



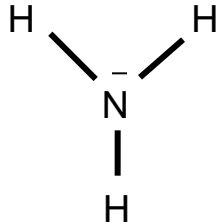
# ORGANİK KİMYA (AMİNLER)

Prof Dr Arif ALTINTAS

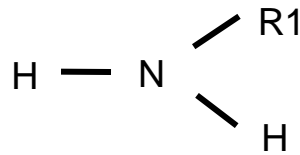
- Amin - Tanım
- Amin - Çeşitleri
- Amin - Yapı ve Sınıflandırma
- Amin - Adlandırma
- Amin - Özellikler
  1. Fiziksel özellikleri
  2. Kimyasal özellikleri
  3. Biyolojik özellikleri
  4. Spektral özellikleri

# Amin Nedir?

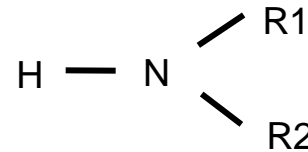
- Canlı sistemlerde en çok rastlanan 4 element (karbon, hidrojen, oksijen ve azot) temeldir.
- **Bir ya da daha fazla karbon atomuna bağlı, üç değerlikli azot atomu içeren organik bileşiklere amin denir:**
  - $\text{RNH}_2$     -  $\text{R}_2\text{NH}$     -  $\text{R}_3\text{N}$
- Aminler, amonyağın organik türevleri olan zayıf bazlardır.
- Yapısal olarak aminler amonyağa benzerler fakat bir veya daha fazla hidrojen atomu alkil veya aril gibi organik radikallerle yer değiştirmiştir.



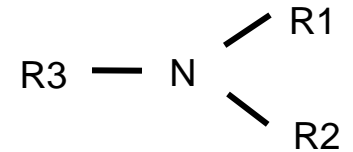
Amonyak



Birincil amin



İkincil amin

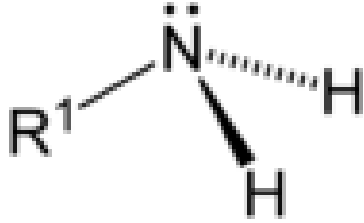


Üçüncül amin

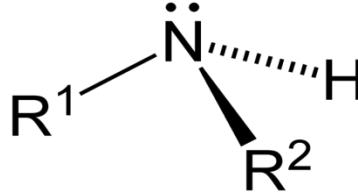
- Aminler azot atomuna bir ya da daha fazla alkil veya aril grubunun bağlı olduğu bileşiklerdir.
- Aminler; amino asitler, peptidler, proteinler, alkaloidler, DNA ve RNA gibi bileşiklerin yapısında bulunan amino ( $-NH_2$ ) grubu dolayısıyla bir çok önemli biyokimyasal olaylarda aktif rol alırlar.
- Birincil aromatik aminler azo boyar maddelerin üretiminde başlangıç maddesi olarak kullanılır.
- Sentetik iplik yapımında kullanılan poliimitlerin sentezinde başlangıç maddesi olarak yer alırlar.
- Tıpta kullanılan bir çok amin türevi ilaç mevcuttur.
  - Aminopirin (analjezik madde)
  - Aminacrine (antibakteriyel, antiseptik)
- Aminler, bitki ve hayvanlarda bol olarak dağılmıştır.
- Aminlerin bir çoğu fizyolojik etkinlik gösterir.
  - Örneđin, insan vücudunun, sempatik sinir sisteminin (savaşmak ya da kaçmak) iki doğal uyarısı, norepinefrin ve epinefrin (adrenalin)dir

# Amin Çeşitleri

## 1. Alifatik aminler



Birincil amin  
(primer amin)



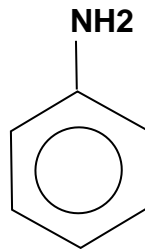
İkincil amin  
(sekonder amin)



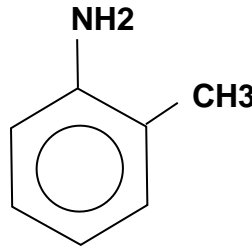
Üçüncül amin  
(tersiyer amin)

## 2. Aromatik aminler

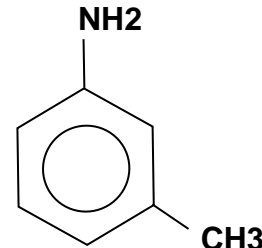
- Aromatik aminlerde azot atomu bir aromatik halkaya bağlıdır. Anilin örneğinde olduğu gibi.



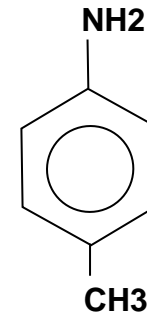
Anilin



o-toluidin  
(o-metilalinin)



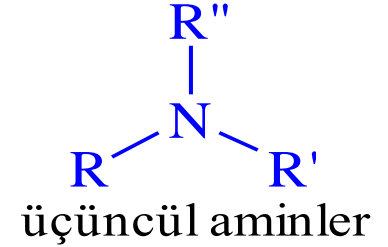
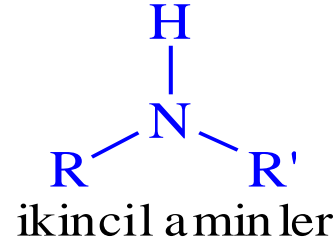
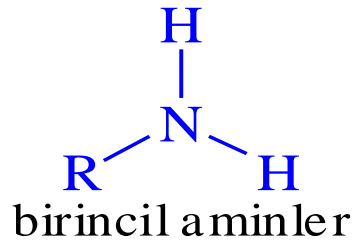
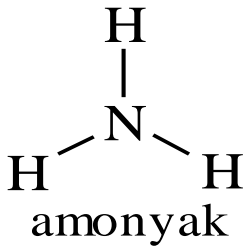
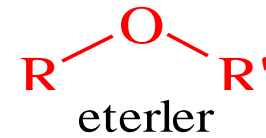
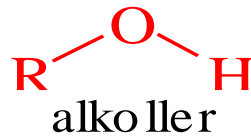
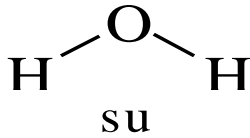
m-toluidin  
(m-metilalinin)



p-toluidin  
(p-metilalinin)

# Yapı ve Sınıflandırma

- Alkoller ve eterler ile su arasındaki yapısal ilişkinin aynısı aminler ile amonyak arasında da vardır.

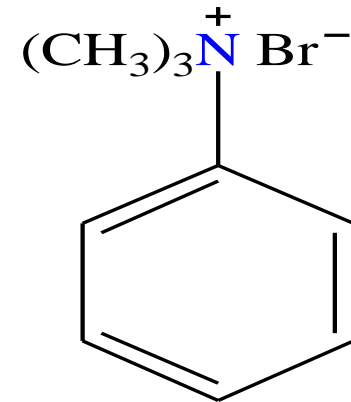


- Aminler azota bağlanan alkil ya da aril grubunun sayısına bağlı olarak *birincil* (pimer), *ikincil* (sekonder), ya da *üçüncül* (tersiyer) olarak üç grupta sınıflandırılırlar.

