

کاربرد کتلستی کامپلکس‌های فلزات انتقالی لیگاندهای تیوسیمی کاربازون در تعاملات عضوی

پوهنمل دکتور کیومرث پولادیان^۱، پوهنوال محمد ظاهر محبت^۲

^{۱،۲}دیپارتمنت کیمیای عمومی و غیرعضوی پوهنځی کیمیا، پوهنتون کابل، کابل، افغانستان

ایمیل: Qumarspoladian@gmail.com

چکیده

در بین لیگاندهایی که دارای اتم‌های دونه‌ر مانند نایتروجن و سلفر هستند، تیوسیمی کاربازون‌ها (thiosemicarbazones) به دلیل انعطاف‌پذیری و حساسیت آن‌ها نسبت به آیون‌های فلزی مختلف از جمله لیگاندهای مهم به‌شمار می‌روند. موجودیت اتم‌های دونه‌ر مانند اکسیجن (O)، نایتروجن (N) و سلفر (S) در ترکیب لیگاندهای تیوسیمی کاربازون باعث به‌میان آمدن اشکال کواردنیشنی متفاوت شده‌اند. به همین ترتیب، موجودیت گروه‌های مختلف مانند میتایل، فینایل در موقعیت N آخری، می‌تواند حالت کواردنیشن و خواص کتلستی کامپلکس‌ها را تغییر دهند. این مرکبات به‌خاطر طرز تهیه ساده، تشکیل کامپلکس‌های عالی نه تنها عناصر انتقالی بلکه عناصر غیرانتقالی p-، ویژه‌گی‌های ساختاری جالب کامپلکس‌های شان و امکان کاربرد کتلستی شان بسیار مورد توجه قرار دارند. در این مقاله‌ای مروری به بررسی کاربرد کتلستی کامپلکس‌های فلزات انتقالی در اجرای تعاملات مختلف عضوی می‌پردازم.

اصطلاحات کلیدی: کاربرد کتلستی؛ کامپلکس‌های فلزات انتقالی؛ تیوسیمی کاربازون‌ها؛ تعاملات عضوی؛ لیگاند

Catalytic Application of Transition Metal Complexes of Thiosemicarbazone Ligands in Organic Reactions

Dr. Qumars Poladian¹, Assoc. Prof. Mohammad Zahir Mohabat²

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

Email: Qumarspoladian@gmail.com

Abstract

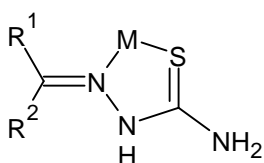
Thiosemicarbazones are important ligands with donor atoms such as nitrogen and sulfur, which can interact with various metal ions in a flexible and sensitive manner. These ligands have different coordination forms depending on the presence of donor atoms such as oxygen (O), nitrogen (N), and sulfur (S) in their structure. Moreover, the substitution of different groups, such as methyl or phenyl, at the terminal N-position can affect the coordination state and catalytic properties of the complexes. These compounds are attractive for their easy preparation method, their ability to form excellent complexes with both transition and non-transition p-elements, their interesting structural features of their complexes, and their potential catalytic application. This review article will explore the catalytic application of transition metal complexes in various organic reactions.

Keywords: Catalytic Application; Transition Metal Complexes; Thiosemicarbazones; Organic Reactions; Ligand

