

УДК 54–386:547.497

Т. В. Кокшарова, И. С. Гриценко, Т. В. МандзийОдесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
кафедра неорганической химии и химической экологии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина**КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 3d-МЕТАЛЛОВ
С СЕМИКАРБАЗИДОМ**

В обзоре проиллюстрированы различные аспекты химии координационных соединений семикарбазида с 3d-металлами: состав, строение, физико-химические свойства, возможные области применения.

Ключевые слова: семикарбазид, координационные соединения, 3d-металлы.

Семикарбазид ($\text{NH}_2\text{NHCONH}_2$, Sem) и его соли находят широкое применение при идентификации, выделении и очистке альдегидов и кетонов, в синтезе семикарбазонов и гетероциклических соединений [1]. Семикарбазид содержит карбонильную группу и аминогруппы. Учитывая это, а также способность амидов к таутомерному превращению, можно предполагать существование комплексов различного строения.

Большинство исследователей считают, что семикарбазид сохраняет в координированном состоянии «амидную» форму, являясь бидентатным хелатирующим агентом, осуществляющим связь с атомами металлов через атом кислорода и атом азота группы NH_2 гидразинового остатка. Не исключено, что при определенных условиях семикарбазид может играть роль монодентатного лиганда, а также участвовать в образовании тетрацидокомплексов. При реакциях солей металлов с солянокислым семикарбазидом в водных растворах возможно образование комплексов, содержащих либо катионы $[\text{H}_2\text{NCONHNH}_3]^+$ внешней сферы, либо нейтральные молекулы семикарбазида [2].

Для большинства 3d-металлов в зависимости от соотношения исходных реагентов могут быть получены комплексы с различной стехиометрией металл : семикарбазид. Так, для хлоридов описаны $\text{M}(\text{Sem})\text{Cl}_2$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Cu}, \text{Zn}$), $\text{M}(\text{Sem})_2\text{Cl}_2$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$), $\text{Co}(\text{Sem})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{Sem})_3\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [3]. Упоминаемые в указанной работе $\text{Ni}(\text{Sem})_2\text{Cl}_2$, $\text{Ni}(\text{Sem})_3\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, а кроме того, $\text{Co}(\text{Sem})_2\text{Cl}_2$, $\text{Ni}(\text{Sem})_3\text{Cl}_2$ и $\text{Ni}(\text{Sem})_3\text{ClNO}_3$ впервые описаны в работе [4], а комплексы меди — в работе [5]. Из водных растворов, содержащих солянокислый семикарбазид и медь(II), в зависимости от стехиометрического соотношения меди(II) к семикарбазиду могут быть выделены три разных вида кристаллов. Когда семикарбазид в избытке, получают моноклинные кристаллы формулы $[\text{CuCl}_2(\text{Sem})_2]$, а при соотношении меди к семикарбазиду большем либо равном единице, получают два вида кристаллов одной и той же стехиометрической формулы $[\text{CuCl}_2(\text{Sem})]$: одна орторомбическая и одна моноклинная соответственно [6]. Комплексы со-

става $M(\text{Sem})\text{Cl}_2$ для Fe, Co, Ni не выделены, поскольку такая стехиометрия не удовлетворяет стереохимическим требованиям этих металлов [3]. Синтезированы аддукты тетрахлоридов Ti, Zr, Hf с семикарбазидом [7]. Для меди(II) известны комплексы бромиды $\text{Cu}(\text{Sem})\text{Br}_2$ и $\text{Cu}(\text{Sem})_2\text{Br}_2$ и перхлората $\text{Cu}(\text{Sem})_2(\text{ClO}_4)_2$ с семикарбазидом [8, 9].

Для нитратов получены комплексы состава $\text{Cu}(\text{Sem})(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{Sem})_2(\text{NO}_3)_2$, $M(\text{Sem})_3(\text{NO}_3)_2$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}$), для сульфатов — $\text{Cu}(\text{Sem})\text{SO}_4$, $\text{Cu}(\text{Sem})\text{SO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, $M(\text{Sem})_2\text{SO}_4$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cu}$), $\text{Ni}(\text{Sem})_3\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [4, 5, 8, 9]. Большой интерес представляют соединения семикарбазиды с комплексным анионом $[\text{CuL}_2]_n[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]_m\text{X}_p$ ($X = \text{NO}_3^-, \text{ClO}_4^-$) [10].

