

AMINLER

Bir azot atomuna bağlı bir, iki veya üç tane radikal taşıyan, amonyak molekülündeki hidrojenlerin radikallerle değişmesi ile oluşmuş bileşiklere amin denir.



Alkilamin

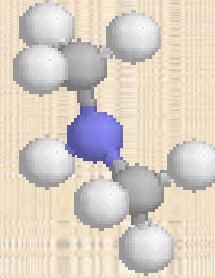


Metilamin



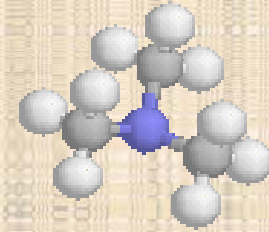
Etilamin

Birincil amin



Dimetilamin

İkincil amin



Trimetilamin

Üçüncül amin

Azota bağlı radikal sayısına göre;

Primer aminler azota bağlı **bir radikal** ve **iki hidrojen**,

Sekonder aminler **iki radikal** ve **bir hidrojen**,

Tersiyer aminler ise **üç radikal** içerirler.

- Bu radikaller aynı veya farklı olabilir; alifatik, sikloalifatik, aromatik ya da heterosiklik yapıda olabilirler. Buna göre alifatik aminler, aromatik aminler vb. alt gruplar halinde incelenebilirler.



Arilamin



Heterohalkalıamin

Aminlerin İsimlendirilmesi

- Aminler, azota bağlı radikallerin isimlerinin sonuna *amin* kelimesi getirilerek isimlendirilirler. Gruplar farklı olduklarında önce **küçük** veya **basit** yapıdaki grubun, daha sonra daha **kompleks** yapıdaki grubun ismi söylenir.

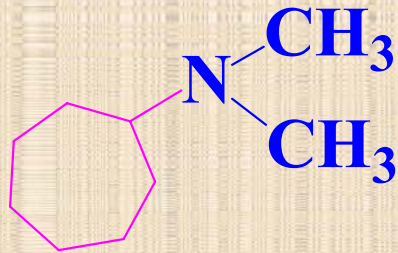


Etil**amin**

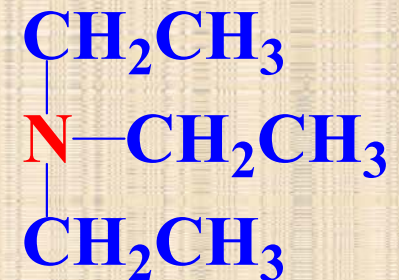


Etilsiklopentil**amin**

- Gruplar aynı cinsten oldukları durumda isim tekrarlanmaz; **di**, **tri** gibi çokluk ifadeleri kullanılır.



N,N-Dimetilsikloheptil amin



Trietilamin

- Alifatik bir zincir üzerinde iki tane -NH_2 grubu taşıyan bileşikler, içerdikleri divalan radikalın ismine **diamin** kelimesi eklenerek isimlendirilir.

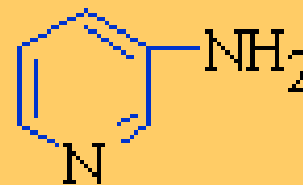


Etilendiamin

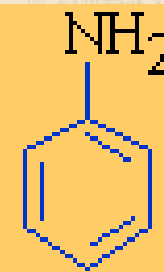
•Molekülde **amin** grubundan başka **fonksiyonel grup** içeren bileşikler, amin grubuna göre *isimlendirilemez*. Bunlarda amin grubu ismin başında, rakamlarla konum belirtilerek, **amino** tabiri ile sübstitüent gibi belirtilir. Amin azotuna bağlı gruplar varsa bunların isimleri, amino tabirinden önce yazılır.



2-Aminopropiyonik asit

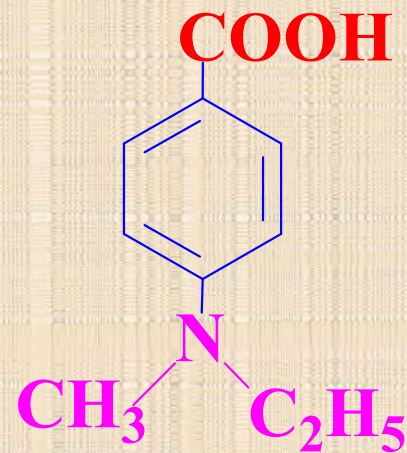


3-Aminopiridin



Aminobenzen

- Azota bağlı gruplarla, molekülün diğer sübstitüentlerini ayırdedebilmek için, azota bağlı grupların isimlerinin başına *N*- yazılır.

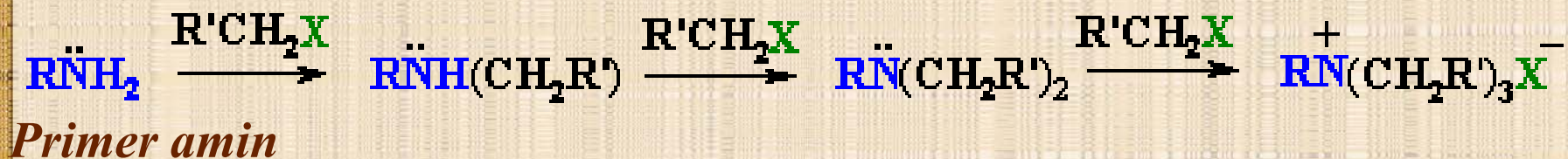


4-(N-Etil-N-metilamino)benzoik asit

Aminlerin Elde Edilişleri

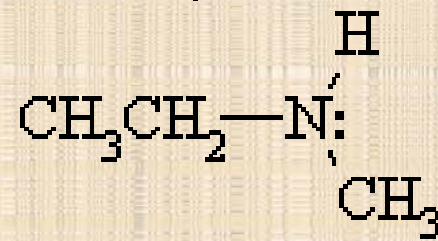
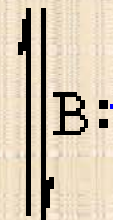
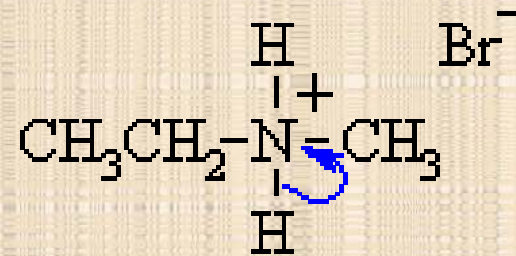
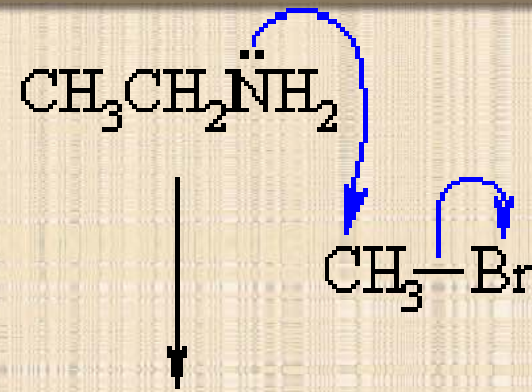
1. Hofmann amin sentezi

Aminlerin elde edilmesinde kullanılan en eski yöntemlerden biri *amonyağın* alkillenmesidir. Alkillenme sonucu oluşan primer aminlerle amonyağın bazikliği birbirine yakın olduğundan, alkillenme oluşan amin üzerinden de devam eder, sekonder ve tersiyer aminler ve kuarterner amonyum tuzları oluşur.

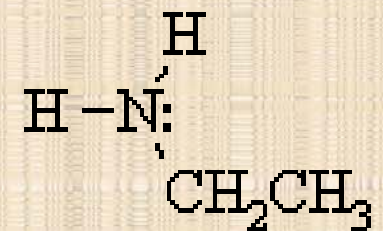
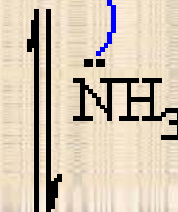
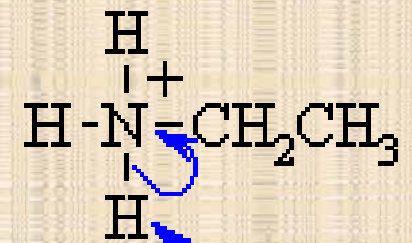
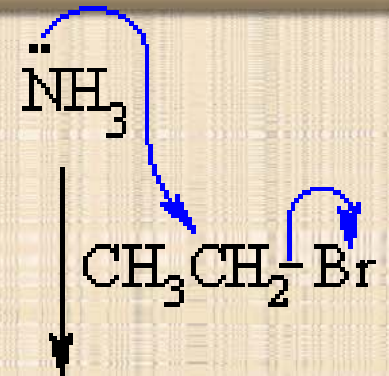


Mekanizması;

