

2-Amino-(4/5/6)-substitübenzotiyazol Türevlerinin Metal Kompleksleri ve Biyolojik Özellikleri Hakkında Literatür Çalışması

Halil İLKİMEN

Dumlupınar Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, 43100, Kütahya, halil.ilkimen@dpu.edu.tr

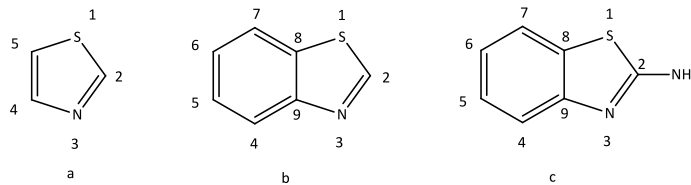
Özet

2-Amino-4-(kloro/metil/metoksi)benzotiyazolün (1-3) Mo(0), Co(II), Cu(II), Ag(I), Cd(II), Hg(II), Rh(III) ve Pt(II) ile 2-amino-5-(etoksi/metil/metoksi)benzotiyazolün (4-6) Co(II), Cu(II), Zn(II), Ag(I), Hg(II), Sn(IV) ve Ge(IV) ile 2-amino-6-(bromo/etoksi/karboksi/kloro/metil/metoksi/nitro/sulfamoil)benzotiyazolün (7-14) Cr(I), Mn(II), Fe(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Mo(IV), Cd(II), Hg(II), Rh(I), Rh(III), Pd(II), Pt(II), Pb(II), Ru(III) ve In(III) metal kompleksleri ve 2-amino-6-(bromo/kloro/metil/metoksi/nitro/sulfamoil)benzotiyazol ile asetilaseton, benzoilaseton, dibenzoilmetan, benzoiltrifloroaseton, 2-benzoil-1,3-indandion, 2,2'-bipridin, m veya p-nitrobenzoik asit, 5-nitrozofalik asit, stearik asit, ve 2,6-piridindikarboksilik asitin karışık ligandlı metal komplekslerinin [Mn(II), Fe(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve Cd(II)] yapıları ve biyolojik özelliklerini anlatan çalışmalar literatürde gözlenmiştir. Bu komplekslerinin antibakteriyel, antikanser, antifungal, antiinflamatuvar, antitümör ve karbonik anhidraz inhibisyonu gibi biyolojik özellikleri bilinmektedir.

Giriş

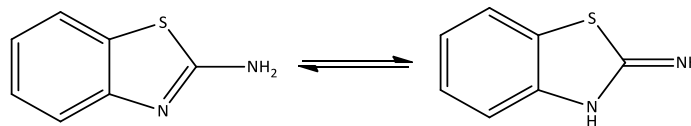
Benzotiyazol halkası, benzen halkasının tiyosiyanat ile halkalandırılması sonucunda oluşan iki halkalı bir sistemdir ve adlandırma yapılırken kükürt atomundan başlanarak aşağıdaki gibi numaralandırılır (Şekil 1).

2-Aminobenzotiyazollerin kimyasal özellikleri genel olarak tiyazol halkası ve amino grubu tarafından belirlenir. Örneğin 2-aminobenzotiyazoldeki 2-konumundaki karbon atomuna bağlı amino grubunun varlığı bazikliğinde bir artış olur ve bu halka kapanmasını sağlar [1].



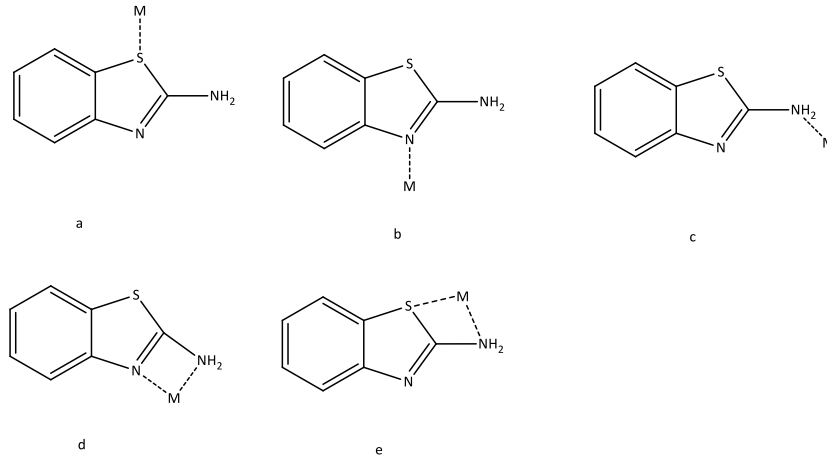
Şekil 1. a. Tiyazol halkası, b. Benzotiyazol halkası, c. 2-Aminobenzotiyazol

2-Aminobenzotiyazollerde imin-enamin tipi tautomerleşme görülmektedir (Şekil 2). Bu tautomeri, yapılarının daha düşük kararlılığa sahip olmasını ve 2-aminobenzotiyazollerin elektrofillere karşı daha fazla reaktif olmalarını açıklar.



Şekil 2. 2-Aminobenzotiyazolün tautomerleşmesi

2-Aminobenzotiyazol türevlerinin metal kompleks bileşiklerinde Şekil 3’de gösterilen kısımlardan metale bağlandığı bilinmektedir [2].



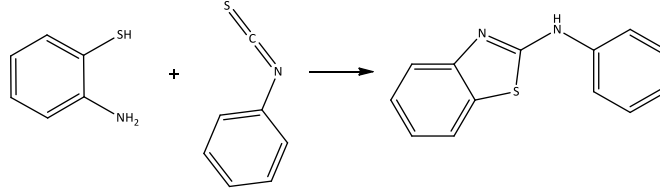
Şekil 3. 2-Aminobenzotiyazol türevlerinin metale bağlanma şekilleri

2-Aminobenzotiyazol türevlerin metal komplekslerin biyolojik, klinik, analitik, ilaç ile elektrokimyasal ve spektroskopik alanlarda uygulamaları vardır [2-20].

2-Aminobenzotiyazol türevlerinin ilaç uygulamaları, diyabet tedavisi, epilepsi, amyotrofik lateral skleroz, analjezi, tüberküloz tedavisi ve virüs enfeksiyon gibi uygulamaları vardır [21]. Venkatesh ve Pandeya, 2-aminobenzotiyazol, 2-amino-4-metoksibenzotiyazol, 2-amino-5-(klor veya nitro)benzotiyazol ve 2-amino-6-(brom/klor/metoksi/nitro)benzotiyazollerin antienflamatuvar aktivitelerini belirlemişlerdir [22]. Malik ve arkadaşları, 2-amino-(4 veya 7)-nitrobenzotiyazol, 2-amino-4,6-dinitrobenzotiyazol ve 2-amino-6-(brom/karboksi/nitro)benzotiyazollerin antifungal aktivitelerini bulmuşlardır [23]. Chaitanya ve arkadaşları, 2-amino-(4 veya 5)-metilbenzotiyazol ve 2-amino-6-(hidroksi/karboksi/klor/metil/nitro)benzotiyazollerin antibakteriyel (*Staphylococcus Aureus*, *Micrococcus Luteus*, *Escherichia Coli*, *Pseudomonas Aerugenosa*), antifungal ve antienflamatuvar aktivite özelliklerini incelemişlerdir [24]. Himaja ve arkadaşları, 2-amino-6-(brom/etil/flor/klor/metil/metoksi/nitro)benzotiyazollerin antelmintik aktivitesini gözlemişlerdir [25].

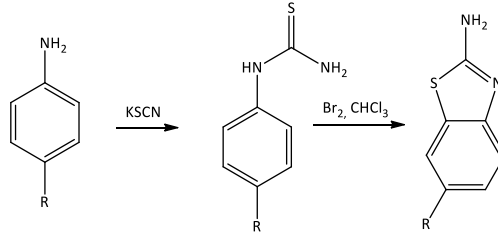
1. 2-AMİNOBENZOTİYAZOLLERİN SENTEZ YÖNTEMLERİ

2-Aminobenzotiyazol Hoffmann 1887 yılında 2-aminotiyofenollerin halkalaştırılmasıyla sentezlenmiştir [26]. Hoffmann çalışmasında, 2-aminotiyofenol ile fenilizotiyosiyanatın tepkimesinden 2-anilinobenzotiyazolün oluşumunu belirtmiştir (Şekil 4).



