

اکائی

13

امین (Amines)



5263CH13

مقاصد

اس اکائی کا مطالعہ کرنے کے بعد آپ اس قابل ہو جائیں گے کہ

- امین کو پرائڈل ساخت والے امونیا کے مشتقوں کے طور پر بیان کر سکیں گے؛

- امین کی درجہ بندی پرائمری، سیکنڈری اور ٹرٹری کے تحت کر سکیں گے؛

- عام نام اور IUPAC نظام کے تحت امین کے نام رکھ سکیں گے؛

- امین تیار کرنے کے اہم طریقوں کو بیان کر سکیں گے؛

- امین کی خصوصیات کی تشریح کر سکیں گے؛

- پرائمری، سیکنڈری اور ٹرٹری امین کے درمیان فرق واضح کر سکیں گے؛

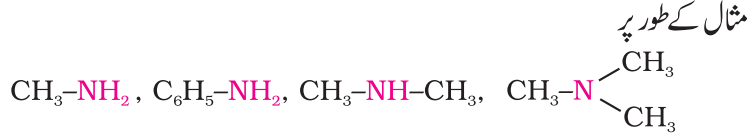
- ڈائی ایزونیم نمک (Diazonium salts) تیار کرنے کے طریقوں اور ایروینک مرکبات (جس میں azo رنگ بھی شامل ہیں) کی تالیف میں ان کی اہمیت بیان کر سکیں گے؛

”امین کا اہم صنعتی استعمال دواؤں اور ریشوں کی تالیف میں انٹرمیڈیٹ کے طور پر کیا جاتا ہے۔“

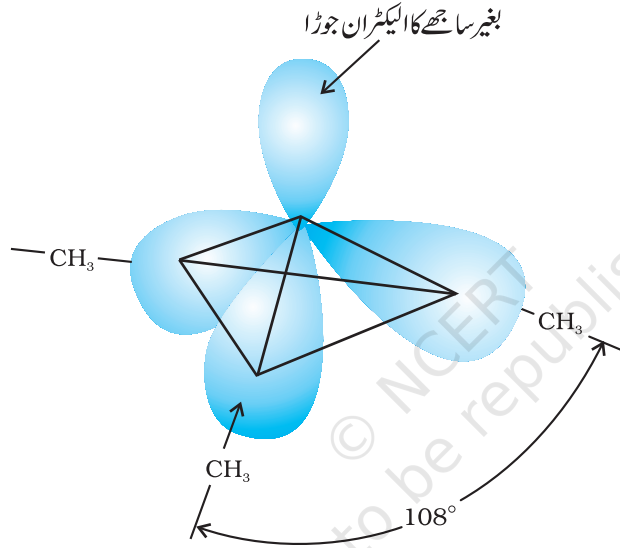
امین نامیاتی مرکبات کا ایک اہم زمرہ تشکیل دیتے ہیں جسے امونیا کے سالمہ میں ایک یا زیادہ ہائڈروجن ایٹموں کو الکیل / ایرائل گروپ / گروپوں سے بدل کر اخذ کیا جاتا ہے۔ قدرتی طور پر یہ پروٹین، وٹامن، الکیلائڈ (Alkaloids) اور ہارمون کی شکل میں پائے جاتے ہیں۔ پالیمیر، رنگ (Dyes) اور دوائیں امین کی تالیفی مثالیں ہیں۔ حیاتیاتی اعتبار سے سرگرم دوا مرکبات ایڈرینالین (Adrenaline) اور ایفیدرن (Ephadrin) (دونوں سیکنڈری امینوگروپ پر مشتمل ہوتے ہیں) کا استعمال بلڈ پریشر بڑھانے میں کیا جاتا ہے۔ نووکین (Novocain)، ایک تالیفی امینو مرکب ہے، اس کا استعمال دانتوں کے علاج میں انسیتھیسیا (Anaesthesia) کے طور پر کیا جاتا ہے۔ بیناڈرل (Benadryl) ایک جانی پچپانی اینٹی ہسٹامینک (Antihistaminic) دوا ہے، یہ بھی ٹرٹری امینوگروپ پر مشتمل ہوتی ہے۔ کوانٹرنری (Quaternary) امونیم نمک کا استعمال سرفیکٹینٹ (Surfactants) کے طور پر کیا جاتا ہے۔ ڈائی ایزونیم نمک کا استعمال متعدد ایروینک مرکبات (جس میں ڈائی بھی شامل ہیں) کی تیاری میں بحیثیت انٹرمیڈیٹ کیا جاتا ہے۔ اس اکائی میں آپ امین (Amines) اور ڈائی ایزونیم نمکوں کا مطالعہ کریں گے۔

I- امین (Amines)

امین کو امونیا کے مشتق تصور کیا جاتا ہے جنہیں ایک، دو یا تینوں ہائڈروجن ایٹموں کو الکیل اور / یا ایرائل گروپوں سے بدل کر حاصل کیا جاتا ہے۔

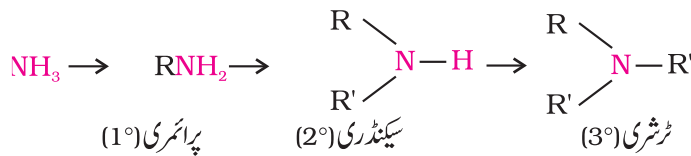


امونیا کی طرح امین کا نائٹروجن ایٹم بھی سہ گرتی (Trivalent) ہوتا ہے اور اس کے پاس الیکٹرانوں کا ایک بغیر سا جھے کا جوڑا ہوتا ہے۔ امین میں نائٹروجن اربٹل sp^3 مخلوط شدہ ہوتے ہیں اور امین کی جیومیٹری پیرامڈل (Pyramidal) ہوتی ہے۔ نائٹروجن کے تینوں sp^3 مخلوط شدہ اربٹل میں سے ہر ایک ہائڈروجن یا کاربن کے اربٹل پر منطبق ہوتا ہے جس کا انحصار امین کی ترکیب پر ہوتا ہے۔ سبھی امین میں نائٹروجن کا چوتھا اربٹل الیکٹرانوں کے بغیر سا جھے کے جوڑے پر مشتمل ہوتا ہے۔ الیکٹرانوں کے بغیر سا جھے کے جوڑے کی موجودگی کی وجہ سے زاویہ C-N-E (جہاں E، کاربن یا ہائڈروجن ہے) 109.5° سے کم ہوتا ہے؛ مثلاً ٹرائی میتھائل امین کے معاملہ میں یہ 108° ہوتا ہے جیسا کہ شکل 13.1 میں دکھایا گیا ہے۔



شکل 13.1: ٹرائی میتھائل امین کی پیرامڈل شکل

امین کی درجہ بندی پرائمری (1°)، سیکنڈری (2°) اور ٹرٹیری (3°) کے طور پر کی جاتی ہے جس کا انحصار اس بات پر ہے کہ امونیا سالمہ میں الیکٹران یا ایرائل گروپ کے ذریعہ ہائڈروجن کے کتنے ایٹم ہٹائے جاتے ہیں۔ اگر امونیا کا ایک ہائڈروجن ایٹم R یا Ar کے ذریعہ ہٹا دیا جاتا ہے تو ہمیں RNH_2 یا ArNH_2 یعنی پرائمری امین (1°) حاصل ہوتا ہے۔ اگر امونیا کے دو ہائڈروجن ایٹم R یا R-NH_2 کا ایک ہائڈروجن ایٹم دوسرے الیکٹران / ایرائل (R) گروپ کے ذریعہ ہٹا دیا جائے تو کیا حاصل ہوگا؟ دوسرا الیکٹران / ایرائل گروپ کے ذریعہ دیگر ہائڈروجن ایٹم کو ہٹانے پر ٹرٹیری امین حاصل ہوتا ہے۔ اگر سبھی الیکٹران یا ایرائل گروپ یکساں ہیں تو امین 'سادہ' (Simple) کہلاتے ہیں اور اگر مختلف ہیں تو 'مکسڈ' (Mixed) کہلاتے ہیں۔



13.1 امین کی ساخت (Structure of Amines)

13.2 درجہ بندی

(Classification)

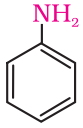
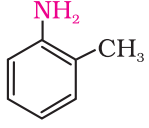
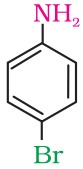
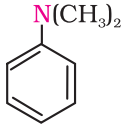
عام نظام کے تحت ایلیفٹک امین کے نام امین سے پہلے سابقہ الکائل گروپ لگا کر رکھے جاتے ہیں یعنی الکائل امین بحیثیت واحد لفظ (مثلاً میتھائل امین)۔ سیکنڈری اور ٹرٹری امین میں اگر دو یا زیادہ گروپ یکساں ہیں تو الکائل گروپ کے نام سے پہلے ڈائی یا ٹرائی جوڑ دیا جاتا ہے۔ IUPAC نظام کے تحت پرائمری امین کے نام الکلین امین (Alkanamins) کے طور پر رکھے جاتے ہیں یعنی نام رکھتے وقت لفظ Alkane کے حرف e کو amine سے بدل دیا جاتا ہے۔ مثال کے طور پر CH_3NH_2 کا نام Methanamine ہے۔ اگر ایک سے زیادہ امینو گروپ پدیری زنجیر میں مختلف مقامات پر موجود ہیں تو NH_2 گروپ والے کاربن ایٹم کو اعداد عطا کر کے ان کے مقامات کی وضاحت کی جاتی ہے اور امین سے کسی مناسب سابقہ جیسے ڈائی، ٹرائی وغیرہ کو منسلک کر دیتے ہیں۔ ہائڈروکاربن حصہ کے لاحقہ کا حرف 'e' برقرار رہتا ہے۔ مثال کے طور پر $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ کا نام 1,2-diamine ہے۔

سیکنڈری اور ٹرٹری امینوں کے نام رکھتے وقت ہم لوکیٹ (Locant) N کا استعمال نائٹروجن ایٹم سے ملحق بدل (Substituent) کو مقام دینے کے لیے کرتے ہیں۔ مثال کے طور پر $\text{CH}_3-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ کا نام N میتھائل امین اور $(\text{CH}_3-\text{CH}_2)_3\text{N}$ کو N,N-ڈائی میتھائل امین کا نام دیا جاتا ہے۔ مزید مثالیں جدول 13.1 میں دی گئی ہیں۔

ایرائل امین میں NH_2 گروپ بینزین رنگ سے براہ راست منسلک ہوتا ہے۔ $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ایرائل امین کی سادہ ترین مثال ہے۔ عام نظام کے تحت یہ اینیلین (Aniline) کے نام سے جانا جاتا ہے۔ یہ اس کا قابل قبول IUPAC نام بھی ہے۔ IUPAC کے تحت ایرائل امین کو نام دینے کے لیے ایرین (Arene) کے لاحقہ 'e' کو amine سے بدل دیا جاتا ہے۔ اس طرح IUPAC نظام میں $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}_2$ کا نام بینزین امین (benzenamine) ہے۔ کچھ الکائل امین اور ایرائل امین کے عام نام اور IUPAC نام جدول 13.1 میں دیے گئے ہیں۔

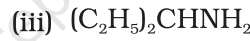
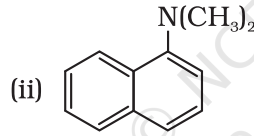
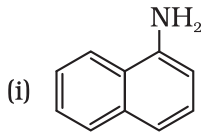
جدول 13.1 کچھ الکائل امین اور ایرائل امین کا تسمیہ

