

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ СЕРЕБРА (I) С 1-МЕТИЛ-2-МЕРКАПТОИМИДАЗОЛОМ В РАСТВОРИТЕЛЕ ВОДА-ЭТАНОЛ

А.С. Содатдинова, Т.Р. Усачева, С.М. Сафармамадзода

Анджуман Садридиновна Содатдинова (ORCID 0000-0001-5934-9918)*, Сафармамад Муборакшо Сафармамадзода (ORCID 0000-0002-7125-3262)

Таджикский национальный университет, просп. Рудаки, 17, Душанбе, Республика Таджикистан, 734025
E-mail: anjuman87@mail.ru*, sash65@mail.ru

Татьяна Рудольфовна Усачева (ORCID 0000-0002-0840-4275)

Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский просп., 7, Иваново, Российская Федерация, 153000
E-mail: oxt@isuct.ru

Методом межфазного распределения рассчитаны коэффициенты распределения и изменения энергии Гиббса переноса 1-метил-2-меркаптоимидазола (ИМИ) из воды в водно-этанольные растворители. Показано, что значения $\Delta_r G_{\text{ИМИ}}$ положительны во всей области исследуемых составов водно-этанольного растворителя. В растворителе, содержащем 0,10 мол. доли этанола, наблюдается значительное ослабление сольватации ИМИ. При дальнейшем увеличении содержания этанола значения $\Delta_r G_{\text{ИМИ}}$ уменьшаются и свидетельствуют об усилении сольватации ИМИ. Установлено, что ИМИ в воде и в водно-этанольном растворителе протонируется как очень слабое основание. Зависимость $pK_a = f(\chi_{\text{EtOH}})$ имеет минимум в области концентрации 0,1 мол. доли EtOH. Переход от воды к ее смесям с этанолом практически не влияет на кислотно-основные свойства ИМИ. Величины энергии Гиббса пересольватации HИМИ^+ и H^+ в зависимости от состава водно-этанольного растворителя изменяются симбатно, а различия в численных значениях этих величин практически полностью компенсируются изменением сольватационного вклада протона. Небольшие изменения энергии Гиббса переноса реакции протонирования ИМИ обусловлены компенсационным эффектом между сольватационными вкладами ионов $\{\Delta_r G_{\text{HИМИ}^+} - \Delta_r G_{\text{H}^+}\}$ и молекулярной формы ИМИ ($\Delta_r G_{\text{ИМИ}}$). Исследовано влияние водно-этанольного растворителя на равновесие комплексообразования серебра(I) с ИМИ. Для 1-метил-2-меркаптоимидазольных комплексов серебра в водно-этанольных растворителях зависимость $\lg \beta_1^0 = f(\chi_{\text{EtOH}})$ экстремальна с минимумом при концентрации спирта 0,10 мол.доли. В целом, для всех комплексных форм устойчивость при переходе от воды к водно-этанольному растворителю возрастает. Анализ влияния водно-этанольного растворителя на изменение энергии Гиббса переноса реакции образования монокомплекса иона серебра (I) с ИМИ, и на изменение энергии Гиббса сольватации участников комплексообразования показал, что во всей области составов водно-этанольного растворителя наблюдается компенсационный эффект сольватационных вкладов центрального иона и лиганда в изменение устойчивости. В результате, изменения сольватного состояния комплексной частицы $[\text{Ag}(\text{ИМИ})]^+$ определяют устойчивость комплекса.

Ключевые слова: термодинамика, сольватация, комплексообразование, 1-метил-2-меркаптоимидазол, серебро(I), коэффициент распределения

Для цитирования:

Содатдинова А.С., Усачева Т.Р., Сафармамадзода С.М. Комплексообразование серебра (I) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в растворителе вода-этанол. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 8. С. 22–31. DOI: 10.6060/ivkkt.20226508.6645.

For citation:

Sodatdinova A.S., Usacheva T.R., Safarmamadzoda S.M. Complexation of silver (I) with 1-methyl-2-mercaptoimidazole in water-ethanol solution. *ChemChemTech [Изв. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 8. P. 22–31. DOI: 10.6060/ivkkt.20226508.6645.

COMPLEXATION OF SILVER (I) WITH 1-METHYL-2-MERCAPTOIMIDAZOLE IN WATER-ETHANOL SOLUTION

A.S. Sodatdinova, T.R. Usacheva, S.M. Safarmamadzoda

Anjuman S. Sodatdinova (ORCID 0000-0001-5934-9918)*, Safarmamad M. Safarmamadzoda (ORCID 0000-0002-7125-3262)

Tajik National University, Rudaki ave., 17, Dushanbe, 734025, Republic of Tajikistan

E-mail: anjuman87@mail.ru*, sash65@mail.ru

Tatyana R. Usacheva (ORCID 0000-0002-0840-4275)

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: oxt@isuct.ru

The interfacial distribution method was used to calculate the distribution coefficients and changes in the energy Gibbs of 1-methyl-2-mercaptoimidazole (IMI) at transfer from water to aqueous ethanol solvents. It is shown that the values of $\Delta_r G_{IMI}$ are positive in the entire range of the investigated compositions of the water-ethanol solvent. In a solvent containing 0.10 mol. fraction of ethanol, a significant weakening of solvation is observed. With a further increase in the ethanol content, the values of $\Delta_r G_{IMI}$ decrease and indicate an increase in solvation of IMI. It has been found that IMI in water and in aqueous ethanol solvent is protonated as a very weak base. The dependence $pK_a = f(\chi_{EtOH})$ have a minimum in the concentration range of 0.1 mol. fraction of EtOH. The transition from water to its mixtures with ethanol practically does not affect the acid-base properties of IMI. The values of the energy Gibbs of desolvation of $HIMI^+$ and H^+ depending on the composition of the aqueous ethanol solvent and change symbately. The differences in these values almost completely compensated by the change in the solvation contribution of the proton. Small changes in the energy Gibbs of transfer of the IMI protonation reaction are due to the compensation effect between the solvation contributions of the ions $\{\Delta_r G_{HIMI^+} - \Delta_r G_{H^+}\}$ and the molecular form of IMI ($\Delta_r G_{IMI}$). The effect of a water-ethanol solvent on the equilibria of silver(I) complexations with IMI was studied. For 1-methyl-2-mercaptoimidazole silver complexes in aqueous-ethanol solvents, the dependence $\lg \beta_i^0 = f(\chi_{EtOH})$ has a minimum at 0.10 mol. fraction of ethanol. In general, for all complexes, the stability increases from water to a water-ethanol solvent. An analysis of the influence of a water-ethanol solvent on the change in the energy Gibbs of transfer of the reaction of formation of a monocomplex of silver(I) ion with IMI, and on the change in the energy Gibbs of solvation of the participants in the complex formation, showed that in the entire range of compositions of the water-ethanol solvent. There is a compensation effect of the solvation contributions of the central ion and ligand to change complex stability. As a result, the changes in the solvation state of the $[Ag(IMI)]^+$ complex particle determine the complex stability.

Key words: thermodynamics, solvation, complex formation, 1-methyl-2-mercaptoimidazole, silver (I), distribution coefficient

ВВЕДЕНИЕ

Антимикробная активность серебра и его соединений позволяет создавать на их основе лекарственные препараты, покрытия на диагностических приборах и протезах, шовные и перевязочные материалы [1-9]. Имидазолы находят широкое применение в фармакологии. Например, 2-метилимидазол используется в качестве сырья для получения противомикробных препаратов, а 1-метил-2-меркаптоимидазол проявляет антитероидную активность и широко применяется при лечении бронхиальной астмы. В работах [10-14] показано,

что эффекты комплексообразования лекарственных препаратов с ионами металлов или потенциальными носителями в водных растворах изменяют их сродство к псевдо-липидному окружению и влияют на биораспределение, что часто повышает фармакологический эффект лекарства по сравнению с его свободной формой.