Etilamin



Amonyak



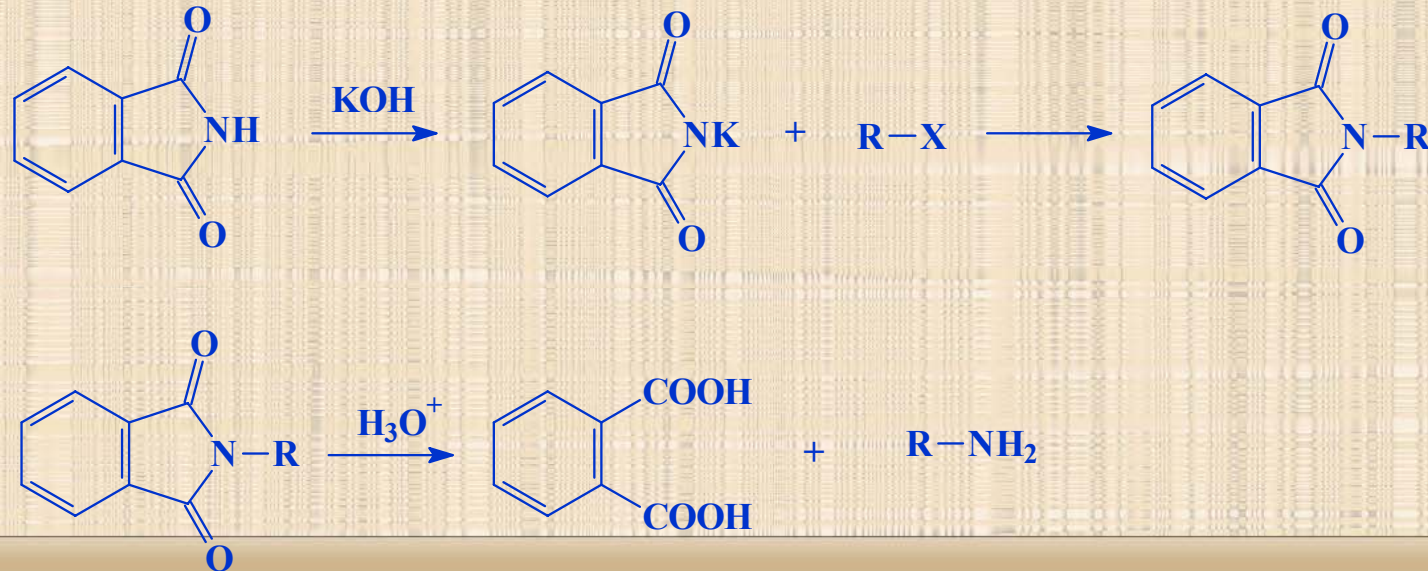


Amonyanın alkillenmesi bakımından alkil halojenürlerin aktiviteleri, halojen cinsine göre **iyodür > bromür > klorür**, alkil zincir cinsine göre ise S_N2 tepkimelerinde olduğu gibi **primer > sekonder > tersiyer** sırasını izler.

Tersiyer alkil halojenürlerin reaksiyon şartlarında hidrojen halojenür eliminasyonu ile alkenlere dönüşme olasılığı yüksektir. Bu durumda alkilleme işleminde, alkil halojenür yerine **alkil sülfat** kullanılabilir.

2. Gabriel amin sentezi

Alifatik primer aminlerin sentezlerinde yararlanılan önemli yöntemlerden bir diğeri, **ftalimitlerle** yapılan **aminolize** dayanır. Bu yöntemde, potasyum ftalimit alkil halojenürlerle reaksiyona sokularak önce N-alkil ftalimitler hazırlanır; daha sonra elde edilen bu ara ürünler hidroliz edilir ve **amin** elde edilir.



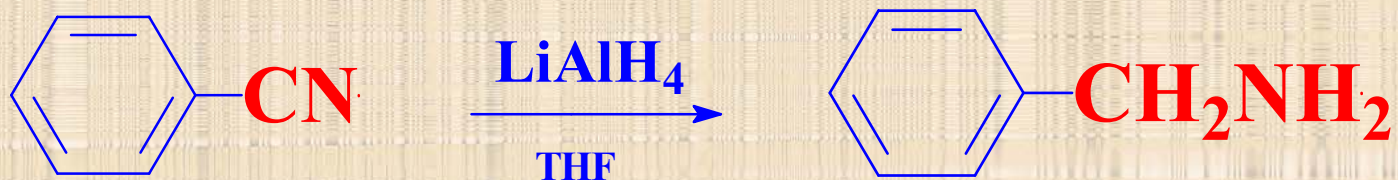
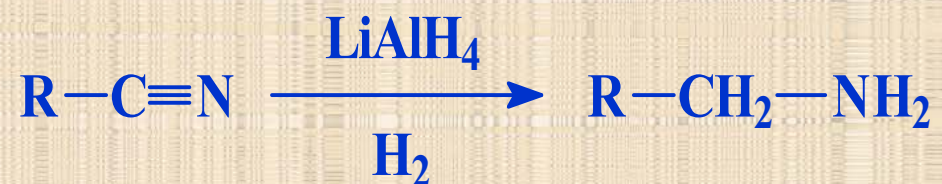
3. Karbonil bileşiklerinin redüktif aminasyonu

Aldehit ve ketonların amonyak ve primer aminlerle oluşturduğu *iminler* Raney-Ni katalizörlüğünde redüklenererek **aminleri** verir.



4. Nitrillerin redüksiyonu

Nitrillerin redüksiyon sonucu **primer aminler** elde edilir.



Benzonitril

Benzilamin

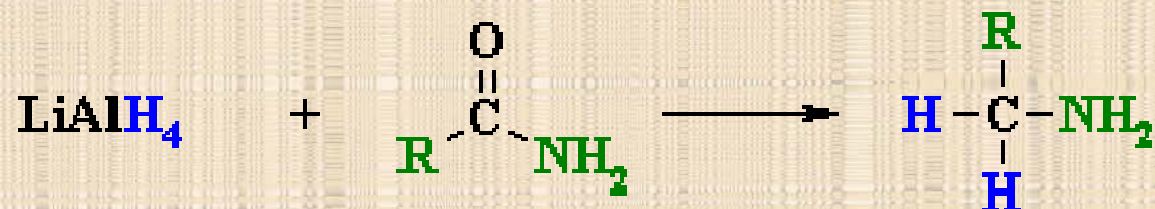
5. Oksimlerin redüksiyonu

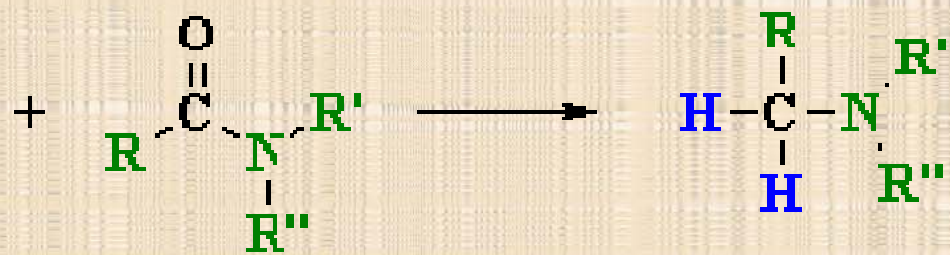
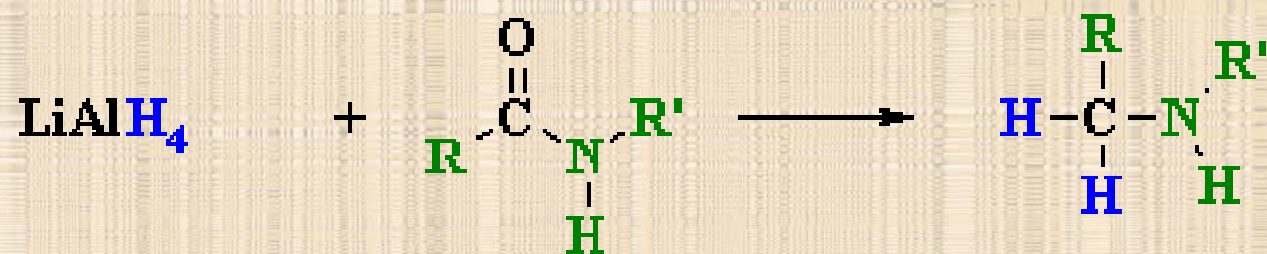
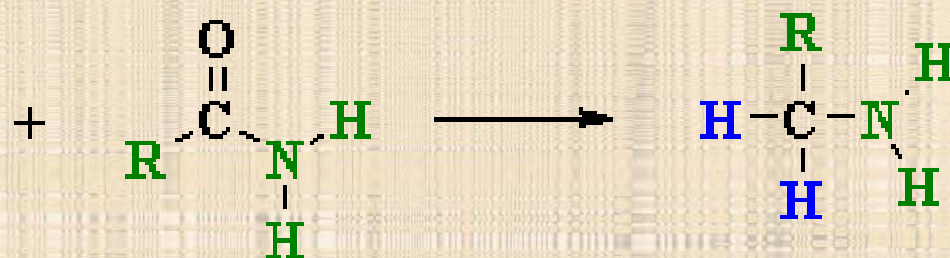
Aldehit veya ketonların **hidroksilaminle** verdikleri kondenzasyon ürünü olan **oksimlerin** redüksiyonu sonucu da aminler elde edilirler.



6. Amidlerin redüksiyonu

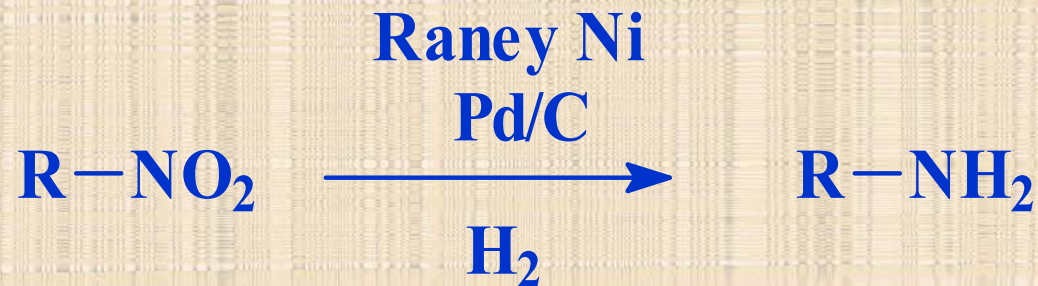
Amidlerin redüksiyonu sonucu *aminler* elde edilirler.