ایمن	عام نام	IUPAC نام
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	میتھائل امین	ایتھین امین
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	n-پروپائل امین	پروپین-1-امین
$\text{CH}_3-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{CH}_3$	آئسو پروپائل امین	پروپین-2-امین
$\text{CH}_3-\underset{\text{H}}{\text{N}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	میتھائل میتھائل امین	N-میتھائل ایتھین امین
$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{N}}-\text{CH}_3$	ٹرائی میتھائل امین	N,N-ڈائی میتھائل میتھین امین
$\text{C}_2\text{H}_5-\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{N}}-\overset{1}{\text{CH}_2}-\overset{2}{\text{CH}_2}-\overset{3}{\text{CH}_2}-\overset{4}{\text{CH}_3}$	N,N-ڈائی میتھائل بیوٹائل امین	N,N-ڈائی میتھائل بیوٹین-1-امین
$\text{NH}_2-\overset{1}{\text{CH}_2}-\overset{2}{\text{CH}}=\overset{3}{\text{CH}_2}$	ایلیل امین	پروپ-2-این-1-امین
$\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$	ہیکسامیتھائلین ڈائی امین	ہیکسین-1,6-ڈائی امین

	انیلین	انیلین یا بیسزین امین
	O-ٹولوئین	2- میتھائل انیلین
	p- برومو انیلین	4- بروموبیسزین امین یا 4- برومو انیلین
	N,N- ڈائی میتھائل انیلین	N,N- ڈائی میتھائل بیسزین امین

متن پر مبنی سوالات

13.1 مندرجہ ذیل امین کی درجہ بندی پرائمری، سیکنڈری اور ٹرٹری امین کے تحت کیجیے۔



13.2 (i) سالماتی فارمولہ $C_4H_{11}N$ کے نظیری مختلف آئسو میرک امین کی ساختیں لکھیے۔

(ii) سبھی آئسو مر کے IUPAC نام لکھیے۔

(iii) امین کے مختلف جوڑوں کے ذریعہ کس قسم کی آئسو میرزم ظاہر ہوتی ہے؟

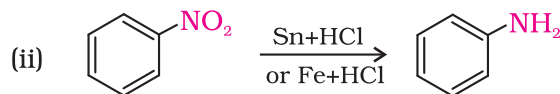
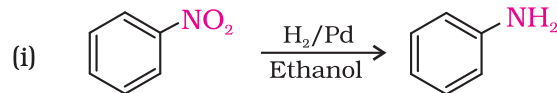
امین مندرجہ ذیل طریقوں سے تیار کیے جاتے ہیں:

13.4 امین کی تیاری

(Preparation of Amines)

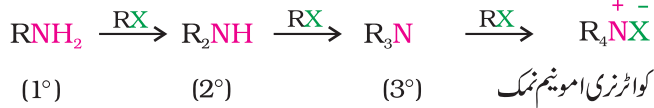
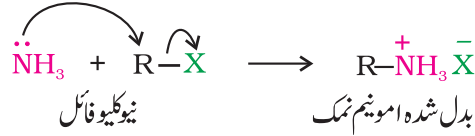
1. نائٹرو مرکبات کی تکسید (Reduction of nitro compounds)

باریک نکل، پیلیڈیم یا پلٹینم کی موجودگی میں ہائڈروجن گیس گزارنے پر نائٹرو مرکبات کی امین میں تھویل ہو جاتی ہے اور تیزابی میڈیم میں دھاتوں کے ساتھ نائٹرو مرکبات تھویل ہو کر امین بناتے ہیں۔ نائٹرو الکیمن (Nitroalkanes) بھی اسی طرح نظیری الکیمن امین (Alkanamines) میں تھویل ہو جاتے ہیں۔

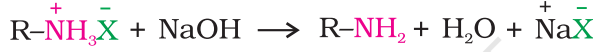


2. الکائل ہیلانڈوں کا امونولسس (Ammonolysis of alkyl halides)

آپ مطالعہ کر چکے ہیں (اکائی 10، کلاس XII) کہ الکائل یا بیزنائل ہیلانڈوں میں کاربن-ہیلوجن بانڈ نیوکیوفائل کے ذریعہ آسانی سے شکستہ ہو جاتے ہیں۔ اس طرح الکائل یا بیزنائل ہیلانڈ امونیا کے محلول میں استھنا تک ایسڈ سے تعامل کر کے نیوکیوفلک بدل تعامل انجام دیتے ہیں جس میں ہیلوجن ایٹم امینو (-NH₂) گروپ کے ذریعہ بدل دیا جاتا ہے۔ امونیا سالمہ کے ذریعہ C-X بانڈ کی شکستگی کا یہ عمل امونولسس (Ammonolysis) کہلاتا ہے۔ تعامل کو 373 K پر سیل بند ٹیوب میں انجام دیا جاتا ہے۔ اس طرح بننے والے پرائمری امین نیوکیوفائل کے طور پر کام کرتے ہیں اور الکائل ہیلانڈ سے مزید تعامل کر کے سیکنڈری اور ٹرٹری امین بناتے ہیں اور بالآخر کوآئرزی امونیم نمک (Quaternary ammonium salts) بناتے ہیں۔



آزاد امین حاصل کرنے کے لیے امونیم نمک کا قوی اساس کے ساتھ تعامل کرایا جاسکتا ہے۔



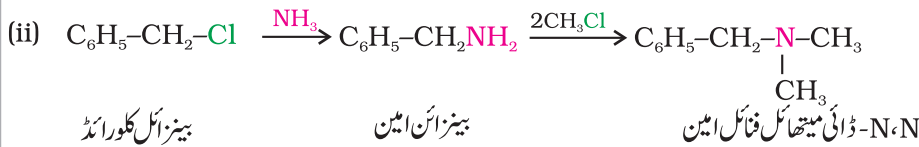
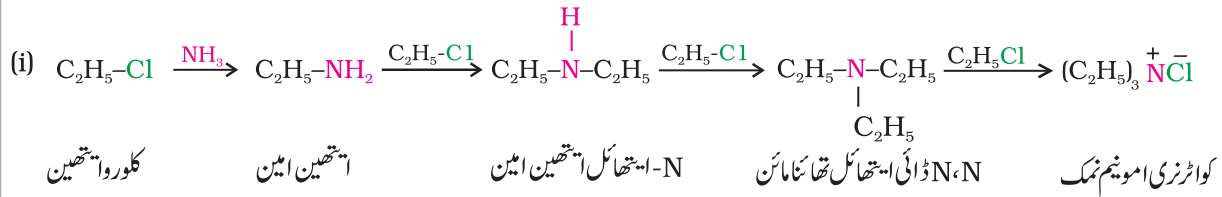
امونولسس کی ایک خامی یہ ہے کہ اس میں پرائمری، سیکنڈری اور ٹرٹری امین کا آمیزہ حاصل ہوتا ہے نیز کوآئرزی امونیم نمک بھی بنتا ہے۔ تاہم امونیا کو وافر مقدار میں لے کر پرائمری امین کو اہم حاصل کے طور پر حاصل کیا جاتا ہے۔ امین کے ساتھ ہیلانڈوں کی تعاملیتی ترتیب اس طرح ہے RI > RBr > RCl

مندرجہ ذیل تعاملات کے لیے کیمیائی مساواتیں لکھیے۔

(i) استھنا لک NH₃ کا C₂H₅Cl کے ساتھ تعامل

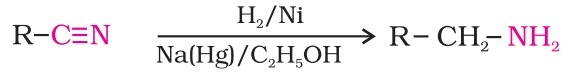
(ii) بیزنائل کلورائڈ کا امونولسس اور بننے والے امین کا CH₃Cl کے دو مولوں کے ساتھ تعامل

حل



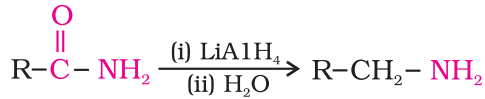
3. نائٹرائلس کی تحویل (Reduction of nitriles)

لیتھیم ایلومینیم ہائڈرائڈ (LiAlH₄) کے ساتھ نائٹرائلس کی تحویل یا وسطی ہائڈروجنیشن کے ذریعہ پرائمری امین بنتے ہیں۔ اس تعامل کا استعمال امین سلسلہ کے ascent میں کیا جاتا ہے یعنی ایسے امین تیار کرنے کے لیے جن میں ابتدائی امین کے مقابلے ایک کاربن ایٹم زیادہ ہوتا ہے۔



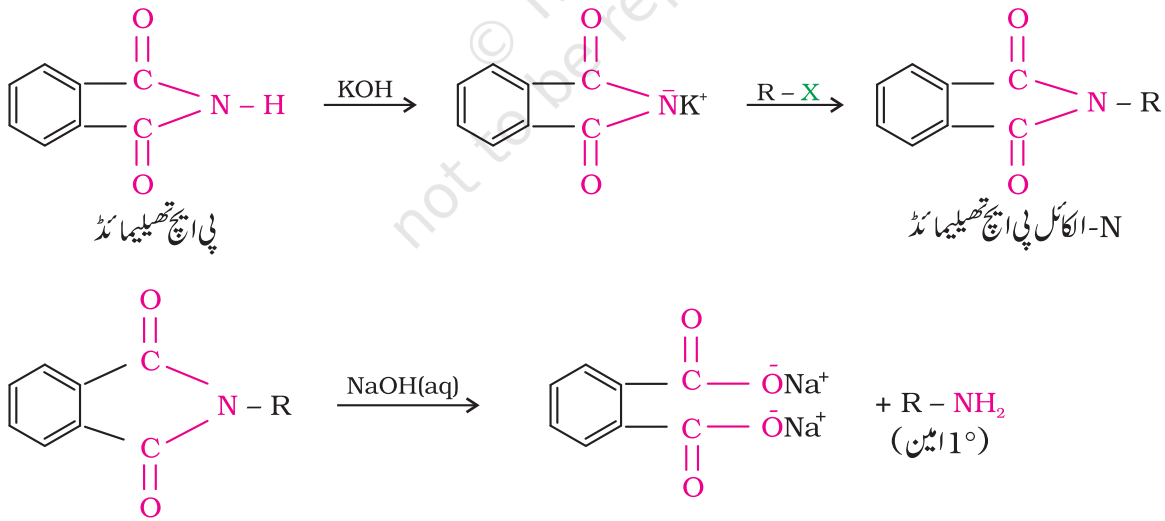
4. ایمائڈ کی تحویل (Reduction of amides)

لیتھیم ایلومینیم ہائڈرائڈ کے ساتھ ایمائڈ کی تحویل سے امین حاصل ہوتے ہیں۔



5. گبیریل پی ایچ تھیلیمائڈ تالیف (Gabriel phthalimide synthesis)

گبیریل تالیف کا استعمال پرائمری امین تیار کرنے کے لیے کیا جاتا ہے۔ پی ایچ تھیلیمائڈ (phthalimide)، ایتھنائک پوٹاشیم ہائڈراکسائیڈ کے ساتھ تعامل کر کے پی ایچ تھیلیمائڈ کا پوٹاشیم نمک بناتا ہے جسے الکیل ہیلوائڈ کے ساتھ گرم کرنے اور پھر قلوئی آب پاشیدگی کے ذریعہ نظیری پرائمری امین حاصل ہوتا ہے۔ ایرومیٹک پرائمری امین اس طریقے کے ذریعہ تیار نہیں کیے جاسکتے کیونکہ ایرائل ہیلوائڈ پی ایچ تھیلیمائڈ کے ذریعہ بننے والے این آئن کے ساتھ نیوکلیوفک بدل تعامل انجام نہیں دیتے۔

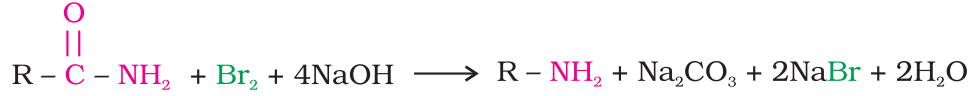


6. ہاف مین برومائڈ ڈی گریڈیشن تعامل (Hoffmann bromamide degradation reaction)

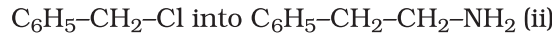
(Hoffmann bromamide degradation reaction)