В работе [15] нами изучены кислотно-основные свойства 1-метил-2-меркаптоимидазола (IMI) и его комплексообразование с серебром в водных растворах. Установлено, что IMI обладает слабо основными свойствами ($pK_a = 2,11$) и взаимодействует с серебром(I) ступенчато с образованием трех комплексных форм: $\lg \beta_1^0 = 6,27 \pm 0,05$;

$\lg\beta_2^0 = 9,71 \pm 0,13$; $\lg\beta_3^0 = 12,31 \pm 0,10$. Показано, что комплексные частицы энтальпийно стабилизированы.

Реакционная способность реагентов, энергетика и скорость реакции зависят не только от природы участников химических взаимодействий, но и от их сольватного состояния. Для характеристики сольватного состояния молекулы или иона в растворе используются термодинамические параметры сольватации (энергия Гиббса, энтальпия, энтропия). Они позволяют судить о силе взаимодействия, наличии или отсутствии ассоциации между частицами, а также выявить и описать влияние среды на процессы комплексообразования в растворах.

Изучение реакций образования комплексов *d*-металлов с аминами, карбоновыми кислотами, аминокислотами и краун-эфирами в водно-органических растворителях позволили установить ряд общих закономерностей в термодинамике реакций и сольватации реагентов. Представляет интерес проанализировать применимость установленных ранее закономерностей [16-18] и возможность использования водно-органических растворителей для целенаправленного смещения равновесий в растворах тиоамидных лигандов.

В связи с этим, в настоящей работе изучено влияние состава бинарного растворителя вода-этанол ($\chi_{\text{EtOH}} = 0,10-0,50$ мол. доли) на изменения в сольватном состоянии 1МИ, кислотно-основные равновесия 1МИ и изменение устойчивости координационных соединений серебра (I) с 1МИ. Проанализирована динамика сольватационных вкладов реагентов в изменение энергии Гиббса реакции протонирования 1МИ и его комплексообразования с ионом Ag(I) при переходе от воды к растворителям H₂O-EtOH.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для определения энергии Гиббса переноса 1МИ из воды в водно-этанольные растворители использован метод распределения частиц между двумя фазами: фазой полярного растворителя-вода или ее смеси с этанолом и фазой неполярного растворителя – гексана [18]. Концентрацию 1МИ в пробе определяли с использованием градуировочного графика концентрационной зависимости оптической плотности водно-этанольных растворов 1МИ. Измерения проводились при 298 К на УФ-спектрофотометре UV-1800 SHIMADZU при длине волны 253 нм в кювете толщиной 1 см в интервале концентраций 1МИ $6,0 \cdot 10^{-5}$ - $1,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Расчет коэффициентов распределения 1МИ между несмешивающимися фазами и изменение энергии Гиббса переноса 1МИ из воды в водно-этанольные растворители вели по уравнениям:

$$[1\text{МИ}]^{\text{секс}} = [1\text{МИ}]^{\text{исх}} - [1\text{МИ}]^{\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}};$$

$$P_1 = \frac{[1\text{МИ}]^{\text{секс}}}{[1\text{МИ}]^{\text{H}_2\text{O}}};$$

$$P_2 = \frac{[1\text{МИ}]^{\text{секс}}}{[1\text{МИ}]^{\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}};$$

$$\Delta_r G_{1\text{МИ}} = RT \ln \frac{P_2}{P_1};$$

где $[1\text{МИ}]^{\text{секс}}$ – равновесная концентрация 1МИ в слое гексана, моль/л; $[1\text{МИ}]^{\text{исх}}$ – исходная концентрация 1МИ в воде или в водно-этанольном слое до образования гетерогенной системы; $[1\text{МИ}]^{\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$ – равновесная концентрация 1МИ в водно-этанольном слое гетерогенной системы.

Для определения констант протонирования 1-метил-2-меркапто-имидазола в водно-этанольных растворителях использовали гальванический элемент, состоящий из стеклянного и хлорсеребряного электродов. В качестве титранта использовали раствор соляной кислоты с концентрацией 0,01 моль/л в водно-этанольном растворителе. Значения pH контролировали с помощью pH-метра марки PH-150МП. Температуру в ячейке поддерживали постоянной с использованием водяного термостата с точностью поддержания температуры $\pm 0,5$ °С. Константу протонирования 1МИ в воде и водно-этанольных растворителях рассчитывали по методике, приведенной в работе [19].

При исследовании комплексообразования Ag(I) с 1МИ начальные концентрации AgNO₃ и 1МИ составляли $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л и $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, соответственно. Ионную силу титранта и раствора в потенциометрической ячейке поддерживали постоянной (0,1 моль/л NaClO₄). В качестве индикаторного электрода использовали пластинку из металлического серебра. Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод. Титрование раствора AgNO₃ раствором 1МИ проводили в водно-этанольных растворителях, содержащих 0,10; 0,25; 0,50 мол. доли EtOH. Измерение потенциала системы Ag⁺/Ag при потенциометрическом титровании проводили с помощью pH-метра марки PH-150МП с погрешностью $\pm 0,1$ мВ. Расчет равновесного состава присутствующих в растворе частиц осуществлялся с помощью программы KEV [20] с учетом $\lg K_{\text{H}^+}$ 1МИ, полученных в данной работе в изучаемых бинарных растворителях.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены экспериментальные данные по определению равновесной концентрации 1МИ в воде и водно-этанольном растворителе; рассчитанные коэффициенты распределения 1МИ в системах H₂O-Гекс и H₂O-C₂H₅OH-Гекс, и изменения энергии Гиббса переноса 1МИ из воды в водно-этанольные растворители.

Таблица 1

Равновесные концентрации 1МИ в воде и в водно-спиртовом растворителе; коэффициенты распределения 1МИ в системах H₂O-Гекс и H₂O-C₂H₅OH-Гекс и изменения энергии Гиббса переноса 1МИ из воды в водно-этанольные растворители, T=298,15 K

Table 1. Equilibrium concentrations of 1MI in water and in a water-ethanol solvent; distribution coefficients of 1MI in the H₂O-Hex and H₂O-C₂H₅OH-Hex systems and changes in the energy Gibbs of 1MI at transfer from water to water-ethanol solvents, T=298.15 K

χ_{EtOH} , МОЛ.ДОЛИ	$[1\text{МИ}]_{\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \cdot 10^5$, МОЛЬ/Л	$[1\text{МИ}]_{\text{Гекс}} \cdot 10^5$, МОЛЬ/Л	P ₁	P ₂	$\Delta_{\text{tr}}G^0_{1\text{МИ}}$, кДж/МОЛЬ
0,00	9,30 9,98	0,70 0,75	0,075±0,002	-	0
0,10	8,40 6,01	1,60 1,10	-	0,190±0,012	2,29±0,10
0,25	8,95 9,26	1,05 1,09	-	0,117±0,007	1,10±0,02
0,50	9,03 9,00	0,97 0,89	-	0,103±0,014	0,78±0,40

