

اکائی 13

امین (Amines)



5263CH13

مقاصد

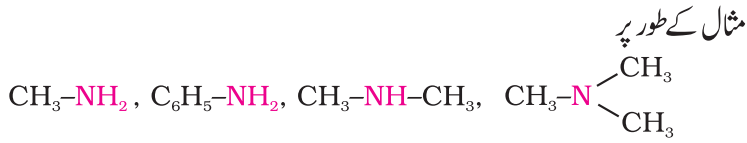
- اس اکائی کا مطالعہ کرنے کے بعد آپ اس قابل ہو جائیں گے کہ
- امین کو پرائڈل ساخت والے امونیا کے مشتقوں کے طور پر بیان کر سکیں گے؛
- امین کی درجہ بندی پرائمری، سیکنڈری اور ٹرٹری کے تحت کر سکیں گے؛
- عام نام اور IUPAC نظام کے تحت امین کے نام رکھ سکیں گے؛
- امین تیار کرنے کے اہم طریقوں کو بیان کر سکیں گے؛
- 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 ایرومیٹک 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 ریشموں کی تالیف میں انٹرمیڈیٹ کے طور پر کیا جاتا ہے۔“

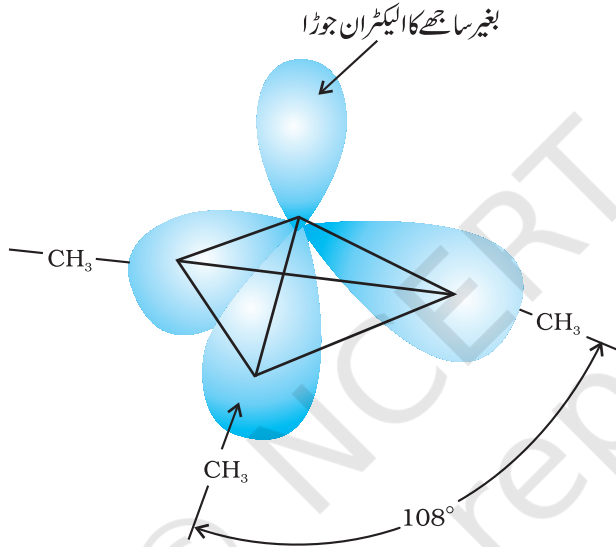
امین نامیاتی مرکبات کا ایک اہم زمرہ تشکیل دیتے ہیں جسے امونیا کے سالمہ میں ایک یا زیادہ ہائڈروجن ایٹموں کو الکائل / ایرائل گروپ / گروپوں سے بدل کر اخذ کیا جاتا ہے۔ قدرتی طور پر یہ پروٹین، وٹامن، الکلیلائڈ (Alkaloids) اور ہارمون کی شکل میں پائے جاتے ہیں۔ پائمر، رنگ (Dyes) اور دوائیں امین کی تالیفی مثالیں ہیں۔ حیاتیاتی اعتبار سے سرگرم دوا مرکبات ایڈرینالین (Adrenaline) اور ایفڈرین (Ephadrin) (دونوں سیکنڈری امینو گروپ 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 انسٹھسیا (Anaesthesia) کے طور پر کیا جاتا ہے۔ بیناڈرل (Benadryl) ایک جانی پہچانی اینٹی ہسٹامینک (Antihistaminic) دوا ہے، یہ بھی ٹرٹری امینو گروپ پر مشتمل ہوتی ہے۔ کوانٹرنری (Quaternary) امونیم نمک کا استعمال سرفیکٹینٹ (Surfactants) کے طور پر کیا جاتا ہے۔ ڈائی ایزونیم نمک کا استعمال متعدد ایرومیٹک 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 الکائل اور / یا ایرائل گروپوں سے بدل کر حاصل کیا جاتا ہے۔

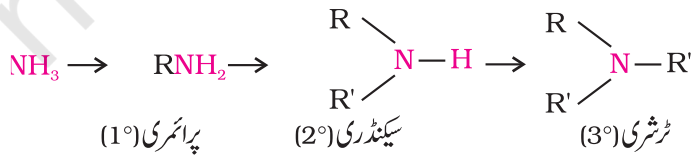


امونیا کی طرح امین کا نائٹروجن ایٹم بھی سہ گرتی (Trivalent) ہوتا ہے اور اس کے پاس الیکٹرانوں کا ایک بغیر سا جھے کا جوڑا ہوتا ہے۔ امین میں نائٹروجن اریٹل sp^3 مخلوط شدہ ہوتے ہیں اور امین کی جیومیٹری پیرامڈل (Pyramidal) ہوتی ہے۔ نائٹروجن کے تینوں sp^3 مخلوط شدہ اریٹل میں سے ہر ایک ہائڈروجن یا کاربن کے اریٹل پر منطبق ہوتا ہے جس کا انحصار امین کی ترکیب پر ہوتا ہے۔ سبھی امین میں نائٹروجن کا چوتھا اریٹل 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 ایریل 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 / ایریل (R) گروپ کے ذریعہ ہٹا دیا جائے تو کیا حاصل ہوگا؟ دوسرا الیکٹران / ایریل گروپ کے ذریعہ دیگر ہائڈروجن ایٹم کو ہٹانے پر ٹرٹیری امین حاصل ہوتا ہے۔ اگر سبھی الیکٹران یا ایریل 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)

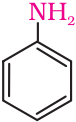
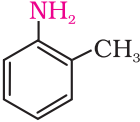
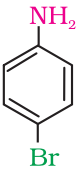
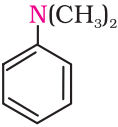
عام نظام کے تحت ایلیفٹک امین کے نام امین سے پہلے سابقہ الکائل گروپ لگا کر رکھے جاتے ہیں یعنی الکائل امین بحیثیت واحد لفظ (مثلاً میتھائل امین)۔ سیکنڈری اور ٹرٹری امین میں اگر دو یا زیادہ گروپ یکساں ہیں تو الکائل گروپ کے نام سے پہلے ڈائی یا ٹرائی جوڑ دیا جاتا ہے۔ IUPAC نظام کے تحت پرائمری امین کے نام الکین 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 $\text{CH}_3-\text{NHCH}_2-\text{CH}_3$ کا نام N میتھائل امین اور $(\text{CH}_3-\text{CH}_2)_3\text{N}$ کو 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۔

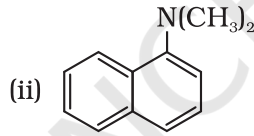
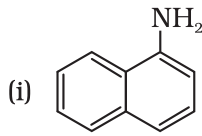
جدول 13.1 کچھ الکائل امین اور ایرائل امین کا تسمیہ

ایمین	عام نام	IUPAC نام
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	میتھائل امین	اتھین 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 اتھین 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 بنیزین امین
	O-ٹولوئین	2- میتھائل انیلین
	p- برومو انیلین	4- برومو بنیزین امین یا 4- برومو انیلین
	N,N- ڈائی میتھائل انیلین	N,N- ڈائی میتھائل بنیزین 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۔

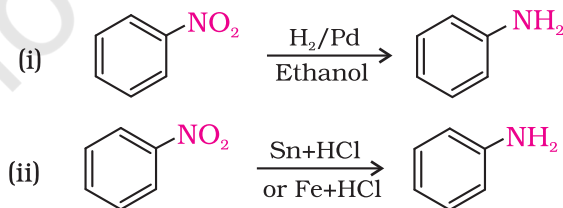
(iii) امین کے مختلف جوڑوں کے ذریعہ کس قسم کی آئسو میرزم ظاہر ہوتی ہے؟

امین مندرجہ ذیل طریقوں سے تیار کیے جاتے ہیں:

13.4 امین کی تیاری

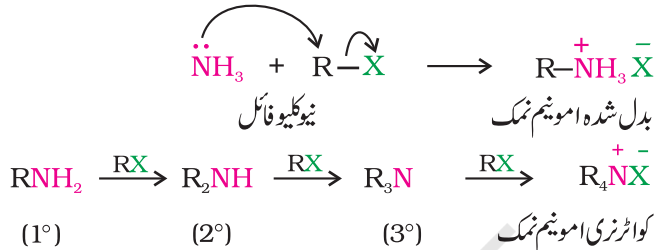
1. نائٹرو مرکبات کی تکسید (Reduction of nitro compounds)

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

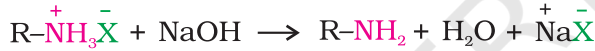


2. الکائل ہیلائڈوں کا امونولسس (Ammonolysis of alkyl halides)

آپ مطالعہ کر چکے ہیں (اکائی 10، کلاس XII) کہ الکائل یا ہیلائڈوں میں کاربن-ہیلوجن بانڈ نیوکیوفائل کے ذریعہ آسانی سے شکستہ ہو جاتے ہیں۔ اس طرح الکائل یا ہیلائڈ امونیا کے محلول میں استھنائک ایسڈ سے تعامل کر کے نیوکیوفلک بدل تعامل انجام دیتے ہیں جس میں ہیلوجن ایٹم امینو ($-NH_2$) 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 ہیلائڈ سے مزید تعامل کر کے سیکنڈری اور ٹرٹری امین بناتے ہیں اور بالآخر کواٹرنری امونیم نمک (Quaternary ammonium salts) بناتے ہیں۔



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



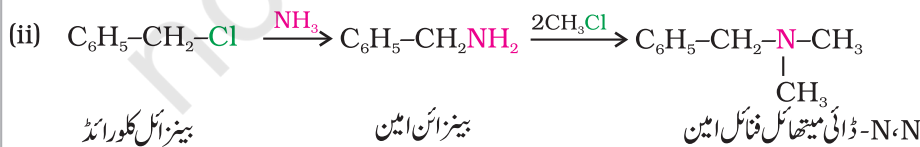
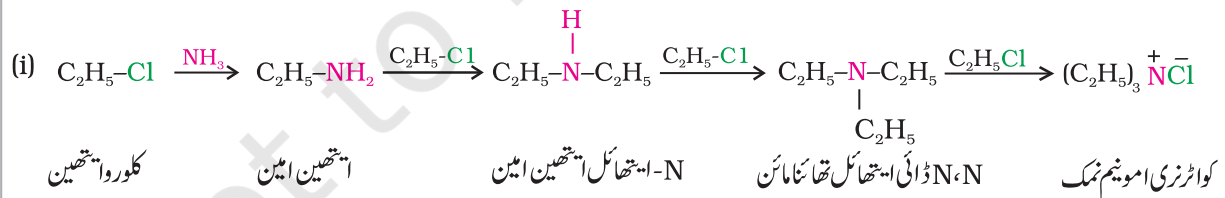
امونولسس کی ایک خامی یہ ہے کہ اس میں پرائمری، سیکنڈری اور ٹرٹری امین کا آمیزہ حاصل ہوتا ہے نیز کواٹرنری امونیم نمک بھی بنتا ہے۔ تاہم امونیا کو وافر مقدار میں لے کر پرائمری امین کو اہم حاصل کے طور پر حاصل کیا جاتا ہے۔ امین کے ساتھ ہیلائڈوں کی تعاملیتی ترتیب اس طرح ہے $RI > RBr > RCl$ ۔

مندرجہ ذیل تعاملات کے لیے کیمیائی مساواتیں لکھیے۔

(i) استھنائک NH_3 کا C_2H_5Cl کے ساتھ تعامل

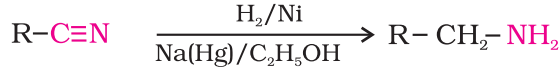
(ii) ہیلزائل کلورائیڈ کا امونولسس اور بننے والے امین کا CH_3Cl کے دو مولوں کے ساتھ تعامل

حل



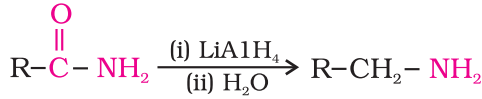
3. نائٹرائلس کی تحویل (Reduction of nitriles)

لیتھیم ایلومینیم ہائیڈرائڈ (LiAlH_4) کے ساتھ نائٹرائلس کی تحویل یا وسطی ہائیڈروجنیشن 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۔



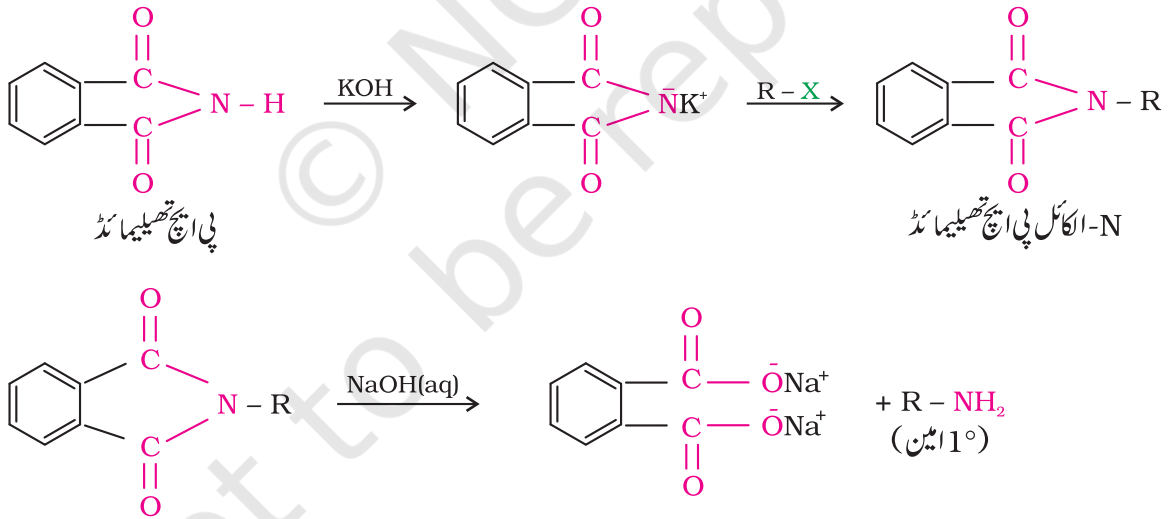
4. ایمائڈ کی تحویل (Reduction of amides)

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



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

گبریل تالیف کا استعمال پرائمری امین تیار کرنے کے لیے کیا جاتا ہے۔ پی ایچ تھیلیمائڈ (phthalimide)، اتھنائلک پوٹاشیم ہائیڈراکسائیڈ کے ساتھ تعامل کر کے پی ایچ تھیلیمائڈ کا پوٹاشیم نمک بناتا ہے جسے الکائل ہیلائڈ کے ساتھ گرم کرنے اور پھر قلعوی آب پاشیدگی کے ذریعہ نظیری پرائمری امین حاصل ہوتا ہے۔ ایرومیٹک پرائمری امین اس طریقے کے ذریعہ تیار نہیں کیے جاسکتے کیونکہ ایرائل ہیلائڈ پی ایچ تھیلیمائڈ کے ذریعہ بننے والے این آئن کے ساتھ نیوکلوفیلک بدل تعامل انجام نہیں دیتے۔

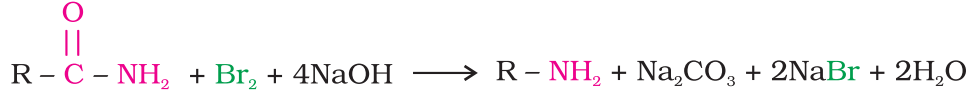


6. ہاف مین برومائیڈ ڈی گریڈیشن تعامل

(Hoffmann bromamide degradation reaction)

