Химия и интернет:

современный подход

Александр Жураковский Оксфордский университет

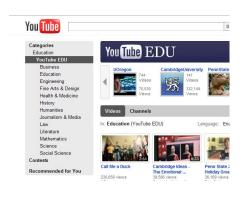
kovsky.net/files/chemistry_and_internet.ppt





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





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

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.

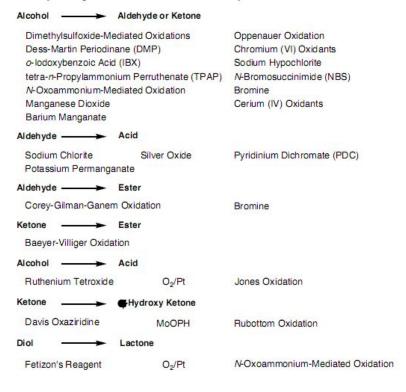
Carey, F. A.; Sundberg, R. J. In Advanced Organic Chemistry Part B, Plenum Press: New York, 1990, p. 615-664.

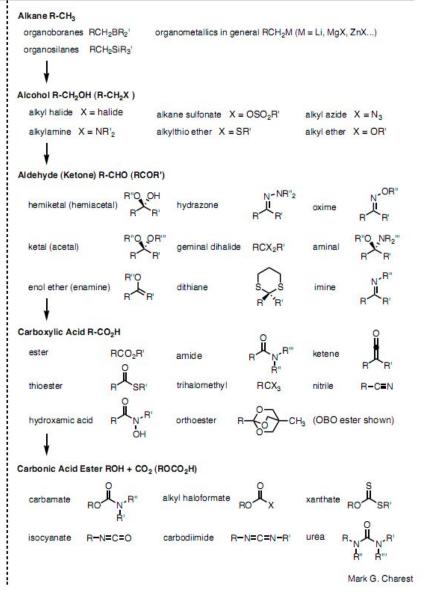
Carruthers, W. In Some Modern Methods of Organic Synthesis 3rd Ed., Cambridge University Press: Cambridge, UK, 1987, p. 344-410.

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:







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.

$$(CH_3)_2 \stackrel{\circ}{S} = 0 + E \longrightarrow (CH_3)_2 \stackrel{\circ}{S} = X$$

$$RCH_2OH + (CH_3)_2 \stackrel{\circ}{S} = X \longrightarrow H + CH_3 + X$$

$$H + CH_2 \longrightarrow H + CH_3$$

$$RCH_2OH + (CH_3)_2 \stackrel{\circ}{S} = X$$

$$H + CH_2 \longrightarrow H + (CH_3)_2 \stackrel{\circ}{S} = X$$

$$RCH_2OH + (CH_3)_2 \stackrel{\circ}{S} = X$$

$$RCH_2$$

 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 oxally 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

Brian Stoltz Group

stoltz.caltech.edu/seminars.html

David McMillan Group

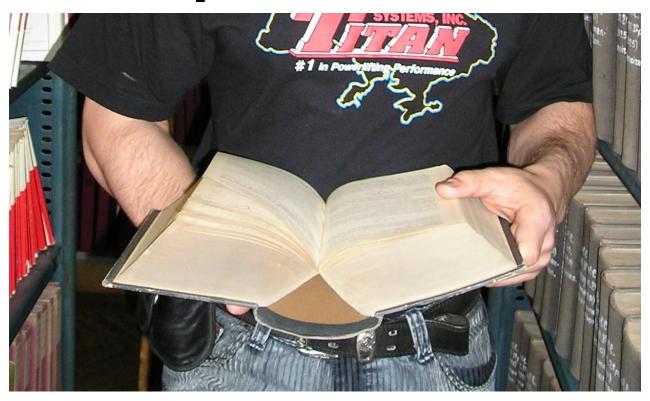
www.princeton.edu/chemistry/macmillan/group-meetings/

• Множество нестандартных тем

Columbia University Synthesis Literacy Group

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

• Каждый год посвящен общей теме (именные реакции, биографии...)



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 ¹H, ЯМР ¹ЗС, масс-, ИК...
- Удобный поиск
- База постоянно пополняется

Дизайн Chemport.ru: бессмысленный и беспощаный

- влокосто жидкостой в интервале от оот с
- Вязкость водных растворов в зависимости от концентрации
- Характеристики кислотно-основных индикаторов
- Поверхностное натяжение жидкостей в интервале 0—60 °С
- 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°С
- Давление насыщенного пара металлов в интервале 400-2000 К
- Плотность воды в интервале -10÷100°С
- Коэффициенты диффузии электролитов в водных растворах в зависимости от температуры и состава
- Удельная теплоемкость водных растворов
- Удельная электрическая проводимость растворов КСІ в интервале 0-30°С
- Числа переносов катионов в водных растворах электролитов при 25°С
- 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 К
- 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 М 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 °С

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

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...

