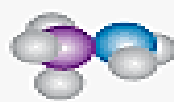
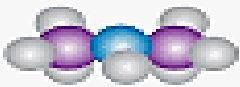


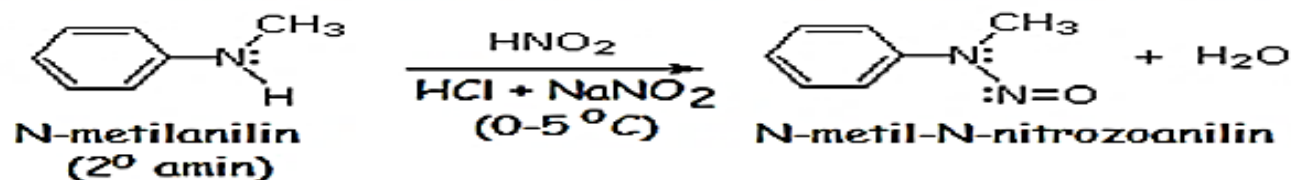
KİM0214 ORGANİK KİMYA II (B)

 	 	 	 
NH_3	$\text{CH}_3\text{-NH}_2$	$\text{CH}_3\text{-NH-CH}_3$	$\text{CH}_3\text{-N-CH}_3$ CH_3
Ammonia	Primary amine	Secondary amine	Tertiary amine

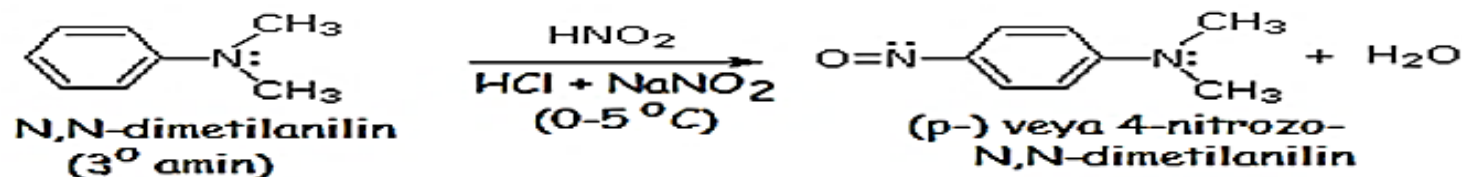
BÖLÜM 5: AMİNLER

ii. İkincil ve Üçüncül Aminlerle Reaksiyonları

Aromatik ikincil aminlerin nitroz asit ile reaksiyonu sonucunda N-nitrozamin bileşiği oluşur (Alifatik ikincil aminlerdeki gibi).

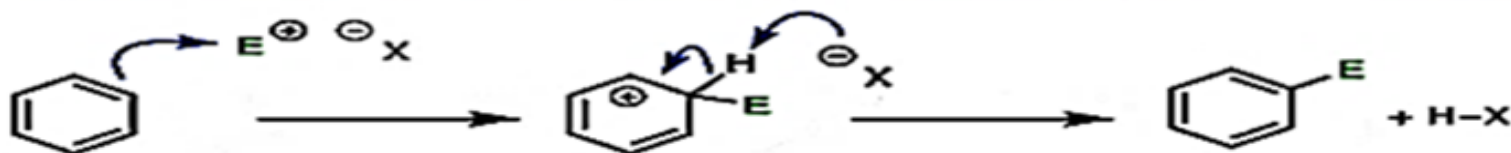


Tersiyer (üçüncül) aril aminlerde, nitrozonyum katyonu aromatik halka ile aromatik elektrofilik yer değiştirme reaksiyonu verir. N,N, dimetilamino grubu (-N(CH₃)₂) kuvvetli elektron salıcı (hem indüktif hem de mezomerik etki ile) grup olduğu için aromatik halkayı elektronca zenginleştirir (aktifleştirir). Bu elektronlar halkanın özellikle p- ve orto- yerlerinde yoğunudur. Dolayısıyla elektrofil bu konumları tercih eder.



SEAr : Aromatik Elektrofilik Yerdeğiştirme Reaksiyonu

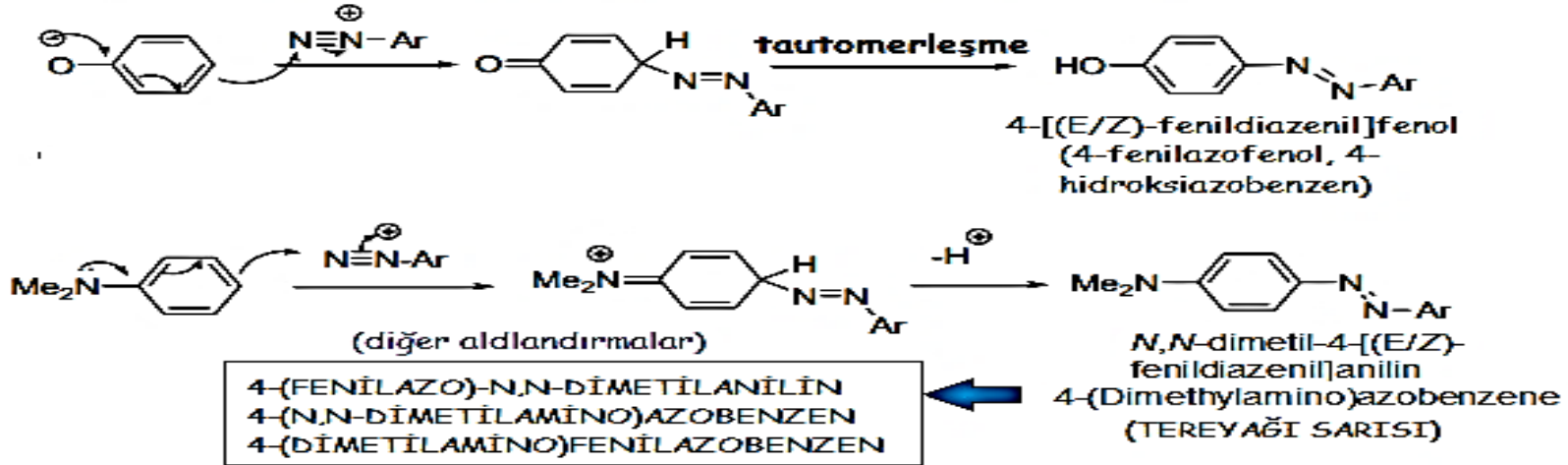
HATIRLATMA!



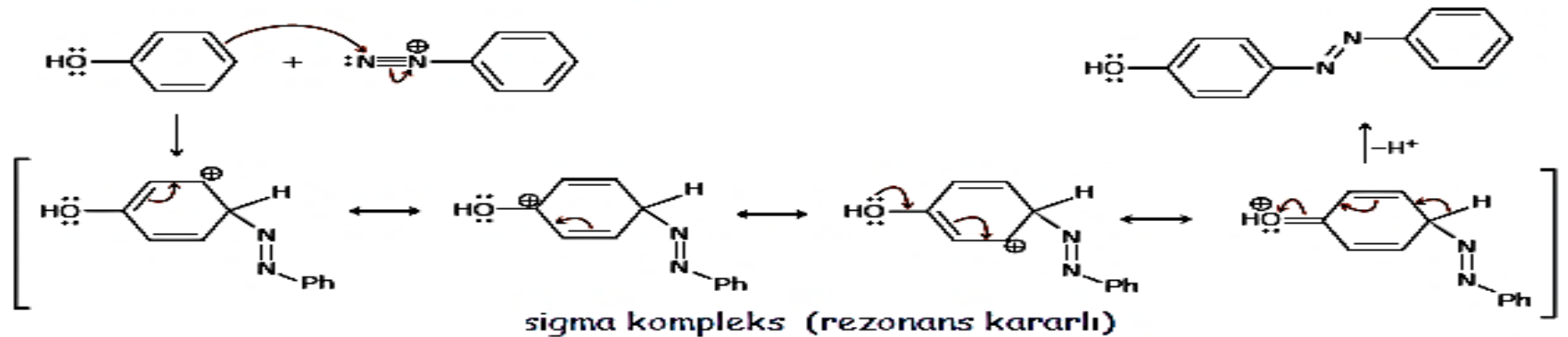
9. Diazonyum Tuzlarının Reaksiyonları

i. N-Atomu üzerine nükleofilik katılmalar (Kenetlenme Reaksiyonları)

Nükleofiller diazonyum katyonu ile reaksiyona girerek kovalent bağlı diazo-bileşiklerini oluşturur. Örneğin fenol, pH 9-10 fenoksit iyonunun diazonyum tuzuna nükleofilik atağı sonucunda para-azofenol bileşiklerini oluşturur (verimler oldukça yüksektir).

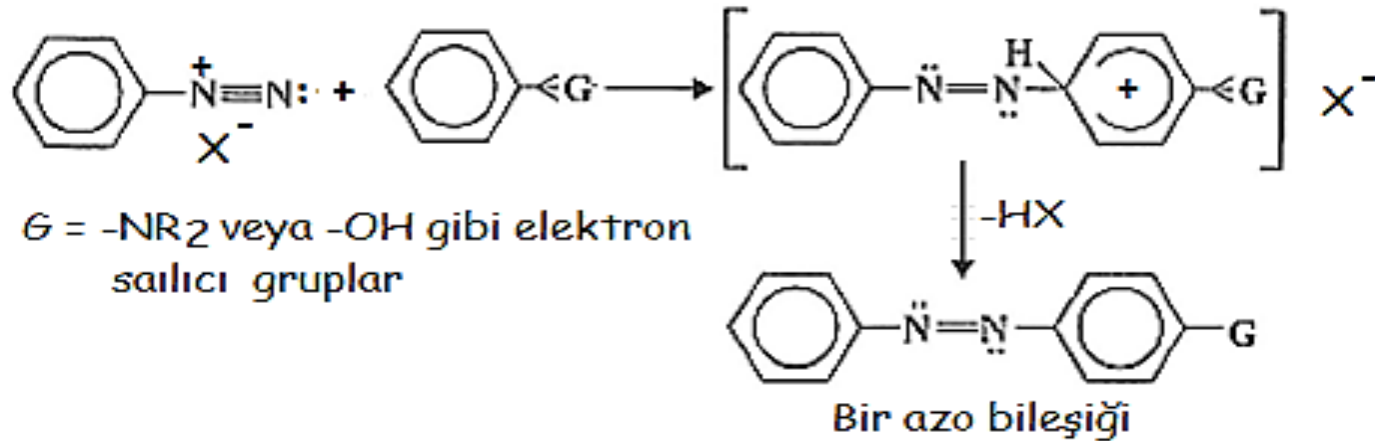


Kenetlenme Reaksiyonu Mekanizması:

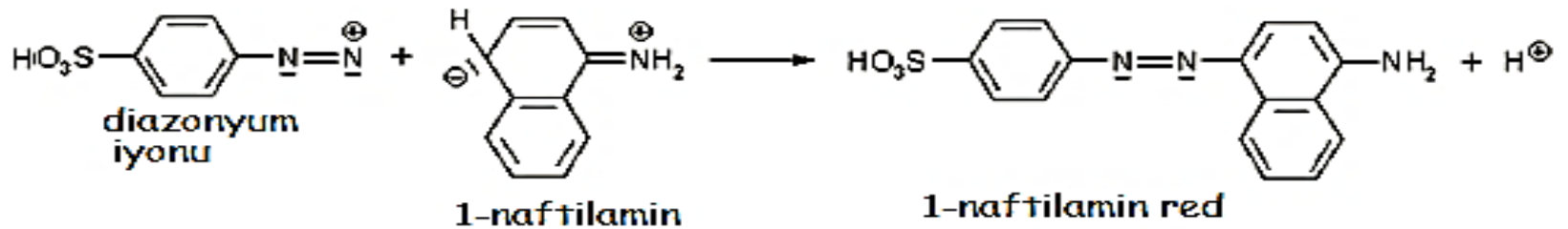
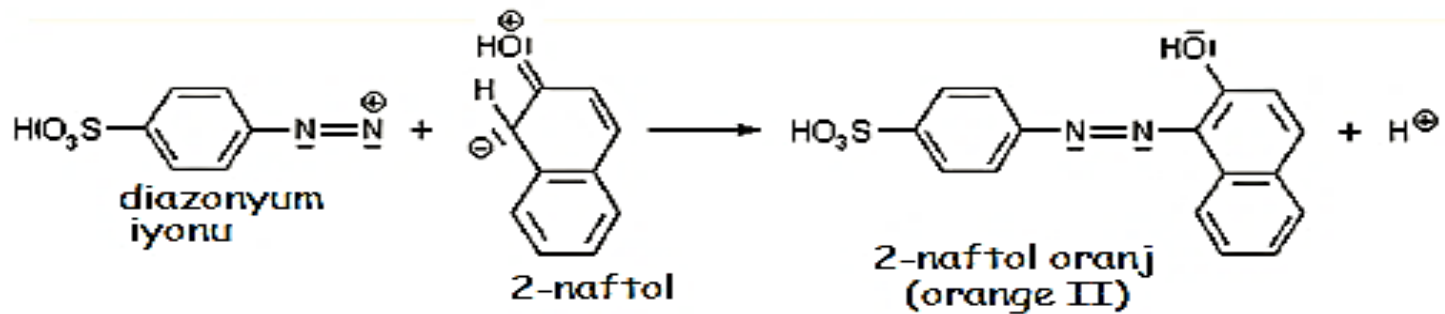
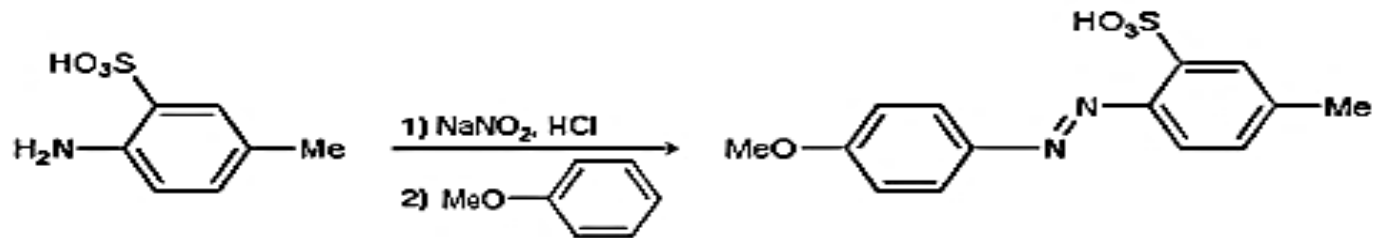
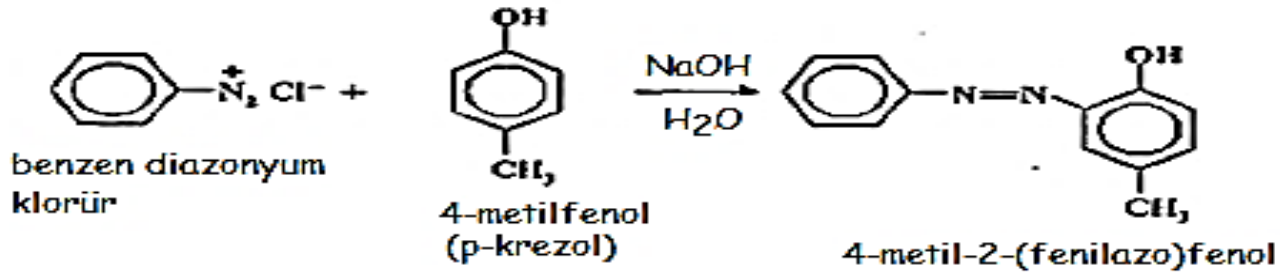


Azo bileşikleri genellikle parlak renklidir, çünkü aromatik iki halka arasında -N=N- grubu üzerinden elektron delokalizasyonu yani konjügasyon arttığı için rengin dalga boyu uzar, görünür bölgeye kayar. Azo bileşikleri kendileri renklidir ancak boya özelliği olabilmesi için hidroksil, sülfonil, amino vb. gibi oksokrom olarak adlandırılan ve bu tür bileşiklerin kimyasal olarak kullanıldığı maddeye bağlanmasını sağlayan iyonik veya polar gruplar olmalıdır. Azo boyar maddeler boya olarak kullanılmaları dışında, indikatör olarak da analitik uygulamalarda (titrasyon vb.) kullanılmaktadır.