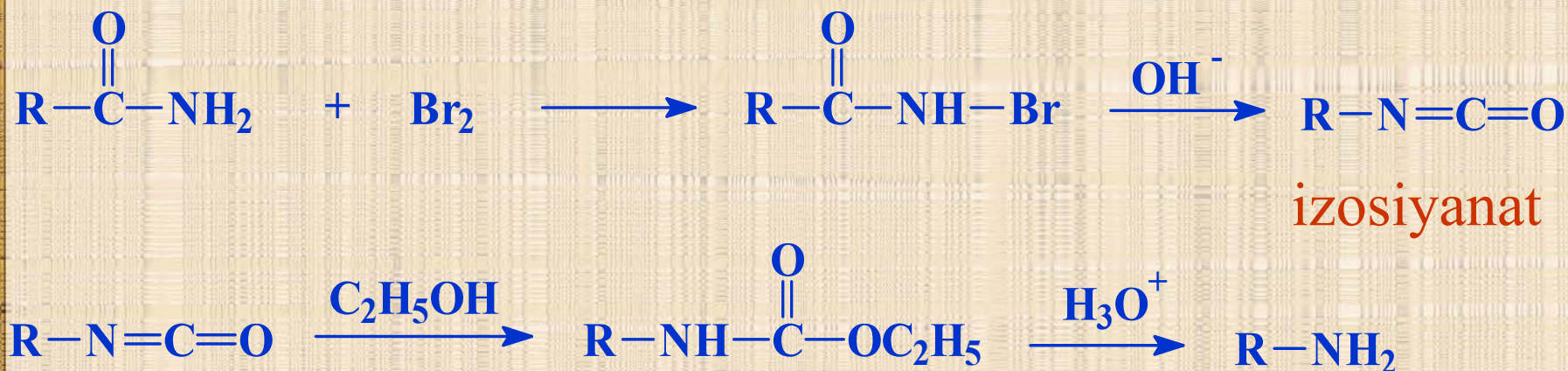
7. Nitroalkanların redüksiyonu

Nitroalkanların asitdeki çözeltilerinin palladyum-C, demir tozu ve ferro sülfat karışımı ya da **Raney-Ni** ile redüksiyonu sonucu *primer aminler* oluşur.



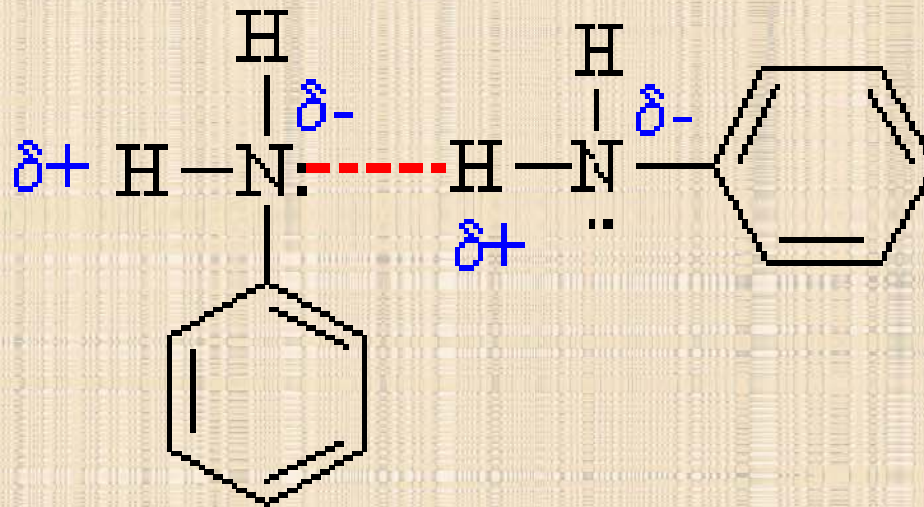
8. Hofmann çevrilmesi:

Alifatik, aromatik ya da heterosiklik primer aminlerin sentezlerinde, amidlerin alkali ortamda hipoklorit veya hipobromitlerle reaksiyonu oldukça sık kullanılır. Reaksiyonda ara ürün olarak oluşan **izosiyanat**lar hidrolizle *amin* haline dönüşür.



Aminlerin Fiziksel Özellikleri

- Normal şartlarda, *metilamin*ler (metil-, dimetil- ve trimetilamin) ve *etilamin gaz*, diğer aminlerin çoğunluğu *sıvı* haldedir; bazı büyük moleküllü veya *hidrojen bağları* yapabilen süstitüentleri içeren aminler *katı*dır.



Birincil ve ikincil aminlerin molekülleri birbirleriyle ve suyla hidrojen bağları oluşturabilirler.

Üçüncül aminlerin molekülleri birbirleriyle hidrojen bağları yapamazlar ama su ya da diğer hidroksilli çözücülerin molekülleri ile hidrojen bağları yapabilirler.

- Kaynama noktaları benzer molekül kütleli alkanlardan **yüksek**, alkollerden **düşük**tür.
- Azot oksijenden daha **az** elektronegatifdir ve aminlerin hidrojen bağları alkollerinkinden daha **zayıf** olur ve aminler benzer molekül kütleli alkollerden daha **düşük sıcaklıkta** kaynarlar.
- Aminler **azot** üzerindeki **ortaklaşmamış elektron çifti** nedeni ile **su** ile etkileşebilirler. Küçük molekül kütleli bütün aminler suda çözünürler.

- Organik çözücülerde de çözünürler.
- Küçük moleküllü alifatik aminler **amonyak** gibi kokar, orta büyüklükteki alifatik aminler *çok kötü kokuludur*, büyük moleküllü alifatik aminler ve aromatik aminler **hafif kokulu** bileşiklerdir.



Putressin (çürüklük)

1,4-Diaminobütan

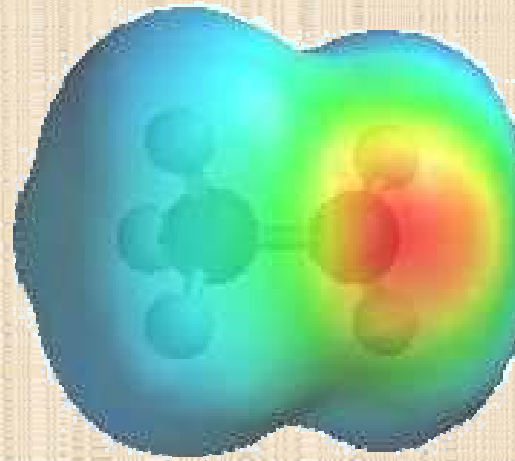


Kadaverin (ceset, ölü)