Таблица 2

Результаты pH-метрического титрования 1-метил-2-меркаптоимидазола и определение констант протонирования 1-метил-2-меркаптоимидазол в растворителе H₂O-EtOH состава $\chi_{\text{EtOH}} = 0,1$ мол.доли, C_{1МИ}=0,01моль/л

Table 2. Results of pH-metric titration of 1-methyl-2-mercaptoimidazole and determination of the protonation constants of 1-methyl-2-mercaptoimidazole in the H₂O-EtOH solvent with the composition $\chi_{\text{EtOH}} = 0.1$ mol.fraction C_{1МИ}=0.01mol/l

Титрант: 0,01н. раствор HCl	pH	$[\text{HL}]^+ \cdot 10^4$, МОЛЬ/Л	$[\text{L}] \cdot 10^3$, МОЛЬ/Л	pK _a
0,0	5,84		10,0	
0,1	5,15	0,199	9,98	2,452
0,2	4,55	0,398	9,96	2,154
0,3	4,45	0,596	9,94	2,231
0,4	4,34	0,794	9,92	2,247
0,5	4,08	0,990	9,90	2,084
0,6	4,00	1,190	9,88	2,084
0,7	3,95	1,381	9,86	2,102
0,8	3,81	1,575	9,84	2,021
0,9	3,79	1,768	9,82	2,053
1,0	3,75	1,961	9,80	2,060
1,1	3,70	2,153	9,78	2,052
1,2	3,68	2,344	9,77	2,081
1,3	3,65	2,534	9,75	2,076
1,4	3,62	2,724	9,73	2,079
1,5	3,60	2,913	9,71	2,090
1,6	3,58	3,101	9,69	2,099
1,7	3,55	3,288	9,67	2,097
1,8	3,53	3,475	9,65	2,102
1,9	3,50	3,661	9,63	2,097
2,0	3,46	3,846	9,62	2,080
2,1	3,44	4,031	9,60	2,082
2,2	3,42	4,213	9,58	2,083
2,3	3,39	4,398	9,56	2,073
2,4	3,36	4,580	9,54	2,063

2,5	3,33	4,762	9,52	2,051
2,6	3,3	4,943	9,51	2,039
2,7	3,28	5,123	9,49	2,037
2,8	3,25	5,303	9,47	2,023
2,9	3,21	5,482	9,45	1,999
3,0	3,19	5,660	9,43	1,995
3,1	3,16	5,838	9,42	1,980
3,2	3,13	6,015	9,40	1,965
3,3	3,10	6,191	9,38	1,949
3,4	3,07	6,367	9,36	1,933
3,5	3,05	6,542	9,35	1,927
3,6	3,03	6,716	9,33	1,920
3,7	3,01	6,890	9,31	1,913
				pKa = 2,06±0,08

Значение коэффициента распределения 1-метил-2-меркаптоимидазола между водой и гексаном (P₁) намного меньше единицы, что указывает на то, что в воде 1МИ сольватирован сильнее, чем в гексане. Коэффициент распределения (P₁) меньше, чем коэффициенты распределения (P₂) между водно-этанольными растворителями и гексаном (табл. 1). Значения $\Delta_{\text{tr}}G^0_{1\text{МИ}}$, рассчитанные из коэффициентов распределения, положительны во всей области исследуемых составов водно-этанольного растворителя. Данные таблицы показывают, что в растворителе, содержащем 0,10 мол. доли этанола, наблюдается значительное ослабление сольватации. При дальнейшем увеличении содержания этанола значения $\Delta_{\text{tr}}G^0_{1\text{МИ}}$ уменьшаются и свидетельствуют об усилении сольватации 1МИ. Наличие экстремумов на зависимостях изменения термодинамических функций сольватации от состава водно-этанольного растворителя при незначительном содержании этанола могут быть связаны с сольвофобными эффектами изменения структуры растворителя [21, 22]. Эндотермические максимумы на зависимостях термодинамических параметров сольватации лигандов

от состава растворителя при незначительных добавках неводного компонента были отмечены ранее в ряде работ, обобщенных в [23].

В табл. 2 в качестве примера приведены экспериментальные данные рН-метрического титрования раствора 1МИ раствором HCl с концентрацией 0,01н в 0,1 мол. доли этанола.

В работе [24] нами установлено, что 1МИ в воде и в водно-этанольном растворителе протонируется как очень слабое основание. В табл. 3 пред-

ставлены значения констант протонирования 1-метил-2-меркаптоимидазола в воде и водно-этанольных растворителях с переменным содержанием этанола. В воде значения рK_a меньше, чем в растворителе состава 0,50 мол. доли спирта. Зависимость рK_a = f(χ_{EtOH}, мол. доли) имеет минимум в области концентрации 0,1 мол. доли спирта. Аналогичное влияние состава растворителя вода-этанол на процессы протонирования никотинат иона было отмечено в работе [25].

Таблица 3

Значения констант протонирования 1-метил-2-меркаптоимидазола в воде и водно-этанольных растворителях при T = 298,15 K

Table 3. The values of the protonation constants of 1-methyl-2-mercaptoimidazole in water and water-ethanol solvents at T = 298.15 K

χ _{EtOH} , МОЛ.Д.	0	0,1	0,25	0,50
рK _a	2,11 ± 0,04	2,06 ± 0,08	2,13 ± 0,03	2,17 ± 0,05

На рис. 1 приведены диаграммы распределения различных форм 1МИ в зависимости от рН в водно-этанольном растворителе, содержащем 0,10 мол. доли этанола. Максимальная доля накопления молекулярной формы приходится на область рН = 3,9-9,0. При рН < 3,9 в растворе начинает накапливаться протонированная форма 1МИ.

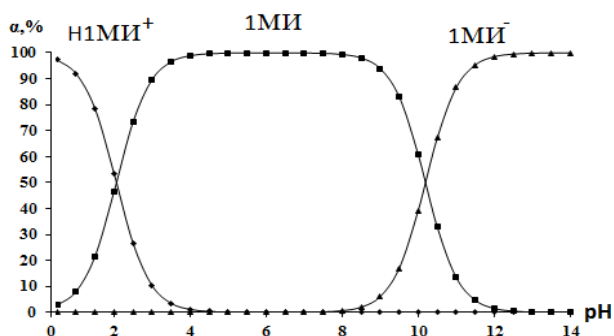


Рис. 1. Долевое распределение протонированных, молекулярных и депротонированных форм 1-метил-2-меркаптоимидазола в растворе, содержащем 0,10 мол.доли этанола
Fig. 1. Fractional distribution of protonated, molecular and deprotonated forms of 1-methyl-2-mercaptoimidazole in a solution containing 0.10-mole fractions of ethanol

Для анализа влияния водно-этанольного растворителя на термодинамику процессов протонирования 1МИ необходима информация о сольватации всех участников кислотно-основного равновесия. Данные о сольватации 1МИ (Δ_{tr}G⁰_{1МИ}) нами получены экспериментально (табл. 1). Изменение энергии Гиббса переноса протона (Δ_{tr}G⁰_{H⁺}) взяты из литературы. С применением уравнения (1) и данных табл. 1 рассчитаны величины изменения энергии Гиббса реакции протонирования 1МИ (Δ_{tr}G⁰_r) при переносе из воды в водно-этанольные растворители (Δ_{tr}G⁰_r). По уравнению (2) расчи-

таны значения энергии Гиббса переноса протонированной частицы H1MI⁺ (Δ_{tr}G⁰_{H1MI⁺}).

$$\Delta_{tr}G^0_r = \Delta_{tr}G^0_{H_2O-EtOH} - \Delta_{tr}G^0_{H_2O}; \quad (1)$$

$$\Delta_{tr}G^0_r = \Delta_{tr}G^0_{H1MI^+} - \Delta_{tr}G^0_{H^+} - \Delta_{tr}G^0_{1MI} \quad (2)$$

На рис. 2 приведена динамика сольватационных вкладов реагентов в изменение энергии Гиббса протонирования 1МИ в растворителях вода – этанол.

