

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ МЕДИ(II) И КОБАЛЬТА(III)
С (5-ЭТОКСИ-1-МЕТИЛБЕНЗИМИДАЗОЛ-2-ИЛ)-
(4-МЕТОКСИФЕНИЛ)МЕТАНОЛОМ:
СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

А.А. Ширяева¹, В.Г. Власенко¹, А.С. Бурлов², Ю.В. Кощиенко², М.А. Кискин³,
А.А. Зубенко⁴, В.Н. Хрусталеv⁵, Я.В. Зубавичус⁶

¹Научно-исследовательский институт физики, Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия
E-mail: anastasia.shiryaeva00@mail.ru

²Научно-исследовательский институт физической и органической химии, Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

³Институт общей и неорганической химии РАН им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия

⁴Северо-Кавказский зональный научно-исследовательский ветеринарный институт – филиал Федерального Ростовского аграрного научного центра, Новочеркасск, Россия

⁵Российский университет дружбы народов (РУДН), Москва, Россия

⁶ЦКП «СКИФ», р.п. Кольцово, Россия

Статья поступила
13.04.2026

С доработки
21.04.2026

Принята к публикации
22.04.2026

Синтезировано новое гетероциклическое соединение, относящееся к классу вторичных спиртов, (5-этокси-1-метилбензимидазол-2-ил)(4-метоксифенил)метанол (**1**) и его комплексы с медью(II) (**2a**, **2b**) и кобальтом(III) (**3**). Строение соединений установлено методами элементного анализа, ИК и ЯМР спектроскопии, а также монокристалльной рентгеновской дифракции. В зависимости от условий кристаллизации ацетата меди(II) с лигандом **1** получены две модификации: **2a** – тетраядерный кубановый кластер Cu_4O_4 (пространственная группа $P2_12_12$), **2b** – цепочечная структура с ядром Cu_2O_2 и ацетатными мостиками (пространственная группа $C2/c$). В обоих случаях лиганд координируется бидентатно-хелатно через атом азота бензимидазольного цикла и атом кислорода депротонированной спиртовой группы. Ацетатные группы в **2a** выступают как внутрикаркасные мостики, а в **2b** выполняют двойную функцию – мостиковую и терминальную. Комплекс **3** представляет собой моноядерное октаэдрическое соединение Co(III) (пространственная группа $R\bar{3}$) с разупорядочением гидроксильного протона. Комплекс меди **2b** проявляет сильную протистотоксичную активность, превышающую активность исходного спирта и препарата сравнения толтразурила. Полученные результаты демонстрируют высокую структурную гибкость лиганда **1** для целенаправленного регулирования координационного строения комплексов на его основе.

DOI: 10.26902/JSC_id169509
EDN: EEFCQR

Ключевые слова: гетероциклические соединения, комплексы меди(II) и кобальта(III), PCA, биологическая активность.

ВВЕДЕНИЕ

Гетероциклические соединения на основе бензимидазола занимают одну из важнейших позиций в фармацевтической химии в связи с их широким применением в терапии различных заболеваний [1–5]. Особый интерес в поиске высокоактивных биологических соединений представляют различные производные бензимидазола и имидазола, содержащие спиртовую группу. Так, производные (1-алкилбензимидазолил-2)фенилметанола демонстрируют антивирусную активность [6–8], (1-метилбензимидазол-2-ил)метанол проявляет антиоксидантные свойства [9], 1-(бензимидазолил-2)этанол и замещенные (1-алкилбензимидазолил-2)дифенилметанола характеризуются антибактериальным, протистоцидным и фунгицидным действием [10, 11]. Среди производных имидазола со спиртовой группой следует отметить такие препараты, как Лозартан и Олмесартан, которые включают спиртовые фрагменты в положениях 4 или 5 имидазольного цикла; данные соединения предназначены для лечения гипертонии [12]. Кроме того, имидазол-содержащие структуры с гидроксильной группой в положении 1 обладают антибактериальной, противогрибковой и противоопухолевой активностью [13].

Азотистые гетероциклы, содержащие спиртовые группы, представляют собой перспективный класс полидентатных лигандов, на основе которых могут быть получены моно-, би- и полиядерные комплексы металлов, представляющие интерес для изучения магнитных свойств и биологической активности. В зависимости от природы металла и лиганда такие комплексы способны демонстрировать ферро- или антиферромагнитное обменное взаимодействие между атомами металлов в би- и полиядерных структурах, что открывает возможности для создания современных материалов широкого функционального назначения.

Для спиртов 1-замещенных имидазола и бензимидазола, содержащих гидроксильную группу в положении 2 гетероциклического кольца, получены и охарактеризованы комплексы меди [9, 14–16], кобальта [17, 18] и никеля [19]. При использовании незамещенных по положению 1 производных бензимидазола синтезированы комплексы меди [20], кобальта [21, 22] и марганца [23], для которых изучены магнитные свойства. Среди полученных соединений выявлены комплексы с антиоксидантной и антимикробной активностью [9, 18].

Следует отметить, что наличие спиртовых групп в структуре указанных соединений позволяет рассматривать их в качестве перспективных полидентатных лигандов, способствующих формированию разнообразных типов координационных соединений. В частности, гидроксильные группы могут выступать в качестве мостиковых фрагментов, соединяя ионы металлов и образуя димерные и полиядерные структуры. При этом характер координации лиганда в значительной степени зависит от природы металла, что открывает широкие возможности для получения комплексов различного строения. Структурное разнообразие образующихся соединений, в свою очередь, обуславливает различия в их физико-химических и биологических свойствах.

В связи с этим актуально исследование структурного разнообразия координационных соединений в зависимости от природы металла и условий синтеза на примере единого лиганда – (5-этоксиг-1-метилбензимидазол-2-ил)(4-метоксифенил)метанола. Систематическое изучение закономерностей комплексообразования данного соединения с ионами металлов позволит выявить ключевые факторы, определяющие строение и свойства формируемых комплексов.

Таким образом, целью настоящей работы является синтез и структурное исследование комплексов меди(II) и кобальта(III) на основе (5-этоксиг-1-метилбензимидазол-2-ил)(4-метоксифенил)метанола, а также установление взаимосвязи между условиями синтеза, природой металла и строением образующихся координационных соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все растворители, ацетат меди(II) моногидрат $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (CAS No.: 6046-93-1), нитрат кобальта(II) гексагидрат $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (CAS No.: 10026-22-9), бутиллитий (1.6 М) в гексане, 4-метоксибензальдегид (CAS No.: 123-11-5) приобретены у компании Alfa Aesar и использованы без дополнительной очистки. 5-Этоксиг-1-метилбензимидазол синтезирован по ранее описанной методике [24].

Элементный анализ (C, H, N) выполнен на приборе «Carlo Erba TCM 480» с использованием сульфаниламида в качестве стандарта. Температуры плавления измерены на столике Кофлера. ИК спектры зарегистрированы на ИК-Фурье-спектрометре «Varian Excalibur-3100» для порошков соединений методом нарушенного полного внутреннего отражения. Спектр ^1H ЯМР измерен на спектрометре «Varian Unity-300» (300 МГц) при комнатной температуре в CDCl_3 . Химические сдвиги (δ) приведены относительно остаточных сигналов, соответствующего дейтерированного растворителя.

Синтез (5-этокси-1-метилбензимидазол-2-ил)(4-метоксифенил)метанола (1). К раствору 5-этокси-1-метилбензимидазола (1.32 г, 7.5 ммоль) в 8 мл абсолютизированного (сухого) эфира при $-10\ldots-15^\circ\text{C}$ в атмосфере аргона прикапывали раствор бутиллития (4.7 мл, 7.5 ммоль) (1.6 М) в гексане в течение 5 мин, перемешивали при этой температуре в течение 1 ч, добавляли раствор 4-метоксибензальдегида (1.02 г, 7.5 ммоль) в 5 мл абс. эфира, перемешивали 1 ч 30 мин, приливали 15 мл 15 % соляной кислоты, соляно-кислый слой отделяли, обрабатывали 22 % водным раствором аммиака до $\text{pH} > 7$. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой и высушивали. Выход: 2.01 г (78 %). Бесцветные кристаллы из этилацетата. $T_{\text{пл}} = 177\text{--}178^\circ\text{C}$. Найдено, %: C 69.15, H 6.50, N 9.02. Для $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3$, вычислено, %: C 69.21, H 6.45, N 8.97. ИК спектр, порошок, $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3069 ш.сл. $\nu(\text{OH})$, 3009, 2950, 2829, 1622, 1607, 1581, 1509, 1491, 1479, 1458, 1435, 1395, 1342, 1330, 1303, 1035, 969, 914, 891, 841, 819, 798, 750, 711, 695, 626, 613, 578.