# Yapı ve Sınıflandırma

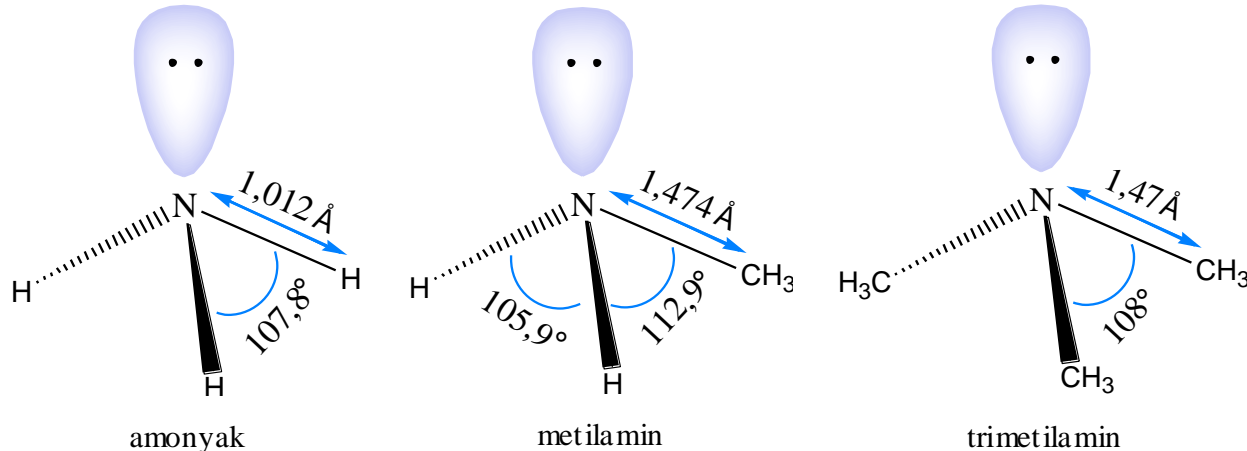
- Azot atomuna dördüncü bir alkil ya da aril grubu bağlanması mümkündür; ancak azot atomu pozitif yükle yüklenir ve dolayısıyla negatif yüklü bir karşı iyonla birlikte bulunurlar. O yüzden bu bileşikler *dördüncül* (kuaterner) *amonyum tuzları* olarak adlandırılırlar.

## Örnekler:



# Yapı ve Sınıflandırma

- Amonyak molekülünde azot atomu H-atomlarına üç adet  $sp^3$ -s  $\sigma$ -bağlarıyla bağlanmış ve bir adet *bağ yapmayan elektron çifti* dördüncü  $sp^3$ -orbitalini işgal etmektedir.
- Bu yüzden amonyak piramit şeklinde molekül geometrisine sahiptir. Amonyak molekülünde azot-hidrojen bağ uzunluğu 1,012 Å ve H-N-H bağ açısı da  $107,8^\circ$ 'dir.
- Aminlerin yapısı da amonyağinkine benzemekle birlikte R- (alkil) ve Ar- (aril) gruplarının ne olduğuna bağlı olarak küçük farklılıklar gösterirler.

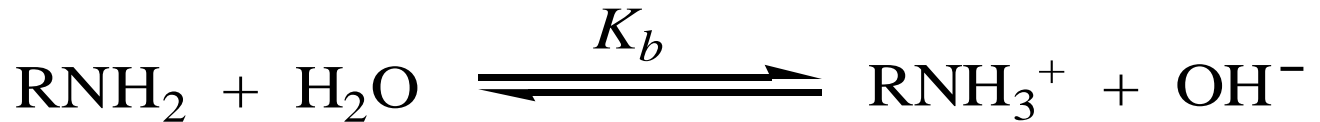




# Yapı ve Sınıflandırma

- Aminler alkoller ve eterler gibi Lewis bazlarıdır ve bu özelliklerini *bağ yapmayan elektron çiftine* borçludur.
- Azot atomunun elektronegatifliği oksijeninkine göre daha düşük olduğundan azot atomunun *yalnız elektron çifti* bir proton ( $H^+$ ) ile alkollerdeki oksijene kıyasla daha kolay tepkimeye girer.

- **Başka bir deyişle aminler alkollere göre daha kuvvetli bazlardır.**



- **Diğer yandan aminler alkollere göre çok daha zayıf asittir**
- Kuvvetli bazlar karşısında zayıf asit davranışı gösterirler

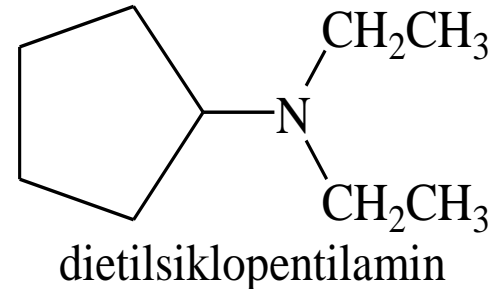
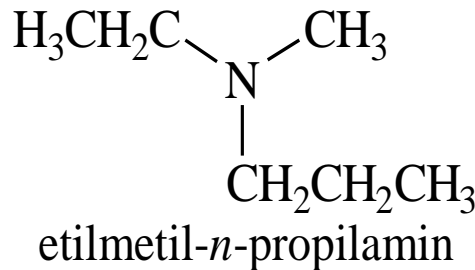


# Yapı ve Sınıflandırma

- Aminler kendilerine özgü ölü balık kokusuna sahiptirler.
- Kaynama noktaları benzer molekül kütleli *yalınız elektron çiftine* sahip olmayan bileşiklerinkinden daha yüksektir.
- Birincil ve ikincil aminler moleküller arası H-bağı oluşturabilirler.
- Aminler ayrıca su ile H-bağı oluşturabildiklerinden, özellikle düşük molekül kütleli olanların, suda çözünürlükleri yüksektir.

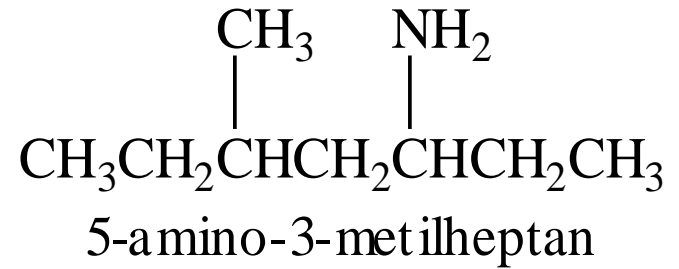
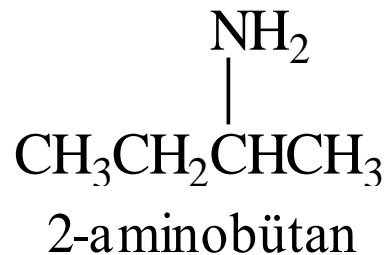
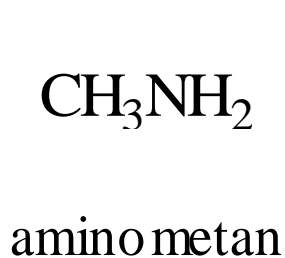
# Aminler - Adlandırma

- Çoğu organik bileşik sınıflarında olduğu gibi aminlerin adlandırılmasında da bir kaç farklı yol izlenir. N– ve amino– önekleri ile –amin son eki azota bağlı takıyı ifade eder.
- Düşük molekül kütleli (basit) aminler, türedikleri alkil ya da alkil gruplarının adlarının sonuna –amin son eki getirilerek adlandırılır.