ہاف مین (Hoffmann) نے پرائمری امین کو تیار کرنے کا طریقہ ایجاد کیا جس میں ایمائڈ کا برومین کے ساتھ سوڈیم ہائڈراکسائیڈ کے آبی یا ایتھنائک محلول میں تعامل کرایا جاتا ہے۔ اس الکیل یا ایرائڈ گروپ

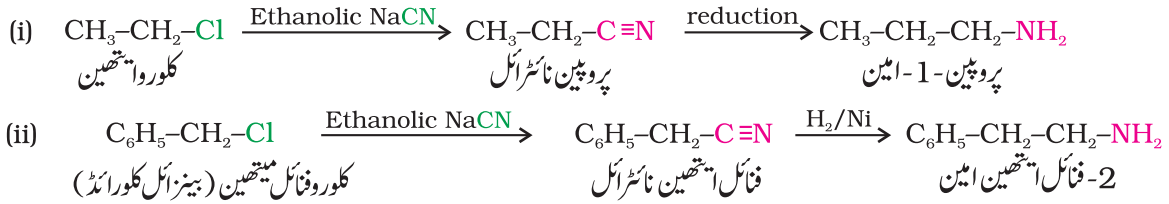
ایمانڈ کے کاربنل گروپ سے نائٹروجن ایٹم کی طرف ہجرت کرتا ہے۔ اس طرح بننے والے امین میں ایمانڈ کے مقابلے ایک کاربن کم ہوتا ہے۔



مثال 13.2 مندرجہ ذیل تبدیلیوں کے لیے کیمیائی مساوات لکھیے۔



حل

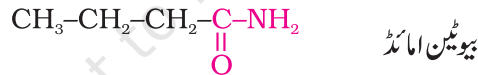


مثال 13.3 مندرجہ ذیل کے IUPAC نام اور ساختیں لکھیے۔

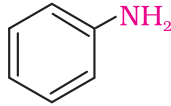
(i) وہ ایمانڈ جو ہاف مین برومائڈ کے ذریعہ پروپین امین (Propanamine) بناتا ہے۔

(ii) بینزیمائڈ کے ہاف مین ڈی گریڈیشن کے ذریعہ بننے والا امین۔

حل (i) پروپین امین تین کاربن ایٹموں پر مشتمل ہوتا ہے اس طرح ایمانڈ سالمہ میں چار کاربن ایٹم ہونے چاہئیں۔ چار کاربن ایٹموں والے ابتدائی ایمانڈ کا IUPAC نام اور ساخت مندرجہ ذیل ہیں:



(ii) بینزیمائڈ ایک ایروہیک ایمانڈ ہے جو سات کاربن ایٹموں پر مشتمل ہوتا ہے۔ اس طرح بینزیمائڈ (Benzamide) سے بننے والا امین ایروہیک پرائمری امین ہے جو چھ کاربن ایٹموں پر مشتمل ہے۔



انیلین یا بینزین امین

متن پر مبنی سوالات

13.3 آپ مندرجہ ذیل تبدیلیاں کس طرح انجام دیں گے؟

(i) بینزین کی انیلین میں (Benzene into aniline)

(ii) بینزین کی N,N-ڈائی میتھائل انیلین میں (Benzene into N, N-dimethylaniline)

(iii) Cl-(CH₂)₄-Cl کی ہیکسین-1,6-ڈائی امین میں [Cl-(CH₂)₄-Cl into hexan-1,6-diamine]

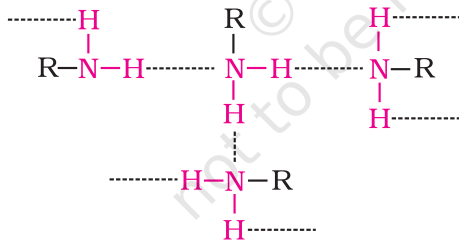
نچلے ایلیفٹک امین گیسس ہیں جن میں مچھلیوں جیسی بو آتی ہے تین یا زیادہ کاربن ایٹم والے پرائمری امین رقیق ہیں اور اونچے امین ٹھوس ہوتے ہیں۔ ایٹیلین اور دیگر ایرائل امین عام طور سے بے رنگ ہوتے ہیں لیکن ذخیرہ کرنے پر فضائی تکسید کی وجہ سے رنگین ہو جاتے ہیں۔

نچلے ایلیفٹک امین پانی میں حل پذیر ہیں کیونکہ یہ پانی کے سالمات کے ساتھ ہائڈروجن بانڈ بناتے ہیں۔ تاہم امین کی سالماتی کمیت میں اضافہ کے ساتھ ساتھ حل پذیری کم ہوتی جاتی ہے کیونکہ ہائڈروفونک الیکٹول حصہ کے سائز میں اضافہ ہو جاتا ہے۔ اونچے امین پانی میں غیر حل پذیر ہیں۔ امین کی نائٹروجن اور الکول کی آکسیجن کی برقی منفیت (بالترتیب 3.0 اور 3.5 ہیں) کو ذہن میں رکھتے ہوئے آپ امین اور الکول کی پانی میں حل پذیری کے پیٹرن کی پیشین گوئی کر سکتے ہیں۔ بیوٹین-1- آل اور بیوٹین-1- امین میں سے کون پانی میں زیادہ حل پذیر ہے اور کیوں؟ امین نامیاتی محلولوں جیسے الکول، ایتھر اور بنزین میں حل پذیر ہیں۔ آپ کو یاد ہوگا کہ الکول، امین کے مقابلے زیادہ قطبی ہوتے ہیں اور امین کے مقابلے مضبوط بین سالماتی ہائڈروجن بانڈ بناتے ہیں۔

پرائمری اور سیکنڈری امین میں بین سالماتی اتحاد پایا جاتا ہے کیونکہ ایک سالمہ کی نائٹروجن اور دوسرے سالمہ کی ہائڈروجن کے درمیان ہائڈروجن بندش ہوتی ہے۔ یہ انٹر سالماتی اتحاد سیکنڈری امین کے مقابلے پرائمری امین میں زیادہ ہے کیونکہ اس میں ہائڈروجن بانڈ کی تشکیل کے لیے دو ہائڈروجن ایٹم دستیاب رہتے ہیں۔ ٹرٹری امین میں انٹر سالماتی اتحاد نہیں پایا جاتا کیونکہ ہائڈروجن بانڈ کی تشکیل کے لیے ہائڈروجن ایٹم دستیاب نہیں ہوتے۔ لہذا آکسو میرک امین کے نقطہ جوش کی ترتیب مندرجہ ذیل ہے:

ٹرٹری > سیکنڈری > پرائمری

پرائمری امین میں انٹر سالماتی ہائڈروجن بندش کو شکل 13.2 میں دکھایا گیا ہے۔



شکل 13.2 : پرائمری امین میں انٹر سالماتی ہائڈروجن بندش

تقریباً یکساں سالماتی کمیت والے امین، الکول اور لکینس کے نقطہ جوش جدول 13.2 میں دیے گئے ہیں۔

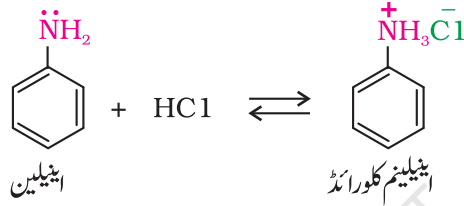
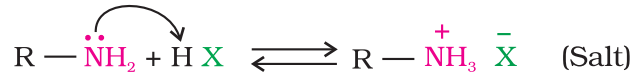
جدول 13.2 یکساں سالماتی کمیتوں والے امین، الکول اور لکینس کے نقطہ جوش کا موازنہ

نمبر شمار	مرکب	مولر کمیت	b.p./K
1.	n-C ₄ H ₉ NH ₂	73	350.8
2.	(C ₂ H ₅) ₂ NH	73	329.3
3.	C ₂ H ₅ N(CH ₃) ₂	73	310.5
4.	C ₂ H ₅ CH(CH ₃) ₂	72	300.8
5.	n-C ₄ H ₉ OH	74	390.3

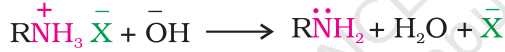
نائٹروجن اور ہائڈروجن ایٹموں کے درمیان برقی منفیت میں فرق اور نائٹروجن ایٹم پر الیکٹرانوں کے بغیر ساجھے کے جوڑے کی موجودگی امین کو تعامل پذیر بنا دیتی ہے۔ نائٹروجن ایٹموں سے منسلک ہائڈروجن ایٹموں کی تعداد بھی امینوں کے تعامل کرنے کے طریقہ کا تعین کرتی ہے۔ اسی لیے پرائمری ($-NH_2$)، سیکنڈری ($>N-H$)، اور ٹرٹیری امین ($>N-$) کئی تعاملات کے معاملے میں ایک دوسرے سے مختلف ہوتے ہیں۔ علاوہ ازیں بغیر ساجھے کے الیکٹران جوڑے کی موجودگی کی وجہ سے امین نیوکلیوفائل کے طور پر کام کرتے ہیں۔ امین کے کچھ تعاملات ذیل میں دیے گئے ہیں:

1. امین کی اساسی خصوصیات (Basic character of amines)

تیزابی فطرت کی وجہ سے امین تیزابوں سے تعامل کر کے نمک بناتے ہیں۔

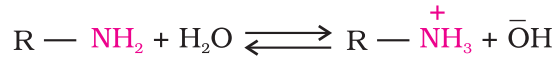


امین نمک NaOH جیسے اساس کے ساتھ تعامل کر کے پوری امین کی باز تشکیل کرتے ہیں۔



امین نمک پانی میں حل پذیر ہیں لیکن ایتھر جیسے نامیاتی محلولوں میں غیر حل پذیر ہیں۔ یہ تعامل امین کو پانی میں غیر حل پذیر نامیاتی مرکبات سے علاحدہ کرنے کی بنیاد ہے۔

امین کا معدنی تیزابوں کے ساتھ تعامل امونیم نمک بناتا ہے جس سے ظاہر ہوتا ہے کہ ان کی نوعیت اساسی ہے۔ امین میں نائٹروجن ایٹم پر الیکٹرانوں کا بغیر ساجھے کا جوڑا ہوتا ہے جس کی وجہ سے یہ لیوئس اساس (Lewis base) کی طرح طرز عمل ظاہر کرتے ہیں۔ امین کی اساسی خصوصیت کو ان کی K_b اور pK_b قدریں نیچے دی گئی ہیں۔



$$K = \frac{[R - \overset{+}{N}H_3][\bar{O}H]}{[R - \overset{\cdot\cdot}{N}H_2][H_2O]}$$

$$\text{or } K[H_2O] = \frac{[R - \overset{+}{N}H_3][\bar{O}H]}{[R - \overset{\cdot\cdot}{N}H_2]}$$

$$\text{or } K_b = \frac{[R - \overset{+}{N}H_3][\bar{O}H]}{[R - \overset{\cdot\cdot}{N}H_2]}$$

$$pK_b = -\log K_b$$

Kb کی قدر جتنی زیادہ ہوگی یا pKb کی قدر جتنی کم ہوگی اتنا ہی طاقتور اساس ہوگا۔ چند امین کی pKb قدریں جدول 13.3 میں دی گئی ہیں۔

امونیا کی pKb قدر 4.75 ہے۔ ایلیفینک امین امونیا کے مقابلے قوی اساس ہیں کیونکہ الکیل گروپ کا +I اثر نائٹروجن ایٹم پر زیادہ الیکٹران کثافت کا سبب ہے۔ ان کی pKb قدریں 3 سے 4.22 کی رینج میں ہوتی ہیں۔ اس کے برعکس ایروینک امین ایرائل گروپ کی الیکٹران ودڈرائنگ نوعیت کی وجہ سے امونیا کے مقابلے کمزور اساس ہوتے ہیں۔

