

Министерство образования и науки Российской Федерации
Ивановский государственный химико-технологический университет

**БАЗА ДАННЫХ ПО ТЕРМОДИНАМИКЕ РЕАКЦИЙ
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ И СОЛЬВАТАЦИИ РЕАГЕНТОВ В
РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ**

Методические указания

Иваново 2017

УДК [544.35:544.3]:004.6

Составители: Т.Р. Усачева, К.И. Кузьмина, И.А. Кузьмина, М.А. Чешинский, В.А. Шарнин

База данных по термодинамике реакций комплексообразования и сольватации реагентов в различных средах: методические указания/[сост.: Т.Р. Усачева и др.]; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2017. – 32 с.

В методических указаниях приведено описание базы данных по термодинамике реакций комплексообразования и сольватации реагентов в различных средах, разработанной с помощью СУБД MS Access на кафедре общей химической технологии при консультационной поддержке кафедры технической кибернетики и автоматики ИГХТУ. В базе данных систематизированы основные термодинамические характеристики (ΔG , ΔH , $\lg K$) комплексообразования и сольватации реагентов в смешанных растворителях, полученные в ИГХТУ по научному направлению «Физическая и координационная химия растворов». Издание включает в себя как описание работы базы данных, так и методические рекомендации по дополнению базы данных новыми термодинамическими параметрами.

Предназначено для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению «Химия» при изучении дисциплины «Термодинамика и кинетика комплексообразования в неводных растворах», по направлениям «Химическая технология», «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии», а также аспирантам при изучении дисциплин «Неорганическая химия» и «Физическая химия».

Рецензент

доктор химических наук, профессор С.П. Бобков (Ивановский государственный химико-технологический университет)

1. ВВЕДЕНИЕ

Применение неводных и смешанных растворителей в химической науке и технологии вызывает необходимость разработки научных основ использования растворителя как средства управления процессами в жидкой фазе. Поэтому одной из основных задач химии растворов является установление общих закономерностей в термодинамике химических равновесий. Сложность решения этой проблемы обусловлена исключительным многообразием химических реакций в растворах, а также спецификой химических взаимодействий в различных процессах. Обычно для упрощения этой задачи изучают влияние растворителя на однотипные реакции. Таким примером могут быть процессы комплексообразования в различных средах.

Комплексообразование – одно из фундаментальных явлений химии. Работы по термодинамике этих реакций начались в Ивановском химико-технологическом институте (ныне Ивановский государственный химико-технологический университет) в середине прошлого века под руководством К.Б. Яцимирского. Большое место в этих работах занимают исследования реакций комплексообразования в водно-органических и бинарных смесях неводных растворителей. Для термодинамического описания роли растворителя в этих процессах используется подход, основанный на термодинамической характеристике сольватации всех реагентов (сольватационный подход), в развитие которого большой вклад внесли работы Г.А. Крестова, В.А. Шорманова и их учеников.

Современное интенсивное развитие наукоемких технологий обусловило острую потребность в быстром поиске научной информации во всех областях естественно-научных знаний, в том числе в области термодинамики растворов. Для систематизации термодинамических параметров комплексообразования и сольватации в смешанных растворителях, полученных исследователями ИГХТУ, на кафедре общей химической технологии при консультационной поддержке кафедры

технической кибернетики и автоматики разработана база данных «Термодинамика комплексообразования и сольватации в бинарных растворителях», которая может быть полезна для термодинамического описания роли растворителя в реакциях комплексообразования с позиций сольватационного подхода.

2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ РОЛИ РАСТВОРИТЕЛЯ В РЕАКЦИЯХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

Влияние растворителя на смещение химического равновесия столь многообразно, что, несмотря на большой объем проведенных исследований, общей теории, описывающей роль растворителя в химических процессах, еще не создано. В данных методических указаниях рассмотрен ряд теорий, которые имеют непосредственное отношение к задаче термодинамического описания роли растворителя в реакциях комплексообразования.

Эволюция этого вопроса началась с попыток установить разного рода корреляции, которые связывали бы изменение устойчивости комплексных соединений в водно-органических растворителях с изменением отдельных факторов (диэлектрической проницаемости растворителя, активности воды, донорно-акцепторных свойств среды, кислотно-основных свойств лигандов и т.д.).

Поскольку переход от воды к другим растворителям обычно сопровождается уменьшением диэлектрической проницаемости, в первых работах по изучению комплексообразования в неводных и водно-органических средах увеличение устойчивости комплексов обычно объясняли, исходя из изменения диэлектрических свойств растворителя. Теоретическое обоснование такого подхода дано в работах [1,2]. Рассмотрев обратимый процесс комплексообразования с позиций электростатического взаимодействия и применив приближенную электростатическую теорию сольватации М. Борна, Я.И. Турьян установил взаимосвязь между константой

устойчивости комплексного иона и диэлектрической проницаемостью растворителя. Выведенное им уравнение показывает, что в близких по природе смешанных растворителях при неизменности ионных радиусов логарифмы констант линейно зависят от ϵ^{-1} . Однако наличие линейной зависимости $\lg K = f(\epsilon^{-1})$ не служит доказательством того, что изменение устойчивости комплексов происходит только за счет изменения диэлектрической проницаемости среды. Линейная зависимость может быть вызвана действием других свойств системы, изменяющихся симбатно с применением диэлектрической проницаемости среды.

Поэтому во многих случаях линейная зависимость между $\lg K$ и ϵ^{-1} соблюдается или не при всех составах смешанного растворителя или отсутствует вообще. Ряд критических замечаний по уравнению Я.И. Турьяна в свое время был высказан в работе В.П. Васильева [3].

Изменение устойчивости комплексных соединений под влиянием растворителя связывали также с изменением кислотно-основных свойств лиганда, донорно-акцепторных свойств среды и т.д. Действительно, все эти факторы должны оказывать влияние на смещение равновесия, однако действие растворителя настолько многогранно, что корреляции между устойчивостью (или другими термодинамическими параметрами) и одним из свойств системы носят в лучшем случае частный характер, а то и вовсе отсутствуют. Более того, количественные корреляции такого типа не могут быть приняты в качестве функциональных зависимостей, отражающих причинные явления [4]. Частные корреляции наблюдаются в конкретных случаях в результате явного превосходства одного фактора над другими или их однонаправленного действия.

С этой точки зрения универсальное значение имеют сольватационные подходы к объяснению причин изменения термодинамических характеристик реакций комплексообразования при варьировании состава растворителя. Схожесть процессов комплексообразования и сольватации по многим

внутренним признакам побудила Г.А. Крестова [5] рассматривать их с единых позиций.

Важным направлением развития сольватационных подходов является рассмотрение растворителя не только как среды для протекания реакции, но и как реагента. Концепция о двойственной роли растворителя основана на том, что реакция комплексообразования в растворе, по существу – это реакция замещения молекул растворителя во внутренней координационной сфере иона-комплексообразователя на лиганд. Обычно концентрация растворителя в десятки, а то и в сотни раз выше, чем лиганда. Это в значительной степени нивелирует разницу в донорной способности лиганда и координирующего растворителя. Кроме того, известно немало случаев, когда компоненты смешанного растворителя участвуют в специфическом взаимодействии с лигандом, результаты которого выходят за рамки представлений о сольватации [5,6]. Новые специфические взаимодействия могут также развиваться между образованными комплексами и молекулами растворителя.

Выдвигая на первый план химическое взаимодействие растворенное вещество–растворитель, в ряде подходов предпринимаются попытки перехода от абсолютных значений термодинамических функций реакций к константам равновесия, включающим концентрацию растворителя как реагента в законе действующих масс. Исходя из этого, многие авторы пытались объяснить изменение устойчивости комплексных соединений в водно-органических растворителях изменением концентрации (активности) воды в системе (фактор разбавления).