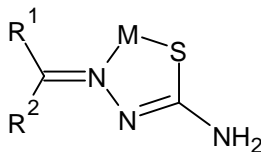
مقدمه

تحقیق، بررسی و سنتیز کتلست‌های مؤثرتر فلزات انتقالی برای تهیه نمودن مرکبات عضوی دارای ارزش بالا بوده و از اهمیت به‌سزایی برخوردار می‌باشد. ماهیت شیلاتی بالقوه گروه‌های دونر (donor) در لیگاندهای اصلی کامپلکس‌های فلزی، قابلیت انعطاف‌پذیری الکترونیکی و کواردنیشنی را ارایه نموده که ممکن قدمه‌های مختلف یک سایکل کتلستی را تسهیل نماید. عملکرد لیگاندها همراه با گروه‌های دونر مناسب برای کاربرد در تعاملات کتلستی در کیمیا کواردنیشن و کیمیا اورگانومیتالیگ به‌صورت گسترده مورد بررسی قرار گرفته‌اند (۱). از آن‌جایی‌که حالت شیلاتی قوی به‌صورت فعال کتلست‌ها را با ثبات می‌سازد، کواردنیشن گروه‌های دونر همی لبایل (hemilabile donor group) ممکن برای دسترسی به مرکبات بین‌البینی ناپایدار در یک سایکل کتلستی بسیار مهم باشد (۲). با در نظر داشت این اصل، لیگاندهای تیوسیمی کاربازون با داشتن مراکز اتصالی بالقوه قابل دست‌رس برای طیف گسترده‌ای از حالت‌های کواردنیشن با آیون‌های فلزی به‌واسطه‌ای اتوم سلفر در شکل تیون/تیولات (thione/thiolate sulphur) و یکی از اتوم‌های نایتروجن هیدرازینیک (N2 یا N1)، از جمله مؤثرترین لیگاندها به‌شمار می‌روند (۳، ۴). به‌صورت عموم، کامپلکس‌های فلزات انتقالی و فلزات گروه‌های اصلی تیوسیمی کاربازون‌ها به دلایل مختلفی مانند خواص اتصالی متغییر، تنوع ساختاری و خواص کتلستی، توجه قابل ملاحظه‌ای را به خود اختصاص داده‌اند (۵). به همین صورت، سنتیز و بررسی ساختاری لیگاندهای تیوسیمی کاربازون‌ها و کامپلکس‌های فلزات انتقالی مربوطه آن‌ها بنابر تنوع بالقوه در اشکال روابط شان، در محراق توجه قرار دارند (۶-۸). در این اواخر کیمیا کواردنیشن لیگاندهای دونر N و S سخت و نرم، برای طراحی و دیزاین لیگاندهای با اصلیت ساختاری مناسب مورد توجه و بررسی قرار گرفته است. آن‌ها لیگاندهای متنوع هستند و طیف گسترده‌ای از اشکال کواردنیشن را در کامپلکس‌های فلزی مربوطه‌ای شان نشان می‌دهند (شکل ۱). این لیگاندها معمولاً به یک آیون فلزی، یا به‌شکل تیون خنثی (الف) یا به‌شکل تیولات آنیونی (ب) متصل شده به‌عنوان لیگاندهای دونر N و S دو دندانه‌ای حلقه شیلاتی پنج ضلعی را تشکیل می‌دهند. هم‌چنان این لیگاندها می‌توانند از طریق اتوم نایتروجن هیدرازینیک و اتوم سلفر تیولات به‌عنوان دونر N و S یک آنیونی دو دندانه‌ای به آیون فلزی متصل شده و یک حلقه شیلاتی چهار ضلعی را تشکیل دهند (د). با این حال، ظرفیت اتصال لیگاندهای تیوسیمی کاربازون با تراکم تیوسیمی کاربازید با یک الدیهاید ویا کیتون حاوی یک اتوم دونر اضافی در موقعیت مناسب برای شیلات شدن بیش‌تر، افزایش می‌یابد (۹، ۱۰).

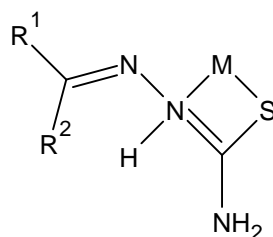
در این مطالعه مروری، کوشش می‌شود تا کاربرد تیوسیمی کاربازون‌ها به‌خصوص کامپلکس‌های فلزات انتقالی آن‌ها را منجیث کتلست در تعاملات مختلف عضوی مورد بررسی قرار دهیم.



(الف)



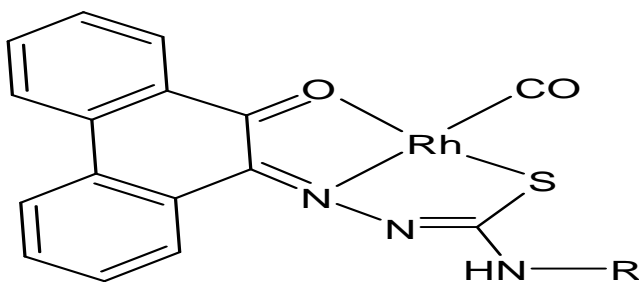
(ب)



(د)

شکل ۱: اشکال مختلف کواردنیشن لیگاندهای تیوسیمی کاربازون

P. Anitha و همکاران شان سنتیز کامپلکس‌های رودیم جدید $[Rh(CO)(L)]$ (۳-۱) (شکل ۲)، که با تجزیه و تحلیل عنصری و طیفی مختلف (IR, UV-Vis, 1H , ^{13}C NMR, ESI-Mass) ساختمان‌های شان تشخیص شده است را گزارش داده‌اند. کامپلکس‌های سنتیز شده به‌عنوان کتلست برای تعامل دیاسترو انتخابی (diastereoselective) نایتروالدول بنزالدیهاید با نایترویتان در موجودیت مایع آیونی در حرارت اطاق استفاده شده‌اند (شکل ۳). در میان کامپلکس‌های آزمایش شده، کامپلکس ۲ عملکرد کتلستی مؤثری را در تعامل غیرمتناظر هنری (Henry) بین الدیهایدهای اروماتیک مختلف و نایتروالکان نشان می‌دهد. علاوه‌براین، قابلیت استفاده مجدد کتلستی الی پنج بار مورد آزمایش قرار گرفته که کاهش بسیار کمی را در بازدهی نشان داده و محصول خاصیت دیاسترو انتخابی را حفظ نموده است. به‌عنوان نتیجه اصلی مطالعه، اعتقاد بر این است که روش آزمایش شده فرصتی را برای سنتیز آسان مقادیر زیادی از الکل β -نیترو غنی شده از نظر دیاستریومری فراهم می‌کند (۱۱).