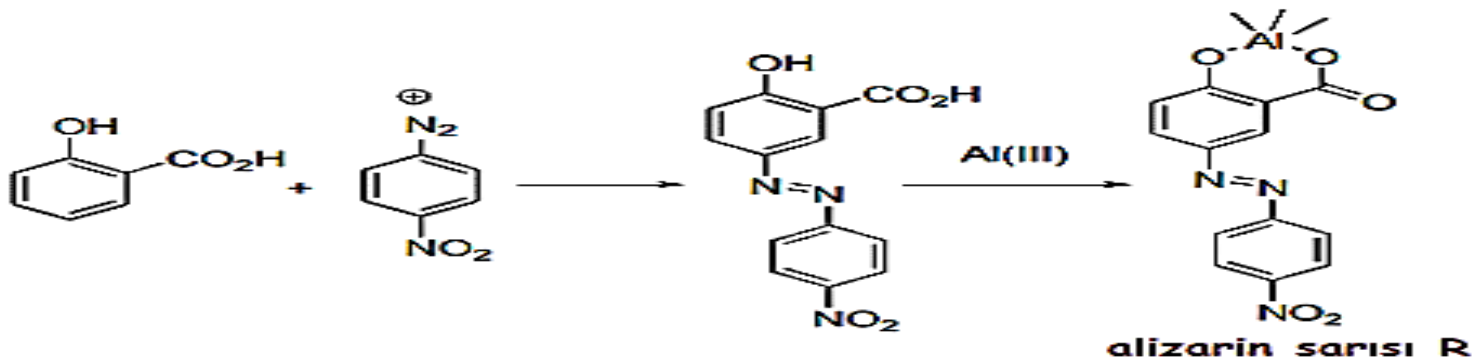
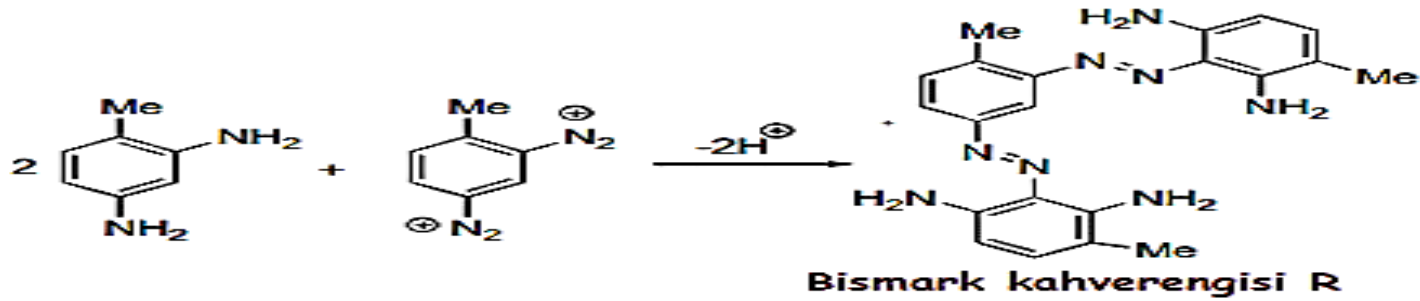
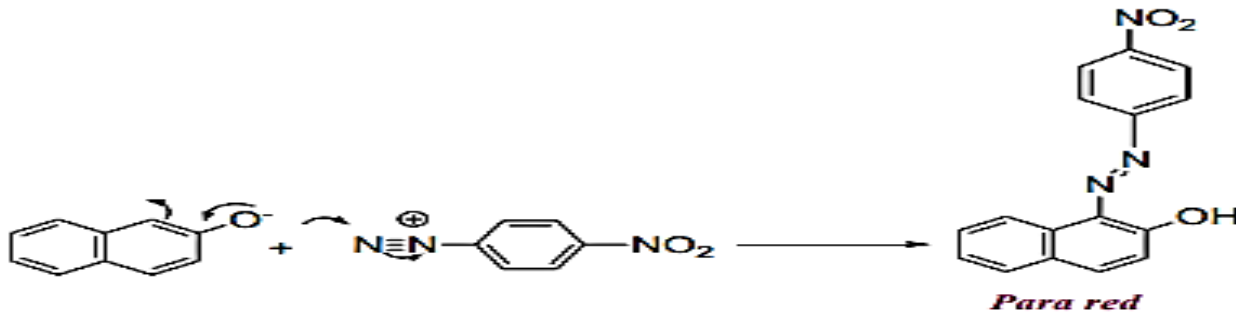
Kenetlenme reaksiyonu için genel gösterim:



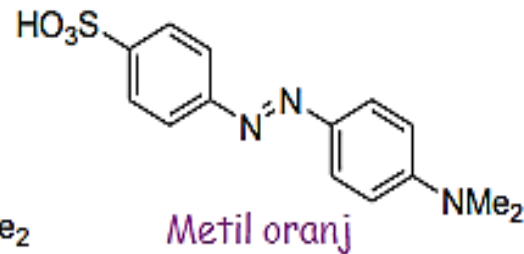
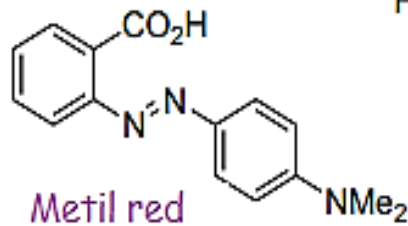
Örnekler:



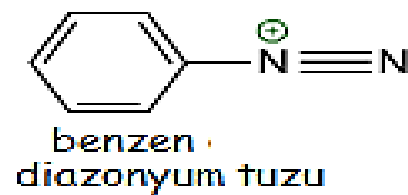
Örnek (devam)



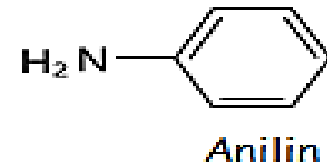
İndikatörler



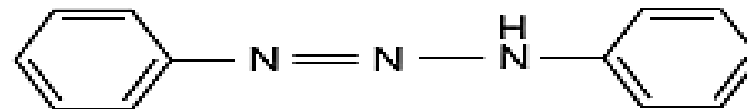
N-üzerinden kenetlenme reaksiyonu:



ılık ve
seyreltik HCl



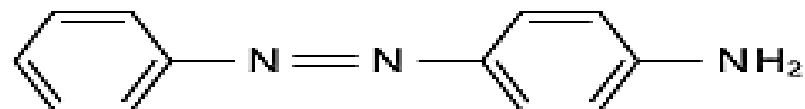
N-üzerinden
kenetlenme



N-kenetlenme
ürünü

Diazoaminobenzen
(1,3-difeniltriazin)

HCl, ısıtma

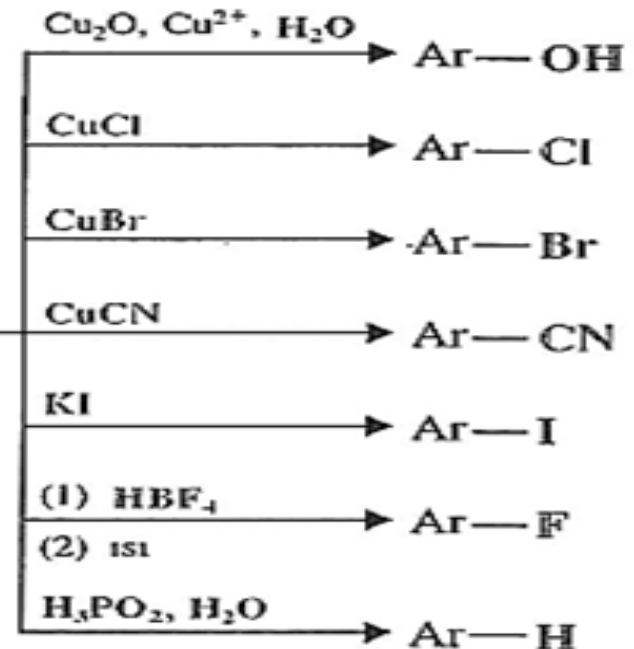
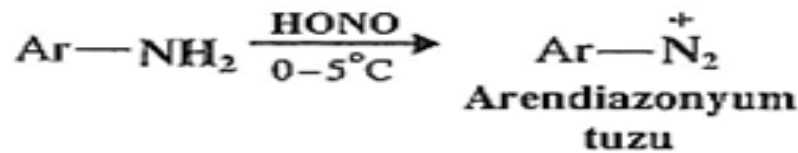


p-aminoazobenzen
(Anilin sarısı)

ii. Diazonyum tuzundan azot ayrılmasıyla gerçekleşen yer değiştirme (S_N) reaksiyonları

Diazonyum tuzları aromatik bileşiklerin elde edilmesi için önemli bir ara üründür. Çünkü bir önceki bölümde gördüğümüz gibi azot üzerinden kenetlenme ile azo boyarmaddeler ve indikatörler elde edilmektedir.

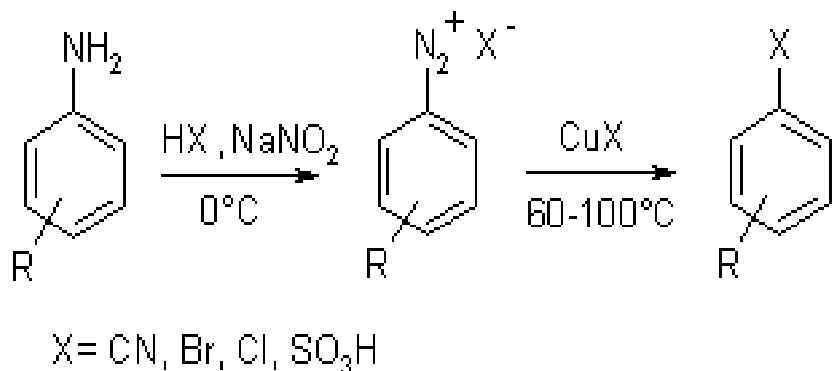
Diazonyum tuzundan, nükleofilik yer değiştirme (S_N) reaksiyonları ile, -F, -Cl, -Br, -I, -CN, -OH ve -H dahil pek çok atom ve grup ile yer değiştirebilir.



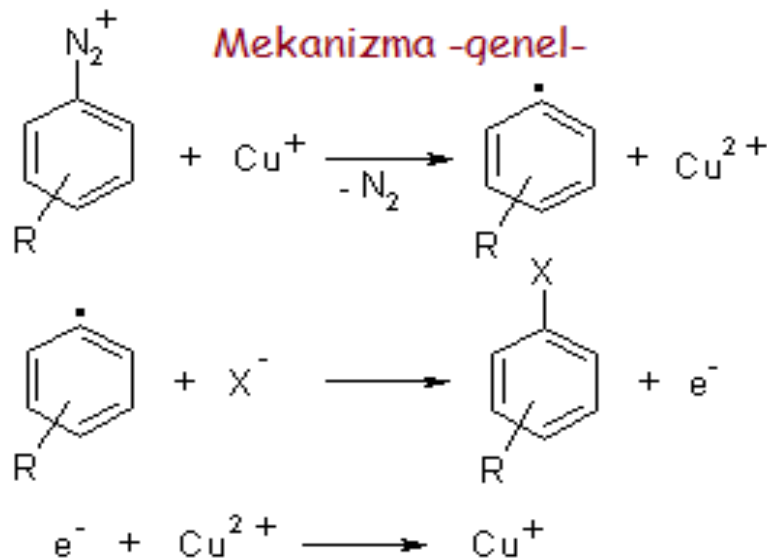
ii. (A) Sandmeyer Reaksiyonları: -Cl, -Br ve -CN ile yer değiştirme

Arendiazonyum tuzları, klorür, bromür ve siyanür iyonlarının bakır(I) tuzları katalizörlüğünde bu iyonlarla yer değiştirme reaksiyonuna girer. Bu reaksiyonlar "**Sandmeyer Reaksiyonları**" olarak bilinir. Aşağıda bu reaksiyonun mekanizması ve örnekler verilmiştir. Mekanizması tam olarak anlaşılmasa da iyonlar üzerinden değil radikaller üzerinden yürüdüğü varsayılmaktadır.

Genel reaksiyon gösterimi:

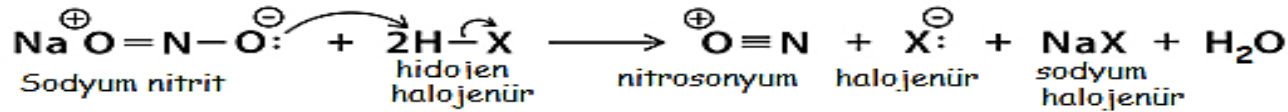


Mekanizma -genel-

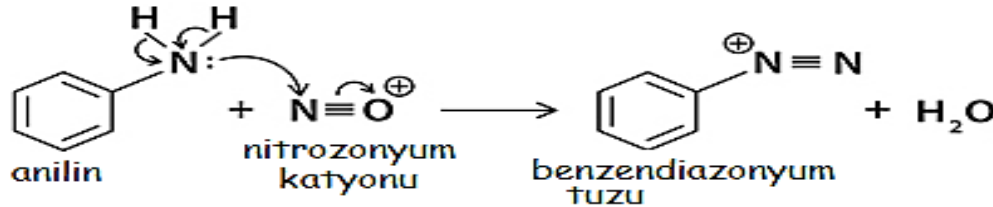


Sandmeyer Reaksiyonu Mekanizması:

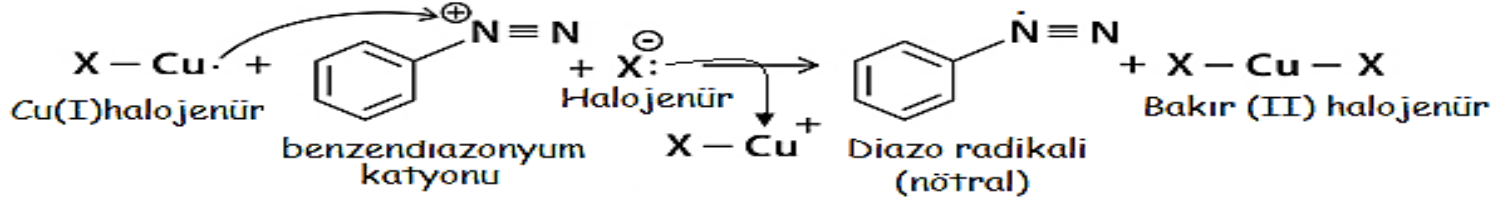
Basamak 1. Sodyum nitrit ve hidrojen halojenür arasındaki reaksiyon ile nitrozonyum halojenür tuzunun oluşumu:



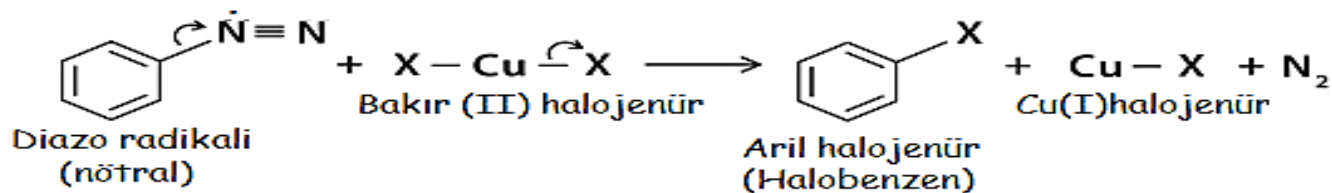
Basamak 2. Primer aromatik aminin nitrozonyum katyonuna nükleofilik katılması ile diazonyum tuzu oluşumu:



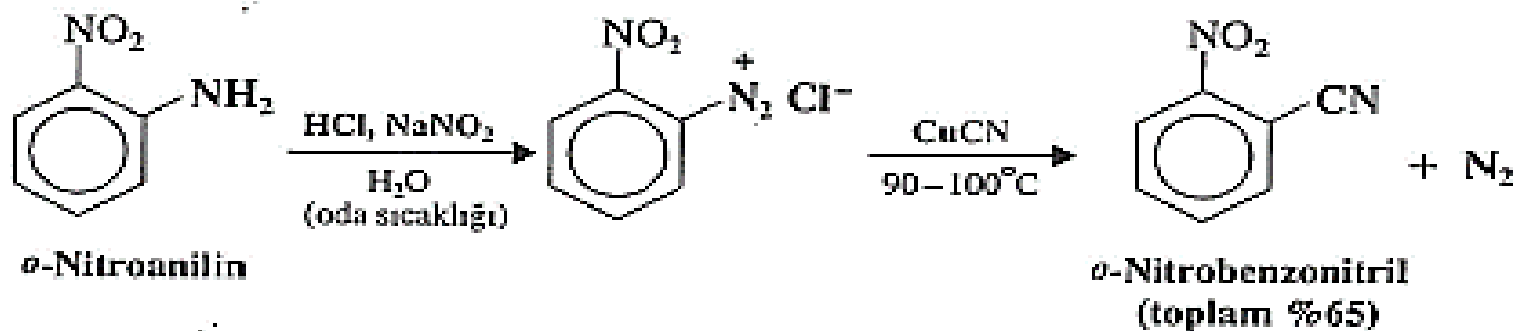
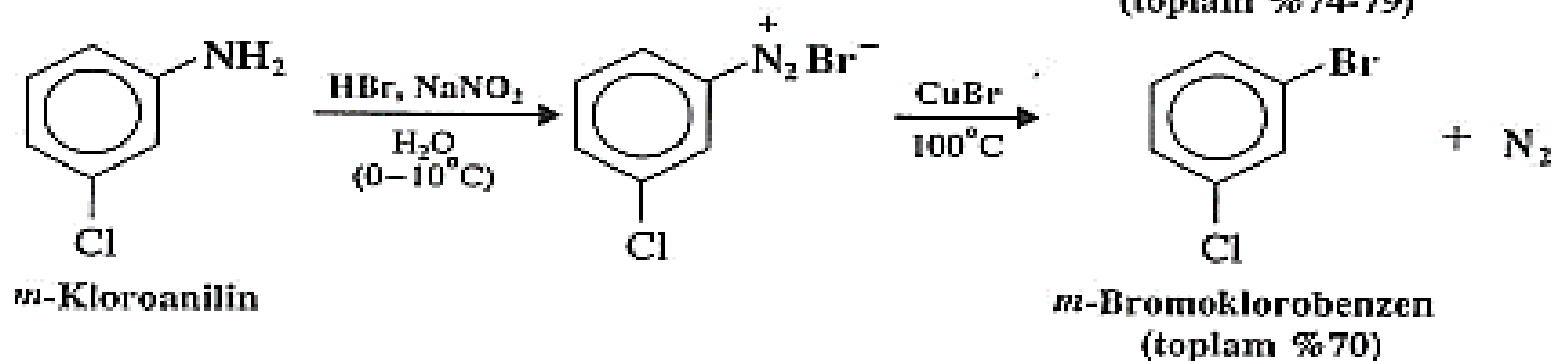
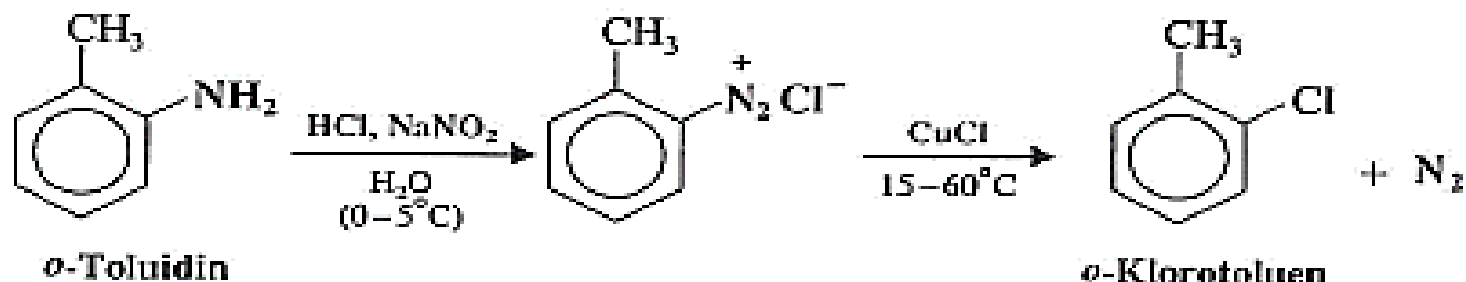
Basamak 3. Bakırdan diazonyuma ve halojenürden de Cu(I)halojenür iyonuna 1 elektron aktarımı ile nötral diazo radikali ve Cu(II) halojenür oluşumu:



Basamak 4. Diazo radikalinden azot gazının ayrılması ile aril radikali oluşması ve bakır (II) halojenür ile reaksiyon vererek aril halojenür ana ürünü ile katalizör Cu (I) halojenürün yeniden oluşması:

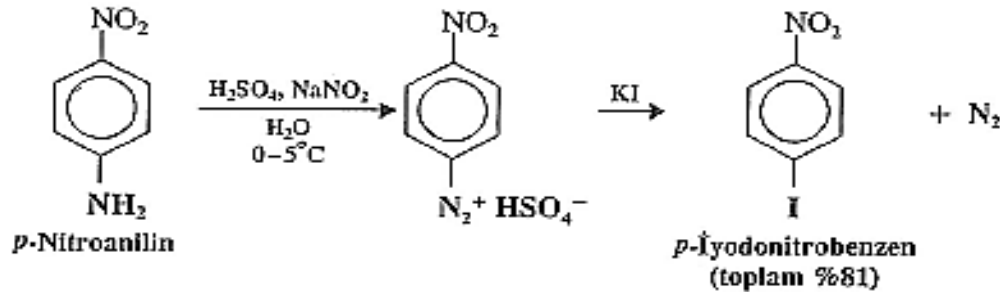


Örnekler: Sandmeyer reaksiyonları



(B) İyodür ile (-I:) Yer Değiştirme

Arendiazonyum tuzları potasyum iyodür ile etkileştiğinde, diazonyum grubu -I ile yer değiştirir. İyodür anyonu oldukça güçlü nükleofildir ve reaksiyonda katalizöre gerek yoktur.



(C) -F ile Yer Değiştirme: Balz-Schiemann Reaksiyonu

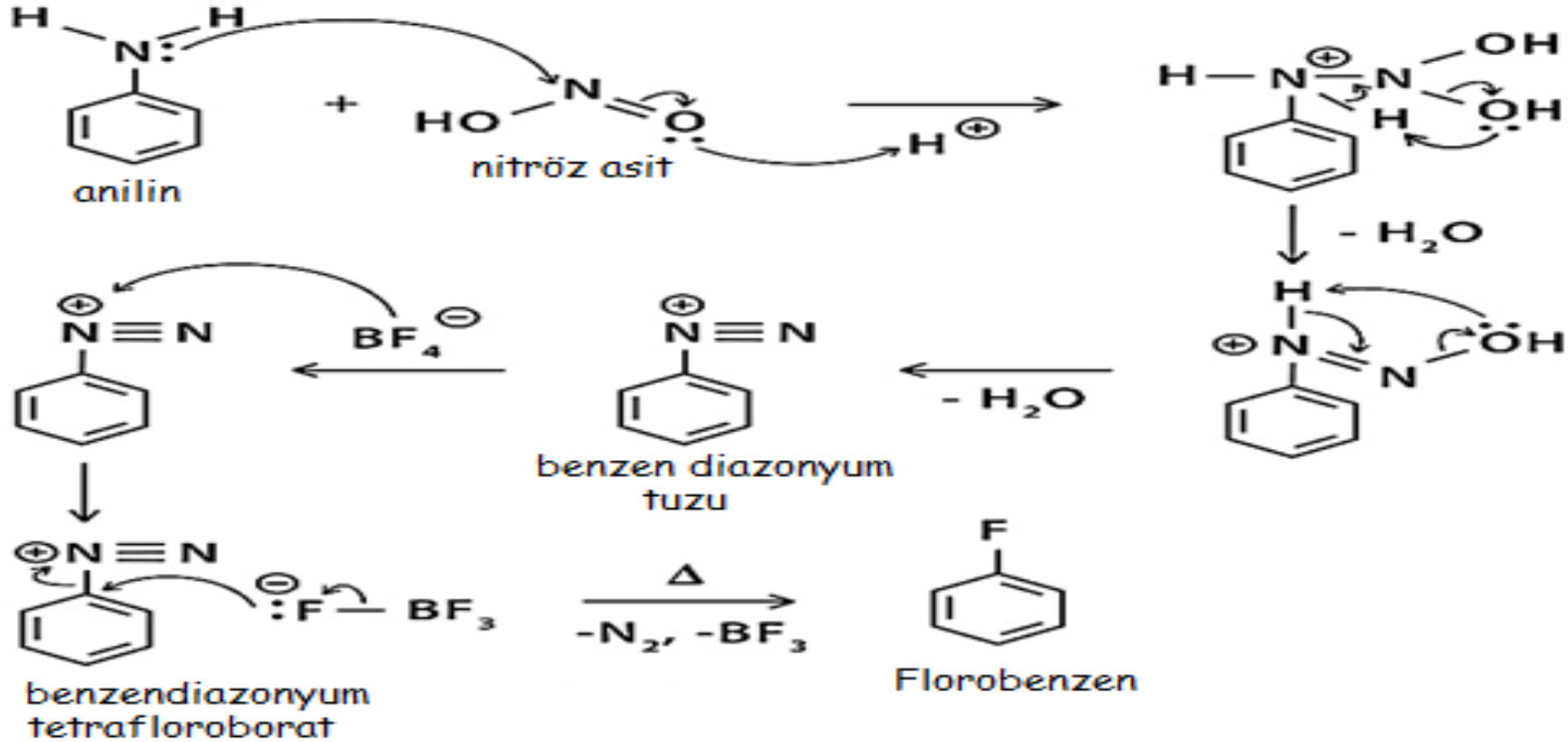
Diazonyum tuzu, floroborik asit (HBF_4) ile etkileştirilirse diazonyum floroborat oluşur. Bu tuzun kuru kuruya bozundurulmasıyla, diazonyum tuzu yerine -F geçer ve aril florürler oluşturulur.

Genel reaksiyon:



Reaksiyonun mekanizması aşağıda gösterilmiştir.

Balz-Schiemann Reaksiyonu Mekanizması:



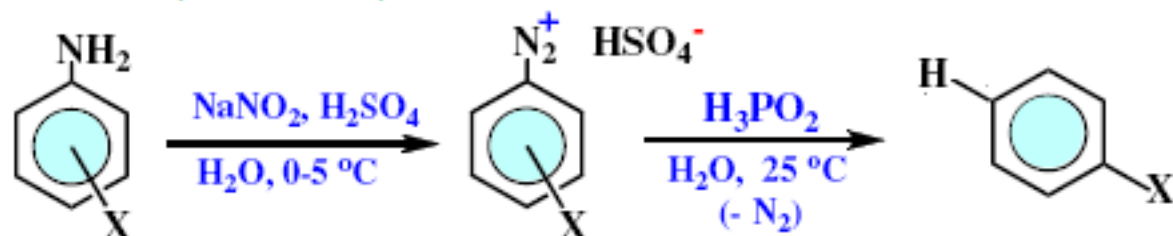
Bu reaksiyonda aromatik primer aminler, diazonyum tetrafloroborat ara ürünü üzerinden aril florürlere dönüştürülür. Flor ile doğrudan yer değiştirme reaksiyonları yerine diazolama reaksiyonunda oluşan diazonyum tetrafloroborat veya hekzaflorofosfat tuzlarının ısıl bozundurulmasıyla aril florürler elde edilir. Bu reaksiyon da Sandmeyer reaksiyonuna benzer. Bu reaksiyon Alman Kimyacılar Günther Schiemann ve Günther Balz tarafından 1927 yılında gerçekleştirilmiştir.

(D) Hidrojenle Yer Değiştirme: Diazolama ile amin çıkarılması (Deaminasyon)

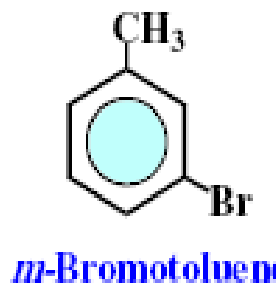
Aren diazonyum tuzları, hipofosforöz asitle (H_3PO_2) reaksiyona girerek diazonyum grubu yerine $-\text{H}$ geçer. Diazonyum tuzlarını sentezlemek için genellikle önce benzen nitrolanarak nitrobenzen elde edilir, daha sonra indirgenerek aniline dönüştürülür (aromatik primer amin). Bu yöntemin önemi aromatik halkaya ikinci bir grubun istenilen konuma yönlendirilmesini sağlar. Amin grubu, diazolanır daha sonra hipofosforöz asit ile etkileştirilerek uzaklaştırılır. Bu işleme "amin çıkarılması (deaminasyon)" denir.

Diazonyum grubunun hidrojen ile yer değiştirmesi için, diazo grubu; Cu(I) tuzları içeren etanol ortamında hipofosforöz (fosfinik) asit ile, formaldehit (HCHO) içinde trifenilfosfin ($\text{PPh}_3 = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$) veya çinko (Zn) ya da kalay (Sn) ile hidroklorik asit (Sn/HCl) içinde indirgenir.

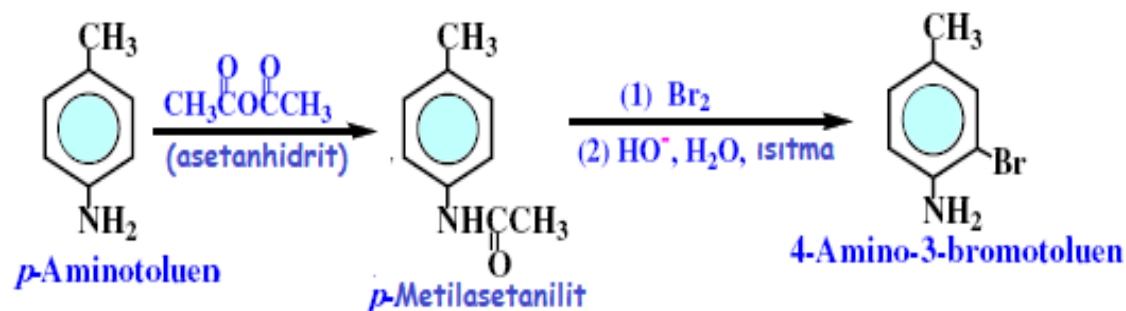
Deaminasyon reaksiyonu



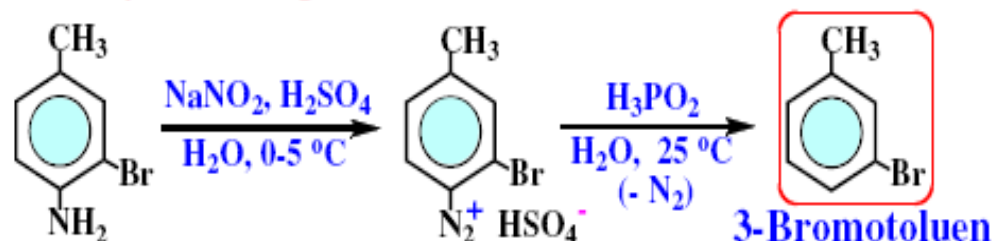
Hedef Bileşik



Çözüm:



Deaminasyon basamağı

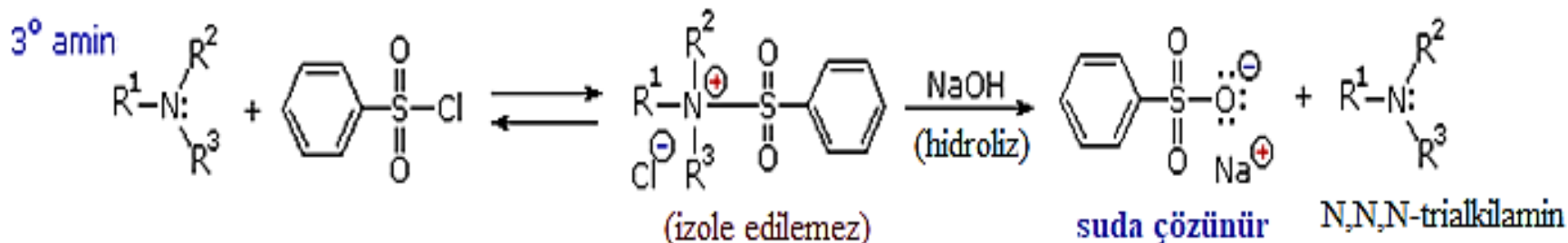
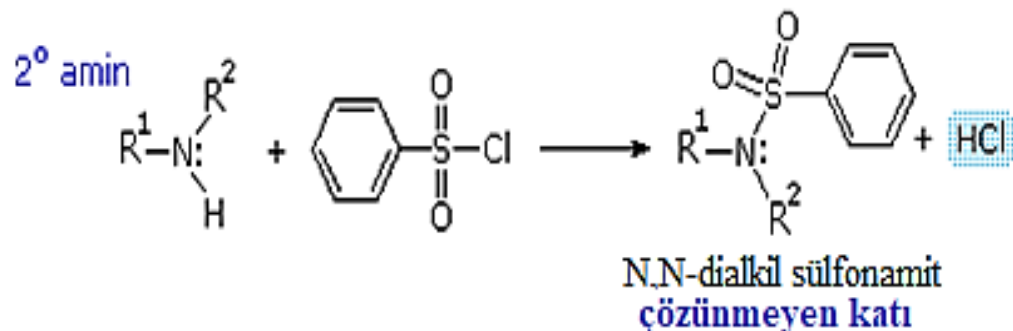
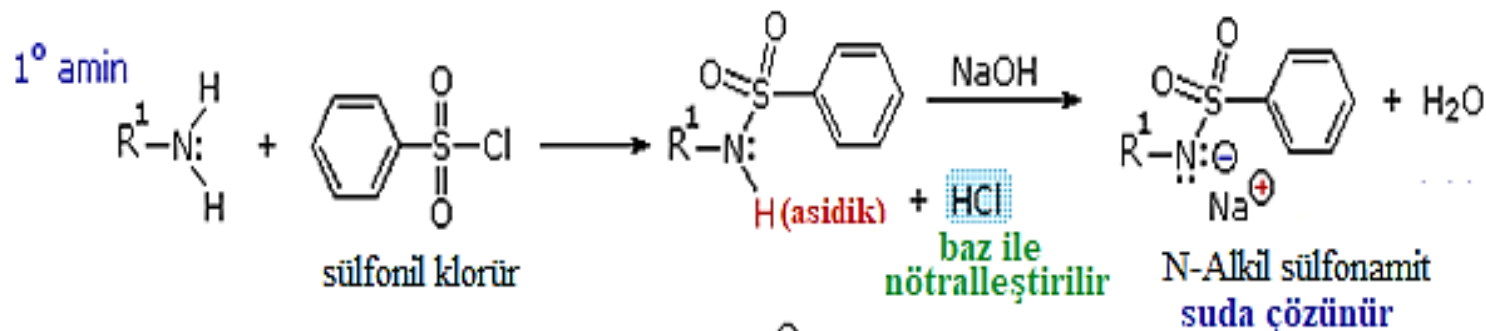


Bu örnekte, deaminasyon yönteminin uygulanma amacı:

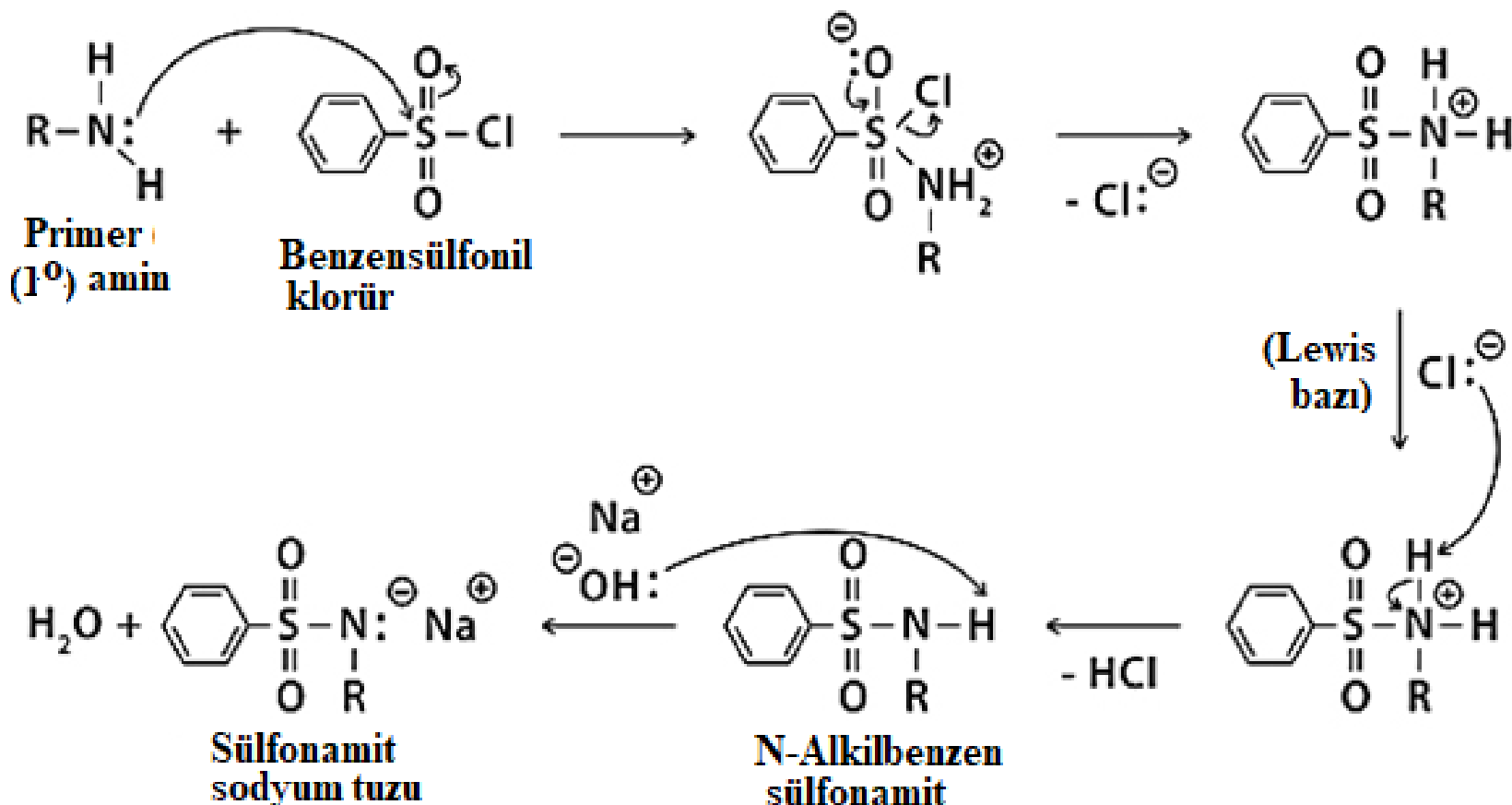
Örneklediğimiz bu reaksiyon için yöntemin gerekliliğini anlamaya çalışalım: *Toluenin doğrudan bromlanması ya da brom benzenin Friedel-Crafts alkillemesi m-bromotoluen vermez (Not: Toluendeki metil grubu aromatik halkayı indüktif ve mezomerik etki ile aktifleştirir, yani elektronlarını aromatik halkaya verir, bu elektronlar aromatik halka üzerinde delokalize olur: Elektron çifti halkanın pi-elektron sistemi ile rezonansa girer ve sonucunda fazla elektron çifti aromatik halkanın orto- ve para- yerlerinde yoğunlaşır, dolayısıyla elektrofil bu yerlere bağlanır (para- ürün daha çok olmak üzere orto- ürün de oluşur). Elektrofilin meta- yerine bağlanma olasılığı oldukça azdır ve verim ihmal edilecek oranlarda olur. İşte sübstitüentin orto- + para- ürünler vermek üzere verdiği elektrofilik aromatik yer değiştirme reaksiyonlarında elektrofili meta-yerine yönlendirmek için, **deaminasyon** yöntemi uygulanır. Bu örnekte p-toluidin (amino grubu çok kuvvetli aktifleştirici grup olduğu için etkinliğini azaltmak için önce asetelliner ve daha ılımlı yönlendirici grup haline getirilir) bromlanınca brom aromatik halkada, asetamido grubuna göre orto-yerine bağlanır, daha sonra hidroliz ile tekrar amino grubuna dönülür, amino grubu diazolanarak diazonyum tuzu ve daha sonra hipofosföroz asit ile ısıtılarak azot ayrılmasıyla (deaminasyon) **m-bromotoluen** elde edilmiş olur (Organik Kimya III , Aromatik Bil. hakkında detay verilecektir).*

10. Aminlerin Sülfonil Klorür ile Reaksiyonları

Birincil ve ikincil aminler sülfonil klorürlerle reaksiyona girerek sülfonamitleri verir.



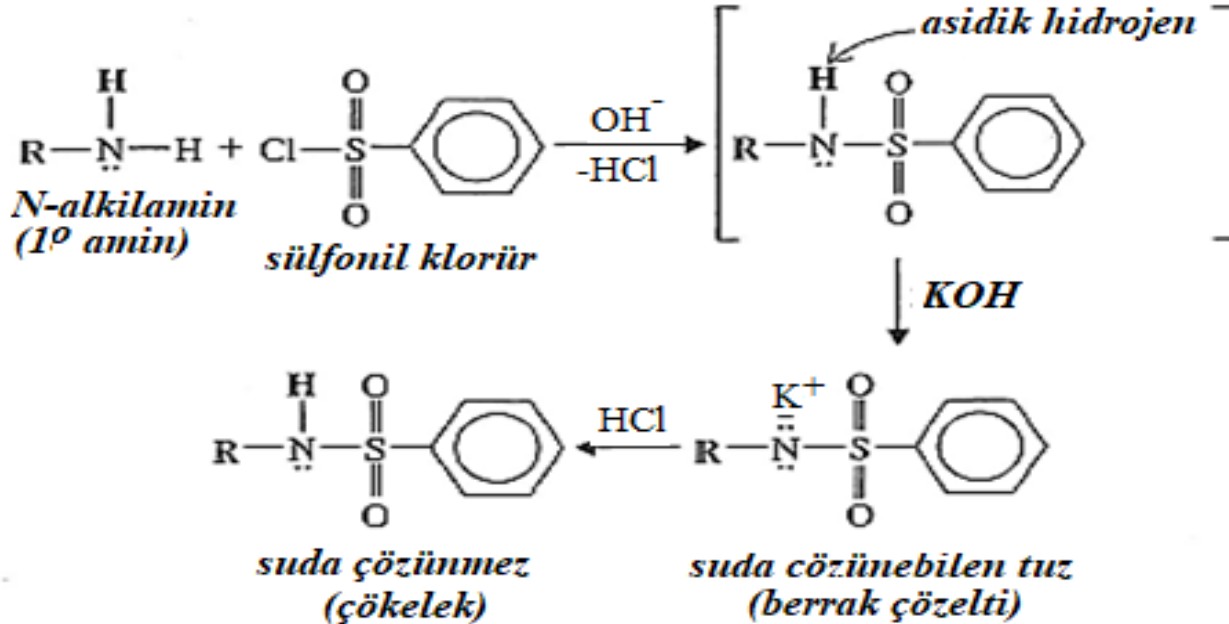
Aminlerin benzensülfonil klorür ile nükleofilik yer değiştirme (S_N) reaksiyonun mekanizması (Hinsberg Testi)



10. (A) Hinsberg Testi: Aminlerin Tanınma ve Farklandırma Yöntemi

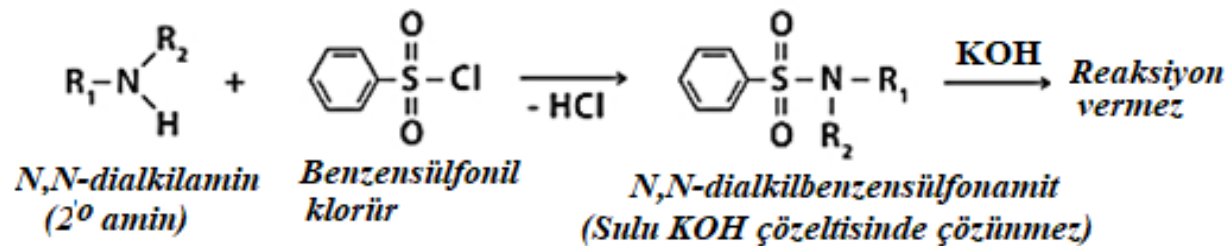
Aminler, daha önce gösterdiğimiz sülfonil klorürle verdiği reaksiyonlara göre, birincil, ikincil ya da üçüncül olarak farkedilirdilabilir. Bu yöntem "**Hinsberg Testi**" olarak bilinir. Bu yöntemde; ilk basamakta az miktarda amin ile benzensülfonil klorür karışımı aşırı potasyum hidroksit ile karıştırılır ve reaksiyonun tamamlanması için bir süre beklenir ve en son basamakta karışım asitlendirilir. Testin her iki basamağında da aminler birincil, ikincil ya da üçüncül olmalarına göre gözle görülür farklılıklar gösterir.

Birincil aminler, reaksiyon sonunda ürün olarak, N-alkil benzensülfonamitleri verir. Bu ürün aşırı baz ile etkileştirilince suda çözünebilen tuza dönüşür. Bu basamakta deney tüpündeki çözelti berraktır, çözelti daha sonraki basamakta asitlendirildiğinde N-alkil sülfonamit suda çözünmeyeceği için çökecektir.

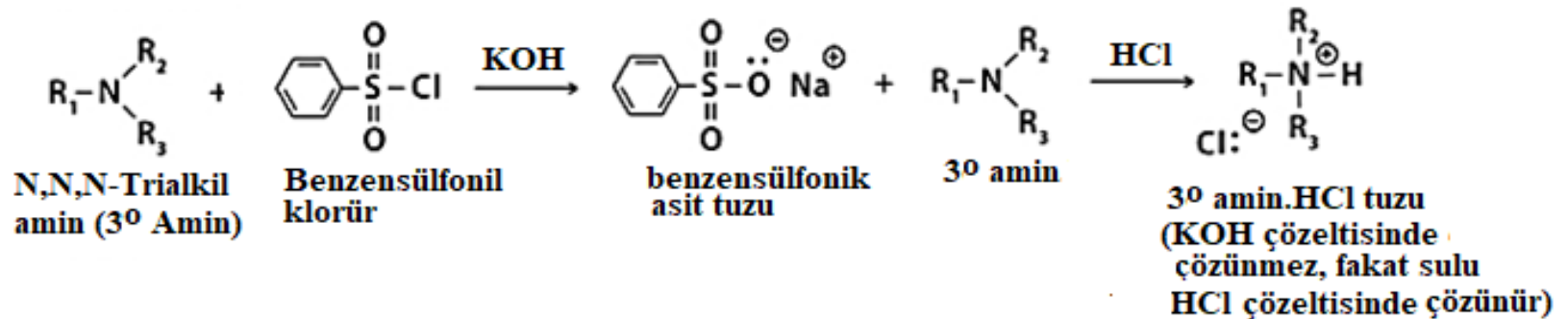


10. (A) Hinsberg Testi: Aminlerin Tanınma ve Farklandırma Yöntemi

İkincil aminler; bazık benzensülfonil klorürle reaksiyona girdiğinde suda çözünmeyen bir çökelek oluşur. N,N-dialkil sülfonamit asidik hidrojeni olmadığı için son basamakta baz ile suda çözünen tuz oluşturamaz (reaksiyon veremez). Dolayısıyla reaksiyon asitlendirildiğinde herhangi bir değişiklik gözlenmez.

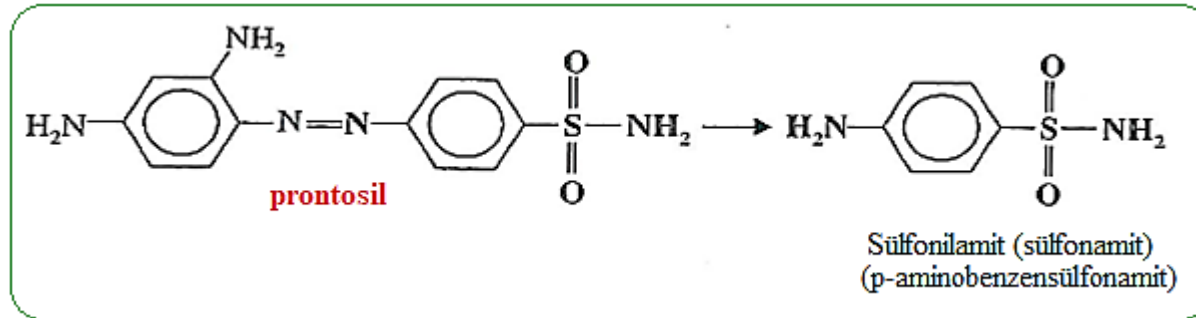


Üçüncül aminler; amin suda çözünmüyorsa sulu potasyum hidroksit ve benzensülfonil klorürle karıştırılıp çalkalandığında herhangi bir değişiklik gözlenmez, karışım asitlendirildiğinde ise amin çözünebilir hidroklorür tuzu şeklinde reaksiyon ortamında çözünür.



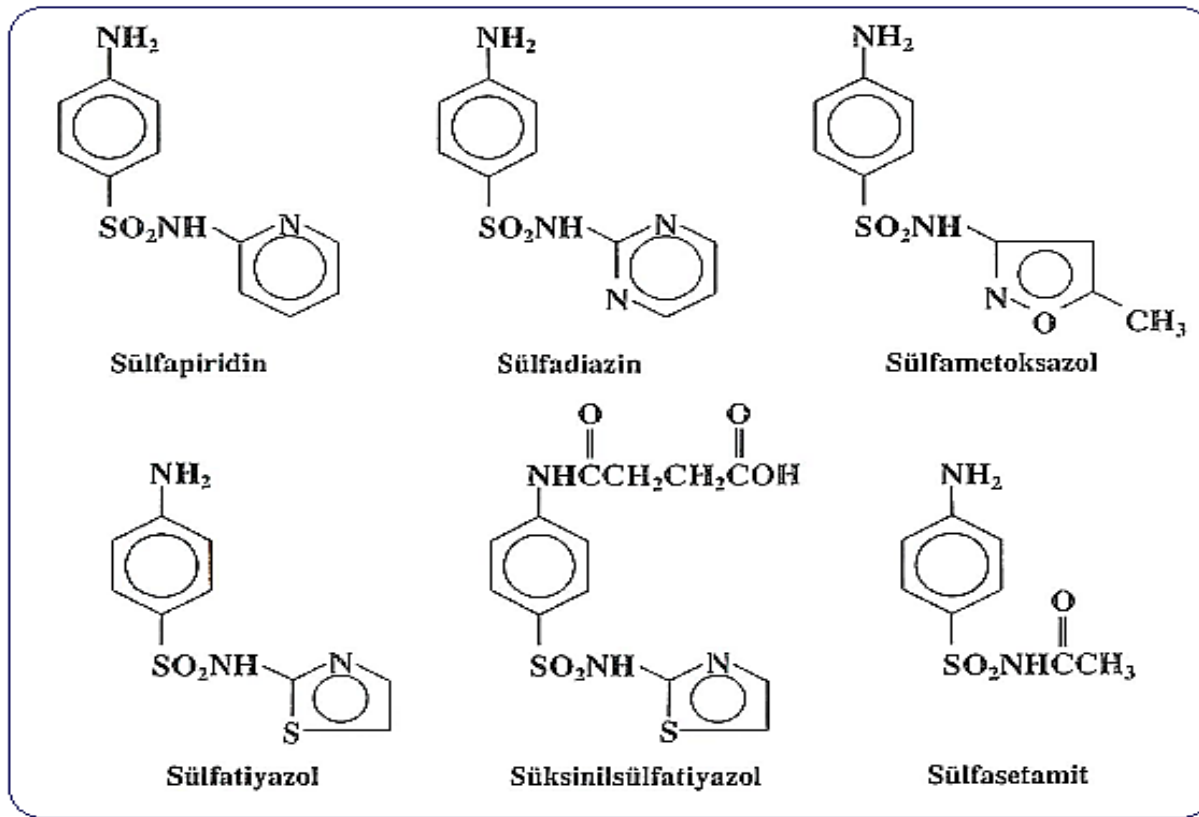
11. Sülfo İlaçları

Yapılarında sülfonamid grupları ($-\text{SO}_2\text{NH}_2$) içeren bileşiklerin “kemoterapik” etkileri vardır. , Bu maddeler, insanlarda bakteriyel enfeksiyonların tedavisi için yaygın olarak kullanılan ilk etkili kimyasal maddelerdir. (**kemoterapi**: enfeksiyona uğramış hücrelerin kimyasal maddeler kullanılarak sahibine zarar vermeden yok edilmesi olarak tanımlanır). Bu bileşikler azo boyar madde çalışmalarında elde edilmiş ve bazılarının streptococci bakterisine karşı antibakteriyel etkisi olduğu farkedilmiştir. Glemo 1908 yılında azo boyormadde çalışmaları sırasında, p-aminobenzen sülfonamid bileşiğini sentezlemiş ve bu bileşiğin antibakteriyel özelliği olduğu gözlenmiştir. Daha sonra Gerhard Domogk, bir kırmızı boya olan ve **prontosil** olarak adlandırılan ve tedavi edici özelliği olan 4-sülfonamt-2,4-diaminobenzen bileşiğini sentezlemiştir.

