

Шыйтыева Н.

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ И СТРОЕНИЕ БЕНЗИМИДАЗОЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Shyityeva N.

SPECTROSCOPIC AND QUANTUM-CHEMICAL STUDY OF PROPERTIES AND STRUCTURE OF BENZIMIDAZOLE COMPLEXES

УДК: 539.293:539.55 (575.2) (04)

Выполнено детальное и обоснованное отнесение колебательных частот бензимидазола на основе анализа его нормальных частот с использованием квантово-химических расчетов: определены области его основных колебательных частот: $\nu(C=N)$, $\nu(C=C)$, $\delta_{цикл}$, $\rho_{цикл}$, ν_{NH} , ν_{CH} , ρ_{CH} .

На основе сравнительного анализа колебательных спектров комплексных соединений бензимидазола с нитратами Cu (II), Co (II), Zn (II) и Ni (II) и некоординированного лиганда установлено, что бензимидазол проявляет себя как монодентатной лиганд, координируясь с комплексообразователем через атом азота пиридинового типа.

Показано, что геометрия координационного полиэдра комплексов определяется природой иона металла и ацидолиганда, а также дентатностью гетероциклического лиганда. В результате исследований установлено образование искаженно-октаэдрического $Co(NO_3)_2 \cdot 2C_7H_6N_2$ и искаженно-тетраэдрические $Me(NO_3)_2 \cdot 2C_7H_6N_2 \cdot 2H_2O$, где $Me=Cu$ (II), Zn (II), Ni (II)-комплексные соединения.

Detailed and grounded attributing of vibration frequencies of benzimidazole was conducted on the base of analysis of its normal frequencies with use of quantum chemical calculations: the fields of its main vibration frequencies were determined: $\nu(C=N)$, $\nu(C=C)$, δ_{cycl} , ρ_{cycl} , ν_{NH} , ν_{CH} , ρ_{CH} .

On the base of comparative analysis of vibration spectra of benzimidazole complex compounds with Cu (II), Co (II), Zn (II) and Ni (II) nitrates and uncoordinated ligand it was established that benzimidazole displays itself as monodentate ligand binding with complex forming agent through nitrogen atom of pyridine type.

It was shown that geometry of coordination polyhedra of complexes is defined by nature of metal ion and acidoligand and also by dentatness of heterocyclic ligand. In result of investigations the formation of distorted octahedral complex compound of $Co(NO_3)_2 \cdot 2C_7H_6N_2$ and distorted tetrahedral complex compound of $Me(NO_3)_2 \cdot 2C_7H_6N_2 \cdot 2H_2O$, where $Me=Cu$ (II), Zn (II), Ni (II)-was established.

В последнее время значительно возрос интерес к органическим гетероциклическим соединениям содержащим N,O,S-донорные центры. Комплексы с их участием имеют большое значение в современной бионеорганической химии в связи с возможностью создания на их основе стереохимических фиксированных структур и моделей активных центров металлокомплексов.

Одним из них является бензимидазол, который является азотистым гетероциклическим

органическим основанием и способен образовывать комплексы с неорганическими солями, благодаря локализации наибольшего π -электронного заряда на пиридиновом N-атоме [1].

Объектом исследования настоящей работы являются комплексы металлов с бензимидазолом. В качестве лиганда в исследуемых объектах не случайно выбран бензимидазол т.к. в последние годы появилось множество научных публикаций о биологической и терапевтической его активности, также бензимидазол способствует стимулированию роста бактерий, обладает антималярийной и антигельминтной активностью, может служить антисептиком локального действия [2], а в присутствии металл - ионов «биометаллов» медь (II), кобальт (II), никель (II), цинк (II) вышеотмеченные свойства еще больше усиливается. Таким образом, в результате взаимодействия бензимидазола с нитритами следует ожидать образование множества новых химических соединений с новыми фармакологическими свойствами, что позволяет расширить возможность выбора медицинских препаратов с улучшенными качествами, чем исходные компоненты.