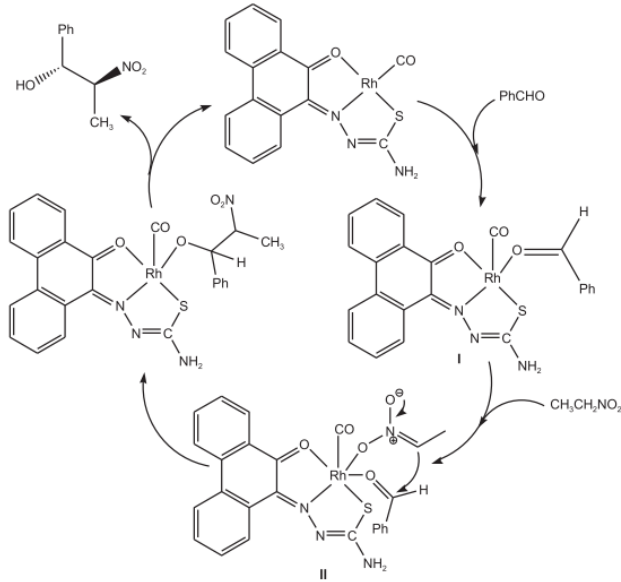


$[Rh(CO)(L_1)]$ R: H (1)

$[Rh(CO)(L_2)]$ R: CH_3 (2)

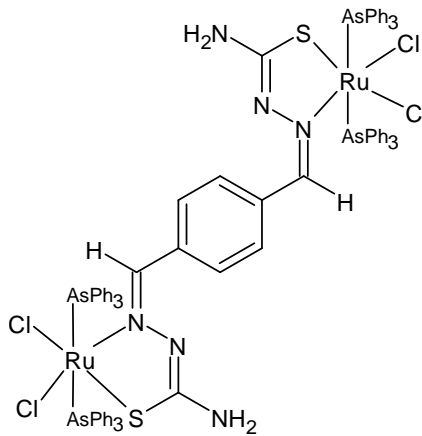
$[Rh(CO)(L_3)]$ R: C_6H_5 (3)

شکل ۲: کامپلکس‌های رودیم (I) منحیث کتلست (۱۱)

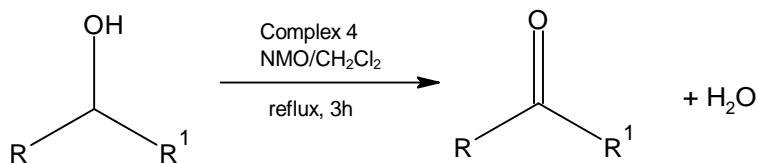


شکل ۳: میکانیزم ممکن برای تعامل نایتروالدول کتلست شده توسط رودیم (I) (۱۱)

در مطالعه دیگری (۱۲)، یک تعداد کامپلکس‌های روتنیم (III) سنتز شده‌اند (شکل ۴)، و از میان آن‌ها، کامپلکس $[Ru_2Cl_2(AsPh_3)_4(L1)]$ (۴) از نظر کارایی کتلستی توسط M. Mohamed Subarhan و R. Ramesh مورد ارزیابی قرار گرفته است. کامپلکس فوق برای اکسیدیشن الکل‌های اولی و دومی به الدیها و کیتون‌های مربوطه آن‌ها در موجودیت N-میتایل مورفولین-N-اکساید منجیث اکسیده‌کننده کمی مورد بررسی قرار گرفته است (شکل ۵). نتایج حاصله حداکثر تبدیل شدن الکل‌های اولی و دومی به الدیها و کیتون‌های مربوطه را تا ۹۹٪ نشان می‌دهد.



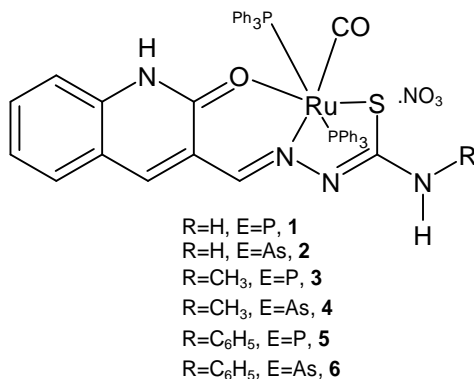
شکل ۴: ساختمان کیمیای کامپلکس ۴ به عنوان کتلست (۱۲)



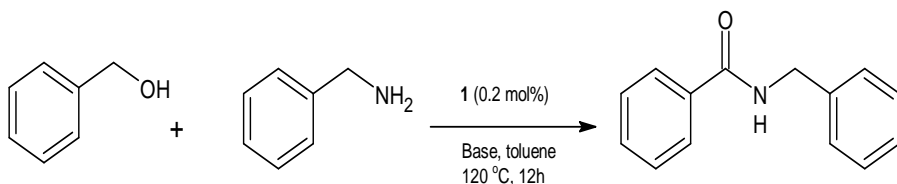
R, R' = alkyl or aryl

شکل ۵: اکسیدیشن کتلتستی الکل‌ها (۱۲)