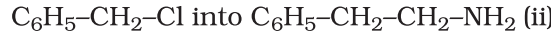
ہاف مین (Hoffmann) نے پرائمری امین کو تیار کرنے کا طریقہ ایجاد کیا جس میں ایمائڈ کا برومین کے ساتھ سوڈیم ہائیڈراکسائیڈ کے آبی یا اتھنائلک محلول میں تعامل کرایا جاتا ہے۔ اس الکائل یا ایرائڈ گروپ

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

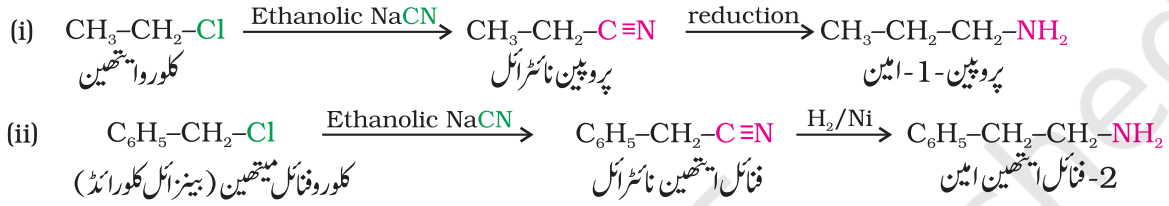


مثال 13.2

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 برومانڈ کے ذریعہ پروپین امین (Propanamine) بناتا ہے۔

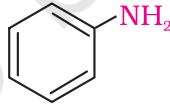
(ii) بیزیمائڈ کے ہاف مین ڈی گریڈیشن کے ذریعہ بننے والا امین۔

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



انیلین یا بیزین امین

متن پر مبنی سوالات

13.3 آپ مندرجہ ذیل تبدیلیاں کس طرح انجام دیں گے؟

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

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

(iii) $Cl-(CH_2)_4-Cl$ کی ہیکسین-1،6-ڈائی امین میں $[Cl-(CH_2)_4-Cl \text{ into hexan-1,6-diamine}]$

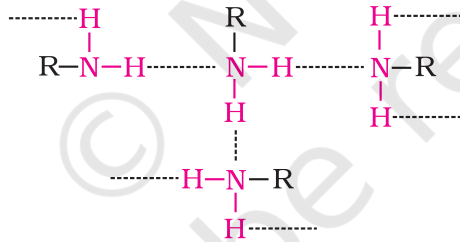
نچلے ایلیفٹک امین گسیں ہیں جن میں مچھلیوں جیسی بو آتی ہے تین یا زیادہ کاربن ایٹم والے پرائمری امین رقیق ہیں اور اونچے امین ٹھوس ہوتے ہیں۔ اینیلین اور دیگر ایرائل امین عام طور سے بے رنگ ہوتے ہیں لیکن ذخیرہ کرنے پر فضائی تفسید کی وجہ سے رنگین ہو جاتے ہیں۔

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 ہائڈروفوبک الیکٹرک 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 محلول جیسے الکول، ایتھر اور بینزین میں حل پذیر ہیں۔ آپ کو یاد ہوگا کہ الکول، امین کے مقابلے میں زیادہ قطبی ہوتے ہیں اور امین کے مقابلے میں 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 میں پرائمری امین میں زیادہ ہے کیونکہ اس میں ہائڈروجن بانڈ کی تشکیل کے لیے دو ہائڈروجن ایٹم دستیاب رہتے ہیں۔ ٹرٹیری 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:

ٹرٹیری > 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۔

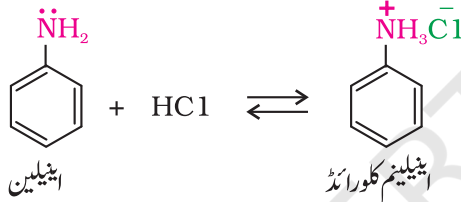
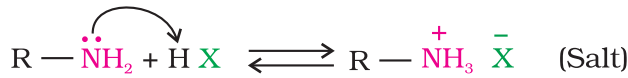
جدول 13.2 یکساں سالماتی کمیتوں والے امین، الکول اور لکینس کے نقطہ جوش کا موازنہ

نمبر شمار	مرکب	مولر کمیت	b.p./K
1.	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$	73	350.8
2.	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	73	329.3
3.	$\text{C}_2\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$	73	310.5
4.	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	72	300.8
5.	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$	74	390.3

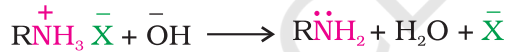
نائٹروجن اور ہائڈروجن ایٹموں کے درمیان برقی منفیت میں فرق اور نائٹروجن ایٹم پر الیکٹرانوں کے بغیر ساجھے کے جوڑے کی موجودگی امین کو تعامل پذیر بنادیتی ہے۔ نائٹروجن ایٹموں سے منسلک ہائڈروجن ایٹموں کی تعداد بھی امینوں کے تعامل کرنے کے طریقہ کا تعین کرتی ہے۔ اسی لیے پرائمری ($-NH_2$)، سیکنڈری ($>N-H$)، اور 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 اتھیر 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۔



$$K = \frac{[R-\overset{+}{N}H_3][OH^-]}{[R-\ddot{N}H_2][H_2O]}$$

$$\text{or } K[H_2O] = \frac{[R-\overset{+}{N}H_3][OH^-]}{[R-\ddot{N}H_2]}$$

$$\text{or } K_b = \frac{[R-\overset{+}{N}H_3][OH^-]}{[R-\ddot{N}H_2]}$$

$$pK_b = -\log K_b$$

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۔ ایلیفٹک امین امونیا کے مقابلے قوی اساس ہیں کیونکہ الکائل 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 ایرومیٹک امین ایرائل گروپ کی الیکٹران وڈرائنگ نوعیت کی وجہ سے امونیا کے مقابلے کمزور اساس ہوتے ہیں۔

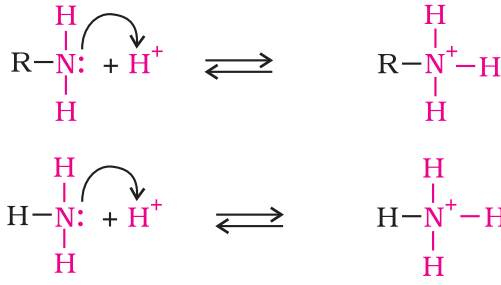
جدول 13.3 آبی فیز میں امین کی pKb قدریں

امین کے نام	pK _b
میٹھین امین	3.38
N-متھائل میٹھین امین	3.27
N,N-ڈائی متھائل میٹھین امین	4.22
ایٹھین امین	3.29
N-ایٹھائل ایٹھین امین	3.00
N,N-ڈائی ایٹھائل ایٹھین امین	3.25
بیزین امین	9.38
فنائل میٹھین 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 K_b قدروں کی ترجمانی کرنے کی کوشش کریں گے تو آپ کو کچھ بے قاعدگیاں نظر آسکتی ہیں۔ امالی اثر کے علاوہ سولویشن 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۔

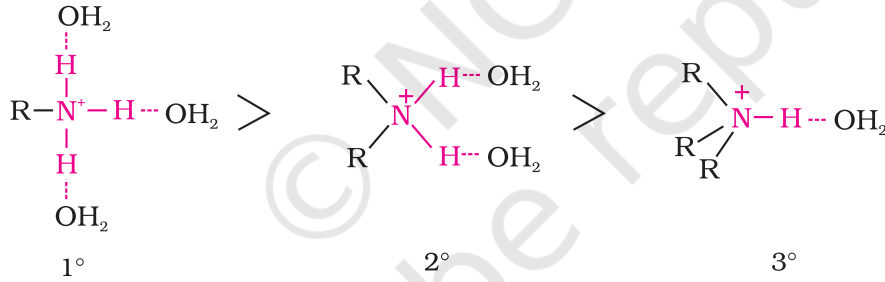
امین کا ساخت اساسیت تعلق (Structure-basicity relationship of amines)
امین کی اساسیت کا تعلق ان کی ساخت سے ہے۔ امین کی اساسی خصوصیت اس بات پر منحصر ہوتی ہے کہ یہ ایسڈ سے پروٹان حاصل کر کے کتنی آسانی سے کیٹ آئن بناتے ہیں۔ امین سے متعلق کیٹ آئن جتنا زیادہ مستحکم ہوگا امین اتنا ہی زیادہ اساسی ہوگا۔