С целью определения условий образования новых соединений ранее были изучены [3,4] фазовые равновесия бензимидазола с нитратами меди, кобальта, никеля и цинка в водно-насыщенной среде при 30⁰С. В результате были установлено образование твердых фаз состава $Co(NO_3)_2 \cdot 2C_7H_6N_2$ и $Me(NO_3)_2 \cdot 2C_7H_6N_2 \cdot 2H_2O$, $Me=Cu$ (II), Zn (II) и Ni (II). В [3,4] описаны методика исследования и изучены физико-химические свойства комплексов методами электронного термического и рентгенофазового анализов.

Как известно, в молекуле бензимидазола имеются два вида атомов азота, один из которых «пиррольный», а другой – «пиридиновый». Бензимидазол проявляет ароматический характер, т.к. обладает десятью π -электронами – по одному от каждого из смеси атомов углерода, одним от «пиридинового» и двумя от «пиррольного» азота, участвует в π -сопряжении с гетеролитической системой, вследствие чего атом азота приобретает кислый характер.

У «пиридинового» атома азота остается свободная пара электронов, которая и обуславливает

его основные свойства, т.е. способность данного атома азота легко подвергаться протонированию и комплексообразованию. Наличие нескольких гетероатомов квазиароматической π -системы предполагает поведение бензимидазолов как полидентатных лигандов. В этой связи, первостепенным является вопрос о месте локализации координационной связи, или их так называемой, конкурентной координации [5].

Предполагается, что в зависимости от металла и условий проведения реакции координационная связь может быть локализована на пиридиновом N- атоме [6,7] или π -системе [8,9].

Вместе с тем, анализ многочисленных литературных данных позволяет утверждать, что бензимидазол является монодентатным лигандом с единственным центром локализации координационной связи – атомом азота пиридинового типа [10,11].

Этот вывод обоснован не только теоретически [1] (локализацией наибольшего π -электронного заряда на пиридиновом N- атоме) но и, прямыми рентгеноструктурными [12], ЯМР [13], ИК [14,15] и УФ [16] спектроскопическими исследованиями.

В настоящей работе квантовохимический расчет нами был использован для определения корректности экспериментально полученных ИКС данных с теоретически рассчитанными данным, а также для определения конкурентной координацией свойств электродонорных атомов бензимидазола и прогнозе возможности образования комплексных соединений между реагирующими в системах компонентами.

Поэтому, чтобы сделать детальное и обоснованное отнесение колебательного спектра бензимидазола, нами выполнен анализ его нормальных частот с использованием квантовохимических расчетов. Также проведен сравнительный анализ колебательных (ИК) спектров бензимидазола и его комплексных соединений с нитратами кобальта, никеля, меди и цинка с целью определения места локализации координационной связи.

ИК спектры изученных соединений регистрировали в средней области ($4200-100\text{см}^{-1}$) в виде прессованных под вакуумом таблеток с KBr (1:200) на дифракционном спектрофотометре «ИКС-29».

Квантовохимические расчеты проведены полуэмпирическим методом MINDO/3 [5,6] с использованием комплекса программ «AMPAC» на IBM PC/AT-486.

В табл.1 представлены и рассчитанные колебательные частоты бензимидазола и их отнесения на основе анализа нормальных частот. В табл.2 приведены рассчитанные заряды на атомах, а на схеме рассчитанные порядки связей, которые сравниваются с аналогичными данными для имидазола.

Колебательный спектр бензимидазола, которому соответствуют 39 фундаментальных частот согласно числу атомов в молекуле, представляет весьма сложную картину.

Как и следовало ожидать, расчет дает одну частоту валентных колебаний N-H групп, ν N-H¹, и пять частот валентных колебаний C-H связей – одной имидазольного спектра бензимидазола, снятого в твердой фазе (KBr), отсутствует поглощение, обусловленное валентными колебаниями свободных NH групп (-3450см^{-1}); но в интервале $3200-2400\text{см}^{-1}$ наблюдается широкая, интенсивная полоса с максимумами при $3125, 3110, 3075, 3050, 3010, 2975, 2860, 2790, 2745, 2550\text{см}^{-1}$.