کامپلکس‌های روتنیم به دلیل استفاده کتلتستی برای سنتیز آمیدها (amide) از الکل‌ها (alcohol) و امین‌ها (amine) معروف هستند. براساس این یافته‌ها، در مطالعه‌ای توسط S. Selvamurugan و همکارانش، سنتیز، خصوصیات و کاربرد کتلتستی کامپلکس‌های روتنیم (II) (۶-۱) (شکل ۶) انجام شده‌اند. همه کامپلکس‌های سنتیز شده کاربرد کتلتستی را در جهت امیدیشن (amidation) الکل‌ها با امین‌ها در موجودیت سیستم تالوین-KtBuO- نشان داده‌اند (شکل ۷). نتایج حاصله نشان می‌دهد که در بین کامپلکس‌های سنتیز شده، کامپلکس ۳ در شرایط متعادل در مقایسه با آنالوگ‌های خود کتلتست مؤثرتری می‌باشد. این مؤثریت کتلتستی کامپلکس ۳ به دلیل اثرات فضایی (steric effects) در ساختارهای مربوطه کامپلکس‌ها محسوب می‌شود (۱۳).



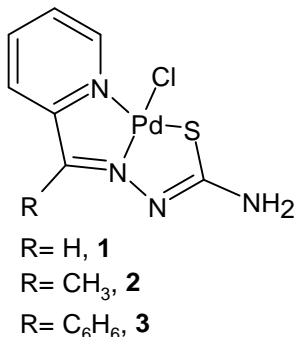
شکل ۶: ساختمان کیمیاوی کامپلکس‌ها منیث کتلتست (۱۳)



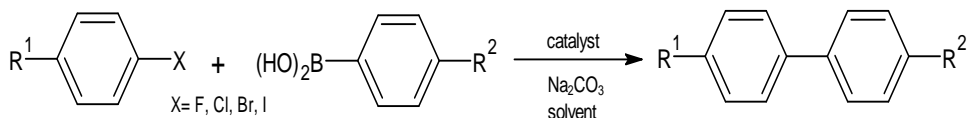
شکل ۷: امیدیشن کتلتستی الکل‌ها با امین‌ها (۱۳)

این واقعیت است که کامپلکس‌های پلادیم به دلیل مؤثریت کتلتستی در ایجاد تعامل کراس کاپلینگ (cross-coupling) C-N و C-C خوب شناسایی شده‌اند. برای کشف این مؤثریت، P. Paul و همکارانش

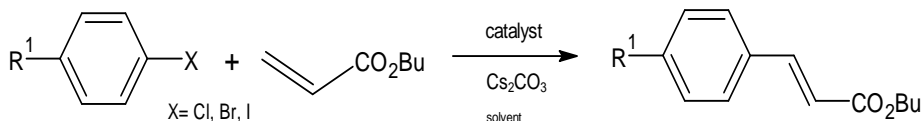
فعالیت کتلستی کامپلکس‌های پلادیم نوع $[Pd(L-R)(PPh_3)Cl]$ (R = Me, 3, R = Ph, ۲ ; R = H, ۱) (شکل ۸) را در تعاملات کراس کاپلینگ C-C از سه نوع، یعنی، تعاملات سوزوکی (Suzuki) (شکل ۹)، هیک (Heck) (شکل ۱۰) و سونوگاشیرا (Sonogashira) (شکل ۱۱) مورد بررسی قرار داده‌اند. همه کامپلکس‌های بررسی شده مؤثریت کتلستی قابل مقایسه‌ای را نشان دادند که در میان آن‌ها کامپلکس ۳ بهترین نتیجه را به‌عنوان کتلست نشان داده است. هم‌چنان قابل تذکر است که همه تعاملات کتلستی تحت شرایط بدون لیگاند انجام شده‌اند (۱۴).



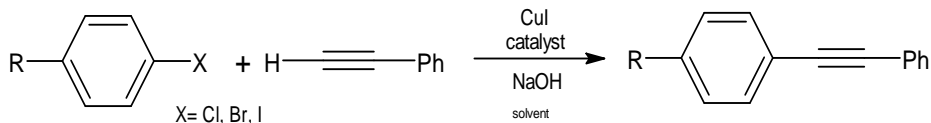
شکل ۸: ساختمان کیمیاوی کامپلکس‌های پلادیم منجیث کتلست (۱۴)



شکل ۹: کراس کاپلینگ سوزوکی ارایل هلاید با فینایل بورونیک اسید (۱۴)