(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۔

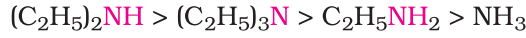


الکائل گروپ کی الیکٹران خارج کرنے کی نوعیت کی وجہ سے یہ (R) الیکٹرانوں کو نائٹروجن کی طرف دھکیلتا ہے اور ایسڈ کے پروٹان کے ساتھ ساجھا کرنے کے لیے بغیر ساجھے کا الیکٹران جوڑا دستیاب کراتا ہے علاوہ ازیں امین سے بننے والا بدل امونیم آئن الکائل گروپ کے +I اثر کے ذریعہ مثبت چارج کے انتشار کی وجہ سے مستحکم 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 ایلیفٹک 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۔ ٹرشری 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 گھٹتی ہوئی ترتیب اور سولولیشن کے ذریعہ آئنوں کا استحکام

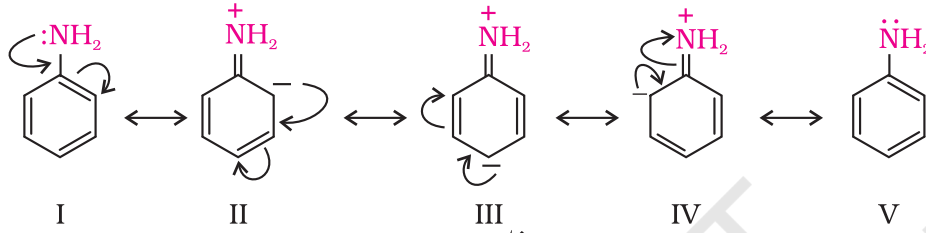


بدل امونیم کیٹ آئن کا استحکام جتنا زیادہ ہوگا نظری امین اتنا ہی قوی اساس ہونا چاہیے۔ اس طرح ایلیفٹک امین کی اساسیت کی ترتیب یوں ہونی چاہیے: پرائمری < سیکنڈری < ٹرشری جو کہ امالی اثر پر مبنی ترتیب کے برعکس ہے۔ دوسرے یہ کہ جب الکائل گروپ چھوٹا ہو جیسے کہ CH₃۔ گروپ تو H-بندش کے تئیں کوئی اسٹیرک رکاوٹ نہیں 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 استھائل بدل امین کی اساسی قوت کی ترتیب مندرجہ ذیل ہے:

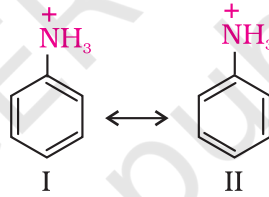


(b) ایرائل امین بالمقابل امونیا (Arylamines versus ammonia)

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 سا جھے 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 گمک ساختیں لکھتے ہیں تو آپ دیکھیں گے کہ اینیلین مندرجہ ذیل پانچ ساختوں کی گمک مخلوط ہے۔

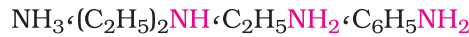


دوسری طرف پروٹان حاصل کر کے بننے والا اینیلینیم آئن صرف دو گمک ساختیں ظاہر کرتا ہے (Kekule)۔



ہم جانتے ہیں کہ گمک ساختوں کی تعداد جتنی زیادہ ہوگی استحکام اتنا ہی زیادہ ہوگا۔ اس طرح آپ یہ نتیجہ اخذ کر سکتے ہیں کہ اینیلین (پانچ گمک ساختیں) اینیلین آئن کے مقابلے میں زیادہ مستحکم ہے۔ اس اینیلین یا دیگر ایروپٹک امین کی پروٹان حاصل کرنے کی صلاحیت یا اساسی نوعیت امونیا کے مقابلے میں 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 وڈر اننگ گروپ اساسی قوت کو کم کر دیتے ہیں۔

مندرجہ ذیل کو ان کی اساسی قوت کی گھٹتی ہوئی ترتیب میں لکھیے:



مذکورہ بالا امین اور امونیا کی اساسی قوت کی گھٹتی ہوئی ترتیب مندرجہ ذیل ہے:



مثال 13.4

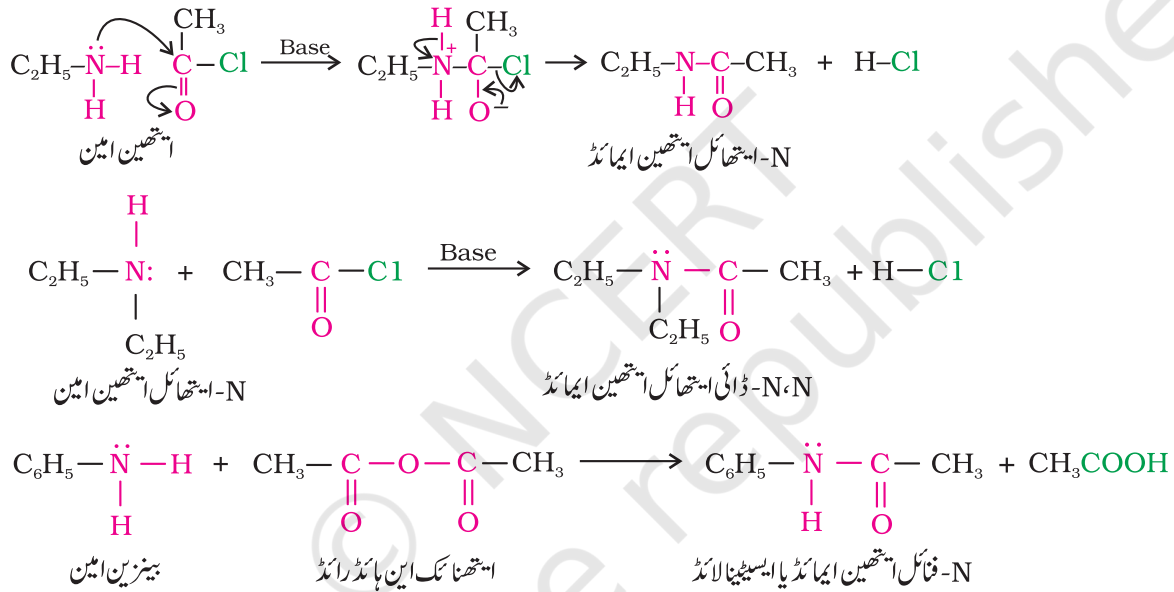
حل

2. الکائیلیشن (Alkylation)

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

3. ایسائیلیشن (Acylation)

ایلیفٹک اور ایرومیٹک پرائمری اور سیکنڈری امین نیوکیو فلک 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 NH_2 یا $N-H$ گروپ کے ہائڈروجن ایٹم کا ایسائل گروپ کے ذریعہ بدل کے طور پر تصور کر سکتے ہیں۔ ایسائیلیشن تعامل کے ذریعہ بننے والے ماحصلات 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 بنیزوئل کلورائیڈ (C_6H_5COCl) سے بھی تعامل کرتے ہیں یہ تعامل بنیزوئیلیشن (Benzoylation) کہلاتا ہے۔