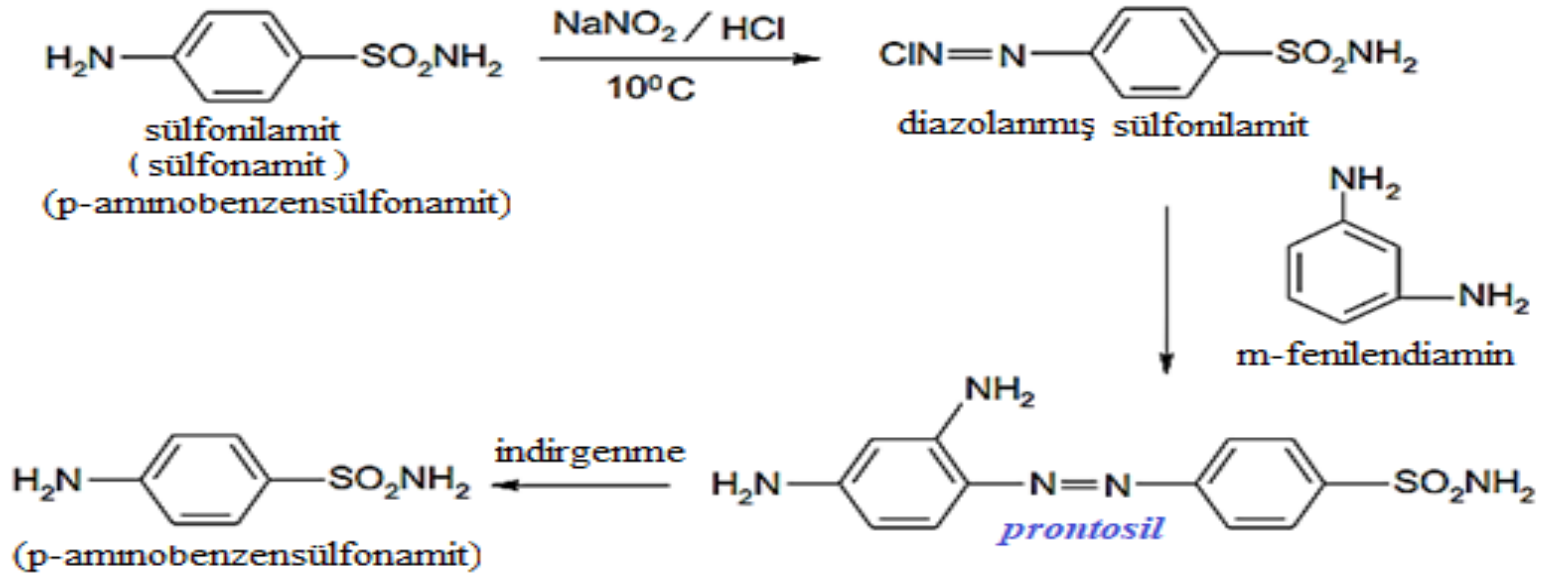


1936 yılında Paris'teki Pasteur Enstitüsünden Ernest Fourneau bu boyanın insan vücudunda parçalanarak sülfonilamidit verdiğini ve streptokok üzerinde etkili olan asıl maddenin bu sülfonilamidit olduğu kanıtlandı.

Fourneau'nun bu buluşundan sonra daha etkili kemoterapi ilaçları bulmak amacıyla sülfanilamid benzeri başka bileşiklerle ilgili etkin çalışmalar başlamıştır. Bu çalışmalar içerisinde en iyi sonuç $-SO_2NH_2$ grubunun bir hidrojeni yerine başka grupların özellikle hetero halkaların geçirildiği bileşiklerle elde edilmiştir. Bunların en başarılı türevleri aşağıdaki gösterilmiştir. Sülfanilamidin kendisi genel kullanım için oldukça zehirlidir.

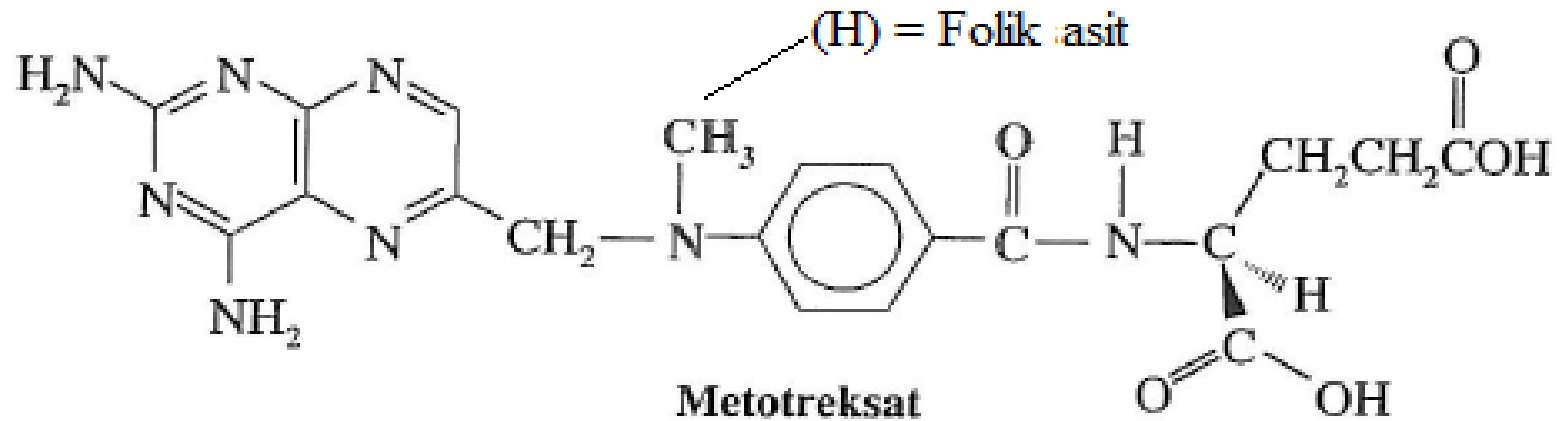


Bir sülfo ilacı: Prontosil sentezi



Sülfapiridin, pnömoni (akciğer zarı iltihabı; zatürre) üzerinde iyileştirici etkisi olan ilk ilaçtır. Streptokok enfeksiyonlarında sülfanilamitten daha etkilidir. Esas olarak dermatitis herpetiformis (*Bir dermatolog olan Louis Duhring tarafından tanımlanmıştır ve hastalık 'Duhring hastalığı' olarak da bilinmektedir. **Dermatitis herpetiformis** genetik olarak yatkınlığın olduğu kişilerde buğday başta olmak üzere, çavdar, arpa, yulaf gibi tahıllarda bulunan gluten adı verilen bir protein türüne karşı duyarlılığın görüldüğü, deride minik su toplayan kabarcıklar ve tepesi yolunmuş kırmızı kabarıklıklarla seyreden, şiddetli kaşıntılı bir deri hastalığıdır*) tedavisinde kullanılır. Ancak daha zehirlidir ve yerini sülfadiazin almıştır. Aşağıdaki gibi sentezlenebilir:

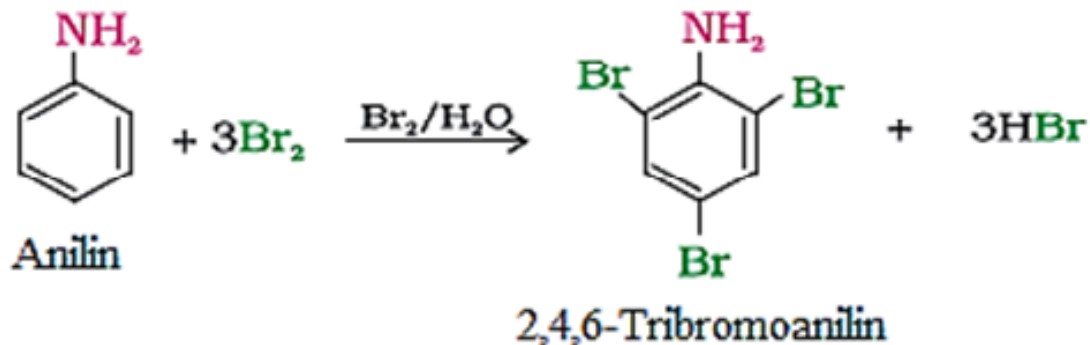
Sülfanilamitin etki mekanizmasının keşfi, birçok yeni ve etkin antimetabolitin (mikropların üreyerek çoğalmasını önleyen kimyasal maddeler) geliştirilmesini sağladı. Bazı kanser türlerinin tedavisinde kullanılan ve bir folik asit türevi olan *metotreksat* bunlara örnektir.



12. Elektrofilik Yer Değiştirme (Süstitüsyon)

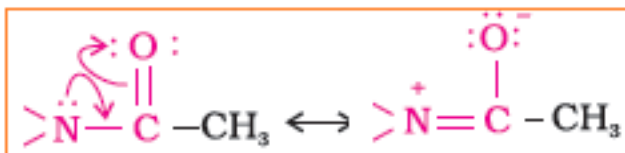
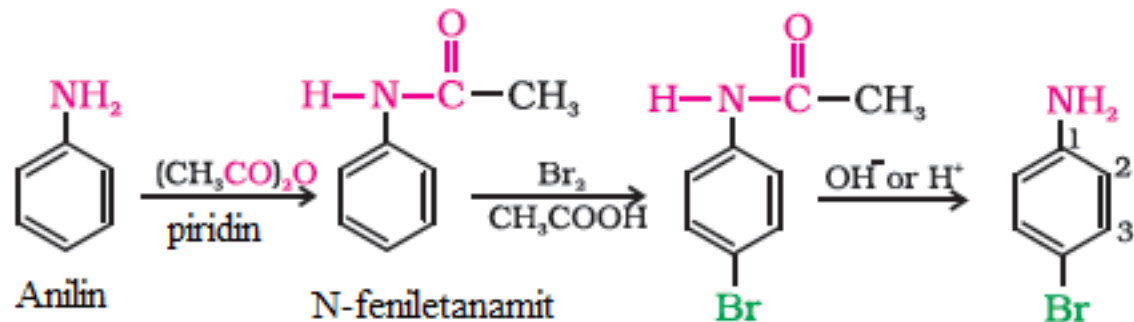
Aromatik aminler, anilin, elektrofillerle reaksiyon verdiğinde elektrofil grup aromatik halkada o- ve p-yerlerine bağlanır (Daha önceki yansılarda, aromatik elektrofilik yer değiştirme reaksiyonları ile ilgili temel bilgiler verilmişti). Ancak, $-NH_2$ hem indüktif hem de mezomeri (rezonans) yoluyla halkayı o kadar çok aktifleştirir ki elektrofil çok hızlı bir şekilde elektron yoğunluğunun en fazla olduğu, orto- ve para-yerlerine aynı anda bağlanır ve tek bir ürün meydana gelir. orto- ve para- ürünlerin elde edilmesi isteniyorsa, amino grubunun etkinliğinin azaltılması sağlanır, bunun için genellikle amino grubu asetillenir. Bu durumda elektrofil asetamido ($-NHCOCH_3$) grubuna göre orto- ve para-yerine bağlanır, daha sonra hidroliz ile tekrar amino grubuna çevrilir. Aşağıdaki örnekte anilinin sulu ortamda bromlanması sonucunda tek ürün elde edilir. Eğer p- ve o-bromoanilin karışımı elde edilmek istenirse yukarıda bahsedildiği gibi, önce anilin asetillenir daha sonra bromlanır, sonra hidroliz ile ürünler elde edilir. Aşağıda anilinin bromlanması reaksiyonu verilmiştir:

A. Halojenleme Reaksiyonu



p- ve o-bromoanilin elde etmek için bir yöntem:

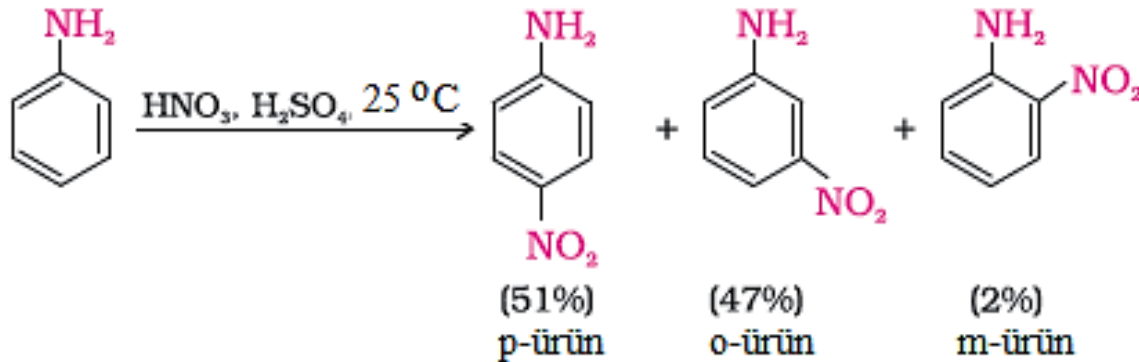
Aromatik halkadaki elektron yoğunluğunu azaltmak için anilindeki amino grubu üzerindeki elektron çiftinin açıl grubu ile rezonansa girmesi:



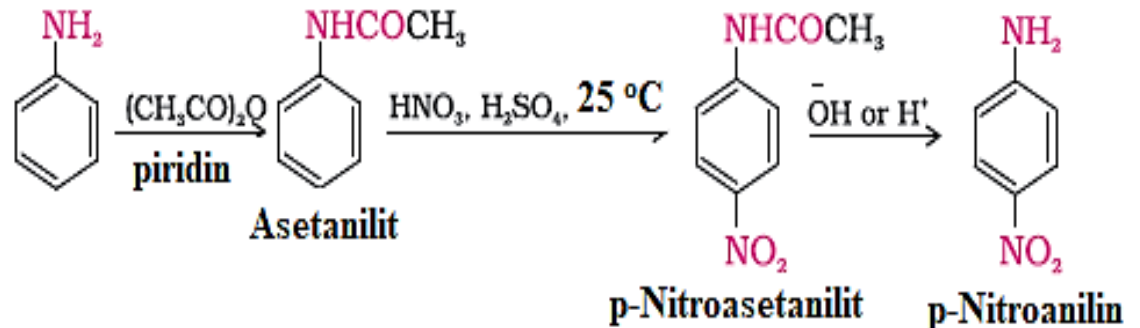
orto- izomerine göre
para- ürün daha çok

B. Nitrolama Reaksiyonu

Anilin nitrolanması sonucunda, nitrolama ürünlerinin yanında katranımsı yükseltgenme ürünleri de oluşur. Kuvvetli asitli ortamda anilin protonlanarak, meta- yönettici anilinyum iyonu oluşur. Dolayısıyla orto ve para nitro ürünlerinin yanında oldukça fazla meta nitro ürünü de oluşur.

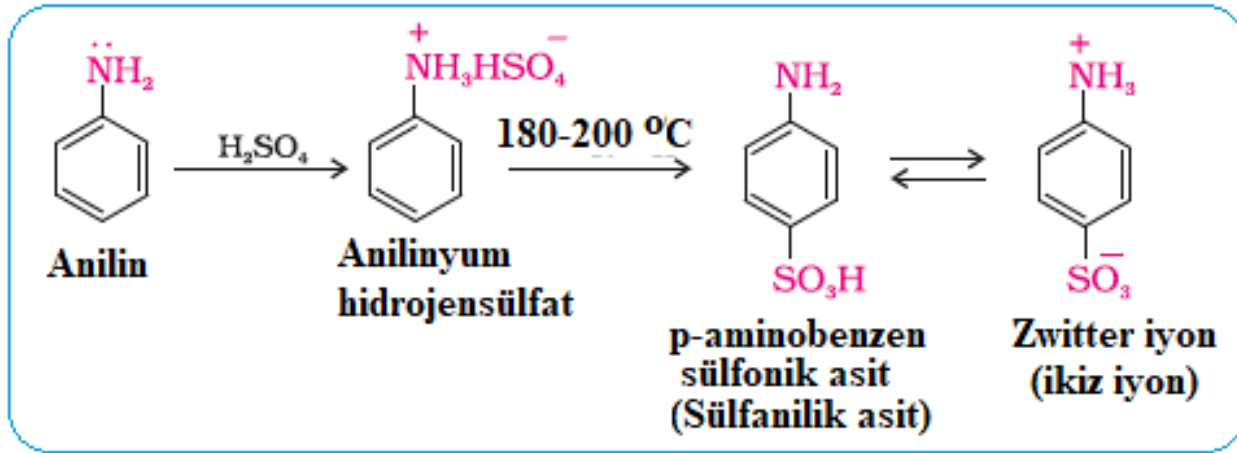


Eğer anilin asetillenirse bu durumda p-nitroanilin ürünü başlıca ürün olur.