Впоследствии при интерпретации результатов исследований в водно-органических растворителях ряд авторов использовали эти представления. Однако, несмотря на значительное число положительных примеров, трактовка влияния бинарных растворителей с позиций реагент-разбавитель [7, 8] оказалась ограниченной при ее широком использовании.

Поэтому для создания научных основ использования растворителя как средства управления жидкофазными процессами более перспективным является универсальный подход, основанный на термодинамической характеристике сольватации всех реагентов. При этом одновременно определяются термодинамические параметры (ΔG , ΔH , ΔS) реакции и сольватации (или переноса) иона-комплексообразователя, лиганда и координационного соединения; проводится анализ их вкладов в суммарный эффект растворителя и делается вывод о том, изменение сольватации какого (или каких) реагента является определяющим.

В соответствии с термодинамическим циклом (рис.1) сольватотермодинамический эффект реакции комплексообразования (т.е. изменение термодинамической характеристики реакции в неводном растворителе по сравнению с водным) является результатом сольватационных вкладов реагентов (комплексообразователя (M), лиганда (L), комплексной частицы (ML)).

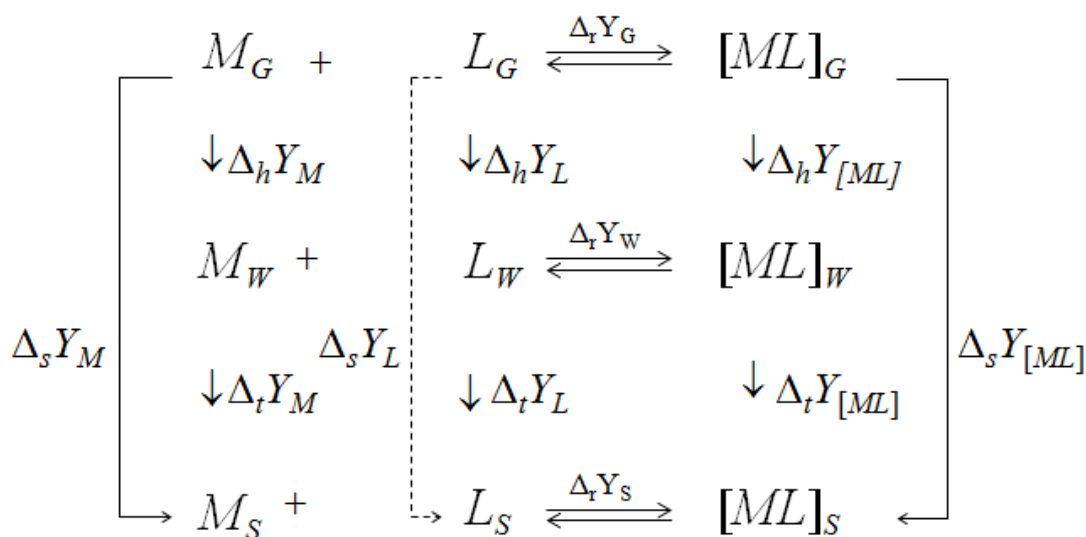


Рис. 1. Термодинамические характеристики реакции образования комплекса $[ML]$ в газовой фазе (G), в воде (W) и в растворителе (S)

Термодинамические параметры переноса реагентов и реакции из одного растворителя, например воды (W), в неводный или в бинарный

растворитель (S) количественно отражают влияние смены состава растворителя на их сольватацию и на реакцию комплексообразования:

$$\Delta_t Y = \Delta Y_{(S)} - \Delta Y_{(w)}, \quad (1)$$

$$\Delta_t Y = \Delta_r Y_{(S)} - \Delta_r Y_{(w)}, \quad (2)$$

где ΔY – термодинамические параметры (ΔG , ΔH , ΔS) реакции и сольватации реагентов.

Из схемы видно, что изменения энергии Гиббса переноса реагентов определяют изменение устойчивости комплекса при смене растворителя:

$$-RT \ln(K_S / K_w) = \Delta_t G_r = \Delta_t G([ML]) - \Delta_t G(M) - \Delta_t G(L), \quad (3)$$

где $\Delta_t G_r$, $\Delta_t G([ML])$, $\Delta_t G(M)$ и $\Delta_t G(L)$ – энергии Гиббса переноса из одного растворителя в другой реакции, комплекса и исходных реагентов.

Аналогичные термодинамические соотношения используются при анализе энтальпийных и энтропийных характеристик процессов комплексообразования и сольватации реагентов в растворах:

$$\Delta_t H_r = \Delta_t H([ML]) - \Delta_t H(M) - \Delta_t H(L), \quad (4)$$

$$\Delta_t S_r = \Delta_t S([ML]) - \Delta_t S(M) - \Delta_t S(L). \quad (5)$$

Термодинамические параметры переноса ($\Delta_t G$, $\Delta_t H$) реакции и реагентов обычно рассчитываются из экспериментальных данных. С использованием уравнений (3–5), представленных в виде

$$\Delta_t Y(ML) = \Delta_t Y_r + \Delta_t Y(M) + \Delta_t Y(L), \quad (6)$$

можно рассчитать термодинамические параметры сольватации комплексной частицы. Это дает возможность определить основной (основные) сольватационный вклад в изменение устойчивости и энергетики реакций комплексообразования при переходе от индивидуального растворителя к бинарному.

Таким образом, смещение химического равновесия реакции в зависимости от состава растворителя определяется влиянием растворителя на термодинамические параметры сольватации всех реагентов.

Однако при исследовании комплексообразований с участием ионов *d*-металлов долгое время изменение сольватации лиганда не учитывалось исходя из того, что абсолютные значения энергии сольватации лиганда значительно меньше, чем иона-комплексообразователя. При изучении комплексообразования никеля (II) с аминами в водно-органических растворителях В.А. Шормановым [9] было установлено, что изменение термодинамических характеристик реакции не только зависит от изменения соответствующих параметров сольватации лиганда (L), но и диапазон изменений параметров реакции $\Delta_r Y^0$ находится в пределах изменения соответствующей функции переноса лиганда $\Delta_t Y^0(L)$, взятой с обратным знаком.

Дальнейшие исследования показали, что такая зависимость имеет более общий характер и проявляется не только при образовании аминных комплексов никеля (II), но также в реакциях меди (II), цинка (II), кадмия (II) и серебра (I) с лигандами аминного и карбоксилатного типа. В работе [10] эта закономерность получила название “правило диапазонов”, ей было дано теоретическое обоснование и показано, что правило диапазонов является следствием определенных закономерностей в изменении термодинамических характеристик сольватации реагентов в водно-органических растворителях. В частности, установлено, что так называемый “сольватационный эффект ионов”, т.е. различие в изменении сольватации центрального иона (M^{z+}) и его комплекса $[ML]^{z+}$, пропорционален изменению $\Delta_t Y^0(L)$, а коэффициент пропорциональности (коэффициент различий α_{dif}) принимает значения от 0 до 1 в зависимости от природы металла и лиганда. Это позволило предложить набор уравнений вида:

$$\Delta_r Y^0 = (\alpha_{dif} - 1) \cdot \Delta_t Y^0(L), \quad (7)$$

которые по изменению термодинамических свойств лиганда дают возможность прогнозировать величины устойчивости комплексов и тепловые эффекты реакций комплексообразования в различных средах.

На основании установленных закономерностей в изменении термодинамических характеристик комплексообразования и сольватации реагентов были предложены способы прогнозирования устойчивости комплексов и энергетики реакций комплексообразования при замене одного растворителя на другой.