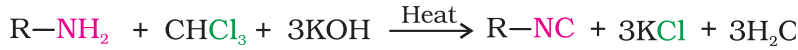


آپ امین اور کاربوکسلک ایسڈ کے مابین ہونے والے تعامل کے ماحصل کے بارے میں کیا سوچتے ہیں؟ یہ کمرہ کے درجہ حرارت پر امین کے ساتھ نمک بناتے ہیں۔

4. کاربل امین تعامل (Carbylamine reaction)

ایلیفٹک اور ایرومیٹک امین کو کلوروفارم اور ایتھنائٹک پوٹاشیم ہائڈروکسائیڈ کے ساتھ گرنے پر آکسو سائنائڈ یا کاربل امین (Carbylamine) بنتے ہیں جو کہ بدبودار اشیا ہیں۔ سیکنڈری اور تشری امین اس قسم کا تعامل

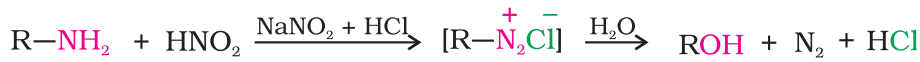
نہیں کرتے۔ یہ تعامل کاربل امین تعامل یا آکسوسائٹائڈ ٹیسٹ کہلاتا ہے اور پرائمری امین کی جانچ میں اس کا استعمال کیا جاتا ہے۔



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۔



اینیلین

بیزین ڈائی ایزونیم کلورائیڈ

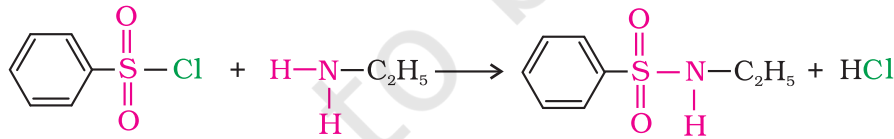
سیکنڈری اور ترضری امین نائٹروس ایسڈ کے ساتھ مختلف انداز میں تعامل کرتے ہیں۔

6. ایرائل سلفونل کلورائیڈ کے ساتھ تعامل

(Reaction with arylsulphonyl chloride)

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

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

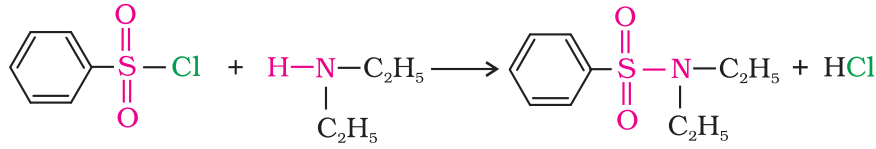


N-ہتھائل بیزین سلفونیامائیڈ

(الکالی میں حل پذیر)

سلفونیامائیڈ (Sulphonamide) میں نائٹروجن سے منسلک ہائڈروجن قوی البیکٹران وڈرائنگ 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 ہتھائل بیزین سلفونیامائیڈ بناتا ہے۔



N,N-ڈائی ایتھائل بیسزین سلفونائڈ

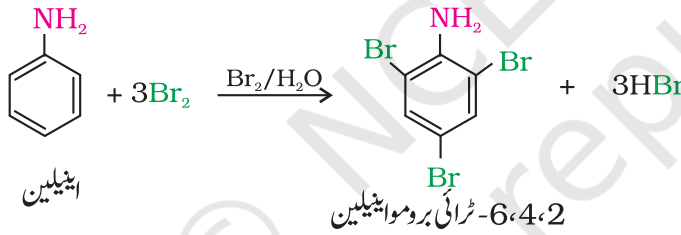
کیونکہ N,N-ڈائی ایتھائل بیسزین سلفونائڈ میں نائٹروجن ایٹم سے کوئی بھی ہائڈروجن ایٹم منسلک نہیں ہوتا، اسی لیے یہ تیزابی نہیں ہے اور القلی میں غیر حل پذیر ہے۔

(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۔

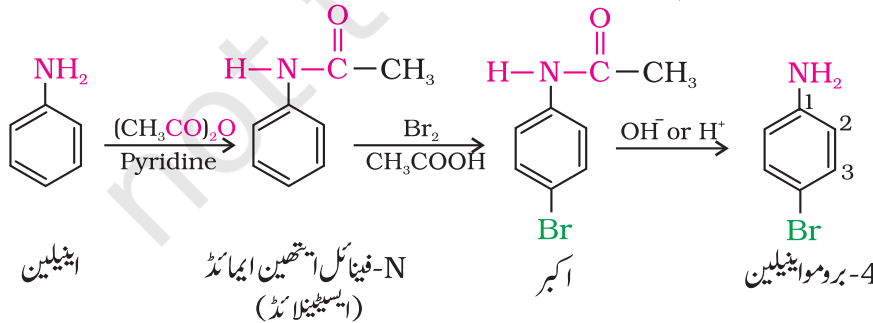
7. الیکٹروفیلک بدل (Electrophilic substitution)

آپ پہلے ہی پڑھ چکے ہیں کہ اینیلین پانچ ساختوں کی گمک مخلوط ہے۔ ان ساختوں میں آپ سب سے زیادہ الیکٹران کثافت کہاں پائیں گے؟ -NH₂ گروپ کے آرتھو اور پیرو مقامات بہت زیادہ الیکٹران کثافت کے مرکز بن جاتے ہیں۔ اس طرح -NH₂ گروپ آرتھو اور پیرو اڈائیٹنگ ہے اور طاقوراکیٹوٹنگ گروپ ہے۔

(a) برومینیشن (Bromination): اینیلین کمرہ کے درجہ حرارت پر برومین وائر سے تعامل کر کے 2،4،6-ٹرائی برومو اینیلین کا سفید رسوب بناتی ہے۔



ایروٹک امین کے الیکٹروفیلک تعامل کے دوران سب سے اہم مسئلہ یہ ہے کہ ان کی تعاملیت بہت زیادہ ہے۔ بدل آرتھو اور پیرو مقامات پر واقع ہونے کا رجحان رکھتا ہے۔ اگر ہم مونو بدل اینیلین مشتق تیار کرنا چاہتے ہیں تو -NH₂ گروپ کے ایکٹیوٹنگ اثر پر کس طرح قابو پایا جاسکتا ہے۔ ایسیٹک ایسڈ کے ساتھ ایسانیلیشن کے ذریعہ -NH₂ 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۔

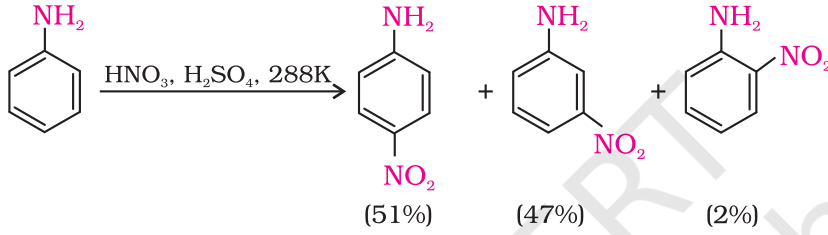


ایسٹینیلڈ (Acetanilide) کی نائٹروجن پر الیکٹرانوں کا لون پیئر (Lone pair) گمک کی وجہ سے آکسیجن ایٹم کے ساتھ باہمی عمل کرتا ہے جیسا کہ ذیل میں دکھایا گیا ہے:

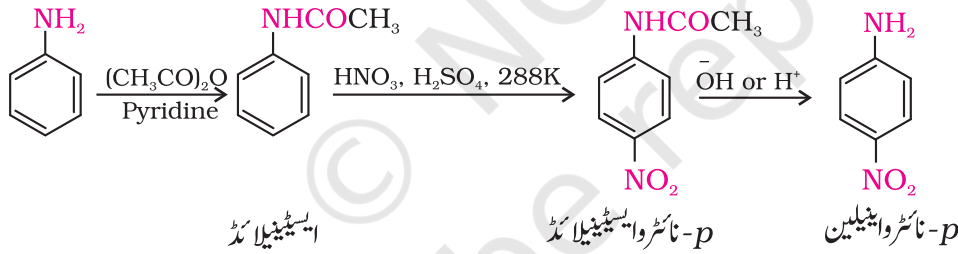


اس طرح نائٹروجن پر الیکٹرانوں کا لون پیئر گمک کے ذریعہ بینزین رنگ پر عطیہ کے لیے کم دستیاب رہتا ہے۔ اسی لیے NHCOCH_3 کا ایکٹیویٹنگ اثر امینوگروپ کے مقابلے کم ہے۔