Не всегда семикарбазид при комплексообразовании остается неизменным. Так, соединения солей никеля(II) с двумя и тремя молекулами семикарбазиды окрашены соответственно в зеленый и голубой цвета, в то же время при осторожном добавлении гидроксида натрия к концентрированному раствору соли никеля, содержащему солянокислый семикарбазид, был получен также осадок розового цвета, в состав которого не входят анионы, присутствующие в растворе, т. е. семикарбазид входит в состав комплекса в депротонированном виде [4]. Авторы [11–13] показали, что при реакциях соответствующих ацетилацетонатов металлов с семикарбазидом образуются комплексы с семикарбазоном ацетилацетона состава $[M(\text{HG})_2]$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{H}_2\text{G}$ — семикарбазон ацетилацетона).

При изучении изотерм растворимости систем семикарбазид — ацетат цинка — вода были выделены комплексы состава $\text{Zn}(\text{Sem})(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и $\text{Zn}(\text{Sem})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2$ [14]. Методом изотермической растворимости было исследовано также комплексообразование хлоридов Co(II), Ni(II) и Zn(II) с солянокислым семикарбазидом при температурах 20, 40 и 55 °C [15]. В случае CoCl_2 при 55 °C наблюдается взаимодействие между компонентами с образованием инконгруэнтно растворимого комплекса 1 : 1. В системе с хлоридом никеля при 40 °C образуется твердый раствор переменного состава, из которого выделена твердая фаза с отношением $\text{NiCl}_2 : (\text{Sem})\text{HCl} = 1 : 1$. Хлорид цинка дает два комплекса составов 1 : 2 и 4 : 3. Был установлен факт вхождения молекулы HCl в состав семикарбазидных комплексов.

Нами были разработаны методики и синтезированы 16 координационных соединений валератов и бензоатов 3d-металлов с семикарбазидом состава $M(\text{Sem})_n(\text{RCOO})_2$, где $n = 1$ ($R = -\text{C}_4\text{H}_9$, $M = \text{Mn}$); $n = 2$ ($R = -\text{C}_4\text{H}_9$, $M = \text{Co}, \text{Cu}$; $R = -\text{C}_6\text{H}_5$, $M = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Fe}$); $n = 3$ ($R = -\text{C}_4\text{H}_9$, $M = \text{Co}$; $R = -\text{C}_6\text{H}_5$, $M = \text{Co}, \text{Zn}$); $n = 4$ ($R = -\text{C}_4\text{H}_9$, $M = \text{Ni}$; $R = -\text{C}_6\text{H}_5$, $M = \text{Co}, \text{Fe}$); $\text{Ni}(\text{Sem})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_m$ ($m = 1$ или 2), а также комплексы фталатов состава $M(\text{Sem})_3\text{Pht}$ ($M = \text{Co}, \text{Zn}$) и $M(\text{Sem})_n(\text{HPht})_2$ ($M = \text{Cu}, n = 2$; $M = \text{Ni}, n = 4$). Для комплексов бензоата кобальта(II) состава Co : семикарбазид 1 : 3 и 1 : 4 реализуются изомеры: в обоих случаях в зависимости от условий синтеза удастся выделить по два вещества, одно розового, а другое голубого цвета [16, 17].

Для определения строения семикарбазидных комплексов 3d-металлов использовались различные методы: РСА, ЭПР, определение магнитной восприимчивости, ИК и электронная спектроскопия.