Исследования в этой области проводятся уже около 50 лет. В результате накоплен и обобщен материал:

- по термодинамике и кинетике реакций комплексообразования иона Ni^{2+} с аминами (аммиаком, этилендиамином, пиридином и дипиридиллом), включая кислотно-основные равновесия лигандов в смесях воды с метанолом, этанолом, ацетоном, диметилсульфоксидом, диметилформамидом, диметилацетамидом, ацетонитрилом, диоксаном и др.;

- термодинамике реакций образования аминных (аммиак, этилендиамин, пиридин, дипиридил, метиламин, этиламин) и карбоксилатных (глицинат-ион, ацетат-ион) комплексов ионов Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ag^+ в смесях воды с этанолом, ацетоном и диметилсульфоксидом;

- термодинамике комплексообразования ионных и молекулярных комплексов с биологически активными лигандами и краун-эфиром 18К6 в водных растворах этанола, диметилсульфоксида и ацетона;

- термодинамике комплексообразования «металлов жизни» (Ag^+ , Cu^{2+} , Fe^{3+}) с витаминами класса «В» (никотинамид, никотиновая кислота) в водно-органических растворителях;

- термодинамике комплексообразования ионов Ag^+ с аминами (пиридин, дипиридил, этилендиамин, пиперидин) и с краун-эфиром 18-краун-6 в бинарных смесях неводных растворителей (диметилсульфоксид, диметилформамид, ацетонитрил, метанол).

Результаты этих работ представлены в более чем 600 научных трудах, включая монографии [9–14] и статьи, список которых опубликован на сайте ИГХТУ [15]. Проведенные исследования позволили сделать существенный

шаг к созданию научных основ для использования растворителя как средства управления процессами в жидкой фазе.

Разработка научных основ подбора эффективных растворителей для проведения химических процессов находится в непрерывном развитии. Научные знания накапливаются в динамике благодаря синтезу новых перспективных лигандов, возможностям современной высокочувствительной аппаратуры для проведения экспериментов, прогрессу в расчетных методах квантово-химического моделирования и молекулярной динамики. В настоящее время исследования влияния сольватации на термодинамику реакций комплексообразования являются одним из основных научных направлений университета. Научные разработки нашли развитие в изучении влияния водно-органических растворителей на реакции молекулярного распознавания типа «гость-хозяин», на реакции образования координационных соединений ионов d-металлов с биологически активными лигандами, в исследовании реакций комплексообразования с участием макроциклических лигандов в бинарных неводных растворителях.

3. БАЗА ДАННЫХ «ТЕРМОДИНАМИКА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ И СОЛЬВАТАЦИИ В БИНАРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ»

Системы обработки данных о какой-либо предметной области со средствами накопления, хранения, обновления, поиска и выдачи данных называют информационными системами (ИС). Основой информационных систем являются данные, которые должны быть организованы в базах данных с целью адекватного отображения изменяющегося реального мира и удовлетворения информационных потребностей пользователей. База данных (БД) представляет собой совокупность специальным образом организованных (структурированных) данных, хранимых в памяти вычислительной системы и отображающих состояние объектов и их

взаимосвязей в рассматриваемой предметной области. БД является ядром любой ИС.

Увеличение объема хранимых данных, сложности их структуры, расширение круга пользователей информационных систем выдвинуло требование создания удобных общесистемных средств интеграции хранимых данных и управления ими. Это и привело к появлению систем управления базами данных (СУБД) – специализированных программных средств, предназначенных для организации и ведения баз данных. Это комплекс языковых и программных средств, предназначенный для создания, ведения и совместного использования БД многими пользователями. Большинство современных СУБД, используемых на персональных компьютерах, ориентированы на реляционные модели данных, представляющие собой совокупность двумерных таблиц.

К числу современных СУБД относятся программные продукты: «Oracle», «Firebird», «Interbase», «IBM DB2», «Informix», «MS SQL Server», «Sybase Adaptive Server Enterprise», «PostgreSQL», «MySQL», «Microsoft Access», «Paradox», «dBase», «FoxPro», «Visual FoxPro» [16].

Для решения задачи систематизации уже имеющегося и постоянно нарабатываемого экспериментального материала была создана база данных «Термодинамика комплексообразования и сольватации в бинарных растворителях», которая обеспечивает быстрый поиск необходимых термодинамических характеристик комплексообразования и сольватации реагентов, а также информации об используемых методах исследований.

Национальный институт стандартов и технологии (NIST, США) [17], Международный союз теоретической и прикладной химии (IUPAC), отделение Американского химического общества «Chemical abstract service» [18], которые являются мировыми лидерами по систематизации и стандартизации опубликованных результатов исследований в области неорганической, органической, физической и структурной химии, предоставляют свободно и на коммерческой основе доступ к разработанным

собственным коммерческим продуктам, таким как SciFinder, The IUPAC Stability Constants Database "SCQuery for Analytical Chemistry" и др. Разработка подобных поисковых систем достаточно сложна, что отражается в высокой стоимости коммерческого использования и, как следствие, в ограниченной доступности для широкого круга заинтересованных пользователей.

База данных «Термодинамика комплексообразования и сольватации в бинарных растворителях» не имеет аналогов, идея ее создания и разработки структуры является оригинальной и принадлежит авторам методического пособия. БД является простым, надежным и универсальным программным продуктом, который позволяет получать нужную информацию и своевременно ее пополнять.

Для создания БД «Термодинамика комплексообразования и сольватации в бинарных растворителях» была выбрана одна из наиболее популярных и широко распространенных систем управления реляционными базами данных – Microsoft Access, которая входит в состав пакета Microsoft Office. Выбор СУБД был обусловлен следующими достоинствами программного средства: удобный интерфейс, понятные инструменты и различные мастера для создания таблиц, форм и отчетов, а на создание таблиц с данными, их редактирование, разработку запросов и поиск нужных данных затрачивается минимум усилий. Данная СУБД предназначена как для начинающего разработчика, так и квалифицированного пользователя.

Набор команд и функций, предлагаемых разработчикам БД в среде Access, по мощи и гибкости отвечает большинству современных требований к представлению и обработке данных. В СУБД Microsoft Access поддерживаются разнообразные всплывающие и многоуровневые меню, работа с окнами и мышью, реализованы функции низкоуровневого доступа к файлам, управления цветами, представления данных в виде электронных таблиц и т.п. Access также обладает средствами быстрой генерации форм и отчетов. Также значительным преимуществом является то, что СУБД Access

позволяет использовать в своих проектах другие компоненты пакета Microsoft Office, такие как текстовый редактор Word и электронные таблицы Excel, которые наиболее широко распространены среди пользователей.

Таким образом, совокупность всех вышеперечисленных факторов позволила значительно облегчить создание базы данных и сделать ее максимально удобной в использовании [16].

Разработанная база данных:

- содержит гибкую систему сортировки данных по различным параметрам (химические формулы исследуемых веществ, термодинамические характеристики процессов комплексообразования, условия проведения экспериментов, выходные данные опубликованных статей);

- предусматривает гиперссылки на публикации для обращения к требуемым статьям.

Кроме этого, данная поисковая система имеет структуру, позволяющую адаптировать БД для систематизации данных, накопленных в различных областях фундаментальных и прикладных наук, расширяя, таким образом, области применения программного средства.

БД может находиться не только непосредственно на компьютере, а также на различных портативных носителях информации (например, на USB-флеш-накопителе).

Интерфейс БД представляет собой кнопочную форму, обеспечивающую удобный и оперативный поиск хранимой в ней информации. Кнопочная форма также позволяет предотвратить изменение пользователем внутренней структуры базы данных как намеренное, так и случайное.

База данных находится в свободном доступе в режиме просмотра на сайте кафедры общей химической технологии ИГХТУ [19]. Она может быть интересна специалистам в области создания новых функциональных материалов и лекарственных препаратов на основе молекулярных и ионных

комплексов, разработчикам пилотных проектов, направленных на подбор оптимального состава растворителя для получения координационных соединений с заранее заданными функциональными свойствами.

