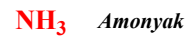


AMİNLER

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



Heterohalkalamin

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.

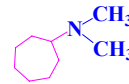


Etilamin

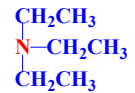


Etilsiklopentilamin

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



N,N-Dimetilsikloheptil amin



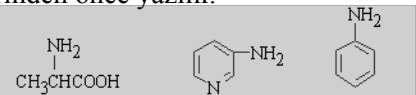
Trietilamin

- Alifatik bir zincir üzerinde iki tane $-\text{NH}_2$ grubu taşıyan bileşikler, içerdikleri divalen 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

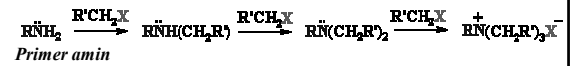
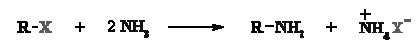
- Azota bağılı gruplarla, molekülün diğersübstitüentlerini ayırdedebilmek için, azota bağılı grupların isimlerinin başına *N*-yazılır.

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

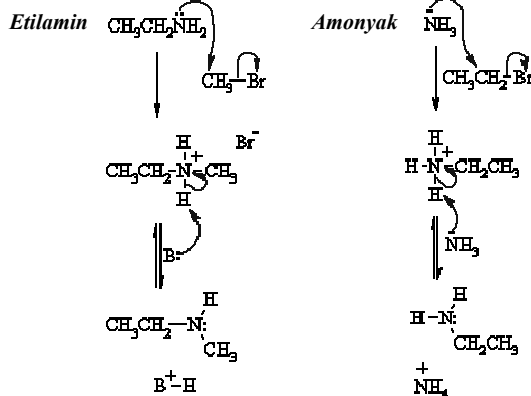
Aminlerin Elde Ediliřleri

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 kuaterner amonyum tuzları oluşur.



Mekanizması;

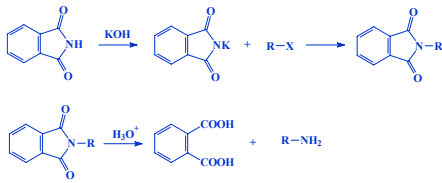


Amonyağın alkillenmesi bakımından alkil halojenürlerin aktiviteleri, halojen cinsine göre iyodür> bromür> klorür, alkil zincir cinsine göre ise S_N2 tepkimelerinde olduğu gibi primer> sekonder> tersiyer sırasını izler.

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

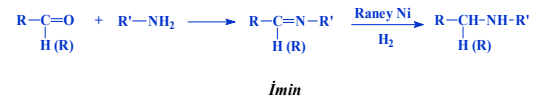
2. Gabriel amin sentezi

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.



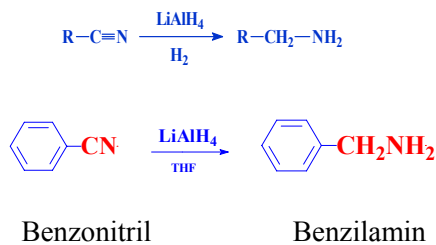
3. Karbonil bileşiklerinin redüktif aminasyonu

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



4. Nitrillerin redüksiyonu

Nitrillerin redüksiyon sonucu primer aminler elde edilir.



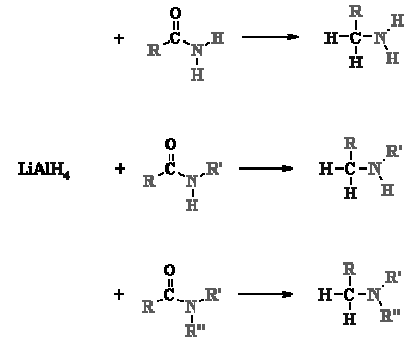
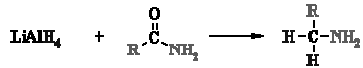
5. Oksimlerin redüksiyonu

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



6. Amidlerin redüksiyonu

Amidlerin redüksiyonu sonucu *aminler* elde edilirler.



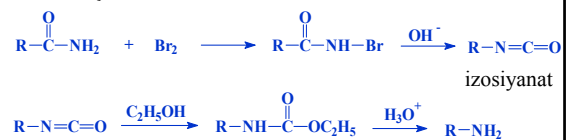
7. Nitroalkanların redüksiyonu

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



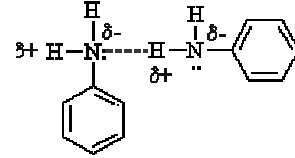
8. Hofmann çevrilmesi:

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



Aminlerin Fiziksel Özellikleri

- Normal şartlarda, *metilaminler* (metil-, dimetil- ve trimetilamin) ve etilamin gaz, diğer aminlerin çoğunluğu sıvı haldedir; bazı büyük moleküllü veya hidrojen bağları yapabilen sübstitüentleri içeren aminler katıdır.



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 düşüktür.
- Azot oksijenden daha az elektronegatiftir 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.