^1H ЯМР, $\delta(\text{м.д.})$ (CDCl_3): 1.45 (3H, т, $^3J = 7.0$ Гц, CH_2CH_3), 3.45 (3H, с, NCH_3), 3.78 (3H, с, OCH_3), 4.07 (2H, к, $^3J = 7.0$ Гц, CH_2CH_3), 4.97 (1H, уш. с, OH), 5.96 (1H, с, $\text{CH}(\text{OH})$), 6.85 (2H, д, $^3J = 8.7$ Гц, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{—H}$), 6.90 (1H, дд, $^3J = 8.8$ Гц, $^4J = 2.3$ Гц, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{—H}$), 7.11 (1H, д, $^3J = 8.8$ Гц, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{—H}$), 7.21 (2H, д, $^4J = 2.3$ Гц, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{—H}$), 7.28–7.30 (1H, м, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{—H}$).

Синтез комплекса меди(II) (2б). К горячему раствору **1** (312 мг, 1 ммоль) в 10 мл этанола добавляли горячий раствор 200 мг (1 ммоль) моногидрата ацетата меди в 16 мл этанола и оставляли стоять при комнатной температуре в течение 16 ч. Выпавшие осадки отфильтровывали, промывали спиртом, высушивали. Выход: 282 мг (65 %). Голубые кристаллы, $T_{\text{пл}} > 250^\circ\text{C}$. Найдено, %: C 55.30, H 5.19, N 6.39. Для $\text{C}_{40}\text{H}_{44}\text{Cu}_2\text{N}_4\text{O}_{10}$ вычислено, %: C 55.36, H 5.11, N 6.46. ИК спектр, порошок, $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3441, 2955, 2924, 2853, 1606 о.с. $\nu(\text{C}=\text{O})$, 1558, 1512, 1494, 1469, 1444, 1417, 1393, 1333, 1306, 1278, 1243, 1182, 1113, 1074, 1059, 1043, 973, 930, 914, 849, 814, 795, 740, 699, 682, 670, 634, 619, 575.

При перекристаллизации комплекса меди(II) **2б** из этанола получены светло-голубые кристаллы комплекса **2а**, пригодные для PCA.

Синтез комплекса кобальта(III) (3). К горячему раствору **1** (312 мг, 1 ммоль) в 10 мл этанола добавляли горячий раствор гексагидрата нитрата кобальта (292 мг, 1 ммоль) в 5 мл этанола и оставляли стоять при комнатной температуре в течение 16 ч. Осадок комплекса не выпал. Растворитель отгоняли, остаток перекристаллизовывали из бензола. Выход: 244 мг (72 % для CoL_3). Розовые кристаллы, $T_{\text{пл}} 110\text{--}111^\circ\text{C}$ (разл.). Найдено, %: C 65.25, H 5.85, N 8.49. Для $\text{C}_{54}\text{H}_{57}\text{CoN}_6\text{O}_9$ вычислено, %: C 65.32, H 5.79, N 8.46. ИК спектр, порошок, $\nu(\text{cm}^{-1})$: 2978, 2839, 1613, 1588, 1513, 1496, 1476, 1443, 1430, 1398, 1339, 1306, 1278, 1250, 1175, 1111, 1087, 1034, 1017, 977, 928, 910, 851, 823, 808, 734, 703, 667, 625, 608, 573.

Параметры элементарной ячейки и интенсивности отражений для кристалла соединения **2а** измерены на синхротронной станции PCA Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» с использованием двухкоординатного детектора «Rayonix SX165» ($\lambda = 0.98700 \text{ \AA}$, ϕ -сканирование с шагом 1.0°). Обработка экспериментальных данных проведена с помощью программы *iMOSFLM*, входящей в комплекс программ CCP4 [25]. Для полученных данных учтено поглощение рентгеновского излучения по программе *Scala* [26]. Параметры элементарной ячейки и интенсивности отражений для комплекса **2б** измерены на трехкружном дифрактометре «Bruker D8 QUEST» с применением двухкоординатного детектора «PHOTON-III» (λMoK_α излучение, $T = 100 \text{ K}$, ϕ - и ω -сканирование с шагом 0.5°). Рентгеноструктурное исследование комплекса **3** проведено на дифрактометре «Bruker SMART», оборудованном CCD-детектором «APEX II» (λMoK_α излучение, графитовый монохроматор). Обработка эксперимен-

тальных данных для обеих структур выполнена по программе SAINT [27], а поглощение рентгеновского излучения учтено полуэмпирическим методом по программе SADABS [28].

Структуры определены прямыми методами и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода сольватных молекул воды и гидроксильных групп сольватных молекул этанола выявлены объективно в разностных Фурье-синтезах и включены в уточнение с фиксированными позиционными параметрами (модель «наездника») и изотропными параметрами смещения ($U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{eq}}(\text{O})$). Положения остальных атомов водорода рассчитаны геометрически и включены в уточнение с фиксированными позиционными параметрами (модель «наездника») и изотропными параметрами смещения ($U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{eq}}(\text{C})$ для CH_3 -групп и $1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$ для остальных групп). Все расчеты проведены с использованием комплекса программ SHELXTL [29]. Анализ и построение конечной модели осуществлены посредством программы Olex2 v1.2 [30].

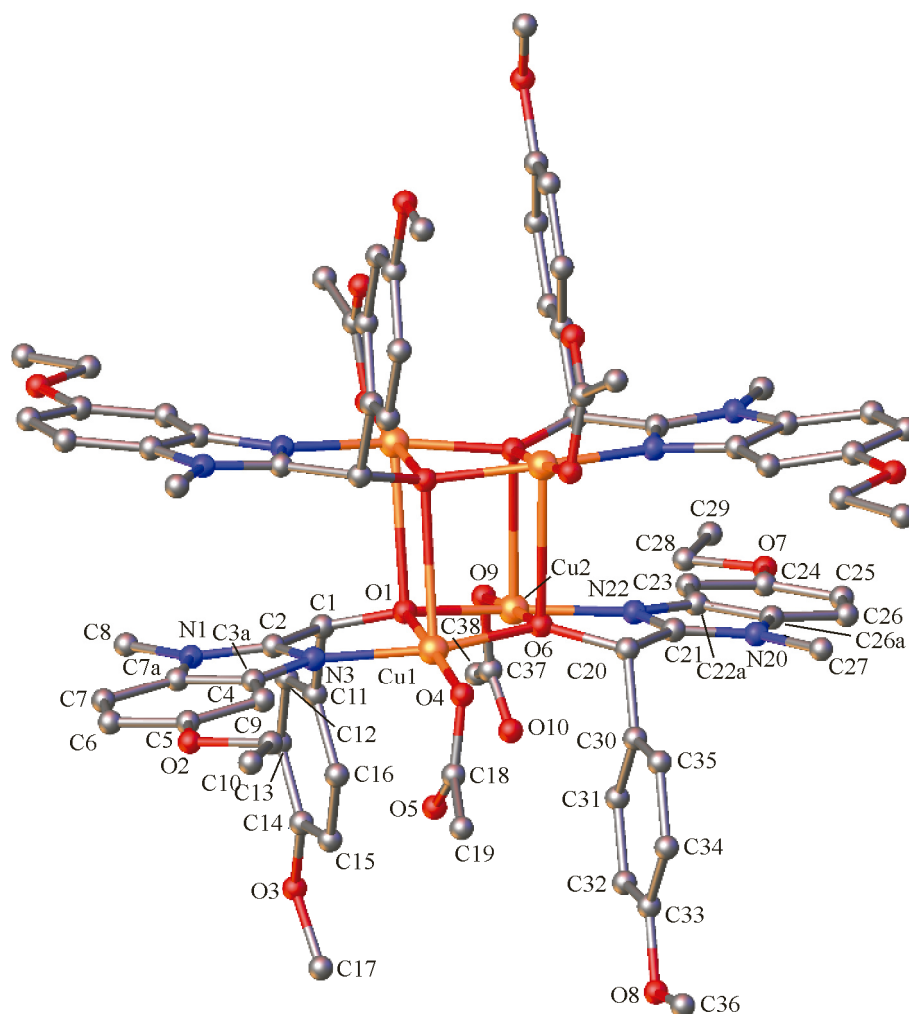
Таблицы координат атомов, длин связей, валентных и торсионных углов и анизотропных параметров смещения для соединений **2a**, **2b** и **3** депонированы в Кембриджском банке структурных данных, номера депонирования – CCDC 2545356 (**2a**), CCDC 2545357 (**2b**) и CCDC 2530327 (**3**).

