

بررسی ساختمان، مشخصات و خصوصیات لیگاندهای تیوسیمی کاربازون

پوهنمل دکور کیومرث پولادیان^۱، پوهاند محمدیوسف جویان^۲

^{۱،۲}دپیارتمنت کیمیای عمومی و غیرعضوی پوهنځی کیمیا، پوهنتون کابل، کابل، افغانستان
ایمیل: qumarspoladian@gmail.com

چکیده

در این مقاله راجع به تعریف و تاریخچه لیگاندهای تیوسیمی کاربازون، مشخصات و خصوصیات تیوسیمی کاربازون‌ها بحث صورت گرفته است. این مرکبات فعالیت‌های بیولوژیکی مهم از قبیل خواص ضد ویروسی، ضد قارچی، ضد باکتریایی، ضد توموری، ضد سرطانی، آنتی‌اکسیدانی و مقلد انسولین را نشان می‌دهند. کواردنیشن این گروه از لیگاندها (Ligand) توسط اتم‌های اهداکننده (دونر) مربوطه مانند اتم‌های سلفر، نایتروجن و اتم‌های اهداکننده (دونر) سومی صورت می‌گیرد. نتیجه‌گیری از بررسی ساختمان این لیگاندها نشان‌دهنده وجود گروپ‌های آمید، امین و تیون باعث می‌شود که تیوسیمی کاربازون‌ها به‌طور بالقوه لیگاندهای چند دندانه‌بی شوند. هدف از انجام این تحقیق کتاب‌خانه‌یی یا مرور (Review) که با رویکرد تحلیلی توصیفی صورت پذیرفته است؛ دریافت تعریف کلی از این لیگاندها، خصوصیات مربوطه‌ی شان، نوعیت اتصال (کواردنیشن)، ویژگی‌های ساختاری و طرز کواردنیشن لیگاندهای تیوسیمی کاربازون را تشکیل می‌دهد.

اصطلاحات کلیدی: لیگاندهای تیوسیمی کاربازون؛ S-alkylthiosemicarbazone؛ خصوصیات بیولوژیکی؛ کواردنیشن؛ توتومیری؛ ایزومیری سیس و ترانس

Investigating The Structure, Characteristics and Properties of Thiosemicarbazone Ligands

Sr. Teaching Asstt. Dr. Qumars Poladian¹, Prof. Mohammad Yusof Juyan²

^{1,2}Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry, Kabul University, Kabul, Afghanistan

Email: qumarspoladian@gmail.com

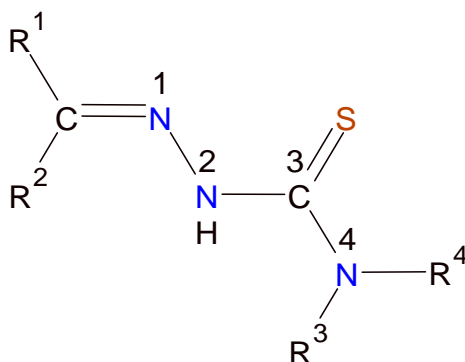
Abstract

In this article, the discussion about the definition and history of thiosemicarbazone ligands, characteristics, and properties of thiosemicarbazone ligands, are carried out. These compounds show important biological activities such as anti-viral, anti-fungal, anti-bacterial, anti-tumor, anti-cancer, antioxidant, and insulin mimic properties. Coordination of this group of ligands is done by corresponding donor atoms such as sulfur, nitrogen, and third donor atoms. The conclusion from the investigation of the structure of these ligands shows that the presence of amide, amine, and thione groups makes thiosemicarbazones potentially polydentate ligands. The aim of this review, which is done with a descriptive-analytical approach, is to get a general definition of these ligands, their relevant characteristics, the nature of the coordination, structural features, and the coordination behavior of thiosemicarbazone ligands.

