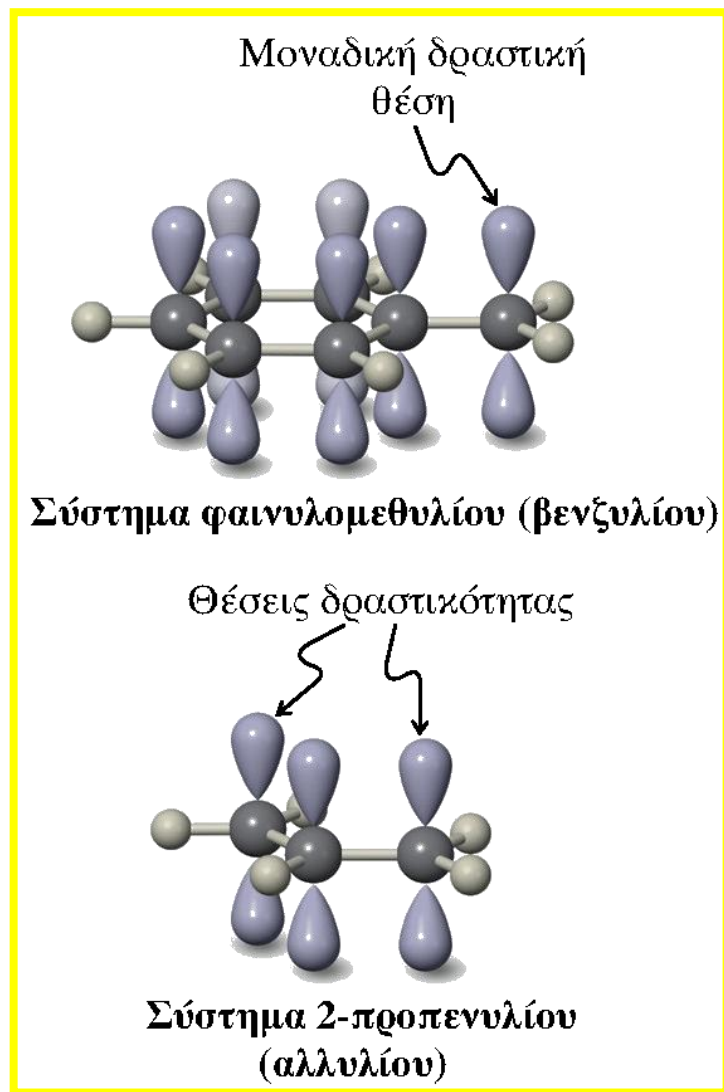
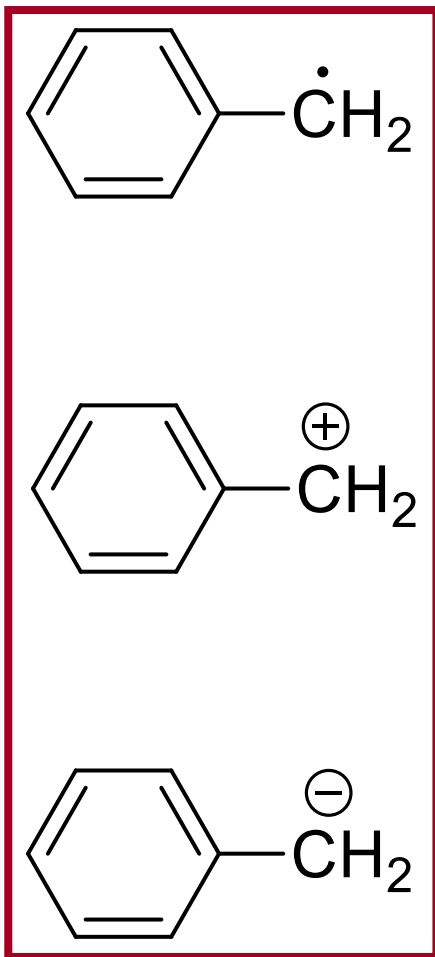


