Химия и интернет:
современный подход

Александр Жураковский
Оксфордский университет

kovsky.net/files/chemistry_and_internet.ppt

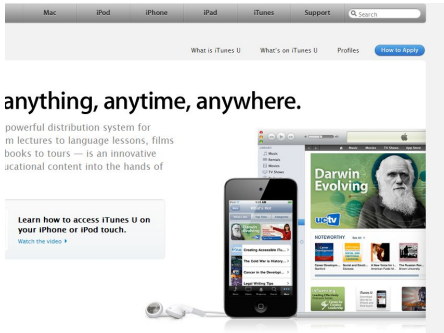
Хімічний факультет
Дніпропетровський національний університет
Дніпропетровськ

Chemistry Research Laboratory
University of Oxford
Mansfield Rd
Oxford, UK

Семинары и лекции

http://img399.imageshack.us/img399/5117/solxd2.jpg

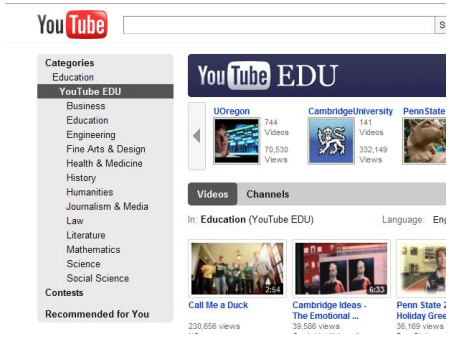
Семинары и лекции



iTunes U

www.apple.com/education/itunes-u/

- Огромная библиотека учебных материалов по всему
- Лекции от лучших университетов мира
- Для работы требует iTunes



YouTube EDU

www.youtube.com/edu

- Обучающие видео
- Уровень изложения: от среднего до отличного

Семинары и лекции

Phil Baran Group

www.scripps.edu/chem/baran/html/meetingschedule.html

- Самые подробные заметки (из известных мне)
- Прекрасно оформлены

Andrew Myers Chemistry 215 Handouts

www.chem.harvard.edu/groups/myers/page8/page8.html

- Подробный конспект лекций, читаемых студентам Гарварда
- Не очень много тем, но все они хорошо отобраны

David Evans Group

www2.lsdiv.harvard.edu/labs/evans/cgi-bin/seminar.cgi

- Немного другие темы, чем у Бэрэна

General Introductory References

March, J. In *Advanced Organic Chemistry*, John Wiley and Sons: New York, **1992**, p. 1158-1238.

Carey, F. A.; Sundberg, R. J. In *Advanced Organic Chemistry Part B*, Plenum Press: New York, **1990**, p. 615-664.

Carruthers, W. In *Some Modern Methods of Organic Synthesis 3rd Ed.*, Cambridge University Press: Cambridge, UK, **1987**, p. 344-410.

Oxidation States of Organic Functional Groups

The notion of oxidation state is useful in categorizing many organic transformations. This is illustrated by the progression of a methyl group to a carboxylic acid in a series of 2-electron oxidations, as shown at right. Included are several functional group equivalents considered to be at the same oxidation state.

Summary of Reagents for Oxidative Functional Group Interconversions:

Alcohol → Aldehyde or Ketone

Dimethylsulfoxide-Mediated Oxidations		Oppenauer Oxidation
Dess-Martin Periodinane (DMP)		Chromium (VI) Oxidants
o-Iodoxybenzoic Acid (IBX)		Sodium Hypochlorite
tetra-*n*-Propylammonium Perruthenate (TPAP)		*N*-Bromosuccinimide (NBS)
N-Oxoammonium-Mediated Oxidation		Bromine
Manganese Dioxide		Cerium (IV) Oxidants
Barium Manganate		

Aldehyde → Acid

Sodium Chlorite	Silver Oxide	Pyridinium Dichromate (PDC)
Potassium Permanganate		

Aldehyde → Ester

Corey-Gilman-Ganem Oxidation		Bromine

Ketone → Ester

Baeyer-Villiger Oxidation

Alcohol → Acid

Ruthenium Tetroxide	O_2/Pt	Jones Oxidation

Ketone → α-Hydroxy Ketone

Davis Oxaziridine	MoOPH	Rubottom Oxidation

Diol → Lactone

Fetizon's Reagent	O_2/Pt	*N*-Oxoammonium-Mediated Oxidation

Alkane R-CH_3

organoboranes RCH_2BR_2' organometallics in general RCH_2M (M = Li, MgX, ZnX...)

organosilanes RCH_2SiR_3'

↓

Alcohol R-CH_2OH (R-CH_2X)

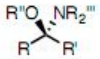
alkyl halide X = halide alkane sulfonate X = OSO_2R' alkyl azide X = N_3

alkylamine X = NR'_2 alkylthio ether X = SR' alkyl ether X = OR'

↓

Aldehyde (Ketone) R-CHO (RCOR')

hemiketal (hemiacetal) hydrazone oxime

ketal (acetal) geminal dihalide RCX_2R' aminal 

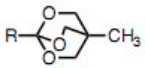
enol ether (enamine) dithiane imine

↓

Carboxylic Acid R-CO_2H

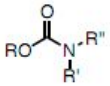
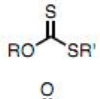
ester RCO_2R' amide ketene