Данная БД может служить примером когнитивных технологий, которые объединяют знания, полученные в области термодинамики растворов с возможностями программных методов систематизации накопленной информации.

База данных может быть дополнена новыми статьями, отражающими результаты новых исследований, а также математическим аппаратом, позволяющим рассчитать термодинамические параметры реакций комплексообразования, равновесные концентрации реагентов.

4. ПОРЯДОК РАБОТЫ С БАЗОЙ ДАННЫХ

При работе с базой данных доступны два режима:

- 1) просмотра;
- 2) редактирования.

В режиме просмотра пользователь может осуществлять поиск статей в базе данных. Открыть базу можно двойным щелчком по иконке на рабочем столе.

Перед пользователем будет открыто главное меню – интерфейс начальной диалоговой страницы базы данных (рис. 2).

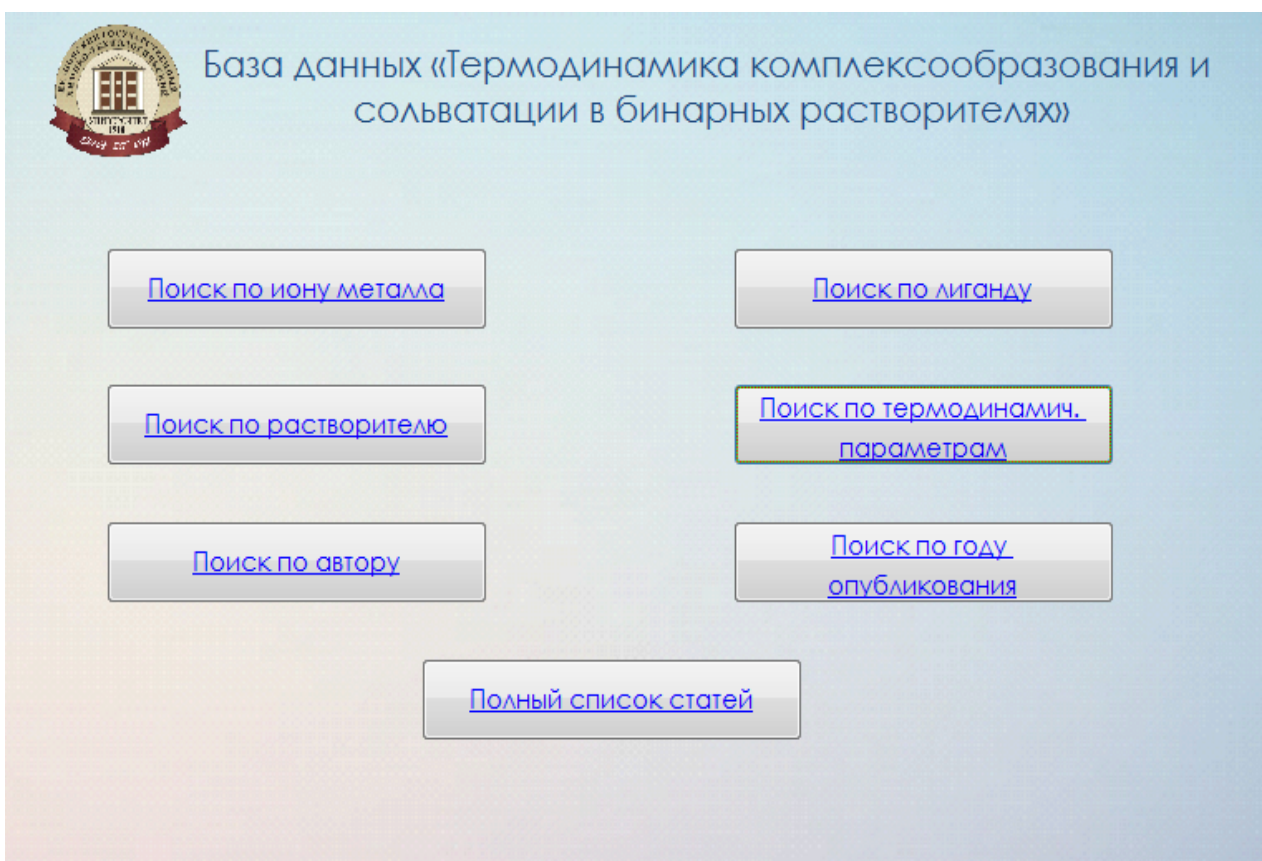


Рис. 2. Начальная страница БД

Далее нужно выбрать, по какому из представленных критериев будет осуществляться поиск. Выбрав критерий поиска (рис. 2), необходимо нажать соответствующую кнопку в главном меню. Например, после нажатия кнопки "Поиск по лиганду" пользователь увидит следующее подменю (рис. 3).

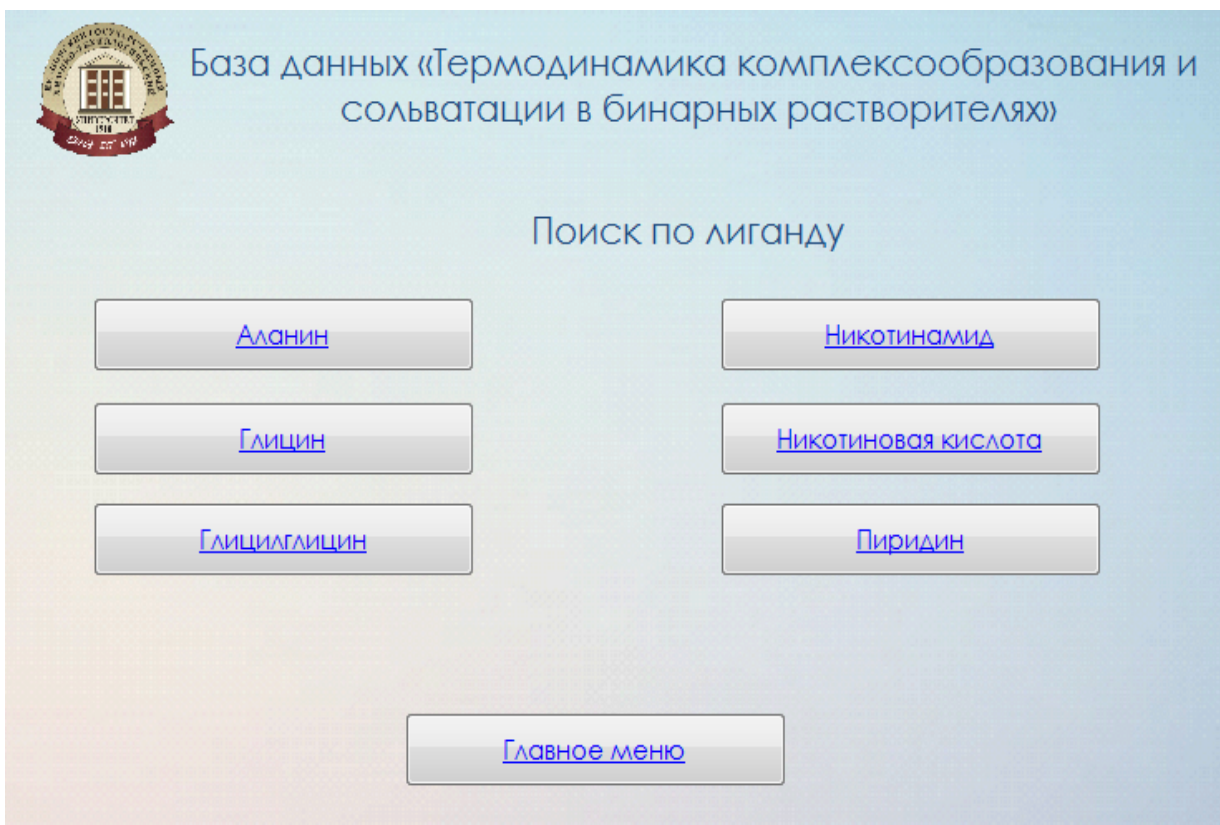


Рис. 3. Подменю "Поиск по лиганду"

Из каждого подменю всегда можно вернуться к главному меню путем нажатия кнопки "Главное меню", которая находится внизу (рис. 3).