Keywords: Thiosemicarbazone Ligands; S-alkylthiosemicarbazone; Biological; Properties; Coordination; Tautomerism; Cis/trans Isomerism

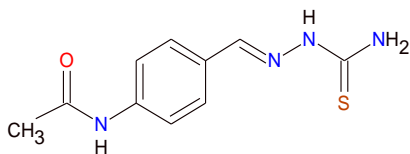
مقدمه

تیوسیمی کاربازون‌ها دسته‌یی از مرکبات عضوی با ساختار کلی $R^1R^2C=N-NH-C(S)-NH_2$ اند. این مرکبات در نتیجه تعامل تراکمی تیوسیمی کاربازید ($NH_2-NH-C(S)-NH_2$) با مرکبات کاربونیل حاصل می‌گردند (شکل ۱) (۱، ۲). تیوسیمی کاربازون‌ها مشتقات مختلفی را با جایگزین اتم نایتروجن هیدرازین (N^1)، اتم نایتروجن تیوآمید (N^4) و یا اتم سلفر تشکیل می‌دهند (۳، ۵).

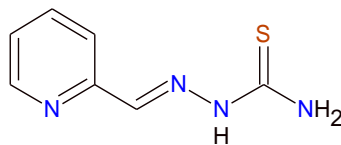


شکل ۱: ساختمان عمومی تیوسیمی کاربازون‌ها (۱)

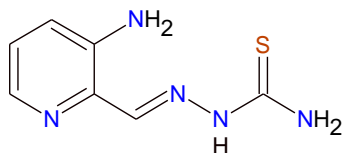
تیوسیمی کاربازون‌ها از اوایل دهه‌ی ۱۹۵۰ به علت ویژگی‌های بیولوژیکی آن‌ها، یکی از موضوعات قابل توجه در تحقیقات ساختاری و طبیی بوده‌اند. از تیوسیمی کاربازون‌هایی با قابلیت‌های درمانی، مانند *p*-Acetylaminothaldothiosemicarbazone (Thioacetazone®) پس از جنگ جهانی دوم به منظور تداوی مرض سل استفاده بعمل می‌آمد (۶). اولین نمونه این دسته از مرکبات با فعالیت ضد سرطانی قوی، مرکب 2-formylpyridine thiosemicarbazone می‌باشد. مرکب 3-amino-pyridine-2- carboxaldehyde thiosemicarbazone (3AP, Triapine®) از جالب‌ترین زمینه‌های تحقیقاتی تیوسیمی کاربازون‌ها را برای درمان کیمیاوی سرطان ام-روزه نشان می‌دهد (شکل ۲) (۷، ۸). دو مشتق دیگر تیوسیمی کاربازون‌های مه-م و امیدوارکننده، 4-di-2-pyridylketone (E)-N'-(6,7-dihydroquinolin-8(5H)- cyclohexyl-4-methyl-3-thiosemicarbazone (DpC) و (ylidene)-4-(pyridin-2-yl)piperazine-1-carbotiohydrazide (COTI-2)، به‌عنوان عوامل ضد سرطان و ضد تومور وارد آزمایش‌های کلینیکی شده‌اند که در صنف مرکبات مفید بیولوژیکی و درمانی برجسته می‌باشند (شکل ۳) (۹، ۱۰).



(الف)

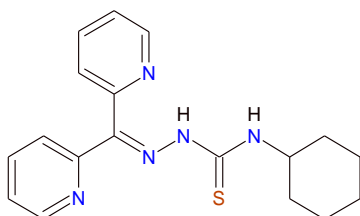


(ب)

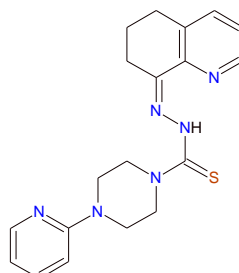


(ج)

شکل ۲: (الف) مرکب p-Acetylaminobenzaldehyde thiosemicarbazone (Thioacetazone) (ب) مرکب 3- amino-pyridine-2-carboxaldehyde 2-formylpyridine thiosemicarbazone (ج) مرکب thiosemicarbazone (Triapine) (۷، ۸)



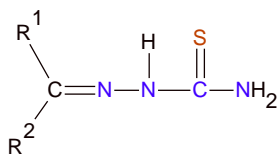
(الف)



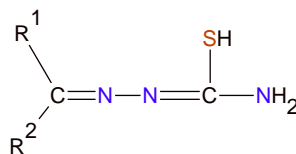
(ب)

شکل ۳: ساختمان های (الف) DpC و (ب) COTI-2 (۹، ۱۰)