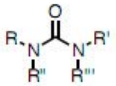
thioester trihalomethyl RCX_3 nitrile R−C≡N

hydroxamic acid orthoester  (OBO ester shown)

↓

Carbonic Acid Ester ROH + CO_2 ($ROCO_2H$)

carbamate  alkyl haloformate xanthate 

isocyanate R−N=C=O carbodiimide R−N=C=N−R' urea 

Mark G. Charest

http://www.chem.harvard.edu/groups/myers/handouts/2_Oxidation.pdf

Alcohol ⟶ Aldehyde or Ketone

Dimethylsulfoxide-Mediated Oxidations

- Reviews

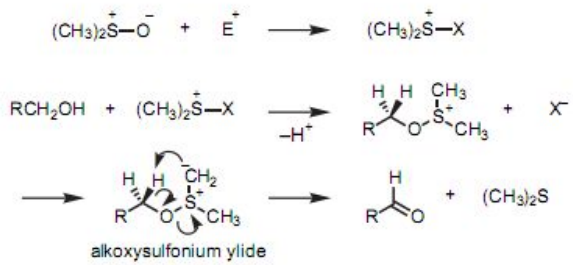
Lee, T. V. In *Comprehensive Organic Synthesis*, Trost, B. M.; Fleming, I., Eds., Pergamon Press: New York, **1991**, *Vol.* 7, p. 291-303.

Tidwell, T. T. *Synthesis* **1990**, 857-870.

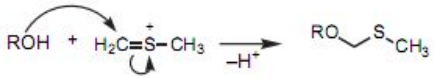
Tidwell, T. T. *Organic Reactions* **1990**, *39*, 297-557.

General Mechanism

- Dimethylsulfoxide (DMSO) can be activated by reaction with a variety of electrophilic reagents, including oxalyl chloride, dicyclohexylcarbodiimide, sulfur trioxide, acetic anhydride, and *N*-chlorosuccinimide.
- The mechanism can be considered generally as shown, where the initial step involves electrophilic (E^+) attack on the sulfoxide oxygen atom.
- Subsequent nucleophilic attack of an alcohol substrate on the activated sulfoxonium intermediate leads to alkoxysulfonium salt formation. This intermediate breaks down under basic conditions to furnish the carbonyl compound and dimethyl sulfide.

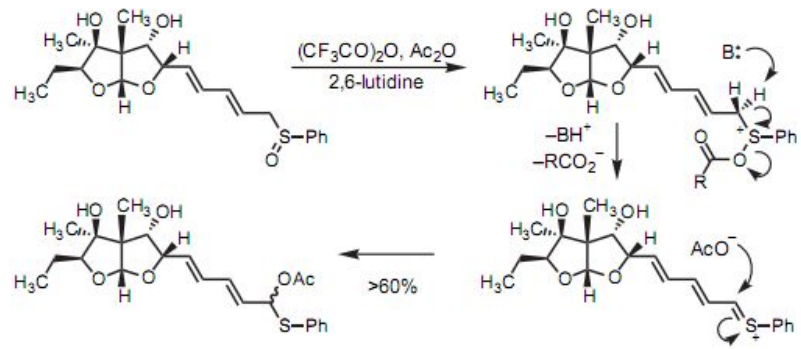


- Methylthiomethyl (MTM) ether formation can occur as a side reaction, by nucleophilic attack of an alcohol on methyl(methylene)sulfonium cations generated from the dissociation of sulfonium ylide intermediates present in the reaction mixture. This type of transformation is related to the Pummerer Rearrangement.



Fenselau, A. H.; Moffatt, J. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1762-1765.

- Pummerer Rearrangement

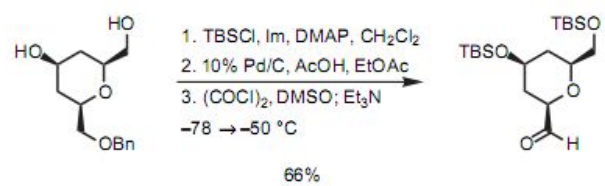


Schreiber, S. L.; Satake, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4186-4188.

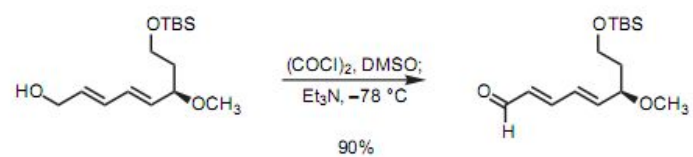
Swern Procedure

- Typically, 2 equivalents of DMSO are activated with oxalyl chloride in dichloromethane at or below −60 °C.
- Subsequent addition of the alcohol substrate and triethylamine leads to carbonyl formation.
- The mild reaction conditions have been exploited to prepare many sensitive aldehydes. Careful optimization of the reaction temperature is often necessary.

Huang, S. L.; Mancuso, A. J.; Swern, D. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2480-2482.



Evans, D. A.; Carter, P. H.; Carreira, E. M.; Prunet, J. A.; Charette, A. B.; Lautens, M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 2354-2359.



Smith, A. B., III; Wan, Z. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3738-3753.

