

2-aminobenzotiyazolün karışık ligandlı metal kompleksleri ve biyolojik özellikleri hakkında literatür çalışması

A review on biological properties and mixed ligand metal complexes of 2-aminobenzothiazole

Halil İLKİMEN^{1*} 

¹Kimya Bölümü, Fen-Edebiyat Fakültesi, Dumlupınar Üniversitesi, Kütahya, Türkiye.
halil.ilkimen@dpu.edu.tr

Geliş Tarihi/Received: 18.01.2017, Kabul Tarihi/Accepted: 13.12.2017

* Yazışılan yazar/Corresponding author

doi: 10.5505/pajes.2017.30164

Derleme Makalesi/Review Article

Öz

2-Aminobenzotiyazol ile bazı organik bileşiklerin [β -pikolin, γ -pikolin, isokinolin, asetilaseton, o-hidroksiasetofenon, 1,2-etilendiamin, piperazin, N, N'-bis(4-antipirilmetil)piperazin, N,N'-tetra(4-antipirilmetil)-1,2-diaminoetan, N,N'-bis(4-antipirilmetil) piperazin, N, N'-tetra(4-antipirilmetil)-1,2-diaminoetan, ftalamid, malonamid, benzilaseton, tetrametilen sulfoksit, katekol, p-klorofenoksiasetik asit, 7-oksobisiklo[2.2.1] heptan-2,3-dikarboksilik asit, 2,2'-bipridin, 1,10-fenantrolin, propanoik asit, fenoksiasetik, 2-imino-3-allilbenzotiyazol, sakarin, trifenilfosfin, trifloroasetik asit, adipik asit, 1,4-benzendikarboksilik asit, süksinik asit, formik asit, pikrik asit, amino asit, p-formilfenoksiasetik asit ve 2,6-piridindikarboksilik asit] karışık ligandlı metal komplekslerinin (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Au, Ru, Os, Ir, Pd, Rh, U, Eu ve Tb) yapıları ve biyolojik özelliklerini anlatan çalışmalar literatürde gözlenmiştir. Bu bileşiklerde 2-aminobenzotiyazol metale tiyazol halkasının N ve/veya S ve/veya amino grubundan bağlanmakta ya da tamamlayıcı iyon şeklinde yapıda yer almaktadır. Bu komplekslerinin antibakteriyel, antikanser, antifungal, anti-inflamatuar, antitümör ve karbonik anhidraz inhibisyonu gibi biyolojik özellikleri bilinmektedir.

Anahtar kelimeler: 2-Aminobenzotiyazol, Karışık ligand, Metal kompleksleri, Biyolojik özellikler

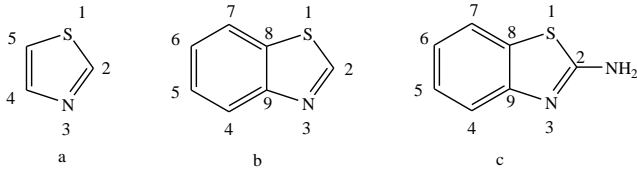
Abstract

The studies about the structures and biological properties of the mixed ligand metal complexes (Mn⁺, M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Au, Ru, Os, Ir, Pd, Rh, U, Eu, and Tb) of the 2-aminobenzothiazole and some organic compounds (β -picoline, γ -picoline isopicoline, acetylacetone, o-hydroxyacetophenone, 1,2-ethylenediamine, piperazine, N,N'-bis(4-antipyrilmethyl) piperazine, N,N'-tetra(4-antipyrilmethyl)-1,2-diaminoethane, phtalamide, malonimide, benzylacetone, tetramethylenesulphoxide, catechol, p-chlorophenoxyacetic acid, 7-oxobicyclo[2.2.1]-heptan-2,3-dicarboxylic acid, 2,2'-bipyridine, 1,10-phenanthroline, propionic acid, phenoxyacetic acid, 2-amino-3-allylbenzothiazole, saccharine, triphenylphosphine, trichloroacetic acid, adipic acid, 1,4-benzenedicarboxylic acid, succinic acid, formic acid, picric acid, amino acid, p-formylphenoxyacetic acid and 2,6-pyridinedicarboxylic acid) have been observed in the literature. In these compounds, 2-aminobenzothiazole connected to the metal from N or S or amine group of thiazole ring or take part in the structure as the complementary form. Some biological properties such as antimicrobial, anticancer, antifungal, anti-inflammatory, antitumor and inhibition of carbonic anhydrase of these complexes are well-known.

Keywords: 2-Aminobenzothiazole, Mixed ligand, Metal complexes, Biological properties

1 Giriş

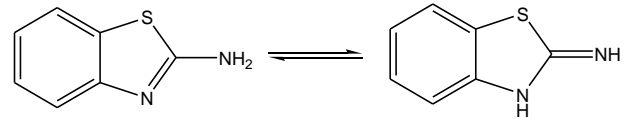
Benzotiyazol halkası, tiyazol halkasının 4. ve 5. konumlarından benzen halkası ile kaynaşmasından oluşan iki halkalı bir sistemdir ve aşağıda gösterildiği gibi numaralandırılır (Şekil 1).



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

2-Aminobenzotiyazolün (abt) kimyasal özellikleri genel olarak tiyazol halkası ve amino grubu tarafından belirlenir. Bir amino grubunun varlığı baziklik etkisiyle yeni özelliklerin gelişmesine yol açarak, tiyazol halkasının özelliklerini değiştirir. 2-aminobenzotiyazolün 2-pozisyonundaki karbon atomu 2-aminobenzotiyazolün aksine nispeten daha düşük kısmi pozitif yüke sahiptir. Bunun sonucunda, bu atoma bağlanmış olan amino grubunun bazikliğinde bir artış olur ve bu halka kapanmasını sağlar [1].

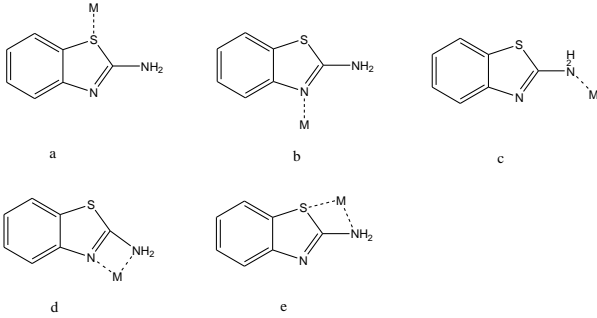
2-Aminobenzotiyazol yapısında imin-enamin tipi tautomerleşme görülmektedir (Şekil 2). Bu tautomeri, 2-aminobenzotiyazolün yapılarının daha düşük kararlılığa sahip olması ve 2-aminobenzotiyazolün elektrofille karşı daha fazla reaktif olmalarını açıklar.



Şekil 2: 2-Aminobenzotiyazolün tautomerleşmesi.

2-Aminobenzotiyazol türevlerinin genel olarak ilaç keşfi uygulamaları, diyabet tedavilerin geliştirilmesi, epilepsi, amyotrofik lateral skleroz, analjezi, tüberküloz tedavisi ve virüs enfeksiyon uygulamaları vardır [2]. Örneğin; Venkatesh ve Pandeya [3], 2-aminobenzotiyazol, 2-amino-4-metoksibenzotiyazol, 2-amino-5-(klor veya nitro)benzotiyazol ve 2-amino-6-(klor; brom; nitro veya metoksi)benzotiyazolün anti-inflamatuar aktivitelerini belirlemişlerdir. Malik ve diğ. [4] ise, 2-amino-(4 veya 7)-nitrobenzotiyazol, 2-amino-4,6-dinitrobenzotiyazol ve 2-amino-6-(brom; nitro veya karboksi) benzotiyazolün antifungal aktivitelerini bulmuşlardır.

Metal kompleks bileşiklerinde 2-aminobenzotiyazoller Şekil 3'te gösterilen bölgelerden metale bağlandığı bilinmektedir [5].

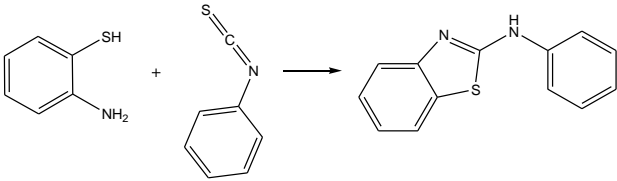


Şekil 3: 2-Aminobenzotiyazol türevlerinin metale bağlanma şekilleri.

Benzotiyazollerin metal komplekslerinin de biyolojik, klinik, analitik, ilaç [6]-[17] ile elektrokimyasal ve spektroskopik alanlarda uygulamaları vardır [18],[19].