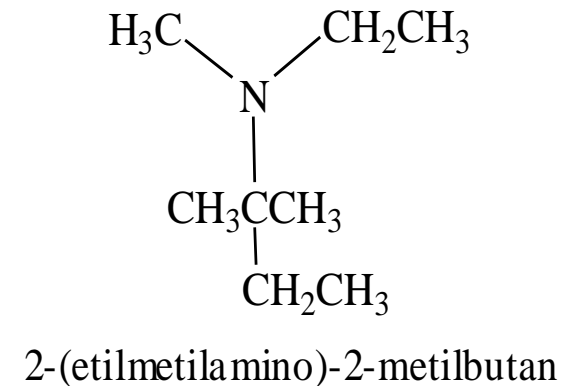
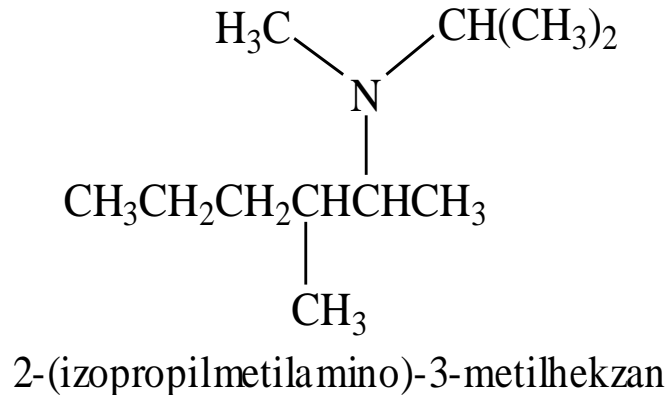
# Aminler - Adlandırma

- Yüksek molekül kütleli aminlerin adlandırılmasında ise **IUPAC** kuralları benimsenir (Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği “[International Union of Pure and Applied Chemistry](#)”)
- *IUPAC kurallarına göre aminler türedikleri hidrokarbon adının önüne amino- öneki getirilerek adlandırılır.*



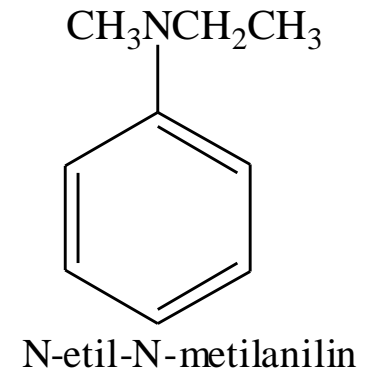
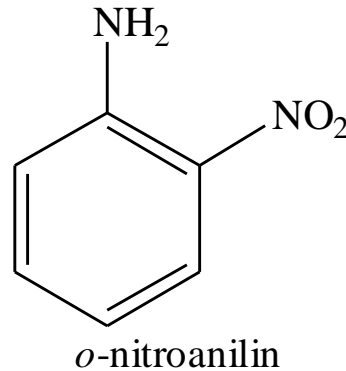
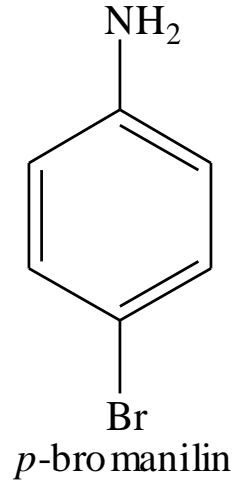
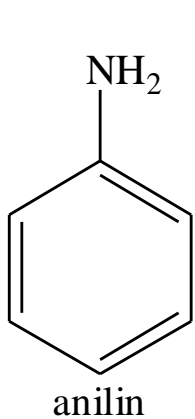
# Aminler - Adlandırma

- İkincil ve üçüncül aminlerin adlandırılmasında azotun bağlı bulunduğu en uzun zincirli hidrokarbon adı temel alınır.
- Diğer alkil grupları azota bağlı takılar olarak adlandırılır



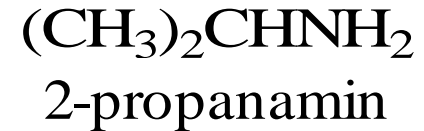
# Aminler - Adlandırma

- En basit aromatik amin anilindir.
- Bu geleneksel isim IUPAC tarafından da kabul edilen adlandırma biçimidir ve diğer aromatik aminler anilin türevi olarak adlandırılırlar.



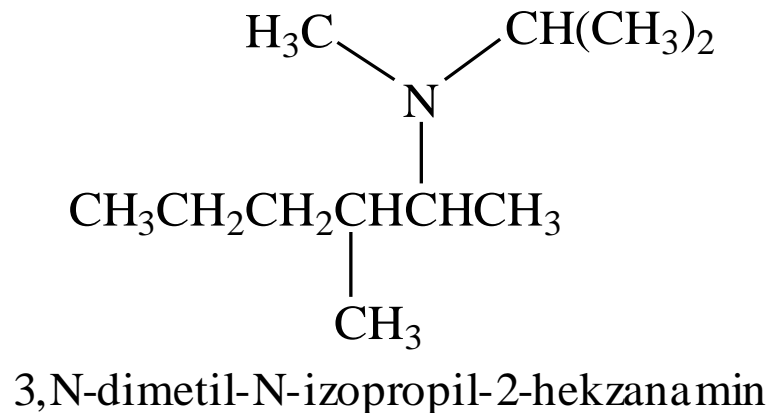
# Aminler - Adlandırma

- Son zamanlarda **Chemical Abstracts (CA)** tarafından uyarlanan sistem yaygın adlandırmaya ya da IUPAC adlandırma sistemine göre daha akla yatkın ve kolay bir adlandırma sistemidir.
- *CA adlandırma sistemine göre aminler alkanamin olarak adlandırılırlar.*
- **Örnek:**



# Aminler - Adlandırma

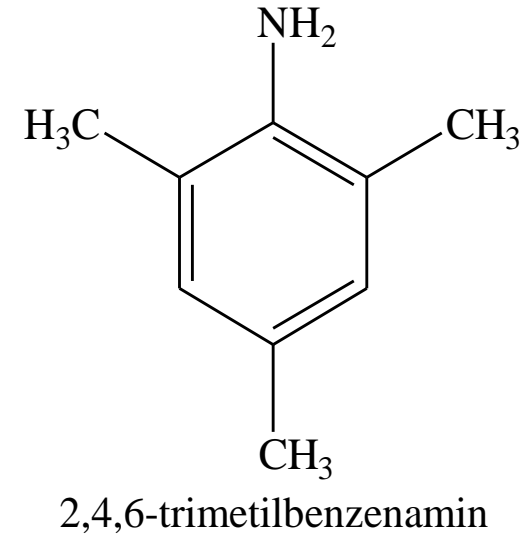
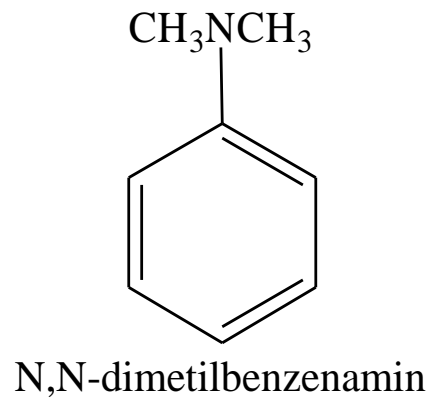
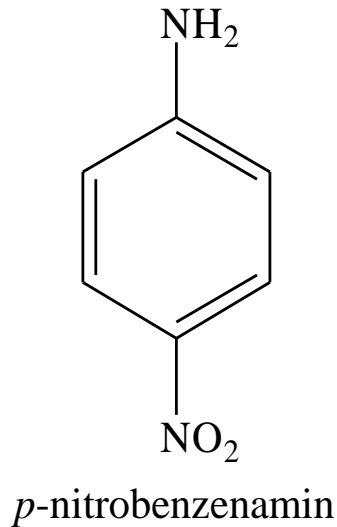
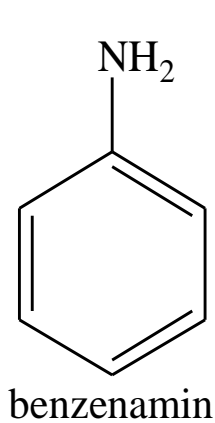
- İkincil ve üçüncül aminlerin adlandırılmasında en uzun hidrokarbon zinciri temel alınır.
- Eğer aynı uzunlukta birden fazla zincir varsa üzerinde en fazla takı bulunduran dikkate alınır.
- Azota bağlı diğer gruplar N- önekiyle belirtilir.
- **Örnek:**





# Aminler - Adlandırma

- CA sistemine göre anilinin adı benzenamindir; türevleri de buna göre adlandırılırlar.