Методом РСА установлено [6], что в обоих комплексах состава $[\text{CuCl}_2(\text{Sem})]$ (с орторомбической и моноклинной структурами) координационное окружение меди октаэдрическое с цепочками координационных полиэдров вдоль оси [100]. В моноклинном соединении две семикарбазидные молекулы, присутствующие в двух соседних октаэдрах вдоль цепи, имеют атомы кислорода и азота в транс-конфигурации друг относительно друга и центр симметрии. В орторомбическом соединении две семикарбазидные молекулы находятся в цис-конфигурации и центра симметрии нет. В обоих соединениях упаковка определяется водородными связями $\text{NH}\cdots\text{Cl}$ и $\text{NH}\cdots\text{O}$, которые связывают цепи вместе. Почти одновременно с работой [6] ромбическая структура комплекса $[\text{CuCl}_2(\text{Sem})]$ была подтверждена методом ЭПР [18].

Авторы [1, 19] получили и определили структуру соединения хлорида цинка с семикарбазидом состава 1:1. Структура комплекса с нейтральным семикарбазидом построена из биядерных центросимметричных комплексов. Семикарбазид является тридентатно-мостиково-циклическим лигандом и координируется атомами цинка через атом азота гидразинового остатка и атом кислорода карбонильной группы. Мостиковый атом кислорода образует две неравноценные связи Zn-O (2.045 и 2.262 Å). Координационный полиэдр цинка — искаженная тригональная бипирамида [Zn-Cl 2.251 и 2.241, Zn-O 2.045 Å], углы между связями в экваториальной плоскости близки к 120°; аксиальные связи Zn-N и Zn-O (2.163 и 2.262 Å) образуют угол 148.3°].

Определение кристаллических структур $\text{Cu}(\text{Sem})_2\text{Cl}_2$ и $\text{Zn}(\text{Sem})_2\text{Cl}_2$ [20] показало, что каждый металл окружен в транс-планарном окружении двумя атомами кислорода и двумя гидразиновыми атомами азота, находящимися в углах искаженного квадрата, координация дополняется двумя атомами хлора по разные стороны от квадрата. Такая октаэдрическая координация, более или менее искаженная, очевидно, наблюдается также и у других дисемикарбазидных соединений [3]. Изучение ЭПР-спектра монокристалла $\text{Cu}(\text{Sem})_2\text{Cl}_2$ [21] показало, что имеет место анизотропное обменное взаимодействие вместе с диполь-дипольным взаимодействием. В работе [22] был также исследован спектр ЭПР и измерена магнитная восприимчивость комплекса $\text{Cu}(\text{Sem})_2\text{Cl}_2$ и сделан вывод о существовании ковалентной связи медь — лиганд и хелатном характере соединения.

Авторы [23–25] определили кристаллические структуры нитратных комплексов $[\text{Cu}(\text{Sem})_2](\text{NO}_3)_2$ и $[\text{Ni}(\text{Sem})_3](\text{NO}_3)_2$ методом РСА. Квадратное окружение атома меди формируется из аминных атомов азота гидразинового фрагмента и атомов кислорода группы C=O двух бидентатных молекул семикарбазида (Cu-N 1.928 Å, Cu-O 1.999 Å). Аксиальные позиции заняты атомами кислорода внешнесферных анионов NO_3^- (Cu-O 2.505 Å). Комплексные катионы и анионы NO_3^- связаны в каркас водородными связями типа $\text{N-H}\cdots\text{O}$ [23]. В координационном соединении $[\text{Ni}(\text{Sem})_3](\text{NO}_3)_2$ [24, 25] ионная структура комплекса включает катионы $[\text{Ni}(\text{NH}_2\text{NHC}(\text{O})\text{NH}_2)_3]^{2+}$ с октаэдрическим окружением никеля и анионы NO_3^- . Молекулы семикарбазида связаны с атомом Ni через атомы O и N аминогруппы гидразинового

фрагмента, образуя почти планарные 5-членные хелатные кольца таким образом, что три атома кислорода образуют одну из граней октаэдра. Средние длины связей Ni-O и Ni-N равняются соответственно 2.057 и 2.087 Å, средние величины хелатных углов ONiN составляют 79.29°. Во фрагменте лиганда ON₂C длины связей являются средними между длинами двойных и одинарных связей. Молекулы связаны в трехмерную упаковку межмолекулярными водородными связями.

Установлено, что $MCl_2 \cdot 2(\text{Sem} \cdot \text{HCl})$, где $M = \text{Mn}, \text{Zn}$, относятся к тетрациклокомплексам [2]. Структура комплекса цинка с солянокислым семикарбазидом состоит из комплексных тетраэдрических анионов $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ и катионов — протонированных молекул семикарбазида [19].