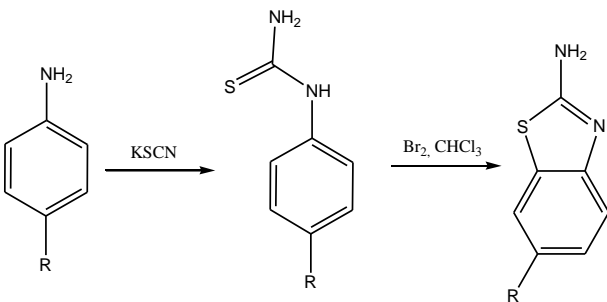
2 Aminobenzotiyazollerin sentez yöntemleri

2-Aminobenzotiyazoller ilk kez Hoffmann tarafından 1887 yılında 2-aminotiyofenollerin halkalandırılmasıyla sentezlenmiştir [20]. Hoffmann çalışmasında, 2-aminotiyofenol ile fenilizotiyosyanatın reaksiyonundan 2-anilino benzotiyazolün sadece oluşumunu belirtmiştir (Şekil 4).



Şekil 4: Hoffmann'ın 2-anilino benzotiyazol sentezi.

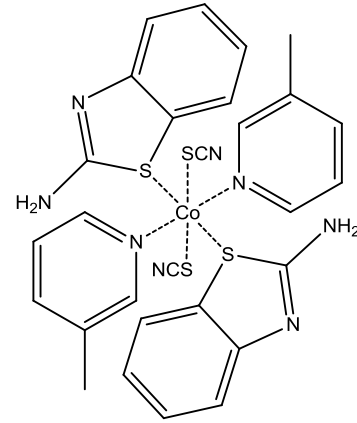
1900'lerde Hegerschoff çalışmalarında kloform içerisinde ariltiyofenolün brom katalizöründe halkalandırılması ile 2-aminobenzotiyazollerin sentezini bulmuştur (Şekil 5) [21],[22]. Moleküler brom katalizöründe ariltiyofenolün halkalanma reaksiyonu "Hegerschoff reaksiyonu" olarak bilinir.



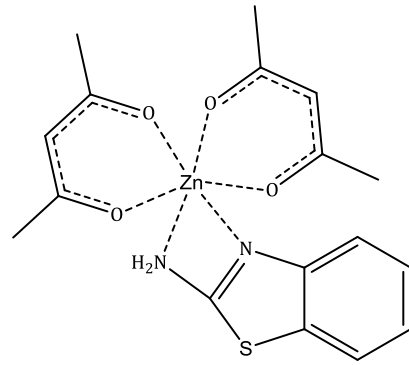
Şekil 5: Hegerschoff'ın 2-aminobenzotiyazol reaksiyonu.

3 Karışık ligandlı metal kompleksleri

Mahapatra ve Rao [23], 2-aminobenzotiyazolün β -pikolin; γ -pikolin veya isokinolin (L) ile karışık ligandlı Co(II) komplekslerinin yapılarını {[Co(abt)₂(SCN)₂L₂] ve [Co(abt)₂(SCN)₂L₄]} molar iletkenlik, manyetik duyarlılık, IR, UV ve termal analiz teknikleri ile önermişlerdir (Şekil 6). 2-Aminobenzotiyazol metale S atomu üzerinden bağlanmıştır.

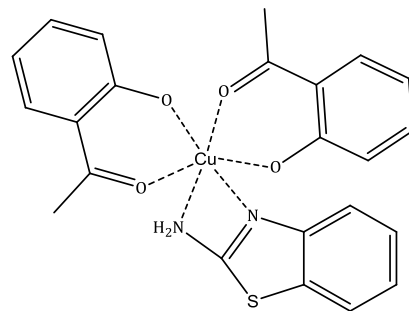


Şekil 6: Mahapatra ve Rao'nun sentezlediği Co(II) kompleksi. Maurya ve diğ. [24], 2-aminobenzotiyazol ile asetilasetonun (acac) karışık ligandlı Zn(II) kompleksinin yapısını {[Zn(acac)₂(abt)]} molar iletkenlik, manyetik duyarlılık, IR ve UV analizleri ile aydınlatmışlardır (Şekil 7). 2-Aminobenzotiyazol metale N ve NH₂ atomları üzerinden bağlanmıştır.



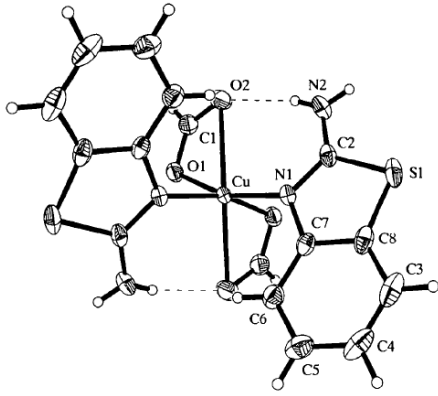
Şekil 7: Maurya ve diğ. sentezlediği Zn(II) kompleksi.

Maurya ve diğ. [25], 2-aminobenzotiyazolün o-hidroksiasetofenon (haf) ile karışık ligandlı Cu(II) kompleksinin yapısını {[Cu(abt)₂(haf)]} molar iletkenlik, ESR, IR ve manyetik duyarlılık analiz teknikleri ile açıklamışlardır (Şekil 8). 2-Aminobenzotiyazol metale N ve NH₂ atomları üzerinden bağlanmıştır.



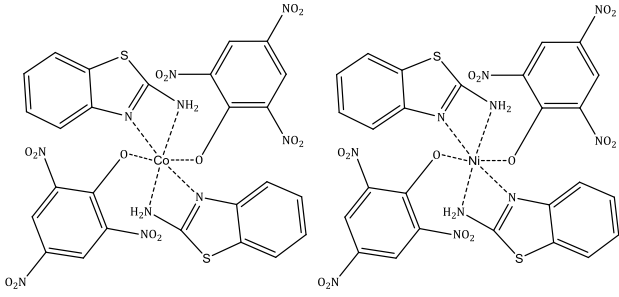
Şekil 8: Maurya ve diğ. sentezlediği Cu(II) kompleksi.

Sieron ve Bukowska-Strzyzewska [26], 2-aminobenzotiyazol ile formik asidin (fa) karışık ligandlı Cu(II) kompleksinin yapısını {[Cu(abt)₂(fa)]} tek kristal X-ışını analizi ile karakterize etmişlerdir (Şekil 9). 2-Aminobenzotiyazol metale N atomu üzerinden bağlanmıştır.



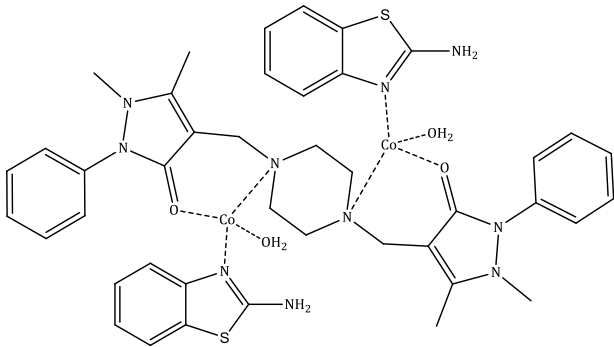
Şekil 9: Sieron ve Bukowska-Strzyzewska'nın sentezlediği Cu(II) kompleksi.

Maurya ve Sharma [27], 2-aminobenzotiyazol ile pikrik asitin (pa) karışık ligandlı Co(II) {[Co(abt)₂(pa)₂]} ve Maurya ve diğ. [28] Ni(II) {[Ni(abt)₂(pa)₂]} komplekslerin yapılarını elemental analiz, molar iletkenlik, manyetik duyarlılık, termal analiz, ESR, IR ve UV analizleri ile önermişlerdir (Şekil 10). 2-Aminobenzotiyazol metale N ve NH₂ atomları üzerinden bağlanmıştır.



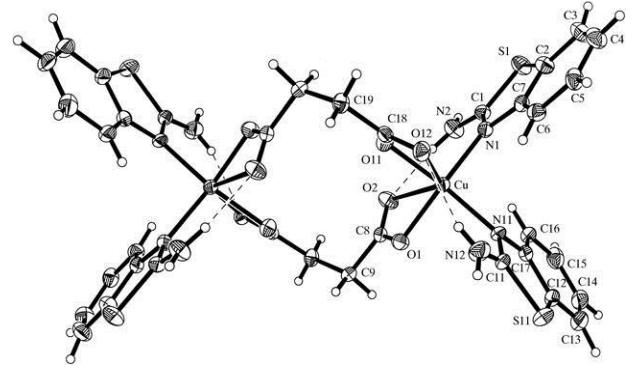
Şekil 10: Maurya ve Sharma'nın sentezlediği Cu(II) ve Ni(II) kompleksleri.

Labadi ve diğ. [29], 2-aminobenzotiyazol ile 1,2-etilendiamin veya piperazin veya N, N'-bis(4-antipirilmetil) piperazin veya N, N'-tetra(4-antipirilmetil)-1,2-diaminoetanin karışık ligandlı Co(II) ve Cu(II) komplekslerinin termal özelliklerini incelemişlerdir (Şekil 11). 2-Aminobenzotiyazol metale N atomu üzerinden bağlanmıştır.