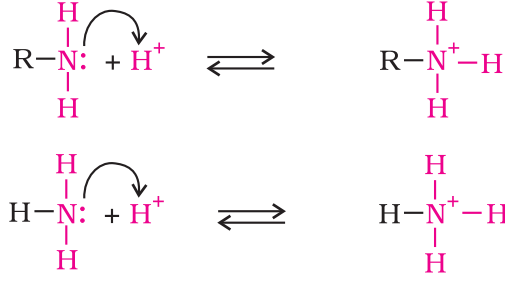
جدول 13.3 آبی فیئر میں امین کی pKb قدریں

امین کے نام	pK _b
میتھین امین	3.38
N-متھائل میتھین امین	3.27
N,N-ڈائی متھائل میتھین امین	4.22
اتھین امین	3.29
N-اتھائل اتھین امین	3.00
N,N-ڈائی اتھائل اتھین امین	3.25
بینزین امین	9.38
فنائل میتھین امین	4.70
N-متھائل اینیلین	9.30
N,N-ڈائی متھائل اینیلین	8.92

اگر آپ امین میں موجود Substituents کے +I یا -I اثر کی بنیاد پر امین کی Kb قدروں کی ترجمانی کرنے کی کوشش کریں گے تو آپ کو کچھ بے قاعدگیاں نظر آسکتی ہیں۔ امالی اثر کے علاوہ سولویٹیشن اثر (Solvation Effect)، اسٹیرک رکاوٹ وغیرہ کچھ اور بھی اثرات ہیں جو امین کی اساسی قوت کو متاثر کرتے ہیں۔ آپ کو مندرجہ ذیل پیراگراف میں جوابات مل جائیں گے۔

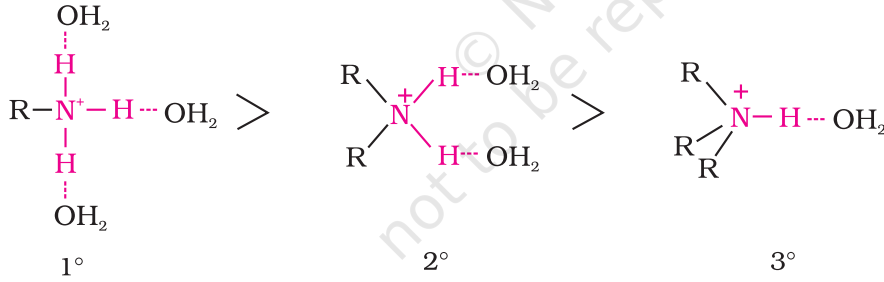
امین کا ساخت اساسیت تعلق (Structure-basicity relationship of amines) امین کی اساسیت کا تعلق ان کی ساخت سے ہے۔ امین کی اساسی خصوصیت اس بات پر منحصر ہوتی ہے کہ یہ ایسڈ سے پروٹان حاصل کر کے کتنی آسانی سے کیٹ آئن بناتے ہیں۔ امین سے متعلق کیٹ آئن جتنا زیادہ مستحکم ہوگا امین اتنا ہی زیادہ اساسی ہوگا۔

(a) الکین امین بالمقابل امونیا (Alkanamines versus ammonia) آئیے الکین امین (alkanamine) اور امونیا کی اساسیت کا موازنہ کرنے کے لیے پروٹان کے ساتھ ان کے تعامل پر غور کرتے ہیں۔

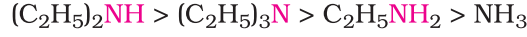


الکائل گروپ کی الیکٹران خارج کرنے کی نوعیت کی وجہ سے یہ (R) الیکٹرانوں کو نائٹروجن کی طرف دھکیلتا ہے اور ایسڈ کے پروٹان کے ساتھ سا جھا کرنے کے لیے بغیر سا جھے کا الیکٹران جوڑا دستیاب کراتا ہے علاوہ ازیں امین سے بننے والا بدل امونیم آئن الکائل گروپ کے +I اثر کے ذریعہ مثبت چارج کے انتشار کی وجہ سے مستحکم ہو جاتا ہے۔ اس طرح الکائل امین (alkylamine) امونیا کے مقابلے قوی اساس ہیں۔ اس لیے الکائل گروپوں کی تعداد میں اضافہ کے ساتھ ساتھ ایلیفیک امین کی اساسی نوعیت میں بھی اضافہ ہونا چاہیے۔ کیسی فیز میں اس طرح کا رجحان دیکھا جاسکتا ہے۔ کیسی فیز میں امین کی اساسیت کی ترتیب توقع کے مطابق ہے۔ ٹرٹری امین < سیکنڈری امین < پرائمری امین < NH₃۔ یہ رجحان آبی حالت میں باقاعدہ نہیں ہے جیسا کہ جدول 13.3 میں دی گئی ان کی pK_b قدروں سے معلوم ہوتا ہے۔ آبی فیز میں بدل امونیم کیٹ آئن صرف الکائل گروپ (+I) کے الیکٹران اخراجی اثر کے ذریعہ ہی مستحکم نہیں ہوتے بلکہ پانی کے سالمات کے ساتھ سولولیشن کی وجہ سے بھی مستحکم ہوتے ہیں۔ آئن کا سائز جتنا بڑا ہوگا، سولولیشن اتنا ہی کم ہوگا اور آئن اتنا ہی کم مستحکم ہوگا۔ آئنوں کے استحکام کی ترتیب مندرجہ ذیل ہے:

پانی میں H-بندش کی وسعت کی گھٹی ہوئی ترتیب اور سولولیشن کے ذریعہ آئنوں کا استحکام

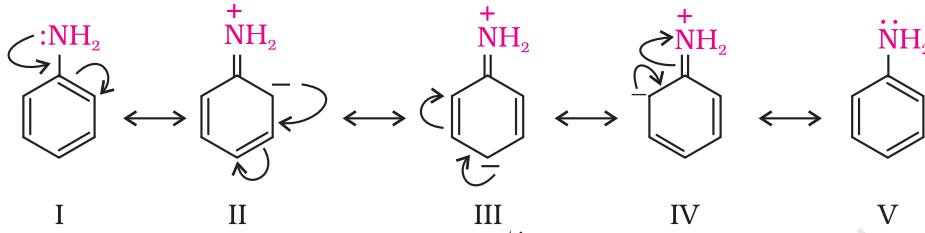


بدل امونیم کیٹ آئن کا استحکام جتنا زیادہ ہوگا نظیری امین اتنا ہی قوی اساس ہونا چاہیے۔ اس طرح ایلیفیک امین کی اساسیت کی ترتیب یوں ہونی چاہیے: پرائمری < سیکنڈری < ٹرٹری جو کہ امالی اثر پر مبنی ترتیب کے برعکس ہے۔ دوسرے یہ کہ جب الکائل گروپ چھوٹا ہو جیسے کہ CH₃۔ گروپ تو H-بندش کے تئیں کوئی اسٹیرک رکاوٹ نہیں ہوتی۔ اگر الکائل گروپ CH₃ گروپ کے مقابلے بڑا ہے تو H-بندش کے تئیں اسٹیرک رکاوٹ ہوتی ہے۔ اس طرح الکائل گروپ کی نوعیت میں تبدیلی (مثلاً CH₃ سے C₂H₅ میں) اساسی قوت کی ترتیب میں تبدیلی کا سبب بن جاتی ہے۔ اس طرح الکائل گروپ کے امالی اثر، سولولیشن اثر اور اسٹیرک رکاوٹ کا نازک تعامل (Subtle interplay) آبی حالت میں الکائل امین کی اساسی قوت کا تعین کرتا ہے۔ آبی محلول میں میتھائل بدل امین اور میتھائل بدل امین کی اساسی قوت کی ترتیب مندرجہ ذیل ہے:

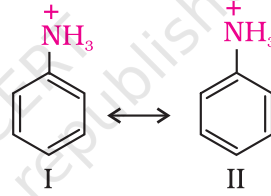


(b) ایرائل امین بالمقابل امونیا (Arylamines versus ammonia)

اینیلین کی pK_b قدر کافی زیادہ ہے۔ ایسا کیوں ہے؟ ایسا اس لیے ہے کہ اینیلین یا دیگر ایرائل امین میں $-NH_2$ گروپ بینزین رنگ سے براہ راست منسلک ہوتا ہے۔ اس کے نتیجے میں نائٹروجن ایٹم پر موجود بغیر ساجھے کا الیکٹران جوڑا بینزین رنگ کے ساتھ جفتہ بناتا ہے اور اس طرح پروٹونیشن کے لیے کم دستیاب رہتا ہے۔ اگر آپ اینیلین کی مختلف نمک ساختیں لکھتے ہیں تو آپ دیکھیں گے کہ اینیلین مندرجہ ذیل پانچ ساختوں کی نمک مخلوط ہے۔

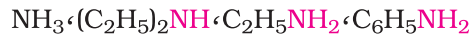


دوسری طرف پروٹان حاصل کر کے بننے والا اینیلینیم آئن صرف دو نمک ساختیں ظاہر کرتا ہے (Kekule)۔



ہم جانتے ہیں کہ نمک ساختوں کی تعداد جتنی زیادہ ہوگی استحکام اتنا ہی زیادہ ہوگا۔ اس طرح آپ یہ نتیجہ اخذ کر سکتے ہیں کہ اینیلین (پانچ نمک ساختیں) اینیلین آئن کے مقابلے زیادہ مستحکم ہے۔ اس اینیلین یا دیگر ایرومٹک امین کی پروٹان حاصل کرنے کی صلاحیت یا اساسی نوعیت امونیا کے مقابلے کم ہوگی۔ بدل اینیلین کے معاملے میں یہ مشاہدہ کیا گیا ہے کہ $-CH_3$ ، $-OCH_3$ جیسے الیکٹران ریلیزنگ گروپ اساسی قوت میں اضافہ کرتے ہیں جبکہ $-X$ ، $-COOH$ ، $-SO_3H$ ، $-NO_2$ جیسے الیکٹران وڈرائنگ گروپ اساسی قوت کو کم کر دیتے ہیں۔

مندرجہ ذیل کو ان کی اساسی قوت کی گھٹی ہوئی ترتیب میں لکھیے: **مثال 13.4**



مذکورہ بالا امین اور امونیا کی اساسی قوت کی گھٹی ہوئی ترتیب مندرجہ ذیل ہے: **حل**

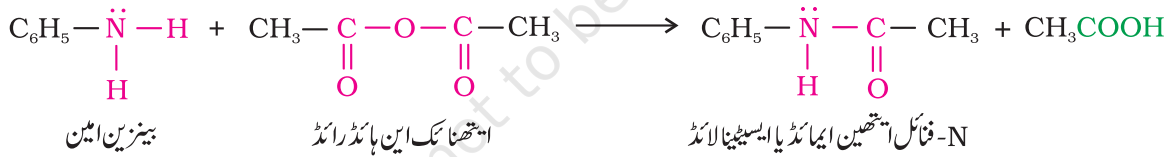
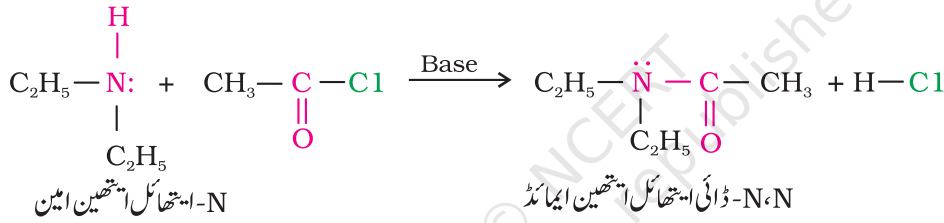
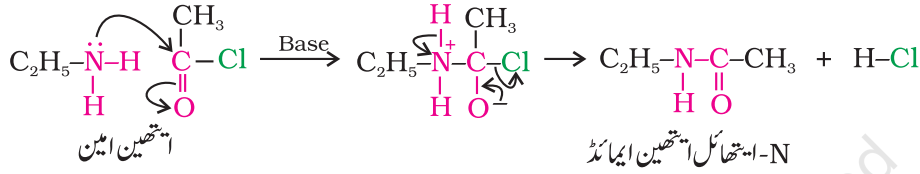