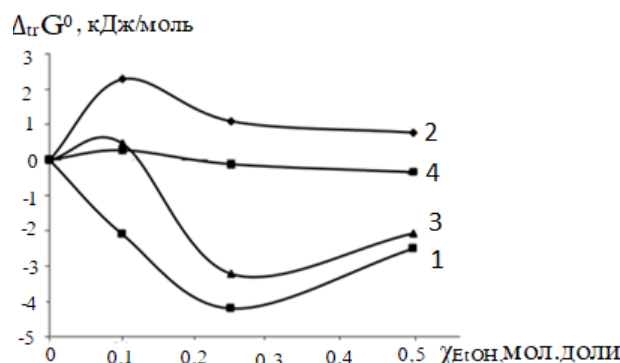


Рис. 2. Изменение энергии Гиббса при переносе протона, 1-метил-2-меркаптоимидазола, протонированной формы 1-метил-2-меркаптоимидазола и реакции протонирования 1-метил-2-меркаптоимидазола из воды в водно-этанольные растворители: 1-Δ_{tr}G⁰_{H⁺}; 2-Δ_{tr}G⁰_{1МИ}; 3-Δ_{tr}G⁰_{H1MI⁺}; 4-Δ_{tr}G⁰_r
Fig. 2. Gibbs energy change in proton, 1-methyl-2-mercaptoimidazole, the protonated form of 1-methyl-2-mercaptoimidazole, and the protonation reaction of 1-methyl-2-mercaptoimidazole at their transfer from water to aqueous-ethanol solvents: 1-Δ_{tr}G⁰_{H⁺}; 2-Δ_{tr}G⁰_{1МИ}; 3-Δ_{tr}G⁰_{H1MI⁺}; 4-Δ_{tr}G⁰_r

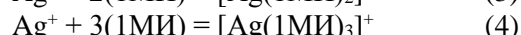
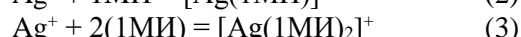
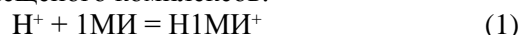
Переход от воды к ее смесям с этанолом практически не влияет на кислотно-основные свойства 1-метил-2-меркаптоимидазола (рис. 2). Величины энергии Гиббса пересольватации H1MI⁺ и H⁺ в зависимости от состава водно-этанольного растворителя изменяются симбатно, а различия в численных значениях этих величин практически

полностью компенсируются изменением сольватационного вклада протона. Таким образом, небольшие изменения энергии Гиббса переноса реакции протонирования 1МИ обусловлены компенсационным эффектом между сольватационными вкладами ионов $\{\Delta_{\text{tr}}G^0_{\text{HMI}^+} - \Delta_{\text{tr}}G^0_{\text{H}^+}\}$ и молекулярной формы 1МИ ($\Delta_{\text{tr}}G^0_{\text{1MI}}$).

Авторы [26] методом рентгеноструктурного анализа определили структуру трехзамещенного комплекса серебра(I) с 1МИ и показали, что молекулы 1МИ координированы к серебру(I) монодентатно посредством атома серы. При этом координационное число серебра(I) в комплексе равно трем. В работе [15] нами исследован процесс комплексообразования серебра с 1МИ в водном растворе в интервале температур 288-328 К. Показано, что серебро с 1МИ реагирует ступенчато, образуя три комплексные частицы.

В продолжение этих работ была поставлена задача исследовать влияние водно-этанольного растворителя на равновесие комплексообразования

серебра (I) с 1МИ. При расчете констант комплексообразования Ag^+ с 1-метил-2-меркаптоимидазолом учитывались реакция протонирования 1-метил-2-меркаптоимидазола и предполагаемые реакции комплексообразования между Ag^+ и 1-метил-2-меркаптоимидазолом в водно-этанольном растворителе переменного состава. Математическая обработка результатов потенциометрического титрования по программе KEV [20] дает удовлетворительные результаты для образования моно-, двух- и трехзамещенного комплексов:



В табл.4 приведен пример результатов потенциометрического титрования раствора AgNO_3 раствором – 1МИ при 298 К и рассчитанные по программе KEV равновесные концентрации исходных веществ и продуктов реакции в водно-этанольном растворителе, содержащем 0,10 мол. доли этанола.

Таблица 4

Результаты потенциометрического титрования раствора AgNO_3 раствором 1МИ при $T=298,15$ К, $\chi_{\text{EtOH}}=0,10$ мол. доли. $I = 0,1$ моль/л NaClO_4

Table 4. Results of potentiometric titration of AgNO_3 solution with 1MI solution at $T=298.15$ K, $\chi_{\text{EtOH}} = 0.1$ mol. fraction, $I = 0.1$ mol/l NaClO_4

E, mV	$C_L \cdot 10^4,$ моль/л	$C_{\text{Ag}^+} \cdot 10^5,$ моль/л	$[\text{Ag}] \cdot 10^5,$ моль/л	$[\text{L}] \cdot 10^4,$ моль/л	$[\text{AgL}] \cdot 10^5,$ моль/л	$[\text{AgL}_2] \cdot 10^5,$ моль/л	$[\text{AgL}_3] \cdot 10^5,$ моль/л
1	2	3	4	5	6	7	8
575	0,398	9,960	6,232	0,0233	3,709	0,01901	0,00005361
541	0,794	9,921	2,999	0,0885	6,787	0,132	0,00142
514	1,186	9,881	1,189	0,269	8,191	0,484	0,0159
485	1,575	9,843	0,599	0,537	8,211	0,967	0,0631
472	1,961	9,804	0,364	0,842	7,839	1,451	0,148
466	2,344	9,766	0,252	1,149	7,392	1,872	0,261
461	2,724	9,728	0,185	1,464	6,924	2,231	0,396
458	3,101	9,690	0,142	1,782	6,468	2,534	0,548
451	3,475	9,653	0,113	2,096	6,046	2,783	0,709
445	3,846	9,615	0,0912	2,420	5,645	3,001	0,883
438	4,215	9,579	0,0756	2,732	5,283	3,173	1,052
430	4,580	9,542	0,0632	3,055	4,936	3,314	1,230
424	5,303	9,470	0,0459	3,691	4,335	3,512	1,576
418	6,015	9,399	0,0344	4,337	3,816	3,631	1,915
415	6,716	9,328	0,0266	4,974	3,380	3,690	2,323
405	7,407	9,259	0,0210	5,610	3,008	3,710	2,256
398	8,088	9,191	0,0168	6,244	2,689	3,693	2,798
392	8,759	9,124	0,0137	6,876	2,415	3,651	3,046
387	10,070	8,992	0,00951	8,125	1,975	3,522	3,480
380	11,350	8,865	0,00673	9,355	1,644	3,382	3,840
367	12,590	8,741	0,00513	10,570	1,387	3,221	4,131
363	13,790	8,621	0,00395	11,750	1,186	3,063	4,370
356	14,970	8,503	0,00311	12,910	1,026	2,912	4,563
350	16,111	8,389	0,00250	14,050	0,897	2,771	4,724