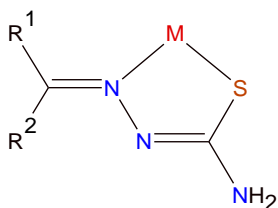
وجود گروپ های آمید، امین و تيون باعث می شود که تیوسیمی کاربازون ها به طور بالقوه لیگاندهای چنددندانه شوند. تطبیق پذیری لیگاندهای تیوسیمی کاربازون را می توان با این واقعیت توضیح داد که آن ها طیف گسترده ای از حالت های هماهنگی (کوآردینیشن) را نشان می دهند، چه به عنوان لیگاندهای خنثی (۱) و چه در اشکال آپروتیک (۲). اتصال تیوسیمی کاربازون ها به یک آيون فلزی عموماً با تشکیل حلقه های شیلات پنج ضلعی (۳، ۴) من حیث لیگاند اهداکننده (دونر) N,S صورت می پذیرد (۱۱). با مشارکت سومین اتم اهداکننده (دونر) (S, N, D: O)، آن ها به عنوان لیگاند اهداکننده (دونر) S, N, D به اتم فلز متصل می شوند (۱۲، ۱۳).



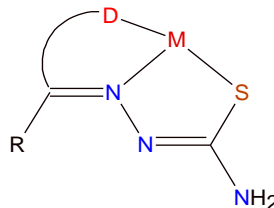
(1)



(2)



(۳)



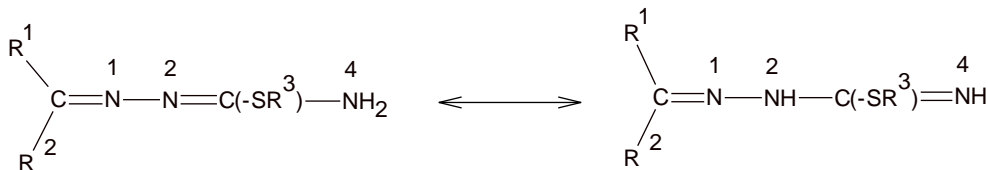
(۴)

کیمیای تیوسیمی کاربازون‌ها و کامپلکس‌های فلزات انتقالی به دلیل فعالیت‌های بیولوژیکی مهم آن‌ها مانند خواص ضد ویروسی، ضد قارچی، ضد باکتریایی، ضد توموری، ضد سرطانی، آنتی‌اکسیدانی و مقلد انسولین مورد توجه قرار گرفته است. مشخص است که فعالیت‌های بیولوژیکی آن‌ها وابسته به جانشین و محل آن، مرکز فلز و وضعیت اوکسیدیشن آیون فلز متغیر است. این واقعیت که تیوسیمی کاربازون‌ها رفتار بسیار متغیری در مرکبات با فلزات انتقالی و سایر فلزات در رابطه با انعطاف‌پذیری ساختار مالیکولی مربوطه از خود نشان می‌دهند و این‌که مرکبات کامپلکس فلزی حتی فعالیت بیولوژیکی مؤثرتری نسبت به لیگاندهای آزاد نشان می‌دهند، اهمیت این دسته از مرکبات را افزایش داده است (۱۴، ۱۵). اهمیت تیوسیمی کاربازون‌ها نیز بر اساس شیلات شدن آن‌ها با فلزات نادره در سیستم‌های بیولوژیکی می‌باشد (۱۶).

علاقه فزاینده‌ی در بخش تحقیقات برای مشتقات S-الکایل تیوسیمی کاربازیدها (N^1H_2) وجود دارد. تیوسیمی کاربازیدها به عنوان لیگاندهای دودندانه‌ی، از طریق اتوم‌های نایتروجن آخری N^1 و N^4 با مراکز فلزی هماهنگ (کوآردینیشن) می‌گردند (۱۷). تراکم تیوسیمی کاربازیدها و مشتقات S-الکایل با مرکبات دارای گروه‌های وظیفوی کاربونیل مناسب از طریق گروه آمینو هیدرازین N^1H_2 بسیار ساده می‌باشد، در حالی‌که گروه تیوآمید N^4H_2 بی‌اثر اند. تراکم گروه N^4H_2 را می‌توان به ویژه با استفاده از طریقه سنتیز قالب (template synthesis) انجام داد.