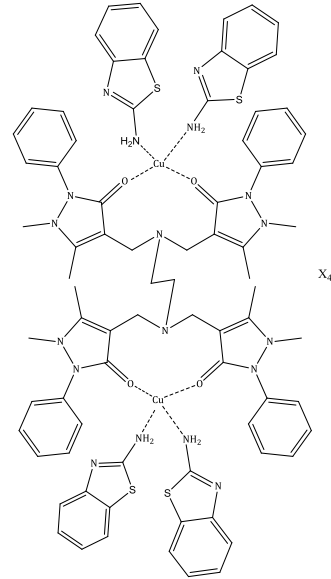
Şekil 11: Labadi ve diğ.'nin sentezlediği Co(II) kompleksi.

Sieron ve Bukowska-Strzyzewska [30], 2-aminobenzotiyazol ile süksinik asitin (sa) karışık ligandlı Cu(II) kompleksinin yapısını {[Co(abt)₂(sa)₂Cu(abt)₂]} tek kristal X-ışını analizi ile karakterize etmişlerdir (Şekil 12). 2-Aminobenzotiyazol metale N atomu üzerinden bağlanmıştır.



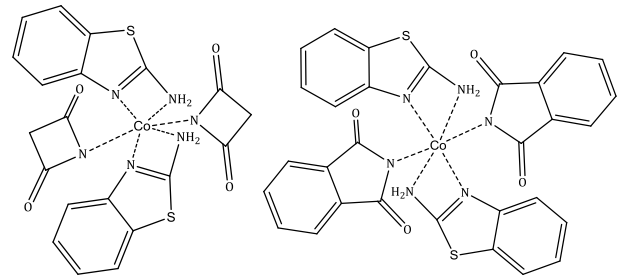
Şekil 12: Sieron ve Bukowska-Strzyzewska'nın sentezlediği Cu(II) kompleksi.

Costisor ve diğ. [31], 2-aminobenzotiyazol ile N,N'-bis(4-antipirilmetil)piperazin (bapmp) veya N, N'-tetra(4-antipirilmetil)-1,2-diaminoetanin (tapen) karışık ligandlı Co(II) ve Cu(II) komplekslerinin yapılarını {M₂L(abt)_nX₄} (L = bapmp, tapen, X = NCS, ClO₄, M = Co, n = 2; M = Cu, n = 4)} IR ve raman spektrumları ile incelemişlerdir (Şekil 13). 2-Aminobenzotiyazol metale NH₂ grubu üzerinden bağlanmıştır.



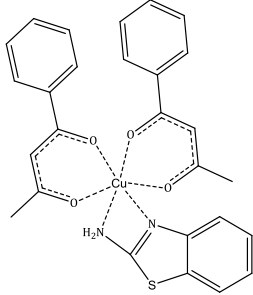
Şekil 13: Costisor ve diğ.'nin sentezlediği Cu(II) kompleksi.

Mishra [32], 2-aminobenzotiyazolün ftalamid veya malonamid (1m) ile karışık ligandlı Co(II) ve Ni(II) komplekslerin yapılarını {[ML₂(1m)₂} (M = Co ve Ni)} spektroskopik teknikler ile aydınlatmıştır (Şekil 14). 2-Aminobenzotiyazol metale N ve NH₂ atomları üzerinden bağlanmıştır.



Şekil 14: Mishra'nın sentezlediği Co(II) kompleksleri.

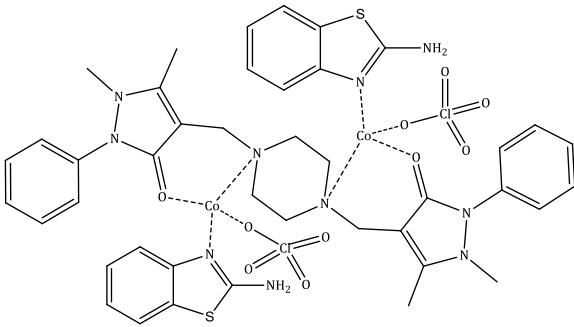
Maurya ve diğ. [33], 2-aminobenzotiyazolün benzilaseton (bzac) ile karışık ligandlı Cu(II) kompleksinin yapısını {[Cu(abt)₂(bzac)₂] elementel analiz, molar iletkenlik, manyetik duyarlılık, ESR, IR ve UV analiz teknikleri ile önermişlerdir (Şekil 15). 2-Aminobenzotiyazol metale N ve NH₂ atomları üzerinden bağlanmıştır.



Şekil 15: Maurya ve diğ. sentezlediği Cu(II) kompleksi.

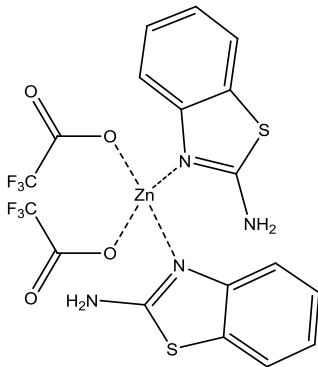
Mehta ve diğ. [34], 2-aminobenzotiyazol ile Cu(II) sabun tuzunun (R) karışık ligandlı komplekslerin yapılarını {[CuR₂(abt)] ve [CuR₂0.5(abt)]} IR ve ESR analizleri ile aydınlatmışlardır.

Mracec ve diğ. [35], 2-aminobenzotiyazol ile N,N'-bis-(antipirilmetil)piperazin (bamp) karışık ligandlı Co(II) ve Cu(II) komplekslerin yapılarını {[M₂(bamp)₂(abt)_nX₄] (X = ClO₄, n = 2 M = Co²⁺, n = 4; M = Cu²⁺; X = NCS⁻, n = 2, M = Co²⁺)} çeşitli spektroskopik analizler ile açıklamışlardır (Şekil 16). 2-Aminobenzotiyazol metale N atomu üzerinden bağlanmıştır.



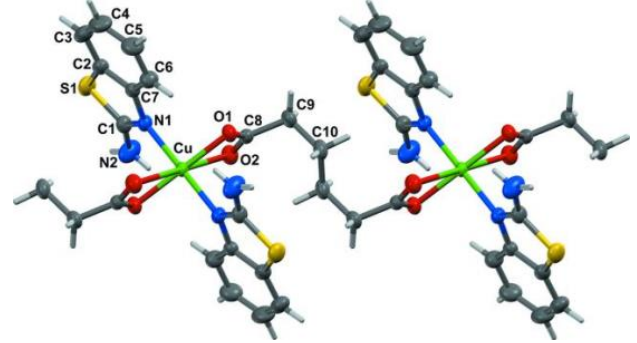
Şekil 16: Mracec ve diğ.'nın sentezlediği Co(II) kompleksi.

Ma ve diğ. [36], 2-aminobenzotiyazolün trifluoroasetik asit (tfac) ile karışık ligandlı Zn(II) kompleksin yapısını {[Zn(abt)₂(tfac)₂] elementel analiz, termal analiz, IR, ¹H-NMR ve tek kristal X-ışını analizleri ile karakterize etmişlerdir (Şekil 17). 2-Aminobenzotiyazol metale N atomu üzerinden bağlanmıştır.



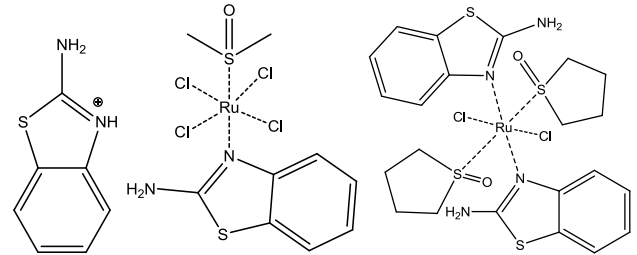
Şekil 17: MA ve diğ.'nın sentezlediği Zn(II) kompleksi.

Sieron [37], 2-aminobenzotiyazolün adipik asit (aa) ile karışık ligandlı Cu(II) kompleksinin yapısını {[Cu(abt)₂(aa)₂]₂} tek kristal X-ışını analizi ile açıklamıştır (Şekil 18). 2-Aminobenzotiyazol metale N atomu üzerinden bağlanmıştır.



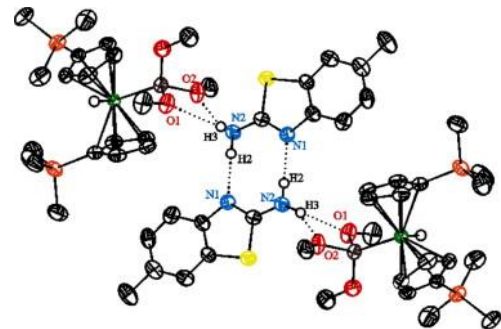
Şekil 18: Sieron'un sentezlediği Cu(II) kompleksi.