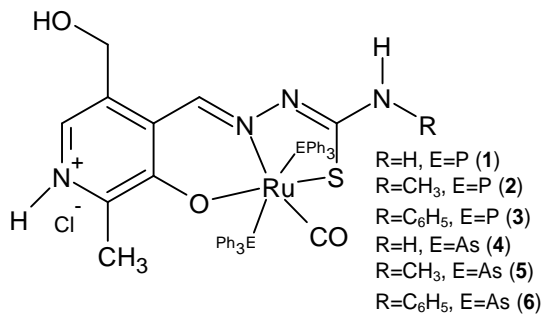
شکل ۱۰: کراس کاپلینگ هیک ارایل هلاید با بیوتایل اکریلیت (۱۴)



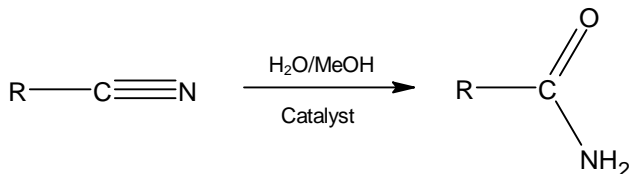
شکل ۱۱: کراس کاپلینگ سونوگاشیرا ارایل هلاید با فینایل استیلین (۱۴)

R. Manikandan و همکارانش سنتیز کامپلکس‌های روتنیم (II) نوع $[Ru(CO)(L^{1-3})(EPh_3)_2]$ (۱-۶) (شکل ۱۲) را از لیگاندهای تعویض شده Pyridoxal تیوسیمی کاربازون (L^{1-3}) گزارش داده‌اند. ترکیب کیمیاوی کامپلکس‌های سنتیز شده با استفاده از تجزیه و تحلیل عنصری و تخنیک‌های طیف سنجی به‌طور کامل مشخص شده‌اند. قسمی که مشخص است، هایدریشن نایتربیل‌ها برای تهیه آمیدها یک

پروسه مصنوعی (سنتتیک) مهم می‌باشد. از این رو، نویسندگان فعالیت کتلستی کامپلکس‌های تازه سنتیز شده را برای هایدریشن انتخابی نایتریل‌ها به آمیدهای اولیه و هم‌چنین تراکم نایتریل‌ها با ایتالین دای‌امین (ethylenediamine) در شرایط بدون محلل (solvent-free) ارزیابی کرده‌اند. براساس نتایج به‌دست آمده، نایتریل‌های مختلف اروماتیک، هیترواروماتیک و الیفاتیکی به آمیدهای مربوطه با بازده خوب هایدریت شده‌اند (شکل ۱۳). ثبات کتلست‌ها تا پنج دوره بررسی شده که هیچ افت مؤثری در ثبات کتلستی را نشان نداده‌اند. علاوه‌براین، به دلیل وجود معاوضه‌های مختلف در قسمت انتهایی نصفه تیوسیمی کاربازون، کارایی کتلستی کامپلکس‌ها در هایدریشن نایتریل‌ها به آمیدها متفاوت می‌باشد. مشخص شده است که فعالیت کامپلکس‌های روتنیم (II) در موجودیت معاوضه‌های مختلف در ترکیب لیگاندها براساس ترتیب $\text{CH}_3 > \text{H} > \text{C}_6\text{H}_5$ می‌باشد (۱۵).



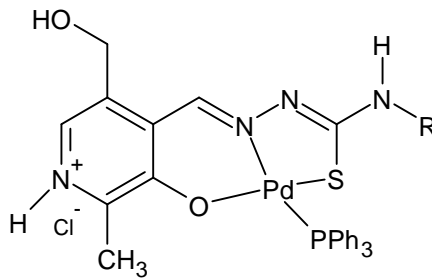
شکل ۱۲: ساختمان کیمیای کامپلکس‌های روتنیم منیث کتلست (۱۵)



شکل ۱۳: هایدریشن کتلستی نایتریل‌ها به آمیدها (۱۵)

عین نویسنده، این بار سنتیز کامپلکس‌های پلادیم (II) با فورمول عمومی $[\text{Pd}(\text{L}^{1,2})\text{PPh}_3]$ ($\text{R}=\text{H}$ (L^1) (1); CH_3 (L^2) (2)) را از لیگاند-Pyridoxal تیوسیمی کاربازون گزارش داده است (شکل ۱۴). مؤثریت کتلستی کامپلکس‌های سنتیز شده در تشکیل propargyl amines از طریق اتصال سه جزئی (three-component coupling) بین الدیهایدها، امین‌ها و فینایل اسیتلین در نتیجه فعال‌سازی C-H مورد بررسی قرار گرفته‌اند (شکل ۱۵). روش بررسی شده برتری‌های از جمله حرارت پایین، بدون محلل (solvent-free)، بازدهی عالی، کار ساده، سهولت جداسازی، و قابلیت بازیافت کتلست و هم‌چنین توانایی جابه‌جایی طیف گسترده‌ای از معاوضه‌ها در الدیهایدها و امین‌ها را ارائه می‌دهد. علاوه بر این، به‌عنوان یک روش قابل قبول از نظر محیط زیست، کامپلکس‌ها به‌عنوان کتلست می‌توانند به راحتی تا پنج بار