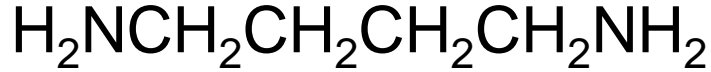


# AMİNLERİN ÖZELLİKLERİ

# Fiziksel Özellikleri

- Normal şartlarda, *metilaminler* (metil-, dimetil- ve trimetil-amin) ve etilamin gaz, diğer aminlerin çoğu sıvı haldedir; bazı büyük moleküllü veya hidrojen bağları yapabilen süstitüentleri içeren aminler ise katıdır.
- Gaz aminlerin karakteristik bir amonyak kokusu vardır.
- Sıvı aminlerin kendilerine has “balıgımsı” bir kokuları vardır.
- Çoğu alifatik amin hidrojen bağı kurma yeteneğinden dolayı suda çözünebilir. Karbon atomu sayısı arttıkça çözünürlük azalır (özellikle 6’dan sonra).
- Hidrojen bağlanması birincil ve ikincil aminlerin ayrıca protonlanmış tüm aminlerin özelliklerine önemli ölçüde etki eder. Böylece aminlerin kaynama noktası benzer fosfinlerinkinden daha yüksek, fakat genelde benzer alkollerinkinden daha düşüktür. *Alkoller aminlere benzerler fakat -NR<sub>2</sub> yerine bir -OH grubuna sahiptirler.*
- *Oksijen azottan daha elektronegatif olduğundan R-OH kendisine benzeyen R<sub>2</sub>-NH bileşiğine kıyasla daha asidiktir.*

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



Putressin (çürüklük) 1,4-Diaminobütan



Kadaverin (ceset,ölü) 1,5-Diaminopentan

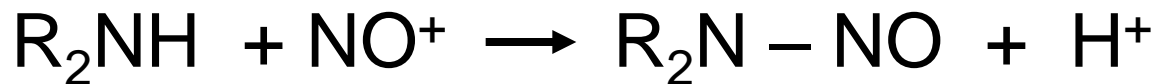
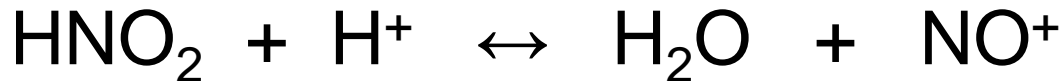
- Azotun 4.üncü orbitali, bağ yapmayan ya da ortaklanmamış çift denilen elektronları içerir.
- Bu elektron çifti, aminlere *bazik ve nükleofilik* özellik kazandırır

# Biyolojik Özellikler

- Aminlerin kendilerine has, kuvvetli, kötü kokuları vardır ve toksiktirler.
- Amonyak, balık, idrar, çürüyen et ve sperm kokuları aminlerden oluşur.
- Pek çok biyolojik etkinlik amino asitlerin parçalanması sonucu aminleri oluşturur (deaminasyon).
  - (Biyogen aminler): lizinden putrescin ve ornitinden kadaverin

# Biyokimyasal aminler

- Nitrozamin ve Nitrozamid (N-nitrozo bileşikleri) N-nitrozasyon denen bir işlemle oluşur.
- Besin yoluyla alınan nitrit ve nitratın neden olduğu nitrozamin oluşumu askorbat, erithorbat ve tokoferol tarafından engellenir.
- Yüksek düzeyde nitrozamin oluşumu kanser yapıcı özelliktedir.
- Bira, viski ve diğer malt alkollü içeceklerde çok az miktarda nitrozamin oluşumuna rastlanmıştır.



- **Kokain**
  - Koka bitkisi yapraklarından elde edilen bir merkezi sinir sistemi uyarıcısıdır.
- **Histamin**
  - Tüm memelilerin dokularında ve Çavdar mahmuzunda değişik oranlarda bulunur.
  - Nörotransmitter maddedir.
- **Serotonin**
  - Epifiz bezinden salgılanan bir hormondur.
  - Bazı ruhsal bozuklukların beyinde serotonin düzeyine bağlı olduğuna inanılmaktadır.
- **Adrenalin (Epinefrin)**
  - Adrenalenden salgılanan bir hormondur. Canlıyı kavgaya ya da kaçıışa hazırlar.

# Spektral Özellikler

- Aminlerin IR soğurması veren karakteristik bağları C-N ve N-H bağlarıdır.
- Bütün alifatik aminler, parmak izi bölgesinde C-N gerilme bandı gösterirler. Fakat, sadece birincil ve ikincil aminler spektrumda CH soğurmasının solunda ayırt edici –NH gerilme soğurması gösterirler.
- Bu, OH soğurmasının görüldüğü yerin aynısıdır.
- Bu iki band OH soğurmasının genellikle NH soğurmasından daha geniş ve şiddetli olması ile farklandırılır.
- $^1\text{H}$  NMR da NH soğurma spektrumu genellikle keskin bir singlet olup, komşu protonlar tarafından uyarılmazlar. Bu yüzden NH soğurması OH soğurmasına benzer.



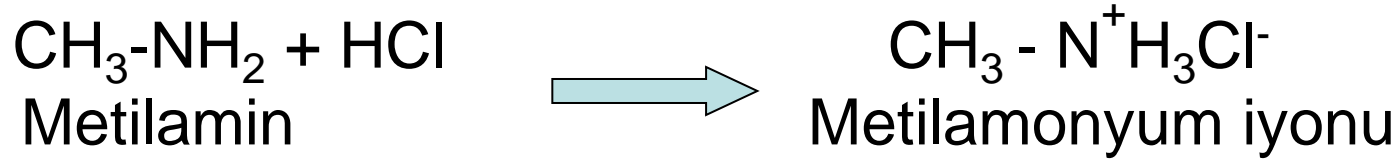
# Kirallik

- NHR'R ve NRR'R'' tipinde aminler kiraldirler
  - Optik izomerizm gösterirler
- NHRR' gibi aminlerin optik izomerleri optik olarak birbirlerinden ayırdedilemezler,
- NRR'R'' tipi moleküller ise ancak R, R', ve R'' grupları halkalı yapılar içinde sabitlendiklerinde ayırdedilebilir.