Shukla ve diğ. [11], 2-aminobenzotiyazol ile DMSO veya tetrametilen sulfoksitin (tms) karışık ligandlı Ru(II) ve Ru(III) {[cis,cis,cis-RuCl₂(abt)₂L₂]}, [trans,trans,trans-RuCl₂(abt)₂L₂] ve [X]⁺[trans-RuCl₄(abt)]⁻ (L = DMSO, tms; X = HL⁺, Na⁺)} komplekslerin yapılarını elementel analiz, molar iletkenlik, manyetik duyarlılık, NMR, IR ve UV analizleri ile önermişlerdir. Ayrıca bileşiklerin antibakteriyel aktivitesini incelemişlerdir (Şekil 19). 2-Aminobenzotiyazol metale N atomu üzerinden bağlanmıştır. Ayrıca bazı bileşikler de N atomu protonlanarak tamamlayıcı iyon şeklinde bulunmaktadır.



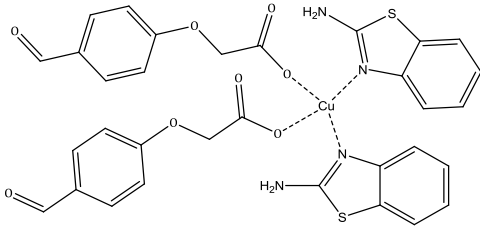
Şekil 19: Shukla ve diğ.'nın sentezlediği Ru kompleksleri.

Antinolo ve diğ. [38], 2-aminobenzotiyazol ile karışık ligandlı niyobyum komplekslerin yapılarını çeşitli spektroskopik analizler ile incelemişlerdir (Şekil 20). 2-Aminobenzotiyazol komplekslerde konuk molekül olarak bulunmaktadır.



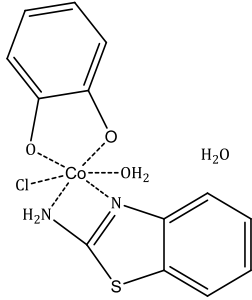
Şekil 20: Antinolo ve diğ.'nın sentezlediği Nb kompleksi.

Gu ve diğ. [13], 2-aminobenzotiyazolün p-formilfenoksiasetik asit (pfpa) ile karışık ligandlı Cu(II) kompleksin yapısını {[Cu(abt)₂(pfpa)₂] elementel analiz, IR ve tek kristal X-ışını analizleri ile karakterize etmişlerdir. Ayrıca bileşiğin antimikrobiyal aktivitesini incelemişlerdir (Şekil 21). 2-Aminobenzotiyazol metale N atomu üzerinden bağlanmıştır.



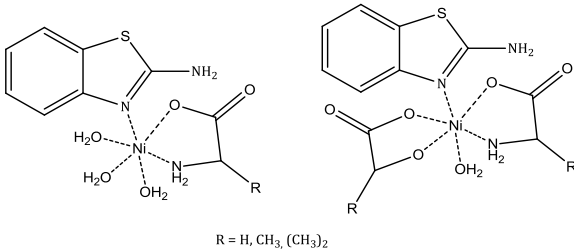
Şekil 21: Gu ve diğ.'nın sentezlediği Cu(II) kompleksi.

El-Ajaily ve diğ. [39] 2-aminobenzotriazol ile katekolün (cat) karışık ligandlı Co(III) kompleksin yapısını {[Co(abt)(cat)]} elemental analiz, ESR, IR, UV, molar iletkenlik ve termal analizleri ile açıklamışlardır (Şekil 22). 2-Aminobenzotriazol metale N ve NH₂ atomları üzerinden bağlanmıştır.

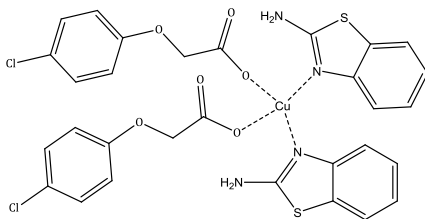


Şekil 22: El-ajaily ve diğ.'nın sentezlediği Co(III) kompleksi.

Neelakantan ve diğ. [14], 2-aminobenzotriazolün amino asitlerin (glisin, L-alanin, L-valin, L-fenilalanin) (am) ile karışık ligandlı Ni(II) komplekslerin yapılarını {[Ni(abt)(am)]} ve [Ni(abt)(am)₂] pH metrik, spektroskopik ve termodinamik analizleri ile incelemişlerdir. Ayrıca bileşiklerin antimikrobiyal aktivitesini incelemişlerdir (Şekil 23). 2-Aminobenzotriazol metale N atomu üzerinden bağlanmıştır.



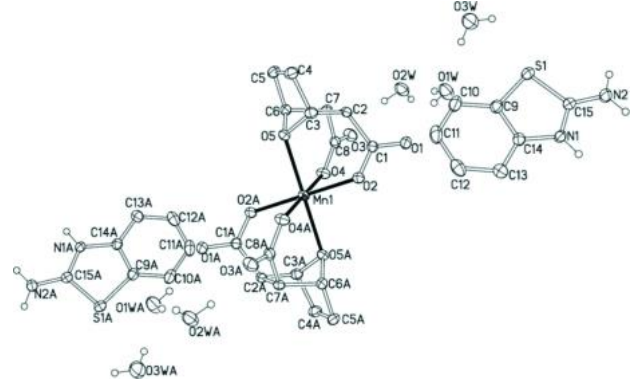
Gu ve diğ. [40], 2-aminobenzotriazol ile p-klorofenoksiasetik asitin (pcpa) karışık ligandlı Cu(II) {[Cu(abt)₂(Hpcpa)₂] kompleksin yapısını elemental analiz, IR, UV ve tek kristal X-ışını analizleri ile karakterize etmişlerdir (Şekil 24). 2-Aminobenzotriazol metale N atomu üzerinden bağlanmıştır.



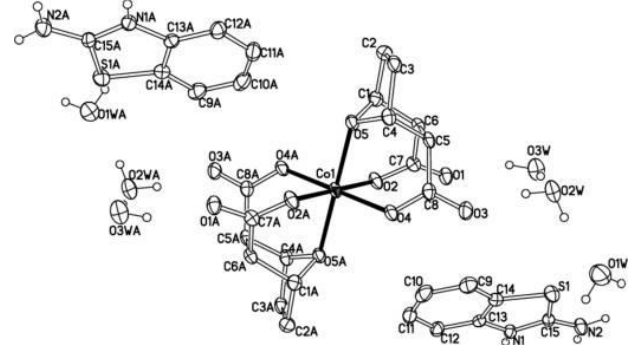
Şekil 24: Gu ve diğ.'nın sentezlediği Cu kompleksi.

Wang ve diğ. [41], 2-aminobenzotriazolün 7-oksobisiklo[2.2.1]heptan-2,3-dikarboksilik asit (ohka) ile

karışık ligandlı Mn(II) {(Habt)₂[Mn(ohka)₂].6H₂O} ve Wang ve diğ. [42] Co(II) {(Habt)₂[Co(ohka)₂].6H₂O} komplekslerin yapılarını tek kristal X-ışını analizi ile açıklamışlardır (Şekiller 25 ve 26). 2-Aminobenzotriazol bileşiklerde N atomu protonlanarak tamamlayıcı iyon şeklinde bulunmaktadır.

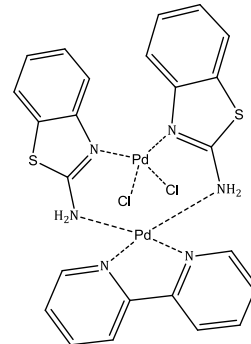


Şekil 25: Wang ve diğ.'nın sentezlediği Mn(II) kompleksi



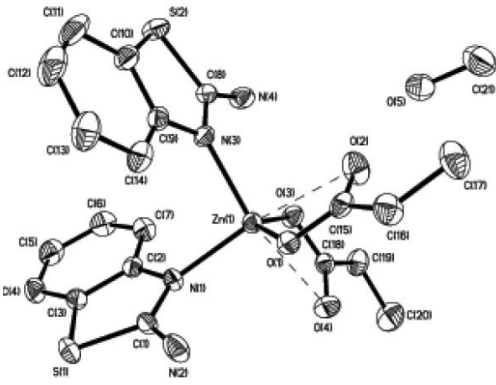
Şekil 25: Wang ve diğ.'nın sentezlediği Co(II) kompleksi

Gao ve diğ. [15], 2-aminobenzotriazolün 2,2'-bipridin (bpy) yada 1.10-fenantrolinin (phen) karışık ligandlı Pd(II) ve Pt(II) komplekslerinin yapılarını {[Pd(abt)₂Cl₂].DMF}, [Pd₂(abtH)₂(bpy)Cl₂].H₂O.2DMF, [Pd₂(abtH)₂(phen)Cl₂].2H₂O, [Pt(abtH)₂Cl₂].H₂O, [Pt₂(abtH)₂(bpy)Cl₂].2H₂O ve [Pt₂(abtH)₂(phen)Cl₂].H₂O, (abtH = abt)} çeşitli spektroskopik analizler ile açıklamışlardır. Ayrıca, balık sperm DNA'sı ve sitotoksit aktivitelerini açıklamışlardır (Şekil 27). 2-Aminobenzotriazol metale N ve NH₂ atomları üzerinden bağlanmıştır.