Pentametilendiamin

1,5-Diaminopentan

Metilaminin elektrostatik potansiyel haritası

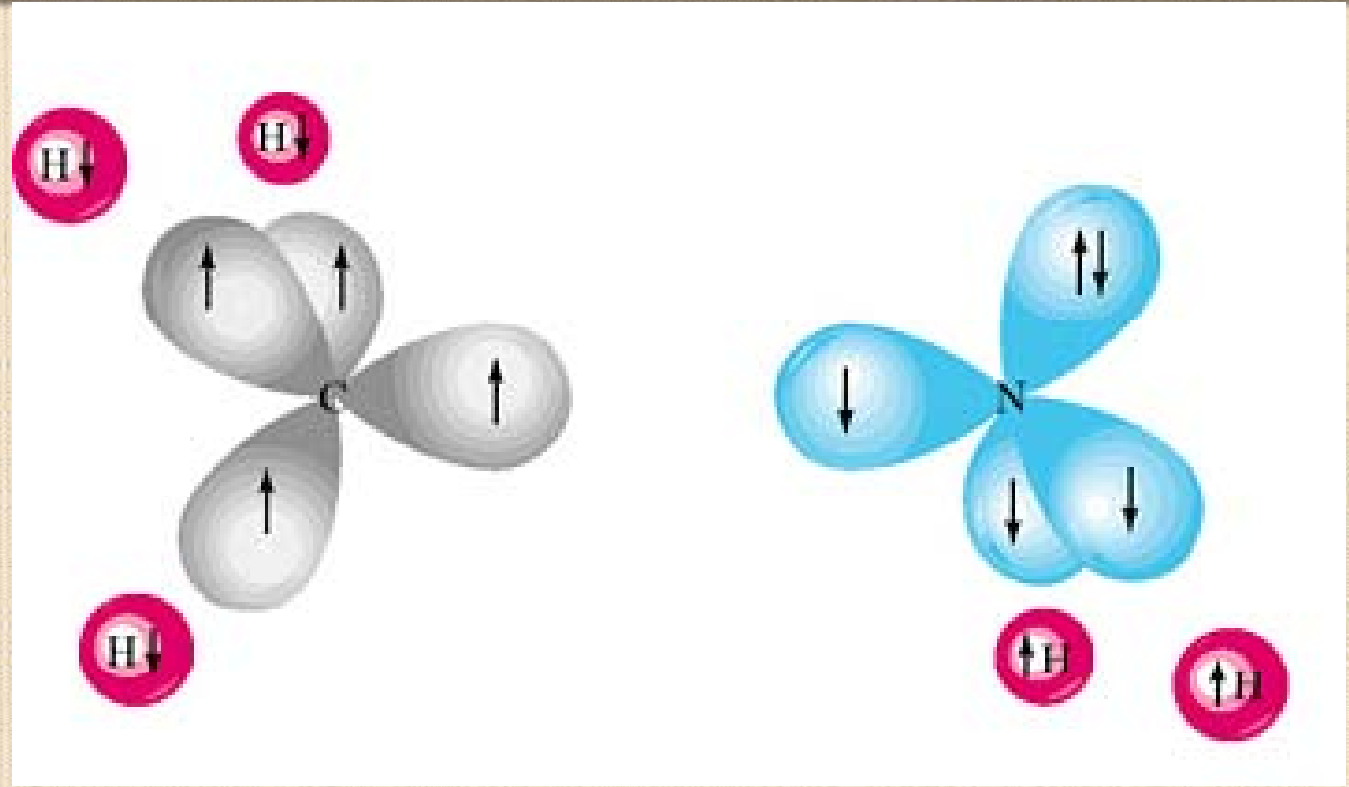


Kırmızı: Yüksek elektron yoğunluğunu

Mavi: Düşük elektron yoğunluğunu

Aminin azot atomu yüksek elektron yoğunluğu bölgesindedir ve **zayıf bazlardır** (Lewis bazı, $pK_a \sim 10$).

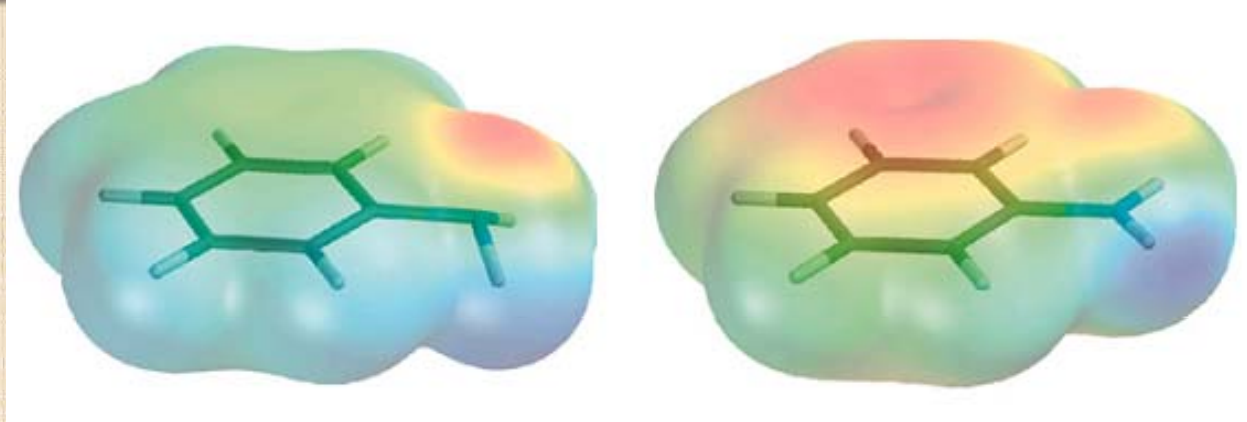
- **Amin**lerde fonksiyonel grubun esasını oluşturan azot atomu *sp³ melez orbitalinden* oluşmuştur. Azot üzerindeki üç *sp³ melez orbitalinde* **birer** elektron; dördüncü *sp³ melez orbitalinde* ise **iki** elektron bulunmaktadır.
- Azotun bu dördüncü orbitali, **bağ yapmayan** ya da **ortaklanmamış çift** denilen elektronları içerir. Bu elektron çifti, aminlere *bazik* ve *nükleofilik* karakter kazandırmaktadır.



Metilamindeki bağlanmanın orbital melezleşme gösterimi.

Gruplar arası açılar **110°** civarında, örneğin trimetil aminde **108°** dir.

Anilinin Elektrostatik Potansiyel Haritası



Düzlemsel olmayan

Düzlemsel

Kırmızı: Yüksek elektron yoğunluğunu

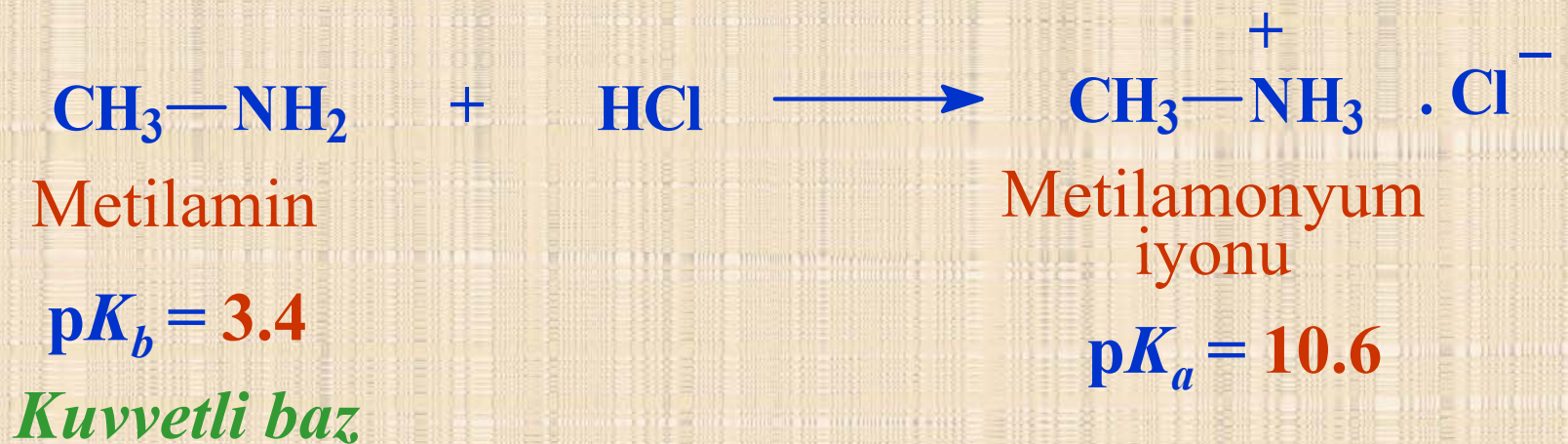
Mavi: Düşük elektron yoğunluğunu

Anilinde, **azot** üzerindeki bağlar metil aminde olduğu gibi piramidal yapıdadır, ancak piramit biraz yassılaştırmıştır. Azot atomunun bağlarının bu tür düzlemselliğe yalın yapısı ortaklaşmamış elektron çiftinin π sisteminde kısmen *delokalize* olmasına imkan sağlar.

Aminlerin Kimyasal Özellikleri

1. Aminlerin bazikliği

Aminler **bazik** bileşiklerdir. Mineral ve organik asitlerle, azot üzerindeki ortaklaşmamış elektron çifti üzerinden **protonize** olarak tuz oluştururlar. Bu tuzlar suda iyi çözünürler.

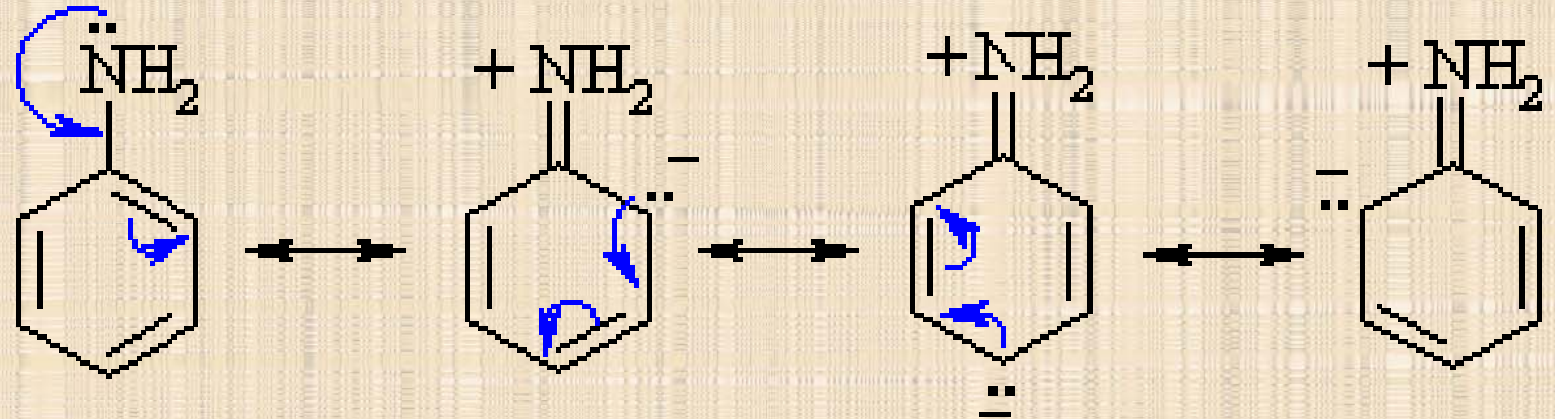


- pK_b (baz) + pK_a (konjuge asit) = 14
- Amonyum tuzları **iyoniktir** ve polar olmayanlara kıyasla polar çözücülerde daha **çok çözünürler**.
- Aminler alkollerden daha **bazik** bileşiklerdir.