1	2	3	4	5	6	7	8
344	17,220	8,271	0,00204	15,162	0,792	2,631	4,852
339	18,301	8,170	0,00169	16,240	0,704	2,512	4,954
335	19,350	8,065	0,00142	17,301	0,630	2,931	5,034
331	20,380	7,962	0,00121	18,340	0,569	2,293	5,101
327	21,380	7,862	0,00104	19,350	0,516	2,191	5,125
321	22,362	7,764	0,000904	20,341	0,470	2,101	5,189
319	23,310	7,669	0,000792	21,301	0,431	0,023	5,221
315	24,241	7,576	0,000698	22,403	0,397	1,941	5,243
312	25,370	7,463	0,000601	23,392	0,360	1,853	5,252
310	26,472	7,353	0,000523	24,511	0,328	1,760	5,275
308	27,543	7,246	0,000460	25,592	0,301	1,690	5,258
306	28,574	7,143	0,000406	26,653	0,277	1,623	5,244
304	29,582	7,042	0,000362	27,672	0,260	1,550	5,229
302	31,513	6,849	0,000292	29,643	0,221	1,441	5,188

С целью определения области доминирования всех комплексных форм, образующихся в системе серебро (I) –1МИ, были построены диаграммы их долевого распределения при разных температурах. В качестве примера на рис. 3 приведены диаграммы распределения всех комплексных частиц, образующихся в системе серебро (I) –0,10 мол. доли этанола при 298 К.

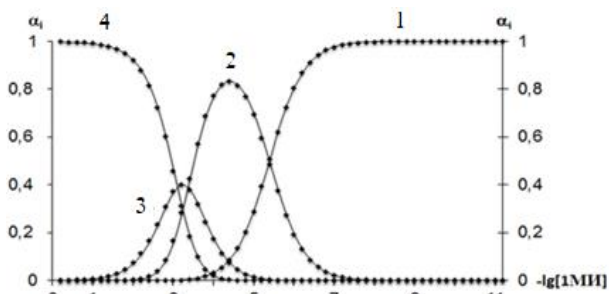


Рис. 3. Кривые распределения 1-метил- 2-меркаптоимидазольных комплексов серебра (I) в растворителе содержащем 0,10 мол. доли этанола при 298 К: 1-[Ag]⁺; 2-[Ag(1МИ)]⁺; 3-[Ag(1МИ)₂]⁺; 4 -[Ag(1МИ)₃]⁺

Fig. 3. Distribution curves of 1-methyl-2-mercaptoimidazole complexes of silver (I) in a solvent containing 0.10 mole fractions of ethanol at 298 K: 1-[Ag]⁺; 2-[Ag(1MI)]⁺; 3-[Ag(1MI)₂]⁺; 4 -[Ag(1MI)₃]⁺

Анализ диаграмм распределения показывает, что при взаимодействии серебра (I) с 1МИ в пределах концентрации 1МИ 1,0·10⁻⁷-1,0·10⁻⁴ моль/л в основном образуется и накапливается монозамещенный комплекс, выход которого составляет около 85,0%. С увеличением концентрации 1МИ наблюдается переход монозамещенного комплекса в двух и, постепенно, в трех замещенный комплекс.

Общие константы устойчивости 1МИ комплексов серебра были определены при ионных силах 0,1 и 0,2 моль/л NaClO₄. Из этих констант были

найлены термодинамические константы образования комплексов [27]. В табл. 5 приведены значения общих термодинамических констант устойчивости комплексов серебра (I) с 1МИ в водно-этанольном растворителе переменного состава при T= 298,15 К.

Таблица 5

Общие термодинамические константы устойчивости комплексов серебра (I) с 1МИ в водно-этанольном растворителе переменного состава при T=298,15 К

Table 5. Total thermodynamic stability constants of silver(I) complexes with 1MI in a water-ethanol solvent of variable composition at T=298.15 K

χ _{EtOH} , мол.д.	lgβ ₁ ⁰ [Ag1MI] ⁺	lgβ ₂ ⁰ [Ag(1MI) ₂] ⁺	lgβ ₃ ⁰ [Ag(1MI) ₃] ⁺
0,00	6,27±0,02 [15]	9,71±0,03 [15]	12,31±0,03 [15]
0,10	5,38±0,04	8,73±0,11	11,82±0,06
0,25	6,64±0,17	9,90±0,41	12,88±0,30
0,50	7,83±0,21	10,19±0,04	12,95±0,15

Из данных табл. 5 видно, что для 1-метил-2-меркапто-имидазольных комплексов серебра в водно-этанольных растворителях зависимость lgβ_i⁰ = f(χ_{EtOH}) экстремальна с минимумом при концентрации спирта 0,10 мол. доли. В целом, для всех комплексных форм устойчивость при переходе от воды к водно-этанольному растворителю возрастает. Так, для [Ag(1МИ)]⁺ устойчивость при переходе от воды к водно-спиртовому растворителю, содержащему 0,50 мол. доли спирта, увеличивается на 1,24 логарифмических единицы. Аналогичное влияние состава водно-этанольного растворителя на устойчивость комплексов кадмия(II) с 2-метилимидазолом установлено в работе [28].

Подробно влияние растворителя на устойчивость комплексов можно показать при анализе сольватационных вкладов каждого из участников равновесия комплексообразования в изменение энергии Гиббса реакции при переносе из воды в

водно-этанольный растворитель. Значения изменений энергии Гиббса переноса 1-метил-2-меркаптоимидазола, иона серебра (I), реакции образования комплексов, а также комплексных частиц при разных соотношениях водно-этанольного растворителя приведены в табл. 6.

Таблица 6

Значение изменения энергии Гиббса переноса 1-метил-2-меркаптоимидазола, иона серебра, ступенчатых реакций комплексообразования и образования комплексных частиц при разных соотношениях водно-этанольного растворителя. T=298,15 K
Table 6. Value of the change in the Gibbs energy of transfer of 1-methyl-2-mercaptoimidazole, silver ion, step reactions of complex formation, and formation of complex particles at different ratios of water-ethanol solvent, T=298.15 K

$\Delta_{tr}G^0$	χ_{EtOH} , МОЛ. ДОЛИ		
	0,10	0,25	0,50
$\Delta_{tr}G^0_{1MI}$	2,29	1,10	0,78
$\Delta_{tr}G^0_{Ag^+}$ [27]	-2,30	-1,40	0,10
$\Delta_{tr}G^0_{r1}$	5,10	-2,10	-8,90
$\Delta_{tr}G^0_{r2}$	5,80	-1,10	-2,70
$\Delta_{tr}G^0_{r3}$	2,70	-3,40	-3,80
$\Delta_{tr}G^0[Ag(1MI)]^+$	5,40	-1,50	-7,70
$\Delta_{tr}G^0[Ag(1MI)_2]^+$	8,10	0,17	-1,10
$\Delta_{tr}G^0[Ag(1MI)_3]^+$	7,70	-1,00	-0,90

Из данных таблицы видно, что зависимости изменения энергии Гиббса переноса реакций ($\Delta_{tr}G^0_{ri}$) от содержания неводного компонента растворителя для реакций 2, 3 и 4 имеют экстремальный характер. При переходе от воды к водно-этанольному растворителю, содержащему 0,10 мол. доли спирта, величины $\Delta_{tr}G^0_{ri}$ возрастают, а затем начинают уменьшаться.