(C) Sülfolama Reaksiyonu

Anilin, derişik sülfürik asit ile reaksiyona girerek anilinyum hidrojen sülfat oluşturur ki bu tuz daha sonra 180-200 °C de sülfürik asit ile ısıtılarak, başlıca ürün olarak sülfanilik asit olarak bilinen p-aminobenzen sülfonik asit elde edilir.



Anilin, Friedel-Crafts reaksiyonlarını (Alkilleme-Açilleme) vermez. Çünkü amino grubu katalizör olarak kullanılan alüminyum klorür (güçlü Lewis asidi) ile etkileşerek tuz oluşturur. Anilinin azot atomu pozitif yüklenir ve kuvvetli deaktive edici (aromatik halkayı pozitifleştirir) etkisi sebebiyle elektrofilik yer değiştirme reaksiyonu gerçekleşmez.

AMİNLERİ TANIMLAMA YÖNTEMLERİ

A. Kimyasal Tanımlama Yöntemleri

Primer Amin Grubu Aranması

Rimini Deneyi: Primer alifatik aminler için uygulanan bir deneydir. Bir miktar bileşik aseton içinde çözülür. Üzerine 2-3 damla sodyum nitroprussiyat çözeltisi konulduğunda alifatik amin grubu mor-kırmızı bir renk verir.

İzonitril Deneyi: Primer alifatik ve aromatik aminler için uygulanır. Bir miktar numune 2 damla kloroform ve 1 ml 2 N NaOH çözeltisi ile karıştırılır ve hafifçe ısıtılır. Bu arada çok pis kokulu alkil izonitril oluşumu ile çok pis bir koku duyulur. Primer aromatik aminler de bu deneyde olumlu cevap verdikleri için diğer deneylerin de yapılp karar verilmesi gerekir.

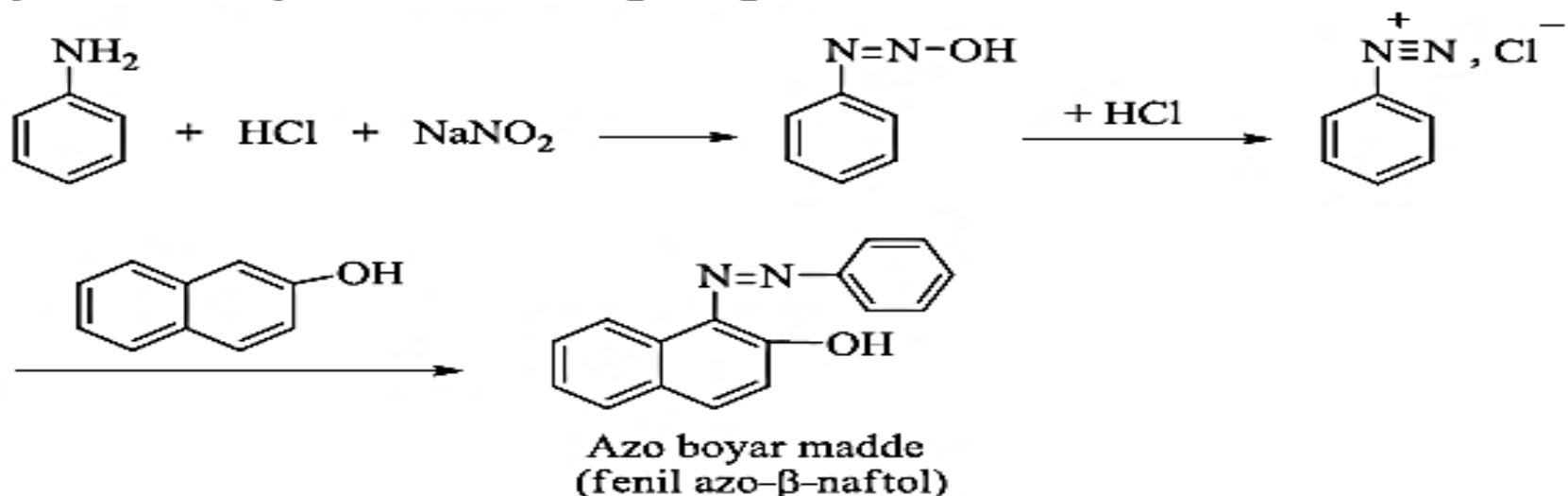


Lignin Deneyi: Bir miktar numune birkaç damla alkolde çözülür, ısıtılır ve sıcak iken bir parça gazete kağıdına damlatılır. Soğumadan üzerine 2 damla 6 N HCl çözeltisi damlatılır. Sarı veya turuncu renk deneyin olumlu olduğunu gösterir.

Primer Aromatik Amin Grubu Aranması

Bu grubun varlığı diazolama reaksiyonu ile aranır. Diazolama soğukta olduğundan deney esnasında deney tüpleri buz banyosunda veya akan muslukta soğutulmalı, ısı en fazla 4°C civarında tutulmalıdır.

Diazo Deneyi: Bir deney tüpünde bir miktar numune ve %10'luk hidroklorik asit te çözülür. 2. tüpe %10'luk sodyum nitrit çözeltisi konur. 3. bir tüpe ise %10'luk sodyum hidroksit çözeltisi ve %10'luk β -naftol çözeltisi konur. Önce sodyum nitrit ve numune hidroklorik asit çözeltisi içeren tüpler damla damla ve devamlı karıştırılarak karıştırılır. Bundan sonra yine damla damla çalkalayarak β -naftol çözeltisi ilave edilir. Kırmızı bir renk veya çökelek primer aromatik amin varlığını gösterir. Siyah veya sarı renkli çökelek deneyin olumsuz olduğunu gösterir.



Sekonder Amin Grubu Aranması

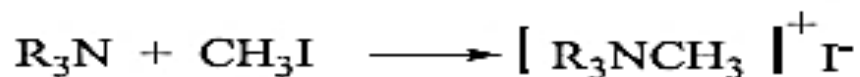
Liebermann Deneyi: Alifatik ve aromatik sekonder aminlerin nitröz asitle meydana getirdikleri N-nitrozaminler, birkaç istisna dışında, Liebermann reaksiyonu verirler.



Yukarıdaki denkleme göre oluşan nitrözamin, asitli çözeltiden eterle tüketilerek ayrıldıktan ve eter uçurulduktan sonra, elde edilen artığın 20-30 mg'ı bir miktar fenol ve birkaç ml derişik sülfürik asitle muamele edilir, hafifçe ısıtılır, soğutulur ve su içine boşaltılır. Eğer nitrözamin varsa, kırmızı bir renk meydana gelecek, alkali ilavesiyle renk maviye dönüşecektir.

Tersiyer Amin Grubu Aranması

Kuaterner amonyum tuzlarına dönüştürme: Tersiyer aminler alkil iyodürlerle muamelede kuaterner amonyum tuzlarını meydana getirir. Bunun için, tersiyer amin ve alkil iyodür (genellikle metil iyodür) ya doğrudan doğruya ya da uygun bir çözücüde çözündürüldükten sonra, reaksiyona sokulur. Oluşan kuaterner amonyum tuzunun erime derecesini bularak (bilinenle karşılaştırmak suretiyle) tanıya gidilir.



Primer, Sekonder ve Tersiyer Aminlerin Ayrılması (Hinsberg Deneyi)

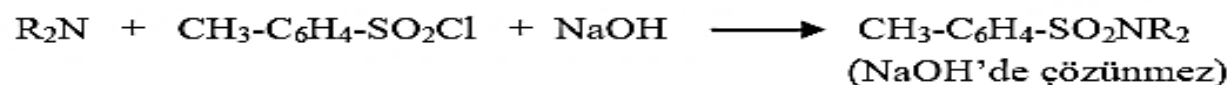
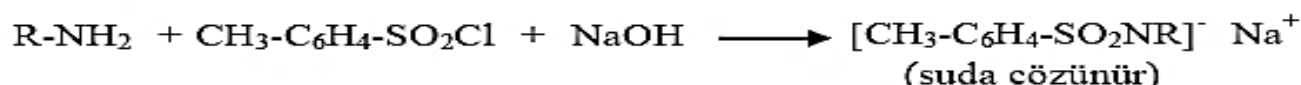
Primer, sekonder ve tersiyer aminler karışımı, alkali ortamda benzen ya da *p*-toluensülfonil klorür ($CH_3-C_6H_4-SO_2Cl$) ile muamele edilirse şu sonuçlar alınır:

Primer aminlerin meydana getirdiği sülfonamidler, alkali hidroksitte çözünür; sekonder aminlerden elde edilen sülfonamidler alkali hidroksitte çözünmez; tersiyer aminler ise benzen sülfonil klorür ya da *p*-toluen sülfonil klorür ile reaksiyona girmez.

Primer, Sekonder ve Tersiyer Aminlerin Ayrılması (Hinsberg Testi) (Ayrıntılı bilgi daha önce verilmişti)

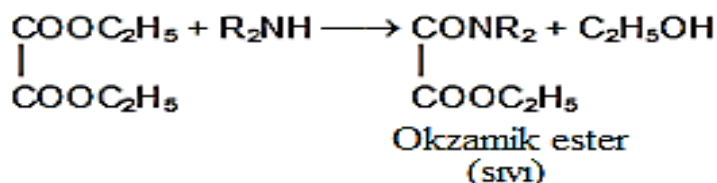
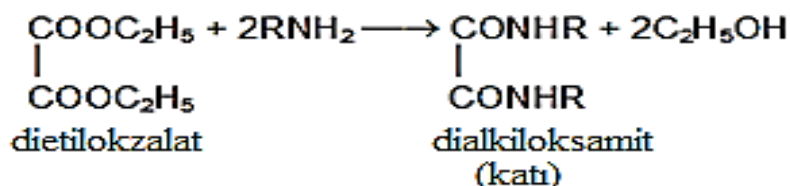
Primer, sekonder ve tersiyer aminler karışımı, bazik ortamda benzen ya da *p*-toluensülfonil klorür ($\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{Cl}$) ile reaksiyona sokulduğunda:

Primer aminlerin meydana getirdiği sülfonamidler, bazik ortamda çözünür. sekonder aminlerden elde edilen sülfonamidler ise bazik ortamda çözünmez. tersiyer aminler ise benzen sülfonil klorür ya da *p*-toluen sülfonil klorür ile reaksiyon vermez.



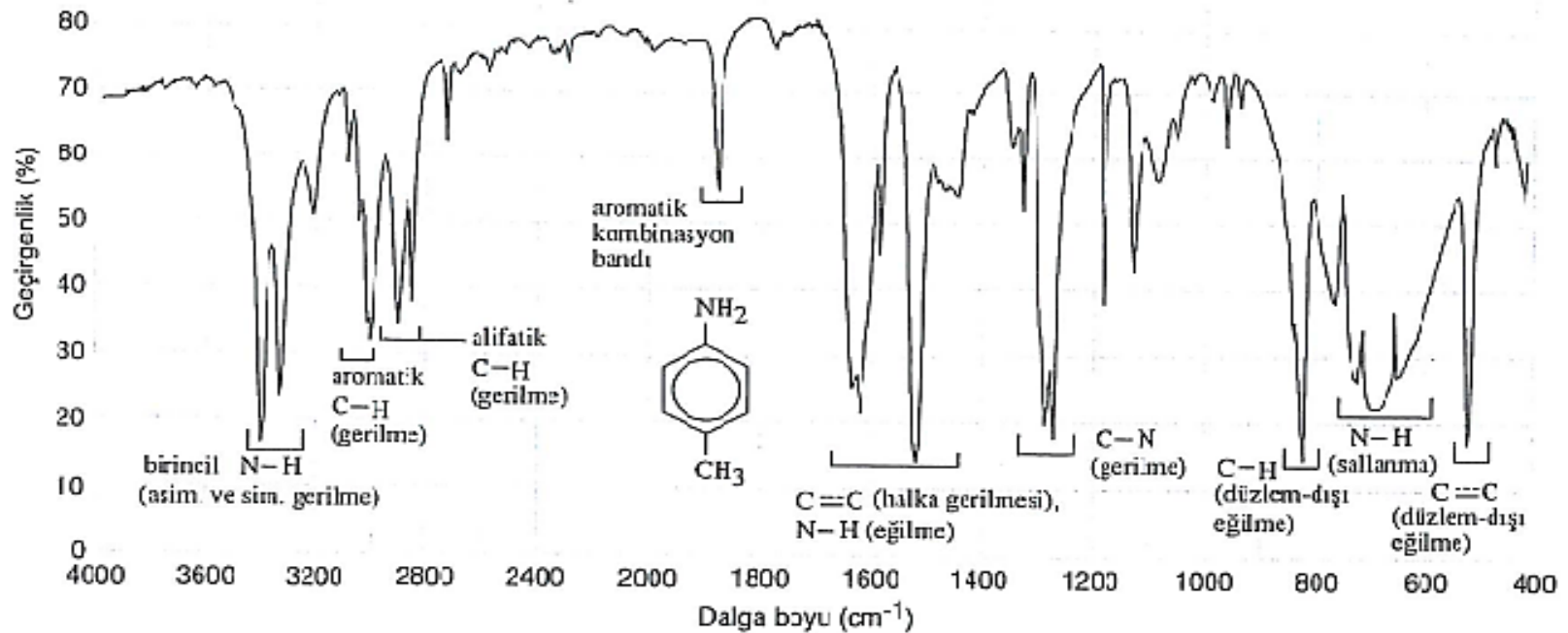
Hofmann Yöntemi:

Amin karışımları dietilokzalit ile reaksiyona sokulduğunda, katı primer aminlerin oksamiti, sekonder aminin sıvı oksim esteri oluşurken. Tersiyer aminler ile reaksiyon gözlenmez.