Кристаллографические параметры и детали уточнения структуры для комплекса **2a**: $\text{C}_{84}\text{H}_{102}\text{Cu}_4\text{N}_8\text{O}_{23}$, $M = 1845.94$ г/моль, размер кристалла $0.12 \times 0.15 \times 0.18$ мм, $T = 100(2)$ К, ромбическая сингония, пространственная группа $P2_12_12$ (№ 18), $a = 14.640(3)$, $b = 21.910(4)$, $c = 12.560(3)$ Å, $V = 4028.8(15)$ Å³, $Z = 2$, $\rho = 1.522$ г/см³, $\mu = 2.709$ мм⁻¹, $F(000) = 1924$, $\theta = 3.87\text{--}36.31^\circ$, $-15 \leq h \leq 15$, $-22 \leq k \leq 22$, $-11 \leq l \leq 12$; измерено отражений 16133, количество независимых отражений 4621, $R_{\text{int}} = 0.0493$, $T_{\text{min}} / T_{\text{max}} = 0.636 / 0.707$, $\text{GOOF} = 0.952$, $R_1 = 0.0734$ (для 4435 отражений с $I \geq 2\sigma(I)$), $wR_2 = 0.1773$ (для всех отражений), $\Delta\rho_{\text{min}} / \Delta\rho_{\text{max}} = -0.83 / 0.96$ е/Å³; комплекса **2b**: $\text{C}_{80}\text{H}_{88}\text{Cu}_4\text{N}_8\text{O}_{20}$, $M = 1735.78$ г/моль, размер кристалла $0.12 \times 0.08 \times 0.06$ мм, $T = 100(2)$ К, моноклинная сингония, пространственная группа $C2/c$ (№ 15), $a = 22.5094(5)$, $b = 12.0525(3)$, $c = 28.7803(6)$ Å, $\beta = 91.4370(10)^\circ$, $V = 7805.5(3)$ Å³, $Z = 4$, $\rho = 1.477$ г/см³, $\mu = 1.153$ мм⁻¹, $F(000) = 3600$, $\theta = 2.04\text{--}27.51^\circ$, $-29 \leq h \leq 29$, $-15 \leq k \leq 15$, $-37 \leq l \leq 37$; измерено отражений 62322, количество независимых отражений 8975, $R_{\text{int}} = 0.1038$, $T_{\text{min}} / T_{\text{max}} = 0.869 / 0.907$, $\text{GOOF} = 1.011$, $R_1 = 0.0435$ (для 6117 отражений с $I \geq 2\sigma(I)$), $wR_2 = 0.1067$ (для всех отражений), $\Delta\rho_{\text{min}} / \Delta\rho_{\text{max}} = -0.67 / 0.45$ е/Å³; для комплекса **3**: $\text{C}_{54}\text{H}_{57}\text{CoN}_6\text{O}_9$, $M = 992.998$ г/моль, размер кристалла $0.21 \times 0.14 \times 0.07$ мм, $T = 173(2)$ К, тригональная сингония с пространственной группой $R\bar{3}$ (№ 148), $a = 15.6855(16)$, $b = 15.6855(16)$, $c = 37.279(4)$ Å, $\alpha = 90.0$, $\beta = 90.0$, $\gamma = 120.0^\circ$, $V = 7943.1(12)$ Å³, $Z = 6$, $\rho = 1.244$ г/см³, $\mu = 0.383$ мм⁻¹, $2\theta = 2.60\text{--}26.07^\circ$, $-15 \leq h \leq 19$, $-19 \leq k \leq 19$, $-42 \leq l \leq 46$; измерено отражений 15493, количество независимых отражений 3628, $F(000) = 3123$, $R_{\text{int}} = 0.1729$, $T_{\text{min}} / T_{\text{max}} = 0.442 / 0.745$, $\text{GOOF} = 0.889$, $R_1 = 0.1525$, $wR_2 = 0.1874$ (при $I \geq 2\sigma(I)$), $R_1 = 0.0718$, $wR_2 = 0.1854$ (для всех данных), $\Delta\rho_{\text{min}} / \Delta\rho_{\text{max}} = -0.36 / 0.41$ е/Å³.

Рентгеновские спектры поглощения вблизи Со К-края поглощения получены на синхротронной станции СТМ Национального исследовательского центра «Курчатовский институт». Энергия Со К-краев поглощения определялась по максимуму его первой производной.

Антибактериальную активность соединений оценивали *in vitro* в отношении грамположительных бактерий *Staphylococcus aureus*, P-209 и грамотрицательных бактерий *Escherichia coli* 078 (полевые изоляты из коллекции Ростовской областной ветеринарной лаборатории) методом диффузии в агар согласно стандартному протоколу [31]. В качестве положительного контроля использовали препарат фуразолидон.

Фунгистатическую активность изучали на культуре *Penicillium italicum* Wehmer (1894) (полевой изолят из коллекции микромикетов лаборатории микотоксикологии ФГБНУ Северо-Кавказского зонального научно-исследовательского ветеринарного института) методом диффузии в агар [32]. На бумажные диски наносили по 15 мкг исследуемого соединения или препарата сравнения (фундазол).

Рис. 1. Молекулярная структура комплекса меди(II) **2a**

координационных центров Cu1 и Cu2 в комплексе **2a** указывает, что геометрия их окружения представляет собой искаженную квадратную пирамиду. Лиганд **1** связывается с атомами меди бидентатно с образованием пятичленных хелатных циклов, при этом донорными центрами выступают атом азота бензимидазольного цикла и атом кислорода депротонированной гидроксильной группы. Атомы кислорода O1 и O6 от двух координированных лигандов **1** выступают в качестве мостиков, связывая атомы Cu1 и Cu2 с формированием центрального ядра в виде ромба Cu₂O₂, с расстояниями Cu1—O6 1.922(6) Å, Cu2—O6 1.948(6) Å и Cu1—O1 1.948(6) Å, Cu2—O1 1.912(6) Å. Внутренние углы ромба: O—Cu—O составляют 78.4(2)° (O1—Cu1—O6) и 78.6(2)° (O1—Cu2—O6), а углы Cu—O—Cu равны 100.6(3)° (Cu1—O1—Cu2) и 100.3(3)° (Cu1—O6—Cu2) (табл. 1). Расстояние Cu1—Cu2 составляет 2.9712(16) Å, что может свидетельствовать о наличии слабого взаимодействия (обменного) металл–металл. Также к каждому атому Cu1 и Cu2 координированы по одной ацетатной группе через атомы O4 и O9, с расстояниями Cu1—O4 1.925(6) и Cu2—O9 1.934(6) Å. Расстояния до вторых атомов кислорода O5 и O10 этих ацетатных групп значительно больше Cu1—O5 2.652(6) и Cu2—O10 2.603(5) Å. Координационные углы свидетельствуют о некотором искажении плоскоквадратной геометрии вокруг атомов меди. Для Cu1 угол O4—Cu1—O1 составляет 177.9(2)°, что близко к линейному, тогда как угол O6—Cu1—N3 равен 161.0(3)°. Для Cu2 наблюдается практически линейная геометрия фрагмента O9—Cu2—O6 (175.7(2)°), а угол O1—Cu2—N22 составляет 160.8(3)°. Бензимидазолсо-

Т а б л и ц а 1

Избранные длины связей, межатомные расстояния (d , Å) и валентные углы (ω , град.)
для комплексов **2a**, **26** и **3**

Связь	d , Å	Угол	ω , град.
2a			
Cu1—O6	1.922(6)	O6—Cu1—O4	100.2(2)
Cu1—O4	1.925(6)	O6—Cu1—O1	78.4(2)
Cu1—O1	1.948(6)	O4—Cu1—O1	177.9(2)
Cu1—N3	1.949(7)	O6—Cu1—N3	161.0(3)
Cu1—O5	2.652(6)	O4—Cu1—N3	98.8(3)
Cu2—O1	1.912(6)	O1—Cu1—N3	82.6(3)
Cu2—O9	1.934(6)	O1—Cu2—O9	101.1(3)
Cu2—O6	1.948(6)	O1—Cu2—N22	160.8(3)
Cu2—N22	1.937(7)	O9—Cu2—N22	98.1(3)
Cu2—O10	2.603(5)	O1—Cu2—O6	78.6(2)
Cu1—Cu2	2.9712(16)	O9—Cu2—O6	175.7(2)
—	—	N22—Cu2—O6	82.3(3)
26			
Cu1—O1	1.942(2)	O1—Cu1—O4	97.07(9)
Cu1—O4	1.951(2)	O1—Cu1—O1 ^{#1}	79.32(9)
Cu1—O1 ^{#1}	1.954(2)	O4—Cu1—O1 ^{#1}	167.36(9)
Cu1—N2 ^{#1}	1.979(2)	O1—Cu1—N2 ^{#1}	154.16(10)
Cu1—O7	2.221(2)	O1 ^{#1} —Cu1—N2 ^{#1}	81.42(9)
Cu2—O4	1.931(2)	O1—Cu1—O7	96.73(9)
Cu2—O8	1.936(2)	O4—Cu2—O8	93.61(9)
Cu2—O9	1.955(2)	O4—Cu2—O9	177.79(9)
Cu2—N4	1.960(2)	O8—Cu2—O9	88.45(9)
Cu2—O10	2.647(2)	O4—Cu2—N4	82.76(9)
Cu1—Cu1 ^{#1}	3.0001(7)	O8—Cu2—N4	164.84(10)
Cu1—Cu2	3.505(2)	O9—Cu2—N4	95.05(10)
3			
Co1—O1B	1.877(6)	O1B—Co1—N1	173.65(2)
Co1—O1B ^{#2}	1.877(6)	O1B—Co1—O1B	93.95(2)
Co1—N1	2.013(4)	N1—Co1—N1	97.40(14)
Co1—N1 ^{#2}	2.013(4)	N1—Co1—O1B	80.11(19)
Co1—O1A ^{#3}	2.230(6)	O1B—Co1—N1	88.74(2)

^{#1} Симметрическое преобразование: $-x+3/2, -y+1/2, -z+1$.