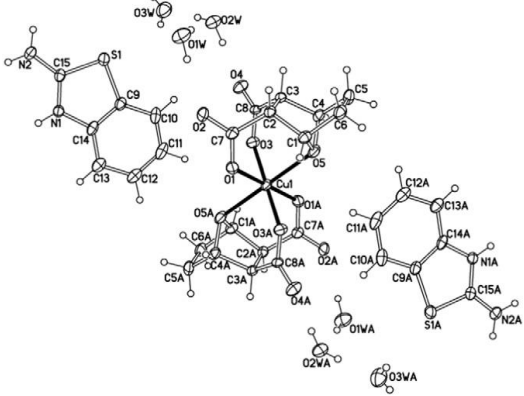
Şekil 27: Gao ve diğ.'nın sentezlediği Pd(II) kompleksi.

Ma ve diğ. [43], 2-aminobenzotriazol ile propanoik asitin (pra) karışık ligandlı Zn(II) kompleksinin yapısını {[Zn(pra)₂(abt)₂].CH₃OH} elemental analiz, IR ve tek kristal X-ışını analizleri ile incelemişlerdir (Şekil 28). 2-Aminobenzotriazol metale N atomu üzerinden bağlanmıştır.



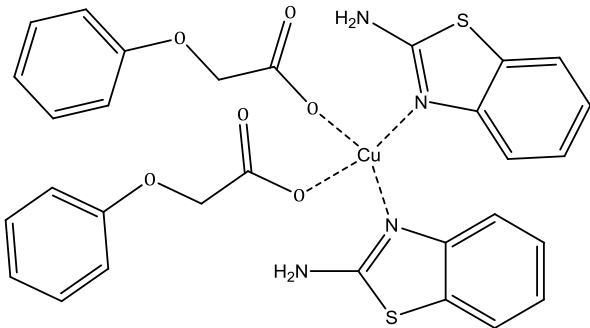
Şekil 28: Ma ve diğ.'nın sentezlediği Zn(II) kompleksi.

Zhang ve diğ. [44], 2-aminobenzotriazolün 7-oksobisiklo [2.2.1]heptan-2,3-dikarboksilik asit (ohka) ile karışık ligandlı Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin yapılarını {[Habt][M(ohka)₂], M = Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II)} emental analiz, molar iletkenlik, termal analiz IR ve tek kristal X-ışını analizleri karakterize etmişlerdir (Şekil 29). 2-Aminobenzotriazol bileşiklerde N atomu protonlanarak tamamlayıcı iyon şeklinde bulunmaktadır.



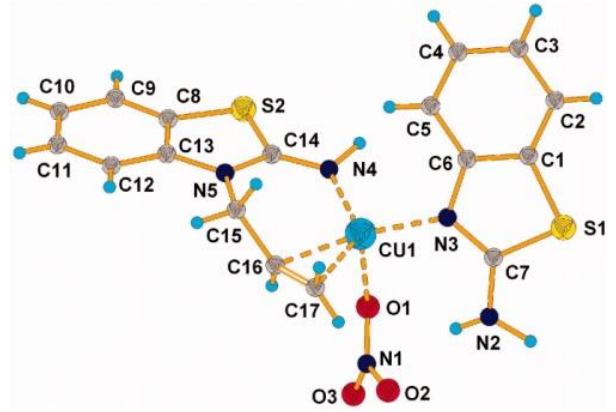
Şekil 29: Zhang ve diğ.'nın sentezlediği Cu(II) kompleksi.

Gu ve diğ. [45], 2-aminobenzotriazol ile fenoksiasetik asit (faa) karışık ligandlı Zn(II) kompleksinin yapısını {[Zn(abt)₂(faa)₂] emental analiz, IR, NMR ve tek kristal X-ışını analizleri aydınlatmışlardır (Şekil 30). 2-Aminobenzotriazol metale N atomu üzerinden bağlanmıştır.



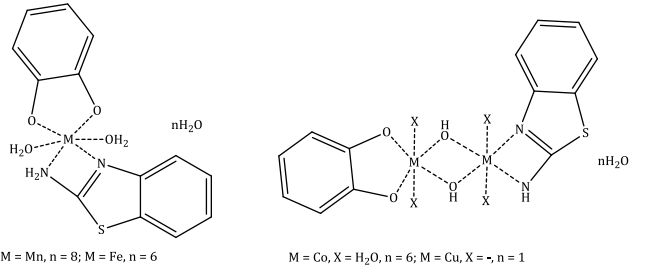
Şekil 30: Gu ve diğ.'nın sentezlediği Zn(II) kompleksi.

Goreschnik ve Myskiv [46], 2-aminobenzotriazolün 2-imino-3-allilbenzotriazol (iab) ile karışık ligandlı Cu(II) kompleksinin yapısını {[Cu(abt)(iab)NO₃] tek kristal X-ışını analizi ile açıklamışlardır (Şekil 31). 2-Aminobenzotriazol metale N atomu üzerinden bağlanmıştır.



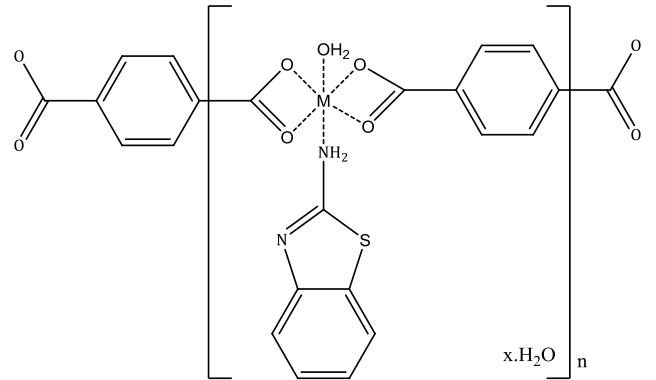
Şekil 31: Goreschnik ve Myskiv'nın sentezlediği Cu(II) kompleksi.

El-Zweay ve diğ. [47], 2-aminobenzotriazol ile katekolün (cat) karışık ligandlı Mn(II), Fe(III), Co(II) ve Cu(II) komplekslerinin yapılarını {[M(abt)(cat)] ve [M₂(abt)(cat)]} elementel analiz, IR, UV ve molar iletkenlik analizleri ile önermişlerdir (Şekil 32). 2-Aminobenzotriazol metale N ve NH₂ atomları üzerinden bağlanmıştır.



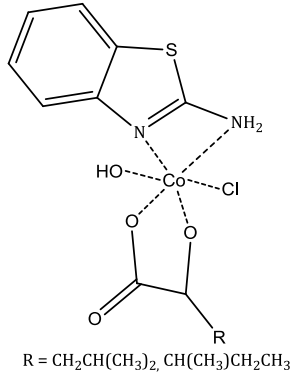
Şekil 32: El-Zweay ve diğ. sentezlediği metal kompleksleri

Aly ve diğ. [48], 2-aminobenzotriazolün 1,4-benzendikarboksilik asit (pbka) ile Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin yapılarını {[M(pbka)(abt)(H₂O)_m].xH₂O, m = 0,1, x = 1,2} emental analiz, molar iletkenlik, manyetik duyarlılık, termal analiz, UV, IR ve tek kristal X-ışını analizleri ile incelemişlerdir (Şekil 33). 2-Aminobenzotriazol metale NH₂ grubu üzerinden bağlanmıştır.



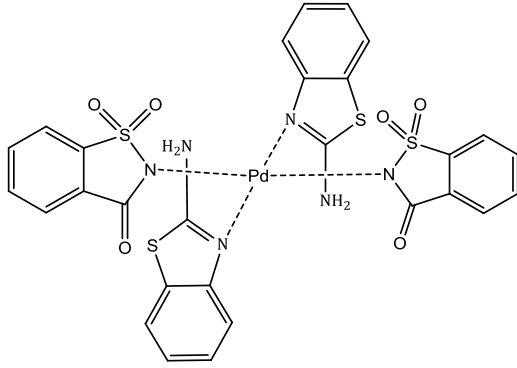
Şekil 33: Aly ve diğ. sentezlediği metal kompleksleri.

Jain ve diğ. [12], 2-aminobenzotriazolün amino asitler (lesin veya izolesin) ile karışık ligandlı Co(II) komplekslerinin yapılarını emental analiz, IR ve NMR analizleri ile önermişlerdir. Ayrıca bileşiğin antimikrobiyal aktivitesini incelemişlerdir (Şekil 34). 2-Aminobenzotriazol metale N ve NH₂ atomları üzerinden bağlanmıştır.



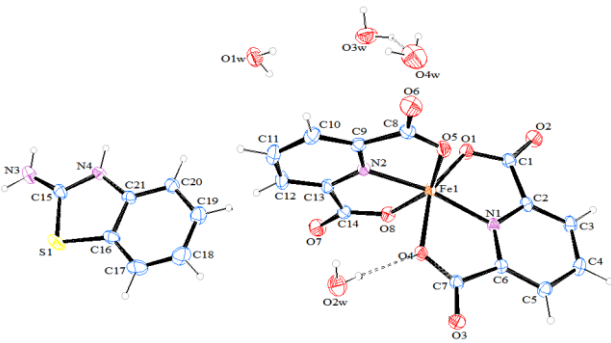
Şekil 34: Jain ve diğ.'nın sentezlediği Co(II) kompleksi.