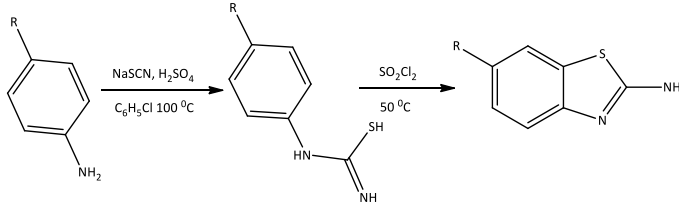
Şekil 4. Hoffmann'ın 2-anilinobenzotiyazol sentezi

1901 ve 1903 yıllarında Hegerschoff çalışmalarında kloform ortamında ariltiyöürenin brom katalizörlüğünde halkalaştırılması ile 2-aminobenzotiyazollerin sentezini bulmuştur (Şekil 5) [27,28]. Moleküler brom katalizörlüğünde yapılan bu reaksiyonlara "Hegerschoff reaksiyonu" denir.



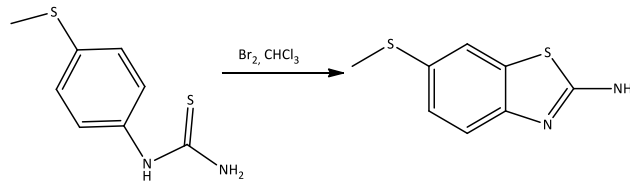
Şekil 5. Hegerschoff'ın 2-aminobenzotiyazol reaksiyonu

Allen ve Van-Allen, *p*-substitüeanilin türevlerini sülfürik asit katalizörlüğünde klorobenzen ortamında önce sodyum tiyosiyanür ile tiyöüre elde etmiş, daha sonra tiyoniklorür ile halkalandırılmış ve 2-amino-6-substitüebenzotiyazollerini elde etmişlerdir (Şekil 6) [29].



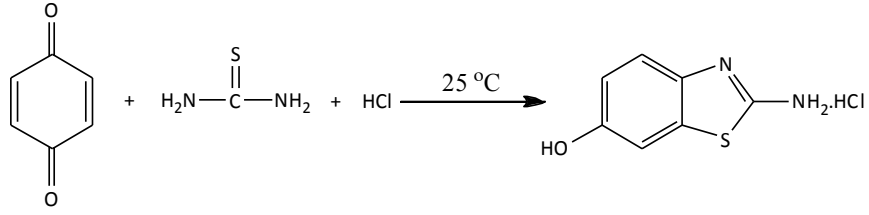
Şekil 6. Allen ve Van-Allen'in 2-amino-6-substitüe benzotiyazol sentezi

Johnson ve Hamilton, brom katalizörlüğünde *p*-(metilmerkpto)feniltiyöürenin halkalandırılması ile 2-amino-6-(metilmerkpto)benzotiyazolün sentezini gerçekleştirmişlerdir (Şekil 7) [30].



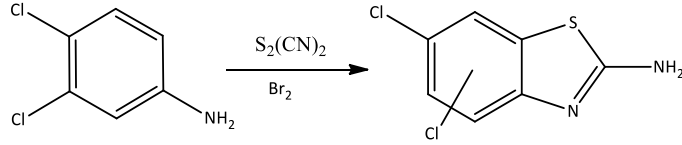
Şekil 7. Johnson ve Hamilton'un 2-amino-6-(metilmerkpto)benzotiyazol sentezi

Lau ve Gompf, 1,4-benzokinolin ile tiyüreyi kullanarak 2-aminobenzotiyazol bileşimini sentezlemiştir (Şekil 8) [31].



Şekil 8. Lau ve Gompf'un tiyüreyi kullanarak sentezlediği 2-aminobenzotiyazol

Alaimo, tiyosiyanojen ve brom katalizörlüğünde 3,4-dikloranilini halkalaştırarak 2-amino-5,6-diklorbenzotiyazol ve 2-amino-6,7-diklorbenzotiyazol sentezini gerçekleştirmiştir (Şekil 9) [32].



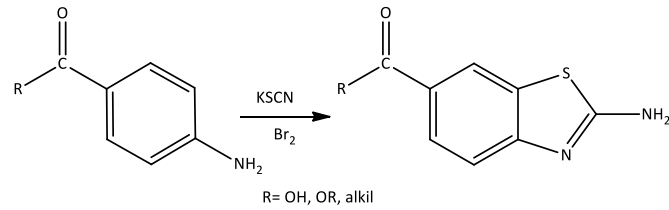
Şekil 9. Alaimo'nun 2-amino-(5,6; 6,7)-diklorbenzotiyazol sentezi

Clark ve Pridgen, ariltiyüreyi sülfirik asit ve brom, hidrojen/sodyum/potasyum/amonyum bromür, kullanarak halka kapatma yöntemi ile 2-aminobenzotiyazol bileşiklerini elde etmişlerdir (Şekil 10) [33].



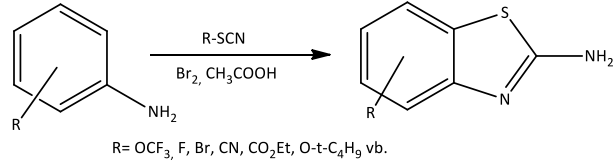
Şekil 10. Clark ve Pridgen'in sentezlediği 2-aminobenzotiyazol bileşikleri

Naim ve arkadaşları, uygun *p*-substitue anilin ile potasyum tiyosiyanatın tepkimesinden tiyüreyi ve bunların brom katalizörlüğünde halkalanması sonucunda 2-aminobenzotiyazol-6-karboksilik asit ve 2-amino-6-substitüekarbonilbenzotiyazol sentezlemiştir (Şekil 11) [34].

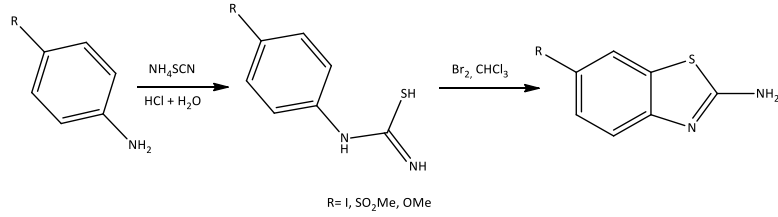


Şekil 11. Naim vd.'nin 2-amino-6-substitüekarbonilbenzotiyazol sentezi

Jimonet ve arkadaşları, iki farklı metot ile substitüe 2-aminobenzotiyazol türevlerini sentezlemiştir [35]. Birinci metotta; brom katalizörlüğünde ve asetik asit ortamında alkali tiyosiyonürden elde edilen tiyosiyanojeni, aynı reaksiyon kabında substitüe anilinler ile 2-aminobenzotiyazol türevlerine çevirmişlerdir (Şekil 12). İkinci metotta ise; kloroform ortamında feniltiyürenin brom ile halkalandırılması sonucunda 2-aminobenzotiyazol türevlerini oluşturmuşlardır (Şekil 13).

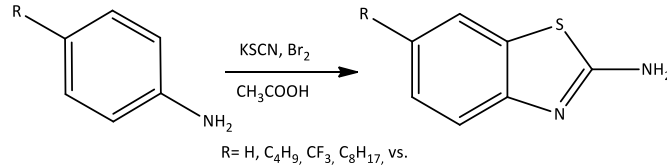


Şekil 12. Jimonet vd.'nin birinci metotla 2-aminobenzotiyazol sentezi



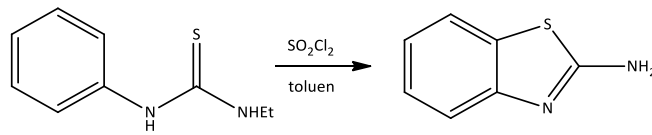
Şekil 13. Jimonet vd.'nin ikinci metotla 2-aminobenzotiyazol sentezi

Matsui ve arkadaşları, asetik asit ortamında brom katalizörlüğünde potasyum tiyosiyanat ile *p*-substitüe anilinün reaksiyonundan 2-amino-6-sübstitüe benzotiyazolleri elde etmişlerdir (Şekil 14) [36].