^{#2} Симметрически эквивалентные атомы.

^{#3} Второй конформер разупорядоченной гидроксильной группы.

держатые хелатные циклы каждого лиганда практически плоские, но повернуты на $\sim 12^\circ$ относительно друг друга по линии O1—O6. Ацетатные группы развернуты относительно плоскости центрального ядра Cu₂O₂ на 77.42° . В целом, структура образовавшегося димера близка к геометрии, реализованной в родственных биядерных комплексах [LCuN₃]₂ и [LCuNO₃]₂ (L – дифенил-(1-пропилбензимидазол-2-ил)метанол), описанных ранее [15]. Практически плоскопарал-

тельное строение молекул способствовало их парному объединению через связи каждого атома меди Cu1 и Cu2 с мостиковыми атомами кислорода соседних димеров O1 и O6 с образованием центрального тетраядерного кластера Cu_4O_4 типа кубана [34–37]. Полученные междимерные связи в кубане значительно длиннее, чем в центральном ядре Cu_2O_2 и составляют 2.753 и 2.756 Å.

В кристаллической структуре **2a** наблюдается разупорядочение по нескольким фрагментам. Этоксигруппы при фенильных кольцах (O3/C17 и O3'/C17', а также O8/C36 и O8'/C36') имеют два положения с заселенностями 0.5. Метильные группы при бензимидазольных циклах (C11/C11') также разупорядочены. В элементарной ячейке присутствуют также сольватные молекулы этанола и воды.

Кристаллическая упаковка комплекса **2a** (рис. 2) стабилизирована разветвленной сетью межмолекулярных водородных связей, в которой участвуют как функциональные группы координационного соединения, так и сольватные молекулы растворителя (этанол и вода). Выявленные водородные связи систематизированы в табл. 2. Сольватные молекулы воды ($\text{H}_2\text{O}13$) и этанола ($\text{O}11\text{H}—\text{C}39\text{H}_2—\text{C}40\text{H}_3$, $\text{O}12\text{H}—\text{C}41\text{H}_2—\text{C}42\text{H}_3$) играют основную роль в формировании трехмерной супрамолекулярной сети в молекулярном кристалле **2a**. Молекулы воды образуют сильную водородную связь с атомом кислорода O5 ацетатной группы: $\text{O}13—\text{H}13\text{C}\cdots\text{O}5$ (OAc) с расстоянием $\text{H}\cdots\text{O}$ 1.996 Å и углом 165.4°. Молекула этанола участвует в двух межмолекулярных водородных взаимодействиях с образованием связи $\text{O}11—\text{H}11\text{A}\cdots\text{O}9$ (OAc) ($\text{H}\cdots\text{O}$ 2.266 Å, угол 116.5°) и дополнительной $\text{C}—\text{H}\cdots\text{O}$ и $\text{C}39—\text{H}39\text{A}\cdots\text{O}9$ (OAc) ($\text{H}\cdots\text{O}$ 2.463 Å, угол 111.5°). Также, метильная группа молекулы этанола образует короткий контакт $\text{C}40—\text{H}40\text{C}\cdots\text{O}4$ (OAc) ($\text{H}\cdots\text{O}$ 2.543 Å, угол 124.5°) с ацетатным кислородом соседнего димера. В формировании супрамолекулярной сети также участвуют этокси- и метоксигруппы лигандов **1**. Контакт C17—H17B (метильная группа метоксизаменителя) $\cdots\text{O}2$ (этоксигруппа бензимидазольного цикла) характеризуется коротким расстоянием $\text{H}\cdots\text{O}2$ 2.394 Å и углом 146.6°, и участвует в основном связывании соседних димеров. Атом водорода H32A бензимидазольного цикла образует почти ли-

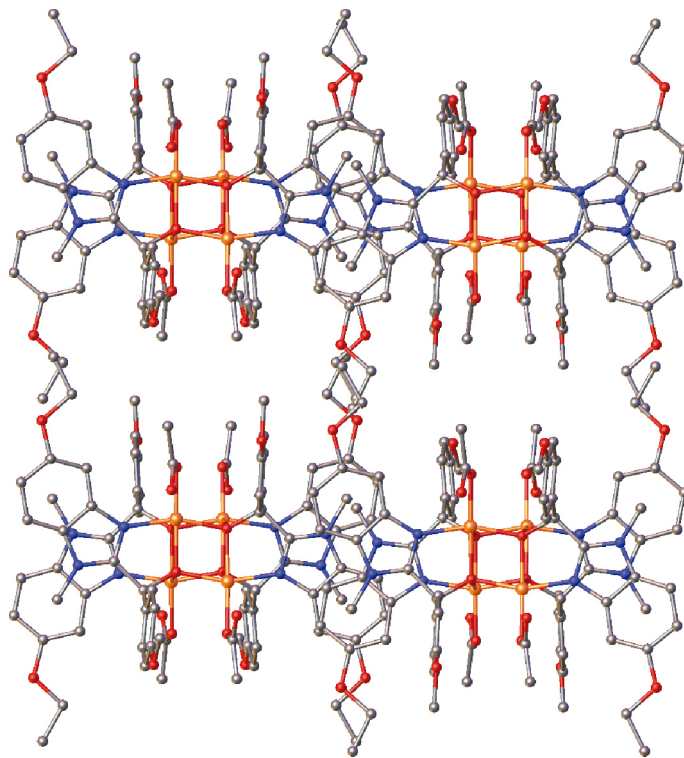


Рис. 2. Кристаллическая упаковка комплекса меди(II) **2a** (вид вдоль оси *a*)

Т а б л и ц а 2

Геометрические параметры водородных связей

$D-H\cdots A$	$d(H\cdots A)$, Å	$d(D\cdots A)$, Å	$\angle(DHA)$, град.	Симметрия
2a				
O13—H13C(H ₂ O)···O5(OAc)	1.996	2.881(14)	165.4	x, y, z
O11—H11A(EtOH)···O9(OAc)	2.266	2.792(14)	116.5	x, y, z
C39—H39A(EtOH)···O9(OAc)	2.463	2.971	111.5	x, y, z
C40—H40C(EtOH)···O4(OAc)	2.543	3.201	124.5	$-x, 1-y, 1+z$
C17—H17B(Me)···O2(EtO)	2.394	3.257	146.6	$-1/2+x, 1/2-y, 1-z$
C32—H32A(Ar)···O13(H ₂ O)	2.635	3.577	172.0	$-1+x, y, z$
C25—H25C(Ar)···O5(OAc)	2.591	3.359	138.2	$-1/2+x, 1/2-y, 1-z$
2б				
C36—H36A(MtO)···O7(OAc)	2.416	3.362	161.9	$x, -1+y, z$
C36—H36B(MtO)···O10(OAc)	2.433	3.289	145.6	$x, -1+y, z$
C34—H34(Ar)···O6(MtO)	2.575	3.450	153.3	$1.5-x, 0.5-y, 1-z$
C28—H28B(MtO)···O9(OAc)	2.702	3.403	128.1	$1.5-x, 0.5-y, 1-z$
C25—H25(Ar)···O10(OAc)	2.330	3.277	174.9	$1.5-x, -0.5+y, 0.5-z$
C40—H40A···O3(MtO)	2.644	3.467	141.8	$1.5-x, -0.5+y, 0.5-z$
3				
C11—H11(Ar)···O2(EtO)	2.575	3.310	134.4	$1-y, 1+x-y, z;$ $x-y, x, 1-z$