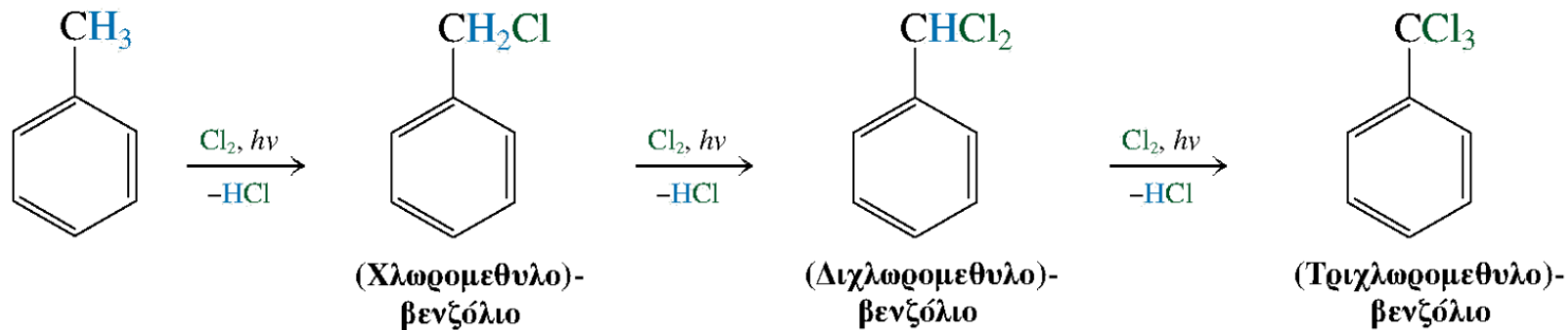
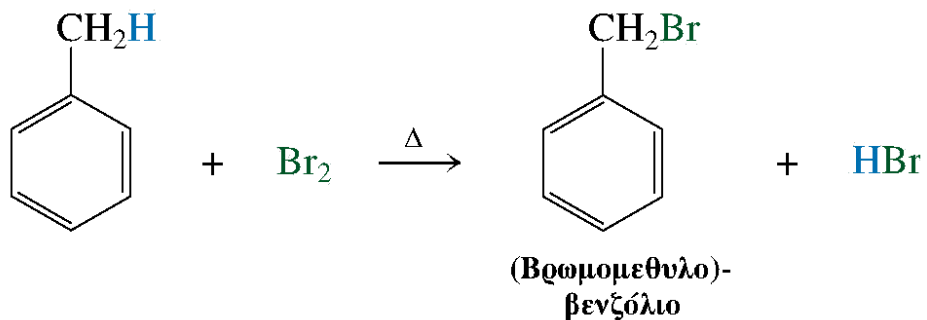
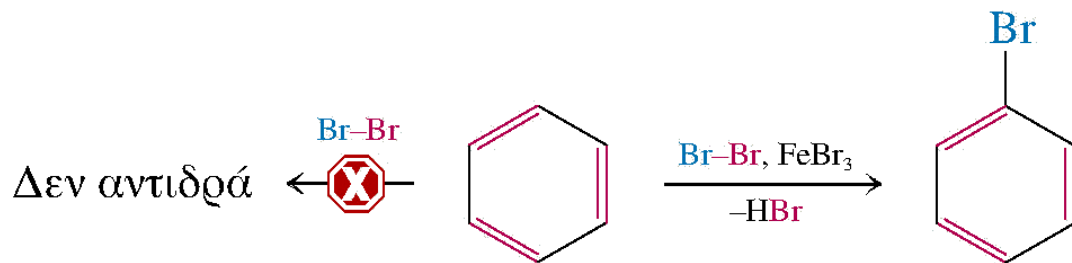
Χημεία υποκαταστατών του βενζολίου

**Αλκυλοβενζόλια, φαινόλες,
αρωματικές αμίνες, κινόνες, διαζωνιακά άλατα**

Η βενζυλική ομάδα (ρίζα, ανιόντα, κατιόντα)