2. الکائلیشن (Alkylation)

امین، الکائل ہیلائڈوں کے ساتھ تعامل کر کے الکائیلیشن کا عمل انجام دیتے ہیں (اکائی 10، کلاس XII)۔

3. ایسائیلیشن (Acylation)

ایلیفیک اور ایرومیٹک پرائمری اور سیکنڈری امین نیوکیوفلک بدل تعامل کے ذریعہ ایسڈ کلورائیڈ، این ہائڈرائڈ اور ایسٹر کے ساتھ تعامل کرتے ہیں۔ یہ تعامل ایسائیلیشن (Acylation) کہلاتا ہے۔ اس تعامل کو آپ $\text{N}-\text{H}$ یا $\text{N}-\text{H}_2$ گروپ کے ہائڈروجن ایٹم کا ایسائل گروپ کے ذریعہ بدل کے طور پر تصور کر سکتے ہیں۔ ایسائیلیشن تعامل کے ذریعہ بننے والے محصولات ایمائیڈ (Amides) کہلاتے ہیں۔ یہ تعامل امین کے مقابلے پائریڈین (Pyridine) جیسے قوی اساس کی موجودگی میں انجام دیا جاتا ہے جو بننے والے HCl کو ہٹا دیتا ہے اور توازن کو دائیں طرف شفٹ کر دیتا ہے۔



امین بیسزول کلورائیڈ ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$) سے بھی تعامل کرتے ہیں یہ تعامل بیسزولائیٹیشن (Benzoylation) کہلاتا ہے۔

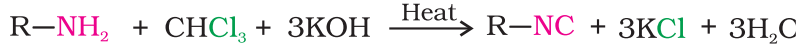


آپ امین اور کاربوکسلک ایسڈ کے مابین ہونے والے تعامل کے حاصل کے بارے میں کیا سوچتے ہیں؟ یہ کمرہ کے درجہ حرارت پر امین کے ساتھ نمک بناتے ہیں۔

4. کاربل امین تعامل (Carbylamine reaction)

ایلیفیک اور ایرومیٹک امین کو کلوروفارم اور ایسٹھنٹک پوٹاشیم ہائڈروکسائیڈ کے ساتھ گرنے پر آکسو سائنائڈ یا کاربل امین (Carbylamine) بننے میں جو کہ بدبودار اشیا ہیں۔ سیکنڈری اور ٹرٹیری امین اس قسم کا تعامل

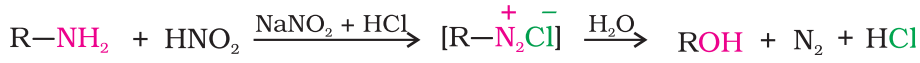
نہیں کرتے۔ یہ تعامل کاربل امین تعامل یا آکسوسائٹائڈ ٹیسٹ کہلاتا ہے اور پرائمری امین کی جانچ میں اس کا استعمال کیا جاتا ہے۔



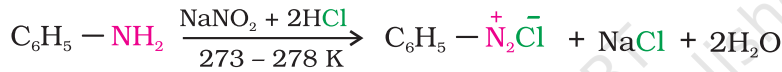
5. نائٹروس ایسڈ کے ساتھ تعامل (Reaction with nitrous acid)

امین کے تینوں زمرے نائٹروس ایسڈ (جسے معدنی تیزاب اور سوڈیم نائٹرائٹ سے Situ میں بنایا جاتا ہے) کے ساتھ مختلف طریقوں سے تعامل کرتے ہیں۔

(a) پرائمری ایلیفیٹک امین نائٹروس ایسڈ کے ساتھ تعامل کر کے ایلیفیٹک ڈائی ایزونیم نمک بناتے ہیں جو کہ غیر مستحکم ہونے کی وجہ سے مقداری اعتبار سے نائٹروجن گیس اور الکحل خارج کرتے ہیں۔ نائٹروجن گیس کا مقداری اخراج امینو ایسڈ اور پروٹین کے تخمینہ میں بروئے کار لایا جاتا ہے۔



(b) ایرومیٹک امین کم درجہ حرارت (273-278 K) پر نائٹروس ایسڈ کے ساتھ تعامل کر کے ڈائی ایزونیم نمک بناتے ہیں۔ ڈائی ایزونیم نمک مرکبات کا ایک اہم زمرہ ہے جو کہ متعدد قسم کے ایرومیٹک مرکبات کی تالیف میں استعمال کیے جاتے ہیں۔ انھیں سیکشن 13.7 میں بیان کیا گیا ہے۔



انیلین

بیزین ڈائی ایزونیم کلورائیڈ

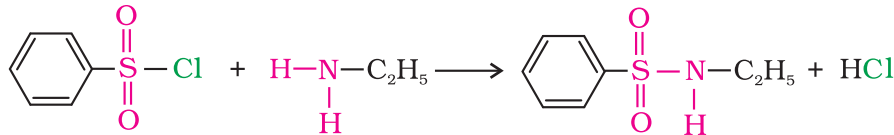
سیکنڈری اور ٹرٹیری امین نائٹروس ایسڈ کے ساتھ مختلف انداز میں تعامل کرتے ہیں۔

6. ایرائل سلفونل کلورائیڈ کے ساتھ تعامل

(Reaction with arylsulphonyl chloride)

بیزین سلفونل کلورائیڈ ($C_6H_5SO_2Cl$) جو کہ ہائینس برگ ریجنٹ کے طور پر بھی جانا جاتا ہے، پرائمری اور سیکنڈری امین سے تعامل کر کے سلفونیاٹڈ (Sulphonamides) بناتا ہے۔

(a) پرائمری امین کے ساتھ بیزین سلفونل کلورائیڈ تعامل کر کے N-اتھائل بیزین سلفونل ایماٹڈ بناتا ہے۔



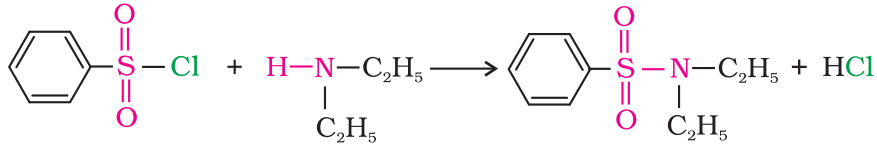
N-اتھائل بیزین سلفونیاٹڈ

(اکائی میں حل پذیر)

سلفونیاٹڈ (Sulphonamide) میں نائٹروجن سے منسلک ہائڈروجن قوی الیکٹران وڈر اننگ

سلفونل گروپ کی موجودگی کی وجہ سے بہت زیادہ تیزابی ہوتی ہے۔ اسی لیے یہ القلی میں حل پذیر ہے۔

(b) سیکنڈری امین کے ساتھ تعامل کے نتیجے میں N,N-ڈائی اتھائل بیزین سلفونیاٹڈ بناتا ہے۔



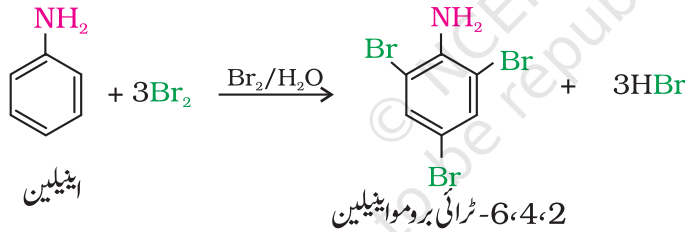
N,N-ڈائی ایتھائل بیسزین سلفونیاٹ

کیونکہ N,N-ڈائی ایتھائل بیسزین سلفونیاٹ میں نائٹروجن ایٹم سے کوئی بھی ہائڈروجن ایٹم منسلک نہیں ہوتا، اسی لیے یہ تیزابی نہیں ہے اور القلی میں غیر حل پذیر ہے۔

(c) ٹرٹری امین، بیسزین سلفونل کلورائڈ کے ساتھ تعامل نہیں کرتے۔ بیسزین سلفونل کلورائڈ کے ساتھ امین کے مختلف انداز میں تعامل کرنے کی خصوصیت کا استعمال پرائمری، سیکنڈری اور ٹرٹری امین میں فرق کرنے کے لیے کیا جاتا ہے اور امین کے آمیزہ کی علاحدگی میں بھی اس خصوصیت کا استعمال کیا جاتا ہے۔ حالانکہ آج کل بیسزین سلفونل کلورائڈ کی جگہ p-ٹولوین سلفونل کلورائڈ کا استعمال کیا جاتا ہے۔

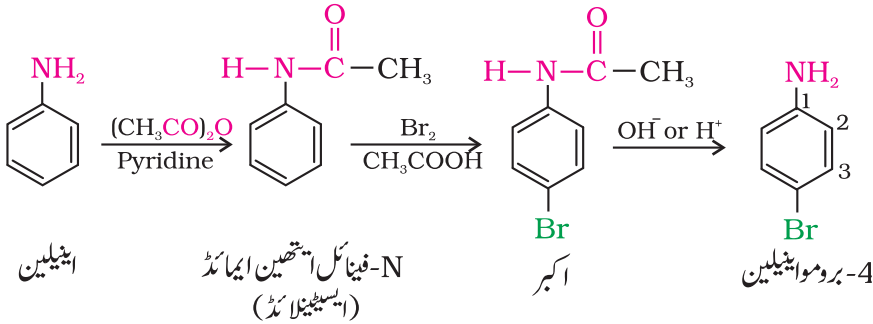
7. الیکٹروفیلک بدل (Electrophilic substitution)

آپ پہلے ہی پڑھ چکے ہیں کہ اینیلین پانچ ساختوں کی گمگ مخلوط ہے۔ ان ساختوں میں آپ سب سے زیادہ الیکٹران کثافت کہاں پائیں گے؟ NH_2 -گروپ کے آرتھو اور پیرومقامات بہت زیادہ الیکٹران کثافت کے مرکز بن جاتے ہیں۔ اس طرح NH_2 -گروپ آرتھو اور پیروم مقامات پر ایگزیکٹنگ ہے اور طاقتور ایکٹیوٹنگ گروپ ہے۔ (a) برومینیشن (Bromination): اینیلین کمرہ کے درجہ حرارت پر برومین واٹر سے تعامل کر کے 2،4،6-ٹرائی بروموانیلین کا سفید رسوب بناتی ہے۔



2،4،6-ٹرائی بروموانیلین

ایروینک امین کے الیکٹروفیلک تعامل کے دوران سب سے اہم مسئلہ یہ ہے کہ ان کی تعاملیت بہت زیادہ ہے۔ بدل آرتھو اور پیروم مقامات پر واقع ہونے کا رجحان رکھتا ہے۔ اگر ہم مونو بدل اینیلین مشتق تیار کرنا چاہتے ہیں تو NH_2 -گروپ کے ایکٹیوٹنگ اثر پر کس طرح قابو پایا جاسکتا ہے۔ ایسیٹک ایسڈ کے ساتھ ایسائٹیشن کے ذریعہ NH_2 -گروپ کو بچا کر اور پھر بدل ایمائڈ کی بدل امین میں آب پاشیدگی کے ذریعہ مطلوبہ بدل تعامل انجام دے کر ایسا کیا جاسکتا ہے۔



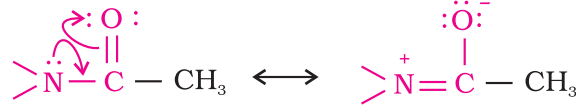
اینیلین

N-فینائل ایتھین ایمائڈ
(ایسیٹیلایڈ)