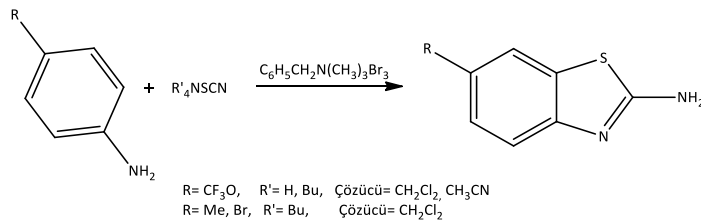
Şekil 14. Matsui vd.'nin 2-amino-6-sübstitüebenzotiyazol sentezi

Martinez ve Castro, tiyoniklorür ve toluen varlığında *N*-etil-*N'*-feniltiyüreyi molekül içi yükseltgeyerek 2-aminobenzotiyazolü oluşturmuşlardır (Şekil 15) [37].



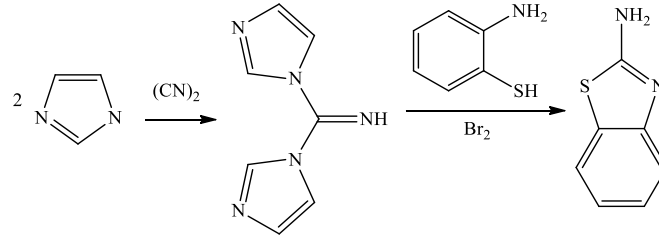
Şekil 15. Castro ve Martinez'in 2-aminobenzotiyazol sentezi

Jordan ve arkadaşları, 2-aminobenzotiyazolleri benziltrimetilamonyum tribromür (C₆H₅CH₂N(CH₃)₃Br₃) katalizörlüğünde çeşitli çözücülerle, tetrabutilamonyum tiyosiyanat ile *p*-substitüe anilinleri tek kap reaksiyonu ile birleştirerek oluşturmuşlardır (Şekil 16) [38].



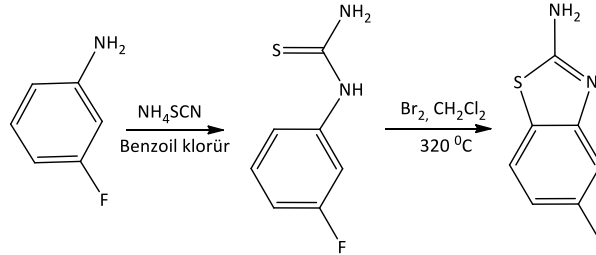
Şekil 16. Jordan vd.'nin 2-aminobenzotiyazol türevlerinin sentezi

Wu ve arkadaşları, literatürde bulunan yöntemle [39,40] imidazol ile siyanojen bromür reaksiyonundan di(imidazol-1-il)metanimini oluşturarak ve bunu azot içeren hetero halka oluşumu için kullanarak 2-aminobenzotiyazole çevirmişlerdir (Şekil 17) [41].



Şekil 17. Wu vd.'lerinin 2-aminobenzotiyazol sentezi

Francisco ve arkadaşları, çalışmalarının birinci aşamasında amonyum tiyosiyanyür ile benzoil klorürün reaksiyonundan elde edilen benzoil izotiyosiyanat ile 3-floranilinün reaksiyonundan 3-florfeniltiyoureyi elde etmişlerdir. İkinci aşamasında ise bunu brom katalizörlüğünde halkalaştırarak ve halka kapatarak 2-amino-5-florbenzotiyazolü sentezlemişlerdir (Şekil 18) [42].



Şekil 18. Francisco vd.'nin 2-amino-5-florbenzotiyazol sentezi

2. 2-AMİNO-4-SUBSTİTÜEBENZOTİYAZOL TÜREVLERİNİN METAL KOMPLEKSLERİ

Malik ve arkadaşları, 2-amino-4-(kloro /metil)benzotiyazolün Co(II), Cu(II), Cd(II) ve Hg(II) komplekslerin manyetik duyarlılık özelliklerini incelemişlerdir [43].

Cotton ve arkadaşları, 2-amino-4-klorobenzotiyazol (1) ve 2-amino-4-metilbenzotiyazol (2) molibden komplekslerinin {Mo₂(1)₄.2THF, Mo₂(2)₄.THF ve Mo₂(2)₃(OAc).2THF} yapılarını tek kristal X-ışını analizi ile karakterize etmişlerdir [44].

Craciunescu ve arkadaşları, 2-amino-4-klorobenzotiyazolün (2) Rh(III) {[Rh(2)₄Cl₂]⁺Cl⁻} ve Pt(IV) [Pt(2)₂(I)₂(OH)₂] komplekslerinin antitümör ve antitripanozomal aktivite, nefrotoksisite ve hepatotoksisite özelliklerini incelemişlerdir [7,8,45].

Lozano ve arkadaşları, 2-amino-4-klorobenzotiyazol (2) Mo(V) kompleksinin {[H(2)]₂[MoOC₁₅]} yapılarını elementel analiz, IR, TG, UV ve manyetik duyarlılık analizleri ile önermişlerdir [46].

Maurya ve arkadaşları, 2-amino-4-metilbenzotiyazol (1) Cr(I) komplekslerinin yapılarını [Cr(NO)(CN)₂(1)₂(H₂O)] elementel analiz, molar iletkenlik, termal analiz, ESR, IR ve manyetik duyarlılık teknikleri ile aydınlatmışlardır [47].

Tewari ve arkadaşları, 2-amino-4-metoksibenzotiyazol (3) Ag(I) kompleksini {[Ag(3)₂]NO₃} komplekslerini sentezlemişlerdir [48].

3. 2-AMİNO-5-SUBSTİTÜEBENZOTİYAZOL TÜREVLERİNİN METAL KOMPLEKSLERİ

Chaurasia ve Sharma, 2-amino-5-metilbenzotiyazolün (5) Co(II), Cu(II) ve Hg(II) komplekslerinin yapılarını çeşitli spektroskopik teknikler ile açıklamışlardır [49].

Siddiqi ve arkadaşları, 2-amino-5-etoksibenzotiyazolün (4) Sn(IV) ve Ge(IV) komplekslerinin yapılarını {[M(4)₂X₄] (M = Sn, Ge; X = Cl, Br)} molar iletkenlik ve IR ile önermişlerdir [50].

Vasilev ve Davarski, 2-amino-5-metilbenzotiyazol (5) ve 2-amino-5-metoksibenzotiyazolün (6) Zn(II) komplekslerinin yapılarını $\{ZnX_2 \cdot 2(5;6) (X = Cl, Br, I)\}$ IR ile aydınlatmışlardır. Ayrıca herbisidal ve büyüme düzenleyici etkilerini incelemişlerdir [51].

Tewari ve arkadaşları (1991), 2-amino-5-metoksibenzotiyazol (6) Ag(I) kompleksini $\{[Ag(6)_2]NO_3\}$ komplekslerini sentezlemişlerdir [47].

4. 2-AMİNO-6-SUBSTİTÜEBENZOTİYAZOL TÜREVLERİNİN METAL KOMPLEKSLERİ

Misra ve arkadaşları, 2-amino-6-klorobenzotiyazol (10) ve 2-amino-6-metilbenzotiyazolün (11) Hg(II) komplekslerinin yapılarını $\{Hg(10)_2X_2 (X = Br, SCN, OAc) \text{ ve } Hg(11)_2X_2 (X = Cl, Br, I, NO_3, OAc, SCN)\}$ IR ile açıklamışlardır. Ayrıca anti-fungal özelliklerini incelemişlerdir [3].

Misra ve arkadaşları, 2-amino-6-klorobenzotiyazolün (10) ve 2-amino-6-metilbenzotiyazol (11) Co(II) ve Cu(II) komplekslerini $\{[M(10)_4](ClO_4)_2 \text{ ve } [M(10;11)_2X_2] (M = Co, Cu; X = Cl, Br, SCN, OAc, NO_3)\}$ ve Ni(II) komplekslerinin yapılarını $\{[Ni(10;11)_2X_2] \text{ ve } [Ni(10;11)_4](ClO_4)_2\}$ çeşitli spektroskopik çalışmalar ile aydınlatmışlardır [52,53].

Chaurasia ve arkadaşları, 2-amino-6-metilbenzotiyazolün (11) Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) ve Hg(II) kompleksleri $[M(11)X_2, M(11)_4X_2 (M = Cu, Ni, Co, Zn, Cd, Hg; X = Br, NCS, OAc) \text{ ve } Fe_2(11)_4Cl_6]$ ve Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) ve Hg(II) komplekslerinin yapılarını $\{M(11)_2X_2, M(11)_4X_2 \text{ ve } Fe_2(11)_4Cl_6 (M = Cu, Ni, Co, Zn, Cd, Hg; X = I, NCS \text{ ve } OAc)\}$ IR, UV, molar iletkenlik ve manyetik duyarlılık teknikleri aydınlatmışlardır. Ayrıca Cu(II) ve Hg(II) komplekslerinin antifungal özelliklerini incelemişlerdir [5,6].