ویژه‌گی‌های ساختاری

تیوسیمی کاربازون‌های S-الکایل یکی از دو شکل توتومیری را که عموماً تیوآمید (thioamide) و تیوایماید (thioimide) نامیده می‌شوند، بخود اختیار می‌کنند (شکل ۴) (۱۸).

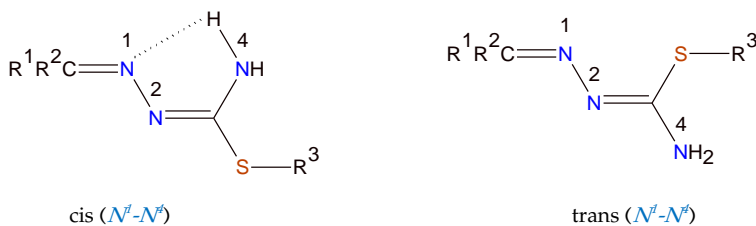


شکل تیوآمید

شکل تیوایماید

شکل ۴: اشکال توتومریک S-الکایل تیوسیمی کاربازون‌ها (۱۸)

با توجه به داده‌های سپکترسوسکوپي IR و NMR، S-الکایل تیوسیمی کاربازون‌های تعویض نشده در ساختار آمینوی مربوطه یافت می‌شوند (۱۹). S-الکایل تیوسیمی کاربازون‌ها در ترکیبات سیس و ترانس وجود دارند. کانفیگوریشن سیس (نسبت به N^1-N^4) حاوی رابطه هایدروجنی درون مالیکولی (Intramolecular) می‌باشد، درحالی‌که کانفیگوریشن ترانس (ترانس نسبت به N^1-N^4) حاوی رابطه هایدروجنی درون مالیکولی (Intramolecular) نمی‌باشد (شکل ۵). نسبت ایزومیرهای سیس / ترانس برای S-الکایل تیوسیمی کاربازون‌ها نسبت به محل‌های مورد استفاده در محیط تعامل متفاوت است.



cis (N^1-N^4)

trans (N^1-N^4)

شکل ۵: ایزومیری سیس و ترانس S-الکایل تیوسیمی کاربازون (۱۹)

طرزکواردنیشن تیوسیمی کاربازون‌ها

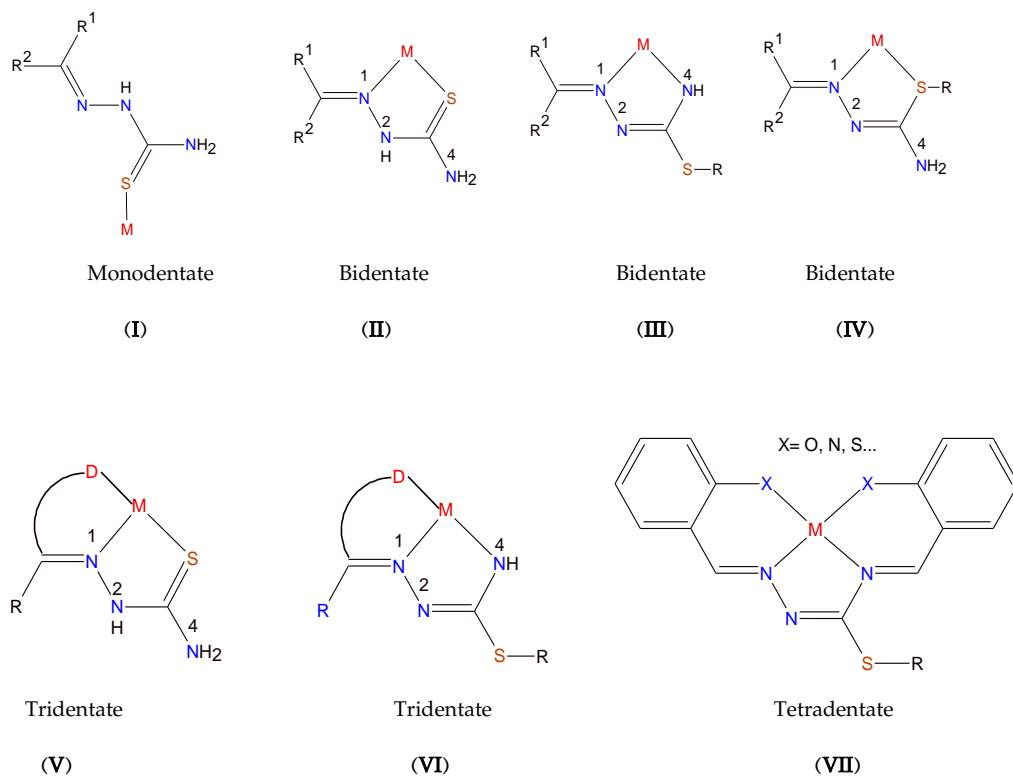
تیوسیمی کاربازون‌ها، $R^1R^2C=N^1-N^2H-C(=S)-N^4H_2$ ، اساساً دارای یک اتم سلفر و دو اتم نایتروجن N^1 و N^4 به‌عنوان سه اتم اهداکننده (دونر) بالقوه هستند. تیوسیمی کاربازون‌ها می‌توانند به‌شکل لیگاندهای یک‌دندانه‌یی (Monodentate) از طریق اتم S مربوطه خویش با فلزات کواردنیشن نمایند (شکل I) (20). با این حال، آن‌ها هم‌چنین می‌توانند از طریق اتم‌های S و N^1 به اتم‌های فلز متصل شوند (شکل II) (21-23).