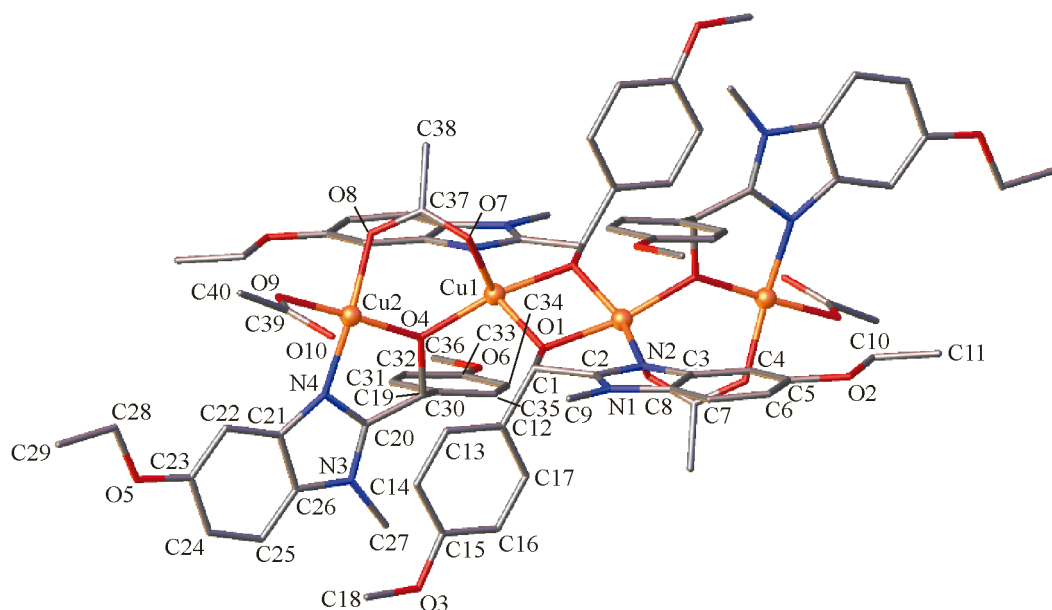
П р и м е ч а н и е: OAc – ацетатная группа; EtO – этоксигруппа; MtO – метоксигруппа; EtOH – этанол; Ar – ароматическое кольцо бензимидазола или фенила.

нейную водородную связь с молекулой воды H₂O13: C32—H32A···O13 (H···O 2.635 Å, угол 172.0°), что приводит к образованию бесконечных цепочек в кристалле вдоль оси *a*. Дополнительный контакт C25—H25C (фенильное кольцо) ···O5 (OAc) (H···O 2.591 Å, угол 138.2°) стабилизирует взаимное расположение ацетатных групп и ароматических заместителей в лигандах.

В кристаллической структуре **2a** между бензимидазольными циклами соседних димерных фрагментов наблюдаются слабые π – π -взаимодействия. Расстояние между центроидами ароматических колец составляет 3.434 Å, а угол между их плоскостями – 10.8°. Совокупность этих параметров указывает на наличие параллельносмещенного π – π -стэкинга, который наряду с разветвленной сетью водородных связей вносит дополнительный вклад в стабилизацию кристаллической упаковки.

В ходе отдельного синтеза комплекса меди(II) на основе лиганда **1** (5-этокси-1-метилбензимидазол-2-ил)(4-метоксифенил)метанола получены синие призматические кристаллы **2б**. Несмотря на использование одинакового лиганда и сходных условий синтеза, структуры **2a** и **2б** демонстрируют принципиальные различия в молекулярной организации, координации ацетатных групп и кристаллической упаковке.

Кристаллы соединения **2б** относятся к моноклинной сингонии, пространственная группа *C2/c* (№ 15). Структура **2б** представляет собой тетрадерный кластер, где присутствуют два кристаллографически независимых атома меди Cu1 и Cu2 (рис. 3). Два атома меди Cu1 образуют центральное ромбическое ядро Cu₂O₂, которое связано через карбоксильные мостики и депротонированную гидроксильную группу лиганда **1** с двумя дополнительными периферийными атомами меди Cu2. Каждый из этих центральных и терминальных атомов меди Cu1 и Cu2 бидентатно-хелатно координирует один лиганд **1** через атом азота бензимидазола и атом кислорода депротонированной спиртовой группы с образованием пятичленного металлоцикла. Ацетат-

Рис. 3. Молекулярная структура комплекса меди(II) **26**

ные группы выполняют при формировании молекулярной структуры комплекса **26** две функции: мостиковую (связывание центральных Cu1 и периферийных атомов Cu2) и терминальную (хелатирование периферийных атомов Cu2). Атомы меди Cu1 связаны с атомом кислорода O4 ацетатной группы (расстояние 1.9511(2) Å), второй атом кислорода O7 этой же ацетатной группы находится на большем расстоянии (2.221(2) Å), формируя достаточно сильное аксиальное взаимодействие. Атомы меди Cu2 связаны с атомами кислорода O9 (расстояние 1.955(2) Å) и O10 (расстояние 2.647(2) Å (табл. 1) ацетатной группы, образуя вокруг этих терминальных атомов искаженное квадратно-пирамидальное окружение. Одинаковое значение $\tau_5 \approx 0.22$ для обоих координационных центров Cu1 и Cu2 комплекса **26** указывает, что геометрия окружения вокруг них представляет собой квадратную пирамиду с близкой степенью искажения (рис. 3). Расстояние Cu1—Cu1 в центральном ромбическом ядре Cu₂O₂ составляет 3.0001(7) Å, тогда как между центральным и терминальным атомами меди Cu1—Cu2 значительно длиннее – 3.505(2) Å.

Бензимидазолсодержащие хелатные циклы лиганда **1**, координированные к терминальным атомам Cu2 и центральным атомам Cu1, повернуты на ~59.7 и 112.7° относительно плоскости центрального ромбического ядра Cu₂O₂ соответственно. Плоскости металлоциклов и ацетатных групп для Cu2 практически ортогональны около 89.6°.

Структура **26** не содержит сольватных молекул и характеризуется высокой степенью упорядоченности, в отличие от **2a**, где присутствуют сольватные молекулы этанола и воды, а также наблюдается разупорядочение этокси- и метильных групп.

Кристаллическая упаковка комплекса **26** стабилизирована сетью слабых межмолекулярных взаимодействий, включающих C—H...O водородные связи, в которых донорами выступают метильные и метоксигруппы, а акцепторами – карбоксилатные атомы кислорода и этоксигруппы (табл. 2). В кристаллической упаковке комплекса **26** также выявлены слабые π–π-взаимодействия (рис. 4). Бензимидазольные циклы соседних молекул образуют параллельно-смещенный π–π-стэкинг с расстоянием между центроидами 3.668 Å и сдвигом 1.058 Å (угол между плоскостями 0°, рис. 4) и между бензимидазольным и фенильным кольцами (расстояние между центроидами 3.799 Å, угол 7.67°, сдвиг 1.692 Å). Эти π–π-взаимодействия вносят вклад в стабилизацию кристаллической упаковки комплекса **26**, но их роль менее значительна, чем в структуре **2a**, где расстояние между центроидами составляет 3.434 Å.

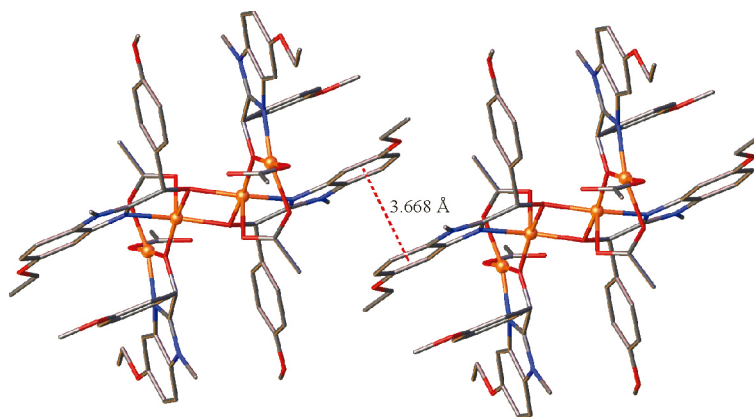


Рис. 4. Кристаллическая упаковка комплекса **2b** (пунктиром показано π – π -взаимодействие)

Результаты структурного анализа позволили выявить основные черты сходства и различия в строении комплексов **2a** и **2b**. Оба комплекса являются тетраядерными, с одинаковой бидентатной координацией лиганда **1** через атом азота бензимидазольного цикла и атом кислорода депротонированной спиртовой группы. Ацетатные группы присутствуют в обеих структурах и выполняют мостиковую функцию. Координационное окружение атомов меди в обеих структурах формирует искаженную квадратную пирамиду с близкими расстояниями Cu—O (спиртовые и ацетатные группы) и Cu—N (бензимидазольный фрагмент) (табл. 1). Однако топология металлокаркаса в этих комплексах принципиально различается: в **2a** реализуется кубановый каркас Cu_4O_4 с эквивалентными атомами меди, тогда как в **2b** центральное ромбическое ядро Cu_2O_2 связано через ацетатные мостики с двумя периферийными атомами меди, образуя цепочечную структуру. Основную роль в формировании таких различных структур играют ацетатные группы, которые в **2a** выступают исключительно как внутрикаркасные мостики, тогда как в **2b** они выполняют двойную функцию – мостиковую (связывание Cu1 и Cu2) и терминальную (хелатирование периферийных атомов Cu2). Расстояние Cu—Cu в центральном ядре составляет 2.9712(16) в **2a** и 3.0001(7) Å в **2b**, тогда как расстояние между центральным и периферийным атомами меди в **2b** значительно длиннее (3.505(2) Å).