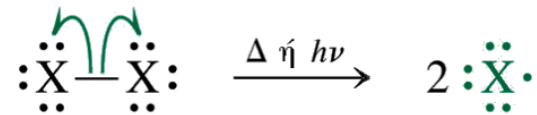


Βενζυλικές ρίζες

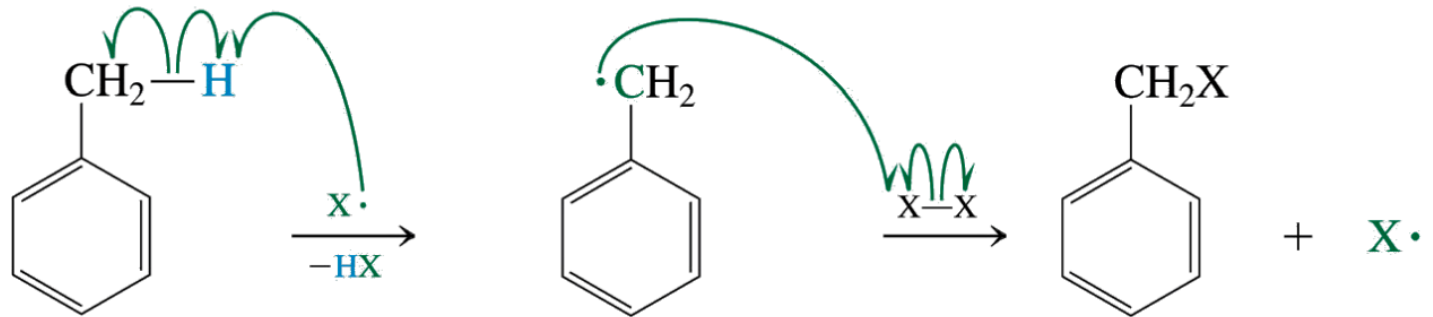


Μηχανισμός της βενζυλικής αλογόνωσης

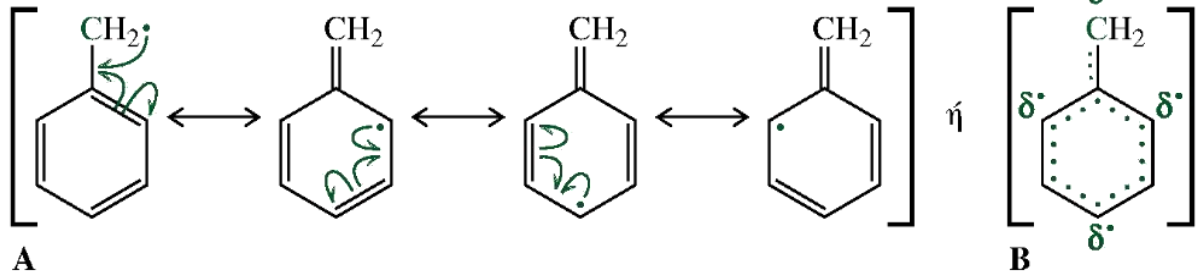
Έναρξη:



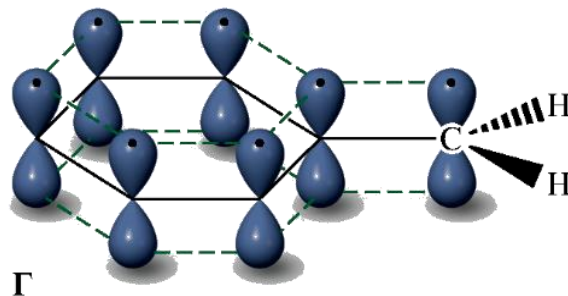
Διάδοση:



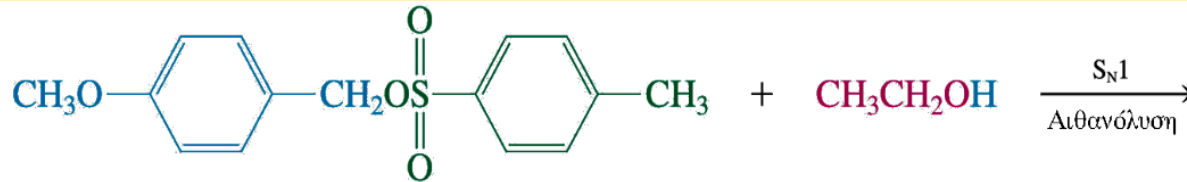
Ρίζα φαινυλομεθυλίου
(βενζυλίου)



Σχήμα 22-1 Το βενζολικό π σύστημα της ρίζας του φαινυλομεθυλίου (βενζυλίου) συντονίζεται με το γειτονικό κέντρο της ρίζας. Η έκταση του απεντοπισμού μπορεί να παρασταθεί με δομές συντονισμού (Α), με διακεκομμένες γραμμές (Β) ή με τροχιακά (Γ).



Βενζυλικά κατιόντα

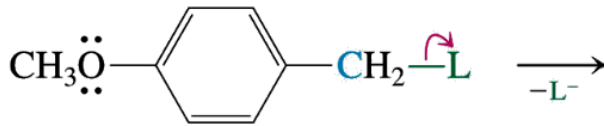


4-Μεθυλοβενζολοσουλφονικός
4-μεθοξυφαινυλομεθυλεστέρας
(Ένας πρωτοταγής τοσυλικός βενζυλεστέρας)