اکبر

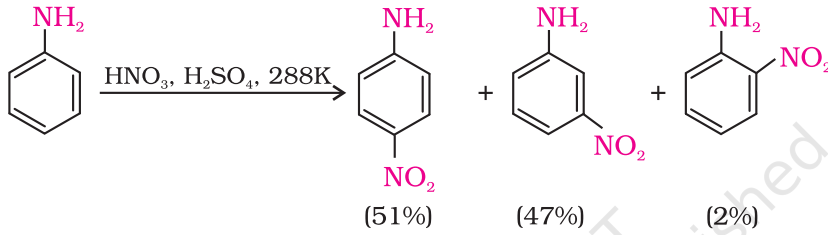
4-بروموانیلین

ایسیٹیلایڈ (Acetanilide) کی نائٹروجن پر الیکٹرانوں کا لون پیئر (Lone pair) گمک کی وجہ سے آکسیجن ایٹم کے ساتھ باہمی عمل کرتا ہے جیسا کہ ذیل میں دکھایا گیا ہے:

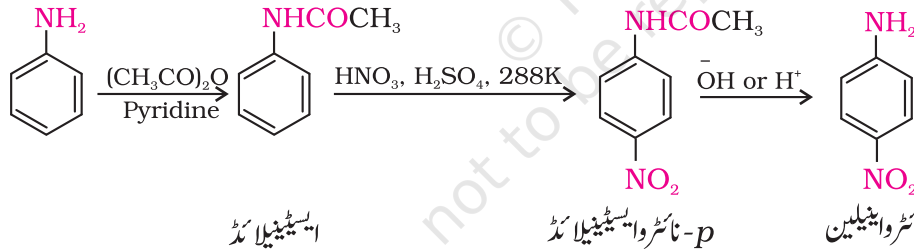


اس طرح نائٹروجن پر الیکٹرانوں کا لون پیئر گمک کے ذریعہ بینزین رنگ پر عطیہ کے لیے کم دستیاب رہتا ہے۔ اسی لیے NHCOCH_3 کا ایکٹیوئیٹنگ اثر امینوگروپ کے مقابلے کم ہے۔

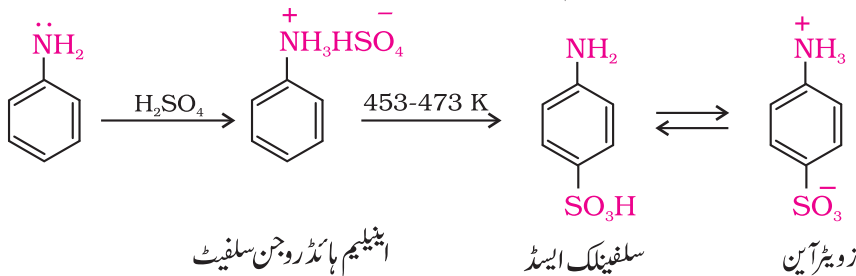
(b) نائٹریشن (Nitration): اینیلین کے براہ راست نائٹریشن سے نائٹرو مشنتوں کے علاوہ ٹیری تکسیدی محصولات (Tarry oxidation product) بنتے ہیں۔ علاوہ ازیں شدید تیزابی میڈیم میں اینیلین کے پروٹونیشن سے اینیلینیم آئن بنتا ہے جو کہ میٹا ڈائریکٹنگ ہے۔ اسی لیے آرتھو اور پیرو مشنتوں کے علاوہ میٹا مشنتوں کی بھی قابل لحاظ مقدار حاصل ہوتی ہے۔



تاہم ایسیٹک این ہائڈرائڈ کے ساتھ NH_2 گروپ کے ایسا نائٹریشن کو محفوظ کر کے نائٹریشن تعامل کو کنٹرول کیا جاسکتا ہے اور p -نائٹرو مشنتوں کو اہم حاصل کے طور پر حاصل کیا جاسکتا ہے۔



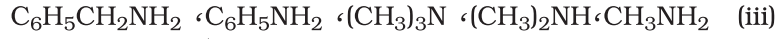
(c) سلفونیشن (Sulphonation): اینیلین مرتکز سلفیورک ایسڈ سے تعامل کر کے اینیلینیم ہائڈروجن سلفیٹ (Anilinium hydrogensulphate) بناتی ہے جسے $453-473\text{ K}$ پر سلفیورک ایسڈ کے ساتھ گرم کرنے پر پیرامینو بینزین سلفونک ایسڈ حاصل ہوتا ہے جسے عام طور سے سلفینک ایسڈ (Sulphanilic acid) کے نام سے جانا جاتا ہے۔



اینیلین فریڈل کرافٹ تعامل (اکائلیشن اور ایسیٹائلیشن) نہیں کرتا کیونکہ یہ ایلیمینیم کلورائیڈ (لیوس ایسڈ، جو کہ وسط کے طور پر استعمال کیا جاتا ہے) کے ساتھ نمک بنا لیتا ہے۔ اس وجہ سے اینیلین کی نائٹروجن پر مثبت چارج آجاتا ہے اور اس طرح یہ مزید تعامل کے لیے ڈی ایکٹیوٹنگ گروپ کے طور پر کام کرتی ہے۔

متن پر مبنی سوالات

13.4 مندرجہ ذیل کو ان کی اساسی قوت کی بڑھتی ہوئی ترتیب میں لکھیے۔



13.5 مندرجہ ذیل تیزاب - اساس تعاملات کو مکمل کیجیے اور ماحصلات کے نام لکھیے۔



13.6 سوڈیم کاربونیٹ محلول کی موجودگی میں میتھائل آریڈائیڈ کی وافر مقدار کے ساتھ اینیلین کے آخری اکائلیشن ماحصل کے تعاملات لکھیے۔

13.7 بیئزول کلورائیڈ کے ساتھ اینیلین کا کیمیائی تعامل لکھیے اور بننے والے ماحصل کا نام بھی لکھیے۔

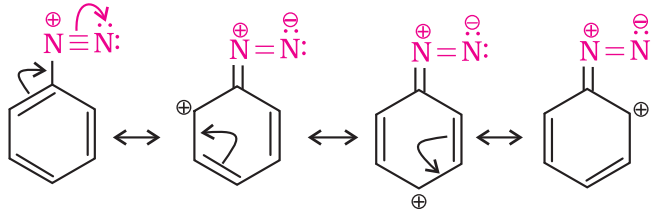
13.8 C_3H_9N سالماتی فارمولہ کے نظیری مختلف آئسومر کی ساختیں لکھیے۔ ان آئسومر کے IUPAC نام لکھیے جو نائٹرس ایسڈ کے ساتھ تعامل

کر کے نائٹروجن گیس خارج کرتے ہیں۔

II - ڈائی ایزونیم نمک (Diazonium Salts)

ڈائی ایزونیم نمکوں کا جنرل فارمولہ $RN_2^+ X^-$ ہے جہاں R الکائل گروپ کے لیے ہے اور X^- آئن Cl^- ، Br^- ، BF_4^- ، HSO_4^- وغیرہ۔ ان کے نام پدیری ہائڈروکاربن (جن سے انھیں بنایا جاتا ہے) کے نام کے بعد ڈائی ایزونیم لگا کر اور پھر این آئن کا نام جیسے کلورائیڈ، ہائڈروجن سلفائیٹ وغیرہ لکھ کر رکھا جاتا ہے۔ گروپ ڈائی ایزونیم گروپ کہلاتا ہے۔ مثال کے طور پر $C_6H_5N_2^+ Cl^-$ کا نام بیئزین ڈائی ایزونیم کلورائیڈ ہے اور $C_6H_5N_2^+ HSO_4^-$ کا نام بیئزین ڈائی ایزونیم ہائڈروجن سلفائیٹ ہے۔

پرائمری ایلیفیٹک امین بہت زیادہ غیر مستحکم الکائل ڈائی ایزونیم نمک بناتے ہیں (سیکشن 13.6 ملاحظہ کیجیے) پرائمری ایرومیٹک امین ایرین ڈائی ایزونیم نمک بناتے ہیں جو کہ کم درجہ حرارت (243-278 K) پر محلول میں مختصر وقفہ کے لیے مستحکم ہوتے ہیں۔ ایرین ڈائی ایزونیم آئن کے استحکام کی تشریح گمک کی بنیاد پر کی جاسکتی ہے۔

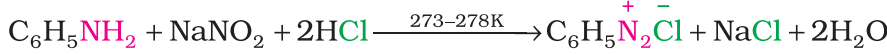


13.7 ڈائی ایزونیم نمکوں

کو بنانے کا طریقہ

(Method of Preparation of Diazonium Salts)

بیزین ڈائی ایزونیم کلورائیڈ کو 273-278 K پر نائٹرس ایسڈ کے ساتھ اینیلین کے تعامل سے بنایا جاتا ہے۔ نائٹرس ایسڈ کو تعامل آمیزہ میں سوڈیم نائٹریٹ اور ہائڈروکلورک ایسڈ کے تعامل سے حاصل کیا جاتا ہے۔ پرائمری ایرومیٹک امین کی ڈائی ایزونیم نمکوں میں تبدیلی ڈائی ایزوٹائزیشن (Diazotisation) کہلاتی ہے۔ غیر مستحکم ہونے کی وجہ سے ڈائی ایزونیم نمک کو عام طور سے اسٹور نہیں کیا جاتا اور ان کے بننے کے بعد فوراً ان کا استعمال کر لیا جاتا ہے۔



بیزین ڈائی ایزونیم کلورائیڈ بے رنگ کرسٹل ٹھوس ہے۔ یہ پانی میں بہت تیزی سے حل ہو جاتا ہے اور ٹھنڈے پانی میں مستحکم رہتا ہے، لیکن گرم پانی سے تعامل کرتا ہے، خشک حالت میں آسانی سے تحلیل ہو جاتا ہے۔ بیزین ڈائی ایزونیم فلوروبوریٹ پانی میں غیر حل پذیر ہے اور کمرہ کے درجہ حرارت پر مستحکم ہے۔

13.8 طبیعی خصوصیات

(Physical Properties)

ڈائی ایزونیم نمکوں کے تعاملات کو موٹے طور پر دو زمروں میں تقسیم کیا جاسکتا ہے۔ [A] وہ تعاملات جن میں نائٹروجن ہٹاؤ شامل ہے اور [B] وہ تعاملات جن میں ڈائی ایزوگروپ (Diazo group) قائم رہتا ہے۔

13.9 کیمیائی تعاملات

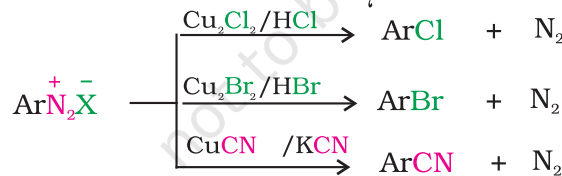
(Chemical Reactions)

A. نائٹروجن کے ہٹاؤ سے وابستہ تعاملات (Reactions involving displacement of nitrogen)

(displacement of nitrogen)

ڈائی ایزونیم گروپ ایک بہتر لیونگ گروپ (Leaving group) ہونے کی وجہ سے CN^- ، I^- ، Br^- ، Cl^- اور OH^- جیسے دیگر گروپوں کے ذریعہ بدل دیا جاتا ہے یہ گروپ ایرومیٹک رنگ سے نائٹروجن کو ہٹا دیتے ہیں۔ نائٹروجن تعامل آمیزہ سے گیس کی شکل میں خارج ہو جاتی ہے۔