Формирование двух различных типов тетраядерных структур на основе одного и того же лиганда **1** и ацетата меди(II) может быть обусловлено несколькими факторами. Присутствие воды в реакционной смеси при синтезе комплекса **2a** приводит к образованию сольватсодержащей кристаллической решетки, в которой молекулы воды стабилизируют кубановую структуру за счет формирования разветвленной сети водородных связей. При кристаллизации комплекса **2b** сольватные молекулы воды отсутствовали, что способствовало формированию более плотной упаковки молекул. Стехиометрическое соотношение ацетата меди(II) и лиганда **1** также может определять характер координации. По-видимому, избыток ацетата при синтезе **2a** способствует образованию мостиковых связей внутри кубанового остова, тогда как оптимальное стехиометрическое соотношение в случае **2b** приводит к формированию мостиков между центральными и периферийными атомами меди. Еще одним фактором, способствующим формированию той или иной кристаллической модификации комплексов меди(II), могут являться различия в условиях кристаллизации образцов (скорость испарения, температура, последующая сушка), которые могут влиять на возможность включения сольватных молекул.

Полученные результаты свидетельствуют о высокой структурной гибкости лиганда **1** и его способности к образованию полиядерных координационных центров различной топологии в зависимости от условий синтеза и кристаллизации.

На основе соединения **1** получен комплекс кобальта **3**. Степень окисления иона кобальта в соединении **3** установлена методом рентгеновской спектроскопии поглощения. Положение Co K-края поглощения кобальта в рентгеновских спектрах поглощения напрямую зависит от сте-

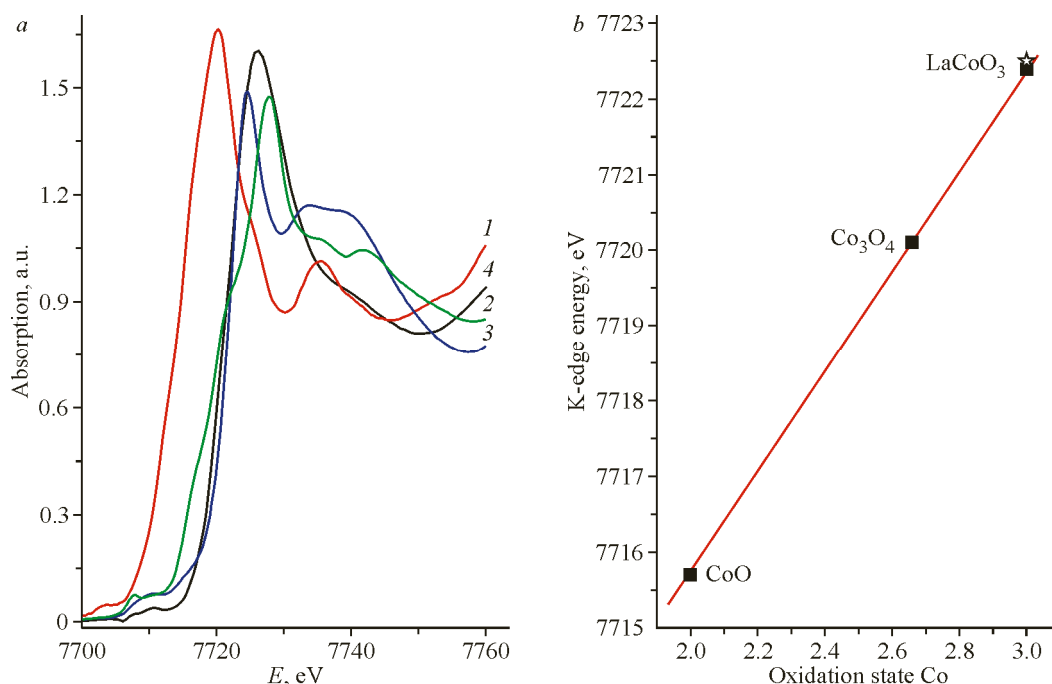


Рис. 5. Нормированные рентгеновские Co К-края поглощения соединений-стандартов CoO (1), Co_3O_4 (2), LaCoO_3 (3) и комплекса **3** (4) (a) и зависимость энергии Co К-края поглощения для соединений-стандартов, звездой показано значения для комплекса **3** (b)

пени окисления атома: чем выше степень окисления (валентность) кобальта, тем больше энергия К-края поглощения смещается в сторону высоких энергий. На рис. 5a приведены рентгеновские Co К-края поглощения комплекса **3** и соединений-стандартов, где степень окисления кобальта меняется от 2+ до 3+. На рис. 5b показана корреляционная кривая энергий К-краев поглощения стандартов в сопоставлении с положением К-края комплекса **3**. Как видно из рис. 5 в комплексе **3** степень окисления кобальта близка к 3+.

Комплекс Co(III) **3** кристаллизуется в тригональной сингонии, пространственная группа $R\bar{3}$ (№ 148). Атом кобальта занимает частное положение на оси третьего порядка. Три лиганда **1** координированы к атому Co(III) в бидентатно-хелатной манере через атом N1 бензимидазольного фрагмента и атом кислорода спиртовой группы и образуют тригонально-симметричный мономерный комплекс. Координационное окружение иона Co(III) представляет собой искаженный октаэдр, в котором все три экваториальных положения заняты атомами азота N1 и кислорода O1B трех симметрически эквивалентных лигандов (рис. 6). В структуре **3** наблюдается разупорядочение по положению гидроксильного протона (атом кислорода O1A и O1B являются альтернативными позициями разупорядоченного атома кислорода с заселенностью 0.5), что приводит к наличию двух типов связей Co—O1B и Co—O1A с различными расстояниями (табл. 1). Короткое расстояние Co1—O1A (2.230(6) Å) указывает на более слабое координационное взаимодействие, что обусловлено частичной протонизацией кислородного центра. Наличие разупорядочения, вероятно, связано с динамическим характером протонного переноса в кристалле. Координационные углы свидетельствуют о существенном искажении октаэдрического окружения. Значительное отклонение от линейности наблюдается для угла O1B—Co1—N1 (173.6(2)°), что определяется жесткостью хелатного цикла, образованного лигандом. Бензимидазольный цикл в лигандах практически плоский (среднеквадратичное отклонение атомов не превышает 0.02 Å). Фенильное кольцо, связанное с метанольной группой, развернуто относительно бензимидазольной системы на 84.7°, что способствует снижению стерических напряжений. Пятичленные металлоциклы Co1N1C7C8O1B имеют конформацию *полукресло* с выходом атома кислорода из плоскости на 0.4 Å и двухгранным углом 28.8°.

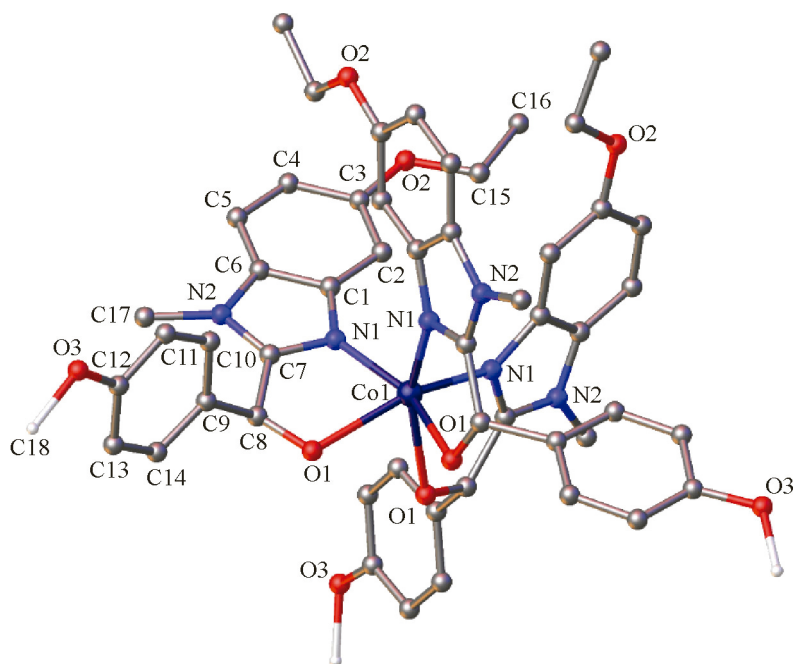


Рис. 6. Молекулярная структура комплекса **3** (атомы Н опущены для ясности)

В кристалле пары молекул комплекса кобальта формируют симметричный супрамолекулярный димер (центр инверсии расположен на оси C_3 между атомами кобальта; $\text{Co}\cdots\text{Co}$ 4.680 Å) соединенный с Н-связями ($\text{O}\cdots\text{O}$ 2.46–2.85 Å, рис.7), образованными шестью атомами кислорода шести координированных лигандов (при решении структуры не удалось уточнить позиции протонов при координированных атомах кислорода).