Значительный сдвиг ν N-H в низкочастотную область указывает то, что в кристаллическом состоянии молекулы бензимидазола ассоциированы благодаря образованию водородных связей – NH...N=.

Из схемы видно, что в бензимидазоле порядки связей бензольного цикла становятся неравноценными, а имидазольного цикла – менее выровненными вследствие сопряжения C=C связей бензольного цикла с C=N связями имидазольного цикла. При этом порядки общей и смежных с имидазольным циклом C=C связей бензольного цикла становятся меньше полуторных (равны ~1,260); порядок связи C2=N3 возрастает и становится еще более выше порядков других связей имидазольного цикла и близким к двойным (1,600), в то время как порядки остальных C-N связей близки к одинарным (1,095-1,162). Следовательно, в спектре бензимидазола должна наблюдаться серия полос, связанных с валентными колебаниями циклических C=C, C=N и C-N связей, в довольно широком диапазоне частот.

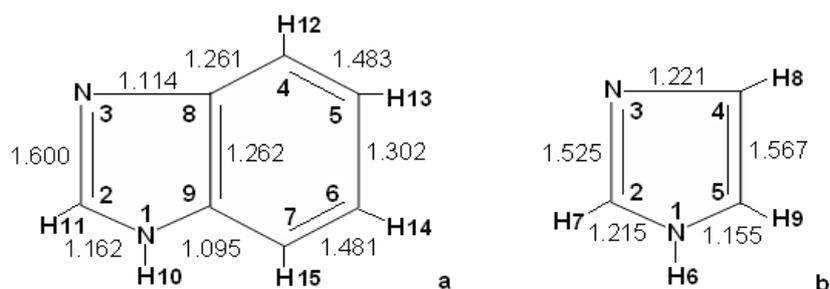


Рис. 1. Нумерация атомов и рассчитанные (по MINDO/3) порядки связей молекул бензимидазола (а) и имидазола (b).

Выполненный нами расчет не дает ни одной частоты в области 1700-1800 см^{-1} . Рассчитанные частоты ν_7 и ν_8 могут быть вполне однозначно отнесены к экспериментально наблюдаемым полосам при 1620 и 1580 см^{-1} (учитывая, что метод MINDO/3 завышает частоты в данной области на $\sim 50\text{-}80 \text{ см}^{-1}$)[168-170]. К тому же известно [7], что для ароматических соединений все полосы в области 2000-1650 см^{-1} могут быть с достаточной точностью отнесены к результирующим, составляющим полосам основных частот внеплоскостных колебаний, лежащих между 100 и 700 см^{-1} , полоса поглощения, наблюдаемая в спектре бензимидазола около 1765 см^{-1} , может быть отнесена к составной основных колебательных мод $\nu_{21} + \nu_{26}$ ($970^{-1} + 775 \text{ см}^{-1}$).

Таблица 1

Экспериментальные и рассчитанные колебательные частоты (ν , см^{-1}) бензимидазола