تیوسیمی کاربازون‌های نوع S-الکایل، به‌عنوان لیگاندهای دودندانه‌یی (Bidentate) از طریق اتم‌های نایتروجن آخری N^1 و N^4 به آیون‌های فلزات انتقالی کواردنیشن می‌نمایند (شکل III) (۱۷). S-الکایل تیوسیمی کاربازون‌ها با اتم‌های فلزات نرم مانند Pd (II) از طریق اتم‌های نایتروجن آخری N^1 و اتم که کم‌تر الکترون‌دهنده اند، منحصی لیگاندهای دو دندانه‌یی متصل می‌گردند (شکل IV) (۴).

زمانی که اتم‌های دونر بالقوه در گروپ‌های الدیهاید یا کیتون در تیوسیمی کاربازون‌ها و S-الکایل تیوسیمی کاربازون‌ها موجود باشند، منجیث لیگاندهای سه دندانه‌یی (Tridentate) از طریق S,N,D ویا N,N,D درحالی که D:O, N,S باشند، با آیون‌های فلزات انتقالی متصل می‌شوند (شکل IV,V).

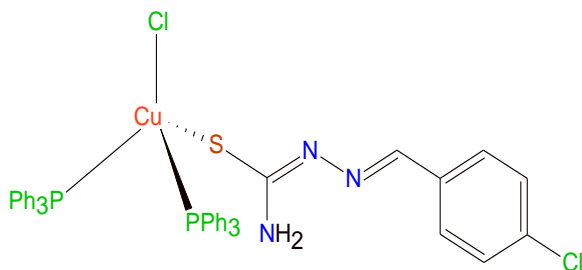
از آن جایی که گروپ تیوآمید (S- N^4H_2)-الکایل تیوسیمی کاربازون بی اثر می‌باشد، تراکم قالب (Template condensation) آن‌ها با برخی از گروپ‌های الدیهایدی مناسب در حضور آیون‌های فلزات انتقالی منجر به تشکیل لیگاندهای چهار دندانه‌ای (tetradentate) می‌گردند (شکل VII).

(24).



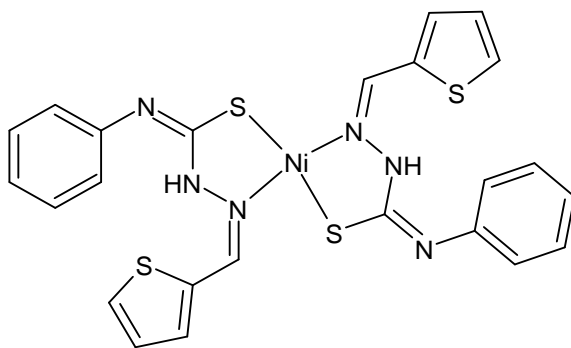
شکل ۶: انواع مختلف اتصال تیوسیمی کاربازون‌ها

در این بخش با بررسی ادبیات (literature review)، چند مثال از طرز کواردنیشن لیگاندهای تیوسیمی کاربازون‌ها را با فلزات انتقالی که منجر به تشکیل مرکبات کامپلکس می‌گردند، به طور مختصر بیان می‌داریم.