Al-Jibori ve diğ. [49], 2-aminobenzotriazol ile sakkarinin (sac) Pd(II) komplekslerinin yapılarını {trans-[Pd(sac)₂L₂]} tek kristal X-ışını analizi ile karakterize etmişlerdir (Şekil 35). 2-Aminobenzotriazol metale N atomu üzerinden bağlanmıştır.

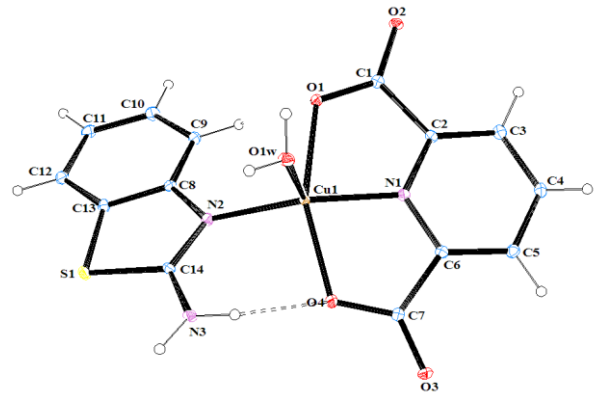


Şekil 35: Al-Jibori ve diğ.'nın sentezlediği Pd(II) kompleksi.

İlkimen ve diğ. [5], 2-aminobenzotriazolün 2,6-piridindikarboksilik asit (dpc) ile karışık ligandlı Fe(III), Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin yapılarını {(Habt)[Fe(dpc)₂].4H₂O, (Habt)₂[Co(dpc)₂].5H₂O, (Habt)₂[Ni(dpc)₂].4H₂O ve [Cu(dpc)(abt)(H₂O)]} elemental, NMR, IR, UV, termal analiz, manyetik duyarlılık, molar iletkenlik ve tek kristal X-ışını analizleri ile açıklamışlardır. Ayrıca bileşiklerin karbonik anhidraz (hCA I ve hCA II) izoenzimleri üzerindeki inhibisyon özelliklerini incelemişlerdir (Şekiller 36 ve 37). 2-Aminobenzotriazol Fe, Co ve Ni komplekslerinde N atomu protonlanarak tamamlayıcı iyon şeklinde ve Cu kompleksinde metale N atomu üzerinden bağlanmıştır. Bu çalışmada komplekslerin sentezi diğer sentez yöntemlerinden farklı olarak önce asit ve baz tepkimesinden tuz oluşturup metal ile tepkimesinden sentezlenmiştir.

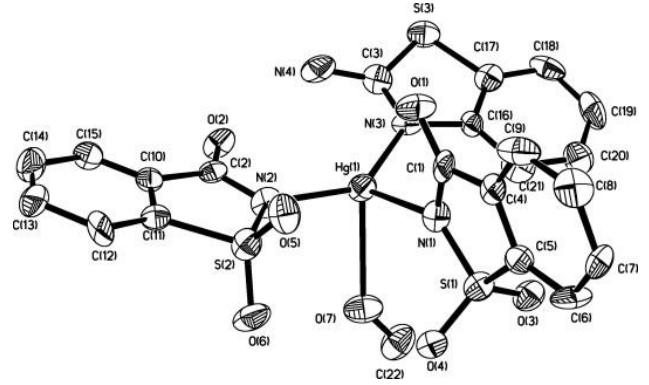


Şekil 36: İlkimen ve diğ.'nın sentezlediği Fe(III) kompleksi.



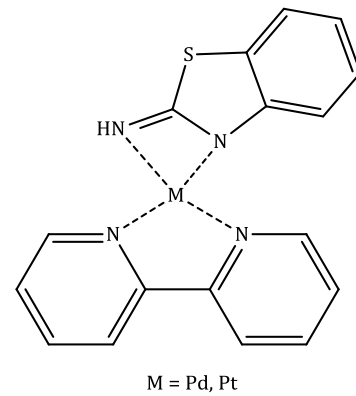
Şekil 37: İlkimen ve diğ.'nın sentezlediği Cu(II) kompleksi.

Al-Jibori ve diğ. [50], 2-aminobenzotriazol ile sakkarinin (sac) karışık ligandlı Hg(II) komplekslerinin yapılarını {[Hg(sac)₂(L)(S)] (S= EtOH, MeOH, or dmsu)} çeşitli spektroskopik çalışma ve tek kristal X-ışını analizleri açıklamışlardır (Şekil 38). 2-Aminobenzotriazol metale N atomu üzerinden bağlanmıştır.



Şekil 38: Al-Jibori ve diğ.'nın sentezlediği Hg(II) kompleksi.

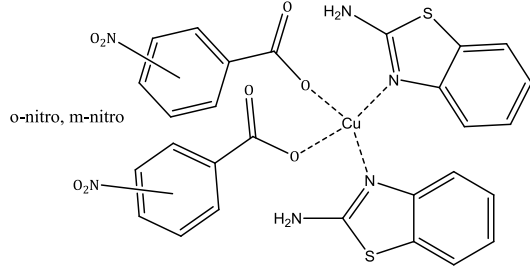
Shabana ve diğ. [17], 2-aminobenzotriazolün 2,2'-bipridin veya 1,10-fenantrolin (L) ile Pd(II), Pt(II), Zn(II), Ag(I) komplekslerinin yapılarını {[M(L)(abt)]Cl, M(II)=Pd, Pt; [Zn(bpy)(Habt)Cl]Cl, [Zn(PPh₃)(Habt)₂Cl]Cl, [Ag(L)(Habt)]ClO₄} IR, raman, NMR, emental analiz, molar iletkenlik, manyetik duyarlılık, MS ve tek kristal X-ışını analizleri ile aydınlatmışlardır. Ayrıca antikanser ve DNA özelliklerini incelemişlerdir (Şekil 39). 2-Aminobenzotriazol metale N ve NH₂ atomları üzerinden bağlanmıştır.



M = Pd, Pt

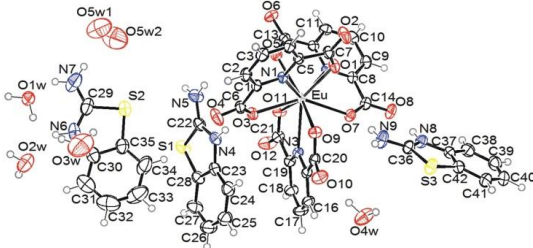
Şekil 39: Shabana ve diğ.'nın sentezlediği Pd ve Pt kompleksleri.

Li ve diğ. [51], 2-aminobenzotiyazol ile *o*- veya *m*-nitrobenzoik asitin (*o*; *m*-nba) karışık ligandlı Cu(II) {[Cu(abt)₂(*m*-NB)₂] ve [Cu(abt)₂(*o*-NB)₂] komplekslerinin yapılarını çeşitli spektroskopik çalışmalar ve tek kristal X-ışını analizleri ile karakterize etmişlerdir (Şekil 40). 2-Aminobenzotiyazol metale N atomu üzerinden bağlanmıştır.

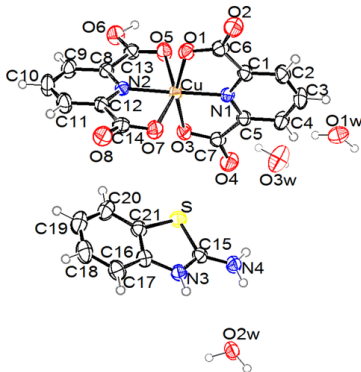


Şekil 40: Li ve diğ.'nın sentezlediği Cu(II) kompleksleri.

Hojnik ve diğ. [52], 2-aminobenzotiyazol ile 2,6-piridindikarboksilik asitin (dpc) karışık ligandlı Eu(III), Tb(III) ve Cu(II) komplekslerinin yapılarını {(Habt)₃[Eu(dpc)₃].5H₂O, (Habt)₃[Tb(dpc)₃].5H₂O ve (Habt)[Cu(dpc)(dpcH)].3H₂O} emental analiz, manyetik duyarlılık, IR ve tek kristal X-ışını açıklamışlardır (Şekiller 41 ve 42). 2-Aminobenzotiyazol komplekslerinde N atomu protonlanarak tamamlayıcı iyon şeklinde bulunmaktadır. Bu çalışmada komplekslerin sentezi diğer sentez yöntemlerinden farklı olarak önce asit ve baz tepkimesinden tuz oluşturup metal ile tepkimesinden sentezlenmiştir.



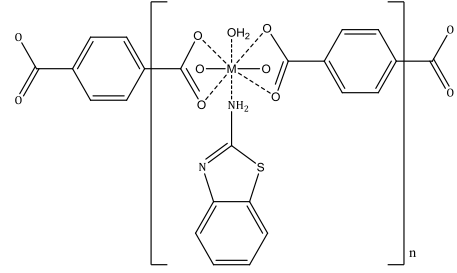
Şekil 41: Hojnik ve diğ.'nın sentezlediği Eu(III) kompleksi.