Mark G. Charest

http://www.chem.harvard.edu/groups/myers/handouts/2_Oxidation.pdf

Семинары и лекции

Brian Stoltz Group

stoltz.caltech.edu/seminars.html

David McMillan Group

www.princeton.edu/chemistry/macmillan/group-meetings/

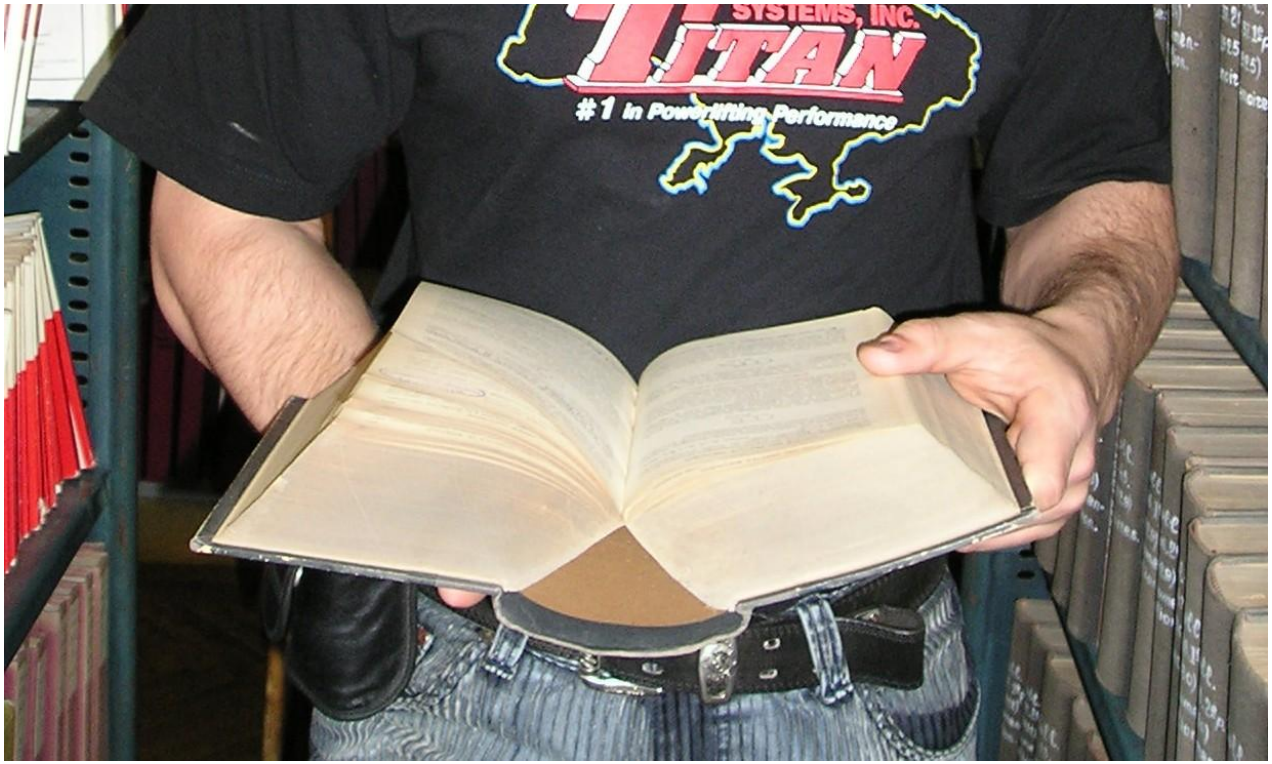
- Множество нестандартных тем

Columbia University Synthesis Literacy Group

www.columbia.edu/cu/chemistry/groups/synth-lit/

- Каждый год посвящен общей теме (именные реакции, биографии…)

Базы данных и справочники



Базы данных и справочники

Химический ускоритель

www.chem.isu.ru/leos/

- Отлично структурирован
- Покрывает различные области химии
- Не очень подробный

Электронный справочник Chemport.ru

www.chemport.ru/data/

- Неимоверное количество таблиц
- Практически невозможно найти что-то определенное

Spectral Database for Organic Compounds

riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi?lang=eng

- Огромное количество спектров: ЯМР ^{1}H, ЯМР ^{13}C, масс-, ИК…
- Удобный поиск
- База постоянно пополняется

Дизайн Chemport.ru: бессмысленный и беспощаный

- Вязкость жидкостей в интервале 0—60 °C
- Вязкость водных растворов в зависимости от концентрации
- Характеристики кислотно-основных индикаторов
- Поверхностное натяжение жидкостей в интервале 0—60 °C
- Параметры растворимости различных групп растворителей
- Параметры растворимости некоторых полимеров
- Показатели преломления водных растворов при 20°C
- Дипольные моменты молекул жидких веществ
- Дипольные моменты молекул газообразных веществ
- Относительная диэлектрическая проницаемость систем вода - органическое вещество
- Коэффициенты диффузии газов в воздухе при нормальном атмосферном давлении
- Коэффициенты самодиффузии неэлектролитов в жидкостях при нормальном атмосферном давлении
- Давление насыщенного пара ртути в интервале -40÷358°C
- Давление насыщенного пара металлов в интервале 400-2000 K
- Плотность воды в интервале -10÷100°C
- Коэффициенты диффузии электролитов в водных растворах в зависимости от температуры и состава
- Удельная теплоемкость водных растворов
- Удельная электрическая проводимость растворов KCl в интервале 0-30°C
- Числа переносов катионов в водных растворах электролитов при 25°C
- Поляризуемость молекул
- Парциальные мольные рефракции водных растворов солей
- Ионные рефракции
- Диэлектрическая проницаемость жидкостей
- Углы между связями в молекулах
- Длина межатомных связей в молекулах
- Постоянные кристаллических решеток
- Значения постоянной Маделунга
- Радиусы ионов в бесконечно разбавленных водных растворах (по Робинсону и Стоксу)
- Некоторые физические свойства акрилатов
- Некоторые физические свойства полиакрилатов
- Критическая фотохимическая энергия разложения молекул
- Энтальпия образования радикалов
- Адсорбция криптона на древесном угле при 193,5 K
- Работа выхода электронов
- Значения множителя 2,303 RT/F в интервале 0-100°C
- Теплота адсорбции газов при низких давлениях
- Скорость адсорбции водорода пленками железа
- Константы скорости щелочного омыления сложных эфиров
- Константы скорости инверсии сахарозы в 0,05 M серной кислоте в зависимости от состава раствора и температуры
- Температура возгонки или кипения некоторых веществ при давлении выше атмосферного
- Интегральная теплота растворения иодида натрия в водно-диоксановых растворах при 25 °C

