلورائیڈ KCN سے تعامل کرتا ہے۔

متن پر مبنی سوالوں کے جواب

- $CH_3CH_2CH(CH_3)CHClCH_3$
- 
- $CH_3CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$
- $BrCH_2CH=CHCH_2Br$
- 

10.2 (i) الکیل کی الکیل آئیوڈائیڈ میں تبدیلی کے دوران KI کے ساتھ H_2SO_4 کا استعمال نہیں کیا جاسکتا کیونکہ یہ KI کو نظیری ایسڈ HI میں تبدیل کر دیتا ہے۔ اور پھر اس کی I_2 میں تکسید ہو جاتی ہے۔

- $ClCH_2CHClCH_3$
- $ClCH_2CH_2CH_2Cl$
- $CH_3CCl_2CH_3$
- $Cl_2CHCH_2CH_3$

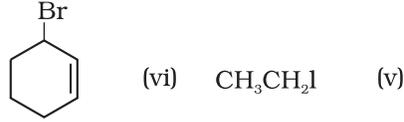
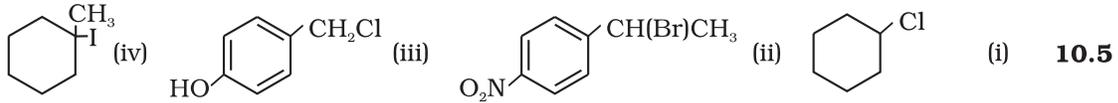
10.4 (i) سبھی ہائڈروجن ایٹم معادل ہیں اور کسی بھی ہائڈروجن کو ہٹانے سے ایک ہی حاصل بنے گا۔

(ii) معادل ہائڈروجن ایٹموں کو a، b، c اور c گروپ میں رکھا گیا ہے معادل ہائڈروجن

ایٹموں کو ہٹانے سے ایک ہی حاصل بنے گا۔

(iii) اسی طرح معادل ہائڈروجن ایٹم a، b، c اور d سے ظاہر کیے گئے ہیں۔ لہذا چار آئسو میرک

حاصلات ممکن ہیں۔



(i) **10.6** کلورومیتھین، برومو میتھین، ڈائی برومو میتھین، برومو فارم۔ سالماتی کیفیت میں اضافہ کے ساتھ ساتھ نقطہ جوش میں اضافہ ہوتا ہے۔

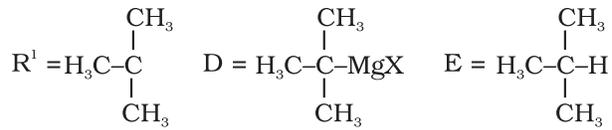
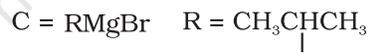
(i) **10.7** $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ پرائمری ہیلائڈ ہونے کی وجہ سے کوئی بھی اسٹیرک رکاوٹ نہیں ہوگی۔

(ii) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{Br})\text{CH}_3$ سیکنڈری ہیلائڈ، ٹرٹیری ہیلائڈ کے مقابلے میں زیادہ تیزی سے تعامل کرتے ہیں۔

(iii) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ ہیلائڈ گروپ کے نزدیک میتھائل گروپ کی موجودگی اسٹیرک رکاوٹ میں اضافہ کرتی ہے اور شرح گھٹ جاتی ہے۔

(i) **10.8** tert کاربوکیٹ آئن کے زیادہ استحکام کی وجہ سے ٹرٹیری ہیلائڈ، سیکنڈری ہیلائڈ کے مقابلے میں زیادہ تیزی سے تعامل کرتے ہیں۔

(ii) پرائمری کاربوکیٹ آئن کے مقابلے میں سیکنڈری کاربوکیٹ آئن کے زیادہ استحکام کی وجہ سے۔



10.9