Применение в качестве анионов карбоксилат-анионов позволило получить координационные соединения, где семикарбазид координирован по-разному. В карбоксилатных комплексах семикарбазид является либо бидентатным и координируется с металлом через атом кислорода и азота гидразинового фрагмента с образованием пятичленного хелатного цикла, либо монодентатным с координацией через кислород в зависимости от аниона взятой соли металла и мольного соотношения реагентов. Монодентатная функция семикарбазида реализуется для комплексов состава 1 : 4 и для голубого $\text{Co}(\text{Sem})_3(\text{Benz})_2$ [16, 17].

Координационные соединения с семикарбазидом могут представлять и практический интерес. Так, комплекс состава $\text{Zn}(\text{Sem})_3(\text{NO}_3)_2$ наряду с другими азотсодержащими комплексами предложен в качестве потенциального источника газов для наполнения автомобильных подушек безопасности [26].

Семикарбазид-нитратные комплексы 3d-металлов могут также использоваться как молекулярные прекурсоры для мелкодисперсных неорганических материалов, образующихся при горении [23–25]. Так, горение комплекса $[\text{Ni}(\text{Sem})_3](\text{NO}_3)_2$ в атмосфере азота дает мелкодисперсный металлический никель, а из $[\text{Cu}(\text{Sem})_2](\text{NO}_3)_2$ образуется мелкодисперсная медь. Это представляет интерес с точки зрения развития новых подходов к приготовлению частиц соответствующих металлов.

Нами была изучена каталитическая активность семикарбазидных комплексов валератов и бензоатов 3d-металлов в разложении пероксида водорода и показано, что даже в нейтральной среде все комплексы, кроме цинкового, ускоряют реакцию разложения H_2O_2 [27].

Еще одна область применения, наиболее вероятной причиной чего, возможно, является комплексообразование, — это способность семикарбазида ингибировать коррозию мягкой стали в солянокислой среде [28]. Еще больший эффект производит 4-фенилсемикарбазид (4PhSem). Вместе с тем 4-фенилсемикарбазид как лиганд почти не исследовался. Первая работа по этому вопросу — статья Смита еще 1937 года [4]. Им были получены соединения $M(4\text{PhSem})_3X_2$ ($M = \text{Ni}, X = \text{Cl}, \text{NO}_3, \frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-}$; $M = \text{Co}, X = \text{Cl}$) и $\text{Fe}(4\text{PhSem})_2\text{SO}_4$. Кроме того, были получены комплексы перхлоратов никеля, кобальта и меди состава $[\text{Ni}(4\text{PhSem})_3](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Co}(4\text{PhSem})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(4\text{PhSem})_2](\text{ClO}_4)_2$ [29]. На основании данных электронной спектроскопии и магнетохимических измерений сделаны выводы о псевдооктаэ-

дрическом строении $[\text{Ni}(\text{4PhSem})_3](\text{ClO}_4)_2$ и $[\text{Co}(\text{4PhSem})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с пятичленными циклами и хелатными узлами Mn_3O_3 , образуемыми атомами кислорода карбонильной группы и атомами азота гидразинового фрагмента 4-фенилсемикарбазида. Для комплекса $[\text{Cu}(\text{4PhSem})_2](\text{ClO}_4)_2$ с привлечением данных ЭПР предполагается плоский хелатный узел CuN_2O_2 . В твердом состоянии это устойчивое кристаллическое вещество. При растворении в воде или этаноле соединение $[\text{Cu}(\text{4PhSem})_2](\text{ClO}_4)_2$, в отличие от аналогичного комплекса с незамещенным семикарбазидом, подвергается реакции внутримолекулярного окисления — восстановления, в результате чего со временем разлагается.

Авторы [29] констатируют, что замещение атома водорода на фенильную группу в положении 4 семикарбазида не оказывает существенного влияния на структуру и электронное строение образующихся комплексов, однако приводит к снижению растворимости комплексов в воде и возрастанию реакционной способности комплексов меди(II).