N	Эксперимент	Расчет	Отнесение
1	2	3	4
ν_1	3460* 3200-2400(KBr)	3624	ν N-H
ν_2	3100-3000	3498	ν (C-H) _{ph}
ν_3		3486	ν (C-H) _{ph}
ν_4		3478	ν (C-H) _{ph}
ν_5		3472	ν (C-H) _{ph}
ν_6		3432	ν (C-H) _{Im}
ν_7	1610,1605	1698	$\nu_{\text{цикл}}$ (C4=C8, C4=C5, C5=C6, C6=C7, C7=C9, C9-N1, C8=C9) * *
ν_8	1580	1670	$\nu_{\text{цикл}}$ (C4=C8, C4=C5, C5=C6, C8=C9, C9-N1, C8-N3) $\nu_{\text{цикл}}$ (C2=C3, C2= N1 C8=C9)
ν_9	1495	1551	$\nu_{\text{цикл}}$ (C9=N1, C8= N3 C4=C9, C6=C7)
ν_{10}	1450	1515	$\nu_{\text{цикл}}$ (C8=C9, C4= N5 C6=C7)
ν_{11}	1405	1416	$\nu_{\text{цикл}}$ (C2=N1, C9= N1C2=N3)
ν_{12}	1360	1383	$\nu_{\text{цикл}}$ (C9=N1, C8= N9, C8=N4, C5=C6)
ν_{13}	1310	1349	$\nu_{\text{цикл}}$ (C8=C9, C4= C9 C6=C7)
ν_{14}	1250	1281	$\nu_{\text{цикл}}$ (C8=N3, C5= C6, C7=C9, C6=C7)
ν_{15}	1205	1227	δ (CCH) _{ph} + δ (CNH) _{Im}
ν_{16}	1158	1165	δ (CNH) _{Im} + δ (CCH) _{Ph}
ν_{17}	1135	1152	δ (CCH) _{Ph}
ν_{18}		1103	δ (CCH) _{ph} + δ (CCH) _{Im}
ν_{19}		1098	δ (CCH) _{Ph}
ν_{20}	1015	1077	δ (CCH) _{Im}
ν_{21}	970	1035	$\delta_{\text{цикл}}$
ν_{22}	900	920	ρ (C-H) _{Ph}
ν_{23}	850	860	ρ (C-H) _{Ph}
ν_{24}		837	ρ (C-H) _{Ph}
$\nu_{25} \nu_{26}$		809	ρ (C-H) _{Im}
ν_{27}	775	761	ρ (C-H) _{Ph}
ν_{28}	750	759	ρ (C-H) _{Ph}
ν_{29}		722	$\delta_{\text{цикл}}$ (CNC, NCN) _{Im}
ν_{30}		703	$\tau_{\text{цикл}}$
ν_{31}	640	647	ρ (N-H) _{Im}
ν_{32}	630	631	$\delta_{\text{цикл}}$
ν_{33}	545	535	$\tau_{\text{цикл}}$
ν_{34}		509	δ (CCC) _{Bz}
ν_{35}		502	$\tau_{\text{цикл}}$ (C-N) _{Im}
ν_{36}	425	484	
ν_{37}		396	
ν_{38}		393	
ν_{39}		229	
		202	

** См. нумерацию атомов на рис.1

На основе анализа нормальных частот бензимидазола установлено, что валентным колебаниям циклических C=C, C=N и C-N связей ($\nu_{\text{цикл}}$) в бензимидазоле соответствуют серии полос в интервалах 1620-1580 см^{-1} , 1500-1300 см^{-1} и 1200-1250 см^{-1} . При этом наиболее высокочастотные колебательные частоты средней интенсивности ν_7 1620 см^{-1} и ν_8 1580 см^{-1} обусловлены главным образом валентными колебаниями C=C связей бензольного цикла; а колебательные частоты ν_9 1495 (слабую), ν_{10} 1450, ν_{12} 1360 см^{-1} относятся главным образом к плоскостным деформационным колебаниям C-H групп. Сильные полосы в интервале 800-730 см^{-1} соответствуют внеплоскостным деформационным колебаниям C-H групп. Первая полоса обусловлена ρ C-H имидазольного цикла; вторая полоса расщепляется на две компоненты и относится к ρ C-H бензольного цикла. Колебательная мода ν_{31} 630 см^{-1} соответствует внеплоскостным деформационным колебаниям N-H групп; а колебательная мода ν_{35} 425 см^{-1} связана с торсионными колебаниями имидазольного цикла.

Проведенный нами квантово-химический расчет распределения зарядов на атомах в молекуле бензимидазола (см.табл.2) также показал, что наибольший отрицательный заряд сосредоточен на пиридиновом атоме азота имидазольного цикла, т.е. данный N-атом является наиболее предпочтительным координационным центром при комплексообразовании.

Сравнение ИК- спектров комплексных соединений со спектром нескоординированного бензимидазола в области валентных колебаний циклических C=C, C=N, C-N связей подтверждает выше сделанное теоретическое предположение о месте локализации координационной связи.