Şekil 42: Hojnik ve diğ.'nın sentezlediği Cu(II) kompleksi.

De Jongh ve diğ. [53], 2-aminobenzotiyazolün trifenilfosfin ile karışık ligandlı Au(I) komplekslerinin yapılarını IR, MS, NMR ve tek kristal X-ışını analizleri karakterize etmişlerdir.

Maged [54], 2-aminobenzotiyazol ile 1,4-benzendikarboksilik asitin (pbka) karışık ligandlı uranyum kompleksinin yapısını {[UO₂(tpa)(abt)(H₂O)]_n.xH₂O} emental analiz, molar iletkenlik, manyetik duyarlılık, SEM, IR ve tek kristal X-ışını analizleri aydınlatmışlardır (Şekil 43). 2-Aminobenzotiyazol metale NH₂ grubu üzerinden bağlanmıştır.



Şekil 43: Maged'in sentezlediği uranyum kompleksi.

4 Sonuçlar

2-Aminobenzotiyazolün antibakteriyel, antikanser, antifungal, anti-inflamatuar, antihelmintik, antiülser, antitümör ve karbonik anhidraz inhibisyonu gibi biyolojik özellikleri bilinmektedir. Bunların karışık ligandlı metal kompleksleri de benzer özellikler göstereceği aşikardır. Bu çalışmada günümüze kadar yapılan 2-aminobenzotiyazolün karışık ligandlı çalışmaları incelenmiştir. 2-Aminobenzotiyazol metal iyonlarına N ya da S ya da NH₂ ya da N ve NH₂ bölgelerinden bağlanmaktadır. Ayrıca bazı 2-aminobenzotiyazol komplekslerinde N atomu protonlanarak tamamlayıcı iyon şeklinde bulunmaktadır. Literatürde 2-aminobenzotiyazol 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 ile diğer ligandlarla karışık ligandlı metal kompleksleri ve biyolojik özelliklerin daha ayrıntılı bir şekilde çalışılması literatüre önemli bir katkı yapacaktır.

5 Kaynaklar

- [1] Towns AD. "Developments in azo disperse dyes derived from heterocyclic diazo components". *Dyes Pigments*, 42(1), 3-28, 1999.
- [2] Zhang-Gao L, Jian-Ping X, Huo-Yu R, Min Y. "One-pot synthesis of 2-aminobenzothiazoles using a new reagent of [bmim]br₃ in [bmim]BF₄". *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 43(1), 1123-1124, 2006.
- [3] Venkatesh P, Pandeya SN. "Synthesis, characterisation and anti-inflammatory activity of some 2-amino benzothiazole derivatives". *International Journal of ChemTech Research*, 1(4), 1354-135, 2009.
- [4] Malik JK, Manvi FV, Nanjwade BK, Singh S. "Synthesis and screening of some new 2-amino substituted benzothiazole derivatives for antifungal activity". *Drug Invention Today*, 1(1), 32-34, 2009.
- [5] İlkimen H. "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, 2013.
- [6] Chen ZF, Zhang M, Shi SM, Huang L, Liang H, Xu Q, Yu KB. "Synthesis, crystal structure and antibacterial activity of 2-aminobenzotiazole silver(I) nitrate". *Yingyong Huaxue*, 22(7), 730-733, 2005.

- [7] Zhao B, Duan L, Wen W, Zhao YQ, Bin-Sheng Y. "Roles of Asp37 and Asp73 in the loop of N-terminal domain of ciliate uploter octocarinatus centrin". *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 27, 245-250, 2011.
- [8] Marin AJ, Yubero N, Estes G, Moreno A, de las Mulas JM, Morera L, Llanes D, Barbancho M, Garrido JJ. "Molecular characterization and expression analysis of the gene coding for the porcine β_3 integrin subunit (CD61)". *Gene*, 408(1-2), 9-17, 2008.
- [9] Gandhi N, Diamond ML, Meent VD, Huijbregts MAJ, Peijnenburg WJGM, Guinee J. "New method for calculating comparative toxicity potential of cationic metals in freshwater: application to copper, nickel, and zinc". *Environmental Science and Technology*, 44(13), 5195-5201, 2010.
- [10] Fang G, Xu M, Zeng F, Wu S. " β -Cyclodextrin as the vehicle for forming ratiometric mercury ion sensor usable in aqueous media, biological fluids and live cells". *Langmuir*, 26(22), 17764-17771, 2010.
- [11] Shukla SN, Gaur P, Kaur H, Prasad M, Mehrotra R, "Srivastava RS. Synthesis, spectroscopic characterization and antibacterial sensitivity of some chloro dimethylsulfoxide/tetramethylene sulfoxide ruthenium (II) and ruthenium (III) complexes with 2-aminobenzothiazole". *Journal of Coordination Chemistry*, 61(3), 441-449, 2008.
- [12] Jain C, Nagar M, Seth G. "Biological important Co(II) ternary complexes of 2-substituted benzazoles and amino acids". *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 5(11), 501-505, 2013.
- [13] Gu HB, Wang L, Zhao CQ, Gong Y, Chen WY. "Synthesis, crystal structure and antimicrobial activity of a ternary copper(II) complex with para-formylphenoxyacetic acid and 2-amino benzothiazole". *Wuji Huaxue Xuebao*, 25(8), 1464-1469, 2009.
- [14] Neelakantan MA, Mariappan SS, Dharmaraja J, Muthukumar K. "pH metric, spectroscopic and thermodynamic study of complexation behavior of 2-aminobenzothiazole with Ni (II) in presence of amino acids". *Acta Chimica Slovenica*, 57(1), 198-205, 2010.
- [15] Gao EJ, Liu L, Zhu MC, Huang Y, Guan F, Gao XN, Zhang M, Wang L, Zhang WZ, Sun YG. "Synthesis, characterization, interaction with DNA and cytotoxic effect in vitro of new mono- and dinuclear Pd(II) and Pt(II) complexes with benzo[d]thiazol-2-amine as the primary ligand". *Inorganic Chemistry (Washington, DC, United States)*, 50(11), 4732-4741, 2011.
- [16] İlkimen H, Yenikaya C, Sarı M, Bülbül M, Tunca E, Dal H. "Synthesis and characterization of a proton transfer salt between 2,6-pyridinedicarboxylic acid and 2-aminobenzothiazole, and its complexes and their inhibition studies on carbonic anhydrase isoenzymes". *Journal of Enzyme Inhibition Medicinal Chemistry*, 29(3), 353-361, 2014.
- [17] Shabana AA, Butler IS, Gilson DFR, Jean-Claude BJ, Mouhri ZS, Mostafa MM, Mostafa SI. "Synthesis, characterization, anticancer activity and DNA interaction studies of new 2-aminobenzothiazole complexes; Crystal structure and DFT calculations of $[\text{Ag}(\text{Habt})_2]\text{ClO}_4$ Dedicated to Mirto Mozzon". *Inorganica Chimica Acta*, 423(PB), 242-255, 2014.
- [18] Chen XY, Femia FJ, Babich JW, Zubieta J. "Spectroscopic and structural studies of complexes of the fac- $[\text{Re}(\text{N}\cap\text{N})(\text{CO})_3\text{L}]^{n+}$ type ($\text{N}\cap\text{N} = 2$ -(2-pyridyl)benzothiazole; $\text{L} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{CF}_3\text{SO}_3^-, \text{CH}_3\text{CN}$)". *Inorganica Chimica Acta*, 314(1-2), 91-96, 2001.
- [19] Hadjikakou SK, Kubicki M. "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(20-21), 2231-2236, 2000.
- [20] Hofmann AW. "Zur kenntniss des o-amidophenylmercaptans". *Chemische Berichte*, 20(1), 1788-1797, 1887.
- [21] Hegerschoff H. "Einwirkung von halogenen auf thioharnstoffe". *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 34(2), 3130-3135, 1901.
- [22] Hegerschoff H. "Einwirkung von brom auf aromatische thioharnstoffe". *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 36(3), 3121-3134, 1903.
- [23] Mahapatra SC, Rao DVR. "Mixed ligand thiocyanato complexes of cobalt(II)-coordination number six and eight". *Journal of the Indian Chemical Society*, 57(3), 262-264, 1980.
- [24] Maurya RC, Mishra DD, Trivedi PK, Mukherjee S, Shukla P. "Synthesis and physicochemical studies of some novel pentacoordinated derivatives of zinc(II)-bis(acetylacetonate) and -bis(acetoacetanilide) chelates containing heterocyclic nitrogen donors". *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 21(8), 1219-29, 1991.
- [25] Maurya RC, Pillai S, Singh T, Singh H, Shukla B. "Biochemically relevant complexes of copper: Synthesis, magnetic and spectral studies of some mixed-ligand chelates of bis(o-hydroxyacetophenonato)copper(II) with benzothiazole and related ligands". *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 28(7), 1053-1064, 1998.
- [26] Sieron L, Bukowska-Strzyzewska M. "cis-Bis(2-amino-1,3-benzothiazole-N3)bis(formato-O,O')copper(II)". *Acta Crystallographica, Section C: Crystal Structure Communications*, 55(2), 167-169, 1999.
- [27] Maurya RC, Sharma P. "Synthesis, magnetic and spectral studies of Co(II) picrate complexes with heterocyclic nitrogen donors". *Indian Journal of Chemistry, Section A: Inorganic, Bio-inorganic, Physical, Theoretical & Analytical Chemistry*, 38A(5), 509-513, 1999.
- [28] Maurya RC, Sharma P, Roy S. "Synthesis and characterization of some mixed-ligand picrate complexes of nickel(II) involving heterocyclic nitrogen donors". *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 33(4), 683-698, 2003.
- [29] Labadi I, Tudose R, Fejer I, Jori Z, Costisor O. "Thermal behaviour of complexes of antipyrine derivatives". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 56(2), 553-559, 1999.
- [30] Sieron L, Bukowska-Strzyzewska M. "Bis(μ -succinato-O,O',O'',O''')bis[bis(2-amino-1,3-benzothiazole-N3)copper(II)]". *Acta Crystallographica, Section C: Crystal Structure Communications*, C56(1), 19-21, 2000.