- *Alifatik aminlerde*, alkil gruplarının **indüktif yolla** e- verici özelliği nedeniyle azot üzerindeki elektropozitif yük nötralize edilerek kararlılık artırılır.
- *Sekonder aminlerin* baziklikleri, **iki tane alkil** grubu içerdikleri için, primer aminlerden daha **fazla**dır. Ancak *tersiyer aminlerde* alkil gruplarının meydana getirdiği **sterik engel** nedeni ile tersiyer aminler, sekonder aminlerden daha **zayıf** bazdır.

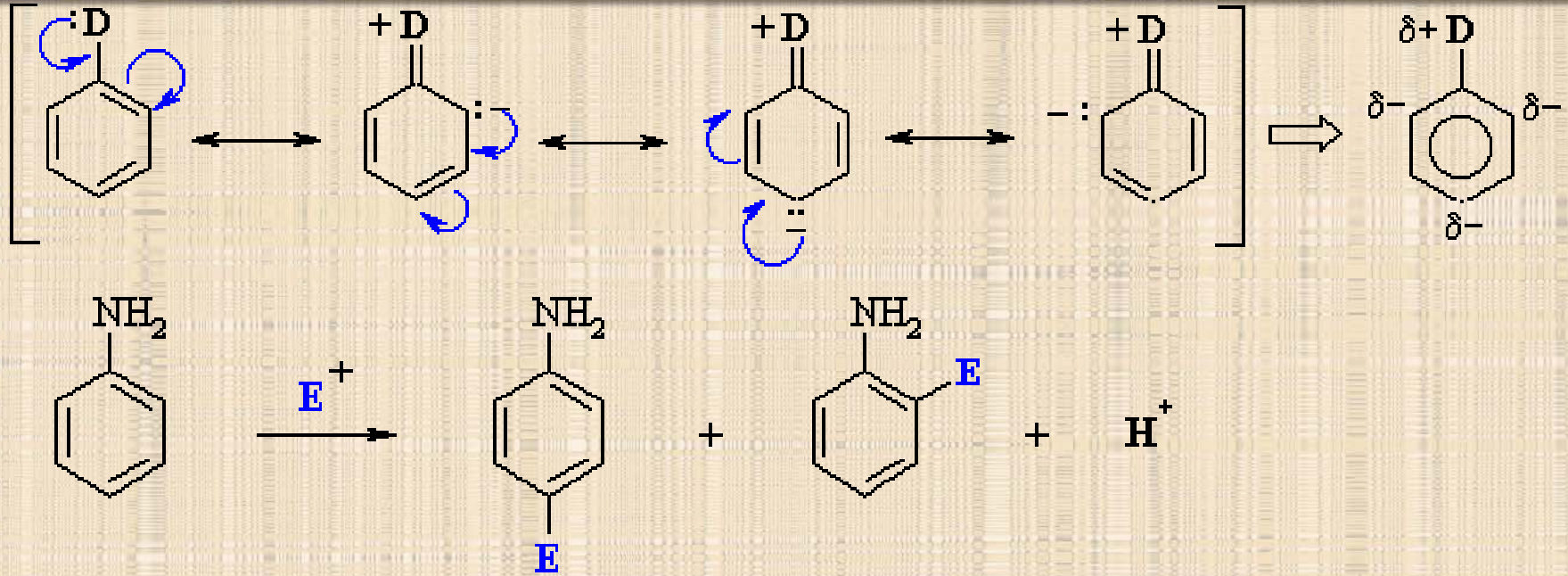
- Alkil zincirleri üzerinde, amine yakın konumlarda, **elektron çekici** gruplar bulunması halinde **baziklik** azalır. Aromatik aminlerin **baziklik**leri alifatiklerinkinden çok daha **azdır**. Bu durum, aromatik aminlerin, *rezonanslarında* azotun ortaklaşmamış elektron çiftinin *delokalizasyonu* azottaki elektron yoğunluğunu **azaltırken** aromatik halka sistemininkini **arttırır**.



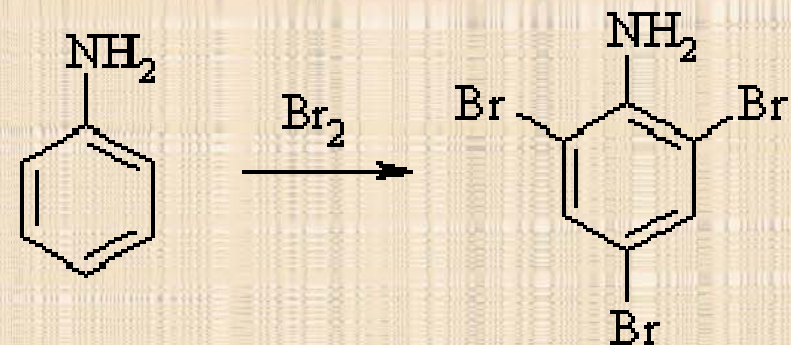
Anilin için en kararlı yapı

Anilin dipolar rezonans şekilleri

Elektrofilik yer deęiřtirme reaksiyonu

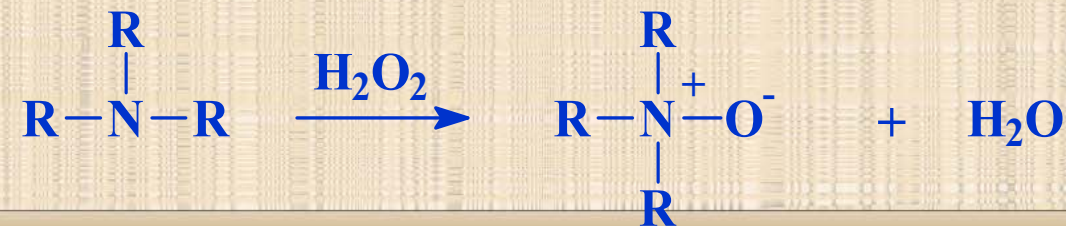
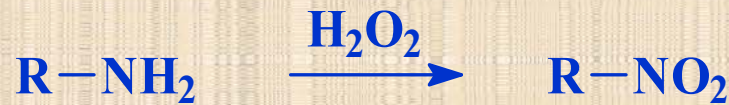


Aminin *orto* ve *para* yönlendirici etkisinden dolayı bu bölgeler nükleofiliktir. Bu nedenle elektrofil bu bölge ile reaksiyona girer.



2. Aminlerin oksidasyonu

Bazik yapıda oldukları için aminler kolaylıkla okside olurlar. Aminler kuvvetli oksidanlarla genellikle molekül parçalanır, alkil gruplarının oksidasyon ürünleri ele geçer. **Hidrojen peroksit** veya **perasitlerle**, primer aminler **nitro**, sekonder aminler **hidroksilamin** bileşikleri, tersiyer aminler ise amin oksit (**N-oksit**) verirler.



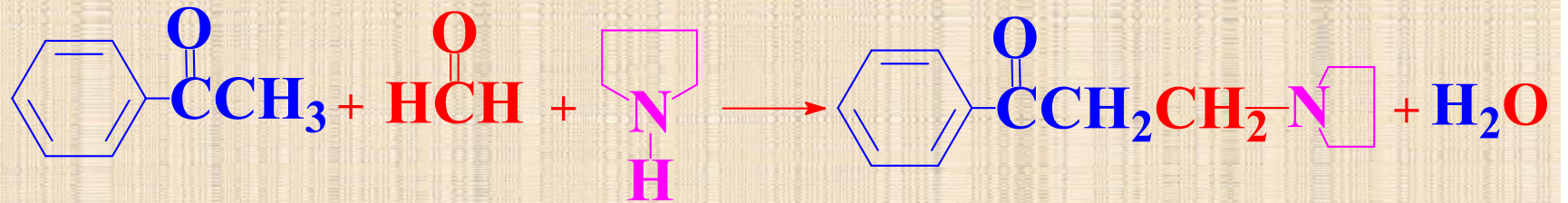
3. Mannich reaksiyonu

Aktif hidrojen içeren bileşikler, aminler ve formaldehit ile doğrudan doğruya ısıtıldıklarında da *Mannich bazları* oluşur. Reaksiyon asitler ve bazlar tarafından katalize edilir.