1- ہیلانڈ اور سائنائیڈ آئن کے ذریعہ ہٹاؤ: Br^- ، Cl^- اور CN^- نیوکلیوفائل $\text{Cu}(\text{II})$ آئن کی موجودگی میں آسانی کے ساتھ بیزین رنگ پر پہنچ جاتے ہیں۔ یہ تعامل سینڈ میئر تعامل (Sandmeyer reaction) کہلاتا ہے۔

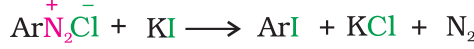


متبادل طور پر، کلورین اور برومین کو کاپر پاؤڈر کی موجودگی میں ڈائی ایزونیم نمک محلول کا نظیری ہیلوجن ایسڈ سے تعامل کرا کر بھی بیزین رنگ پر متعارف کرایا جاسکتا ہے۔ اس تعامل کو گیٹر مین تعامل (Gatterman reaction) کہتے ہیں۔

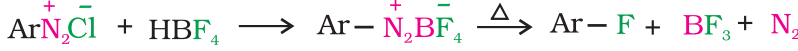


سینڈ میئر تعامل کے ذریعہ ہونے والی پیداوار گیٹر مین تعامل کے مقابلے بہتر ہوتی ہے۔

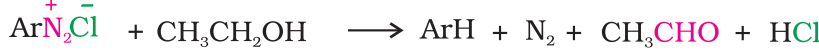
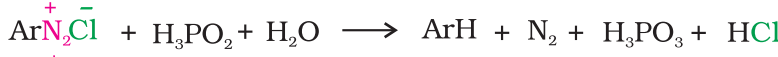
2- آیوڈائیڈ آئن کے ذریعہ ہٹاؤ (Replacement by iodide ion): آیوڈین کو آسانی بیزین رنگ سے متعارف نہیں کرایا جاسکتا ہے۔ لیکن جب ڈائی ایزونیم نمک محلول پوٹاشیم آیوڈائیڈ سے تعامل کرتا ہے تو آیوڈو بیزین حاصل ہوتی ہے۔



3- فلورائڈ آئین کے ذریعہ ہٹاؤ (Replacement by fluoride ion): جب ایرین ڈائی ایزونیم کلورائڈ کا تعامل فلورو بورک ایسڈ کے ساتھ کرایا جاتا ہے تو ایرین ڈائی ایزونیم فلورو بورک ایسڈ کا رسوب حاصل ہوتا ہے جو گرم کرنے پر تحلیل ہو جاتا ہے اور ایرائیل فلورائڈ حاصل ہوتا ہے۔



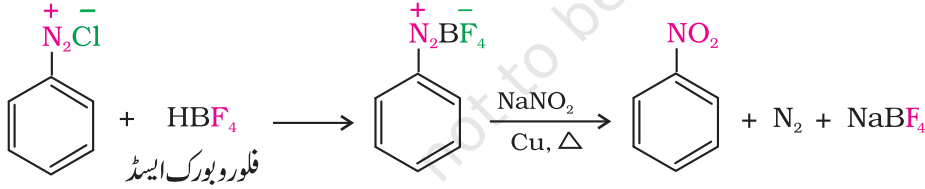
4- H کے ذریعہ ہٹاؤ (Replacement by H): ہائپوفاسفورس ایسڈ (فاسفینک ایسڈ) یا اسٹھنال جیسے معتدل قسم کے تھوہلی ایجنٹ ڈائی ایزونیم نمکوں کی ایرین میں تھوہل کر دیتے ہیں اور خود بالترتیب فاسفورس ایسڈ اور اسٹھنال میں تکسید ہو جاتے ہیں۔



5- ہائڈراکسل گروپ کے ذریعہ ہٹاؤ (Replacement by hydroxyl group): اگر ڈائی ایزونیم نمک محلول کے درجہ حرارت کو 283 K تک بڑھا دیا جائے تو نمک آب پاشیدہ ہو کر فیئیل بناتا ہے۔



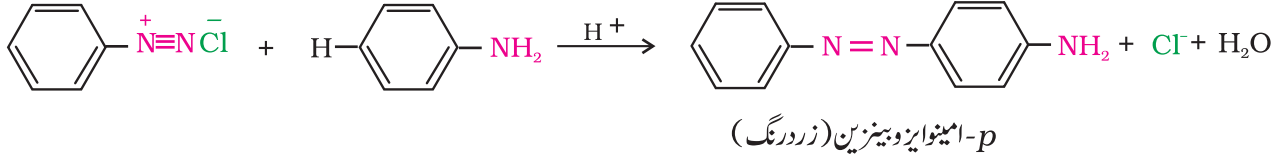
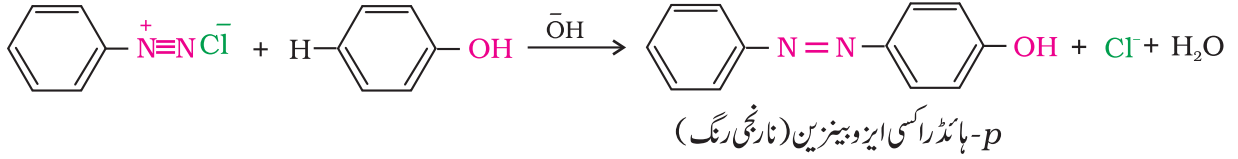
6- $-\text{NO}_2$ گروپ کے ذریعہ ہٹاؤ (Replacement by $-\text{NO}_2$ group): جب ڈائی ایزونیم فلورو بورک کو کاپر کی موجودگی میں آبی سوڈیم نائٹریٹ محلول کے ساتھ گرم کیا جاتا ہے تو ڈائی ایزونیم گروپ کو $-\text{NO}_2$ کے ذریعہ ہٹا دیا جاتا ہے۔



B. ایسے تعاملات جن میں ڈائی ایزو گروپ قائم رہتا ہے:

کپلنگ تعاملات (Coupling reactions)

ایزوماصلیات ایسے توسیعی جفتہ نظام پر مشتمل ہوتے ہیں جس میں دونوں ایرومیٹک رنگ $-\text{N}=\text{N}-$ بانڈ کے ذریعہ جڑے رہتے ہیں۔ یہ مرکبات عام طور سے رنگین ہوتے ہیں اور بطور ڈائی (Dyes) استعمال کیے جاتے ہیں۔ بیئزین ڈائی ایزونیم کلورائڈ جب فیئیل (جس میں فیئیل سالمہ اپنی پیراپوزیشن پر ڈائی ایزونیم نمک کے ساتھ جفتہ کی شکل میں ہوتا ہے) سے تعامل کرتا ہے تو پیرا ہائڈراکسی ایزو بیئزین حاصل ہوتی ہے۔ اس قسم کا تعامل کپلنگ تعامل (Coupling reaction) کہلاتا ہے۔ اسی طرح اینیلین کے ساتھ ڈائی ایزونیم نمک پیرو-امینو ایزو بیئزین بناتا ہے۔ یہ ایک الیکٹروفیلک بدل تعامل کی مثال ہے۔



13.10 ایرومیٹک مرکبات

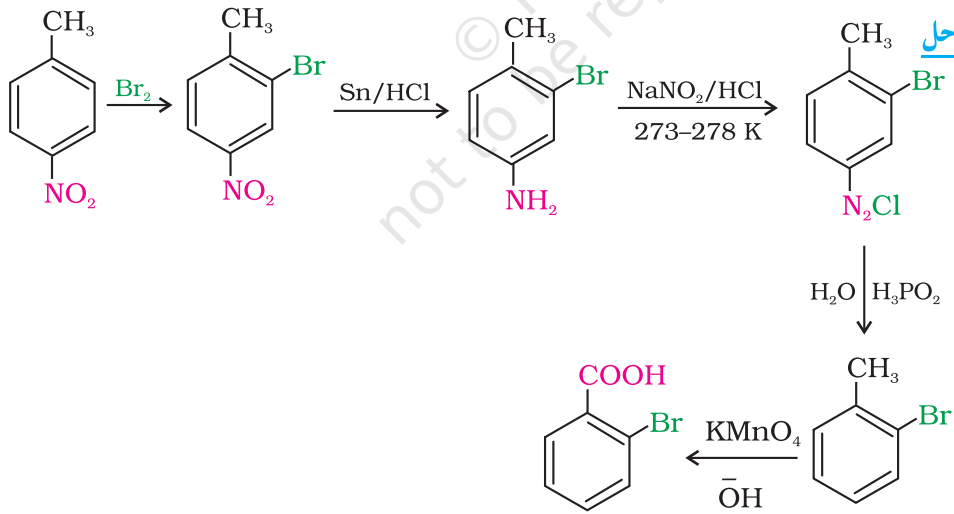
کی تالیف میں
ڈائی ایزوہینزین نمکوں
کی اہمیت

(Importance of
Diazonium Salts in
Synthesis of Aromatic
Compounds)

مذکورہ بالا تعاملات سے یہ بات واضح ہے کہ ڈائی ایزوہینزین نمک ایرومیٹک رنگ پر -CN، -I، -Br، -Cl، -F، -NO₂، -OH، -NH₂ گروپوں کو متعارف کرانے کے لیے بہترین انٹرمیڈیٹ ہیں۔ ایرائل فلورائڈ اور آیوڈائڈ براہ راست ہیلوہینیشن کے ذریعہ تیار نہیں کیے جاسکتے۔ سائٹوگروپ کو کلوروہینزین میں کلورین کے نیوکلیوفلک بدل کے ذریعہ متعارف نہیں کیا جاسکتا لیکن ڈائی ایزوہینزین نمک سے سائٹوہینزین (Cyanobenzene) کو باسانی حاصل کیا جاسکتا ہے۔ اس طرح دیگر گروپوں کے ذریعہ ڈائی ایزوگروپ کا بدل ایسے بدل شدہ ایرومیٹک مرکبات کو تیار کرنے میں مددگار ہوتا ہے جنہیں ہینزین میں براہ راست بدل یا بدل شدہ ہینزین کے ذریعہ نہیں بنایا جاسکتا۔

آپ 4-نائٹروٹولونین کو 2-بروموہینزینک ایسڈ میں کس طرح تبدیل کریں گے؟

مثال 13.5



متن پر مبنی سوالات

13.9 مندرجہ ذیل کو تبدیل کیجیے۔

(ii) اینیلین کو 1،3،5-ٹرائی بروہینزین میں

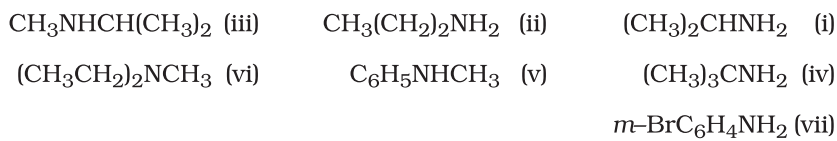
(i) 3-میٹھائل اینیلین کو 3-نائٹروٹولونین میں

امین، امونیا کے مشتق تصور کیے جاتے ہیں جنہیں ہائڈروجن ایٹموں کو الیکٹرون گروپوں سے بدل کر حاصل کیا جاتا ہے۔ امونیا کے ایک ہائڈروجن ایٹم کو بدلنے سے $R-NH_2$ قسم کی ساخت حاصل ہوتی ہے جسے پرائمری امین کہتے ہیں۔ سیکنڈری امین کی ساخت R_2NH یا $R-NHR$ قسم کی ہوتی ہے اور ٹرٹری امین کی ساخت R_3N ، RNR یا R_2NR قسم کی ہوتی ہے۔ سیکنڈری اور ٹرٹری امین سادہ امین کہلاتے ہیں اگر الیکٹرون اور ایرائل گروپ یکساں ہیں۔ اگر گروپ غیر یکساں ہیں تو امین مخلوط (Mixed) کہلاتے ہیں۔ امونیا کی طرح نینوں قسم کے امین میں نائٹروجن ایٹم پر ایک بغیر سا جھے کا الیکٹران جوڑا ہوتا ہے جس کی وجہ سے یہ لیوکس اساس کے جیسا طرز عمل ظاہر کرتے ہیں۔