# Kimyasal Özellikler

- Aminler bazik özelliktedir

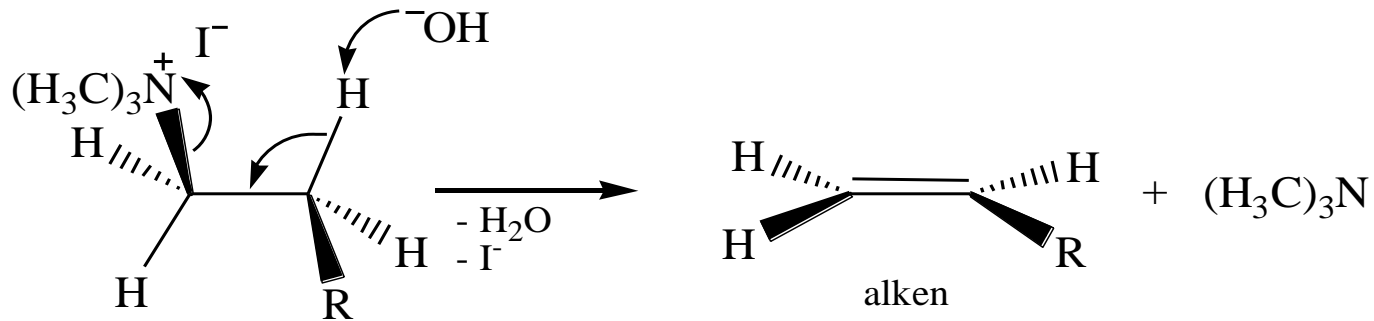
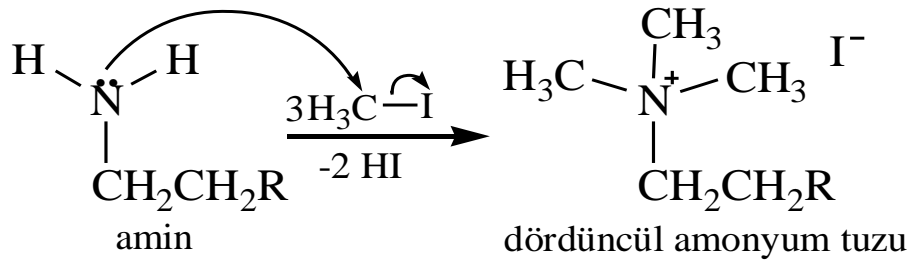
Aminler bazik bileşiklerdir. Mineral ve organik asitlerle, azot üzerindeki ortaklaşmamış elektron çifti üzerinden proton alarak tuz oluştururlar.



- Bu tuzlar suda iyi çözünürler. Amonyum tuzları iyoniktir ve polar olmayanlara kıyasla polar çözücülerde daha çok çözünürler.
- Aminler alkollerden daha bazik bileşiklerdir.

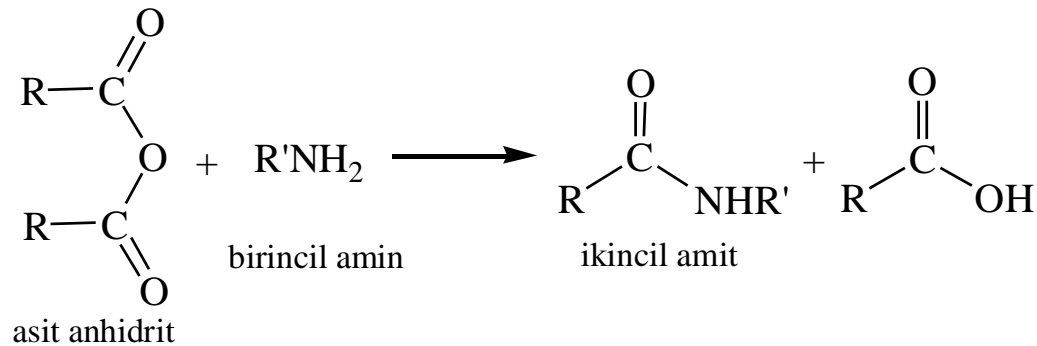
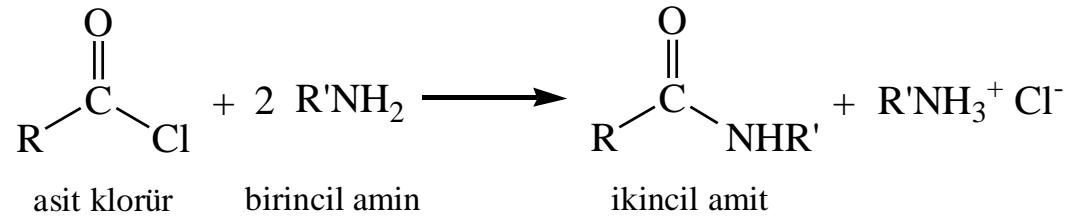
# Aminlerin Tepkimeleri

## 1. Dördüncül Amonyum Tuzlarının Hofmann Eliminasyonu: Alkenler elde edilir.



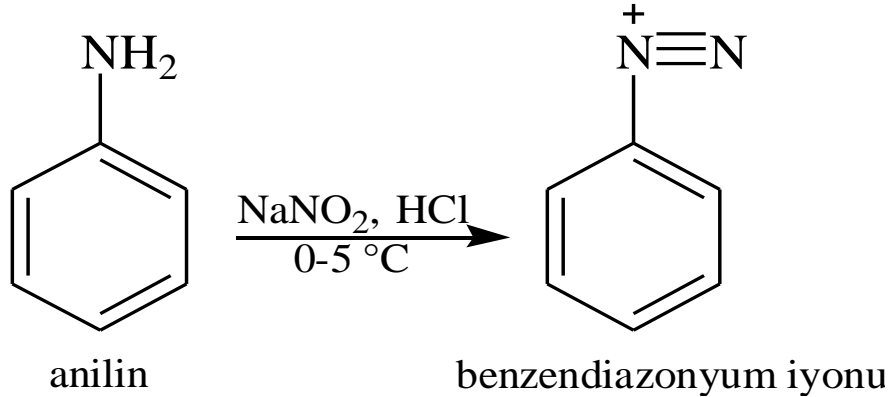
# Aminlerin Tepkimeleri

2. *Amit Oluşumu*: Asit halojenürlerle ya da asit anhidritlerle tepkimeye girerek amidleri oluşturur.



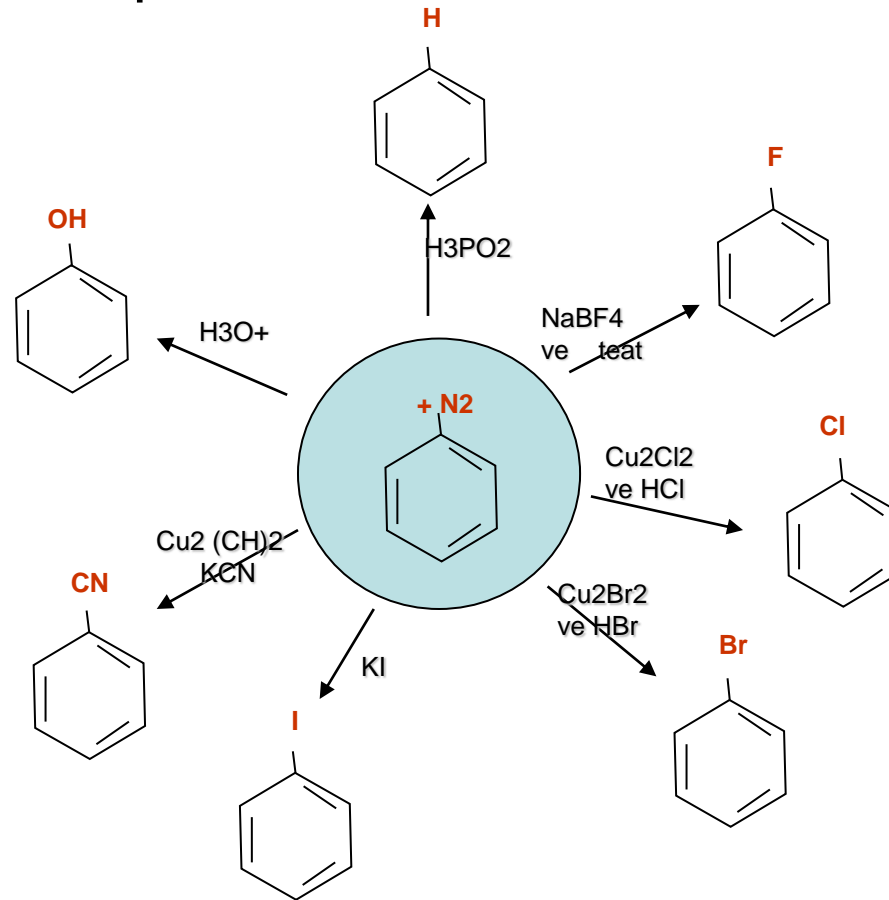
# Aminlerin Tepkimeleri

3. *Diazonyum Tuzu Oluşumu*: Aminler 0 °C'ye yakın sıcaklıklarda HCl ya da H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gibi kuvvetli bir asit katalizörlüğünde nitroz asit ile tepkimeye girerek diazonyum tuzlarını oluştururlar.