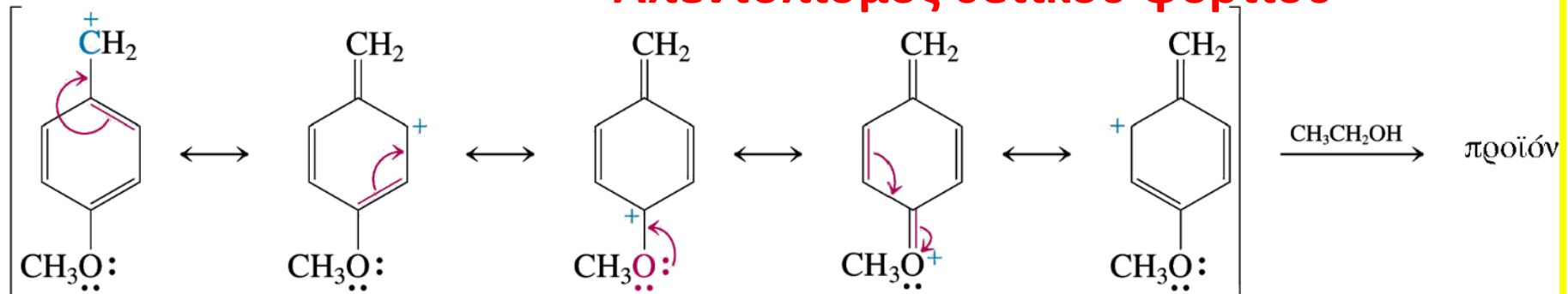


1-(Αιθοξυμεθυλο)-4-μεθοξυβενζόλιο

Μηχανισμός της βενζυλικής μονομοριακής πυρηνόφιλης υποκατάστασης



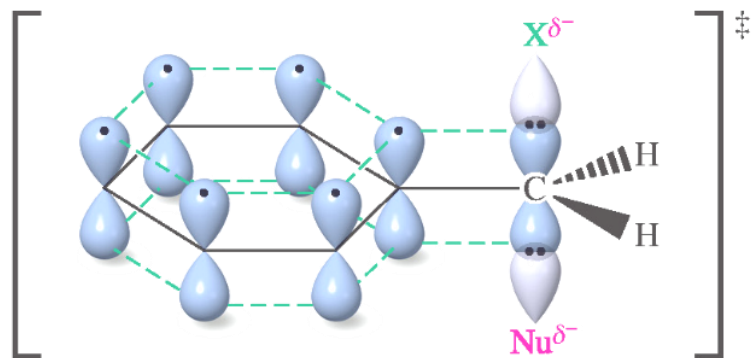
Απεντοπισμός θετικού φορτίου



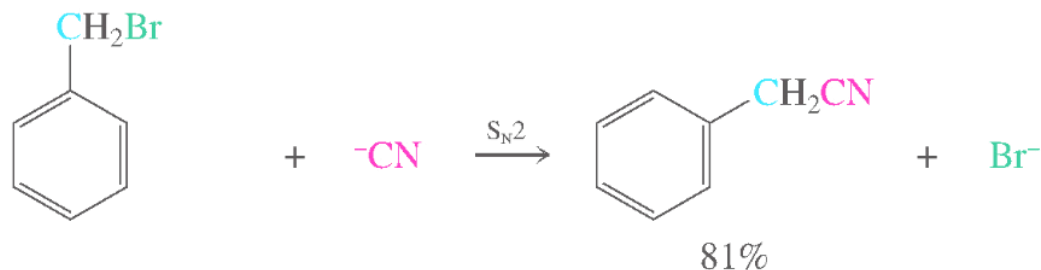
Δομή οκτάδας

Βενζυλικό κατιόν

προϊόν



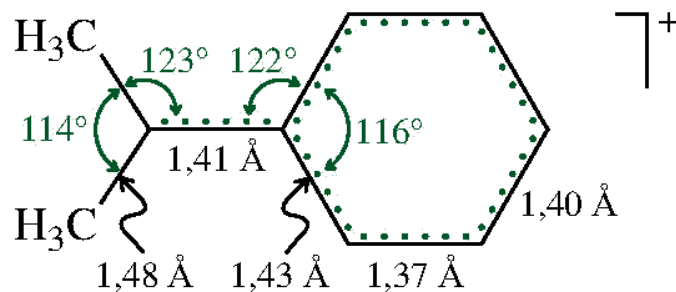
Σχήμα 22-3 Το βενζολικό π σύστημα επικαλύπτεται με τα τροχιακά της S_N2 μεταβατικής κατάστασης του βενζυλικού κέντρου. Αποτέλεσμα αυτού είναι η σταθεροποίηση της μεταβατικής κατάστασης και επομένως η ελάττωση του φράγματος ενεργοποίησης κατά τις S_N2 αντιδράσεις των (αλογονομεθυλο)βενζολίων.



(Βρωμομεθυλο)βενζόλιο
(Βενζυλοβρωμίδιο)

Φαινυλαιθανονιτρίλιο
(Φαινυλακετονιτρίλιο)

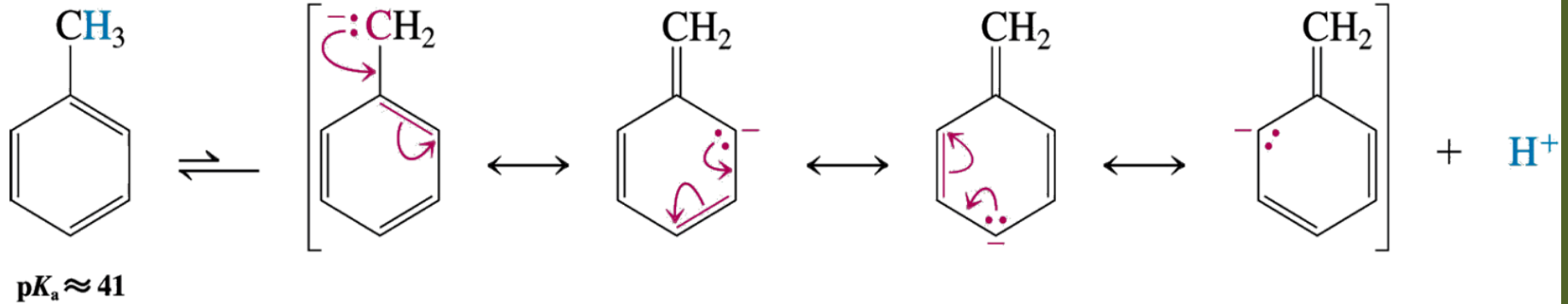
(~ 100 φορές ταχύτερα απ' ότι οι S_N2 αντιδράσεις των πρωτοταγών βρωμοαλκανίων)