Если же пользователю требуется продолжить поиск, необходимо выбрать один из критериев, представленных в подменю (рис. 3). Например, при поиске по лиганду пользователю предоставляется список, из которого требуется выбрать необходимый лиганд и нажать на соответствующую ему кнопку. После этого пользователь сможет просмотреть список всех статей, в которых упоминается выбранный лиганд. Например, при нажатии на кнопку "Аланин", пользователь увидит список, представленный на рис. 4.

14 июля 2016 г. 3:11:51		Выходные данные		Год	Язык	Лиганд 1	Лиганд 2	Раствор						
Поиск по лиганду: аланин		Название статьи	Автор 1	Автор 2	Автор 3	Автор 4	Автор 5	Журнал	Т. 87, №2. с. 225-227	2013	Русский	Аланин	18-краун-6	H ₂ O
Зависимость термодинамических характеристик образования комплексов аланин-эфир 18-краун-6 от состава растворителя вода-этанол	Усачева Т.Р.	Шарнин В.А.	Чернов И.В.	-	-	-	-	Журнал физической химии	Т. 87, №2. с. 225-227	2013	Русский	Аланин	18-краун-6	H ₂ O
Термодинамика образования комплекса меди(II) с L-фенилаланином в водно-этанольных растворах	Буров Д.М.	Леденков С.Ф.	Вандышев В.Н.	-	-	-	-	Журнал физической химии	Т. 87, № 5, с.766-769	2013	Русский	L-фенилаланин	-	H ₂ O
Термодинамические характеристики образования комплексов аланин-эфир 18-краун-6 бинарных растворителях вода-ацетон	Усачева Т.Р.	Кузьмина И.А.	Шарнин В.А.	Чернов И.В.	Маттеоли Е.	-	-	Журнал физической химии	Т. 86, №1. с.42-45	2012	Русский	Аланин	18-краун-6	H ₂ O

Рис. 4. Список статей по запросу "Аланин"

Как можно увидеть из рис. 4, данные о статье отображаются не полностью. Используя нижний ползунок (на рис. 4 выделен синим цветом), пользователь может просмотреть все данные о статьях.

Список статей также отображается не полностью. Используя правый ползунок (на рис. 4 выделен красным цветом), пользователь может просмотреть полный список статей по выбранному критерию поиска.

Чтобы закрыть список статей и продолжить поиск в базе данных, нужно нажать на крестик в правом верхнем углу экрана (на рис. 5 выделен зеленым цветом).

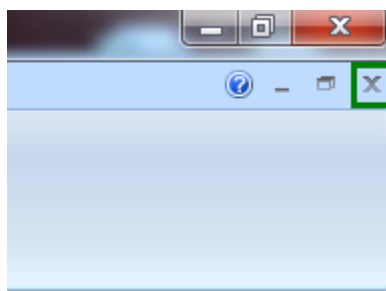



Рис. 5. Закрытие списка статей

В режиме редактирования пользователю доступно изменение и добавление данных в базу. Чтобы войти в режим редактирования, открытие базы данных необходимо осуществлять, нажимая и удерживая клавишу Shift.

Примечание. При открытии могут появляться всплывающие окна. Клавишу Shift нужно удерживать до полного открытия базы.

Добавление новых данных:

1. В меню справа нажать на значок  и затем в выпадающем меню выбрать пункт "Таблицы" (рис. 6).

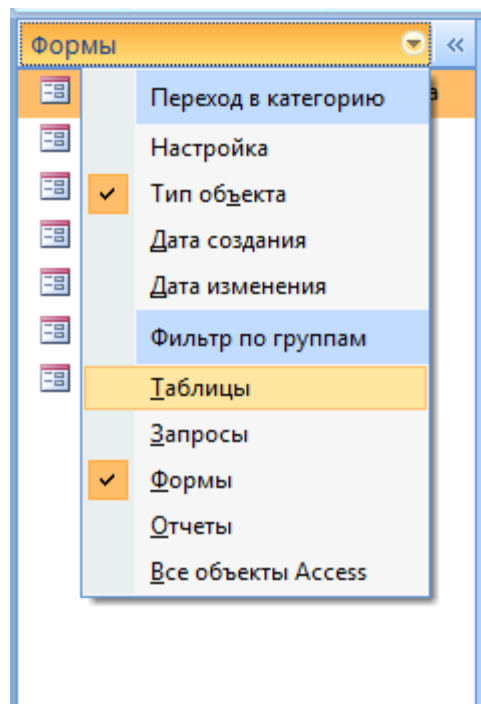



Рис. 6. Выпадающее меню

Примечание. Если данное меню не отображено, его необходимо развернуть, нажав на значок .

2. Из всех представленных таблиц двойным щелчком открыть первую в списке "1 Общие сведения о статье" (рис. 7).

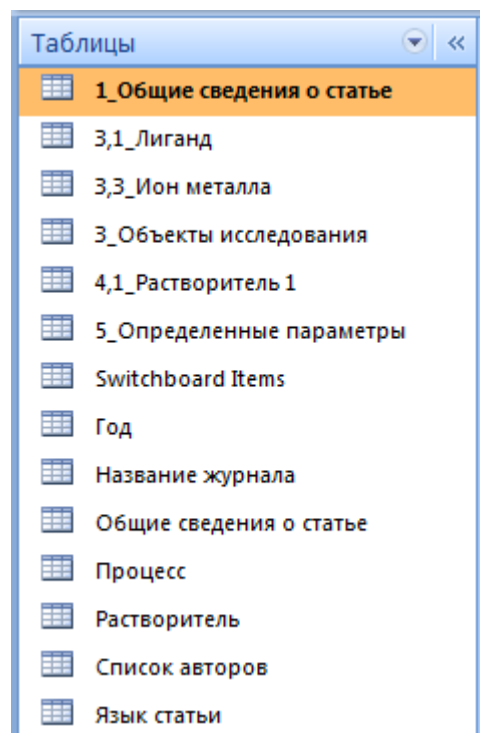


Рис. 7. Общий список таблиц БД

В результате этого будет открыта доступная для редактирования таблица с полным списком имеющихся в базе статей.

3. С помощью ползунка или стрелок, находящихся справа (на рис. 8 выделены красным цветом), пролистать вниз до конца таблицы.

Название статьи
Термохимические исследования сольватационных характеристик фенилаланината натрия в водно-этанольных растворителях
Термохимическое изучение комплексообразования и сольватации в системе β-аланин -Cu(NO3)2 –вода -этанол. I. Энтальпийные характ
Термохимическое изучение комплексообразования и сольватации в системе β-аланин -Cu(NO3)2 –вода -этанол. II. Энтальпийные харак
Термохимия комплексообразования серебра (I) с эфиром 18-краун-6 в бинарных растворителях метанол-диметилформамид
Термохимия комплексообразования серебра(I) с никотинамидом в водно-этанольных растворителях
Термохимия протолитических равновесий никотинамида в водно-диметилсульфоксидных смесях
Термохимия сольватации эфира 18-краун-6 в бинарных растворителях метанол-ацетонитрил
Устойчивость глицилглицинатных комплексов никеля(II) в водных растворах диметилсульфоксида при 298.15 К
Устойчивость координационных соединений ионов Co2+ и Ni2+ с анионом малеиновой кислоты в водно-изопропанольных растворах
Энергии Гиббса переноса 2,2'-дипиридила и пиридина из метанола в метанол – диметилформамидные растворители
Энергии Гиббса переноса 2,2'-дипиридила и пиридина из метанола в смешанные растворители метанол-диметилформамид
Энергии Гиббса переноса триглицина из воды в растворитель H2O-диметилсульфоксид
Энергия Гиббса пересольватации глицилглицина и его аниона в водных растворах диметилсульфоксида при 298.15К
Энтальпии переноса глицилглицинат-иона из воды в водно-диметилсульфоксидные растворители
Энтальпии переноса перхлората железа(III) и иона Fe3+ из воды в водно-этанольные растворители
*

Рис. 8. Список статей в БД

4. В первой пустой строке, которая следует сразу за последней записью и отмечена звездочкой (на рис. 8 выделена зеленым цветом), ввести название статьи.