امین عام طور سے نائٹرو مرکبات، ہیلائڈ، ایمائڈ، ایمائڈ (IMdes) وغیرہ سے بنتے ہیں۔ یہ ہائڈروجن بندش کو ظاہر کرتے ہیں جس سے ان کی طبعی خصوصیات متاثر ہوتی ہیں۔ الیکٹرون امین میں الیکٹران ریلیزنگ، اسٹیئرک اور ہائڈروجن بندش عوامل کا مجموعی اثر پروٹک قطبی محلول میں بدل شدہ امونیم کیٹ آئن کے استحکام کو متاثر کرتا ہے جس کی وجہ سے امین کی اساسی نوعیت متاثر ہوتی ہے۔ الیکٹرون امین، امونیا کے مقابلے قوی اساس ہوتے ہیں۔ ایروینک امین میں الیکٹران ریلیزنگ اور وڈرائنگ گروپ بالترتیب ان کی اساسی خصوصیت کو اور زیادہ کم کر دیتے ہیں۔ اینیلین، امونیا کے مقابلے کمزور اساس ہے۔ امین کے تعاملات نائٹروجن پر بغیر سا جھے کے الیکٹران جوڑوں کی دستیابی پر منحصر ہوتے ہیں۔ تعاملات کی قسم پر، نائٹروجن ایٹم پر ہائڈروجن ایٹموں کی تعداد کا اثر اور ماحصلات کی نوعیت پرائمری، سیکنڈری اور ٹرٹری امین کی شناخت اور ان کے درمیان فرق کرنے کے لیے ذمہ دار ہے۔ p-ٹولوئین سلفونیل کلورائیڈ کا استعمال پرائمری، سیکنڈری اور ٹرٹری امین کی شناخت میں کیا جاتا ہے۔ ایروینک رنگ ایروینک امین کی تعاملت میں اضافہ کر دیتا ہے۔ ایروینک امین کی تعاملت کو ایسائیٹیشن عمل (Acylation process) کے ذریعہ کنٹرول کیا جاسکتا ہے۔ یعنی ایسینائل کلورائیڈ یا ایسینک این ہائڈرائڈ سے تعامل کے ذریعہ۔ ٹرائی میتھائل امین جیسے ٹرٹری امین کا استعمال حشرات کو متوجہ کرنے والے مادے کے طور پر کیا جاتا ہے۔

ایرائل ڈائی ایزونیم نمک جنہیں عام طور سے ایرائل امین سے حاصل کیا جاتا ہے، ڈائی ایزونیم گروپ کو متعدد قسم کے نیوکلیوفائل سے بدل دیتے ہیں اور ڈائی ایزونیم گروپ کی تحویلی علاحدگی کے ذریعہ ایرائل ہیلائڈ، سائنائڈ، فینال اور اریٹس کو تیار کرنے کے مفید طریقے فراہم کرتے ہیں۔ فینال یا ایرائل امین کے ساتھ ایرائل ڈائی ایزونیم نمکوں کے تعاملات ایزوڈائی (Azodyes) کی تشکیل کرتے ہیں۔

13.1 مندرجہ ذیل مرکبات کے IUPAC کے نام لکھیے اور ان کی درجہ بندی پرائمری، سیکنڈری اور ٹرٹری امین کے تحت کیجیے۔



13.2 مرکبات کے مندرجہ ذیل جوڑوں کے درمیان فرق کرنے کے لیے کیمیائی ٹیسٹ لکھیے۔

- (i) میتھائل امین اور ڈائی میتھائل امین (Methylamine and dimethylamine)
- (ii) سیکنڈری اور ٹرٹری امین (Secondary and tertiary amines)
- (iii) ایٹھائل امین اور اینیلین (Ethylamine and aniline)

(iv) اینیلین اور بینزائل امین (Aniline and benzylamine)

(v) اینیلین اور N- میتھائل اینیلین

13.3 مندرجہ ذیل کی وجہ بتائیے:

(i) اینیلین کی pK_b قدر میتھائل امین کے مقابلے زیادہ ہے۔

(ii) میتھائل امین پانی میں حل پذیر ہے جبکہ اینیلین غیر حل پذیر ہے۔

(iii) میتھائل امین پانی میں فیرک کلورائیڈ کے ساتھ تعامل کر کے آبی فیرک آکسائیڈ کا رسوب بناتا ہے۔

(iv) حالانکہ امینوگروپ ایرومیٹک الیکٹروفیلک بدل تعاملات میں آرتھو اور پییراڈائریکٹنگ ہیں لیکن اینیلین نائٹریشن کے نتیجے

میں اینیلین کی Substantial مقدار بناتی ہے۔

(v) اینیلین فریڈل کرافٹس تعامل نہیں کرتی۔

(vi) ایرومیٹک امین کے ڈائی ایزونیم نمک ایلیفٹیک امین کے مقابلے زیادہ مستحکم ہیں۔

(vii) پرائمری امین کی تالیف کے لیے گیبریل پی ایچ تھیلیمائیڈ تالیف (Gabriel phthalamide synthesis) کو کیوں ترجیح دی جاتی ہے؟

13.4 مندرجہ ذیل کو مرتب کیجیے:

(i) pK_b قدروں کی گھٹی ہوئی ترتیب میں

$C_6H_5NH_2$ اور $(C_2H_5)_2NH$ ، $C_6H_5NHCH_3$ ، $C_2H_5NH_2$

(ii) اساسی قوت کی بڑھتی ہوئی ترتیب میں

CH_3NH_2 اور $(C_2H_5)_2NH$ ، $C_6H_5N(CH_3)_2$ ، $C_6H_5NH_2$

(iii) اساسی قوت کی بڑھتی ہوئی ترتیب میں

(a) اینیلین، p- نائٹرو اینیلین اور p- ٹولوئیڈین

(b) $C_6H_5CH_2NH_2$ ، $C_6H_5NHCH_3$ ، $C_6H_5NH_2$

(iv) گہسی حالت میں اساسی قوت کی گھٹی ہوئی ترتیب میں

NH_3 اور $(C_2H_5)_3N$ ، $(C_2H_5)_2NH$ ، $C_2H_5NH_2$

(v) نقطہ جوش کی بڑھتی ہوئی ترتیب میں

$C_2H_5NH_2$ ، $(CH_3)_2NH$ ، C_2H_5OH

(vi) پانی میں حل پذیری کی بڑھتی ہوئی ترتیب میں

$C_2H_5NH_2$ ، $(C_2H_5)_2NH$ ، $C_6H_5NH_2$

13.5 آپ مندرجہ ذیل کو کس طرح تبدیل کریں گے:

(i) اتھنائک ایسڈ کو متھین امین میں

(ii) ہیکسین نائٹرائل کو 1- امینو پینٹین میں

(iii) میتھائل کو اتھنائک ایسڈ میں

- (iv) ایتھین امین کو ایتھین امین میں
 (v) ایتھنائٹک ایسڈ کو پروپینائٹک ایسڈ میں
 (vi) میتھین امین کو ایتھین امین میں
 (vii) نائٹرو میتھین کو ڈائی میتھائل امین میں
 (viii) پروپینائٹک ایسڈ کو ایتھنائٹک ایسڈ میں

13.6 پرائمری، سیکنڈری اور تھرٹی امین کی شناخت کا طریقہ بیان کیجیے۔ ملوث تعاملات کی کیمیائی مساوات بھی لکھیے۔

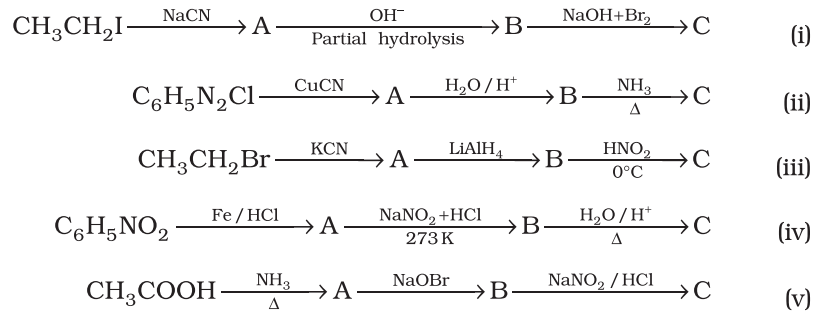
13.7 مندرجہ ذیل پر مختصر نوٹ لکھیے:

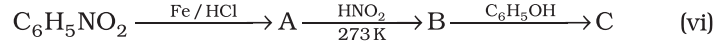
- (i) کاربل امین تعامل (Carbylamine reaction)
 (ii) ڈائی ایزوٹائزیشن (Diazotisation)
 (iii) ہاف مین کاربرو میمائڈ تعامل (Hoffmann's bromamide reaction)
 (iv) کپلنگ تعامل (Coupling reaction)
 (v) امونولیسس (Ammonolysis)
 (vi) ایسیٹائلیشن (Acetylation)
 (vii) گیبریل پی ایچ تھیلیمائڈ تالیف (Gabriel phthalimide synthesis)

13.8 مندرجہ ذیل تبدیلیاں انجام دیجیے:

- (i) نائٹرو بینزین کی بینزوائٹک ایسڈ میں
 (ii) بینزین کی m -بروموفینال میں
 (iii) بینزوائٹک ایسڈ کی اینیلین میں
 (iv) اینیلین کی 2،4،6-ٹرائی بروموفلورو بینزین میں
 (v) بینزائل کلورائیڈ کی 2-فینائل ایتھین امین میں
 (vi) کلورو بینزین کی p -کلورو اینیلین میں
 (vii) اینیلین کی p -برومو اینیلین میں
 (viii) بینزائٹک ایسڈ کی ٹولوئن میں
 (ix) اینیلین کی بینزائل الکل میں

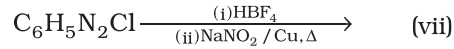
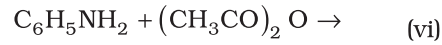
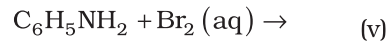
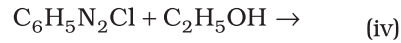
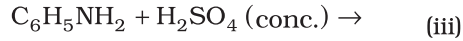
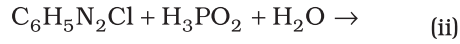
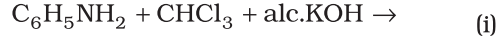
13.9 مندرجہ ذیل تعاملات میں A، B اور C کی ساختیں لکھیے:





13.10 ایک ایرومیٹک مرکب A آبی امونیا سے تعامل کر کے اور گرم کرنے پر مرکب B بناتا ہے جو کہ Br_2 اور KOH سے تعامل کر کے مرکب C بناتا ہے جس کا سالماتی فارمولہ $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ ہے۔ مرکب A، B اور C کی ساختیں اور IUPAC نام لکھیے۔

13.11 مندرجہ ذیل تعاملات کو مکمل کیجیے:



13.12 ایرومیٹک پرائمری امین کو گبریل پی ایچ تھیلیمانڈ تالیف کے ذریعہ تیار کیوں نہیں کیا جاسکتا؟

13.13 نائٹرس ایسڈ کے ساتھ (i) ایرومیٹک اور (ii) ایلیفیٹک پرائمری امین کے تعاملات لکھیے۔

13.14 مندرجہ ذیل ہر ایک کی تشریح کیجیے:

(i) امین قابل موازنہ سالماتی کمیت والے الکوحل کے مقابلے کم تیزابی کیوں ہیں؟

(ii) پرائمری امین کے نقطہ جوش ٹرٹری امین کے مقابلے زیادہ کیوں ہیں؟

(iii) ایلیفیٹک امین، ایرومیٹک امین کے مقابلے قوی اساس کیوں ہیں؟

متن پر مبنی کچھ سوالوں کے جوابات