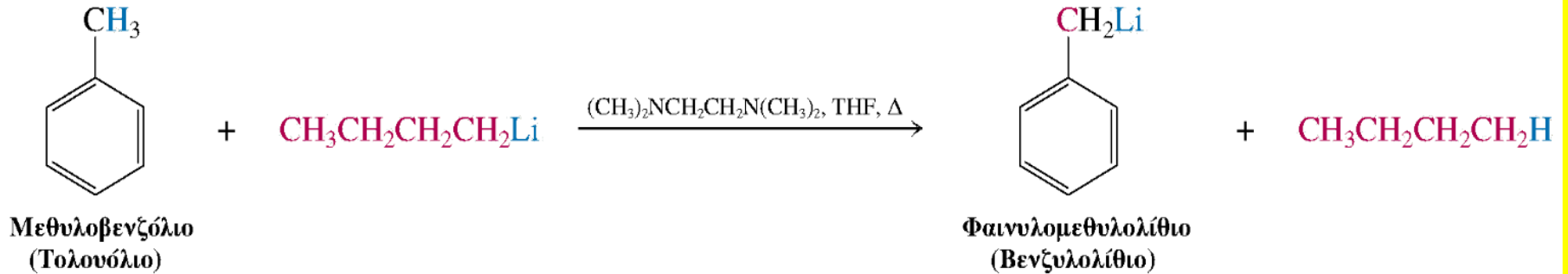
Σχήμα 22-2 Δομή του κατιόντος του 2-φαινυλο-2-προπυλίου.

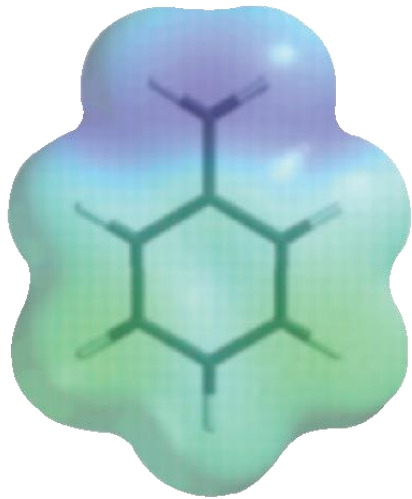
Βενζυλικά ανιόντα

Συντονισμός του βενζυλικού ανιόντος

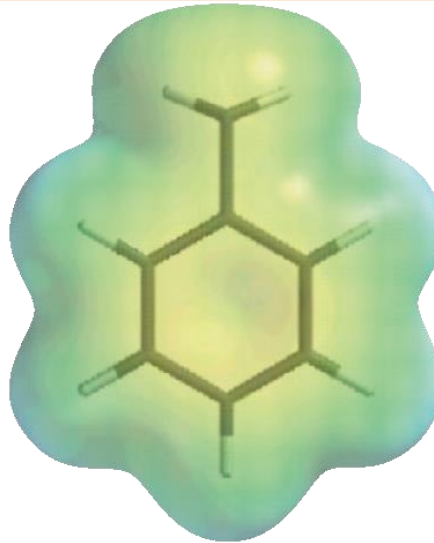


Αποπρωτονίωση του μεθυλοβενζολίου

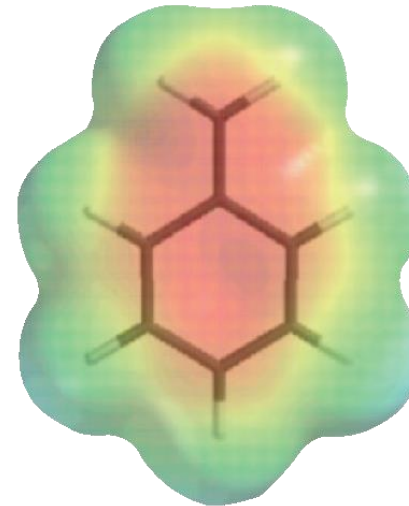




**Κατιόν του φαινυλομεθυλίου
(βενζυλίου)**



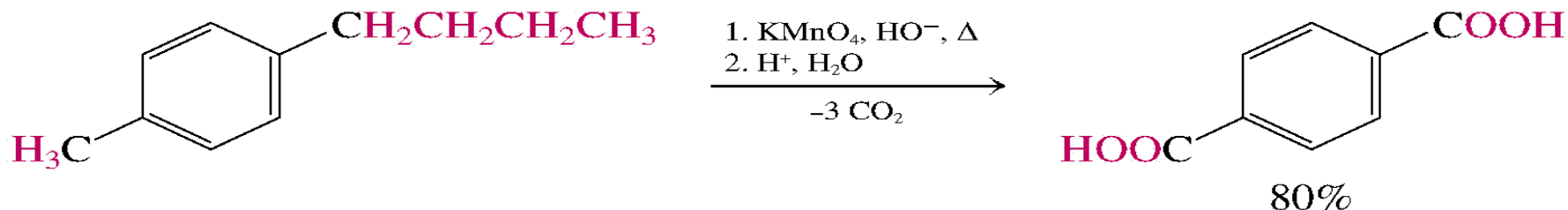
**Ρίζα του φαινυλομεθυλίου
(βενζυλίου)**