# Aminlerin Tepkimeleri

Arildiazonyum katyonu belli başlı nükleofillerle kolayca yerdeğiştirme tepkimesi verir.



# Aminlerin elde edilme yöntemleri

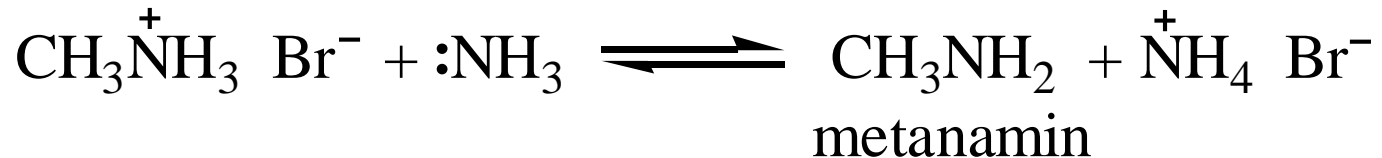
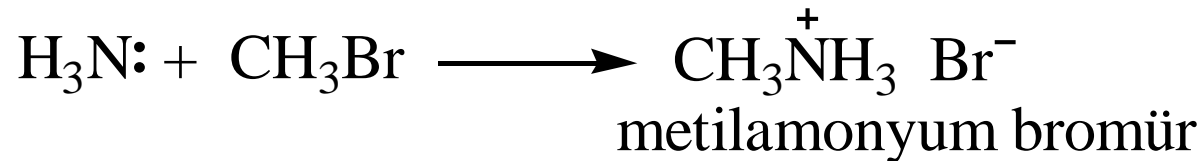
- Yer değiştirme tepkimeleri ile sentez
  1. Aminler ile alkil halojenürlerin tepkimesi
  2. Gabriel ftalimit sentezi
- İndirgeme ile sentez
- Amid çevrilmesi

# Aminlerin Elde Ediliş Yöntemleri

## 1. *Amonyak ve diğer Aminlerin Doğrudan Alkilleme:*

Amonyak alkil halojenürlerle alkilamonyum tuzları vermek üzere tepkimeye girerler.

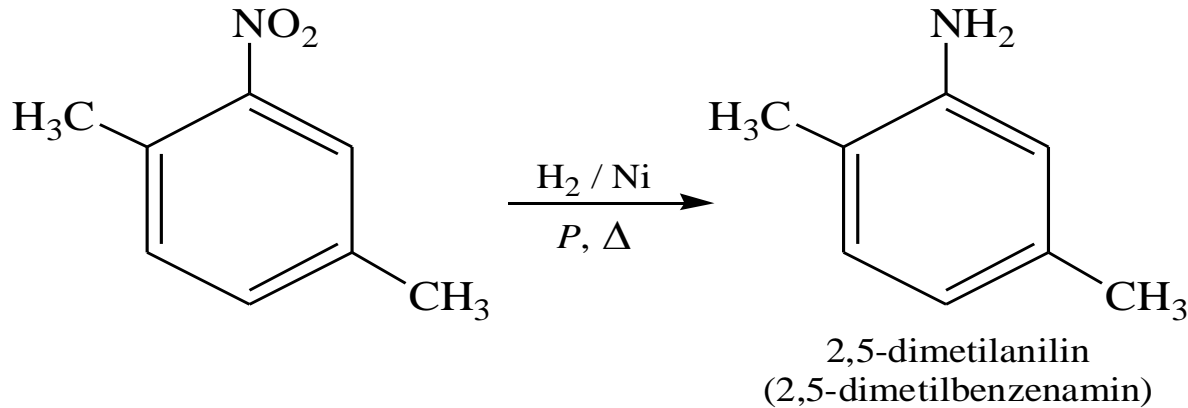
Alkilamonyum tuzlarının kuvvetli bir bazla tepkimesinden aminler elde edilir.





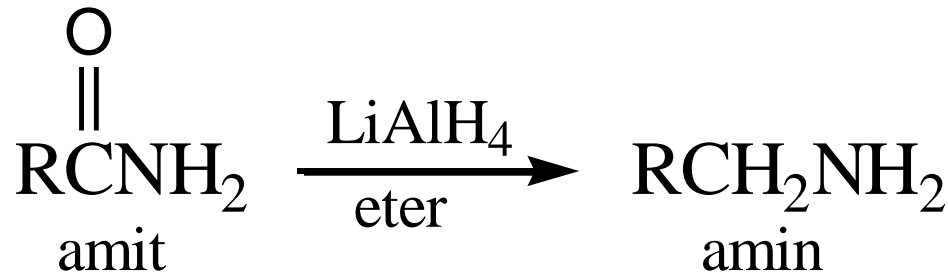
# Aminlerin Elde Ediliş Yöntemleri

2. *Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesi*: Hem alifatik hem de aromatik nitro bileşikleri  $\text{PtO}_2$ , Pd-C, Raney-Ni gibi metal katalizörler eşliğinde hidrojenlenme veya indirgeyici kimyasal reaktifler aracılığıyla ilgili aminlere indirgenirler.



# Aminlerin Elde Ediliş Yöntemleri

3. *Amitlerin İndirgenmesinden*: Amitlerin karbonil grubunun LiAlH<sub>4</sub>, NaBH<sub>4</sub>, B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> gibi indirgen maddelerle eter ve THF gibi aprotik çözügen içerisinde indirgenmesi sonucunda aminler elde edilir.