Таблица 2

Рассчитанные по MINDO/3 заряды на атомах в молекулах бензимидазола (БЗ) и имидазола (Им) *

	Им	БЗ		БЗ
N1	0,0465	-0,0287	C6	0,0021
C2	0,0833	0,1567	C7	-0,1680
N3	-0,1704	-0,2005	C8	0,0535
C4	0,0128	0,0070	C9	0,0190
C5	-0,0715	-0,1910		

* См. нумерацию атомов на рис.1

При исследовании с помощью колебательной спектроскопии установлено, что спектры полученных комплексов бензимидазола отличаются в основном в областях поглощения ацидолиганда (NO_3^-) в высокочастотной области, соответствующей $\nu_{\text{ОН}}$ и ν_{NH} в низкочастотной области колебаний решетки (600-400 см^{-1}) (рис.2,3;табл.3). Эти отличия

обусловлены тем, что одни комплексы являются гидратированными, другие безводными. Например, нитратные комплексы Ni, Cu, Zn состава 1:2:2 полосы поглощают в области валентных колебаний OH-групп около 3450 см^{-1} , плоскостных деформационных колебаний $\delta(\text{НОН}) \sim 470\text{см}^{-1}$. Это свидетельствует о том, что молекулы воды в этих комплексах находятся в виде кристаллогидратов. Комплексное соединение Co, в спектре которого отсутствуют выше отмеченные полосы поглощения H_2O , является безводным.

Кроме того, различаются способами координации ацидо- лиганда, а также различным пространственным строением полученных металлокомплексов.

В спектрах нитратных комплексов наблюдается высокочастотный сдвиг колебательных частот, связанных с валентными колебаниями имидазольного цикла и ν C=C бензольного цикла, а именно ν_8 на 10-25 см^{-1} , ν_{10} на 15-30 см^{-1} , что указывает на ослабление сопряжения C=N и C=C связей вследствие координации бензимидазола через N- атом пиридинового типа.

Это заключение подтверждается тем, что а) колебательная мода внеплоскостных колебаний имидазольного цикла, ν также смещается в сторону высоких частот на 15-20 см^{-1} б) в высокочастотной области сохраняются полосы валентных колебаний NH групп.

Определить точно способ координации нитрат-ионов с металлами (как монодентатный, халатно-бидентатный или мостиковый бидентатный ацидолиганда) по колебательным спектрам довольно трудно, так как симметрия нитрат -иона в этих структурах отличается незначительно (C_{2v} или C_s симметрия). К тому же в данном случае эта задача усложняется тем, что в области 1500-1300 см^{-1} , характерной для полос ν_3 группы NO_3 , особенно важной для установления типа ее координации, поглощает сам бензимидазол. Однако на основе сравнения спектров нескоординированного бензимидазола и его нитратных комплексов в областях, соответствующих частотам $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$ NO_3 группы можно сделать следующее соображения.

В спектре $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{БЗ}$ в области 1500-1330 см^{-1} полоса высокочастотных колебаний групп NO_3 расщепляется (1470, 1365, 1305 см^{-1}) и разделение полос на $\Delta \nu = 165 \text{см}^{-1}$, а также расщепление ν_1 NO_3 (985,972,954 см^{-1}) свидетельствует [18] о хелатной бидентатной координации нитрат-ионов с кобальтом, что согласуется с литературными данными, согласно которым в нитратокомплексе азотосодержащего лиганда (имидазола) состава 1:2 Co(II) является шестикоординированным [19].