На рис. 4 представлен анализ влияния водно-этанольного растворителя на изменение энергии Гиббса переноса реакции образования монокомплекса иона серебра (I) с 1МИ и на изменение энергии Гиббса сольватации участников комплексообразования.

Во всей области составов водно-этанольного растворителя наблюдается компенсационный эффект сольватационных вкладов центрального иона и лиганда в изменение устойчивости. В результате, изменения сольватного состояния комплексной частицы $[Ag(1MI)]^+$ определяют устойчивость комплекса. Такое соотношение сольватационных вкладов существенно отличается от закономерностей, установленных при изучении влияния состава и природы водно-органических растворителей на термодинамику реакций комплексообразования ионов d-металлов с лигандами амина-

карбоксилатного типа и краун-эфирами [29]. Вероятно, эти отличия обусловлены природой лиганда, поскольку координация молекул 1МИ к иону серебра(I) происходит посредством атома серы [26].

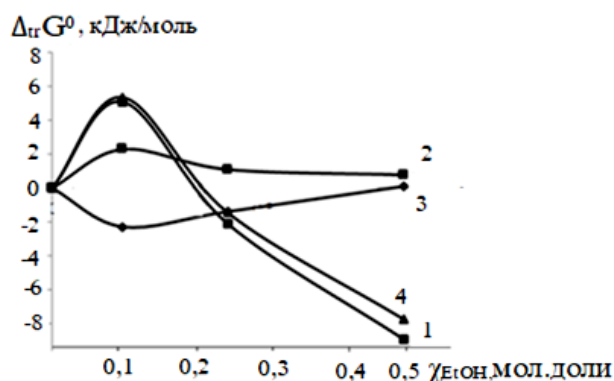


Рис. 4. Влияние водно-этанольного растворителя на энергии Гиббса переноса реакции образования монокомплекса иона серебра (I) с 1МИ, реагентов и продуктов реакции: 1- $\Delta_{tr}G^0_{r1}$; 2- $\Delta_{tr}G^0_{1MI}$; 3- $\Delta_{tr}G^0_{Ag^+}$; 4- $\Delta_{tr}G^0[Ag(1MI)]^+$

Fig. 4. Influence of a water-ethanol solvent on the Gibbs energy of transfer of the reaction of formation of a monocomplex of silver (I) ion with 1MI, reagents and reaction products: 1- $\Delta_{tr}G^0_{r1}$; 2- $\Delta_{tr}G^0_{1MI}$; 3- $\Delta_{tr}G^0_{Ag^+}$; 4- $\Delta_{tr}G^0[Ag(1MI)]^+$

Таким образом, в данной работе установлено влияние водно-этанольного растворителя на термодинамические параметры сольватации 1МИ, протонирования 1МИ и устойчивости комплексов иона серебра (I) с 1МИ. Полученные данные иллюстрируют возможность практического применения водно-этанольных растворителей для получения более устойчивых комплексов тиаомидных лигандов с ионами серебра(I) по сравнению с водными растворами при содержании этанола $\chi_{EtOH} = 0,20-0,50$ мол. доли. Продолжение исследований процессов комплексообразования с участием тиаомидных лигандов представляется перспективным с целью установления новых закономерностей, обладающих предсказательной силой.

Работа выполнена в Научно-исследовательском институте Таджикского Национального Университета в рамках государственного задания РТ, проект №ГР011900081. Обсуждение результатов проведено совместно при поддержке государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (проект FZZW-2020-0009).

The work was carried out at the Research Institute of Tajik National University within the framework of the state task of the Republic of Tajikistan, project No. GR011900081. The results were discussed jointly with the support of the state task of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project FZZW-2020-0009).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence of a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