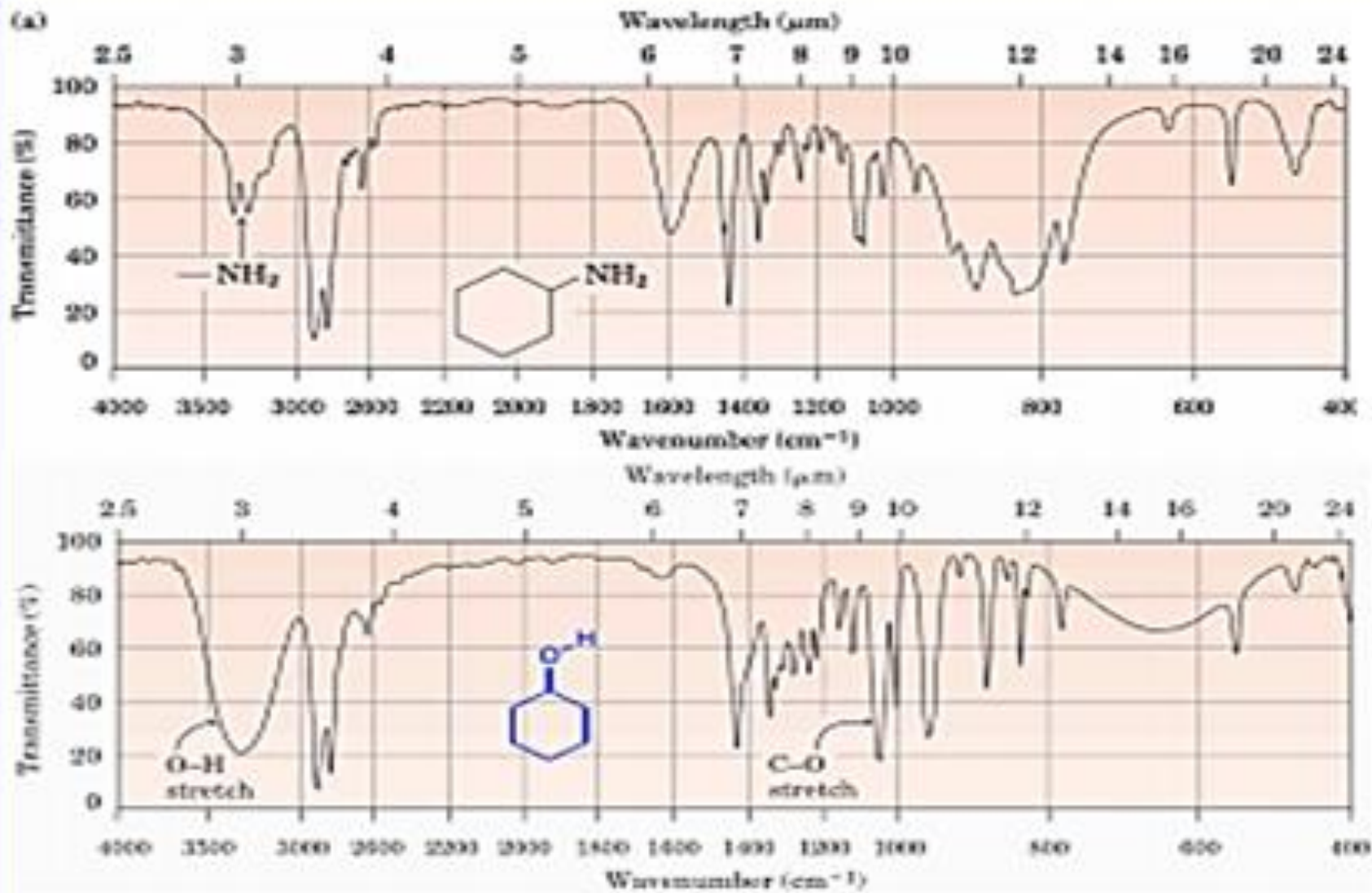


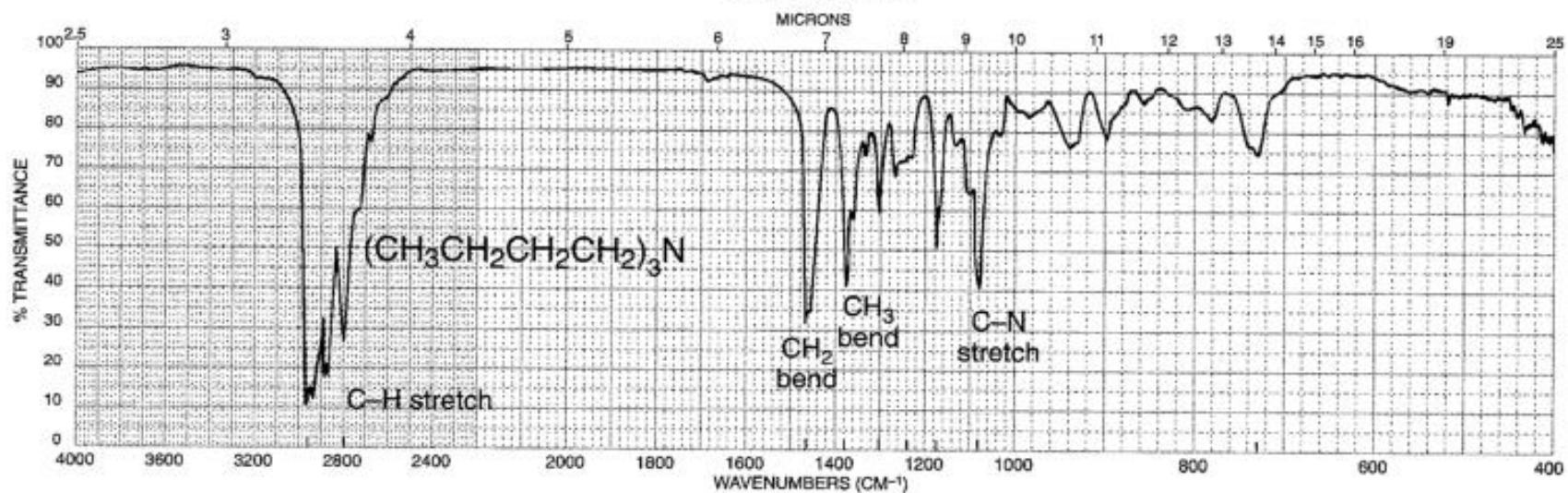
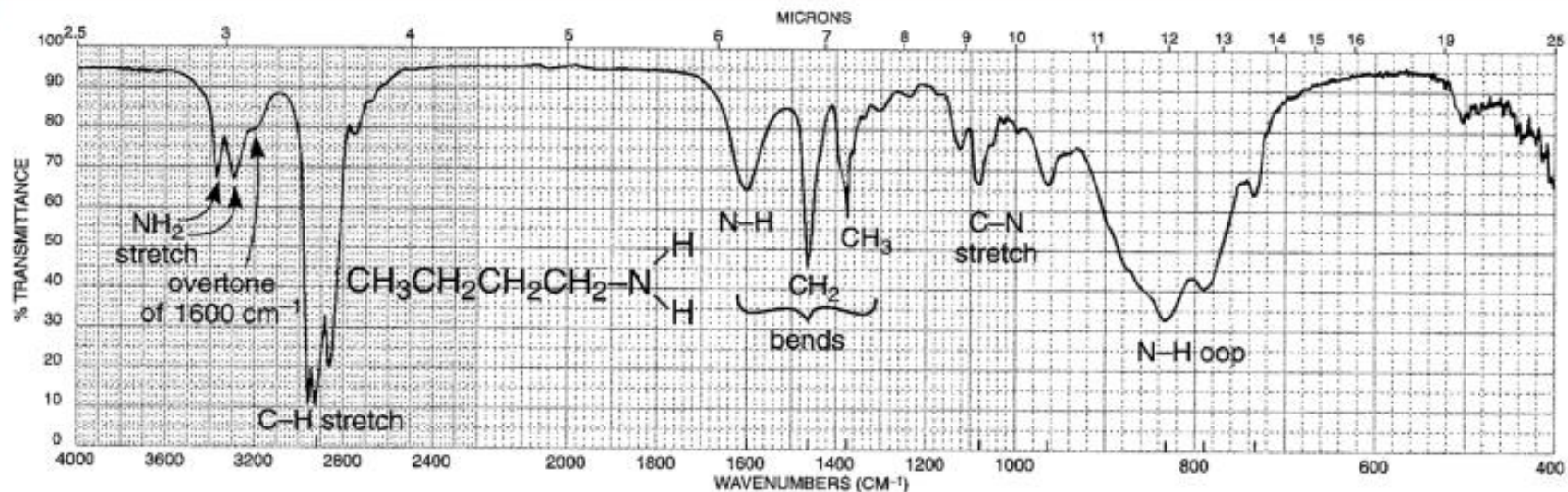
Spektroskopik Analizleri

İnfrared Spektrumları Birinci ve ikincil aminler $3300 - 3555 \text{ cm}^{-1}$ asit bölgesinde N—H gerilme titreşimlerinden ileri gelen IR soğurma badları ile ayırt edilebilirler. Birincil aminler bu bölgede iki band verirler (**Şekil 1**) ikincil aminler ise aynı bölgede genellikle tek bir banda sahiptirler. Üçüncül aminler N—H grubu taşımadıklarından bu bölgede soğurma yapmazlar. Alifatik aminlerin C—N gerilme titreşimlerinden ileri gelen soğurma bandları $1020 - 1220 \text{ cm}^{-1}$ bölgesindedir, fakat bu bandlar genellikle zayıftırlar ve farkedilmeleri zordur. Aromatik aminler genellikle $1250 - 1360 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde şiddetli bir C—N gerilme bandı verirler.



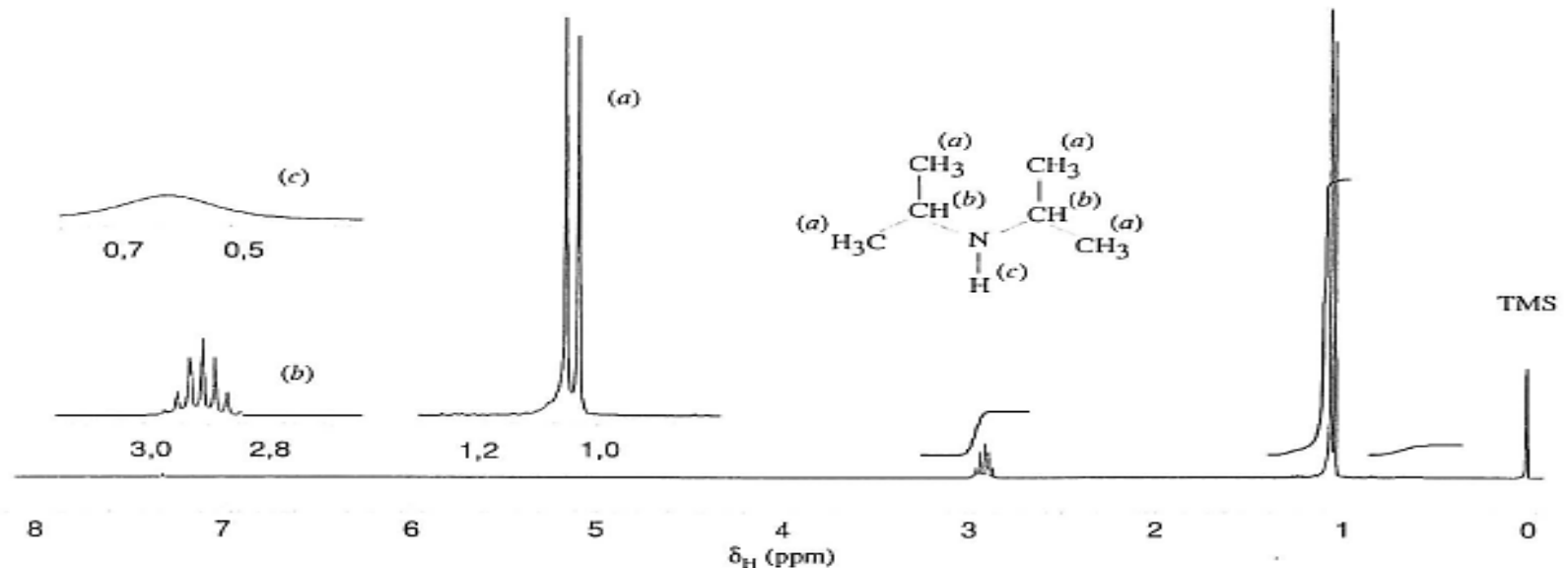
Şekil 1. 4-Metilanilin çözömlenmiş IR spektrumu.



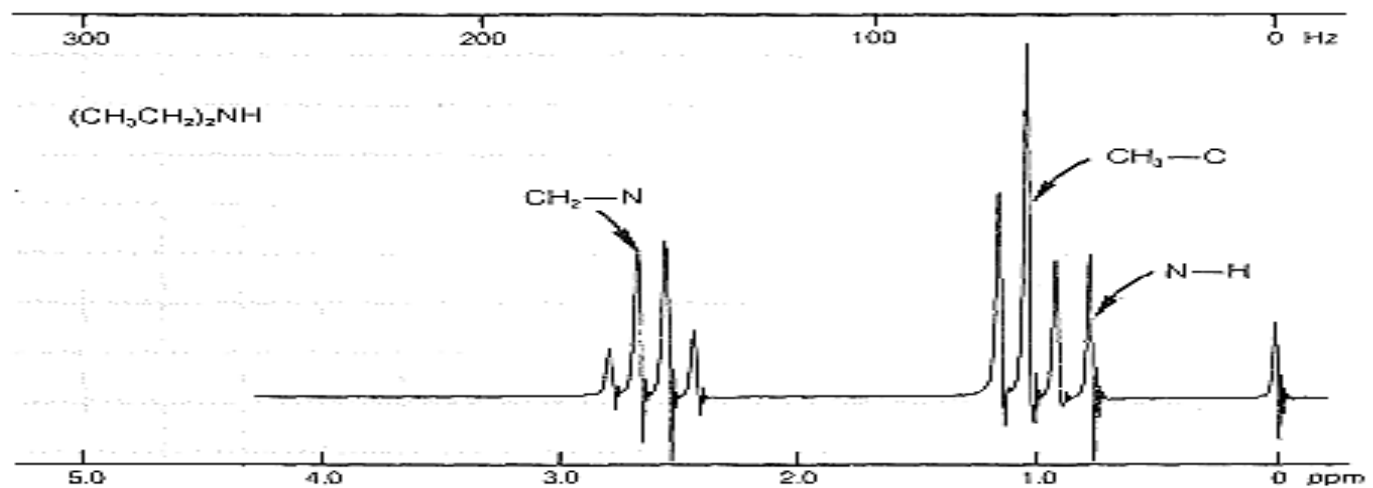
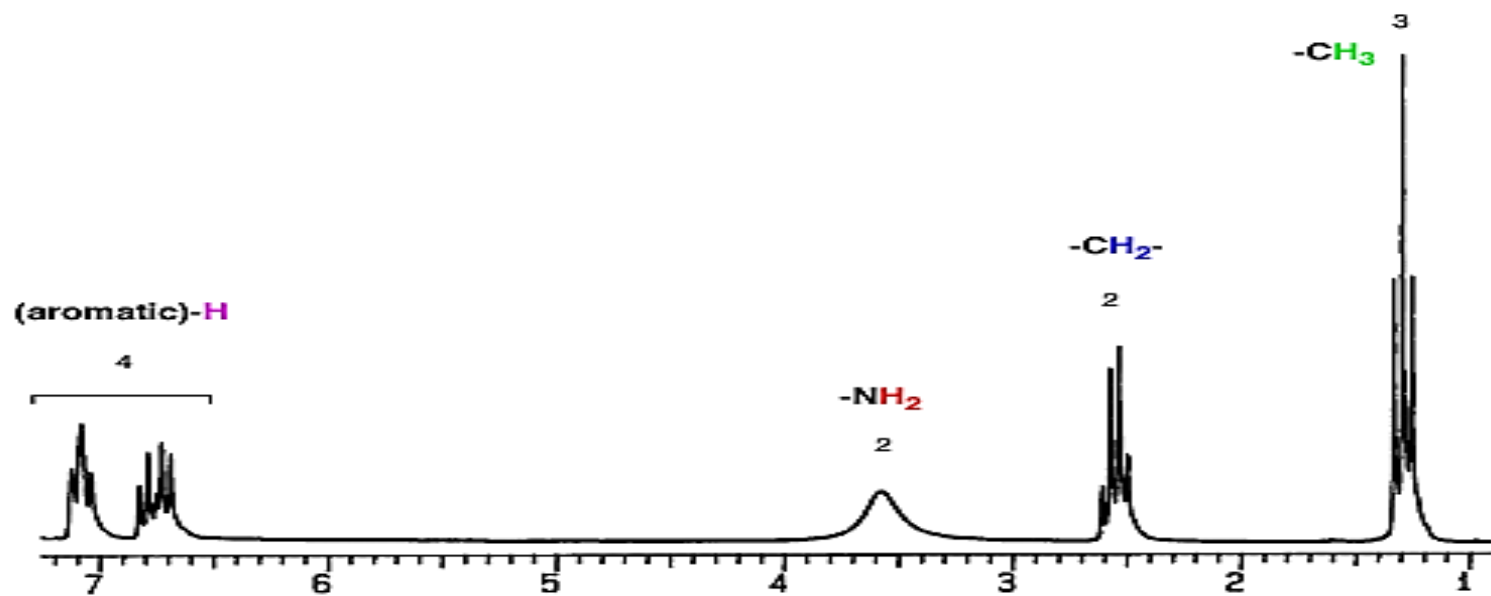


^1H NMR Spektrumları Birincil ve ikincil aminler δ 0,5 – 5 bölgesinde N—H proton sinyalleri verirler. Bu sinyaller genellikle geniştir ve bunların gerçek konumları çözücüye, numunenin saflığına, derişime ve sıcaklığına bağlıdır. N—H protonları proton değişimi nedeniyle, komşu protonlarla çoğu kez eşleşmezler. Yukarıdaki nedenlerden dolayı, amin protonlarını belirlemek zordur. En iyi belirleme yolu, protonları saymak ya da numuneye az miktarda D_2O eklemektir. D_2O eklendiğinde amin protonları yerine döteryumlar geçer ve oluşan N—D grubu ^1H NMR'ye duyarsız olduğundan amin sinyali kaybolur.

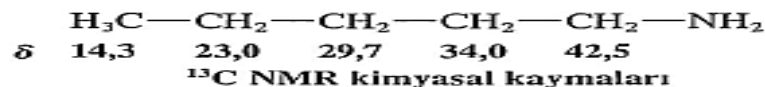
Alifatik aminlerin α karbonunda bulunan protonlar, azotun elektron çekme etkisi nedeniyle perdelenmezler ve δ 2,2 – 2,9 bölgesinde soğuma yaparlar. β -Karbonundaki protonlarsa daha fazla perdelenedikleri için δ 1,0 – 1,7 aralığında soğururlar.



Şekil 2. Diizopropilaminin 300 MHz ^1H NMR spektrumu. Yaklaşık δ 0,7'deki geniş NH pikinin integraline dikkat ediniz. Dikey genişletme ölçekli değildir.