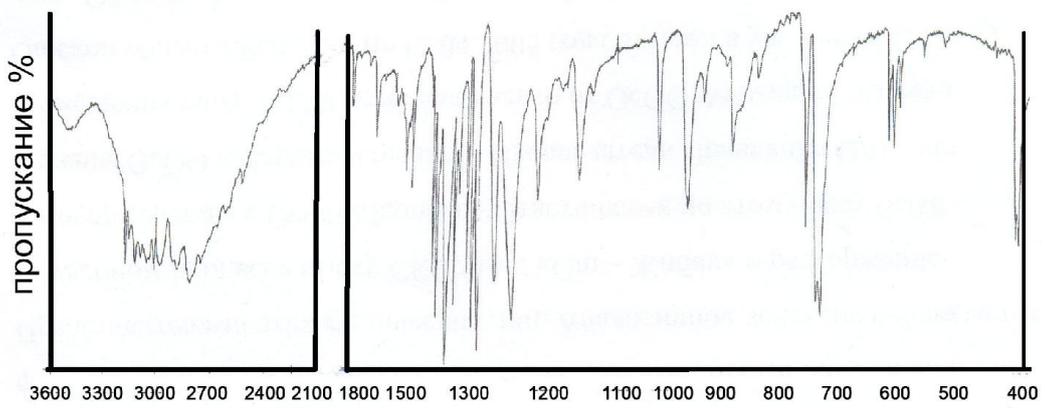


Рис. 2. ИК спектр бензимидазола

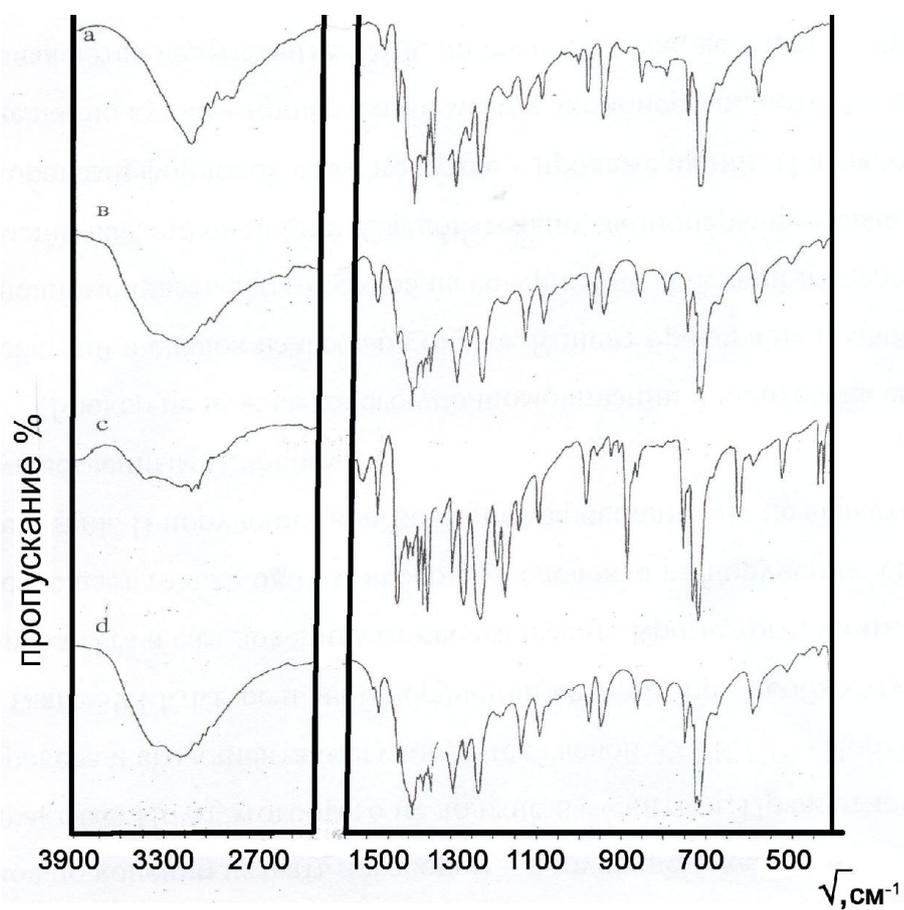


Рис. 3. ИК спектры нитратных комплексов бензимидазола: а- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; в- $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; с- $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; d- $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2$

Таблица 3

Основные колебательные частоты (ν , см^{-1}) бензимидазола и его нитратных комплексных соединений