Putresin (çürüklük)

1,4-Diaminobütan

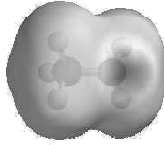


Kadaverin (ceset, ölü)

Pentametilendiamin

1,5-Diaminopentan

Metilaminin elektrostatik potansiyel haritası

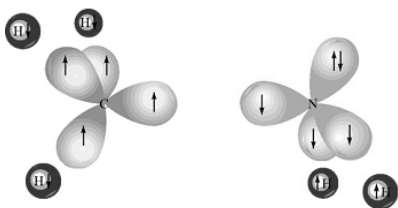


Kırmızı: Yüksek elektron yoğunluğunu

Mavi: Düşük elektron yoğunluğunu

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

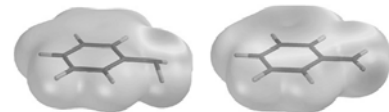
- Aminlerde fonksiyonel grubun esasını oluşturan azot atomu sp^3 melez orbitalinden oluşmuştur. Azot üzerindeki üç sp^3 melez orbitalinde birer elektron; dördüncü sp^3 melez orbitalinde ise iki elektron bulunmaktadır.
- Azotun bu dördüncü orbitali, bağ yapmayan ya da ortaklanmamış çift denilen elektronları içerir. Bu elektron çifti, aminlere *bazık* 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

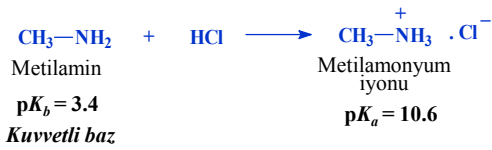
Mavi: Düşük elektron yoğunluğunu

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

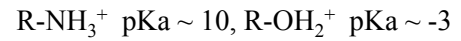
Aminlerin Kimyasal Özellikleri

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.

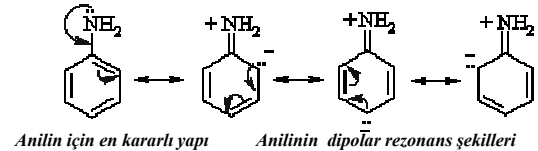


- $\text{p}K_b$ (baz) + $\text{p}K_a$ (konjuge asit) = 14
- Amonyum tuzları iyoniktir ve polar olmayanlara kıyasla polar çözücülerde daha çok çözünürler.
- Aminler alkollerden daha bazik bileşiklerdir.

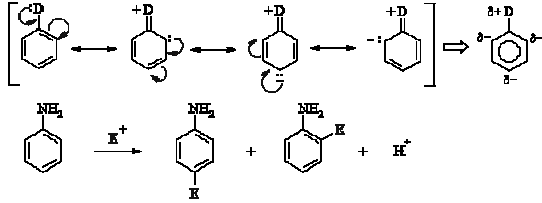


- *Alifatik aminlerde*, alkil gruplarının indüktif yolla e⁻ verici özelliği nedeniyle azot üzerindeki elektropozitif yük nötralize edilerek kararlılık artırılır.
- *Sekonder aminlerin* baziklikleri, iki tane alkil grubu içerdikleri için, primer aminlerden daha fazladır. Ancak *tersiyer aminlerde* alkil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

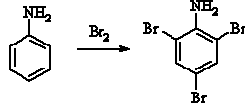
- Alkil zincirleri üzerinde, amine yakın konumlarda, elektron çekici gruplar bulunması halinde baziklik azalır. Aromatik aminlerin baziklikleri alifatiklerinkinden çok daha azdır. Bu durum, aromatik aminlerin, *rezonanslarında* azotun ortaklaşmamış elektron çiftinin *delokalizasyonu* azottaki elektron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



Elektrofilik yer deęiřtirme reaksiyonu

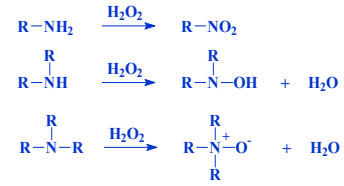


Aminin *orto* ve *para* yönlendirici etkisinden dolayı bu bölgeler nükleofiliktir. Bu nedenle elektrofil bu bölge ile reaksiyona girer.



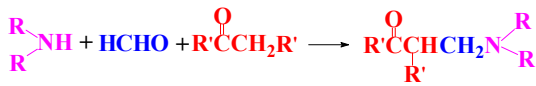
2. Aminlerin oksidasyonu

Bazık 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.