Примечание. Все остальные данные о статье будут также вводиться в последнюю строку.

5. С помощью ползунка или стрелок, находящихся снизу (на рис. 9 выделены красным цветом), пролистать таблицу вправо до полей "Автор 1", "Автор 2" и т.д.

6. Для ввода фамилий авторов статьи в поле "Автор 1" кликнуть на первую пустую строку, отмеченную звездочкой (на рис. 9 выделена зеленым

цветом). В появившемся выпадающем меню (рис. 10) выбрать из списка необходимое имя.

Автор 1	Автор 2	Автор 3	Автор 4	Автор 5	Название журнала	Выходные данные	Год
Вандышев В.Н.	Леденков С.Ф.	-	-	-	Журнал неорганической хи	T.58, №12, с. 1685-1689	2013 Р
Вандышев В.Н.	Леденков С.Ф.	-	-	-	Журнал неорганической хи	T.56. №3. с.518-522	2011 Р
Вандышев В.Н.	Леденков С.Ф.	-	-	-	Журнал неорганической хи	T.56. №10. с.1754-1760	2011 Р
Кузьмина И.А.	Шарнин В.А.	Голиков А.Н.	-	-	Журнал общей химии	T.81. №6. с.884-886	2011 Р
Зевакин М.А.	Душина С.В.	Шарнин В.А.	-	-	Журнал физической химии	T. 84, № 5, с. 838-842	2010 Р
Граждан К.В.	Гамов Г.А.	Душина С.В.	Шарнин В.А.	-	Журнал физической химии	T.86. № 4. с.777-779	2012 Р
Кузьмина И.А.	Усачева Т.Р.	Шарнин В.А.	Волкова М.А.	-	Журнал физической химии	T.87. №7. с. 1090-1092	2013 Р
Наумов В.В.	Исаева В.А.	Ковалева Ю.А.	Шарнин В.А.	-	Журнал физической химии	T. 87, № 7. с. 1160-1163	2013 Р
Тукумова Н.В.	Усачева Т.Р.	Тхуан Чан	Шарнин В.А.	-	Журнал неорганической хи	T. 59, №2, с. 281-285	2014 Р
Мошорин Г.В.	Репкин Г.И.	Шарнин В.А.	-	-	Журнал физической химии	T. 84, №2, с.385-387	2010 Р
Мошорин Г.В.	Репкин Г.И.	Шарнин В.А.	-	-	Журнал физической химии	T. 84, №4, с.618-620	2010 Р
Усачева Т.Р.	Кузьмина К.И.	Фам Лан	Кузьмина И.А.	Шарнин В.А.	Журнал физической химии	T. 88, №7-8, с. 1176-1178	2014 Р
Наумов В.В.	Исаева В.А.	Кузина Е.Н.	Шарнин В.А.	-	Журнал физической химии	T.86, №12. с.1907-1909	2012 Р
Наумов В.В.	Исаева В.А.	Шарнин В.А.	-	-	Журнал физической химии	T. 88, №3, с. 443-445	2014 Р
Граждан К.В.	Душина С.В.	Шарнин В.А.	Екимовская А.	Аралкина Н.В	Журнал физической химии	T. 87, № 11, с. 1846-1848	2013 Р
*							0

Рис. 9. Просмотр доступных полей

Автор 1	Автор 2	Автор 3
Маттеоли Е.	Леденков С.Ф.	-
Кузина Е.Н.	Леденков С.Ф.	-
Мошорин Г.В.	Леденков С.Ф.	-
Вандышев В.	Шарнин В.А.	Голиков А.Н.
Спичко А.В.	Душина С.В.	Шарнин В.А.
Алешин С.Н.	Гамов Г.А.	Душина С.В.
Лепори Л.	Усачева Т.Р.	Шарнин В.А.
Гущина А.С.	Исаева В.А.	Ковалева Ю.А.
Зевакин М.А.	Усачева Т.Р.	Тхуан Чан
Сидоренко Н.	Репкин Г.И.	Шарнин В.А.
Куранова Н.Г.	Репкин Г.И.	Шарнин В.А.
Захаров О.В.	Кузьмина К.И.	Фам Лан
Гридчин С.Н.	Исаева В.А.	Кузина Е.Н.
Литвиенко В.	Исаева В.А.	Шарнин В.А.
Лыткин А.И.	Исаева В.А.	Шарнин В.А.
Никольский И.	Душина С.В.	Шарнин В.А.
*		

Рис. 10. Добавление авторов статьи

Остальных авторов статьи добавить аналогичным образом в поля "Автор 2", "Автор 3" и т.д. В случае, если количество авторов статьи меньше пяти, в оставшихся незаполненных полях поставить прочерк (рис. 11). Также можно выбрать прочерк в списке авторов из выпадающего меню.

Автор 1	Автор 2	Автор 3	Автор 4	Автор 5
Молчанов А.С.	Леденков С.Ф.	-	-	-
Гамов Г.А.	Граждан К.В.	Душина С.В.	Шарнин В.А.	Бараньски А.
Кузьмина И.А.	Шарнин В.А.	Голиков А.Н.	-	-

Рис. 11. Заполнение полей "Автор"

Примечание. Чтобы ускорить поиск нужного автора, можно начать вводить фамилию вручную, программа автоматически дополнит её (рис. 12).

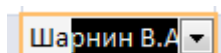


Рис. 12. Ввод фамилии автора вручную

7. Название журнала добавляется аналогично добавлению авторов – посредством выбора необходимого названия из списка в выпадающем меню (рис. 13).

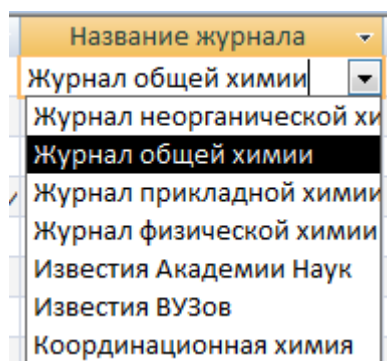


Рис. 13. Ввод названия журнала

8. Выходные данные статьи вводятся вручную в поле "Выходные данные" по следующим образцам (рис. 14):

Выходные данные
Т.87. №12. с. 2055-2057
Т. 53, Вып.12, с. 51-54
Т.86. №6. с.1066–1071
Т. 57, №3, с. 49-54

Рис. 14. Образец заполнения поля "Выходные данные"

9. Следующие поля – "Год" (год выхода статьи) и "Язык". Выбираются из списков в выпадающих меню (рис. 15).