www.chemport.ru/data/

Базы данных и справочники

Organic Reactions Wiki

organicreactions.org/index.php/Condensed_Organic_Reactions
organicreactions.org/index.php/Organic_Reactions_Chapters

- Органические реакции: механизмы, применение
- Подробное, но доступное изложение

Total Syntheses Collection by Hans Reich

http://www.chem.wisc.edu/areas/reich/syntheses/syntheses.htm

- Обширная коллекция полных синтезов
- Возможность сортировки по именам соединений, реагентам, годам, ключевым словам, именным реакциям

IUPAC Goldbook

goldbook.iupac.org

- *Официальный* справочник ИЮПАК по химической терминологии
- Удобный поиск

Базы данных и справочники

IUPAC Principles of Chemical Nomenclature

old.iupac.org/publications/books/principles/principles_of_nomenclature.pdf

- *Официальный* свод правил химической номенклатуры

«Цветные книги» IUPAC

old.iupac.org/publications/books/seriestitles/nomenclature.html

- Книги IUPAC по вопросам терминологии, единиц измерения и т. д.
- Называются «цветными» из-за разноцветных обложек

IUPAC Nomenclature

www.chem.qmul.ac.uk/iupac/

- Подробнейшее изложение *всех* нюансов химической номенклатуры
- Порой слишком подробное…

Базы данных и справочники

University of Wisconsin Chemistry Database

www.chem.wisc.edu/areas/organic/index-chem.htm

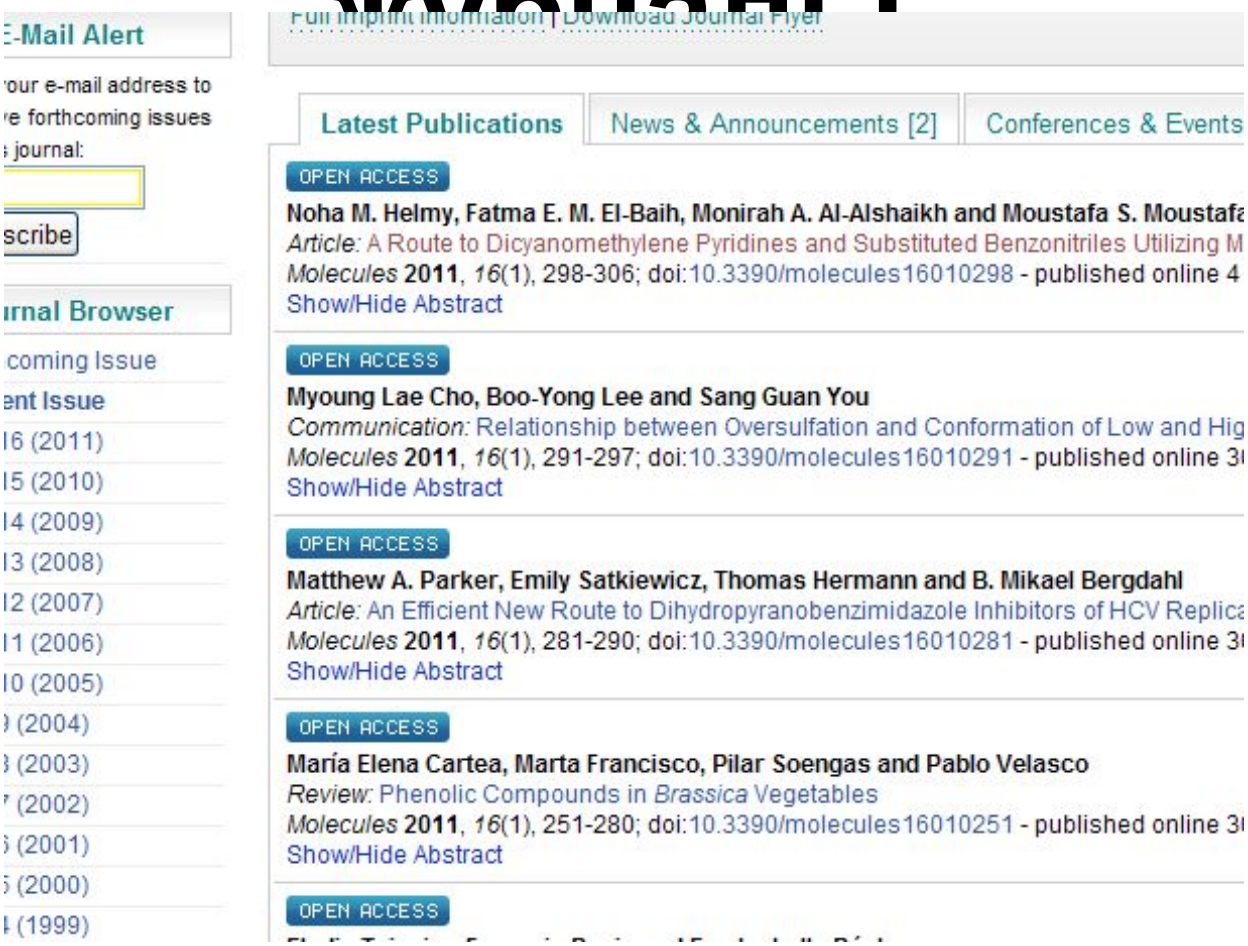
- Таблицы и ссылки по органической химии на любой вкус