**Ανιόν του φαινυλομεθυλίου
(βενζυλίου)**

Βενζυλικές οξειδώσεις και αναγωγές

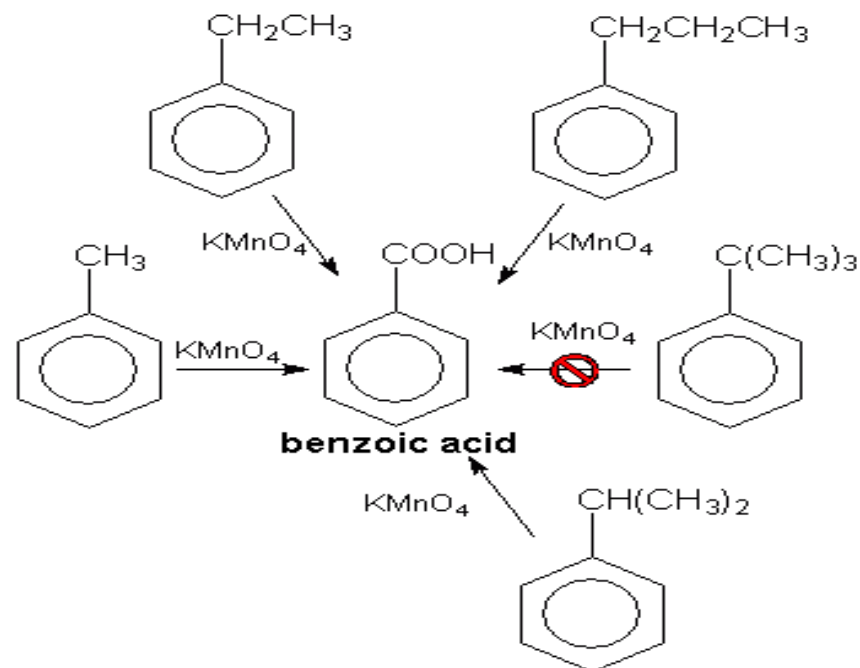
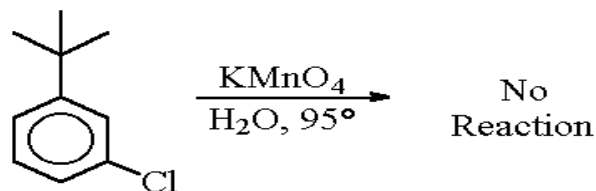
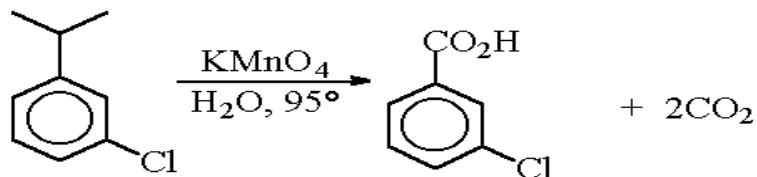
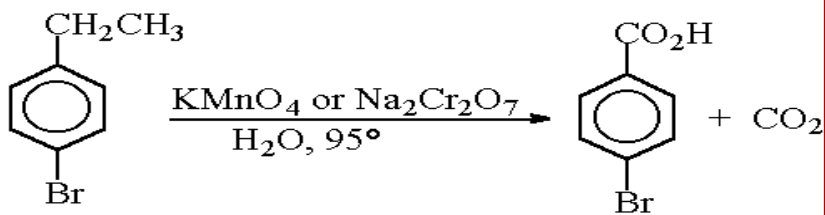
Πλήρεις βενζυλικές οξειδώσεις των αλκυλικών αλυσίδων