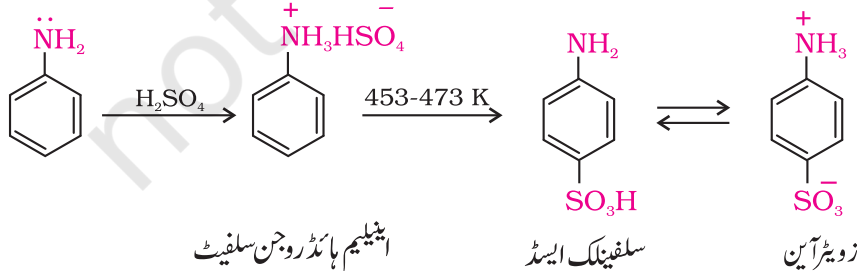
(b) نائٹریشن (Nitration): اینیلین کے براہ راست نائٹریشن سے نائٹرو مشنتوں کے علاوہ ٹیری تکسیدی ماحصلات (Tarry oxidation product) بنتے ہیں۔ علاوہ ازیں شدید تیزابی میڈیم میں اینیلین کے پروٹونیشن سے اینیلینیم آئن بنتا ہے جو کہ میٹا ڈائریکٹنگ ہے۔ اسی لیے آرٹھو اور پیرو مشنتوں کے علاوہ میٹا مشنتوں کی بھی قابل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



تاہم ایسیک این ہائڈرائڈ کے ساتھ NH_2 گروپ کے ایسٹیلیشن 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۔



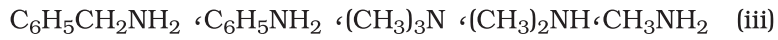
(c) سلفونیشن (Sulphonation): اینیلین مرکب سلفیورک ایسڈ سے تعامل کر کے اینیلینیم ہائڈروجن سلفیٹ (Anilinium hydrogensulphate) بناتی ہے جسے 453-473 K پر سلفیورک ایسڈ کے ساتھ گرم کرنے پر پیرامینو بینزین سلفونک ایسڈ حاصل ہوتا ہے جسے عام طور سے سلفینک ایسڈ (Sulphanilic acid) کے نام سے جانا جاتا ہے۔



اینیلین فریڈل کرافٹ تعامل (الکلیشن اور ایسیلٹیشن) نہیں کرتا کیونکہ یہ ایلیمینیم کلورائیڈ (لیوٹس ایسڈ، جو کہ وسیط کے طور پر استعمال کیا جاتا ہے) کے ساتھ نمک بنالیتا ہے۔ اس وجہ سے اینیلین کی نائٹروجن پر مثبت چارج آجاتا ہے اور اس طرح یہ مزید تعامل کے لیے ڈی ایکٹیویٹنگ 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 آئیوڈائیڈ کی وافر مقدار کے ساتھ اینیلین کے آخری الکلیشن ماحصل کے تعاملات لکھیے۔

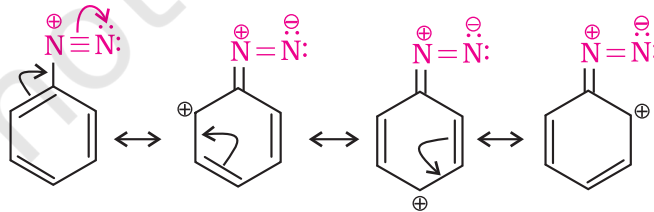
13.7 بیزنزول کلورائیڈ کے ساتھ اینیلین کا کیمیائی تعامل لکھیے اور بننے والے ماحصل کا نام بھی لکھیے۔

13.8 C₃H₉N 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۔

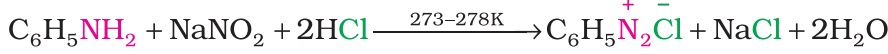
II - ڈائی ایزونیم نمک (Diazonium Salts)

ڈائی ایزونیم نمکوں کا جنرل فارمولہ R N₂⁺ X⁻ ہے جہاں R الکائل گروپ کے لیے ہے اور X⁻ آئن Cl⁻ ، Br⁻ ، BF₄⁻ ، HSO₄⁻ وغیرہ۔ ان کے نام پیری ہائڈروکاربن (جن سے انھیں بنایا جاتا ہے) کے نام کے بعد ڈائی ایزونیم لگا کر اور پھر این آئن کا نام جیسے کلورائیڈ، ہائڈروجن سلفیٹ وغیرہ لکھ کر رکھا جاتا ہے۔ N₂⁺ گروپ ڈائی ایزونیم گروپ کہلاتا ہے۔ مثال کے طور پر Cl⁻ پر C₆H₅ N₂⁺ کا نام بیزنزین ڈائی ایزونیم کلورائیڈ ہے اور C₆H₅N₂⁺ + HSO₄⁻ کا نام بیزنزین ڈائی ایزونیم ہائڈروجن سلفیٹ 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۔



بنیزین ڈائی ایزونیم کلورائیڈ 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۔



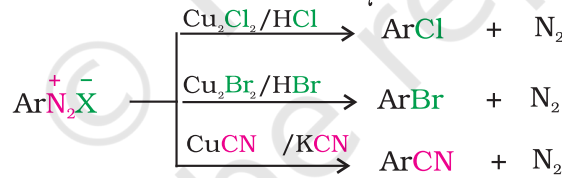
بنیزین ڈائی ایزونیم کلورائیڈ بے رنگ کرسٹل ٹھوس ہے۔ یہ پانی میں بہت تیزی سے حل ہو جاتا ہے اور ٹھنڈے پانی میں مستحکم رہتا ہے، لیکن گرم پانی سے تعامل کرتا ہے، خشک حالت میں آسانی سے تحلیل ہو جاتا ہے۔ بنیزین ڈائی ایزونیم فلورو بوریٹ پانی میں غیر حل پذیر ہے اور کمرہ کے درجہ حرارت پر مستحکم ہے۔

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 ایزو گروپ (Diazo group) قائم رہتا ہے۔

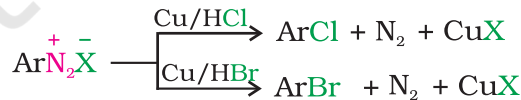
A. نائٹروجن کے ہٹاؤ سے وابستہ تعاملات (Reactions involving displacement of nitrogen)

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- ہیلائڈ اور سائنائڈ آئن کے ذریعہ ہٹاؤ: Br^- ، Cl^- اور CN^- نیوکلیوفائل Cu(II) آئن کی موجودگی میں آسانی کے ساتھ بنیزین رنگ پر پہنچ جاتے ہیں۔ یہ تعامل سینڈمیر تعامل (Sandmeyer reaction) کہلاتا ہے۔



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



سینڈمیر 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 بنیزین رنگ سے متعارف نہیں کرایا جاسکتا ہے۔ لیکن جب ڈائی ایزونیم نمک محلول پوٹاشیم آیوڈائیڈ سے تعامل کرتا ہے تو آیوڈو بنیزین حاصل ہوتی ہے۔

13.7 ڈائی ایزونیم نمکوں کو بنانے کا طریقہ

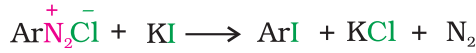
(Method of Preparation of Diazonium Salts)