Нами синтезирован ряд комплексов хлоридов и нитратов кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с 4-фенилсемикарбазидом состава $\text{M}(\text{4PhSem})_n\text{X}_2$ ($n = 2$, $\text{M} = \text{Cu}$, $\text{X} = \text{Cl}^-$, $1/2\text{SO}_4^{2-}$, Val^+ , Benz^+ , $1/2\text{Ox}^{2-}$; $n = 3$, $\text{X} = \text{Cl}^-$, $\text{M} = \text{Co}$, Ni ; $\text{M} = \text{Cu}$, $\text{X} = \text{NO}_3^-$, Pht^{2+} , $\text{M}(\text{4PhSem})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Ni}$, $m = 2$; $\text{M} = \text{Co}$, $m = 0$) [30–33] и показано, что 4-фенилсемикарбазид монодентатен с координацией через кислород в комплексах с нитратами кобальта(II) и никеля(II) и оксалатом меди(II) и бидентатен с координацией через атомы кислорода и азота во всех остальных комплексах.

Литература

1. Кристаллическая и молекулярная структура $\text{Zn}(\text{H}_2\text{NNHCONH}_2)_2\text{Cl}_2$ и $\text{ZnCl}_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{NCONHNH}_2 \cdot \text{HCl})$ / Чукланова Е. Б., Токтомаматов А., Мурзубраимов Б., Гусев А. И. // Коорд. химия. — 1988. — Т. 14, № 4. — С. 519–523.
2. Мурзубраимов Б., Штремлер Г. И. Исследование ИК спектров поглощения комплексных соединений семикарбазида и тиосемикарбазида с хлоридами некоторых переходных металлов // Ж. неорган. химии. — 1982. — Т. 27, № 6. — С. 1473–1475.
3. Boldrini P. Semicarbazide complexes with metal chlorides // Can. J. Chem. — 1971. — Vol. 49, № 9. — P. 1564–1567.
4. Smith G. Stanley. Co-ordination Compounds of Semicarbazide, Phenylsemicarbazide, m-Tolylsemicarbazide, and Aminoguanidine // J. Chem. Soc. — 1937. — № 275. — P. 1354–1358.
5. Campbell M. J. M., Grzeskowiak R. Some copper complexes of semicarbazide // J. Inorg. and Nucl. Chem. — 1968. — Vol. 30, № 7. — P. 1865–1871.
6. Crystal and molecular structures of the orthorhombic and monoclinic isomers of catena-di- μ -chloro-semicarbazidecopper(II) / Chiesi Villa A., Gaetani Manfredotti A., Nardelli M., Pelizzi G. // J. Chem. Cryst. — 1971. — Vol. 1, № 3. — P. 245–251.
7. Координационные соединения тетрахлоридов титана, циркония и гафния с семикарбазидом / Конунова Ц. Б., Цивадзе А. Ю., Смирнов А. Н., Кудрицкая С. А. — Кишинев, 1981. — Деп. ОНИИТЭХИМ, г. Черкассы, 17.08.1981, № 782хп-Д81.
8. Campbell M. J. M., Grzeskowiak R., Taylor F. B. Magnetic properties of some copper(II) complexes of 2,2'-azopyridine, semicarbazide, thiosemicarbazide and 2,3-dimethylquinoxaline // J. Chem. Soc. — 1970. — А. № 1. — P. 19–22.
9. Campbell M. J. M., Grzeskowiak R., Goldstein M. The far-infrared spectra (450–80 cm^{-1}) of some complexes formed by semicarbazide, thiosemicarbazide, acetone semicarbazone, and