شکل ۷: نمونه ای از کواردنیشن یک دندانه‌ای (Monodentate) (25)

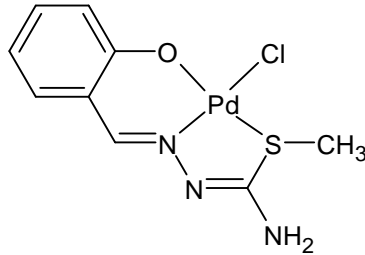
در کامپلکس فوق (شکل ۷)، لیگاند p-chlorobenzaldehyde thiosemicarbazone، با آیون مس از طریق اتم سلفر (S) مربوطه خویش متصل شده است که نمونه‌یی از یک لیگاند یک دندانه‌یی (Monodentate) را به نمایش می‌گذارد (۲۵).



شکل ۸: نمونه ای از کواردنیشن دو دندانه‌ای (Bidentate) (۲۶)

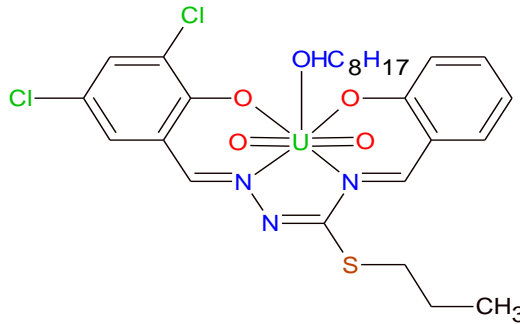
به‌همین‌طور، در کامپلکس که در شکل ۸ نشان داده شده است، لیگاند 2-thiophene N(4)-phenylthiosemicarbazone، منحیث یک لیگاند دو دندانه‌یی (Bidentate) عمل نموده و با فلز نیکل از طریق اتم‌های سلفر S و نایتروجن N خویش متصل گردیده است (۲۶).

مرکب Salicylaldehyde S-methylthiosemicarbazone که یک لیگاند سه دندانه‌یی (Tridentate) می‌باشد، توسط سه اتم اهداکننده (دونر) خویش یعنی O,S,N، با فلز پلادیم Pd(II) کواردنیشن نموده و موجب تشکیل کامپلکس پلادیم می‌گردد (۲۷).



شکل ۹: نمونه ای از کواردنیشن سه دندانه‌ای (Tridentate) (۲۷)

هم چنان میتوان با بررسی ادبیات، لیگاندهای تیوسیمی کاربازون و یا S-الکایل تیوسیمی کاربازون را که منحیث لیگاندهای چهار دندانه‌ی (Tetradentate) عمل می نمایند، قرار شکل ۱۰ حاصل نمود (۲۸).



شکل ۱۰: نمونه‌ای از کواردنیشن چهار دندانه‌ای (Tetradentate) (28)

در کامپلکس فوق، لیگاند N¹-3,5-dichloro salicylidene-S-propyl thiosemicarbazone، از طریق دو اتم دونر اکسیجن O و دو اتم دونر نایتروجن N به شکل N₂O₂ منحیث یک لیگاند چهار دندانه‌ی عمل نموده و با فلز یورانیوم کواردنیشن نموده است.

نتیجه‌گیری

تیوسیمی کاربازون‌ها و مشتقات S-الکایل تیوسیمی کاربازون‌ها از اهمیت زیاد در بخش ساختاری و خصوصیات بیولوژیکی برخوردار می باشند. نتیجه‌گیری از بررسی ساختمان این لیگاندها نشان‌دهنده‌ی وجود گروپ‌های آمید، امین و تیون باعث می شود که تیوسیمی کاربازون‌ها به‌طور بالقوه لیگاندهای چند دندانه شوند. تطبیق پذیری لیگاندهای تیوسیمی کاربازون را می توان با این واقعیت توضیح داد که آن‌ها طیف گسترده‌ی از حالت‌های هماهنگی (کواردنیشن) را نشان می دهند، چه به‌عنوان لیگاندهای خنثی و چه در اشکال آپروتیک. اتصال تیوسیمی کاربازون‌ها به یک آیون فلزی عموماً با تشکیل حلقه‌های شیلات منحیث لیگاند اهداکننده (دونر) صورت می پذیرد. مطالعات