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

E-Mail Alert

our e-mail address to re forthcoming issues ; journal:

scribe

ırnal Browser

coming Issue

ent Issue

16 (2011)

15 (2010)

14 (2009)

13 (2008)

12 (2007)

11 (2006) 10 (2005)

(2004)

3 (2003)

(2002)

3 (2001)

5 (2000)

(1999)

un imprincintornation pownload Journal Piyer

Latest Publications

News & Announcements [2]

Conferences & Events

OPEN ACCESS

Noha M. Helmy, Fatma E. M. El-Baih, Monirah A. Al-Alshaikh and Moustafa S. Moustafa Article: A Route to Dicyanomethylene Pyridines and Substituted Benzonitriles Utilizing M Molecules 2011, 16(1), 298-306; doi:10.3390/molecules16010298 - published online 4 Show/Hide Abstract

OPEN ACCESS

Myoung Lae Cho, Boo-Yong Lee and Sang Guan You

Communication: Relationship between Oversulfation and Conformation of Low and Hig Molecules 2011, 16(1), 291-297; doi:10.3390/molecules16010291 - published online 3/ Show/Hide Abstract

OPEN ACCESS

Matthew A. Parker, Emily Satkiewicz, Thomas Hermann and B. Mikael Bergdahl Article: An Efficient New Route to Dihydropyranobenzimidazole Inhibitors of HCV Replica Molecules 2011, 16(1), 281-290; doi:10.3390/molecules16010281 - published online 3/ Show/Hide Abstract

OPEN ACCESS

María Elena Cartea, Marta Francisco, Pilar Soengas and Pablo Velasco

Review: Phenolic Compounds in Brassica Vegetables

Molecules 2011, 16(1), 251-280; doi:10.3390/molecules16010251 - published online 3/ Show/Hide Abstract

OPEN ACCESS

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



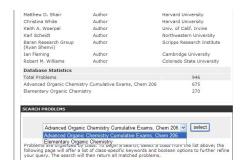
Задачи

Group Meeting Problems

福山研では、ほぼ毎週水曜日、セミナーで反応機構の問題演習を: 問題は大学院生・研究員・博士研究員・スタッフが交代で出題し、第 が、問題の難易度に応じて学生を4名指名し、指名された学生は悪板の前で自分の リキオ

Group Meeting Problems Archive





Visitors are welcome at group meetings

Copyright © 2003 Department of Chemistry and Chemical Biology, Harvard University; 10 Oxford

Past Mechanism Problems

Past Mechanism Problems					
Date	Link				
Jan 5	Problem	Solution			
Jan 13	Problem	Solution			
Jan 19	Problem	Solution			
Jan 26	Problem	Solution			
Feb 2	Problem	Solution			
Feb 11	Problem	Solution			
Feb 17	Problem	Solution			
Feb 25	Problem	Solution			
Mar 2	Problem	Solution			
Mar 9	Problem	Solution			
Mar 16	Problem	Solution			
Mar 30	Problem	Solution			
Apr 7	Problem	Solution			
Apr 14	Droblom	Colution			

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

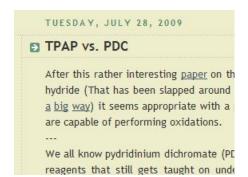
Задачи

Блоги



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

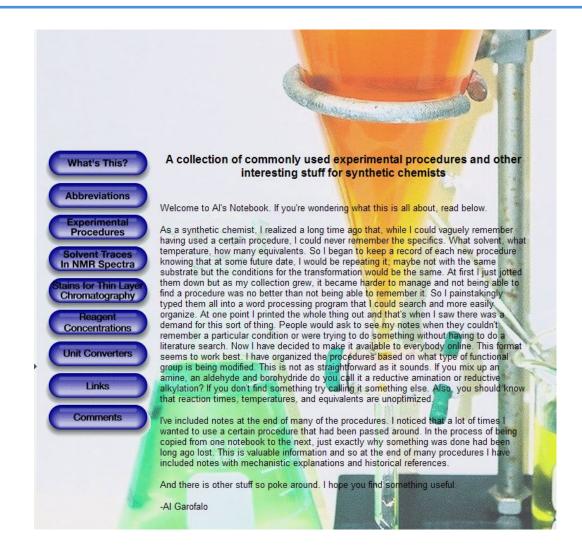
Caltech Links Amigo's Cantina: Top Nerd Bar, Pasadena, CA Caltech Chemistry Seminars Caltech Chemistry Homepage Caltech Library ISI Highly Cited Researchers in Chemistry Patent PDF Script (Retrieves Full PDF) Thesis Writing Tips for Acrobat and Word (from Purdue) Web of Knowledge Links to Other Groups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

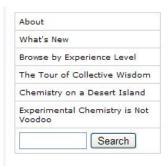
• Большая *и удобная* коллекция ссылок на химические ресурсы

www.alsnotebook.com



 Руководство по распространенным органическим превращениям

chem.chem.rochester.edu/~nvd/







Number of Visitors Since September 29, 2004: | Last Updated 1-10-10 | @2004-2010 A. Frontier

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

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		
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	

chem.chem.rochester.edu/~nvd/

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