- [31] Costisor O, Mracec M, Jori Z, Labadi I, Linert W. "Mixed-ligand complexes of Co(II) and Cu(II) with pyrazolonic Mannich bases and 2-aminobenzothiazole". *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 30(8), 1489-1504, 2000.
- [32] Mishra V. "Mixed ligand chelates of some multidentate heterocycles with cobalt(II) and nickel(II) imides". *Journal of the Indian Chemical Society*, 80(3), 174-177, 2003.
- [33] Maurya RC, Verma R, Singh H. "Synthesis and physico-chemical studies of some mixed-ligand complexes of bis(benzoylacetato)copper(II) with some biologically active heterocyclic chelating donors". *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 33(6), 1063-1080, 2003.
- [34] Mehta VP, Sharma R, Ojha KG. 2003. "Complexes of copper(II) soaps-benzothiazole, synthesis, IR and ESR studies". *Tenside, Surfactants, Detergents*, 40(2), 99-100, 2003.
- [35] Mracec M, Mracec M, Tudose R, Costisor O. "Conformational analysis of homodinuclear mixed-ligand complexes of Co(II) and Cu(II) with pyrazolonic Mannich bases and benzimidazolic ligands". *Revue Roumaine de Chimie*, 48(2), 111-117, 2003.
- [36] Ma WX, Qian BH, Li SZ, Wang J, Xu XY, Lu LD, Song HB. "Synthesis, crystal structure and spectral characterization of the complex $[Zn(CF_3COO)_2(C_7H_6N_2S)_2]$ ". *Wuji Huaxue Xuebao*, 22(10), 1925-1928, 2006.
- [37] Sieron L. "catena-Poly[[bis(2-amino-1,3-benzothiazole- κN^3)copper(II)]- μ -adipato- $\kappa^4 O, O': O'', O'''$]]. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 63(2), 598-600, 2007.
- [38] Antinolo A, Garcia-Yuste S, Otero A, Perez-Flores JC, Lopez-Solera I, Rodriguez AM. "Heterocycle-containing niobocene derivatives from hydride-niobocene complexes". *Journal of Organometallic Chemistry*, 692(16), 3328-3339, 2007.
- [39] El-Ajaily MM, El-Moshaty FI, El-Zweay RS, Maihub AA. "New Co(III) mixed ligand complexes effect on the germination and root length of wheat". *International Journal of ChemTech Research*, 1(1), 80-87, 2009.
- [40] Gu HB, Long L, Li PP, Wang L, Chen WY. "Synthesis, crystal structure and antimicrobial activity of a new ternary copper(II) complex with pchlorophenoxyacetic acid and 2-amino benzothiazole". *Chinese Journal of Structural Chemistry*, 29(5), 676-681, 2010.
- [41] Wang N, Wen YH, Lin QY, Feng J. "Bis(2-amino-3H-benzothiazolium)bis(7-oxabicyclo[2.2.1]heptane-2,3-dicarboxylato)manganate(II)hexahydrate". *Acta Crystallographica, Section E: Structure Reports Online*, E66(7), m762, 2010.
- [42] Wang N, Lin QY, Feng J, Li SK, Zhao JJ. "Bis(2-amino-3H-benzothiazolium) bis(7-oxabicyclo[2.2.1]heptane-2,3-dicarboxylato)cobaltate(II) hexahydrate". *Acta Crystallographica, Section E: Structure Reports Online*, E66(7), m763-m764, 2010.
- [43] Ma WX, Qian BH, Wang Jian. "Synthesis, crystal structure of zinc complex $\{[Zn(CH_3CH_2COO)_2(C_7H_6N_2S)_2] \cdot CH_3OH\}$ ". *Asian Journal of Chemistry*, 23(8), 3556-3558, 2011.
- [44] Zhang F, Lin QY, Li SK, Zhao YL, Wang PP, Chen MM. "Synthesis, interaction with DNA and bovine serum albumin of the transition metal complexes of demethylcantharate and 2-aminobenzothiazole". *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 98, 436-443, 2012.
- [45] Gu H, Wang Z, Chen W. "Ternary zinc(II) complex with 2-amino benzothiazole and phenoxyacetic acid: synthesis, crystal structure and antimicrobial activity". *Asian Journal of Chemistry*, 24(2), 915-919, 2012.
- [46] Goreshnik EA, Myskiv MG. "Anion-dependent complexation of 2-amino-benzothiazole and 2-imino-3-allyl-benzothiazole with Cu^{+} : Synthesis and characterization of $[Cu(v_2-C_{10}H_{10}SN_2)(C_7H_6SN_2)NO_3]$ and $[Cu(C_7H_6SN_2)_2]ClO_4$ ". *Journal of Coordination Chemistry*, 65(15), 2743-2750, 2012.
- [47] El-Zweay RS, El-Ajaily MM, Ben-Gweirif SF, Maihub A. "Preparation, characterization and antibacterial activity of some mixed ligand chelates". *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, 35(1), 67-71, 2013.
- [48] Aly AAM, Ghandour MA, Al-Fakeh MS. "Synthesis and characterization of transition metal coordination polymers derived from 1,4-benzenedicarboxylate and certain azoles". *Turkish Journal of Chemistry*, 36(1), 69-79, 2012.
- [49] Al-Jibori SA, Habeeb AT, Al-Jibori GHH, Dayaaf NA, Merzweiler K, Wagner C, Schmidt H, Hogarth G. "Palladium(II) saccharinate (sac) and thiosaccharinate (tsac) complexes with supporting amino- and acetylamino-thiazole ligands: Crystal structures of trans- $[PdCl_2(abzt)_2].dmf$ (abzt=2-aminobenzothiazole), trans- $[PdCl_2(bzta)_2].dmf$ (bzta=2-acetylamino-benzothiazole) and trans- $[Pd(sac)_2(abzt)_2].2dmf$ ". *Polyhedron*, 67, 338-343, 2014.
- [50] Al-Jibori SA, Afandi ZS, Merzweiler K, Wagner C, Schmidt H, Basak-Modi S, Hogarth G. 2014. "Mercury(II) saccharinate (sac) complexes: Synthesis and molecular structures of $[Hg(sac)_2(2-ampy)_2]$, $[Hg(sac)_2(2-ampy)(MeOH)]$, $[Hg(sac)_2(2-abt)(MeOH)]$, $[Hg(sac)_2(2-abt)(dmsO)]$ (2-ampy=2-aminopyridine, 2-abt=2-aminobenzothiazole)". *Polyhedron*, 81(1), 442-449, 2014.
- [51] Li C, Yin B, Kang Y, Liu P, Chen L, Wang Y, Li J. "Mixed ligand $Cu^{II}N_2O_2$ complexes: Biomimetic synthesis, activities in vitro and biological models, theoretical calculations". *Inorganic Chemistry*, 53(24), 13019-13030, 2014.
- [52] Hojnik N, Kristl M, Ferik G, Golobič A, Turel M, Jagličić Z, Drogenik M. "Complexes of Eu(III), Tb(III) and Cu(II) with proton transfer compound between 2,6-pyridinedicarboxylic acid and 2-aminobenzothiazole: characterization of the structures and physical properties". *Journal of Coordination Chemistry*, 69(9), 1484-1498, 2016.
- [53] De Jongh LA, Dobrzańska L, Strasser CE, Raubenheimer HG, Cronje S. "Imine-coordinated 2-aminoazole complexes of Au(I): Complicating reactions and verification of products by crystal structure determination". *Zeitschrift für Naturforschung-Section B Journal of Chemical Sciences*, 69(11-12), 1073-1087, 2014.
- [54] Maged SALF. "Synthesis and characterization of nanosized uranyl coordination polymers derived from terephthalic acid and azoles". *Oriental Journal of Chemistry*, 32(2), 1155-1162, 2016.