# Aminlerin kullanımı

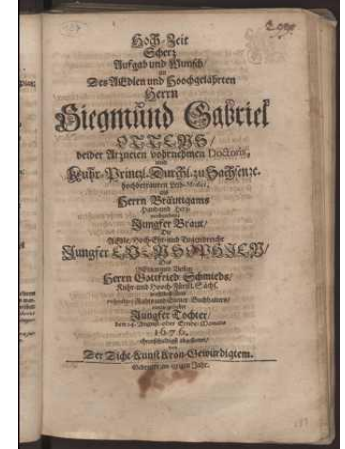
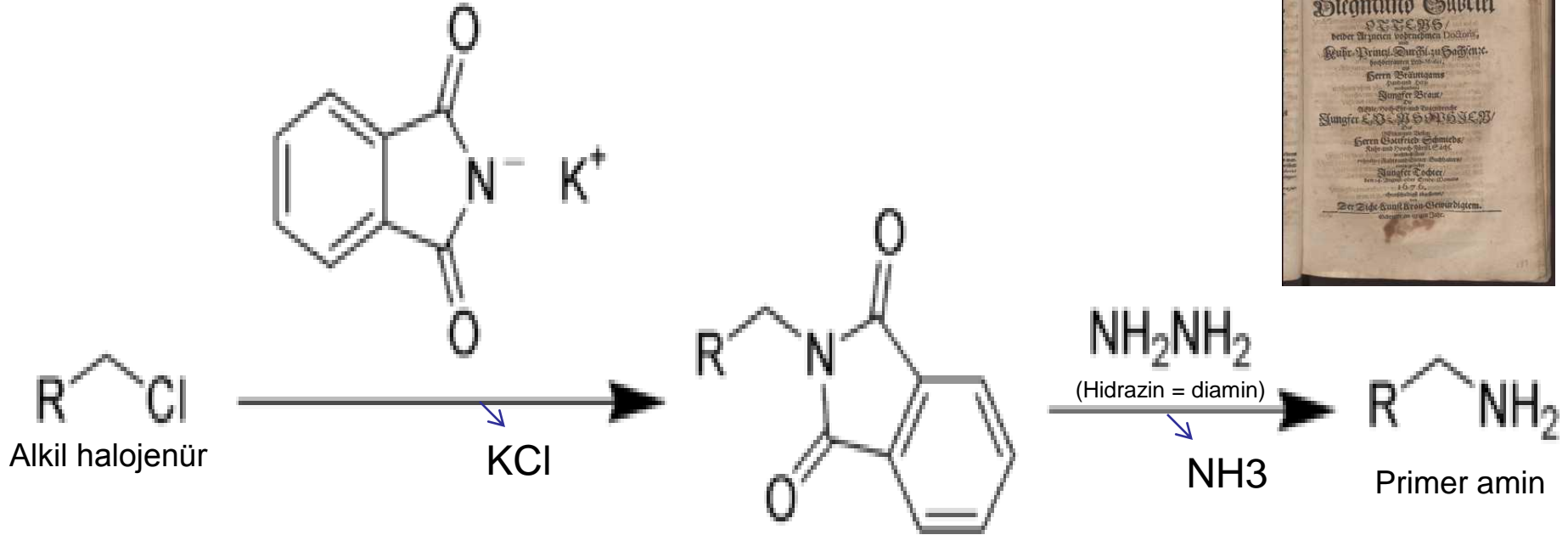
## Boyalar

- Birincil aromatik aminler azo boyalarının yapımı için başlangıç malzemesi olarak kullanılır.
- Nitrik (III) asit ile tepkiyip diazonyum tuzları oluşturur, bu da birleşme tepkimesi sonucunda azo bileşiği oluşturur.
- Azo bileşikleri renkli olduklarından boya endüstrisinde yaygın olarak kullanılırlar.
- Bu maddelere bazı örnekler:
  - Metil turuncu
  - Gün batımı sarısı

- **Ponceau –S kırmızısı**
- **İlaçlar**
- Klorfeniramin bir antihistaminiktir, soğuk algınlığı, saman nezlesi, böcek sokması gibi durumlar için kullanılır.
- Klorpromazin bir sakinleştiricidir. Anksiyete, heyecan, yerinde duramama ve hatta akıl hastalıklarında kullanılır.
- Amfetamin, metamfetamin illegal ilaçlardır.

- **Gaz arıtımı**
- Suda çözünmüş monoetanolamin, diglikolamin, dietanolamin, diisopropanolamin ve metildietanolamin endüstride yaygın olarak kullanılırlar, doğal gaz hatlarından ve rafineri artıklarından karbon dioksit ve hidrojen sülfür gazlarını arıtmak için.
- Ayrıca bacalardan CO<sub>2</sub>'in arıtılması için de kullanılabilirler ve sera etkisinin önüne geçme güçleri vardır.

# Gabriel Sentezi



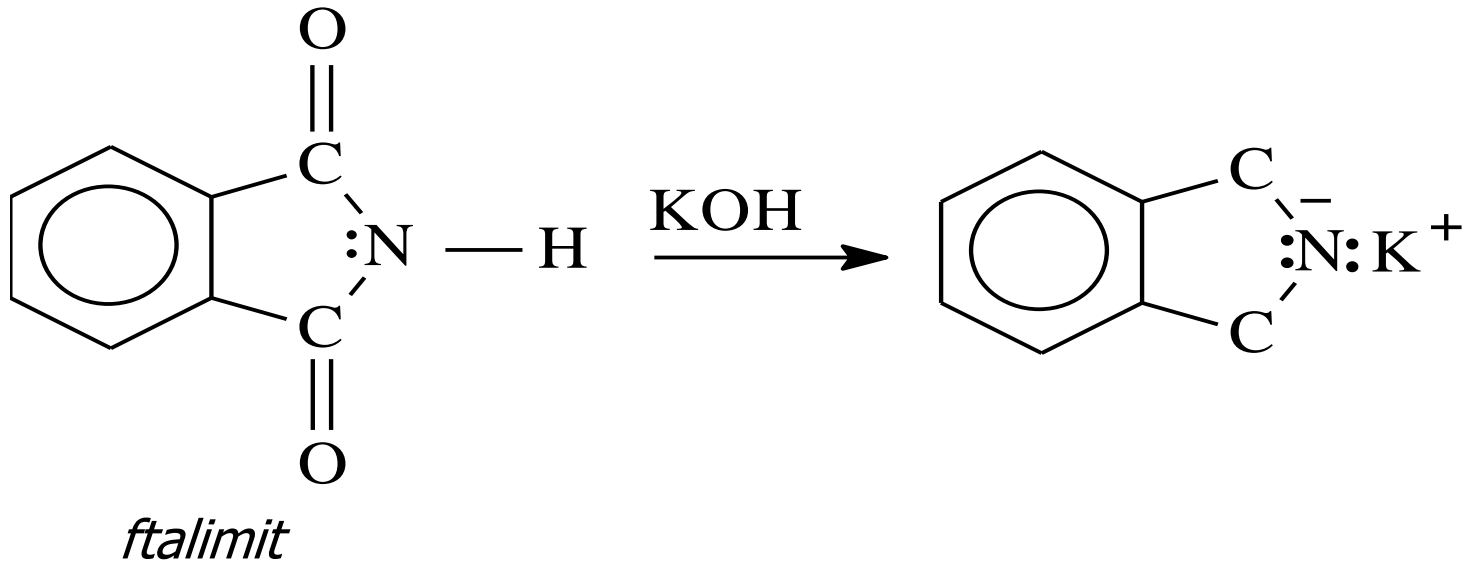
- **Siegmund Gabriel** (7 Kasım 1851 – 22 Mart 1924) bir Alman kimyacı

# Gabriel Sentezi

- Birincil aminler potasyum ftalimitten çıkılarak, *Gabriel sentezi* denen bir yöntemle de sentezlenebilir.
- Bu yöntemde, alkil halojenürden birincil amin elde edilir.