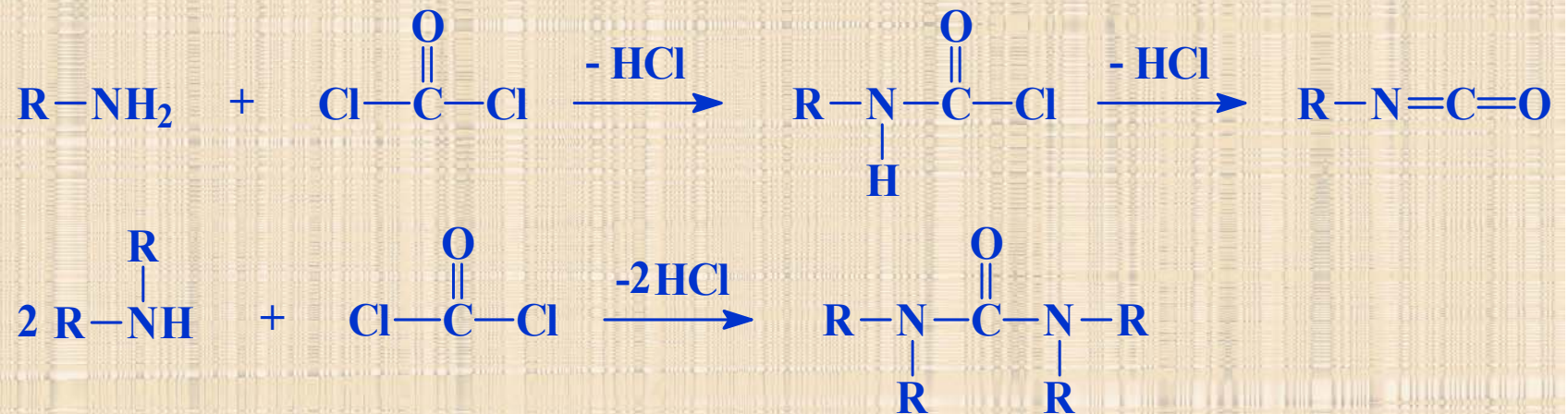
Mannich bazı

Sekonder aminler *aktif metilen* veya aktif hidrojen içeren bileşiklerle formaldehit varlığında amin ile aktif hidrojen içeren bileşiğin *metilen köprüsü* ile bağlanmış ürün elde edilir.



4. Fosgen katımı

Primer aminlerin **fosgen** ile reaksiyonu ile isosiyanatlar, sekonder aminlerle ise *tetraalkil üre* oluşur.



5. Aminlerin açillenmesi

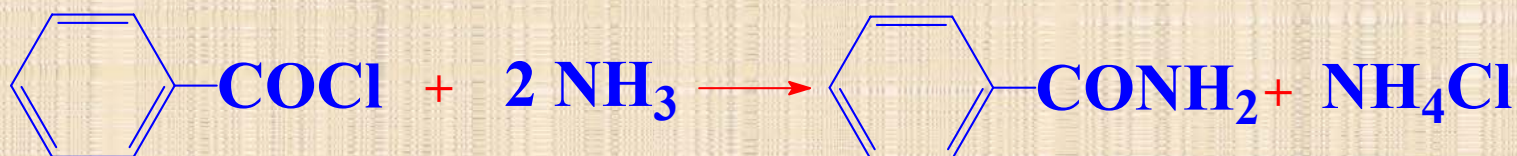
Amonyak, primer ve sekonder aminler asit halojenür ve asit anhidrit gibi açilleme ajanları ile *amitleri* elde edilir.



N,N-disüstitüe amit



Nonsüstitüe amit



Benzoilklorür

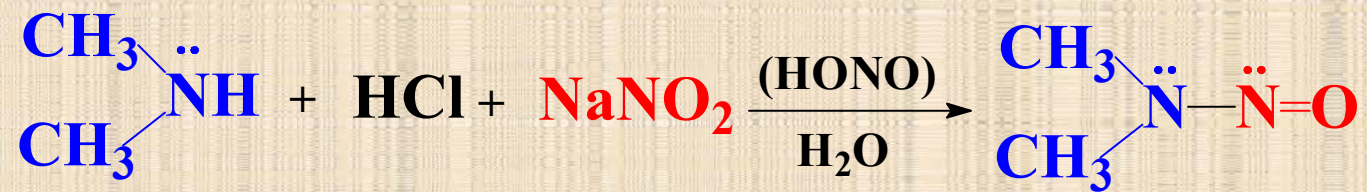
Benzamit

6. Nitröz asit reaksiyonu

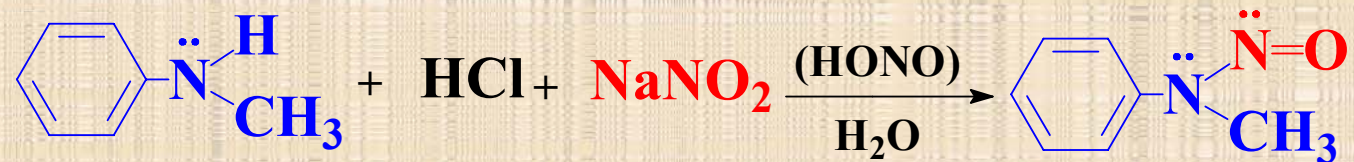
Primer aminler soğukta nitröz asitle diazonyum tuzu verirler, ancak *alifatik diazonyum tuzları* kararlı olmayıp, azot çıkışı ile parçalanırlar.



Alifatik ve aromatik sekonder aminler, nitroz asitle ***N*-nitrozoamin** (nitrozamin) yaparlar. ***N*-Nitrozoaminler** suda çözünmeyen, sarı renkte, sıvı yağ görünümünde bileşiklerdir.