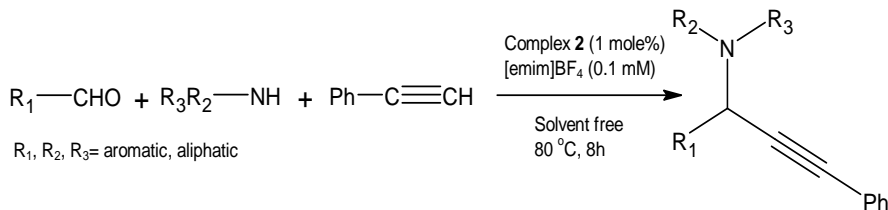
بدون کاهش قابل توجهی از فعالیت اولیه خود بازیابی و قابل استفاده مجدد شوند (۱۶).



[Pd(L¹)PPh₃] R=H (L¹) (1)

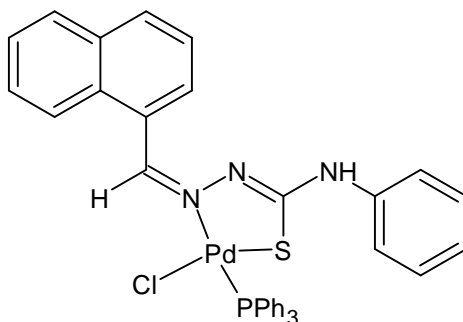
[Pd(L²)PPh₃] R=CH₃ (L²) (2)

شکل ۱۴: ساختمان کیمیای کامپلکس های پلادیم منیث کتلت (۱۶)

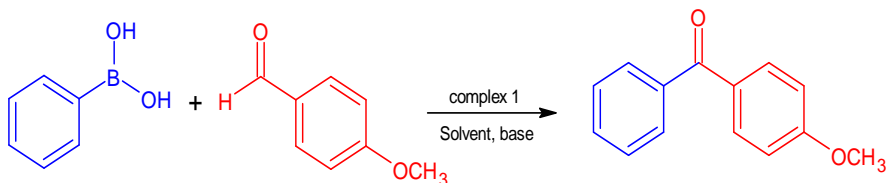


شکل ۱۵: تعامل اتصال سه جزئی الیدها، امین ها و الکاین های مختلف (۱۶)

در تحقیق دیگری توسط R. Ramesh و R.N Prabhu، سنتیز، خصوصیات و اثر کتلتی کامپلکس تیوسیمی کاربازینتو پلادیم (II) تحقق یافته است (شکل ۱۶). کامپلکس حاصله در سنتیز دای ارایل کیتون ها توسط تعامل اتصالی C-C بین تیزاب های ارایل بورونیک با الیدها، اروماتیک مؤثر ثابت شده است (شکل ۱۷). نتایج به دست آمده، بازدهی رضایت بخش تا عالی محصول مورد نظر را نشان می دهد. در مراحل ارزیابی، تأثیر پارامترهای مؤثر در تعامل مانند محلل، قلو، حرارت تعامل و لودینگ کتلتی (catalyst leading) نیز مورد بررسی قرار گرفته است. علاوه بر این، پروتوکول جدید به عنوان اولین نمونه از کامپلکس تیوسیمی کاربازینتو پلادیم (II) به عنوان کتلت برای تعامل کراس کاپلینگ (cross-coupling) متذکره می باشد که در آن حدود، میخانیکیت تعامل و کاربرد سنتیتیک این تعامل کتلتی در لابراتوار نویسندگان مورد بررسی قرار دارد (۱۷).

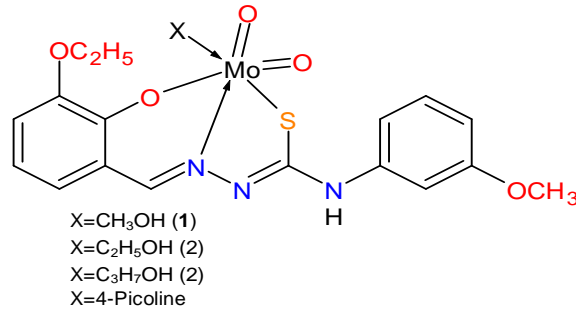


شکل ۱۶: ساختمان کیمیای کامپلکس پلادیم منحیث کتلست (۱۷)

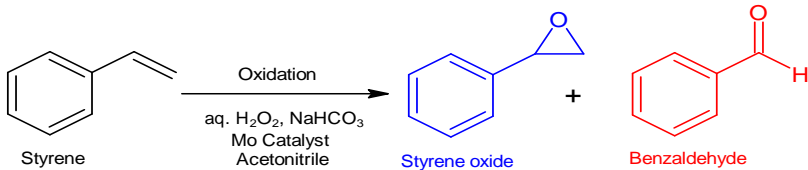


شکل ۱۷: تبدیلی ارایل اسید و ارایل آمید به دای ارایل کیتون در موجودیت کامپلکس ۱ منحیث کتلست (۱۷)