13.8 طبعی خصوصیات

(Physical Properties)

13.9 کیمیائی تعاملات

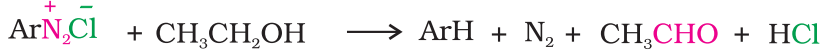
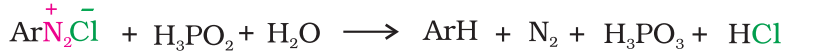
(Chemical Reactions)



3- فلورائڈ آئن کے ذریعہ ہٹاؤ (Replacement by fluoride ion): جب ایرین ڈائی ایزونیم کلورائیڈ کا تعامل فلوروبورک ایسڈ کے ساتھ کرایا جاتا ہے تو ایرین ڈائی ایزونیم فلوروبوریٹ کا رسوب حاصل ہوتا ہے جو گرم کرنے پر تحلیل ہو جاتا ہے اور ایرائل فلورائیڈ حاصل ہوتا ہے۔



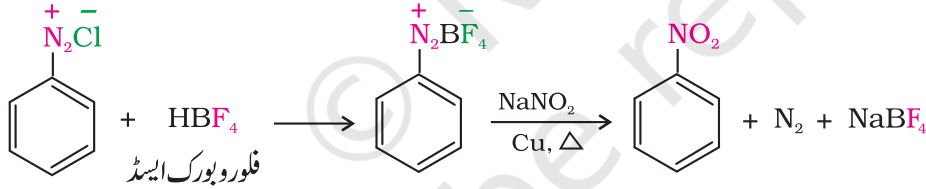
4- H کے ذریعہ ہٹاؤ (Replacement by H): ہائپوفاسفورس ایسڈ (فاسفینک ایسڈ) یا استھنل جیسے معتدل قسم کے تھوہلی ایجنٹ ڈائی ایزونیم نمکوں کی ایرین میں تھوہل کر دیتے ہیں اور خود بالترتیب فاسفورس ایسڈ اور استھنل میں تکسید ہو جاتے ہیں۔



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



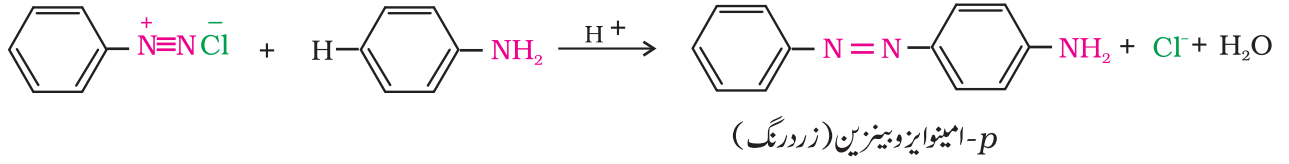
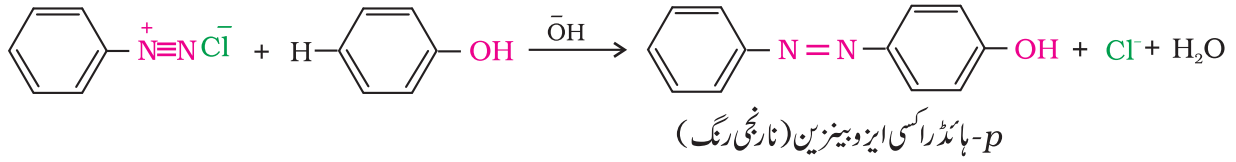
6- NO_2 گروپ کے ذریعہ ہٹاؤ (Replacement by NO_2 group): جب ڈائی ایزونیم فلوروبوریٹ کو کاپر کی موجودگی میں آبی سوڈیم نائٹریٹ محلول کے ساتھ گرم کیا جاتا ہے تو ڈائی ایزونیم گروپ کو NO_2 کے ذریعہ ہٹا دیا جاتا ہے۔



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

کپلنگ تعاملات (Coupling reactions)

ایزوماصلات 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۔ بینزین ڈائی ایزونیم کلورائیڈ جب فیئال (جس میں فیئال سالمہ اپنی پیرا پوزیشن پر ڈائی ایزونیم نمک کے ساتھ جفتہ کی شکل میں ہوتا ہے) سے تعامل کرتا ہے تو پیرا ہائڈراکسی ایزو بینزین حاصل ہوتی ہے۔ اس قسم کا تعامل کپلنگ تعامل (Coupling reaction) کہلاتا ہے۔ اسی طرح اینیلین کے ساتھ ڈائی ایزونیم نمک پیرا-امینو ایزو بینزین بناتا ہے۔ یہ ایک الیکٹروفیلک بدل تعامل کی مثال ہے۔



13.10 ایرومیٹک مرکبات

کی تالیف میں

ڈائی ایزونیم نمکوں

کی اہمیت

(Importance of Diazonium Salts in Synthesis of Aromatic Compounds)

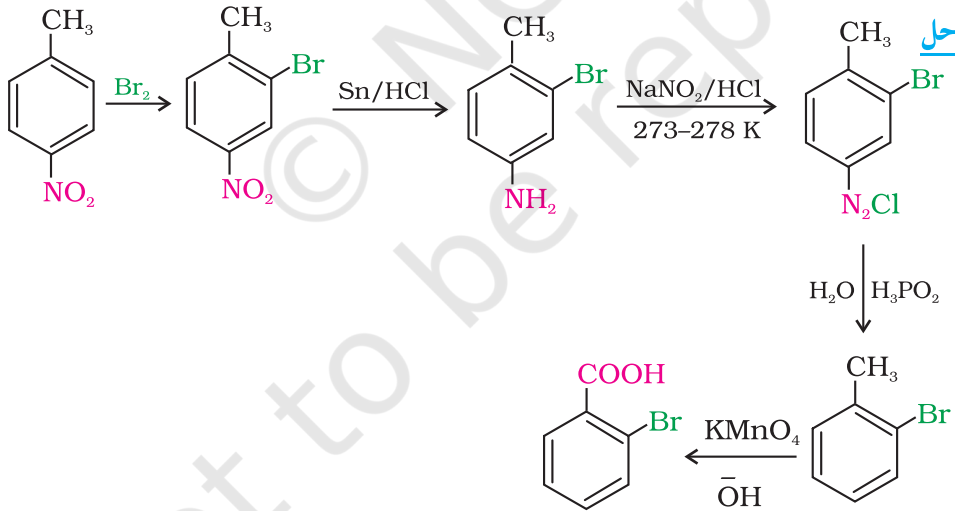
مذکورہ بالا تعاملات سے یہ بات واضح ہے کہ ڈائی ایزونیم نمک ایرومیٹک رنگ پر -CN، -I، -Br، -Cl، -F، -OH، -NO₂ گروپوں کو متعارف کرانے کے لیے بہترین اثر میڈیٹ ہیں۔

ایرائل فلورائیڈ اور آئیوڈائیڈ براہ راست ہیلو جینیشن کے ذریعہ تیار نہیں کیے جاسکتے۔ سائوگروپ کو کلورو بینزین میں کلورین کے نیوکلیوفک بدل کے ذریعہ متعارف نہیں کیا جاسکتا لیکن ڈائی ایزونیم نمک سے سائو بینزین (Cyanobenzene) کو آسانی 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 بینزین میں براہ راست بدل یا بدل شدہ بینزین کے ذریعہ نہیں بنایا جاسکتا۔

آپ 4-نائٹرو ٹولوئین کو 2-برومو بینزینک 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 برومو بینزین میں