Chemistry Journal Reference Resolver

chemsearch.kovsky.net

- Выдает рефераты статей по кратким ссылкам: «jacs 2004 1234»
- Возможен поиск по тому и по году

Открытые научные журналы



www.mdpi.com/journal/molecules

Открытые научные журналы

ARKIVOC

www.arkat-usa.org

- Теоретическая и синтетическая органическая химия
- Журнал печатает обзоры, полные статьи и краткие сообщения
- Импакт-фактор: 0,69 (2005)

Organic Syntheses

www.orgsyn.org

- Подробные описания ценных органических синтезов
- Все реакции перед публикацией проверяются независимыми исследователями

Directory of Open Access Journals

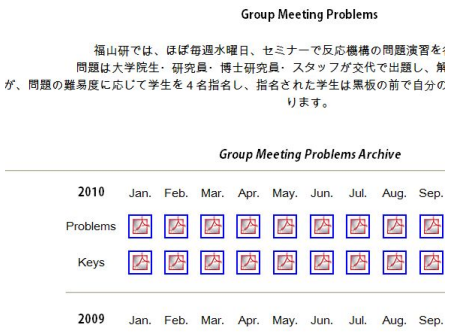
www.doaj.org

- База ссылок на 5936 открытых журналов
- Из них — 128 по химии

Задачи