در مطالعه دیگری، چهار کامپلکس جدید دای اوکسو مولبدینیم (VI) نوع $[MoO_2LD]$ (که در آن $D =$ میتانول (۱)، ایتانول (۲)، پروپانول (۳)، و $[MoO_2LD]_2 \cdot D$ (که در آن $D = 4$ -پیکولین (۴)) است، توسط T.M. Asha و همکارانش سنتیز و تعیین ساختمان شده‌اند (شکل ۱۸). قابلیت کتلستی کامپلکس‌های سنتیز شده (۱-۴) برای اکسیدیشن ستیارین به اکساید ستیارین (styrene-to-styrene oxide) در موجودیت محلول آبی H_2O_2 منحیث عامل اکسیدیشن و $NaHCO_3$ منحیث کتلست کمکی (co-catalyst) مورد آزمایش قرار گرفته‌اند. مؤثریت کتلستی کامپلکس‌ها با مطالعه اثر پارامترهای مختلف از جمله مقدار کتلست (۱-۴)، H_2O_2 ، کتلست‌های کمکی ($NaHCO_3$)، محلول‌ها و حرارت تعامل مورد بررسی قرار گرفته‌اند. بر اساس نتایج حاصله، در شرایط تعامل بهینه شده و در حضور محلول آبی ۳۰ فیصدی H_2O_2 به‌عنوان عامل اکسیدیشن و $NaHCO_3$ به‌عنوان کتلست کمکی، اکساید ستیارین و بنزالدیهاید با محصول بالای ۹۷٪ به‌دست آمده است (شکل ۱۹). انتقال آکسیجن به ماده مورد نظر در جریان عملیه اکسیدیشن کتلستی از طریق معامله کامپلکس‌های $[Mo^{VI}O_2]^{2+}$ با H_2O_2 و $NaHCO_3$ در استونایتریل (acetonitrile)، که گونه‌های $[Mo^{VI}O(O_2)]^{2+}$ را در محلول تولید نموده و به‌عنوان ماده بین‌بینی محسوب می‌شود، مسئول انتقال فوق‌الذکر می‌باشد (۱۸).



شکل ۱۸: ساختمان کیمیای کامپلکس‌های دای اوکسو مولبدینیم منیث کتلست (۱۸)



شکل ۱۹: اکسیدیشن کتلستی ستیارین (۱۸)

نتیجه‌گیری

در این مطالعه مروری به بررسی کاربرد کتلستی کامپلکس‌های فلزات انتقالی مانند رودیم Rh، روتینیم Ru، پلادیم Pd و اوکسو مولبدینیم MoO₂ در اجرای تعاملات مختلف عضوی مانند تعامل دیاسترو انتخابی (diastereoselective) نایتروالدول بنزالدیهاید با نایترویتان، تعامل اکسیدیشن الکل‌های اولی و دومی به الدیهایدها و کیتون‌های مربوطه، تعامل امیدیشن (amidation) الکل‌ها با امین‌ها، تعاملات کراس کاپلینگ C-C از سه نوع، یعنی، تعاملات سوزوکی (Suzuki)، هیک (Heck) و سونوگاشیرا (Sonogashira)، تعامل هایدریشن انتخابی نایتریل‌ها به آمیدهای اولیه، تعامل اتصال سه جزئی (three-component coupling) بین الدیهایدها، امین‌ها و فینایل استیلین در نتیجه فعال‌سازی C-H، تعامل سنتیز دای ارایل کیتون‌ها توسط تعامل اتصالی C-C بین تیزاب‌های ارایل بورونیک با الدیهایدهای اروماتیک و تعامل اکسیدیشن ستیارین به اکساید ستیارین (styrene-to-styrene oxide) پرداخته شده است. لیگاندهای موجود در ترکیب کامپلکس‌ها منیث کتلست دارای ساختمان‌های اروماتیک و هترواروماتیک می‌باشند. تأثیر پارامترهای مؤثر در تعاملات مختلف مانند محل، قلی، حرارت تعامل و لودینگ کتلستی (catalyst leading) بالای تولید محصولات تعاملات مهم هستند. همه تعاملات کتلستی متذکره در شرایط بدون لیگاند (ligand-free) اجرا گردیده که معمولاً محصولات را با بازدهی بالای ۹۰٪ تولید نموده‌اند. نتایج اصلی به‌دست آمده نشان‌دهنده ثبات کتلستی کامپلکس‌های متذکره در استفاده مجدد آن‌ها معمولاً تا پنج بار برای اجرای تعاملات مختلف کتلستی می‌باشد. این استفاده مجدد کتلستی کامپلکس‌ها مؤثریت ویژه‌ای را از نظر محیط زیستی نیز نشان می‌دهد. هم‌چنان، تأثیر موجودیت معاوضه‌های مختلف در قسمت انتهایی نصفه لیگاندهای تیوسیمی کاربازون، بالای مؤثریت کتلستی کامپلکس‌های آزمایش شده، ثابت شده است.