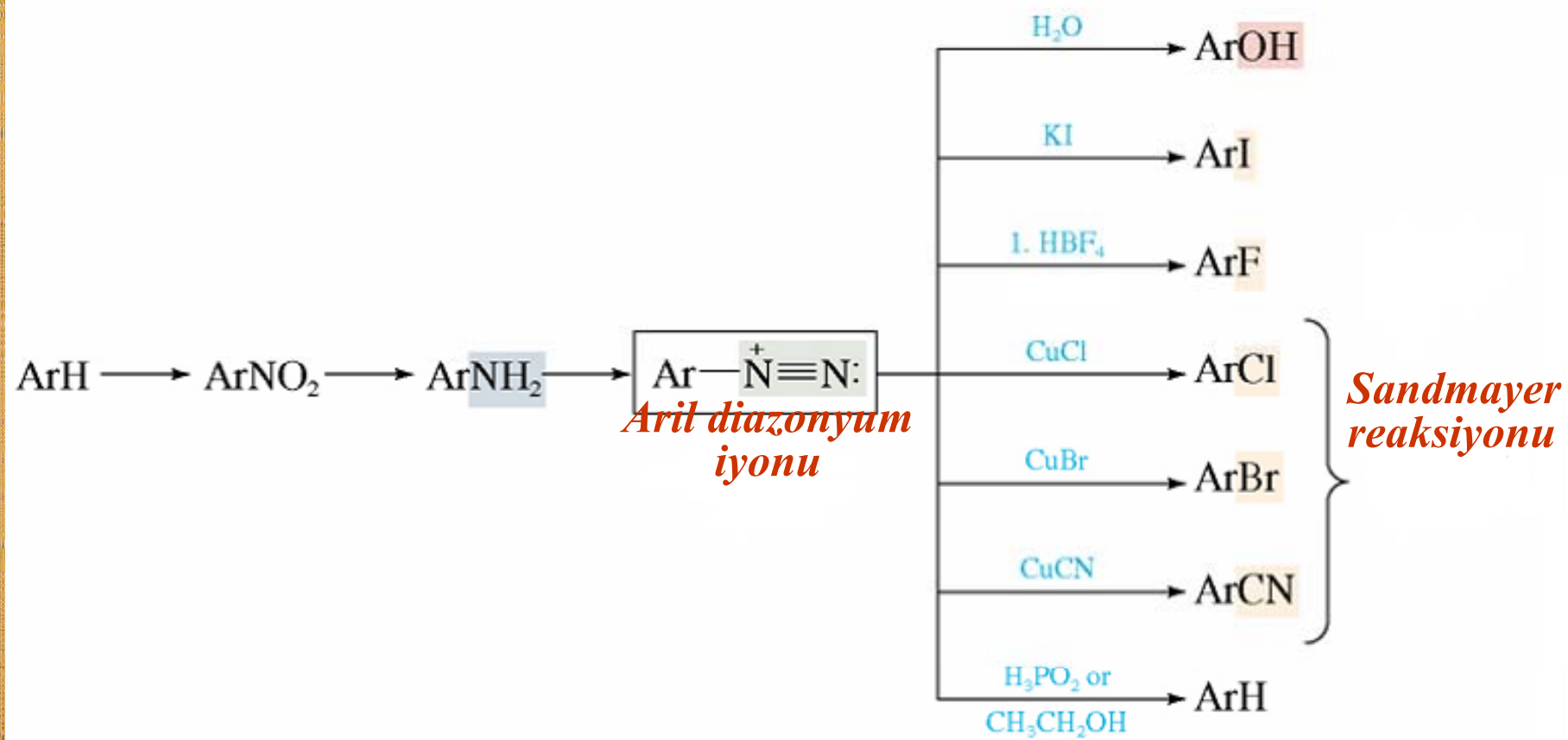
N-Nitrozodimetilamin

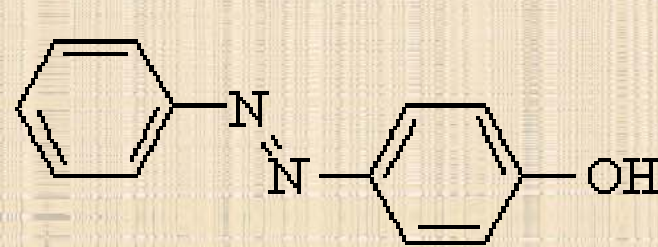


N-Nitrozo-*N*-metilanilin

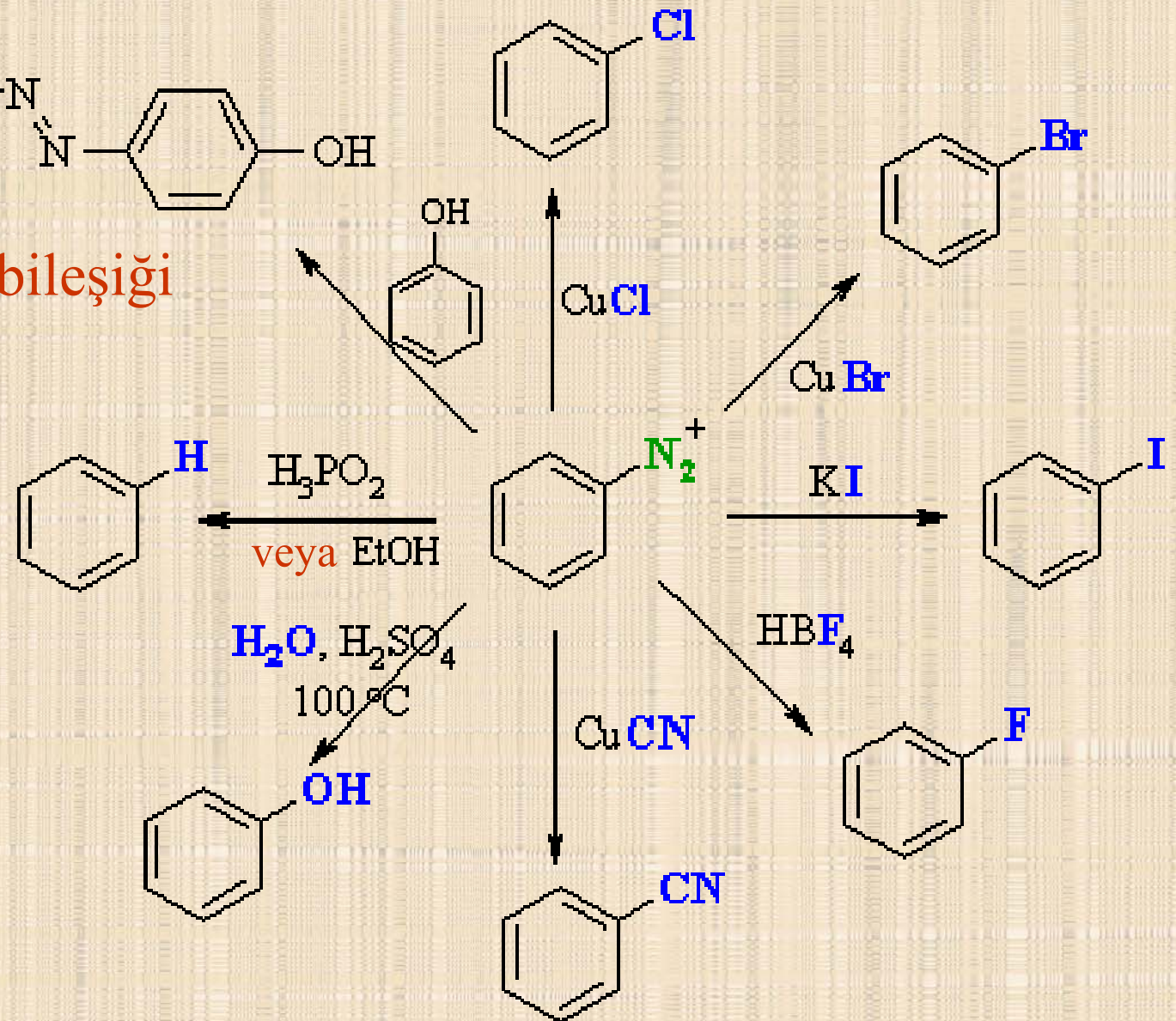
Nitröz asitle alifatik tersiyer aminler reaksiyon vermezler.

Primer aminler nitröz asitle diazonyum tuzu verirler. Aromatik primer aminlerin oluşturdıkları *diazonyum tuzları*, fenollerin alkali hidroksitlerdeki veya aromatik aminlerin hidroklorik asitteki çözeltileri ile birleştirilirse kırmızı veya portakal rengi, **azo boyar** maddeler oluşur.



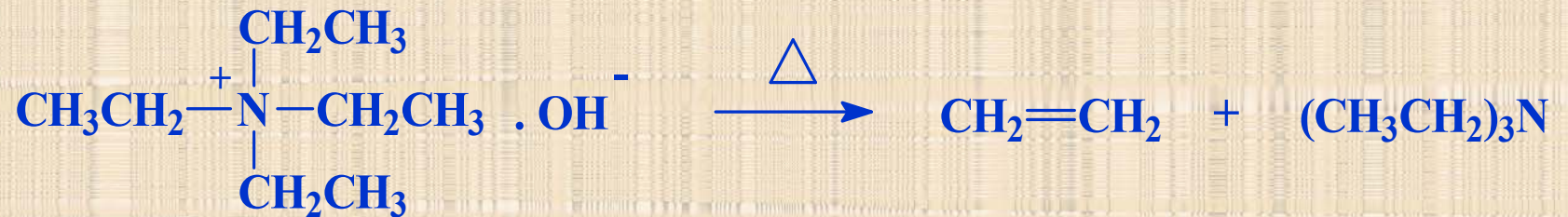


Azo bileşiği



7. Hofmann eliminasyonu

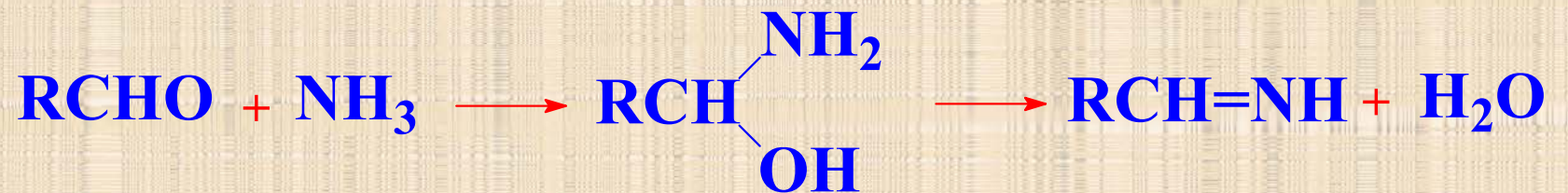
Kuaterner amonyum bileşikleri ısıtıldıklarında, kuaterner yapı bozulur; alken oluşturmaya uygun yapıdaki kuaterner amonyum bileşiklerinin ısıtılmasıyla, tersiyer amin eliminasyonu sonucu **alkenler** meydana gelir.



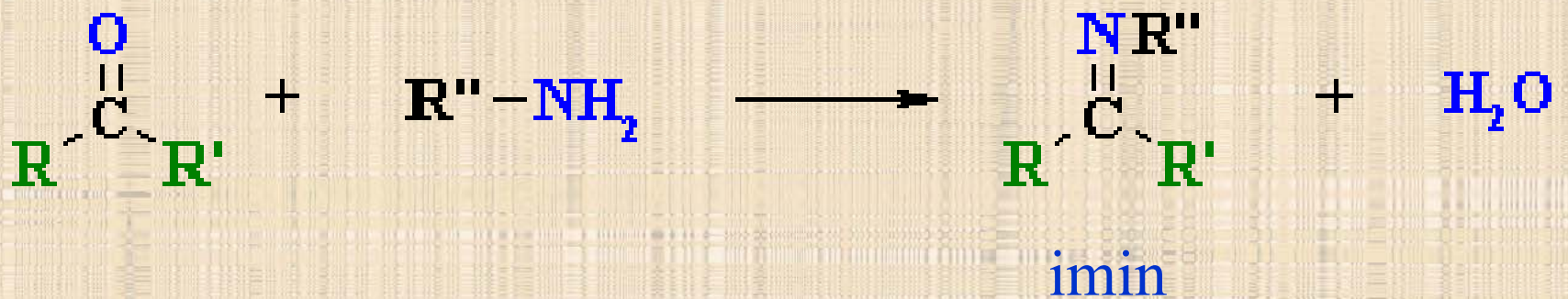
8. Kondenzasyon reaksiyonları

Amonyak ve amin türevi bileşiklerin reaksiyonu

Aldehitler, amonyakla nükleofilik katım ve bunu takiben su eliminasyonu sonucu kondenzasyon reaksiyonu vererek *imin* (*aldimin*) oluştururlar.



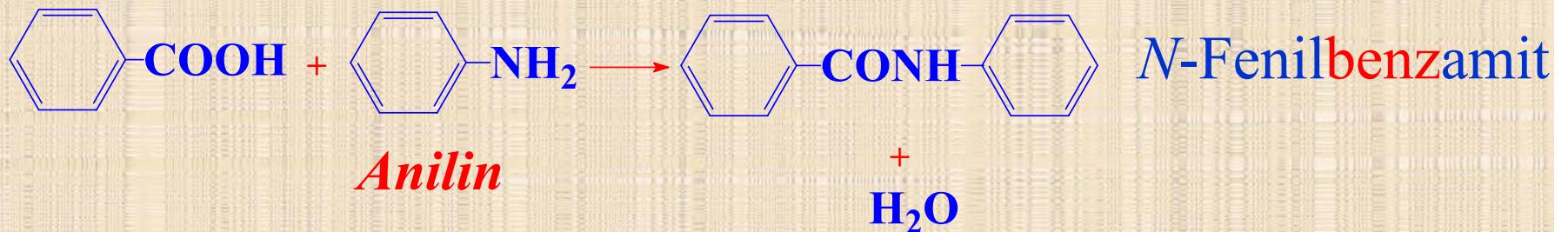
Aldimin



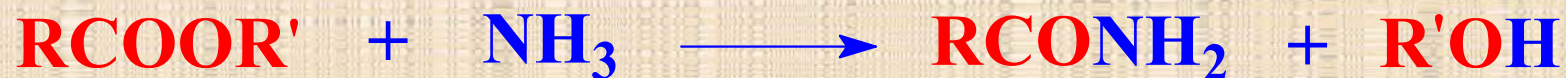
Aldehit ve ketonlar, çeşitli **amonyak türevleri** ile *katım-eliminasyon* tipi reaksiyon vererek **imin** oluştururlar. Bu reaksiyonlar genellikle **asit katalizör** karşısında iyi yürür.