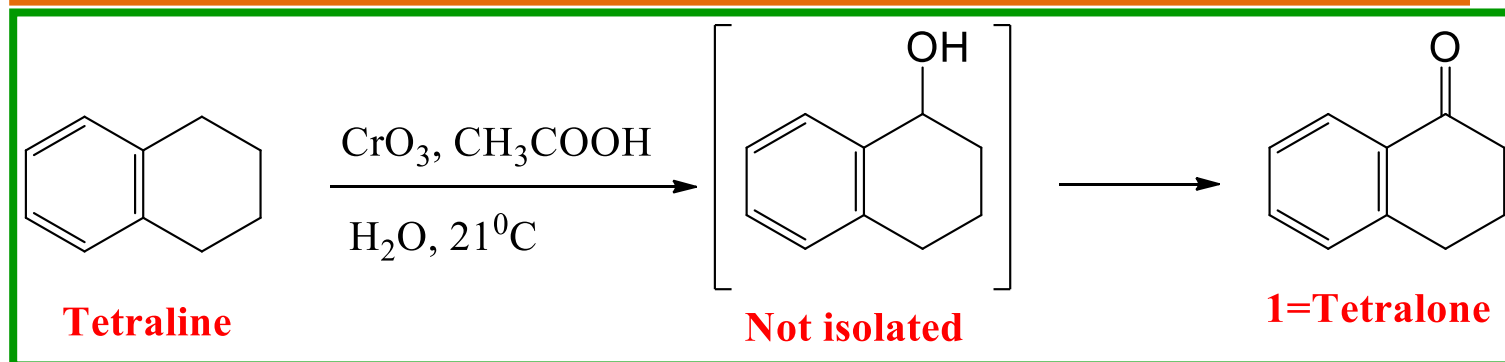
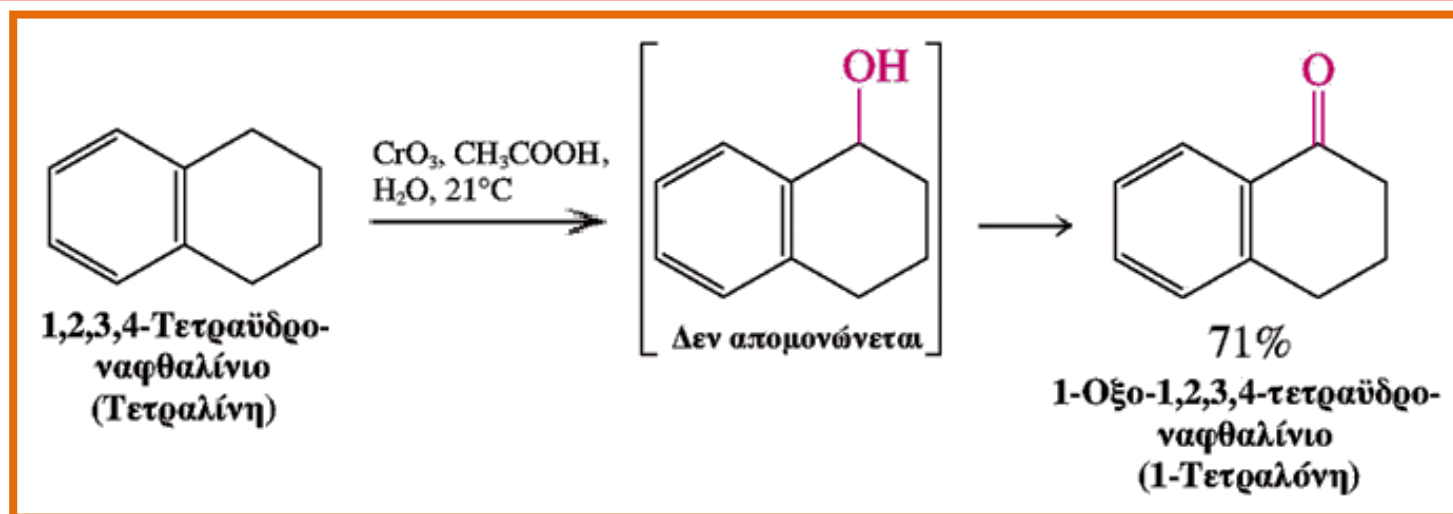
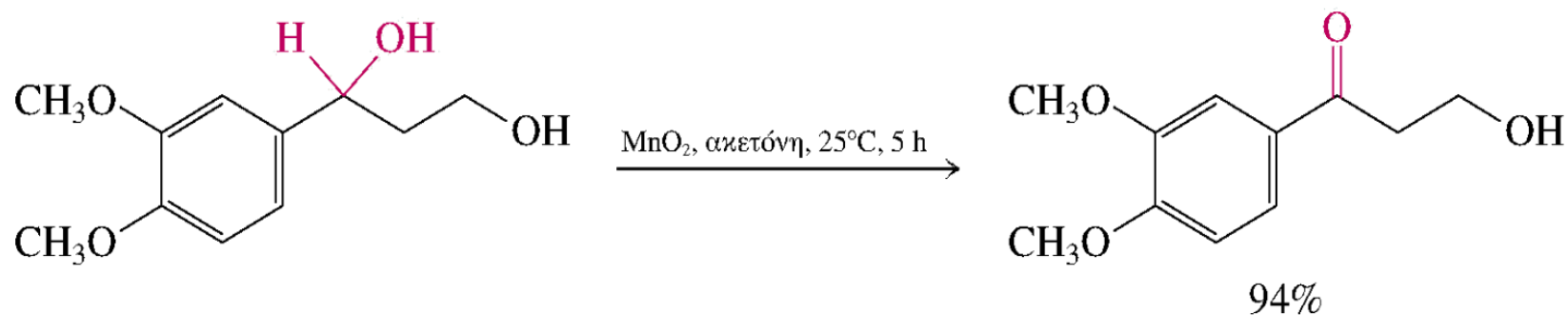
1-Βουτυλο-4-μεθυλοβενζόλιο

1,4-Βενζολοδικαρβοξυλικό οξύ
(Τερεφθαλικό οξύ)