www2.lsdiv.harvard.edu/labs/evans/cgi-bin/seminar.cgi

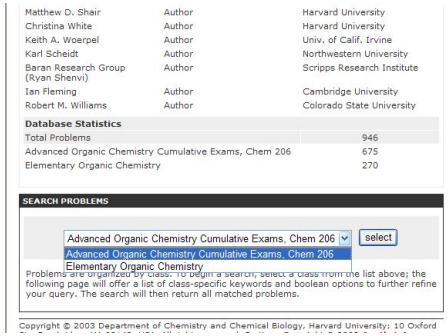
Задачи



Fukuyama Group Problems

www.f.u-tokyo.ac.jp/~fukuyama/gmproblems.htm

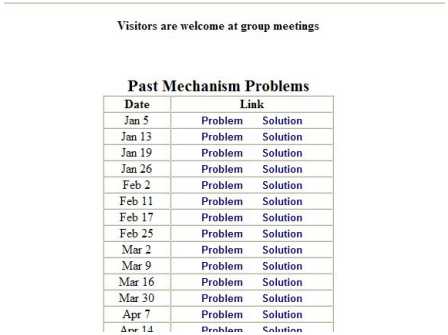
- *Очень* сложные



CCB Challenging Problems

evans.harvard.edu/problems/index.cgi

- Гарвардский университет
- Два уровня сложности

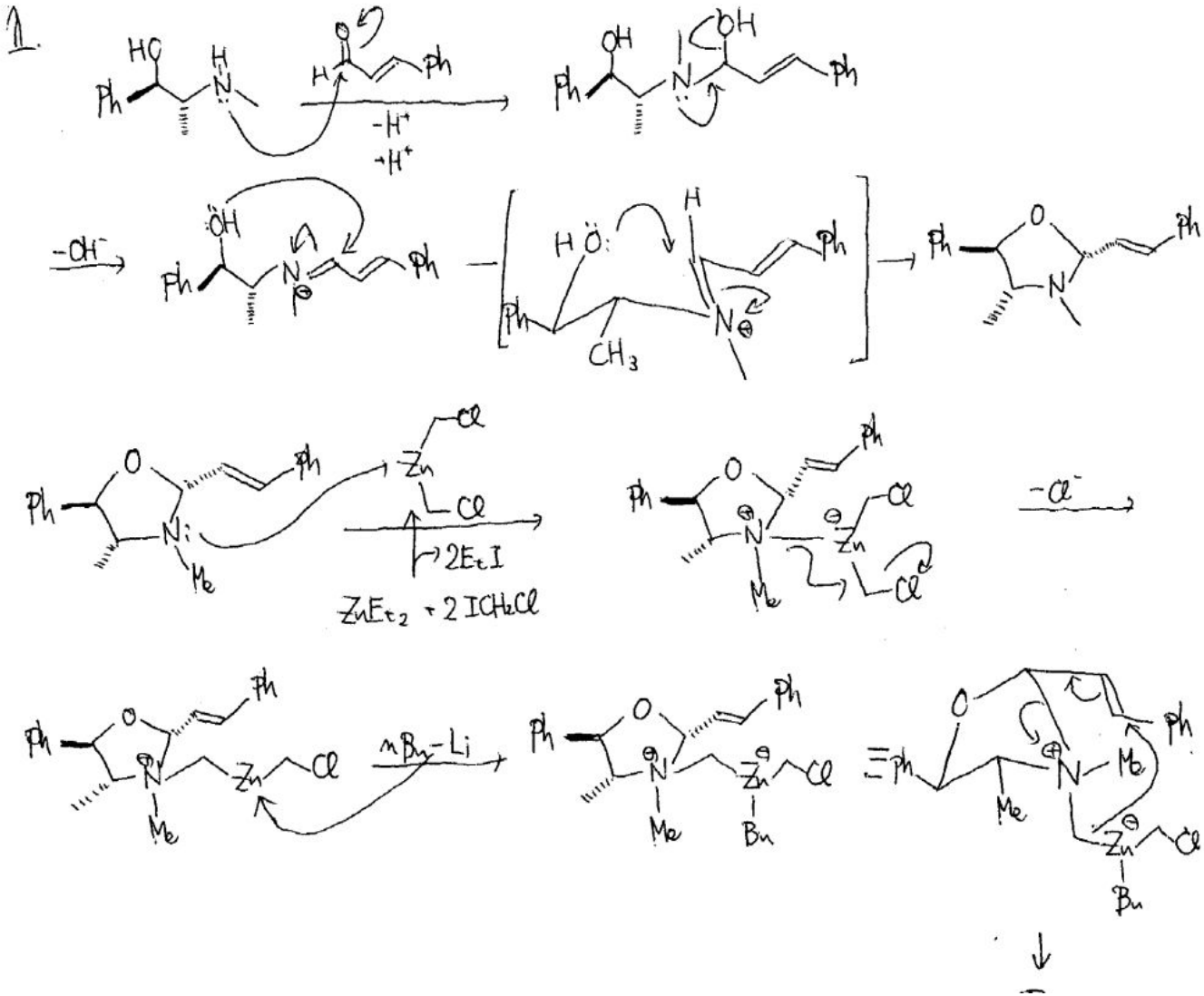


Sarpong Group Problems

www.cchem.berkeley.edu/rsgrp/schedule.html

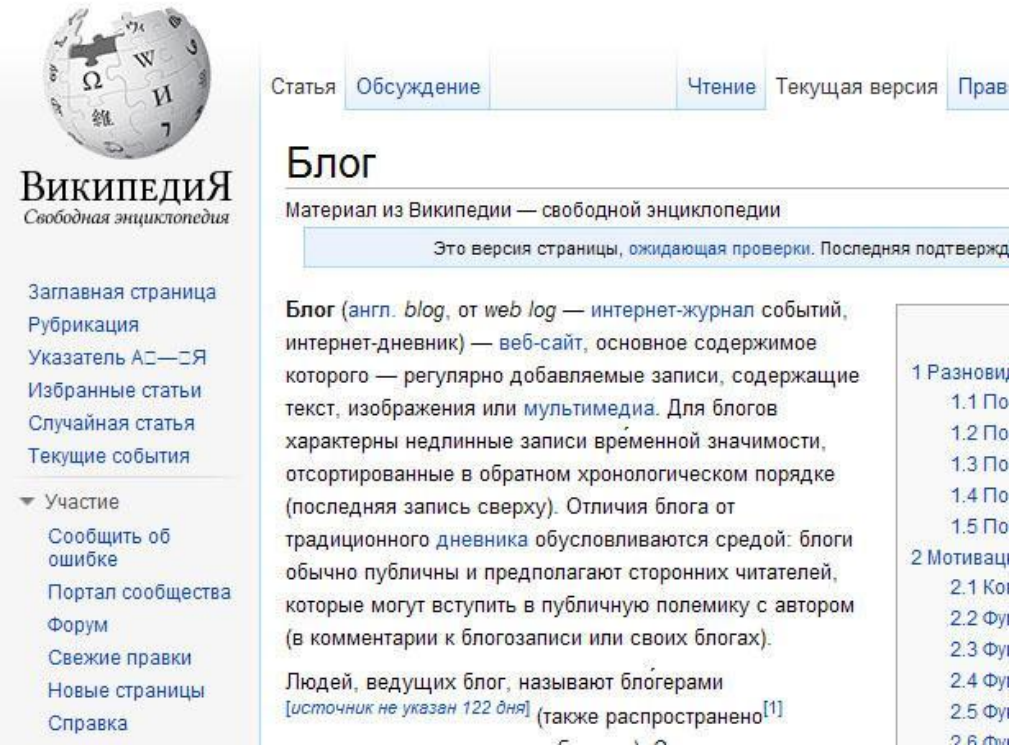
- Калифорнийский университет в Беркли
- Достаточно простые

Задачи



http://www.f.u-tokyo.ac.jp/~fukuyama/problems/a0902.pdf

Блоги



ВикипедиЯ
Свободная энциклопедия

Заглавная страница
Рубрикация
Указатель А□—□Я
Избранные статьи
Случайная статья
Текущие события