БЗ	Комплекс Co (1:2)	Комплекс Zn (1:2:2)	Комплекс Си (1:2:2)	Комплекс Ni (1:2:2)	Отнесение
3200-2400	3400-3000	3400-2800	3400-2700	3400-2900	ν NH
1580	1590	1587	1610	1605	ν_8 (цикл)
1450	1472	1470	1480	1475	ν_{10} (цикл)
630	618	620	615	620	ρ NH
425	435	435	438	440	τ (цикл) _{im}
	1470, 1365	1390, 1315	1395, 1310	1390, 1310	ν_3 (NO_3)
	1300				
	985, 972,	1040	1040	1045	ν_1 (NO_3)
	954				
	830	825	830	820	ν_2 (NO_3)
	715	708	705	710	ν_4 (NO_3)
		3440	3450	3420	ν ON
		1635	1640	1650	δ HOH
		460	465	470	ρ H_2O

На основании ИКС данных установлено, что атом кобальта в комплексе $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{БЗ}$ находится в центре октаэдра, образованного гетероатомами азота от двух молекул бензимидазола, координированного по монодентатному типу. Координационный полиэдр дополняется до октаэдра двумя нитрат-ионами, которые выполняют бидентатно-хелатную функцию.

Спектры комплексов меди, никеля и цинка в области $1500\text{-}1300\text{см}^{-1}$ имеют несколько иной вид: широкая полоса сложной формы (смешанных $\nu_{\text{цикл}} + \nu_3 \text{NO}_3$ колебаний) наблюдается в области меньших частот и в менее широком диапазоне $1460\text{-}1330\text{см}^{-1}$. Полоса $\nu_3 \text{NO}_3^-$ групп также расщепляется, но разделение полос незначительное ($\Delta\nu$ равно 85, 80 и 75см^{-1} , соответственно, для Cu, Ni и Zn комплексов), что указывает на монодентатную координацию нитрат-ионов с медью, никелем и цинком.

Таким образом, комплексы бензимидазола с нитратами Cu (II), Zn (II) и Ni (II) состава 1:2:2 имеют искаженно-тетраэдрическую форму, в реализации которых, очевидно, участвуют монодентатно координированные атомы азота пиридинового типа от двух молекул бензимидазола и нитрат – ионов. Молекулы воды находятся во внешней координационной сфере и не связаны с кобальтом.

Сравнительный анализ колебательных спектров бензимидазола и его комплексов с целью определения способа координации бензимидазола с металлами, свидетельствует о смещении в коротковолновую область валентных колебаний $\text{C}=\text{N}$ и $\text{C}=\text{C}$ и внеплоскостных связей ($\nu_8, \nu_{10}, \nu_{11}$) колебаний азольного цикла (ν_{35}) в спектрах этих комплексов, что указывает на ослабление сопряжения $\text{C}=\text{N}$ связей имидазольного цикла с $\text{C}=\text{C}$ связями бензольного цикла, вследствие координации бензимидазола с комплексообразователем через N-атом азота имидазольного цикла. При этом, как видно из табл. 1, сдвиги этих характеристических

частот для комплексов бензимидазола с нитратами меди, никеля, кобальта и цинка (состава 1:1) изменяются в последовательности $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Zn}$, которая совпадает с общепринятым для азотсодержащих лигандов рядом устойчивости Ирвинга-Вильямса.

1. Результаты сравнительного анализа колебательных спектров бензимидазола и его металлокомплексов дают основание утверждать, что бензимидазол проявляет себя как монодентатный лиганд, координируясь с металлами через пиридиновый N-атом имидазольного цикла. Данный вывод обоснован теоретическим расчетом электронного строения бензимидазола, согласно которому наибольший отрицательный заряд сосредоточен на атоме азота пиридинового типа.

2. В зависимости от иона металла сдвиги характеристических частот валентных колебаний циклических $\text{C}=\text{N}$ и $\text{C}=\text{C}$ связей (колебательных частот ν_8 и ν_{10}) для металлокомплексов бензимидазола уменьшается, следуя ряду устойчивости Ирвинга-Вильямса: $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Zn}$.