# Gabriel Sentezi

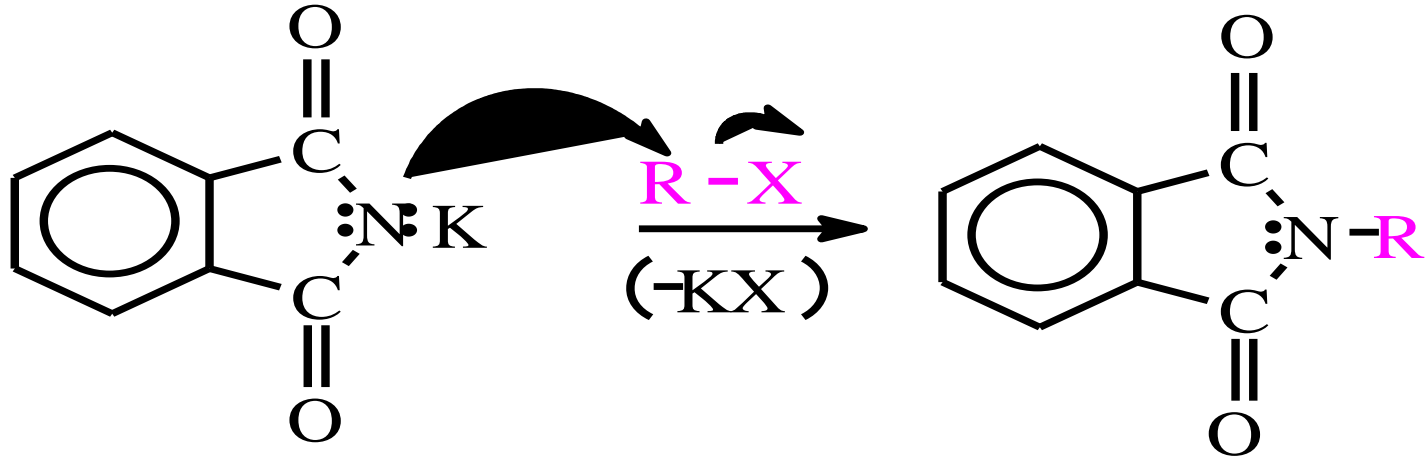
## 1. basamak



- Ftalimit oldukça asidiktir ( $pK_a=9$ ), Potasyum hidroksitle tepkimeye girer ve potasyum ftalimite dönüşür (1. basamak)



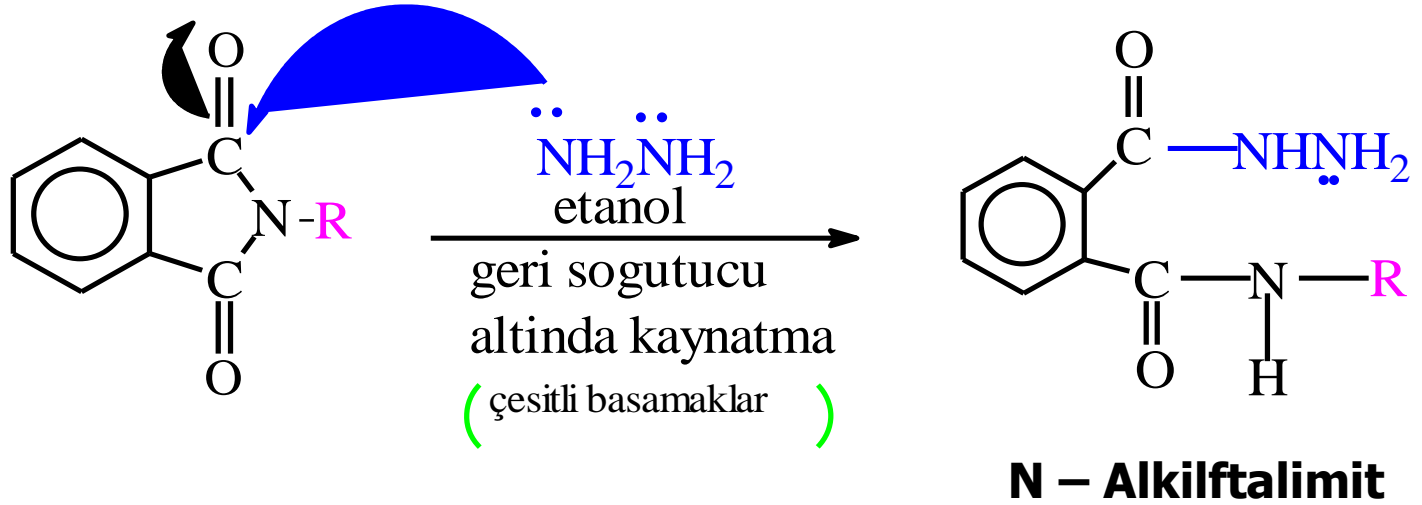
## 2.basamak



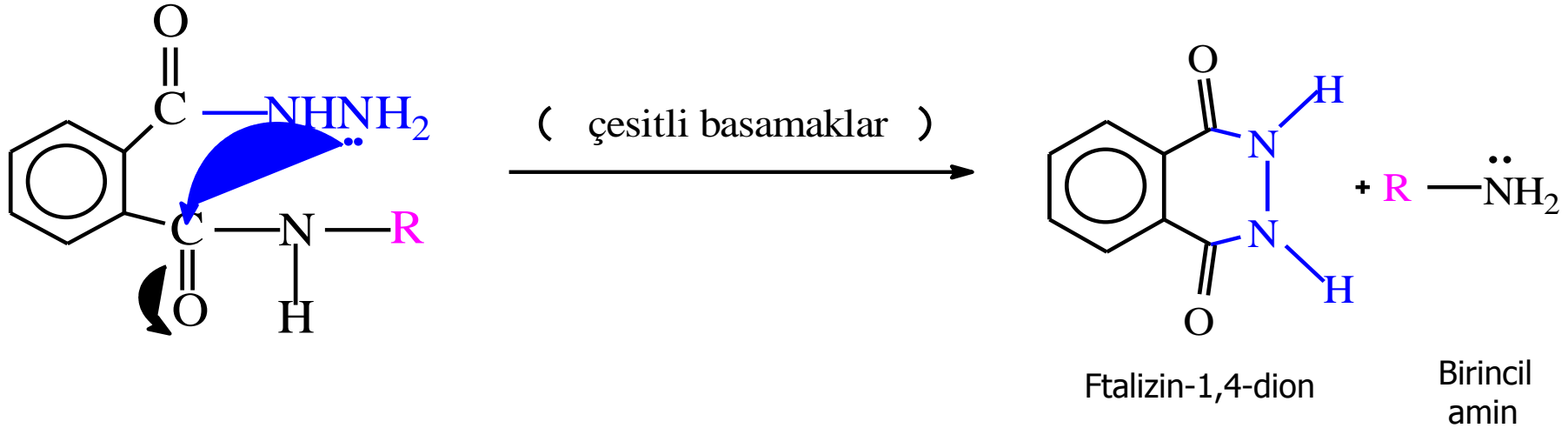
*N- Alkilftalimit*

- Ftalimit anyonu güçlü bir nükleofil olduğundan bir alkil halojenür ile etkileşir ve *N-alkilftalimit* verir.

# 3. basamak



*N*-alkilftalimit sulu asit ya da bazla hidroliz edilebilirse de;hidroliz bu koşullarda zordur. Bu nedenle *N*-ftalimitin etanol içerisinde hidrazin ( $\text{NH}_2\text{NH}_2$ ) ile geri soğutucu altında kaynatılması sık sık başvurulan bir yöntemdir. Buradan bir birincil amin ve ftalizin -1,4dion elde edilir.



Gabriel sentezi ile amin eldesi, beklendiği gibi, metil, birincil ve ikincil alkil halojenürlerin kullanılmasıyla sınırlıdır. Çünkü üçüncül alkil halojenürler 2. basamakta yer değiştirme değil; hemen tümüyle ayrılma tepkimesi verirler.

- Gabriel sentezinin bir çeşidi; proteinlerin yapı taşı olan amino asitlerin sentezinde kullanılır

# Amonyanın alkilenmesi

- Birincil aminlerin tuzları, amonyak ve alkil halojenürlerden nükleofilik yer değiştirme tepkimeleriyle elde edilebilir.
- Amin tuzlarının bir baz ile etkileştirilmesi birincil aminleri verir