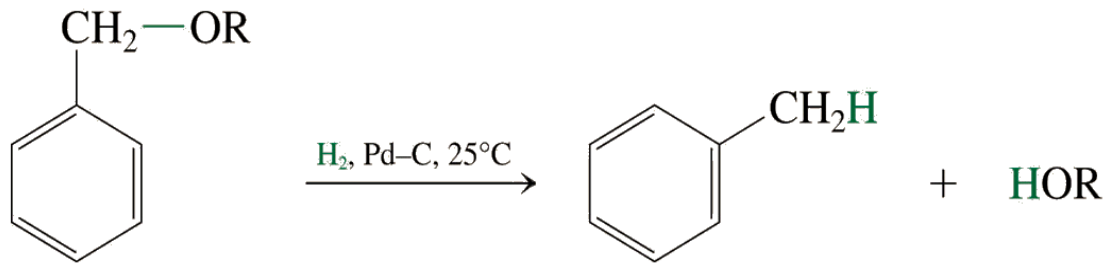
Carboxylic Acids from Oxidation of Alkylbenzenes



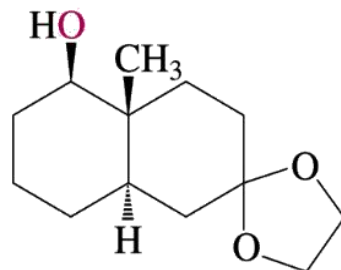
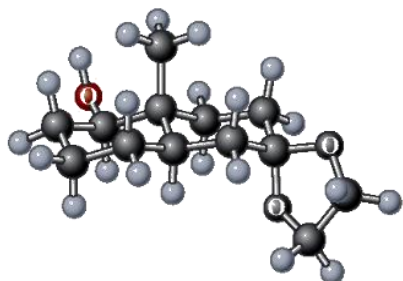
Εκλεκτική οξείδωση μιας βενζυλικής αλκοόλης με διοξείδιο του μαγγανίου



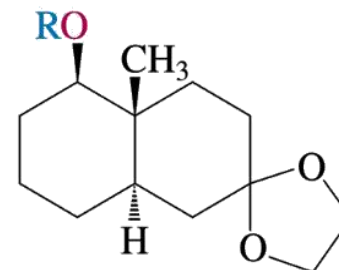
Διάσπαση των βενζυλικών αιθέρων με υδρογονόλυση



Προστασία με φαινυλομεθυλο-ομάδα σε μία περίπλοκη σύνθεση



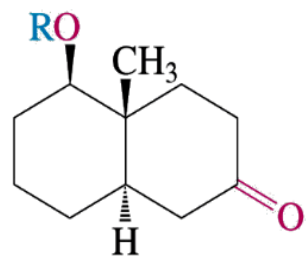
1. NaH, THF
2. C₆H₅CH₂Br
Προστασία του OH
(Παράγραφος 9-6)



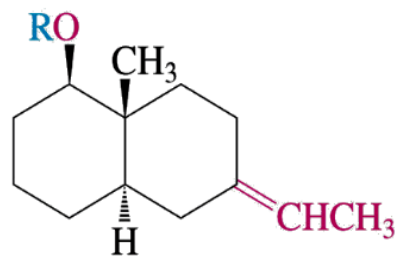
CH₃COOH,
H₂O
Αποπροστασία της
καρβονυλο-ομάδας
(Παράγραφος 17-8)

80%

(R = C₆H₅CH₂)



CH₃CH=P(C₆H₅)₃,
DMSO
Αντίδραση Wittig
(Παράγραφος 17-12)

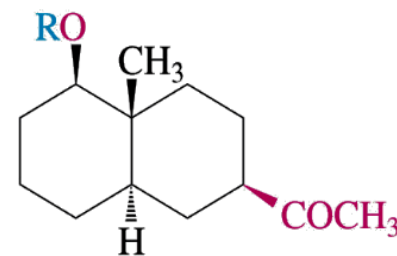


93%

94%

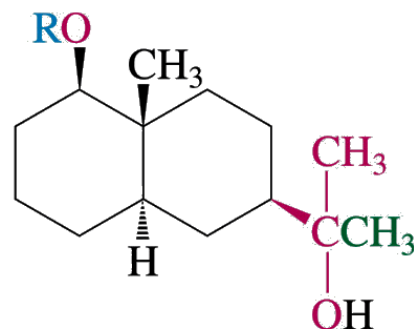
(Μίγμα E και Z ισομερών)

1. BH₃, THF
2. Οξείδωση (προς αλκοόλη)
3. Οξείδωση (προς κετόνη)
Υδροβορίωση-οξείδωση*
(Παράγραφος 12-8)
Οξείδωση (Παράγραφος 8-6)



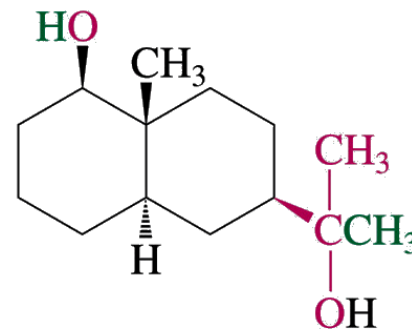
99%

1. CH₃Li,
(CH₃CH₂)₂O
2. H⁺, H₂O
(Παράγραφος 8-8)



98%

H₂, Pd-C,
CH₃CH₂OH
Αποπροστασία
του OR



98%