Chaurasia ve Shukla [54], 2-amino-6-metilbenzotiyazolün (11) Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) ve Hg(II) komplekslerini $\{M(11)X_2, M(11)_2X_2, M(11)_4X_2 (M = Cu, Ni, Co, Fe, Zn, Cd, Hg; X = I, NCS, OAc)\}$ ve Maurya ve Mishra [55], Cr(I) komplekslerinin yapılarını $[Cr(NO)(CN)_2(11)_2(H_2O)]$ elementel analiz, molar iletkenlik, ESR, IR ve manyetik duyarlılık teknikleri ile incelemişlerdir.

Kirubavathy ve arkadaşları, 2-amino-6-metilbenzotiyazolün (11) Co(II) kompleksinin yapısını $\{[Co(11)Cl_2]\}$ fizikokimyasal metotlar, IR ve tek kristal X-ışını analizi ile açıklamışlardır. Ayrıca sitotoksitesite aktivitesini incelemişlerdir [56].

Craciunescu ve arkadaşları, 2-amino-6-bromobenzotiyazolün (7) Rh(I) kompleksinin yapısını $\{[Rh(CO)_2(7)(Cl)]\}$ IR tekniği aydınlatmışlardır [7].

Sinha ve Tewari, 2-amino-6-etoksibenzotiyazolün (8) Pd(II), Pt(II), Rh(III), In(III) ve Ru(III) komplekslerinin yapılarını $\{M(8)_2X_2 (M = Pd, Pt; X = Cl, Br), [Rh(8)_3Cl_3] \cdot 3H_2O, [In(8)_2Cl_3(H_2O)] \cdot 2H_2O \text{ ve } [Ru(8)_3Cl_2(OH)]\}$ IR, molar iletkenlik ve manyetik duyarlılık ile aydınlatmışlardır [9].

Lozano ve arkadaşları, 2-amino-6-metoksibenzotiyazolün (12) Mo(V) kompleksinin $\{[H(12)]_2[MoOCl_5]\}$ yapılarını elementel analiz, IR, TG, UV ve manyetik duyarlılık analizleri ile açıklamışlardır [45].

Sinha ve arkadaşları, 2-amino-6-metoksibenzotiyazolün (12) Co(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) ve Hg(II) komplekslerinin yapılarını $\{M(12)_2X_2 (M = Co, Cu, Zn; X = Cl, Br; M = Cd, Hg; X = Cl, Br, I)\}$ molar iletkenlik, IR ve manyetik duyarlılık teknikleri ile aydınlatmışlardır. Ayrıca herbisidal ve büyüme düzenleyici etkilerini incelemişlerdir [57].

Maurya ve arkadaşları, 2-amino-6-metoksibenzotiyazolün (12) Cr(I) komplekslerinin yapılarını $[Cr(NO)(CN)_2(12)_2(H_2O)]$ elementel analiz, molar iletkenlik, termal analiz, ESR, IR ve manyetik duyarlılık teknikleri ile aydınlatmışlardır [46].

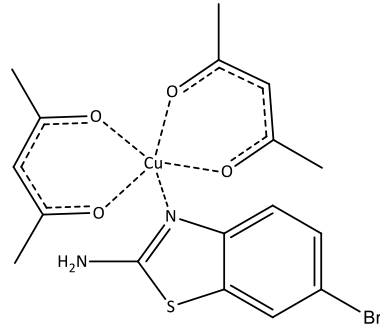
Zhang ve arkadaşları, 2-aminobenzotiyazol-6-karboksilik asitin (9) Pb(II) kompleksin yapısını $\{[Pb(9)_2]_n\}$ tek kristal X-ışını analizi ile açıklamışlardır [58].

Saraswat ve Kant, 2-amino-6-(etoksi;metil;metoksi;nitro)-benzotiyazolün (8,11-13) Mo(IV), komplekslerinin yapılarını elementel analiz, IR, 1H ve ^{13}C -NMR teknikler ile açıklamışlardır [59].

Alkaya ve arkadaşları, 2-amino-6-sulfamoyilbenzotiyazolün (14) Fe(II) kompleksinin yapısını $\{[Fe(14)_3(OH)_2(H_2O)] \cdot 2H_2O\}$ elementel, IR, UV, termal analiz, manyetik duyarlılık ve molar iletkenlik analizleri karakterize etmişlerdir. Ayrıca bileşiklerin karbonik anhidraz (hCA I ve hCA II) izoenzimleri üzerindeki inhibisyon özelliklerini incelemişlerdir [20].

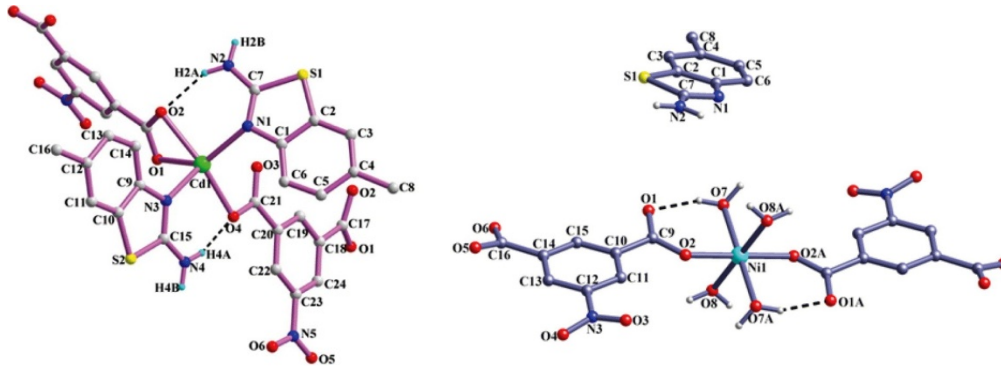
5. 2-AMİNO-6-SUBSTİTÜEBENZOTİYAZOL TÜREVLERİNİN KARIŞIK LİGANDLI METAL KOMPLEKSLERİ

Batyr ve arkadaşları, 2-amino-6-bromobenzotiyazol (7) ile asetilaseton, benzoilaseton, dibenzoilmetan, benzoiltrifloroaseton, 2-benzoil-1,3-indandionun karışık ligandlı Co(II), Fe(II), Ni(II) ve Mn(II) komplekslerinin $\{MA_{2,n}(7), (M = Co(II), Fe(II), Ni(II) \text{ ve } Mn(II); A = \text{asetilaseton, benzoilaseton, dibenzoilmetan, benzoiltrifloroaseton, 2-benzoil-1,3-indandion; } n = 1, 2 \text{ ve } 4)\}$ katalitik özelliklerini incelemişlerdir (Şekil 19) [4].



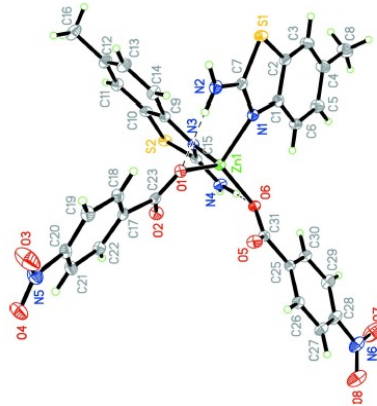
Şekil 19. Batyr ve ark. sentezlediği Cu(II) kompleksleri

Chen ve arkadaşları, 2-amino-6-metilbenzotiyazolün (**11**) 5-nitroizoftalik asit (nia) ile karışık ligandlı Cd(II), Zn(II) ve Ni(II) komplekslerin yapılarını $\{[M(\mathbf{11})_2(\text{nia})]_n$ ($M = \text{Cd}$ ve Zn) ve $[\text{Ni}_{0.5}(\text{nia})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H11})\}$ tek kristal X-ışını analizi ile karakterize etmişlerdir (Şekil 20) [60].