Литература:

1. Гарновский А.Д., Васильченко И.С. //Успехи химии, 2002, -Т.71. -№1. С.1064.
2. Кукаленко С.С., Бовыкин Б.А., Шестакова С.И., Омельченко А.М//Успехи химии., 1985,-Т-54, №7, - с.1152-1185
3. Дюшеналиева Ч.К., Губайдуллин З.К., Сулайманкулов К.С., Шыйтиева Н. Взаимодействие бензимидазола с солями меди. //Сб. научн. Тр. ИХ иХТ НАН КР., Бишкек, 2002. –С.39-44.
4. Дюшеналиева Ч.К. Синтез, изучение физико-химических свойств комплексов бензимидазола с солями переходных металлов: Дисс...канд.хим. наук. Бишкек 2003г – 153 с
5. Гарновский А.Д., Гарновский Д.А., Васильченко И.С. Конкурентная координация: амбидентатные лиганды в современной химии металлокомплексных соединений. //Успехи химии, 1997. -Т.66. -№5. -С.434-462.

6. Гарновский А.Д., Осипов О.А., Булгарович С.Б. Принципы ЖМКО и проблема конкурентной координации и химии комплексных соединений. // Успехи химии, 1972. -Т.41. - №4. -С.648-678.
7. Гарновский А.Д., Осипов О.А., Панюшин А.Ф. Комплексные соединения металлов с некоторыми азотсодержащими лигандами. //Журнал общей химии, 1966. -Т.36. - №6. -С.1063-1065.
8. Пожарский А.Ф. Теоретические основы гетероциклической химии. -М.: Химия, 1995, -276с.
9. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений, М.: Высш. Школа, 1985.
10. Юнусов К.Н., Гарновский А.Д., Осипов О.А., Виткевич Н.Д. Комплексные соединения бромистого алюминия с имидазолом и его производными. //Журнал неорганической химии, 1970. -Т.15. -№7. - С.1802-1805.
11. Taylor С.Е. , Underhill А.С., Complexes of Co(II) and Ni(II) halides with imidazole. //J. Chem. Soc., -1969. – V.А. -№3. –Р. 368-372.
12. Арбузов Б.А., Аршинова Р.Н., Полежаева Н.А. Синтез и структура гетероциклических соединений содержащих элементы V и VI – групп в цикле. //Изв. АН СССР, сер. химич. - 1983. -Т.11. -С.2507-2534.
13. Воронов В.К., Московская Г.Э., Глухих В.И. ЯМР¹³С комплексов 1-этилбензимидазолов. //Журнал координационной химии, 1978. -Т.4. -№3. -С.350-355.
14. Коршак В.В., Русанов А.А., Болдузев А.И. и др. Квантово-химическая интерпретация донорно-акцепторных свойств ароматических гетероциклов. //Изв. АН СССР, сер. химич. -1983. №3. -С.563-567.
15. Зайцев Б.Е., Гаевская А.Б., Кузнецов С.А. и др. Спектроскопическое и квантово-химическое изучение свойств и строение 5-гидроксибензимидазола //Изв. АН СССР, сер. химич. 1992. -№7. -С.1557-1567.
16. Rabiger D. G., Gouller M.M. The ionization constant and ultraviolet and infrared spectra of 4(7) – and 5(6) halogenated benzimidazoles. //J. Chem. Soc., 1964. - №3. –Р. 915-920.
17. Goodgame M.L., Goodgame M., Hayward P.J. Low energy vibration spectra of some imidazole complexes. // J. Chem. Soc., 1961. –V. 7. - №11. –Р.2447-2451.
18. Наканиси К. ИК спектры и строение органических соединений. -М.: Мир, 1965. – 187 с.
19. Накамото К. ИК спектры и строение органических соединений. -М.: Мир, 1965. – 187 с.

Рецензент: д. хим. н., профессор Кыдынов М.К.