9. Karboksilli asitlerin amonyum veya amin tuzları pirolize edildiklerinde, bir denge reaksiyonu ile *amit* haline dönüşürler.

Reaksiyon, karboksilli asitlerin amonyak veya aminlerle ısıtılması suretiyle de yürütülebilir.



10. Sıvı amonyak veya derişik amonyak çözeltisi ile **amit**leri verirler. **Primer** ve **sekonder** **amin**lerle ısıtıldıklarında ise sübstitüe **amit**ler oluşur.



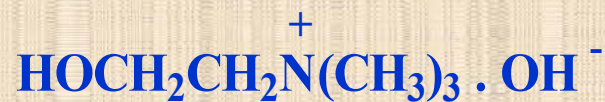
Amonyak



Primer amin

Biyolojik etkili moleküller

- Canlı organizmanın birçok biyolojik işlemleri için önemli maddelerden birisi olan **kolin** ve sinirsel iletişimlerde kimyasal medyatör rol oynayan **asetil kolin kuaterner amonyum** bileşikleridir.

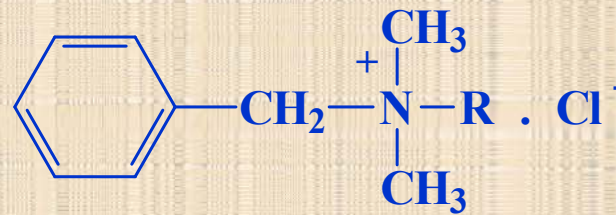


kolin

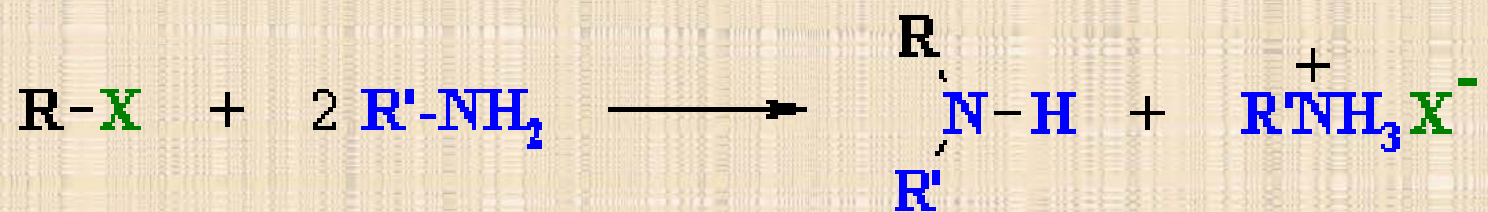
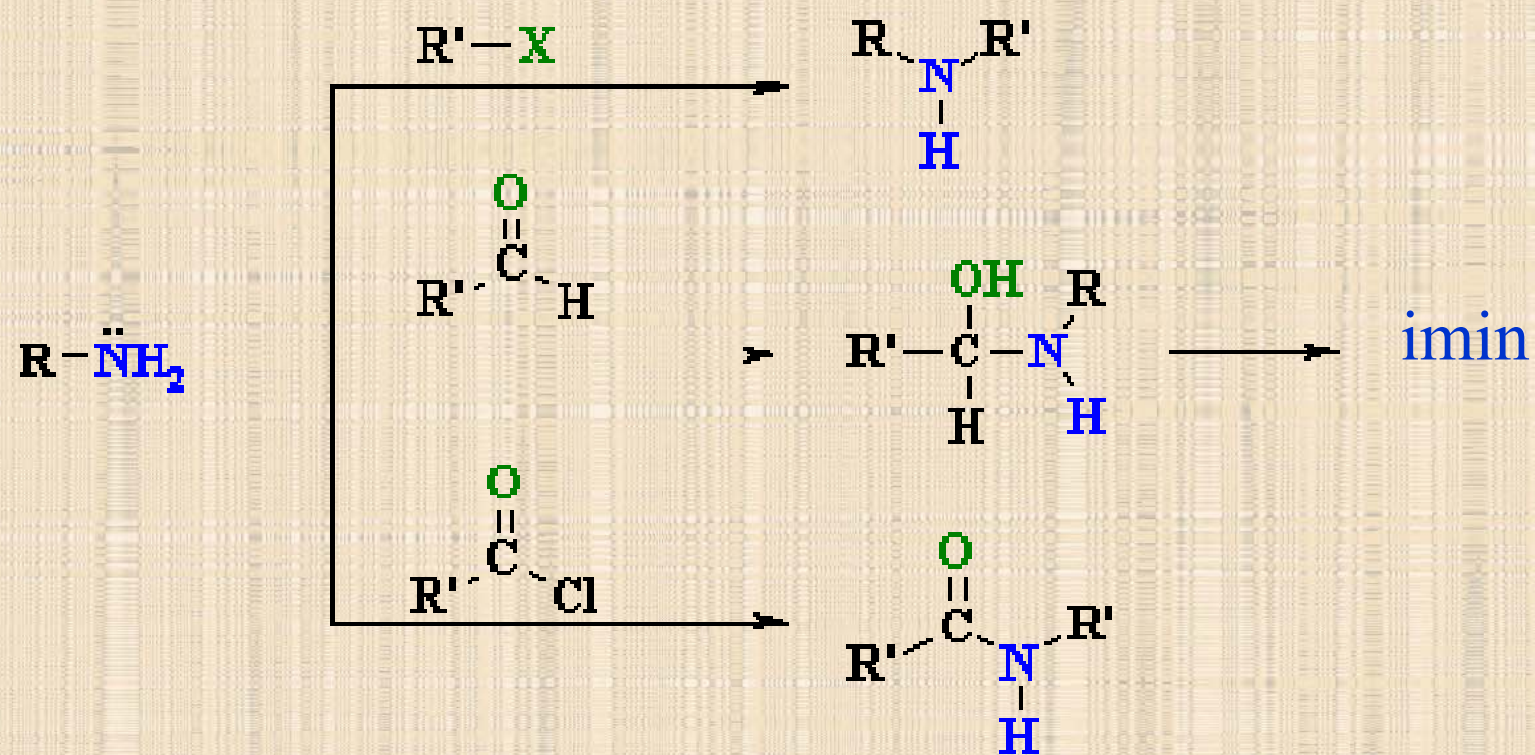


asetil kolin

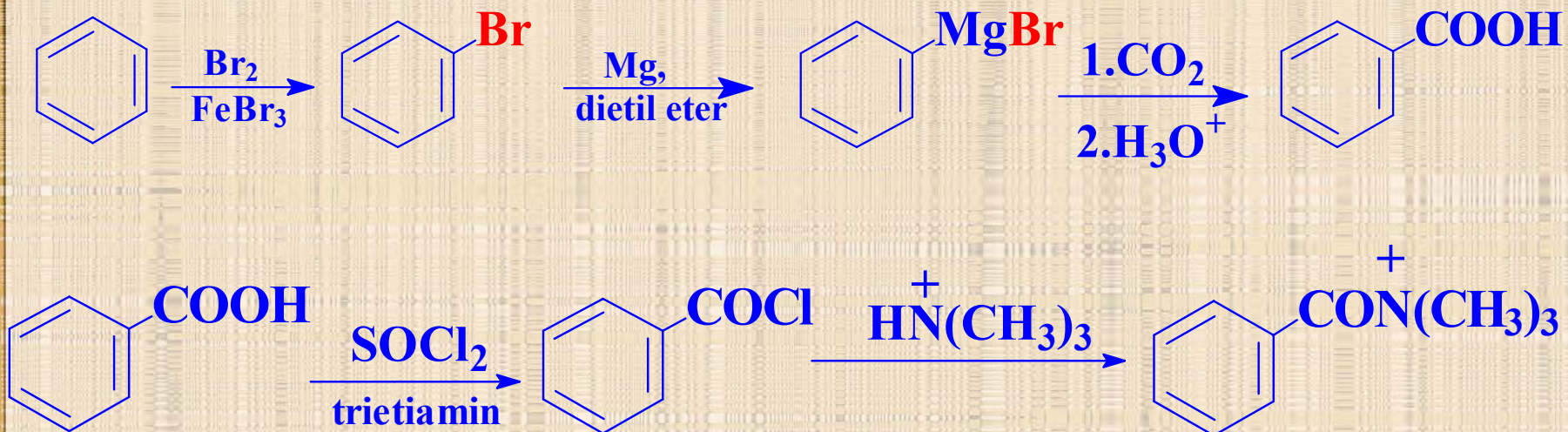
- Kuaterner amonyum grubu taşıyan oldukça çok sayıda ilaç vardır. Ayrıca uzun alkil zincir taşıyan çok sayıda bileşik, *yüzey aktif-deterjan* olarak kullanılmaktadır. Örneğin; **benzalkonyum klorür**



benzalkonyum klorür



1)



2)