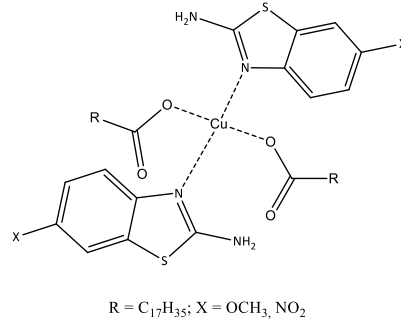
Şekil 20. Chen ve ark. sentezlediği Cd(II) ve Ni(II) kompleksleri

Sun ve arkadaşları, 2-amino-6-metilbenzotiyazol (**11**) ile *p*-nitrobenzoik asitin (*p*-nba) karışık ligandlı Zn(II) kompleksinin yapısını $\{[\text{Zn}(\text{nba})_2(\mathbf{11})_2]\}$ tek kristal X-ışını analizleri karakterize etmişlerdir (Şekil 21) [61].



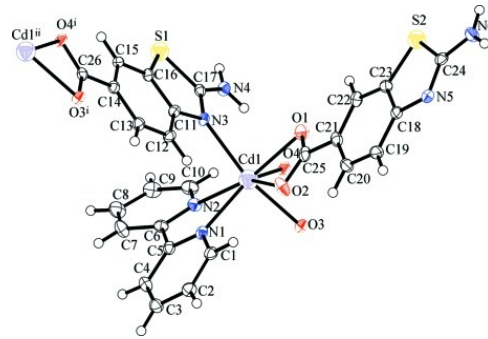
Şekil 21. Sun ve ark. sentezlediği Zn(II) kompleksi

Mathur ve arkadaşları, 2-amino-6-metoksibenzotiyazol (12) ve 2-amino-6-nitrobenzotiyazolün (13) stearik asit ile karışık ligandlı Cu(II) komplekslerin yapılarını elemental analiz, NMR, ESR ve IR analizleri ile karakterize etmişlerdir (Şekil 22) [62].



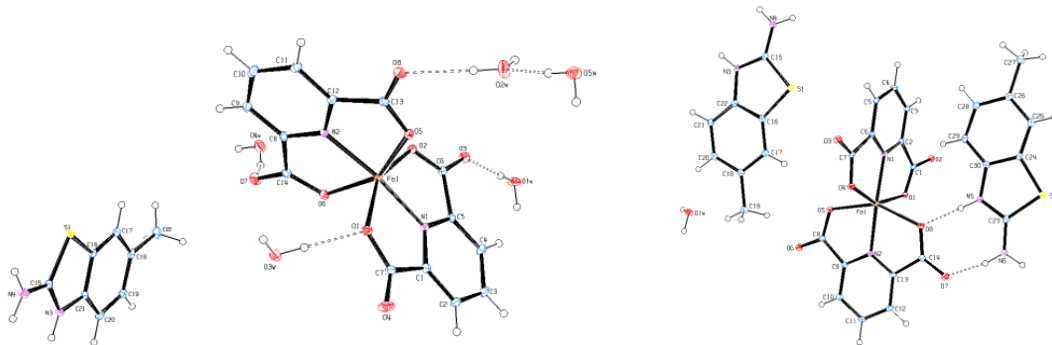
Şekil 22. Mathur ve ark. sentezlediği Cu(II) kompleksleri

Gao ve arkadaşları, 2-aminobenzotiyazol-6-karboksilik asitin (9) ile 2,2'-bipridin (bpy) karışık ligandlı Cd(II) kompleksinin yapısını {[Cd(9)₂(bpy)]} tek kristal X-ışını analizleri karakterize etmişlerdir (Şekil 23) [63].



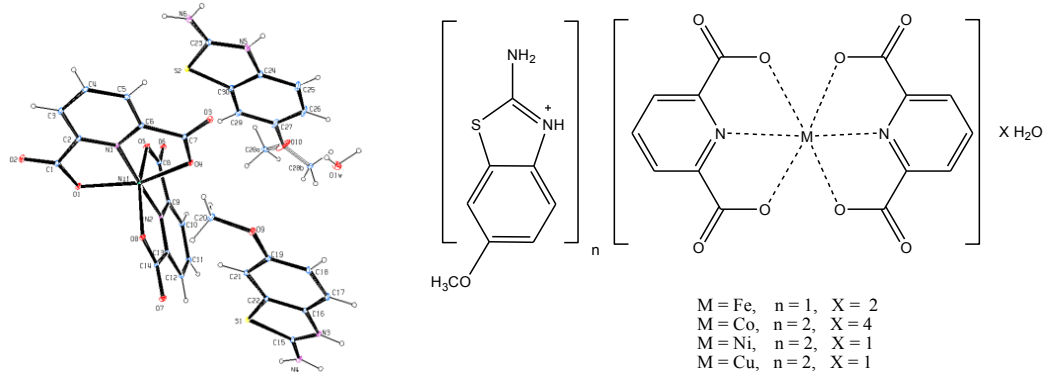
Şekil 23. Gao'nun sentezlediği Cd(II) kompleksi

İlkimen ve arkadaşları, 2-amino-6-metilbenzotiyazol (11) ile 2,6-piridindikarboksilik asitin (dipic) proton transfer tuzu ve karışık ligandlı Fe(III), Fe(II), Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin yapılarını {(H11)_x[M(dipic)₂].nH₂O (M = Fe (III), x = 1, n = 5; M = Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), x = 2, n = 1)} elemental, ¹H-NMR, IR, UV, termal analiz, manyetik duyarlılık, molar iletkenlik ve tek kristal X-ışını analizleri karakterize etmişlerdir. Ayrıca bileşiklerin karbonik anhidraz (hCA I ve hCA II) izoenzimleri üzerindeki inhibisyon özelliklerini incelemişlerdir (Şekil 24) [16].



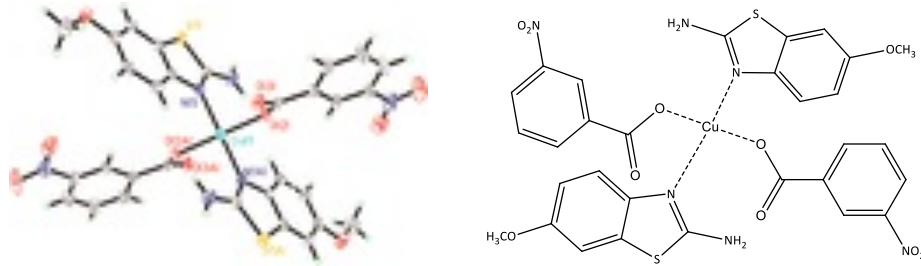
Şekil 24. İlkimen ve ark. sentezlediği Fe(III) ve Fe(II) kompleksleri

İlkimen ve arkadaşları, 2-amino-6-metoksibenzotiyazol (12) ile 2,6-piridindikarboksilik asitin (dipic) proton transfer tuzu ve karışık ligandlı Fe(III), Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin yapılarını $\{(H12)_x[M(dipic)_2].nH_2O$ (M = Fe (III), x = 1, n = 2; M = Co(II), Ni(II), Cu(II), x = 2, n = 4;1;1)} elementel, 1H -NMR, IR, UV, termal analiz, manyetik duyarlılık, molar iletkenlik ve tek kristal X-ışını analizleri karakterize etmişlerdir. Ayrıca bileşiklerin karbonik anhidraz (hCA I ve hCA II) izoenzimleri üzerindeki inhibisyon özelliklerini incelemişlerdir (Şekil 25) [17].



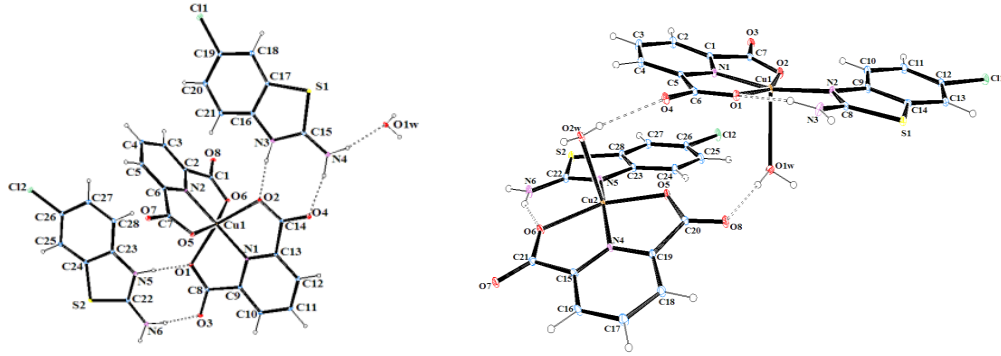
Şekil 25. İlkimen ve ark. sentezlediği metal kompleksleri

Li ve arkadaşları, 2-amino-6-metoksibenzotiyazol (12) ile *m*-nitrobenzoik asitin (*m*-nba) karışık ligandlı Cu(II) komplekslerinin yapılarını $\{[Cu(12)_2(m-nba)_2]\}$ çeşitli spektroskopik ve tek kristal X-ışını analizleri karakterize etmişlerdir (Şekil 26) [64].