Анализ межмолекулярных взаимодействий в структуре комплекса кобальта(III) **3** выявил многочисленные межмолекулярные контакты несколько типов. Доминирующим типом взаимодействий являются водородные связи типа $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ и $\text{C}-\text{H}\cdots\text{N}$, а также $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ контакты. Классические сильные водородные связи $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ или $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ в структуре выражены слабо, что компенсируется множеством слабых направленных взаимодействий. Атомы кислорода это-

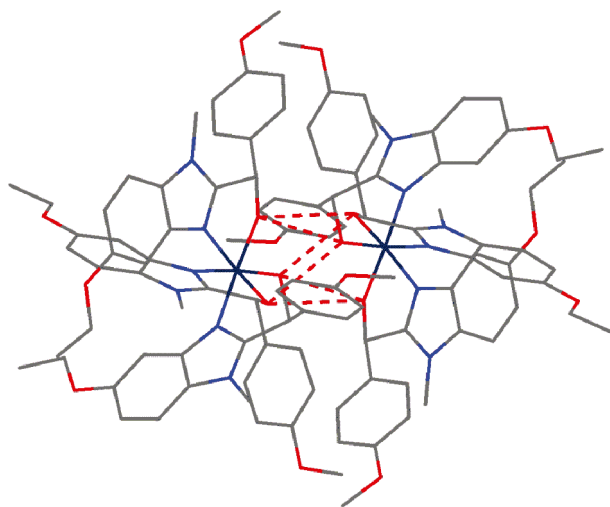


Рис. 7. Фрагмент упаковки молекул комплекса с образованием Н-связанного димера

Т а б л и ц а 3

Протистоцидная, фунгистатическая и бактериостатическая активность **1** и комплексов **2, 3**

Соединение	<i>Colpoda steinii</i> , мкг/мл	<i>Penicillium italicum</i> , диаметр зоны задержки, мм	<i>Staphylococcus aureus</i> , P-209, диаметр зоны задержки, мм	<i>Escherichia coli</i> , 078, диаметр зоны задержки, мм
1	>500	12	0	10
2б	31.25	8	0	8
3	250	10	0	8
Фуразолидон	—	—	20	26
Фундазол	—	42	—	—
Толтразурил	62.5	—	—	—

кси- (O2) и метокси- (O3) групп участвуют в образовании коротких контактов: O2...H11 (2.575 Å) (C—H...O водородная связь), C5...H17A (2.783 Å) и C13...H18B (2.737 Å) метильной группы с ароматическим кольцом лиганда. Эти взаимодействия способствуют дополнительной стабилизации упаковки и могут влиять на конформационную подвижность заместителей.

Полученные соединения исследованы на антибактериальную, протистоцидную и фунгистатическую активности. Результаты испытаний представлены в табл. 3.

Из данных табл. 3 видно, что наиболее значимый результат получен при изучении протистоцидных свойств соединений в отношении инфузории *Colpoda steinii*. Комплекс меди **2б** высокую активность (31.25 мкг/мл), которая превосходит препарат сравнения толтразурил (62.5 мкг/мл) в 2 раза. В случае комплекса кобальта **3** протистоцидная активность была в 4 раза слабее толтразурила, тогда как спирт **1** не проявили активности ($LD_{50} > 500$ мкг/мл). Все исследованные соединения проявляют слабую фунгистатическую активность в отношении *Penicillium italicum*, значительно уступая препарату сравнения фундазолу. В отношении грамотрицательных бактерий *Escherichia coli* 078 все соединения проявляют слабую активность (диаметры зон задержки 8–10 мм), что в 2.5–3 раза ниже, чем у фуразолидона (26 мм). В отношении грамположительных бактерий *Staphylococcus aureus* P-209 ни одно из исследованных соединений не проявило активности (диаметр зоны задержки 0 мм).

Таким образом, полученные результаты позволяют рассматривать комплекс меди(II) **2б** как перспективный объект для дальнейшего изучения в качестве потенциального антипротозойного препарата.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате структурного исследования установлено, что (5-этокси-1-метилбензимидазол-2-ил)(4-метоксифенил)метанол является бидентатно-хелатирующим лигандом, способным координироваться к ионам Co(III) и Cu(II) с образованием, моно-, димерных, и полиядерных структур. Ключевая особенность координации в комплексах меди(II) – участие спиртовой группы в образовании мостиков M—O—M, что приводит к образованию тетраядерных структур: кубанового кластера **2а** и цепочечного кластера **2б** с расстояниями Cu—Cu 2.97 и 3.00 Å соответственно. В комплексе Co(III) **3** лиганд координируется монодентатно-хелатно, формируя мономерный октаэдрический комплекс. Различия в строении комплексов определяются как природой металла, так и условиями синтеза и кристаллизации.

Исследование биологической активности показало, что наиболее значимые результаты получены для протистоцидных свойств. Комплекс меди проявил высокую активность в отношении *Colpoda steinii*, в 2 раза превосходя препарат сравнения толтразурил.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание в сфере научной деятельности 2026 г. № FENW-2026-0010).

Авторы выражают благодарность за поддержку со стороны Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания для ЦКП «СКИФ».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. R. Mishra, S. Ganguly. Imidazole as an anti-epileptic: an overview. *Med. Chem. Res.*, **2012**, 21(12), 3929–3939. <https://doi.org/10.1007/s00044-012-9972-6>
2. L. Zhang, X.-M. Peng, G.L.V. Damu, R.-X. Geng, C.-H. Zhou. Comprehensive review in current developments of imidazole-based medicinal chemistry. *Med. Res. Rev.*, **2014**, 34(2), 340–437. <https://doi.org/10.1002/med.21290>
3. M. Gaba, C. Mohan. Development of drugs based on imidazole and benzimidazole bioactive heterocycles: recent advances and future directions. *Med. Chem. Res.*, **2016**, 25(2), 173–210. <https://doi.org/10.1007/s00044-015-1495-5>
4. Y.-L. Fan, X.-H. Jin, Z.-P. Huang, H.-F. Yu, Z.-G. Zeng, T. Gao, L.-S. Feng. Recent advances of imidazole-containing derivatives as anti-tubercular agents. *Eur. J. Med. Chem.*, **2018**, 150, 347–365. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2018.03.016>
5. D.G. Daraji, N.P. Prajapati, H.D. Patel. Synthesis and applications of 2-substituted imidazole and its derivatives: a review. *J. Heterocycl. Chem.*, **2019**, 56(9), 2299–2317. <https://doi.org/10.1002/jhet.3641>
6. H.E. Schultze, K. Heide, H. Haupt. Isolation of an easily precipitable α 1-glycoprotein of human serum. *Nature*, **1963**, 200(4911), 1103–1103. <https://doi.org/10.1038/2001103a0>
7. D.G. O'Sullivan, A.K. Wallis. New benzimidazole derivatives with powerful protective action on tissue-culture cells infected with types 1, 2 and 3 poliovirus. *Nature*, **1963**, 198(4887), 1270–1273. <https://doi.org/10.1038/1981270a0>
8. I. Tamm, H.J. Eggers, R. Bablanian, A.F. Wagner, K. Folkers. Structural requirements of selective inhibition of enteroviruses by 2-(α -hydroxybenzyl)-benzimidazole and related compounds. *Nature*, **1969**, 223(5208), 785–788. <https://doi.org/10.1038/223785a0>
9. A. Benhassine, H. Boulebd, B. Anak, A. Bouraiou, S. Bouacida, M. Bencharif, A. Belfaitah. Copper(II) and zinc(II) as metal-carboxylate coordination complexes based on (1-methyl-1H-benzo[d]imidazol-2-yl) methanol derivative: synthesis, crystal structure, spectroscopy, DFT calculations and antioxidant activity. *J. Mol. Struct.*, **2018**, 1160, 406–414. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.02.033>
10. E.I. Elnima, M.U. Zubair, A.A. Al-Badr. Antibacterial and antifungal activities of benzimidazole and benzoxazole derivatives. *Antimicrob. Agents Chemother.*, **1981**, 19(1), 29–32. <https://doi.org/10.1128/aac.19.1.29>
11. Y.V. Koshchienko, Y.D. Drobin, A.A. Zubenko, D.A. Timoshevskii, L.N. Fetisov, A.N. Bodryakov. Synthesis and antimicrobial, antiprotozoal, and fungistatic activity of [5-(amino-, acylamino-, and 2-pyridylmethylamino)-1-alkylbenzimidazol-2-yl]diphenylmethanols. *Pharm. Chem. J.*, **2018**, 52(8), 711–715. <https://doi.org/10.1007/s11094-018-1886-2>
12. M. Baumann, I.R. Baxendale, S.V. Ley, N. Nikbin. An overview of the key routes to the best selling 5-membered ring heterocyclic pharmaceuticals. *Beilstein J. Org. Chem.*, **2011**, 7, 442–495. <https://doi.org/10.3762/bjoc.7.57>
13. X. Zheng, Z. Ma, D. Zhang. Synthesis of imidazole-based medicinal molecules utilizing the Van Leusen imidazole synthesis. *Pharmaceuticals*, **2020**, 13(3), 37. <https://doi.org/10.3390/ph13030037>
14. B. Barszcz, T. Głowiak, J. Jezierska. Crystal and molecular structures of eight-coordinate (CuN_4O_4) and six-coordinate (CuN_4O_2) Cu(II) complexes with 4-methyl-5-imidazole-carboxaldehyde or 1-benzyl-2-hydroxymethylimidazole, respectively. *Polyhedron*, **1999**, 18(27), 3713–3721. [https://doi.org/10.1016/s0277-5387\(99\)00311-3](https://doi.org/10.1016/s0277-5387(99)00311-3)
15. A.S. Burlov, Y.V. Koshchienko, V.G. Vlasenko, A.S. Bogomyakov, A.A. Kolodina, Y.V. Zubavichus, V.A. Lazarenko, V.N. Khrustalev. Synthesis, structure and magnetic properties of copper(II) complexes of diphenyl-(1-propylbenzimidazol-2-yl)methanol. *ChemistrySelect*, **2019**, 4(29), 8652–8654. <https://doi.org/10.1002/slct.201901186>
16. Y.V. Koshchienko, A.S. Burlov, V.G. Vlasenko, A.S. Bogomyakov, A.A. Kolodina, Y.V. Zubavichus, A.K. Matiukhina, M.A. Kiskin. Synthesis, structure, and magnetic properties of copper(II) complexes with 2-(5-methoxy-1-methyl-benzimidazol-2-yl)-1-(4-methoxyphenyl)ethanol. *J. Mol. Struct.*, **2026**, 1352, 144368. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2025.144368>
17. B. Barszcz, T. Glowiak, K. Detka. Synthesis, crystal structures and spectroscopic studies on trans and cis isomers of Co(II) complexes with 1-benzyl-2-hydroxymethylimidazole. *Polyhedron*, **2003**, 22(10), 1329–1334. [https://doi.org/10.1016/s0277-5387\(03\)00130-x](https://doi.org/10.1016/s0277-5387(03)00130-x)
18. A. Beheshti, E.S. Mousavifard, S. Noorizadeh, P. Mayer, K. Woźniak. Impact of cyanide co-ligand to convert crystal structure of pyrazole-based copper coordination compounds from a dinuclear to a polymeric