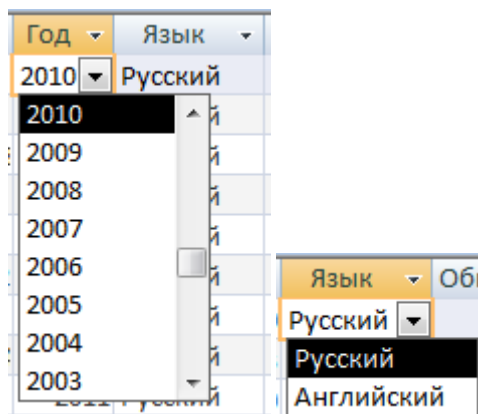


Рис. 15. Поля "Год" и "Язык"

10. Поле "Общие сведения о статье" оставить пустым.

11. Следующий шаг – ввод в базу сведений об объектах исследования. Для этого предусмотрены поля "Лиганд 1", "Лиганд 2", "Растворитель 1", "Растворитель 2" и "Ион металла", которые заполняются путем выбора необходимого лиганда, растворителя и/или иона металла из списков в выпадающих меню. Если лиганд или растворитель только один и соответствующее поле остается незаполненным, ставится прочерк (рис. 16).

Лиганд 1	Лиганд 2
Аланин	18-краун-6
2,2'-дипиридил	-

Рис. 16. Заполнение полей "Лиганд"

12. Поля "Все авторы", "Все лиганды" и "Все растворители" оставить пустыми.

13. Далее указывается, какие экспериментальные (расчетные) величины были получены в ходе исследования. Для этого предусмотрены поля "Энтальпия", "Энтропия", "Энергия Гиббса" и "Константа уст./дис.". В данном случае проставляются галочки в полях, соответствующих полученным величинам (рис. 17).

Энтальпия ▾	Энтропия ▾	Энергия Гиббса ▾	Константа уст/дисс ▾
<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Рис. 17. Поля для указания полученных величин

14. Последним является поле "Ссылка на статью", которое представляет собой гиперссылку для доступа к требуемой статье.

Гиперссылка добавляется следующим образом:

- Кликнуть правой кнопкой мыши на первой пустой строке поля "Ссылка на статью" (рис. 18).

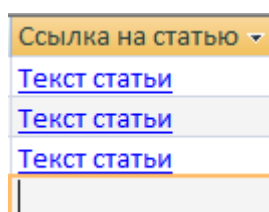


Рис. 18. Внешний вид поля "Ссылка на статью"

- В выпадающих меню выбрать: "Гиперссылка" → "Изменить гиперссылку" (рис. 19).

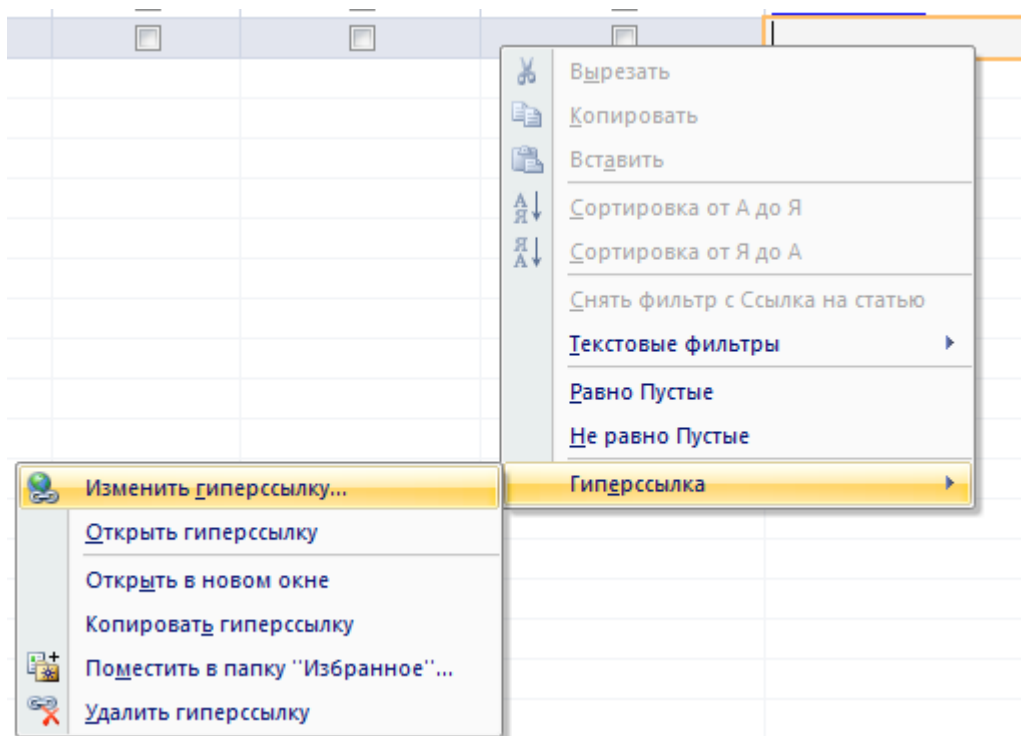


Рис. 19. Ввод ссылки на статью

- В появившемся окне в строке "Текст" написать "Текст статьи"; в строке "Адрес" указать полный путь к файлу со статьей и нажать "ОК" (рис. 20).

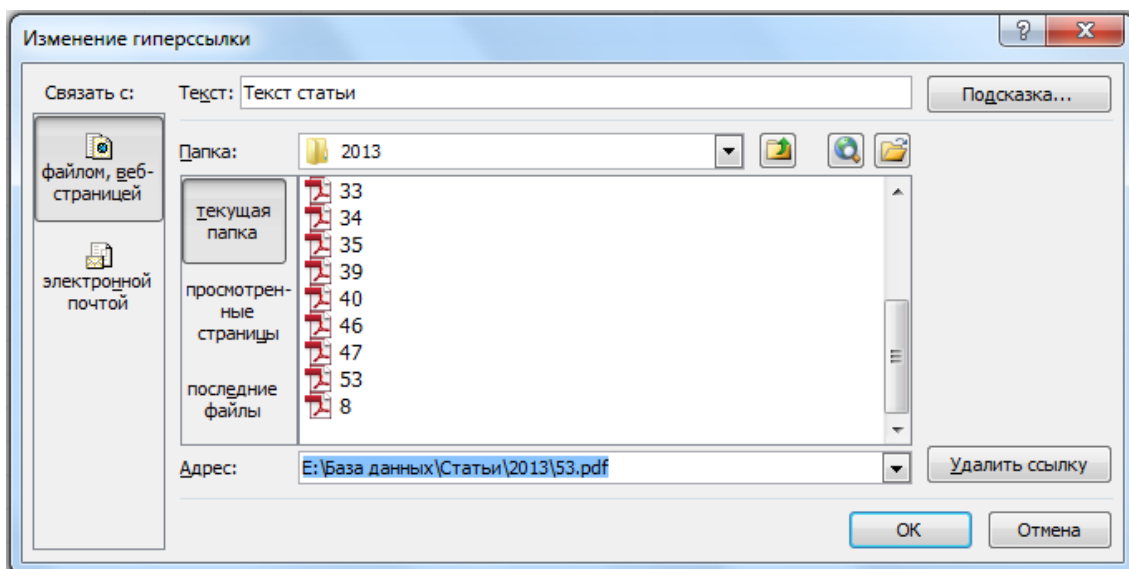




Рис. 20. Указание пути к файлу

После этого таблицу можно закрыть, сохранение происходит автоматически.

Если дальнейшей работы с базой не предусмотрено, панель справа необходимо свернуть, нажав на значок .

При выборе из списков в выпадающих меню может возникнуть ситуация, когда нужных данных нет в списке. Для этого необходимо добавить данные в соответствующие таблицы. Рассмотрим на примере поля "Лиганд 1" и соответствующей ему таблицы.

Чтобы добавить новый лиганд в список, необходимо:

- В меню справа нажать на значок  и затем в выпадающем меню выбрать пункт "Таблицы".
- Из всех представленных таблиц двойным щелчком открыть таблицу "3,1 Лиганд" (рис. 21).