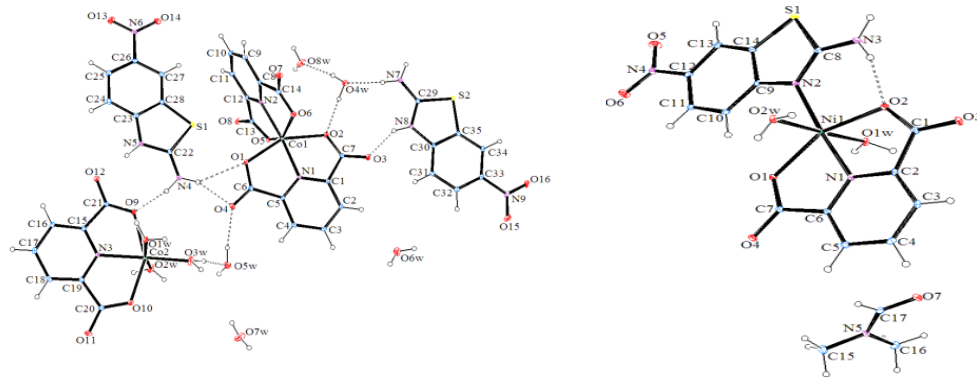
Şekil 26. Li ve ark. sentezlediği Cu(II) kompleksi

İlkimen ve arkadaşları, 2-amino-6-klorobenzotiyazol (**10**) ile 2,6-piridindikarboksilik asitin (dipic) proton transfer tuzu ve karışık ligandlı Fe(III), Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin yapılarını $\{(H10)_x[M(dipic)_2].nH_2O$ ve $[Cu(10)(dipic)(H_2O)]_2$ ($M = Fe(III), x = 1, n = 5; M = Co(II), Ni(II), Cu(II), x = 2, n = 1\}$) elementel, ^1H-NMR , IR, UV, termal analiz, manyetik duyarlılık, molar iletkenlik ve tek kristal X-ışını analizleri karakterize etmişlerdir. Ayrıca bileşiklerin karbonik anhidraz (hCA I ve hCA II) izoenzimleri üzerindeki inhibisyon özelliklerini incelemişlerdir (Şekil 27) [18].



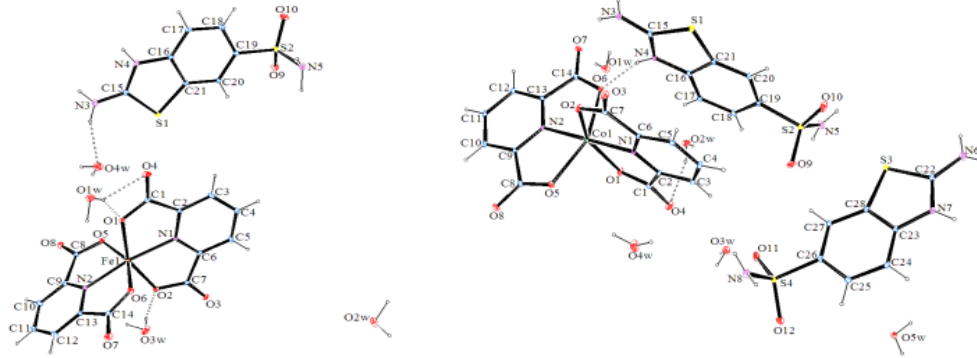
Şekil 27. İlkimen ve ark. sentezlediği Cu(II) kompleksleri

İlkimen ve arkadaşları (2016), 2-amino-6-nitrobenzotiyazol (**13**) ile 2,6-piridindikarboksilik asitin (dipic) proton transfer tuzu ve karışık ligandlı Fe(III), Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin yapılarını $\{(H13)[Fe(dipic)_2].3H_2O$, $(H13)_2[Co(dipic)_2][Co(dipic)(H_2O)_3].5H_2O$, $[Ni(dipic)(13)(H_2O)_2].DMF$ ve $[Cu(dipic)(13)(H_2O)]\}$ elementel, ^1H-NMR , IR, UV, termal analiz, manyetik duyarlılık, molar iletkenlik ve tek kristal X-ışını analizleri karakterize etmişlerdir. Ayrıca bileşiklerin antimikrobiyal özelliklerini incelemişlerdir (Şekil 28) [19].



Şekil 28. İlkimen ve ark. sentezlediği Co(II) ve Ni(II) kompleksleri

Alkaya ve arkadaşları, 2-amino-6-sulfamoyilbenzotiyazol (**14**) ile 2,6-piridindikarboksilik asitin (dipic) proton transfer tuzu ve karışık ligandlı Fe(III), Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin yapılarını $\{(H14)[Fe(DPC)_2].4H_2O, (H14)_2[M(DPC)_2].5H_2O (M = Co, Ni)\}$ elementel, 1H ve ^{13}C -NMR, IR, UV, termal analiz, manyetik duyarlılık, molar iletkenlik ve tek kristal X-ışını analizleri karakterize etmişlerdir. Ayrıca bileşiklerin karbonik anhidraz (hCA I ve hCA II) izoenzimleri üzerindeki inhibisyon özelliklerini incelemişlerdir (Şekil 29) [20].



Şekil 29. Alkaya ve ark. sentezlediği Fe(III) ve Co(II) kompleksleri

5. SONUÇ

2-Aminobenzotiyazolün türevlerinin antibakteriyel, antikanser, antifungal, anti-inflamatuvar, antihelmintik, antiülser, anti-tümör ve karbonik anhidraz inhibisyonu gibi biyolojik özellikleri bilinmektedir. Bunların karışık ligandlı metal kompleksleri de benzer özellikler göstereceği aşıkardır. Bu çalışmada günümüze kadar yapılan 2-aminobenzotiyazolün karışık ligandlı çalışmaları incelenmiştir. 2-Aminobenzotiyazol türevleri metal iyonlarına N yada S yada NH₂ yada N ve NH₂ bölgelerinden bağlanmaktadır. Ayrıca bazı 2-aminobenzotiyazol komplekslerinde N atomu protonlanarak tamamlayıcı iyon şeklinde bulunmaktadır. Literatürde 2-aminobenzotiyazol türevlerinin sentez yöntemleri, metal kompleksleri ve biyolojik özellikleri hakkında çalışmalar bulunmaktadır. Ancak bunların diğer ligandlarla karışık ligandlı metal komplekslerinin biyolojik özellikleri daha az çalışıldığı gözlenmiştir. Yapılan çalışmalar da genellikle karışık ligandlı metal komplekslerin, başlangıç maddeleri ve bunların metal komplekslerinden daha iyi biyolojik özellik gösterdiği gözlenmiştir. Bu çalışma literatürdeki bu boşluğu dikkat çekmek ve bundan sonraki çalışmalara ışık tutmak için yapılmıştır. 2-Aminobenzotiyazol türevleri ile diğer ligandlarla karışık ligandlı metal kompleksleri ve biyolojik özelliklerin daha ayrıntılı bir şekilde çalışılması literatüre önemli bir katkı yapacaktır.