- structure and DFT calculations of $[\text{Cu}_2(\text{tpmp})\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}$ and I). *Inorg. Chim. Acta*, **2019**, 497, 119082. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.119082>
19. M.P. Batten, A.J. Canty, K.J. Cavell, T. Rüther, B.W. Skelton, A.H. White. Synthesis of nickel(II) complexes containing neutral $\text{N,N}'$ and anionic $\text{N,O}'$ bidentate ligands, and their behaviour as chain-growth catalysts; structural characterisation of complexes containing $(\text{mim})_2\text{CO}$, mimCO_2^- , and $\text{mimCPh}_2\text{O}^-$ ($\text{mim} = 1\text{-methylimidazol-2-yl}$). *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, 359(6), 1710–1724. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2004.06.069>
20. B. Piggott, M.B. Hursthouse, P. Thornton, N.P.C. Walker. The X-ray crystal structure and magnetic properties of a binuclear copper(II) complex of 2- α -hydroxybenzylbenzimidazole and its anion $\{[\text{Cu}_2(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O})_2(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}\}$. *Polyhedron*, **1988**, 7(4), 323–327. [https://doi.org/10.1016/s0277-5387\(00\)80474-x](https://doi.org/10.1016/s0277-5387(00)80474-x)
21. L. Zheng, J. Leng, R. Herchel, Y. Lan, A.K. Powell, M. Tong. Anion-dependent facile route to magnetic dinuclear and dodecanuclear cobalt clusters. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, 2010(15), 2229–2234. <https://doi.org/10.1002/ejic.201000222>
22. M.-H. Zeng, Y.-L. Zhou, S.W. Ng. *cis*-Bis[(1*H*-benzimidazol-2-yl)methanol- $\kappa^2\text{N,O}$]bis(thiocyanato- κN)cobalt(II). *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, **2006**, 62(9), m2101–m2102. <https://doi.org/10.1107/s1600536806030352>
23. J. Palion-Gazda, B. Machura, T. Klemens, J. Kłak. Pseudohalide manganese(II) complexes of 2-hydroxymethylbenzimidazole – synthesis, spectroscopy, X-ray structure and magnetic properties. *Polyhedron*, **2014**, 81, 465–474. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2014.06.020>
24. A.N. Lomakin, A.M. Simonov, V.A. Chigrina. Proizvodnye benzimidazola. XII. Deistvie amida natriya na N-alkilbenzimidazoly, zameshchennye v 5 polozenii (Benzimidazole derivatives. XII. The action of sodium amide on N-alkylbenzimidazoles substituted in the 5-position). *Zh. Obshch. Khim.*, **1963**, 33, 198–204. [In Russian]
25. T.G.G. Battye, L. Kontogiannis, O. Johnson, H.R. Powell, A.G.W. Leslie. iMOSFLM: a new graphical interface for diffraction-image processing with MOSFLM. *Acta Crystallogr., Sect. D: Biol. Crystallogr.*, **2011**, 67(4), 271–281. <https://doi.org/10.1107/s0907444910048675>
26. P. Evans. Scaling and assessment of data quality. *Acta Crystallogr., Sect. D: Biol. Crystallogr.*, **2006**, 62(1), 72–82. <https://doi.org/10.1107/s0907444905036693>
27. Bruker. SAINT. Madison, WI, USA: Bruker AXS Inc., **2013**.
28. L. Krause, R. Herbst-Irmer, G.M. Sheldrick, D. Stalke. Comparison of silver and molybdenum microfocus X-ray sources for single-crystal structure determination. *J. Appl. Crystallogr.*, **2015**, 48(1), 3–10. <https://doi.org/10.1107/s1600576714022985>
29. G.M. Sheldrick. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.*, **2015**, 71(1), 3–8. <https://doi.org/10.1107/s2053229614024218>
30. O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea, J.A.K. Howard, H. Puschmann. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. *J. Appl. Crystallogr.*, **2009**, 42(2), 339–341. <https://doi.org/10.1107/s0021889808042726>
31. A.S. Burlov, V.G. Vlasenko, Y.V. Koshchienko, N.I. Makarova, A.A. Zubenko, Y.D. Drobin, G.S. Borodkin, A.V. Metelitsa, Y.V. Zubavichus, D.A. Garnovskii. Complexes of zinc(II) with N-[2-(hydroxyalkyliminomethyl)phenyl]-4-methylbenzenesulfonamides: synthesis, structure, photoluminescence properties and biological activity. *Polyhedron*, **2018**, 144, 249–258. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.01.020>
32. A.S. Burlov, V.G. Vlasenko, Y.V. Koshchienko, N.I. Makarova, A.A. Zubenko, Y.D. Drobin, L.N. Fetisov, A.A. Kolodina, Y.V. Zubavichus, A.L. Trigub, S.I. Levchenkov, D.A. Garnovskii. Synthesis, characterization, luminescent properties and biological activities of zinc complexes with bidentate azomethine Schiff-base ligands. *Polyhedron*, **2018**, 154, 65–76. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.07.034>
33. A.W. Addison, T.N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G.C. Verschoor. Synthesis, structure, and spectroscopic properties of copper(II) compounds containing nitrogen–sulphur donor ligands; the crystal and molecular structure of aqua[1,7-bis(N-methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-dithiaheptane]copper(II) perchlorate. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, (7), 1349–1356. <https://doi.org/10.1039/dt9840001349>
34. S. Jammi, T. Punniyamurthy. Synthesis, structure and catalysis of tetranuclear copper(II) open cubane for Henry reaction on water. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 2009(17), 2508–2511. <https://doi.org/10.1002/ejic.200900141>
35. A. Mukherjee, M. Nethaji, A.R. Chakravarty. Cubane $\{\text{Cu}^{\text{II}}_4\}$ cluster as a precursor for the preparation of a mixed-valent $\{\text{Cu}^{\text{II}}_{12}\text{Cu}^{\text{I}}_2\}$ core. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2004**, 43(1), 87–90. <https://doi.org/10.1002/anie.200352350>

36. R. Vafazadeh, F. Jafari, M.M. Heidari, A.C. Willis. Alkyl chain length effect on construction of copper(II) complexes with tridentate Schiff base ligand and DNA interaction. *J. Coord. Chem.*, **2016**, 69(8), 1313–1325. <https://doi.org/10.1080/00958972.2016.1163547>
37. C. Mukherjee, T. Weyhermüller, E. Bothe, E. Rentschler, P. Chaudhuri. A tetracopper(II)-tettraradical cuboidal core and its reactivity as a functional model of phenoxazinone synthase. *Inorg. Chem.*, **2007**, 46(23), 9895–9905. <https://doi.org/10.1021/ic7012599>