موجود در باره تیوسیمی کاربازون‌ها این واقعیت را بیان می‌دارد که این گروپ از لیگاندها توانایی کوآرڈینیشن متنوع را من حیث لیگاندهای یک دندانیهی (Monodentate)، دودندانیهی (Bidentate)، سه دندانیهی (Tridentate) و چهار دندانیهی (Tetradentate) دارا می‌باشند. ساختار توتومیری در تیوسیمی کاربازون‌ها باعث تشکیل اشکال تیوآمید (Thioamide) و تیوایماید (Thioimide) شده، درحالی‌که موجودیت رابطه دوگانه بین اتوم نایتروجن و اتوم کاربن در ساختمان این لیگاندها باعث به‌وجود آمدن دو نوع ایزومیری سیس و ترانس می‌شوند. کیمیای تیوسیمی کاربازون‌ها و کامپلکس‌های فلزات انتقالی به‌دلیل فعالیت‌های بیولوژیکی مهم آن‌ها مانند خواص ضدویروسی، ضدقارچی، ضدباکتریایی، ضدتوموری، ضدسرطانی، آنتی‌اکسیدانی و مقلد انسولین مورد توجه قرار گرفته است. مشخص است که فعالیت‌های بیولوژیکی آن‌ها وابسته به جانشین و محل آن، مرکز فلز و وضعیت اوکسیدیشن آیون فلز متغیر می‌باشد.

- (1) Simmons G, Hobson LB, Resnick A, et al. *Trans. Annu. Meet. Natl. Tuberc. Assoc.* 1950, 46, 124–127.
- (2) Casas JS, Garcia-Tasende MS, Sordo J, Main group metal complexes of semicarbazones and thiosemicarbazones, A structural review. *Coord. Chem. Rev.* 2000, 209, 197-261.
- (3) Lobana, T.S., Sharma, R., Bawa, G., Khanna, S., 2009, Bonding and structure trends of thiosemicarbazone derivatives of metals—An overview. *Coord. Chem. Rev.* 253, 977–1055.
- (4) Arion VB, Coordination chemistry of S-substituted isothiosemicarbazides and isothiosemicarbazones. *Coord. Chem. Rev.* 2019, 387, 348–397.
- (5) Pelosi G, Thiosemicarbazone Metal Complexes: From Structure to Activity. *The Open Crystallography Journal.* 2010, 3, 16–28.
- (6) Steinhagen H, *The Evolution of Drug Discovery: From Traditional Medicines to Modern Drugs.* By Enrique Raviña. *ChemMedChem.* 2011, 6, 1746–1747.
- (7) Brockman R., Thomson JR, Bell MJ, Skipper H.E, Observations on the antileukemic activity of pyridine-2-carboxaldehyde thiosemicarbazone and thiocarbohydrazone. *Cancer Res.* 1956, 16, 167–170.
- (8) Finch RA, Liu MC, Cory AH, Cory JG, Sartorelli AC, Triapine (3-aminopyridine-2-carboxaldehyde thiosemicarbazone; 3-ap): an inhibitor of ribonucleotide reductase with antineoplastic activity. *Adv. Enzyme Regul.* 1999, 39, 3–12.
- (9) Jansson PJ, Kalinowski DS, Lane DJR, Kovacevic Z, Seebacher NA, Fouani L, Sahni S, Merlot AM, Richardson DR, The renaissance of polypharmacology in the development of anti-cancer therapeutics: Inhibition of the “Triad of Death” in cancer by Di-2-pyridylketone thiosemicarbazones. *Pharmacol Res.* 2015, 100, 255–260.
- (10) Salim KY, Danter WR, Maleki VS, Koropatnick J, COTI-2, a novel small molecule that is active against multiple human cancer cell lines in vitro and in vivo. *Oncotarget.* 2016, 7, 41363–41379.
- (11) Tion YP, Duan CY, Lu ZL, You XZ, Fun HK, Kandasamy S, Crystal structure and spectroscopic studies on metal complexes containing ns donor ligands derived from S-benzylidithiocarbazate and p-dimethylaminobenzaldehyde. *Polyhedron.* 1996, 15, 2263–2271.
- (12) Souza P, Matesanz IA, Fernandez V, Copper(II) and cobalt(II) complexes of methyl 2-pyridyl ketone thiosemicarbazone (HL); single-crystal structure of [Cu(HL)L]NCS. *Dalton Trans.* 1996, 14, 3011–3013.
- (13) Basuli F, Peng SM, Bhattacharya S, Steric Control of the Coordination Mode of the Salicylaldehyde Thiosemicarbazone Ligand. Syntheses, Structures, and Redox Properties of Ruthenium and Osmium Complexes. *Inorg. Chem.* 1997, 36, 5645–5647.