REFERANSLAR

- [1] Towns A. D. (1999). Developments in azo disperse dyes derived from heterocyclic diazo components Dyes Pigments, 42, 3-28.
- [2] İlkimen, H. (2013) 2-Aminobenzotiyazol türevlerinin 2,6-pridindikarboksilik asit ile tuzlarının hazırlanması, bunların geçiş metal komplekslerinin sentezlenmesi, yapılarının aydınlatılması ve kullanım alanlarının araştırılması Doktora Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Kütahya, Türkiye,.
- [3] Misra R. R., Mohapatra B. B., Guru, S. (1979). Mercury(II) complexes with substituted aminobenzothiazoles Journal of the Indian Chemical Society, 56(8), 832-833.
- [4] Batyr D. G., Ershova G. I., Safonov G. A., Marchenko G. N., Garnovskii A. D., Sheinker V. N., Zubareva, V.E. (1980). Effect of structural features of adducts of azoles to 3d-element bis(b-diketonates) on the thermal oxidation rate of oligodienes with functional groups Koordinatsionnaya Khimiya, 6(2), 231-235.
- [5] Chaurasia M. R., Shukla P., Singh N. K. (1982). Transition metal complexes of 6-methyl-2-aminobenzothiazole - Part III. Defence Science Journal, 32(2), 75-79.
- [6] Chaurasia M.R., Shukla P., Singh N.K. (1982). Synthesis and structural studies of 6-methyl-2-aminobenzothiazole with transition metal ions. Indian Journal of Physics Natural Sciences, 2(A), 1-5.
- [7] Craciunescu D. G., Furlani A., Scarcia V., Doadrio A. (1985). Synthesis, cytostatic, and antitumor properties of new rhodium(I) thiazole complexes Biological Trace Element Research, 8(4), 251-261.
- [8] Craciunescu D., Doadrio Lopez A., Gaston de Iriarte E., Tena G., Gomez A., Tena R., Ghirvu C. (1985). Synthesis, structural characterization, antitumor and antitrypanosomal activity, nephrotoxicity and hepatotoxicity of new $(\text{Rh(III)(L)}_4\text{Cl}_2)^+\text{Cl}^-$ complexes where L is a sulfonamide or thiazole derivative Anales de la Real Academia de Farmacia, 51(1), 33-52.
- [9] Sinha A. I., Tewari S. (1986). Metal complexes of 6-ethoxy-2-aminobenzothiazole Current Science, 55(8), 386-390.
- [10] Hadjikakou S. K., Kubicki M. (2000). Synthesis, characterisation and study of mercury(II) chloride complexes with triphenylphosphine and heterocyclic thiones. The crystal structures of [(benzothiazole-2-thionato)(benzothiazole-2-thione) (bis-triphenyl phosphine)chloromercury(II)] and $[(\mu_2\text{-dichloro})\{(\text{bis-pyrimidine-2-thionato}) \text{mercury(II)}\}\{(\text{bis-triphenylphosphine}) \text{mercury(II)}\}]$ at 100 K Polyhedron, 19, 2231-2236.
- [11] Zhao B., Duan L., Wen W., Zhao Y.Q., Bin-Sheng Y. (2011). Roles of Asp37 and Asp73 in the loop of N-terminal domain of ciliate uploter octocarinatus centrin Wuji Huaxue Xuebao, 27, 245-250.
- [12] Chen X. Y., Femia F. J., Babich J. W., Zubieta J. (2001). Spectroscopic and structural studies of complexes of the fac-[Re(N \cap N)(CO) $_3$ L] $^{n+}$ type (N \cap N= 2-(2-pyridyl)benzothiazole; L= Cl, Br, CF $_3$ SO $_3^-$, CH $_3$ CN) Inorganica Chimica Acta, 314, 91-96.
- [13] Fang G., Xu M., Zeng F., Wu S. (2010). β -Cyclodextrin as the vehicle for forming ratiometric mercury ion sensor usable in aqueous media, biological fluids and live cells Langmuir, 26, 17764-17771.
- [14] Gandhi N., Diamond M. L., Meent V. D., Huijbregts M. A. J., Peijnenburg W. J. G. M., Guinee J. (2010). New method for calculating comparative toxicity potential of cationic metals in freshwater: application to copper, nickel, and zinc Environmental Science & Technology, 44(13), 5195-5201.

- [15] Marin A. J., Yubero N., Esteso G., Moreno A., de las Mulas J. M., Morera L., Llanes D., Barbancho M., Garrido J. J. (2008). Molecular characterization and expression analysis of the gene coding for the porcine β_3 integrin subunit (CD61) *Gene*, 408, 9-17.
- [16] İlkimen H., Yenikaya C., Sarı M., Bülbül M., Tunca E., Süzen Y. (2013). Synthesis and characterization of a proton transfer salt between dipicolinic acid and 2-amino-6-methylbenzothiazole and its complexes, and their inhibition studies on carbonic anhydrase isoenzymes *Polyhedron*, 61, 56-64.
- [17] İlkimen H., Yenikaya C., Sarı M., Bülbül M., Aslan M., Süzen Y. (2014). Synthesis and characterization of some metal complexes of a proton transfer salt, and their inhibition studies on carbonic anhydrase isoenzymes and the evaluation of the results by statistical analysis *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 29(5), 695-701.
- [18] İlkimen H., Yenikaya C., Sarı M., Bülbül M., Tunca E., Dal H., Baş M. (2015). Synthesis and characterization of complexes of a novel proton transfer salt and their inhibition studies on carbonic anhydrase isoenzymes *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 30(2), 195–203.
- [19] İlkimen H., Yenikaya C., Gülbandılar A., Sarı M. (2016). Synthesis and characterization of a novel proton salt of 2-amino-6-nitrobenzothiazole with 2,6-pyridinedicarboxylic acid and its metal complexes and their antimicrobial and antifungal activity studies *Journal of Molecular Structure*, 1120, 25-33.
- [20] Alkaya Z.A., İlkimen H., Yenikaya C., Kaygısız Y., Bülbül M., Tunç T., Sarı, M. (2017). A novel proton transfer salt of 2-amino-6-sulfamoylbenzothiazole and its metal complexes: their evaluation of inhibition effects on human cytosolic carbonic anhydrases *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 32(1), 231-239.
- [21] Zhang-Gao L., Jian-Ping X., Huo-Yu R., Min Y. (2006). One-pot synthesis of 2-aminobenzothiazoles using a new reagent of [bmim]br₃ in [bmim]BF₄ *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 43, 1123–1124.
- [22] Venkatesh P., Pandeya S. N. (2009). Synthesis, characterisation and anti-inflammatory Activity of some 2-amino benzothiazole derivatives *International Journal of ChemTech Research*, 1(4), 1354-1358.
- [23] Malik J. K., Manvi F. V., Nanjwade B. K., Singh S. (2009). Synthesis and screening of some new 2-amino substituted benzothiazole derivatives for antifungal activity *Drug Invention Today*, 1(1), 32-34.
- [24] Chaitanya M. S., Nagendrappa G., Vaidya V. P. (2010). Synthesis, biological and pharmacological activities of 2-methyl-4Hpyrimido[2,1-b][1,3]benzothiazoles *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 2(3), 206-213.
- [25] Himaja, M., Munirajasekhar, D., Mali, S.V. (2011). Synthesis and anthelmintic activity of 2-amino-6-substituted benzothiazoles. *International Research J Pharmacy*, 2(1), 114-117.
- [26] Hofmann A. W. (1887). Zur kenntniss des o-amidophenylmercaptans. *Chemische Berichte*, 20, 1788-1797.
- [27] Hegerschoff H. (1901). Einwirkung von halogenen auf thioharnstoffe *Chemische Berichte*, 34, 3130-3135.
- [28] Hegerschoff H. (1903). Einwirkung von brom auf aromatische thioharnstoffe *Chemische Berichte*, 36, 3121-3134.
- [29] Allen C. F. H., Van-Allan J. (1942). 2-Methylindole organic synthesis *Organic Syntheses*, 22, 90-94.
- [30] Johnson F. E., Hamilton C. S. (1949). Certain derivatives of 2-aminobenzothiazole *Journal of the American Chemical Society*, 71, 74-76.