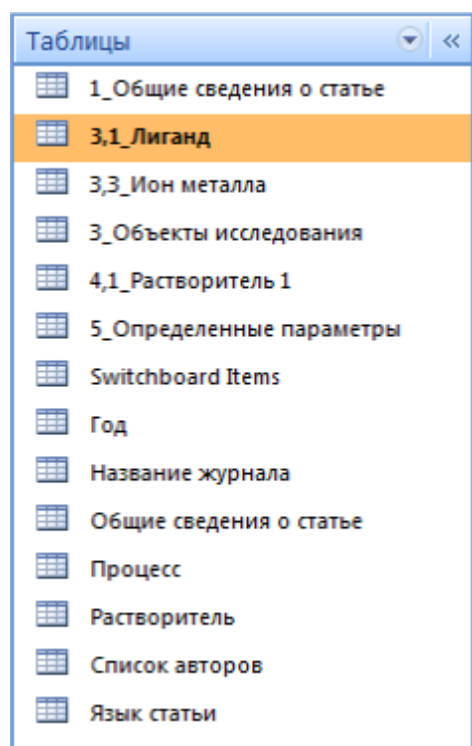


Рис. 21. Общий список таблиц БД

В результате этого будет открыта доступная для редактирования таблица со списком лигандов (рис. 22).

Название (русский язык) ▾	Название (английский язык) ▾	Лиганд ▾	Ион металла ▾	Добавить поле
Аланин			1	
2,2'-дипиридил			10	
-			11	
Этилендиамин			12	
Янтарная кислота			13	
Триглицин			14	
L-фенилаланин			15	
Пиперидин			16	
L-тирозин			17	
Дофамин			18	
18-краун-6			2	
Малеиновая кислота			3	
Глицилглицин			4	
Дофамина гидрохлорид			5	
Никотинамид			6	
Никотиновая кислота			7	
Глицин			8	
Пиридин			9	
*				

Рис. 22. Таблица со списком лигандов

- В поле "Название (русский язык)" выбрать первую пустую строку, отмеченную звездочкой (на рис. 22 выделена зеленым цветом), и ввести название лиганда на русском языке.

- Поля "Название (английский язык)" и "Лиганд" оставить пустыми.
- В поле "Ион металла" ввести число, следующее за самым большим в представленном списке (например, для данного примера при добавлении нового лиганда необходимо ввести число 19).

После этого таблицу можно закрыть, сохранение происходит автоматически.

Теперь при добавлении статьи в полях "Лиганд 1" и "Лиганд 2" новый лиганд станет доступен для выбора.

Таким же образом добавляются новые записи для всех полей с выпадающими меню:

- полям "Автор 1", "Автор 2", "Автор 3", "Автор 4" и "Автор 5" соответствует таблица "Список авторов";

- полю "Название журнала" соответствует таблица "Название журнала";

- полю "Год" соответствует таблица "Год";

- полю "Язык" соответствует таблица "Язык статьи";

- полям "Лиганд 1" и "Лиганд 2" соответствует таблица "3,1 Лиганд";

- полям "Растворитель 1" и "Растворитель 2" соответствует таблица "Растворитель";

- полю "Ион металла" соответствует таблица "3.3 Ион металла".

После окончания работы закрыть базу данных.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Турьян, Я.И. Влияние растворителей на константу нестойкости комплексного иона // Докл. АН СССР. – 1955. – Т.102, № 2. – С.295–296.
2. Турьян, Я.И. Зависимость констант нестойкости комплексных ионов от диэлектрической постоянной растворителя // Журн. неорг. химии. – 1959. – Т.4, № 4. – С.813–817.
3. Васильев, В.П. Несколько замечаний о статье Я.И. Турьяна "Зависимость констант нестойкости комплексных ионов от диэлектрической постоянной растворителя" // Журн. неорг. химии. – 1960. – Т.5, № 12. – С. 2851–2852.
4. Бек, М. Исследование комплексообразования новейшими методами / М. Бек, И. Надьпал; пер. с англ. – М.: Мир, 1989. – 413 с.
5. Комплексообразование в неводных растворах / Г.А. Крестов [и др.] – М.: Наука, 1989. – 256 с.
6. Крестов, Г.А. Основные понятия современной химии / Г.А. Крестов, Б.Д. Березин. – Изд. 2-е, испр. – Л.: Химия, 1986. – 104 с.
7. Белеванцев, В.Н. Об изменении констант равновесия комплексообразования в зависимости от состава водно-органического растворителя / В.Н. Белеванцев, В.А. Федоров // Коорд. химия. – 1977. – Т.3, № 5. – С.638–642.
8. Белеванцев, В.Н. Исследование сложных равновесий в растворах / В.Н. Белеванцев, Б.И. Пещевицкий. – Новосибирск: Наука, 1978. – 255 с.
9. Влияние водно-органических растворителей на равновесие и кинетику реакций комплексообразования никеля(II) с аминами / Г.А. Крестов, В.Н. Афанасьев, А.В. Агафонов [и др.] // Комплексообразование в неводных растворах. – М.: Наука, 1989. – С. 143 – 189.
10. Шарнин, В.А. Закономерности изменения термодинамических характеристик реакций комплексообразования и сольватации реагентов в смешанных растворителях // Журн. коорд химии. – 1996. – Т.22, №5. – С. 418–421.

11. Usacheva, T.R. *Advances in Chemistry Research*, Vol. 22 / T.R. Usacheva, V.A. Sharnin, E. Matteoli; ed. J.C. Taylor. – New York: Nova Science Publishers, 2014. – Ch. 5, P. 127-157.

12. Кустов, А.В. Калориметрия растворов неэлектролитов: Теоретические основы, эксперимент, анализ данных / А.В. Кустов, Д.В. Батов, Т.Р. Усачева; под ред. В.А. Шарнина. – М.: КРАСАНД, 2016. – 288 с.

13. Наумов, В.В. Влияние смешанного растворителя на комплексообразование никеля (II) с глицилглицинат-ионом и кислотно-основные равновесия лиганда / В.В. Наумов, В.А. Исаева, В.А. Шарнин. – LAP LAMBERT Academic Publishing, 2013. – 68 с.

14. Kuz'mina, I.A. *Advances in Chemistry Research*, Vol.33 / I.A. Kuz'mina [и др.]; ed. J. C. Taylor. – New York: Nova Science Publishers, 2016. – Ch. 7, P.205-223. ISBN: 978-1-53610-070-9 (e-book)

15. https://www.isuct.ru/e-publ/portal/sites/ru.e-publ.portal/files/dep/oht/works_2016.doc/

16. Невиницын, В.Ю. Разработка реляционных баз данных в СУБД Microsoft Access: учеб. пособие / В.Ю. Невиницын, М.А. Чешинский; под ред. А.Н. Лабутина. – Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2015. – 92 с.

17. <http://www.nist.gov/srd/>

18. <http://www.cas.org>

19. <https://www.isuct.ru/e-publ/portal/node/4258>

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение.....	3
2. Термодинамическое описание роли растворителя в реакциях комплексообразования.....	4
3. База данных «Термодинамика комплексообразования и сольватации в бинарных растворителях».....	11
4. Порядок работы с базой данных.....	15
Библиографический список.....	29

БАЗА ДАННЫХ ПО ТЕРМОДИНАМИКЕ РЕАКЦИЙ
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ И СОЛЬВАТАЦИИ РЕАГЕНТОВ В
РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ

Методические указания

Составители: **Усачева** Татьяна Рудольфовна, **Кузьмина** Ксения Ивановна,
Кузьмина Ирина Алексеевна и др.

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный
химико-технологический университет»

153000, г. Иваново, Шереметевский пр., 7