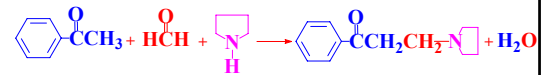
3. Mannich reaksiyonu

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



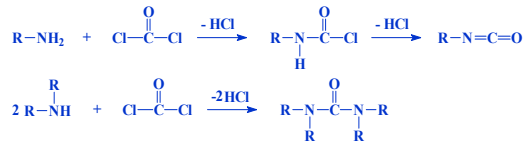
Mannich bazı

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



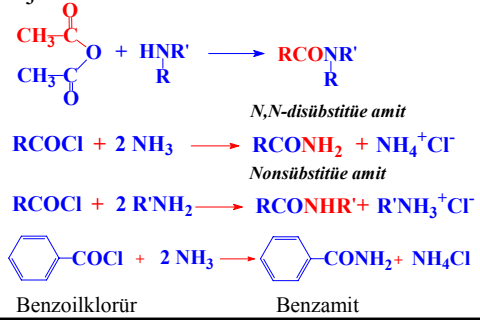
4. Fosgen katımı

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



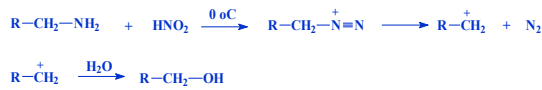
5. Aminlerin açillenmesi

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

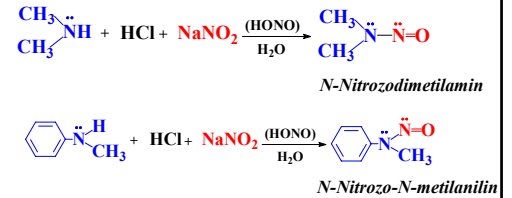


6. Nitröz asit reaksiyonu

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

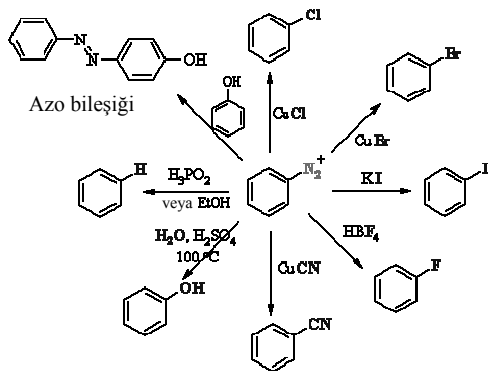
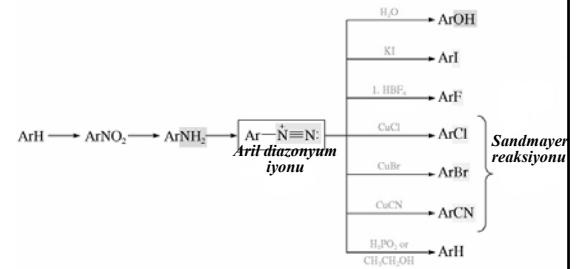


Alifatik ve aromatik sekonder aminler, nitröz asitle *N-nitrozoamin* (nitrözamin) yaparlar. *N-Nitrozoaminler* suda çözünmeyen, sarı renkte, sıvı yağ görünümünde bileşiklerdir.



Nitröz asitle alifatik tersiyer aminler reaksiyon vermezler.

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



7. Hofmann eliminasyonu

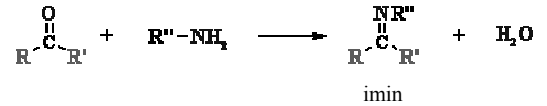
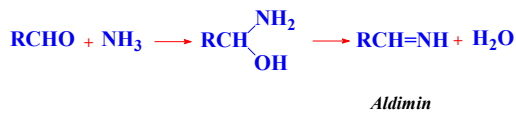
Kuaterner amonyum bileşiklerini ısıtıldıklarında, kuaterner yapı bozulur; alken oluşturmaya uygun yapıdaki kuaterner amonyum bileşiklerinin ısıtılmasıyla, tersiyer amin eliminasyonu sonucu alkenler meydana gelir.



8. Kondenzasyon reaksiyonları

Amonyak ve amin türevi bileşiklerin reaksiyonu

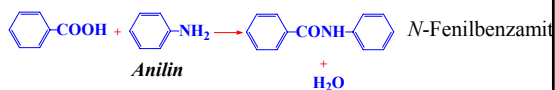
Aldehitler, amonyakla nükleofilik katım ve bunu takiben su eliminasyonu sonucu kondenzasyon reaksiyonu vererek **imin** (aldimin) oluştururlar.



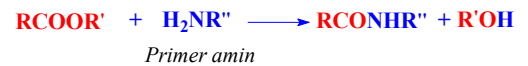
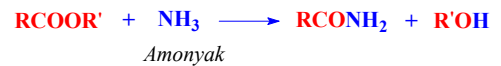
Aldehit ve ketonlar, çeşitli **amonyak türevleri** ile *katım-eliminasyon* tipi reaksiyon vererek **imin** oluştururlar. Bu reaksiyonlar genellikle asit katalizör karşısında iyi yürür.

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.

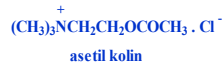
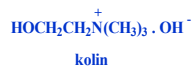


10. Sıvı amonyak veya derişik amonyak çözeltisi ile amitleri verirler. Primer ve sekonder aminlerle ısıtıldıklarında ise sübstitüe amitler oluşur.



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.



- 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