- (14) Ainscough EW, Brodie AM, Denny WA, Finlay GJ, Ranford JD, Nitrogen, sulfur and oxygen donor adducts with copper(II) complexes of antitumor 2-formylpyridinethiosemicarbazone analogs: Physicochemical and cytotoxic studies. *J. Inorg. Biochem.* 1998, 70, 175–185.
- (15) Singh NK, Kumbhar AA, Pokharel YR, Yadav PN, Anticancer potency of copper(II) complexes of thiosemicarbazones. *J. Inorg. Biochem.* 2020, 210, 111342.
- (16) Karatepe M, Karatas F, Antioxidant, pro-oxidant effect of the thiosemicarbazone derivative Schiff base (4-(1-phenylmethylcyclobutane-3-yl)-2-(2-hydroxybenzylidene hydra zino)thiazole) and its metal complexes on rats. *Cell Biochemistry & Function.* 2006, 24, 547–554.
- (17) Gerbeleu NV, Arion VB, Burgess J. *Template Synthesis of Macrocyclic Compounds, Wiley-VCH, Weinheim ; 1999.*
- (18) Malinovskii TI, Simonov YuA, Gerbeleu NV, Yampol'skaya MD, Shova SG, The structure of 3d metal complexes with ligands derived from S-alkylisothiosemicarbazides, The structure of 3d metal complexes with ligands derived from S-alkylisothiosemicarbazides. in: *Problems of Crystal Chemistry, Nauka . 1985, 39–69.*
- (19) Yamazaki C, The Structure of Isothiosemicarbazones. *Can. J. Chem.* 1975, 53, 610–615.
- (20) Gasparri GF, Mangio A, Nardelli M, The crystal and molecular structure of monothiosemicarbazidesilver(I) chloride. *Acta Crystallographica Section B.* 1968, 24, 367–374.
- (21) Campbell MJM, Transition metal complexes of thiosemicarbazide and thiosemicarbazones. *Coord. Chem. Rev.* 1975, 15, ۲۷۹–319.
- (22) Livingstone SE, Metal complexes of ligands containing sulphur, selenium, or tellurium as donor atoms, *Quarterly Reviews. Chemical Society.* 1965, 19, 386–425.
- (23) Akbar Ali M, Livingstone SE, Metal complexes of sulphur-nitrogen chelating agents. *Coord. Chem. Rev.* 1974, 13, 101–132.
- (24) Gerasimov VN, Biushkin VN, Gerbeleu NV, Dang Do VY, Revenko MV, Belov NV. *Kristallografiya.* 1978, 23, 195–201.
- (25) Khan A, Sharma P, Rajnikant Gupta VK, Padya N, Sharma R, Synthesis and crystal structure of [chlorobis(triphenylphospino) (p-chlorobenzaldehyde thiosemicarbazone)] copper(I) complex. *Chem. Sci. J.* 2016, 128, 185–191.
- (26) Wang Z, Wu Yu, Fu , Li M, Tai Y, Li Y, Synthesis, structure investigation and biological evaluation of 2-thiophene N(4)-phenylthiosemicarbazone and its three metal derivatives. *J. Mol. Struct.* 2015, 1100, 376–383.
- (۲۷) Revenco MD, Simonov YuA, Duca GG, Bourosh PN, Bulmaga PI, Kukushkin VYu, Jora EI, Gdaniec M, Versatility and Reactivity of Salicylaldehyde S – Methylisothiosemicarbazone in Palladium(II) Complexes. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2009, 54, 698–707.

- (28) Şahin M, Şahin N, Bal Demirci T, Ülküseven B, Dinçer M, Soylu MS, Structural and spectroscopic characterization of a thiosemicarbazidatodioxouranium(VI) complex: A combined experimental and DFT study. *Spectrochimica Acta Part A*. 2015, 135, 994–1001.