REFERENCES

1. **Машковский М.Д.** Лекарственные средства. М.: Изд. Умеринков. 2020. 1216 с.
2. **Sonali Saha., Malik M.M., Qureshi M.S.** Comparative Study of Synergistic Effects of Antibiotics with Triangular Shaped Silver Nanoparticles, Synthesized Using UV-Light Irradiation, on Staphylococcus aureus and Pseudomonas aeruginosa. *J. Biomater. Nano-Biotechnol.* 2014. V. 5. N 3. P. 186-193. DOI: 10.4236/jbnb.2014.53022.
3. **Nesrin Akkoyun Kayran, Melih Üçer, Ali Ender Ofloğlu.** Efficiency of silver-coated titanium alloy screws in the prevention of implant-associated infections. *J. Turkish Spinal Surgery.* 2021. 32(2). P. 84-90. DOI: 10.4274/jtss.galenos.2021.46855.
4. **Ximei Xiao, Enyang Liu, Jinlong Shao, Shaohua Ge.** Advances on biodegradable zinc- silver-based alloys for biomedical applications. *J. Appl. Biomater. Funct. Mater.* 2021. V. 19. P. 1-11. DOI: 10.1177/22808000211062407.
5. **Lansdawn A.B.G.** Silver in Health Care: Antimicrobial Effects and Safety in Use. Cambridge. 2010. P. 262. DOI: 10.1039/9781849731799.
6. **Bellantone M., Williams H.D., Hench L.L.** Broad-Spectrum Bactericidal Activity of Ag₂O-Doped Bioactive Glass. *Antimicrob. Agents Chemother.* 2020. V. 46. N 6. P. 1940. DOI: 10.1128/AAC.46.6.1940-1945.2002.
7. **Juliana Mattos Corrêa, Matsuyoshi Mori, Heloísa Lajas Sanches, Adriana Diboda Cruz, Edgard Poiate Jr., Isis Andréa Venturini Pola Poiate.** Silver Nanoparticles in Dental Biomaterials. *Int. J. Biomater.* 2015. P. 9. DOI: 10.1155/2015/485275.
8. **Sathish Sundar Dhilip Kumar, Naresh Kumar Rajendran, Nicolette Nadene Houreld, Heidi Abrahamse.** Recent Advances on Silver Nanoparticle and Biopolymer Based Biomaterials for Wound Healing Applications. *Int. J. Biolog. Macromolec.* 2018. V. 115. P.165-175. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2018.04.003.
9. **Abubaker Hamad, Khawla S., Khashan, Aseel Hadi.** Silver Nanoparticles and Silver Ions as Potential Antibacterial Agents. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 2020. V. 30. P. 4811-4828. DOI: 10.1007/s10904-020-01744-x.
10. **Shaojun Huang, Chengzhang Ma, Chao Li, Chungang Min, Ping Du, Yi Xia, Chaofen Yang, Qiuling Huang.** Facile Synthesis, Characterization of Poly-2-mercapto-1,3,4-thiadiazole Nanoparticles for Rapid Removal of Mercury and Silver Ions from Aqueous Solutions. *Polymers.* 2018. 10. P. 150. DOI: 10.3390/polym10020150.
11. **Аминджанов А.А., Бекназарова Н.С.** Координационные соединения рения (V) с амидными и тиоамидными лигандами, аспекты их применения. Душанбе: 2021. 328 с.
12. **Черкасова Т.Г., Черкасова Е.В., Исакова И.В., Татарина Э.С., Санникова В.А., Мизинкина Ю.А.** Координационные соединения металлов с никотиновой кислотой и ее производными. *Вестн. Кузбас. гос. техн. ун-та.* 2020. № 1. С. 76-84. DOI: 10.26730/1999-4125-2020-1-76-84.
13. **Kustov A.V., Belykh D.V., Smirnova N.L., Khudyaeva I.S., Berezin D.B.** Partition of methylphosphoribide a, dioxidine and their conjugate in the 1-octanol/phosphate saline buffer biphasic system. *J. Chem. Thermodyn.* 2017. 115. P. 302-306. DOI: 10.1016/j.jct.2017.07.031.
14. **Kustov A.V., Privalov O.A., Strelnikov A.I., Koifman O.I., Lubimtsev A.V., Morshnev Ph.K., Moryganova T.M., Kustova, T.V., Berezin D.B.** Transurethral resection of non-muscle invasive bladder tumors combined with fluorescence diagnosis and photodynamic therapy with chlorin
1. **Mashkovsky M.D.** Medicines. M.: Izd. Umerinkov. 2020. 1216 p. (in Russian).
2. **Sonali Saha., Malik M.M., Qureshi M.S.** Comparative Study of Synergistic Effects of Antibiotics with Triangular Shaped Silver Nanoparticles, Synthesized Using UV-Light Irradiation, on Staphylococcus aureus and Pseudomonas aeruginosa. *J. Biomater. Nano-Biotechnol.* 2014. V. 5. N 3. P. 186-193. DOI: 10.4236/jbnb.2014.53022.
3. **Nesrin Akkoyun Kayran, Melih Üçer, Ali Ender Ofloğlu.** Efficiency of silver-coated titanium alloy screws in the prevention of implant-associated infections. *J. Turkish Spinal Surgery.* 2021. 32(2). P. 84-90. DOI: 10.4274/jtss.galenos.2021.46855.
4. **Ximei Xiao, Enyang Liu, Jinlong Shao, Shaohua Ge.** Advances on biodegradable zinc- silver-based alloys for biomedical applications. *J. Appl. Biomater. Funct. Mater.* 2021. V. 19. P. 1-11. DOI: 10.1177/22808000211062407.
5. **Lansdawn A.B.G.** Silver in Health Care: Antimicrobial Effects and Safety in Use. Cambridge. 2010. P. 262. DOI: 10.1039/9781849731799.
6. **Bellantone M., Williams H.D., Hench L.L.** Broad-Spectrum Bactericidal Activity of Ag₂O-Doped Bioactive Glass. *Antimicrob. Agents Chemother.* 2020. V. 46. N 6. P. 1940. DOI: 10.1128/AAC.46.6.1940-1945.2002.
7. **Juliana Mattos Corrêa, Matsuyoshi Mori, Heloísa Lajas Sanches, Adriana Diboda Cruz, Edgard Poiate Jr., Isis Andréa Venturini Pola Poiate.** Silver Nanoparticles in Dental Biomaterials. *Int. J. Biomater.* 2015. P. 9. DOI: 10.1155/2015/485275.
8. **Sathish Sundar Dhilip Kumar, Naresh Kumar Rajendran, Nicolette Nadene Houreld, Heidi Abrahamse.** Recent Advances on Silver Nanoparticle and Biopolymer Based Biomaterials for Wound Healing Applications. *Int. J. Biolog. Macromolec.* 2018. V. 115. P.165-175. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2018.04.003.
9. **Abubaker Hamad, Khawla S., Khashan, Aseel Hadi.** Silver Nanoparticles and Silver Ions as Potential Antibacterial Agents. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 2020. V. 30. P. 4811-4828. DOI: 10.1007/s10904-020-01744-x.
10. **Shaojun Huang, Chengzhang Ma, Chao Li, Chungang Min, Ping Du, Yi Xia, Chaofen Yang, Qiuling Huang.** Facile Synthesis, Characterization of Poly-2-mercapto-1,3,4-thiadiazole Nanoparticles for Rapid Removal of Mercury and Silver Ions from Aqueous Solutions. *Polymers.* 2018. 10. P. 150. DOI: 10.3390/polym10020150.
11. **Aminjanov A.A., Beknazarova N.S.** Rhenium (V) coordination compounds with amide and thioamide ligands, aspects of their application. Dushanbe: 2021. 328 p. (in Russian).
12. **Cherkasova T.G., Cherkasova E.V., Isakova I.V., Tatari-nova E.S., Sannikova V.A., Mizinkina Yu.A.** Coordination compounds of metals with nicotinic acid and its derivatives. *Vest. Kuzbass State Technical University.* 2020. N.1. P. 76-84 (in Russian). DOI: 10.26730/1999-4125-2020-1-76-84.
13. **Kustov A.V., Belykh D.V., Smirnova N.L., Khudyaeva I.S., Berezin D.B.** Partition of methylphosphoribide a, dioxidine and their conjugate in the 1-octanol/phosphate saline buffer biphasic system. *J. Chem. Thermodyn.* 2017. 115. P. 302-306. DOI: 10.1016/j.jct.2017.07.031.
14. **Kustov A.V., Privalov O.A., Strelnikov A.I., Koifman O.I., Lubimtsev A.V., Morshnev Ph.K., Moryganova T.M., Kustova, T.V., Berezin D.B.** Transurethral resection of non-muscle invasive bladder tumors combined with fluorescence diagnosis and photodynamic therapy with chlorin e6-type photosensitizers. *J. Clin. Med.* 2022. 11. P. 233. DOI: 10.3390/jcm11010233.