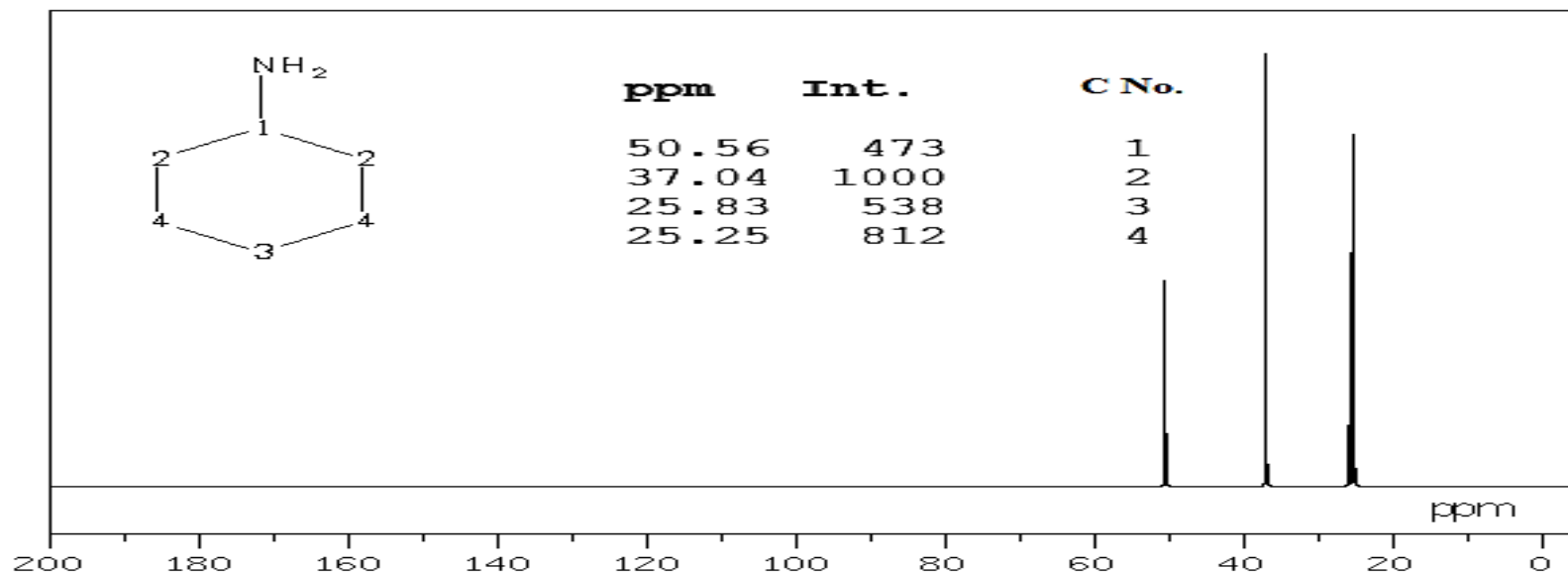


^{13}C NMR Spektrumları Bir alifatik aminin α karbonu, elektronegatif azot tarafından perdelenmez, soğurması düşük alana kayar. Bu kayma, alkolün α karbonu kadar olmaz, çünkü azot oksijen kadar elektronegatif değildir. Düşük alana kayma β karbonunda daha azdır ve zincir boyunca, amin azotundan uzaklaştıkça düşük alana kayma azalır. Bu durum pentilamin karbonlarının kimyasal kaymalarında açıkça görülmektedir:

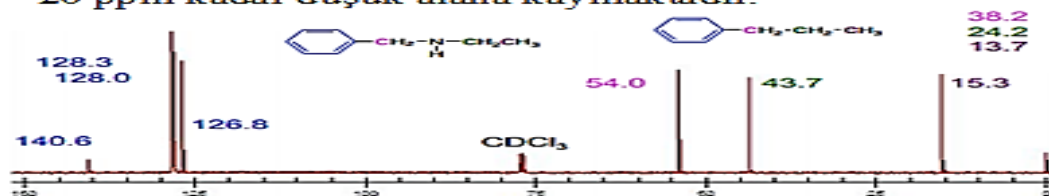


25.16 MHz

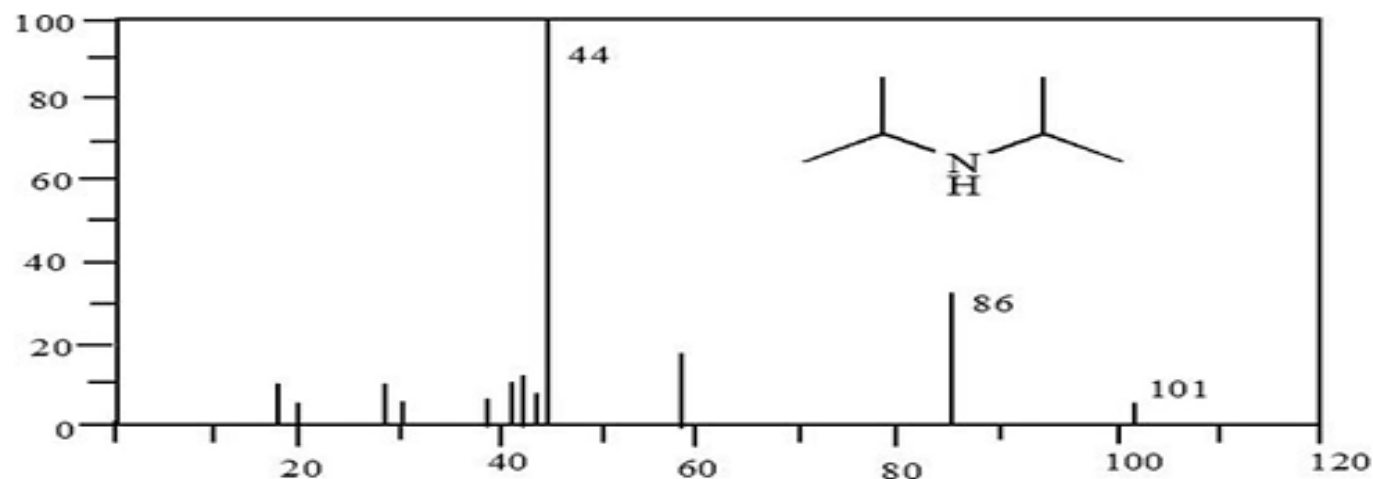
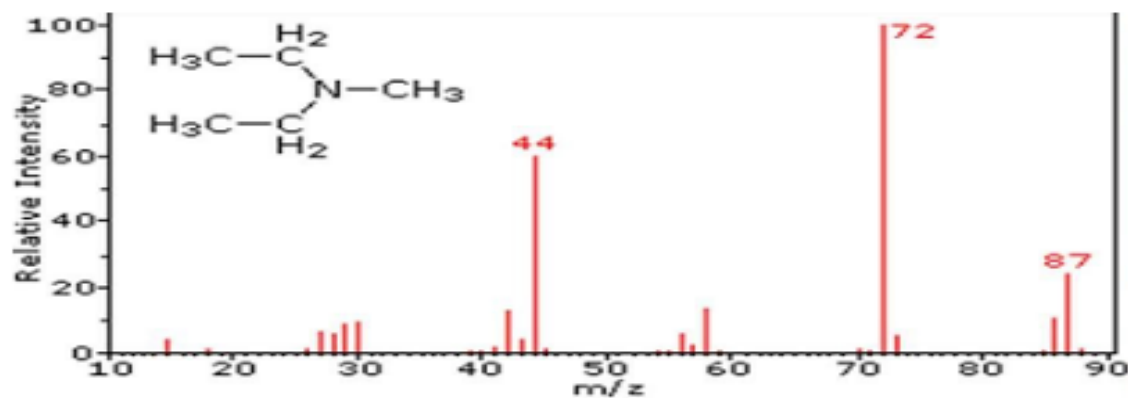
0.5 ml : 1.5 ml CDCl_3



Azota bağlı karbonlar Alkandaki değerlerine göre 20 ppm kadar düşük alana kaymaktadır.



Aminlerin Kütle Spektrumları Bir aminin kütle spektrumunda gözlenen moleküler iyonun kütlesi tek sayılıdır (ancak, azot çift ise kütle çift sayılı olur). Moleküler iyon piki, aromatik ve halkalı aminlerde genellikle şiddetli, açık zincirli alifatik aminlerde zayıftır. Alifatik aminlerin α ve β karbonları arasından parçalanması sık karşılaşılan bir durumdur.



EK BÖLÜM - PEKİŞTİRME SORULARI

S.1. Aşağıdaki bileşiklerin yapı formüllerini yazınız.

- | | |
|-------------------|-----------------------|
| a) Formaldehit | d) Asetofenon |
| b) Asetaldehit | e) Benzoferon |
| c) Aseton | f) Sınnamaaldehit |
| g) Etilmetilketon | g) Etilizopropilketon |

S.2. Aşağıdaki bileşiklerin IUPAC veya yaygın adını yazınız

- | | |
|--------------------|---------------------------|
| a) $C_6H_5CO_2H$ | d) $C_6H_5CO_2CH_2C_6H_5$ |
| b) C_6H_5COCl | e) $CH_3CO_2CH(CH_3)_2$ |
| c) $C_6H_5CONH_2$ | f) CH_3CN |
| g) $(C_6H_5CO)_2O$ | |

S.3. Aşağıdaki bileşiklerin yapı formüllerini yazınız.

- | | |
|---------------------|-----------------------------|
| a) Hekzenoik asit | g) İzobütil propanoat |
| b) Benzoik asit | d) 2-Metil-4-hekzenoik asit |
| c) N-Etilhekzenomit | e) Ftalanhidrit |

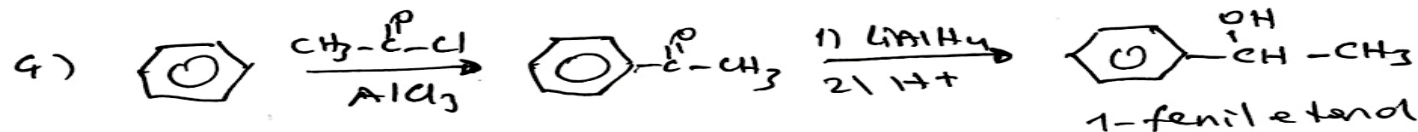
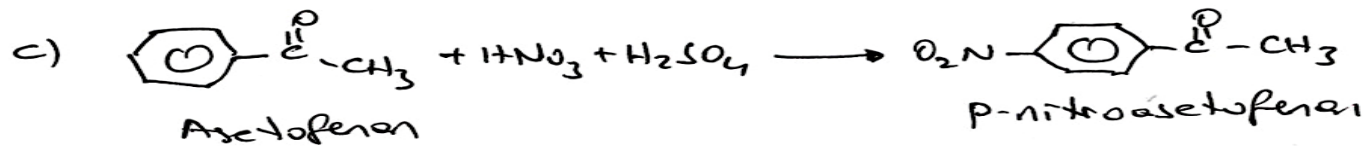
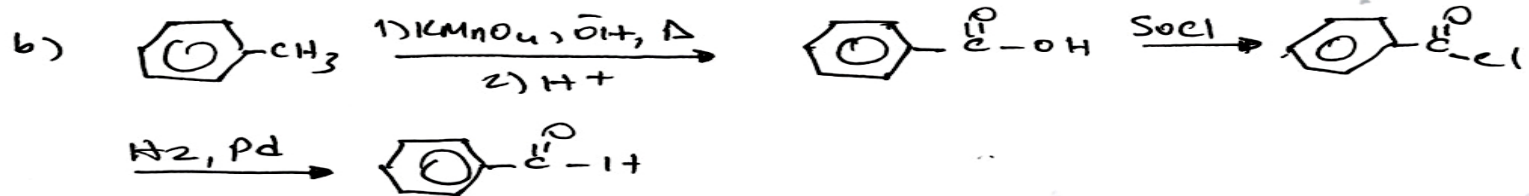
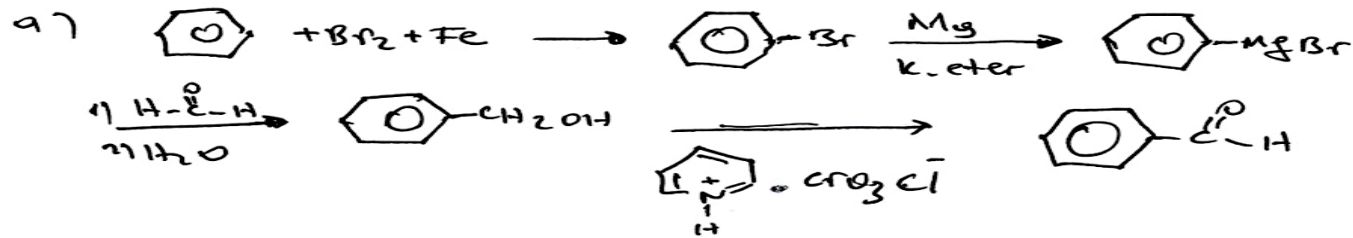
S.4. Aşağıdaki bileşiklerin yaygın ve IUPAC adlarını yazınız.

- | | |
|-----------------------|------------------------------|
| a) $CH_3CH_2CH_2NH_2$ | g) $O-CH_3OC_6H_4NH_2$ |
| b) $C_6H_5NHCH_3$ | d) $C_6H_5N(CH_2CH_2CH_3)_2$ |
| c) $O-CH_3C_6H_4NH_2$ | |

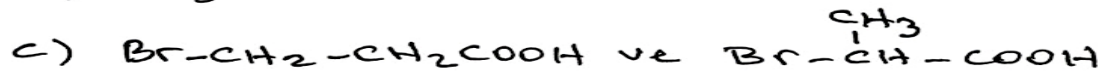
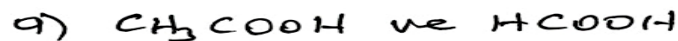
S.5. Aşağıdaki bileşiklerin yapı formüllerini yazınız -

- | | |
|-------------------------|--------------------------|
| a) Benzilmetilamin | d) Dimetilaminyum klorür |
| b) N-Etil-N-metilanilin | e) pirlidin |
| c) m-Toluidin | f) N-Metilanilin |
| g) Asetonilid | g) 3-Amino-1-Propanol |

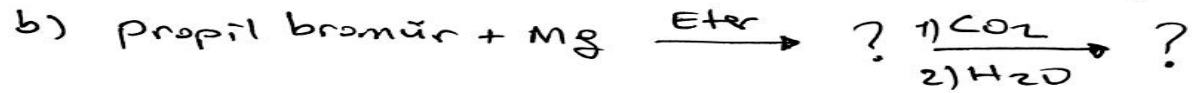
S.6. Aşağıdaki reaksiyonları tamamlayınız.



S.7. Aşağıdaki karboksilik asitlerini asitliklerini karşılaştırınız.



5.8) Aşağıdaki reaksiyonlarda oluşan ürünleri bulunuz.



5.9) Aşağıdaki bileşikler benzoik aside nasıl dönüştürürsünüz?

a) Benzil alkol

c) Benzonitril

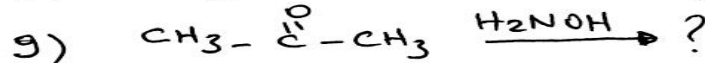
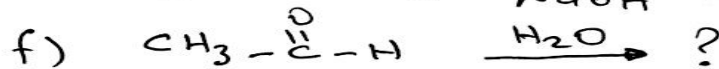
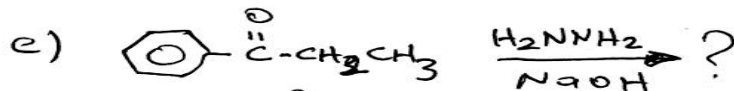
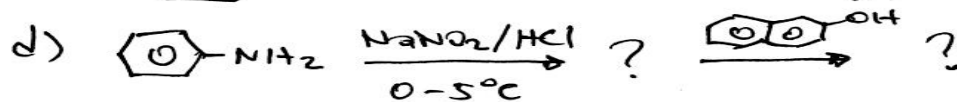
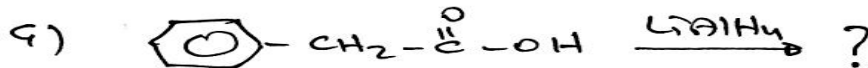
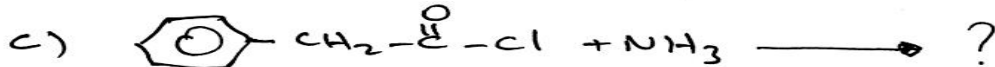
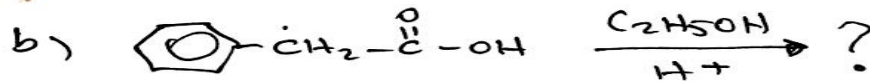
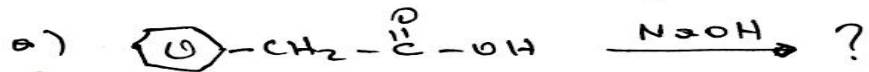
b) Toluen

d) Brombenzen

c) Benzaldehit

e) Stiren

5.10) Aşağıdaki reaksiyonları tamamlayınız.



- h) $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{NNH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 \xrightarrow[\text{CH}_3\text{COOH}]{\text{H}_2\text{O}} ?$
- i) $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3 + \text{HCN} \rightleftharpoons ?$
- j) $\text{Cyclohexanone} \xrightarrow{\text{HCN}} ? \xrightarrow[2) \text{H}_2\text{O}]{1) \text{LiAlH}_4} ?$
- k) $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3 + (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^+-\overset{-}{\text{C}}-\text{R}'-\text{R}'' \longrightarrow ?$
- l) $\text{C}_2\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \xrightarrow[\text{eter}]{\text{Mg}} ? \xrightarrow{\text{H}_3\text{O}^+} ?$
- m) $2 \text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H} \xrightarrow[5^\circ\text{C}]{0.10 \text{ NaOH}} ?$
- n) $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3 + 3\text{I}_2 + 3\text{OH}^- \longrightarrow ?$
- o) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br} \xrightarrow[\text{eter}]{\text{Mg}} \text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr} \xrightarrow[2) \text{H}_3\text{O}^+]{1) \text{CO}_2} ?$
- p) $\text{C}_2\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH} + \text{PCl}_5 \longrightarrow ? + \text{POCl}_3 + \text{HCl}$
- q) $\text{Cyclopentadiene} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{HNO}_3} ? \xrightarrow[2) \text{OH}^-]{1) \text{Fe, HCl}} ?$
- r) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \xrightarrow[(0-5^\circ\text{C})]{\text{NaNO}_2, \text{HCl}} ? \xrightarrow{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}} ?$
- s) $\text{1-methyl-2-nitrobenzene} \xrightarrow[(0-5^\circ\text{C})]{\text{HCl, NaNO}_2, \text{H}_2\text{O}} ? \xrightarrow{\text{CuCl}} ? + \text{N}_2$
- t) $\text{1-amino-2-nitrobenzene} \xrightarrow[(0-5^\circ\text{C})]{\text{H}_2\text{SO}_4, \text{NaNO}_2, \text{H}_2\text{O}} ? \xrightarrow{\text{KI}} ? + \text{N}_2$

BÖLÜM
SONU