- 1,2,4-triazole with cupric halides and oxyacid salts // Spectrochim. Acta. — 1968. — Vol. A24, № 8. — P. 1149–1159.
10. Комплексы меди с этилендиамином и семикарбазидом, содержащие гексанитрокобальтат (3-)-ион / Савельева З. А., Богуславский Е. Г., Шелудякова Л. А., Ларионов С. В. // Изв. СО АН СССР. Хим.н. — 1990. — № 2. — С. 38–44.
 11. Dey K., Sen S. K., Bhak J. K. Reactions of metal β -diketonates — III. Reactions of bis(acetylacetonato)cobalt(II) with chelating ligands // J. Indian Chem. Soc. — 1979. — Vol. 56, № 8. — P. 833–835.
 12. Dey K., Sen S. K. Reactions of metal β -diketonates — I. Reactions of bis(acetylacetonato)nickel(II) with chelating ligands // J. Indian Chem. Soc. — 1977. — Vol. 54. № 5. — P. 447–450.
 13. Dey K., Sen S. K. Reactions of metal β -diketonates — II. Reactions of bis(acetylacetonato)copper (II) dihydrate with chelating ligands containing at least one amino group // J. Indian Chem. Soc. — 1979. — Vol. A17, № 2. — P.137–141.
 14. ИК-спектроскопическое исследование комплексных соединений семикарбазида и тиосемикарбазида с ацетатом цинка / Богданов А. В., Ермаханова Ф., Исаков Х., Усманов С., Тогаев Т. // Тез докл. 8 Всес. совещ. по физ.-хим. анал. — Саратов. 1991. — Ч.2. — С. 64.
 15. Мурзубраимов Б., Штремплер Г. И. Семикарбазидные и тиосемикарбазидные комплексы хлоридов некоторых переходных металлов // Сб. «XI Менделеевский съезд по общ. и прикл. химии. Реф. докл. и сообщ. № 1». — М.: Наука, 1975. — С. 109.
 16. Кокшарова Т. В., Гриценко И. С., Стоянова И. В. Координационные соединения валератов и бензоатов кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с семикарбазидом // Ж. общ. химии. — 2006. — Т. 76, № 6. — С. 901–909.
 17. Кокшарова Т. В., Гриценко И. С. Синтез и характеристика координационных соединений валератов и бензоатов марганца(II), железа(II) и цинка(II) с семикарбазидом // Вісник Одеського національного університету. — 2005. — Т. 10, вип. 8. Хімія. — С.40–48.
 18. Sastry B. A., Sastry G. S. E. S. R. studies on mono-semicarbazide copper (II) chloride // Physica. — 1971. — Vol. 54, № 1. — P. 20–28.
 19. Строение комплекса хлорида цинка с семикарбазидом $(\text{ZnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{NNHCONH}_2)_2$ / Гусев А. И., Чукланова Е. Б., Мурзубраимов Б., Токтомаматов А. // Коорд. химия. — 1985. — Т. 11, № 8. — С. 1154–1155.
 20. The crystal structures of semicarbazide complexes of copper(II) and zinc chlorides // Nardelli M., Gasparri G. F., Boldrini P., Battistini G. G. // Acta crystallogr. — 1965. — Vol. 19, № 4. — P. 491–500.
 21. De D. K., Goshal A. K. Studies of g_{tensor} and the role of anisotropic exchange interaction in the EPR linewidth of bis-semicarbazide copper(II) chloride // J. Phys. Chem. Solids. — 1988. — Vol. 49, № 9. — P. 1091–1094.
 22. Электронный парамагнитный резонанс комплексов меди(II) с семикарбазидом, тиосемикарбазидом и селеносемикарбазидом / Сунцов Е. В., Романов А. М., Аблов А. В., Гэрбэлэу Н. В. // Ж. структурн. химии. — 1970. — Т. 11. № 3. — С. 437–442.
 23. Романенко Г. В., Савельева З. А., Ларионов С. В. Кристаллическая структура нитрата бис(семикарбазид)меди(II) $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{NHC}(\text{O})\text{NH}_2)_2](\text{NO}_3)_2$ // Ж. структурн. химии. — 2007. — Т. 48, № 2. — С. 370–373.
 24. Кристаллическая структура нитрата трис(семикарбазид)никеля(II) $[\text{Ni}(\text{NH}_2\text{NHC}(\text{O})\text{NH}_2)_3](\text{NO}_3)_2$ / Романенко Г. В., Савельева З. А., Подберезская Н. В., Ларионов С. В. // Ж. структурн. химии. — 1999. — Т. 40, № 1. — С. 191–195.
 25. Study on two coordination compounds using semicarbazide (SCZ) as bidentate ligand: $[\text{Ni}(\text{SCZ})_2](\text{NO}_3)_2$ and $\text{Cu}(\text{SCZ})_2\text{Cl}_2$ / Jin-Yu Guo, Gui-Xia Ma, Tong-Lai Zhang, Jian-Guo Zhang, Yan-Hong Liu // Trans. Met. Chem. — 2007. — Vol. 32, № 4. — P. 413–418.
 26. Akiyoshi M., Nakamura H., Hara Y. Thermal behavior of various metal complex nitrate. 1. Qualitative gas evolution behavior // Kagaku gakkaiishi. J. Jap. Explos. Soc. — 1999. — Vol. 60, № 6. — P. 274–278 // РЖХим. 01.18–19В.154.
 27. Кокшарова Т. В., Гриценко И. С. Каталитическая активность семикарбазидных комплексов валератов и бензоатов 3d-металлов в разложении пероксида водорода // Укр. хим. журн. — 2007. — Т. 73, № 10. — С. 97–100.