- Hartwig JF. Organ transition Metal Chemistry. From Bonding to Catalysis, University Science Books. Sausalito, California, 2010.
- Bader A, Linder E. Coordination chemistry and catalysis with hemilabile oxygen-phosphorus ligands. *Coord. Chem. Rev.* 1991; 108: 27–110.
- Raja MU, Sindhuja E, Ramesh R. Arene ruthenium(II) p-chloroacetophenone phenylthiosemicarbazone complex mediated transfer hydrogenation of ketones. *Inorg. Chem. Commun.* 2010; 13: 1321–1324.
- Kalaivani P, et al. Synthesis and structural characterization of new ruthenium(ii) complexes and investigation of their antiproliferative and metastatic effect against human lung cancer (A549) cells. *RSC Adv.* 2013; 3: 20363–20378.
- Raja MU, Gowri N, Ramesh R. Synthesis, crystal structure and catalytic activity of ruthenium(II) carbonyl complexes containing ONO and ONS donor ligands. *Polyhedron.* 2010; 29: 1175–1181.
- Hossain M, Chattopadhyay SK, Ghosh S. Synthesis and characterization of bis(2,2'-bipyridine) ruthenium complexes containing thiosemicarbazide ligands: unique redox series. *Polyhedron.* 1997; 16: 4313–4321.
- Maji M, Ghosh S, Chattopadhyay SK. Ruthenium(II) complexes containing the pentadentate SNNNS chelating ligand 2,6-diacetylpyridine bis(4-(p-tolyl)thiosemicarbazone). Synthesis, reactivity and electrochemistry. *Transition Met. Chem.* 1998; 23: 81–85.
- Maji M, et al. Chemistry of ruthenium(II) complexes of the tridentate NNS donor methyl 2-pyridyl ketone 4-(4-tolyl)thiosemicarbazone. Isolation and structural characterisation of a novel ruthenium(II) complex containing a co-ordinated imine of an α -N heterocyclic ketone. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1999; 135–140.
- Basuli F, Peng SM, Bhattacharya S. Unusual Coordination Mode of Thiosemicarbazone Ligands. A Search for the Origin. *Inorg. Chem.* 2000; 39: 1120–1127.
- Lobana T.S, Sharma R, Bawa G, Khanna S. Bonding and Structure Trends of Thiosemicarbazone Derivatives of Metals—An Overview. *Coord. Chem. Rev.* 2009; 253: 977–1055.
- Anitha P, Manikandan R, Vijayan P, Anbuselvi S, Viswanathamurthi P. Rhodium(I) complexes containing 9,10-phenanthrenequinone-N-substituted thiosemicarbazone ligands: Synthesis, structure, DFT study and catalytic diastereoselective nitroaldol reaction studies. *J. Organomet. Chem.* 2015; 791: 244–51.
- Mohamed Subarkhan M, Ramesh R. Binuclear ruthenium(III) bis(thiosemicarbazone) complexes: Synthesis, spectral, electrochemical studies and catalytic oxidation of alcohol. *Spectrochim Acta - Part A Mol Biomol Spectrosc.* 2015; 138: 264–70.
- Selvamurugan S, et al. Ruthenium(II) complexes encompassing 2-oxo-1,2-dihydroquinoline-3-carbaldehyde thiosemicarbazone hybrid ligand: A new versatile potential catalyst for dehydrogenative amide synthesis. *Inorganica. Chim. Acta.* 2017; 454: 46–53.

14. Paul P, Butcher RJ, Bhattacharya S. Palladium complexes of 2-formylpyridine thiosemicarbazone and two related ligands: Synthesis, structure and, spectral and catalytic properties. *Inorganica. Chim. Acta.* 2015; 425: 67–75.
15. Manikandan R, et al. Ruthenium(II) carbonyl complexes containing pyridoxal thiosemicarbazone and trans-bis(triphenylphosphine/arsine): Synthesis, structure and their recyclable catalysis of nitriles to amides and synthesis of imidazolines. *J. Mol. Catal A Chem.* 2015; 398: 312–24.
16. Manikandan R, Anitha P, Viswanathamurthi P, Malecki JG. Palladium(II) pyridoxal thiosemicarbazone complexes as efficient and recyclable catalyst for the synthesis of propargylamines by a three-component coupling reactions in ionic liquids. *Polyhedron.* 2016; 119: 300–306.
17. Prabhu RN, Ramesh R. Synthesis and structural characterization of Pd(II) thiosemicarbazonato complex: catalytic evaluation in synthesis of diaryl ketones from aryl aldehydes and arylboronic acids. *Tetrahedron Lett.* 2016; 58: 405–409.
18. Asha TM, Sithambaresan M, Prathapachandra Kurup MR. Dioxidomolybdenum(VI) complexes chelated with N4-(3-methoxyphenyl)thiosemicarbazone as molybdenum(IV) precursors in oxygen atom transfer process and oxidation of styrene. *Polyhedron.* 2019; 171: 530–41.