- [31] Lau P. T. S., Gompf T. E. (1970). Reaction of quinones with thiourea. Novel route to 2-amino-6-hydroxybenzothiazoles and 2-amino-5-hydroxynaphtho[1,2-d] thiazoles *Journal of Organic Chemistry*, 36, 4103-4108.
- [32] Alaimo R. J. (1971). The preparation and characterization of 2-amino-5,6-dichloro and 2-amino-6,7-dichlorobenzothiazole *Journal of the Chemical Society*, 309-310.
- [33] Clark R. D., Pridgen H. S. (1982). Preparation of 2-aminobenzothiazoles U. S., Patent No. 4.363.913,
- [34] Naim S. S., Singh S. K., Sharma S. (1991). Synthesis of 2-cylamino-6-substituted benzothiazoles as potential anthelminitic agents *Indian Journal Chemical*, 30B, 494-498,
- [35] Jimonet P., Audiau F., Barreau M., Blanchard J. C., Boireau A., Bour Y., Coleno M. A., Doble A., Doerflinger G., Huu C. D., Donat M. H., Duchesne J. M., Ganil, Gueremy C., Honore E., Just B., Kerphirique R., Gointer S., Hubert, Laduron M., Le Blevac J., Meunier M., Miquet J. M., Nemecek C., Pasquet M., Piot O., Pratt J., Rataud J., Reibaud M., Stutzmann J. M., Mignani S. (1999). Antiglutamate activity of 6-substituted-2-benzothiazolamines and 3-substituted-2-imino-benzothiazolines *Journal of Medicinal Chemistry*, 42, 2828-2843.
- [36] Matsui M., Marui Y., Kushida M., Funabiki K., Muramastu H., Shibata K., Hirota K., Hosoda M., Tai K. (1998). Second-order optical nonlinearity of 6-(perfluoroalkyl) benzothiazolylazo dyes *Dyes and Pigments*, 38, 57-64.
- [37] Martinez A., Castro A. (1999). Intramolecular oxidative cyclizations in heteroarylthioureas: A versatile pathway to bridgehead heterocyclic systems *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 36, 991-995.
- [38] Jordan A. D., Luo C., Retiz A. B. (2003). Efficient conversion of substituted aryl thioureas to 2-aminobenzothiazoles using benzyltrimethyl ammonium tribromide *Journal of Organic Chemistry*, 68, 8693-8696.
- [39] Ferris J. P., Huang C. H., Hagan W. J. (1989). N-Cyanoimidazole and diimidazole imine: water-soluble condensing agents for the formation of the phosphodiester bond *Nucleosides and Nucleotides*, 8(3), 407-414.
- [40] Wu Y. Q., Hamilton S., Wilkinson D. E., Hamilton G. S. (2002). Direct synthesis of guanidines using di(imidazole-1-yl)methanimine *Journal of Organic Chemistry*, 67(21), 7553-7556.
- [41] Wu Y. Q., Hamilton S., Wilkinson D. E., Hamilton G. S. (2003). Formation of nitrogen-containing heterocycles using di(imidazole-1-yl)methanimine *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 40, 191-193.
- [42] Francisco L., Mariano M., Dolores V., Enric B., Lluís J. (2004)., Synthesis and non-linear optical and redox properties of 6-nitro-6'-piperidyl-2,2'-bisbenzothiazole: a new type of push-pull molecules *Tetrahedron*, 60, 285-289.
- [43] Malik W. U., Sharma K. D., Sharma R. D., Upadhyaya J. S. (1977). Complexes of cobalt(II), copper(II), cadmium(II) and mercury(II) with 2-amino-, 2-amino-4-chloro- and 2-amino-4-methylbenzothiazoles *Indian Journal of Chemistry. Section A: Inorganic, Physical, Theoretical & Analytical*, 15(2), 152-153.
- [44] Cotton F. A., Ilsley W. H. (1981). Tetrakis(2-amino-4-methylbenzothiazolato)dimolybdenum tetrahydrofuranate, tris(2-amino-4-methylbenzothiazolato)(acetato)dimolybdenum bis(tetrahydrofuranate), and tetrakis(2-amino-4-chlorobenzothiazolato)dimolybdenum bis(tetrahydrofuranate). Quadruply bonded compounds with bridging ligands derived from a five-membered ring system *Inorganic Chemistry*, 20(2), 572-578.

- [45] Craciunescu D. G., Doadrio Lopez A., Molina C., Gomez A., Sanchez de Leon M. S., Fernandez de Simon, L., Ghirvu, C., Gaston de Iriarte, E. (1987). Structure-antitumor and antitrypanosomal activities relations for the platinum(L)₂(I)₂(OH)₂ complexes, where L is a thiazole or sulfonamide derivative *Anales de la Real Academia de Farmacia*, 53(1), 5-27.
- [46] Lozano R., Roman J., Ragel V., Ramirez M. C. (1989). Oxychloride molybdenum(V) complexes with benzothiazoles *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 19(2), 125-135.
- [47] Maurya R. C., Mishra D. D., Awasthi S., Pandey M. (1991). Studies on some chromium(I) cyanonitrosyl heterocomplexes *National Academy Science Letters (India)*, 13(3), 91-93.
- [48] Tewari S., Tripathi P., Sinha A. I. (1991). Silver(I) complexes of 2-thiazolamine and 2-benzothiazolamines *Asian Journal of Chemistry*, 3(2), 124-127.
- [49] Chaurasia, M. R., Sharma P. K. (1974). Metal complexes of 5-methyl-2-aminobenzothiazole *Current Science*, 43(7), 211-212.
- [50] Siddiqi K. S., Islam V., Khan P., Zaidi F. R., Siddiqi Z. A., Zaidi S. A. A. (1980). Tin(IV) halides and germanium(IV) chloride complexes of sulfur and nitrogen containing ligands *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 10(1), 41-51.
- [51] Vasilev G., Davarski K. (1985). Synthesis, chemical structure and biological activity of some zinc complexes of aminothiazole and aminobenzothiazoles *Doklady Bolgarskoi Akademii Nauk*, 38(8), 1057-60.
- [52] Misra R., Mahapatra B. B., Guru S. (1981). Cobalt(II) and copper(II) complexes with substituted aminobenzothiazoles. Part II *Journal of the Indian Chemical Society*, 58(8), 808-810.
- [53] Misra R., Guru S. (1982). Nickel(II) complexes with substituted amino benzothiazoles *Journal of the Indian Chemical Society*, 59(8), 987-988.
- [54] Chaurasia M. R., Shukla P. (1983). Synthesis and structural studies of metal complexes of 6-methyl-2-aminobenzothiazole and 2-methylbenzimidazole. *Journal of the Indian Chemical Society*, 60(11), 1011-1013.
- [55] Maurya R. C., Mishra D. D. (1990). Synthesis and physicochemical studies of some mixed-ligand cyanonitrosyl {CrNO}₅ hetero complexes of chromium(I) involving benzothiazole and related ligands *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 20(7), 865-874.
- [56] Kirubavathy S. J., Velmurugan R., Karvembu R., Bhuvanesh N. S. P., Enoch I. V. M. V., Selvakumar P. M., Chitra S. (2016). Co(II) complex of 2-amino-6-methylbenzothiazole: Synthesis, structure and biological evaluation *Indian Journal of Chemistry*, 55A, 1297-1304.
- [57] Sinha A. I., Agarwal P., Tewari S. (1989). Metal complexes of 6-methoxy-2-benzothiazolamine *Current Science*, 58(16), 899-903.
- [58] Zhang K. K. Fang X., Yu H. Y., Ke H., Wang J. D. (2010). catena-Poly[lead(II)-bis(μ -2-amino-1,3-benzothiazole-6-carboxylato)]. *Acta Crystallographica Section E*, E66(12), m1700-m1701.
- [59] Saraswat K., Kant R. (2013). Synthesis, characterization and biological activity of some molybdenum(VI) complexes *Der Pharma Chemica*, 5(4), 347-356.
- [60] Chen Q., Yang E. C., Zhang R. W., Wang X. G., Zhao X. J. (2008). Synthesis, structure and fluorescent properties of Cd(II), Zn(II) and Ni(II) complexes with 2-amino-6-methylbenzothiazole and 5-nitroisophthalate as ligands *Journal of Coordination Chemistry*, 61(12), 1951-1962.

- [61] Sun X. T., Wang X. G., Zhao X. J. (2011). Bis(2-amino-6-methyl-1,3-benzothiazole- κN^3)bis(4-nitrobenzoato- κO^1)zinc Acta Crystallographica Section E, E67(7), m933-m933.
- [62] Mathur N., Heda L. C., Mathu, V. K., Saxena P. (2011). Study of CLSI-M44-A disk diffusion method for determining the susceptibility of candida species against novel complexes derived from copper stearate with 2-amino benzothiazoles Tenside, Surfactants, Detergents, 48(1), 23-27.
- [63] Gao D., Fang X., Zhang K. K., Cai L.M., Wang J. D. (2012). Catena-Poly[[[(2-amino-1,3-benzo-thiazole-6-carboxylato- $\kappa^2\text{O},\text{O}'$)(2,2'-bipyridyl- $\kappa^2\text{N},\text{N}'$)cadmium]- μ -2- $\kappa^2\text{O},\text{O}'$]-1,3-benzothiazole-6-carboxylato- $\kappa^3\text{N}^1:\text{O},\text{O}'$] Acta Crystallographica Section E, E68(5), m641-m642.
- [64] Li C., Yin B., Kang Y., Liu C. L., Wang Y., Li J. (2014). Mixed ligand $\text{Cu}^{\text{II}}\text{N}_2\text{O}_2$ complexes: Biomimetic synthesis, activities in vitro and biological models, theoretical calculations Inorganic Chemistry, 53(24), 13019-13030.