Участие
Сообщить об ошибке
Портал сообщества
Форум
Свежие правки
Новые страницы
Справка

Статья | Обсуждение | Чтение | Текущая версия | Прав

Блог

Материал из Википедии — свободной энциклопедии

Это версия страницы, ожидающая проверки. Последняя подтвержд

Блог (англ. *blog*, от *web log* — интернет-журнал событий, интернет-дневник) — веб-сайт, основное содержимое которого — регулярно добавляемые записи, содержащие текст, изображения или мультимедиа. Для блогов характерны недлинные записи временной значимости, отсортированные в обратном хронологическом порядке (последняя запись сверху). Отличия блога от традиционного дневника обусловливаются средой: блоги обычно публичны и предполагают сторонних читателей, которые могут вступить в публичную полемику с автором (в комментарии к блогозаписи или своих блогах).

Людей, ведущих блог, называют блогерами [*источник не указан 122 дня*] (также распространено[1]

1 Разнови
1.1 По
1.2 По
1.3 По
1.4 По
1.5 По
2 Мотивац
2.1 Ко
2.2 Фу
2.3 Фу
2.4 Фу
2.5 Фу

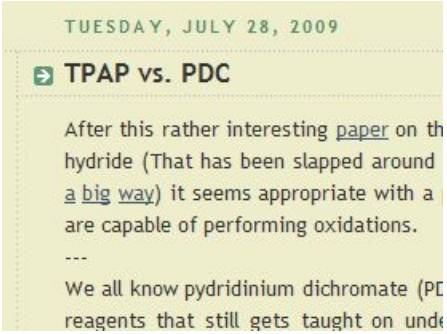
ru.wikipedia.org/wiki/Блог

Блоги

Totally Synthetic

totallysynthetic.com/blog/

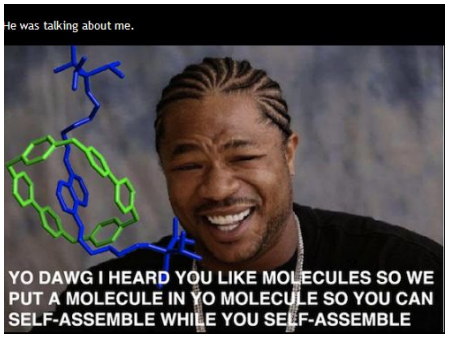
- Интересные заметки о новых синтезах
- Отличный архив
- Ссылки на другие химические блоги



Curly Arrow

curlyarrow.blogspot.com

- Автор — профессор из Дании
- Заметки о реакциях и реагентах



Carbon-based Curiosities

www.coronene.com/blog/

- Ведется тремя студентами
- Несерьезные посты о химии

Сайты вне категорий

Google

google.com

- Найдется все
- Если задать правильный запрос

Wikipedia

en.wikipedia.org

- Английская Википедия — кладезь полезной информации

stoltz.caltech.edu/chemlinks.html

Home | About Brian | Research | Publications | Theses | Members | Alumni
Lab Tour | Lab Technique | Group Seminars | Classes | Photos | Journal Links | Chemistry Links

The Stoltz Group

Useful Chemistry Links

Caltech Links
Amigo's Cantina: Top Nerd Bar, Pasadena, CA
Caltech Chemistry Seminars
Caltech Chemistry Homepage
Caltech Library
ISI Highly Cited Researchers in Chemistry
Patents
Patent PDF Script (Retrieves Full PDF)
Thesis Writing Tips for Acrobat and Word (from Purdue)
Web of Knowledge

Links to Other Groups and Dissertations
Chemistry 2000
Organic Faculty in the US
The H-index (Top living chemists as rated by Hirsch)

John Wood's Group (Colorado State)
Neil Garg's Group (UCLA)
Andy Harned's Group (University of Minnesota)
Richmond Sarpong's Group (Berkeley)
G. Sekar's Group (I.I.T., Madras, India)
Taichi Kano's Group (Kyoto, Japan)

Linda Hsieh-Wilson's Group (Caltech)
Dennis Dougherty's Group (Caltech)

Literature Groups
Columbia Chemical Synthesis Literacy Group

Chemistry Mechanism Problems
Dave Evans' Chemistry Problems
Fukuyama Group Meeting Chemistry Problems
Hans Reich's Total Syntheses Webpage
Sarpong Group Meeting Chemistry Problems
UCLA 244B Chemistry Problems
Answers to Grossman's "Art of Writing Resonable Organic Reaction Mechanisms"

Reagent Preparation and Expt'l Procedures
Al's Notebook
Demystifying Synthetic Organic Laboratory Technique
e-EROS Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis
Organic Syntheses (Org. Syn.)
Synthetic Pages
Tips for Growing X-ray Quality Crystals