28. *Ita B. I., Offiong O. E.* Corrosion inhibitory properties of 4-phenylsemicarbazide and semicarbazide on mild steel in hydrochloric acid // *Materials Chem. Phys.* — 1999. — Vol. 59, № 2. — P. 179–184.
29. *Ларионов С. В., Савельева З. А.* Комплексные соединения никеля, кобальта, меди с 4-фенилсемикарбазидом и 4-фенилтиосемикарбазидом // *Ж. неорган. химии.* — 1991. — Т. 36, № 1. — С. 83–87.
30. *Кокшарова Т. В., Самбурский С. Э.* Координационные соединения хлоридов и нитратов кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с 4-фенилсемикарбазидом. *Вісник Одеського національного університету.* — 2007. — Т. 12, вип. 1. Хімія. — С. 71–77.
31. *Координационные соединения медных солей неорганических и органических кислот с 4-фенилсемикарбазидом / Кокшарова Т. В., Гриценко И. С., Самбурский С. Э., Баранов Н. А.* // *Вісник Одеського національного університету.* — 2007. — Т. 12, вип. 9. Хімія. — С. 73–78.
32. *Синтез 4-фенилсемикарбазидного комплекса хлорида меди(II) и продукта его взаимодействия с 1,4,7,10,13,16-гексаоксациклооктадеканом (18К6).* Кристаллическая структура комплекса $[\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 18\text{K}6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / Анцышкіна А. С., Садиков Г. Г., Кокшарова Т. В., Сергиенко В. С. // *Ж. неорган. химии.* — 2004. — Т. 49, № 11. — С. 1797–1801.
33. *Синтез 4-фенилсемикарбазидного комплекса нитрата меди(II) и продукта его взаимодействия с 1,4,7,10,13,16-гексаоксациклооктадеканом (18К6).* Кристаллическая структура комплекса $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 18\text{K}6$ / Садиков Г. Г., Кокшарова Т. В., Анцышкіна А. С., Сергиенко В. С. // *Ж. неорган. химии.* — 2005. — Т. 50, № 2. — С. 236–242.

Т. В. Кокшарова, И. С. Гриценко, Т. В. Мандзій

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
кафедра неорганической химии та химической экологии,
вул. Дворянская, 2, Одеса, 65082, Україна

КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ 3d-МЕТАЛІВ З СЕМІКАРБАЗИДОМ

Резюме

В огляді проілюстровані різні аспекти хімії координаційних сполук семикарбазиду з 3d-металами: склад, будова, фізико-хімічні властивості, можливі області застосування.

Ключові слова: семикарбазид, координаційні сполуки, 3d-метали

T. V. Koksharova, I. S. Gritsenko, T. V. Mandziy

I. I. Mechnikov Odessa National University,
Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine

3d-METAL SEMICARBAZIDE COMPLEXES

Summary

The various aspects of the 3d-metal semicarbazide complexes chemistry such as composition, structure, physicochemical properties, possible fields of application — have been illustrated in this review.

Key words: semicarbazide, complexes, 3d-metals.