- еб-type photosensitizers. *J. Clin. Med.* 2022. 11. P. 233. DOI: 10.3390/jcm11010233.
15. **Содатдинова А.С., Абдурахмонов Б.Ф.** Термодинамика комплексообразования Ag(I) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом. *Вестн. Таджик. нац. ун-та. Сер. естеств. наук.* 2020. № 4. С. 301-310. DOI: 10.51884/2413-452X_2020_4_302.
 16. **Шарнин В.А., Усачева Т.Р., Кузьмина И.А., Гамов Г.А., Александрийский В.В.** Комплексообразование в неводных средах: сольватационный подход к описанию роли растворителя. М.: URSS. 2019. 304 с.
 17. **Мирзохонов Д.Ч., Мабаткадамзода К.С., Сафармамадов С.М.** Комплексообразование кадмия(II) с 1-метил-2-меркапто-имидазолом в водно-спиртовых растворах. *Изв. СПбГТИ(ТУ).* 2018. № 44. С. 3-5.
 18. **Куранова Н., Кабиров Д.Н., Кашина О.В., Фам Тхи Лан., Усачева Т.Р.** Термодинамика сольватации кверцетина в растворителе вода-диметилсульфоксид. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 10. С. 23-28. DOI: 10.6060/ivkkt.20206310.6285.
 19. **Сафармамадов С.М., Каримова З.И., Баходуров Ю.Ф., Мабаткадамзода К.С.** Комплексообразование серебра(I) с 2-меркаптобензимидазолом в водно-этанольных растворах. *Журн. физич. химии.* 2020. Т. 94. № 6. С. 844-849. DOI: 10.1134/S0036024420060199.
 20. **Mehkov A.N., Gamov G.A.** KEV: a free software for calculating the equilibrium composition and determining the equilibrium constant using UV-Vis and potentiometric data. *Talanta.* 2019. V. 198. P. 200. DOI: 10.1016/j.talanta.2019.01.107.
 21. **Arnett E.M., Bentrude W.G., Burke J.J., Mcc Duggleby P.** Solvent effects in organic chemistry. V. Molecules ions, and transition states in aqueous – ethanol. *J. Amer. Chem. Soc.* 1965. V. 87. N 7. P. 1541-1552. DOI: 10.1021/ja01085a024.
 22. **Tuhin Pradhan., Piue Ghoshal., Ranjit Biswas.** Structural transition in alcohol–water binary mixtures: A spectroscopic study. *J. Chem. Sci.* 2008. V. 120. N 2. P. 275–287. DOI: 10.1007/s12039-008-0033-0.
 23. **Шарнин В.А., Усачева Т.Р., Кузьмина И.А., Гамов Г.А., Александрийский В.В.** Комплексообразование в неводных средах. Сольватационный подход к описанию роли растворителя. М.: URSS. ЛЕНАНД. 2019. 304 с.
 24. **Содатдинова А.С., Сафармамадзода С.М.** Кислотно-основные свойства 1-метил-2-меркаптоимидазола. *Вестн. Таджик. нац. ун-та.* 2021. № 1. С. 145-157. DOI: 10.51884/2413-452X_2021_1_145.
 25. **Куранова Н.Н., Душина С.В., Шаринин В.А.** Влияние водно-этанольного растворителя на комплексообразование и протолитические равновесия в растворах никотиновой кислоты. *Журн. неорган. химии.* 2008. Т. 53. № 12. С. 2076-2080. DOI: 10.1134/S0036023608120188.
 26. **Jos Sergio Casas, Emilia Garcia Martfnez, Agustfn Sfinchez, Angeles Sanchez Gonzalez, Jos Sordo, Umberto Casellato, Rodolfo Graziani.** Complexes of Ag(I) with 1-methyl-2(3H)-imidazolinethione. The crystal structure of tris [1-methyl-2(3H)-imidazolinethione]-silver(I) nitrate. *Inorg. Chim. Acta.* 1996. P. 117-123. DOI: 10.1016/0020-1693(95)04729-8.
 27. **Бахроми Д., Сафармамадзода С.М., Фрицкий И.О., Мубораккадамов Д.А.** Комплексообразование H[AuCl₄] с 2-метил-имидазолом. *Журн. неорган. химии.* 2021. Т. 66. № 6. С. 721-728. DOI: 10.31857/S0044457X21060040.
 28. **Сафармамадов С.М., Мирзохонов Д.Ч., Мабаткадамзода К.С.** Комплексообразование кадмия (II) с 2-метилимидазолом в водных и водно-спиртовых растворах. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 10. С. 36-45. DOI: 10.6060/ivkkt.20206310.6201.
 29. **Крестов Г.А., Афанасьев В.Н., Агафонов А.В.** Комплексообразование в неводных растворах (проблемы химии растворов). М.: Наука. 1989. 256 с.
 15. **Sodatdinova A.S., Abdurakhmonov B.F.** Thermodynamics of Ag(I) complex formation with 1-methyl-2-mercaptoimidazole. *Vest. Tajik Nat. Univ. Nat. Sci. Ser.* 2020. N 4. P. 301-310 (in Russian). DOI: 10.51884/2413-452X_2020_4_302.
 16. **Sharnin V.A., Usacheva T.R., Kuzmina I.A., Gamov G.A., Alexandrinski V.V.** Complexation in Non-Aqueous Media: A Solvation Approach to Describing the Role of a Solvent. М.: URSS. 2019. 304 p. (in Russian).
 17. **Mirzokhonov D.Ch., Mabatkadamzoda K.S., Safarmamadov S.M.** Complex formation of cadmium(II) with 1-methyl-2-mercapto-imidazole in water-alcohol solutions. *Izv. SPbGTI (TU.)* 2018. N 44. P. 3-5 (in Russian).
 18. **Kuranova N., Kabirov D.N., Kashina O.V., Pham Thi Lan., Usacheva T.R.** Thermodynamics of solvation of quatzetin in a water-dimethyl sulfoxide solvent. *ChemChemTech [Izv.Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2020. V. 63. N 10. P. 23-28 (in Russian). DOI: 106060/ivkkt.20206310.6285.
 19. **Safarmamadov S.M., Karimova Z.I., Bakhodurov Y.F., Mabatkadamzoda K.S.** Complexation of silver(I) with 2-mercaptobenzimidazole in aqueous ethanol solutions. *Zhurn. Fizich. Khim.* 2020. V. 94. N 6. P. 844-849 (in Russian). DOI: 10.1134/S0036024420060199.
 20. **Mehkov A.N., Gamov G.A.** KEV: a free software for calculating the equilibrium composition and determining the equilibrium constant using UV-Vis and potentiometric data. *Talanta.* 2019. V. 198. P. 200. DOI: 10.1016/j.talanta.2019.01.107.
 21. **Arnett E.M., Bentrude W.G., Burke J.J., Mcc Duggleby P.** Solvent effects in organic chemistry. V. Molecules ions, and transition states in aqueous – ethanol. *J. Amer. Chem. Soc.* 1965. V. 87. N 7. P. 1541-1552. DOI: 10.1021/ja01085a024.
 22. **Tuhin Pradhan., Piue Ghoshal., Ranjit Biswas.** Structural transition in alcohol–water binary mixtures: A spectroscopic study. *J. Chem. Sci.* 2008. V. 120. N 2. P. 275–287. DOI: 10.1007/s12039-008-0033-0.
 23. **Sharnin V.A., Usacheva T.R., Kuz'mina I.A., Gamov G.A., Aleksandriiskii V.V.** Complex formation in non-aqueous media. Solvation approach to the description of the role of the solvent. М.: URSS, LENAND. 2019. 304 p. (in Russian).
 24. **Sodatdinova A.S., Safarmamadzoda S.M.** Acid-base properties of 1-methyl-2-mercaptoimidazole. *Vest. Tajik Nat. Univ.* 2021. N 1. P. 145-157 (in Russian). DOI: 10.51884/2413-452X_2021_1_145.
 25. **Kuranova N.N., Dushina S.V., Sharinin V.A.** Effect of water-ethanol solvent on complexation and protolytic equilibria in nicotinic acid solutions. *Zhurn. Neorg. Khim.* 2008. V. 53. N 12. P. 2076-2080 (in Russian). DOI: 10.1134/S0036023608120188.
 26. **Jos Sergio Casas, Emilia Garcia Martfnez, Agustfn Sfinchez, Angeles Sanchez Gonzalez, Jos Sordo, Umberto Casellato, Rodolfo Graziani.** Complexes of Ag(I) with 1-methyl-2(3H)-imidazolinethione. The crystal structure of tris [1-methyl-2(3H)-imidazolinethione]-silver(I) nitrate. *Inorg. Chim. Acta.* 1996. P. 117-123. DOI: 10.1016/0020-1693(95)04729-8.
 27. **Bahromi D., Safarmamadzoda S.M., Fritsky I.O., Muborakkadamov D.A.** Complex formation of H[AuCl₄] with 2-methylimidazole. *Zhurn. Neorg. Khim.* 2021. V. 66. N 6. P. 721-728 (in Russian). DOI: 10.31857/S0044457X21060040.
 28. **Safarmamadov S.M., Mirzokhonov D.Ch., Mabatkadamzoda K.S.** Complex formation of cadmium (II) with 2-methylimidazole in aqueous and water-alcohol solutions. *ChemChemTech [Izv.Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2020. V. 63. N 10. P. 36-45 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20206310.6201.
 29. **Krestov G.A., Afanasev V.N., Agafonov A.V.** Complex formation in non-aqueous solutions (problems of solution chemistry). М.: Nauka. 1989. 256 p. (in Russian).

Поступила в редакцию (Received) 18.04.2022

Принята к опубликованию (Accepted) 24.05.2022