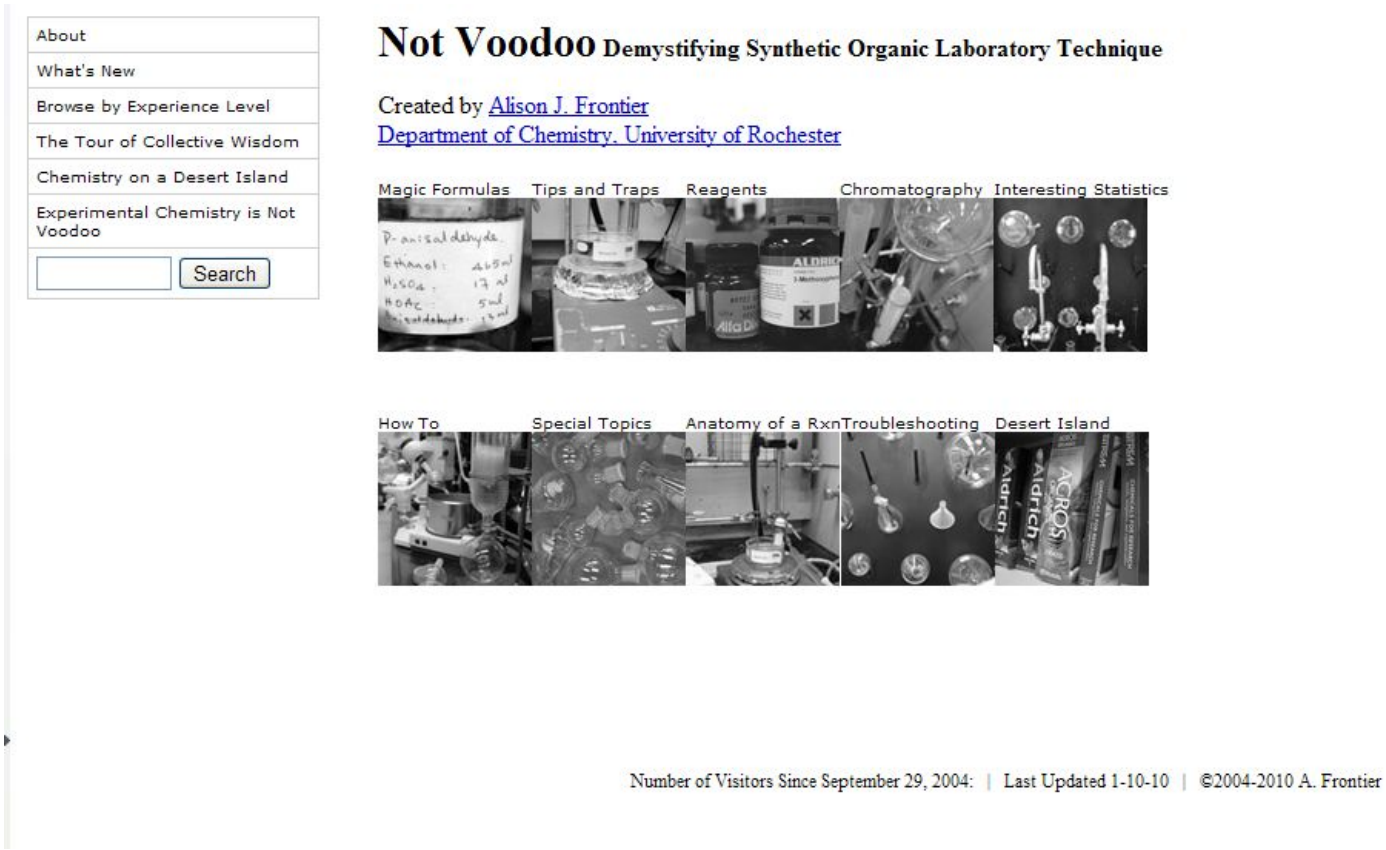
Named Reactions
Named Reactions - Cambridgesoft
Named Reactions - Monomerchem
Named Reactions - UConn
Named Reactions - ChemPen

- Большая *и удобная* коллекция ссылок на химические ресурсы

www.alsnotebook.com

- Руководство по распространенным органическим превращениям

chem.chem.rochester.edu/~nvd/



- Советы по органической химии на основании реального опыта
- Множество интересных голосований

chem.chem.rochester.edu/~nvd/

Top Ten Mistakes

Mistake	Number of rookies who have done this
Set up reaction under Ar, added in reagents and forgot to add stir bar	89
Forgot to pre-weigh your round bottom flask.	82
Poured a reaction mixture into a separating funnel without closing the tap. Recovered reaction mixture from the bottom of the fume hood.	79
Handeled volitile, smelly and/or toxic solvents or reagents (benzene, carbon disulfide, acrylates, etc.) outside of the fume hood.	70
While performing the reflux reactions, I forgot to switch on the Water circulator.	68
forgot to make co spot in the TLC .	62
Sniffed noxious compound/gas/solvent, not waft!	58
Tried to drain sep. funnel with stopper still in	58
lost vacuum on rotevap, flask drops, shattering into filthy water bath, extract organics from dirty water while filtering the dead bugs floating in it	56
Dropped your pipet into the column... then tried to retrieve it, only to drop something else in.	55

A Day in the Life of a Successful Synthetic Organic Chemist

11.2 hours spent in the lab
3.2 reactions run
4.4 NMRs taken
13.9 TLCs run
2.3 columns run
7.6 uses of the rotovap
18.1 pieces of glassware washed
8.1 pairs of disposable gloves consumed

A Week in the Life of a Successful Synthetic Organic Chemist

10.4 weekend hours spent in the lab
1.6 seminars attended
12.4 papers read
12.4 searches run on Beilstein or Scifinder
15.5 consultations with coworkers
3.3 trips to the library

kovsky.net/files/chemistry_and_internet.ppt