(i) 3-میٹھاگل اینیلین کو 3-نائٹرو ٹولوئین میں

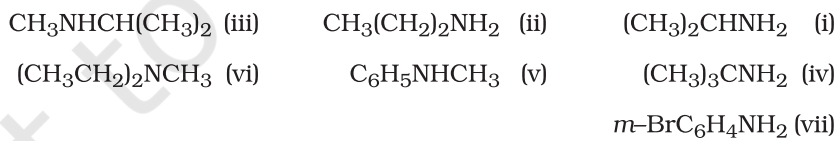
امین، امونیا کے مشتق تصور کیے جاتے ہیں جنہیں ہائڈروجن ایٹموں کو الکائل یا ایرائل گروپوں سے بدل کر حاصل کیا جاتا ہے۔ امونیا کے ایک ہائڈروجن ایٹم کو بدلنے سے $R-NH_2$ قسم کی ساخت حاصل ہوتی ہے جسے پرائمری امین کہتے ہیں۔ سیکنڈری امین کی ساخت R_2NH یا $R-NHR$ قسم کی ہوتی ہے اور ٹرٹری امین کی ساخت R_3N یا RNR_2 قسم کی ہوتی ہے۔ سیکنڈری اور ٹرٹری امین سادہ امین کہلاتے ہیں اگر الکائل اور ایرائل گروپ یکساں ہیں۔ اگر گروپ غیر یکساں ہیں تو امین مخلوط (Mixed) کہلاتے ہیں۔ امونیا کی طرح تینوں قسم کے امین میں نائٹروجن ایٹم پر ایک بغیر ساجھے کا الیکٹران جوڑا ہوتا ہے جس کی وجہ سے یہ لیوئس اساس کے جیسا طرز عمل ظاہر کرتے ہیں۔

امین عام طور سے نائٹرو مرکبات، ہیلانڈ، ایمائڈ، امانڈ (IMdes) وغیرہ سے بنتے ہیں۔ یہ ہائڈروجن بندش کو ظاہر کرتے ہیں جس سے ان کی طبعی خصوصیات متاثر ہوتی ہیں۔ الکائل 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۔ الکائل 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۔ امینیلین، امونیا کے مقابلے کمزور اساس ہے۔ امین کے تعاملات نائٹروجن پر بغیر ساجھے 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 تعاملیت میں اضافہ کر دیتا ہے۔ ایروینک امین کی تعاملیت کو ایسا بلیشن عمل (Acylation process) کے ذریعہ کنٹرول کیا جاسکتا ہے۔ یعنی ایسیٹائل کلورائیڈ یا ایسیٹک 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 ایزوونیم نمک جنہیں عام طور سے ایرائل امین سے حاصل کیا جاتا ہے، ڈائی ایزوونیم گروپ کو متعدد قسم کے نیوکلیوفائل سے بدل دیتے ہیں اور ڈائی ایزوگروپ کی تحویلی علاحدگی کے ذریعہ ایرائل ہیلانڈ، سائنائڈ، فینال اور ایرینس کو تیار کرنے کے مفید طریقے فراہم کرتے ہیں۔ فینال یا ایرائل امین کے ساتھ ایرائل ڈائی ایزوونیم نمکوں کے تعاملات ایزوڈائی (Azodyes) کی تشکیل کرتے ہیں۔

مشق

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) استھائل امین اور انیلین (Ethylamine and aniline)

(iv) اینیلین اور بنزیل 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 ایرونیٹک الیکٹروفیلک بدل تعاملات میں آرتھو اور پیئرڈازرکٹنگ ہیں لیکن اینیلین نائٹریشن کے نتیجے میں اینیلین کی Substantial مقدار بناتی ہے۔
- (v) اینیلین فریڈل کرافٹس تعامل نہیں کرتی۔
- (vi) ایرونیٹک امین کے ڈائی ایزو نیم نمک ایلیفٹیک امین کے مقابلے زیادہ مستحکم ہیں۔
- (vii) پرائمری امین کی تالیف کے لیے گبریل فی ایچ تھیلیمائیڈ تالیف (Gabriel phthalamide synthesis) کو کیوں ترجیح دی جاتی ہے؟

13.4 مندرجہ ذیل کو مرتب کیجیے:

- (i) pK_b قدروں کی گھٹتی 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
اینیلین، p- نائٹرو اینیلین اور p- ٹولوئیڈین
- (a) $C_6H_5CH_2NH_2$ ، $C_6H_5NHCH_3$ ، $C_6H_5NH_2$
- (b) گہسی حالت میں اساسی قوت کی گھٹتی 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) استھنائک ایسڈ کو میتھین امین میں
- (ii) ہیکسین نائٹرائل کو 1- امینو پینٹین میں
- (iii) میتھنائل کو استھنائک ایسڈ میں

- (iv) اتھین امین کو میتھین امین میں
(v) اتھنائک ایسڈ کو پروپینائک ایسڈ میں
(vi) میتھین امین کو اتھین امین میں
(vii) نائٹرو میتھین کو ڈائی میتھائل امین میں
(viii) پروپینائک ایسڈ کو اتھنائک ایسڈ میں

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

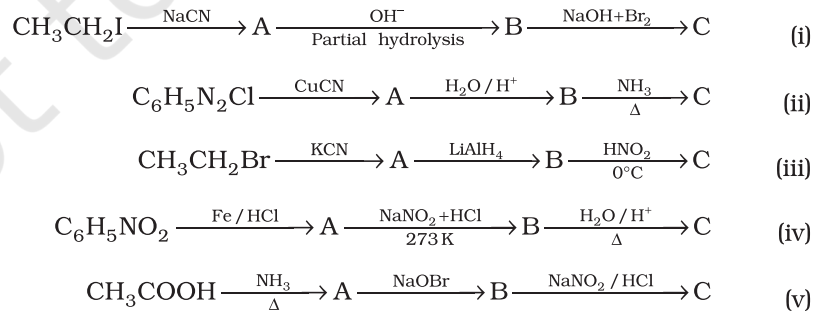
13.7 مندرجہ ذیل پر مختصر نوٹ لکھیے:

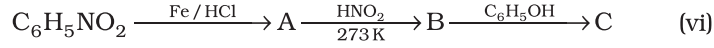
- (i) کاربل امین تعامل (Carbylamine reaction)
(ii) ڈائی ایزوٹائزیشن (Diazotisation)
(iii) ہاف مین کا برومائیڈ تعامل (Hoffmann's bromamide reaction)
(iv) کپلنگ تعامل (Coupling reaction)
(v) امونولس (Ammonolysis)
(vi) ایسیٹائلیشن (Acetylation)
(vii) گیبریل پی ایچ تھلیمائیڈ تالیف (Gabriel phthalimide synthesis)

13.8 مندرجہ ذیل تبدیلیاں انجام دیجیے:

- (i) نائٹرو بنیزین کی بنیزونک ایسڈ میں
(ii) بنیزین کی m -بروموفینال میں
(iii) بنیزونک ایسڈ کی اینیلین میں
(iv) اینیلین کی 2،4،6-ٹرائی بروموفلوروبنیزین میں
(v) بنیزائل کلورائیڈ کی 2-فینائل اتھین امین میں
(vi) کلوروبنیزین کی p -کلورو اینیلین میں
(vii) اینیلین کی p -برووانیلین میں
(viii) بنیزامائیڈ کی ٹولوئین میں
(ix) اینیلین کی بنیزائل الکل میں

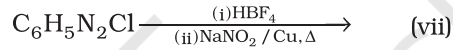
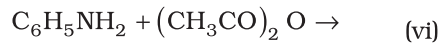
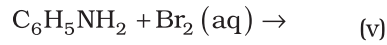
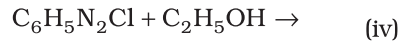
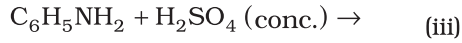
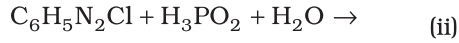
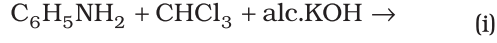
13.9 مندرجہ ذیل تعاملات میں A، B اور C کی ساختیں لکھیے:





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 فی ایچ تھیلیمائڈ 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

