

КООРДИНАЦИОННЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 546.924+546.05

НИТРАТОКОМПЛЕКСЫ ПЛАТИНЫ(IV) С 1,10-ФЕНАНТРОЛИНОМ¹

© 2020 г. П. А. Топчиян^{a, b, *}, И. А. Байдина^a, И. В. Корольков^a,
С. В. Ткачев^a, Д. Б. Васильченко^a

^aИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
пр-т Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

^bНовосибирский национальный исследовательский государственный университет,
ул. Пирогова, 1, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: p.topchiiian@g.nsu.ru

Поступила в редакцию 23.03.2020 г.

После доработки 02.04.2020 г.

Принята к публикации 30.04.2020 г.

Исследовано взаимодействие 1,10-фенантролина (phen) и азотнокислого раствора гидроксида платины. Показано, что, в отличие от ранее исследованных реакций с пиридином и пиперазином, в данном случае не происходит образования твердых фаз солей анионных нитратокомплексов платины(IV) с катионом фенантролиния ввиду их высокой растворимости. При длительном выдерживании растворов получен новый молекулярный комплекс платины(IV), содержащий 1,10-фенантролин $[Pt(phen)(NO_3)_4]$ (1). При взаимодействии динитрата фенантролиния ($phen \cdot 2HNO_3$) и соли $(Bu_4N)_2[Pt(NO_3)_6]$ в ацетонитриле с высоким выходом получена соль $(phenH)_4(NO_3)_2[Pt(NO_3)_6]$ (2). Методом рентгеноструктурного анализа установлена кристаллическая структура соединений 1 и 2. Соединение 2 исследовано методами ИК-спектроскопии, термического анализа и спектроскопии ЯМР на ядрах ¹⁹⁵Pt в твердом теле с вращением под магическим углом. Результаты работы могут быть использованы при разработке синтеза новых комплексных соединений платины и для приготовления гетерогенных катализаторов, содержащих платину.

Ключевые слова: нитрат платины, фенантролиний, разнолигандные комплексы

DOI: 10.31857/S0044457X20100219

ВВЕДЕНИЕ

Азотнокислые растворы гидроксида платины(IV) (растворы “нитрата платины”), содержащие смесь нитратокомплексов платины, находят применение в качестве предшественника для приготовления гетерогенных Pt-содержащих катализаторов [1–4]. Их основное преимущество — отсутствие галогенид-ионов, зачастую негативно влияющих на активность и стабильность катализаторов [5, 6]. Однако наличие большого избытка азотной кислоты в растворах “нитрата платины” вызывает коррозию материалов оксидных носителей в процессе приготовления катализаторов. Снижение же концентрации азотной кислоты приводит к интенсивному гидролизу нитратокомплексов платины с образованием гидратированного оксида платины(IV) $(PtO_2 \cdot 3H_2O)$ [7, 8].

Как было показано ранее, посредством добавления макроциклических кавитандов [9] и органических катионов [8, 10, 11] из растворов “нит-

рата платины” можно выделять индивидуальные нитратокомплексы платины(IV) различной ядерности. Растворимые в органических растворителях соединения нитратокомплексов платины(IV) являются удобными прекурсорами для нанесения наноразмерных оксоформ платины (Pt_nO_m) на поверхность оксидных носителей при приготовлении гетерогенных катализаторов для процесса окисления угарного газа [10, 12]. Таким образом, разработка методов синтеза новых соединений, содержащих нитратокомплексы платины, а также исследование их свойств и структуры являются актуальной задачей в области координационной химии платины.

Один из опробованных ранее подходов для выделения нитратокомплексов платины(IV) из азотнокислых растворов ее гидроксида заключается во введении в растворы солей гетероциклических азотистых оснований (пиридин, пиперазин) [8, 11]. Катионы данных оснований стабильны в азотной кислоте и позволяют селективно извлечь из растворов “нитрата платины” анионный комплекс $[Pt(NO_3)_6]^{2-}$ с достаточно высоким выходом. С целью расширения этого подхода в

¹ Статья публикуется по итогам XXII Международной Чернявской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (Москва, 2019, ИОНХ РАН, МИРЭА).

рамках данной работы изучена возможность применения катиона 1,10-фенантролина в качестве противоиона для получения солей анионных нитратокомплексов платины(IV).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гексагидроксоплатиновую кислоту (тетрагидроксодиакваплатина(IV) $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$) получали из гексахлороплатиновой кислоты (39.1 мас. % Pt, ОАО “Красноярский завод цветных металлов им. В.Н. Гулидова”) по методике [8]. Для приготовления растворов использовали азотную кислоту (ос. ч.) с концентрацией 70 мас. % (15.9 М) производства фирмы EuroChem (“Новомосковский азот”). Динитрат 1,10-фенантролина ($\text{phen} \cdot 2\text{HNO}_3$) получали осаждением этилацетатом из азотнокислого раствора 1,10-фенантролина. Синтез соли $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$ проводили согласно методике [10].

Синтез $[\text{Pt}(\text{phen})(\text{NO}_3)_4]$ (1). Гексагидроксоплатиновую кислоту (100 мг) растворяли при перемешивании в 2 мл концентрированной азотной кислоты (15.9 М), охлажденной до 0°C. К полученному раствору добавляли раствор, содержащий 150 мг 1,10-фенантролина в 1.5 мл HNO_3 (15.9 М), и помещали в эксикатор над КОН. В течение 4 сут происходило медленное испарение азотной кислоты с образованием смолообразной массы темно-желтого цвета. Последующее выдерживание этой массы в течение 6 сут на воздухе привело к кристаллизации в ее объеме нескольких желтых призматических кристаллов, которые были отобраны и исследованы методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Выход ~5%.

Синтез $(\text{phenH})_4(\text{NO}_3)_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$ (2). Навеску $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$ (150 мг) растворяли в 2 мл ацетонитрила, затем к полученному раствору по каплям добавляли 0.5 мл водного раствора $\text{phen} \cdot 2\text{HNO}_3$ (220 мг). При этом наблюдали образование светло-желтого осадка, который отделяли на стеклянном пористом фильтре (пористость 40 мкм), промывали ацетоном и сушили в токе воздуха. Выход 92%.

При испарении маточного раствора в течение нескольких часов образовывались желтые призматические монокристаллы соединения **2**, пригодные для исследования методом РСА.

Элементный СНН-анализ выполняли на СННС-анализаторе Vario Micro cube.

РФА проводили на дифрактометре ДРОН-РМ4 (CuK_α -излучение, графитовый монохроматор, $d_{001} = 3.345 \text{ \AA}$, комнатная температура). Образцы готовили нанесением суспензии вещества в гексане на полированную сторону стандартной кварцевой кюветы. В качестве внешнего эталона использовали образец поликристаллического

кремния ($a = 5.4309 \text{ \AA}$), приготовленный аналогичным образом. Регистрацию дифрактограмм проводили в пошаговом режиме ($\Delta 2\theta = 0.1^\circ$) в диапазоне углов 2θ от 5° до 60° .

Термический анализ соединения **2** выполняли на аппарате STA 449F1 (Netzsch) в потоке смеси O_2/Ar (20 об. % O_2 , 70 мл/мин) со скоростью нагрева 10 град/мин.

Спектры ЯМР ^{195}Pt в твердом теле с вращением под “магическим” углом (**ЯМР ВМУ**) записывали на спектрометре Bruker Avance-500 на частоте 107.5 МГц в роторах из диоксида циркония диаметром 4 мм. Скорость вращения образцов составляла 12000 об/с, для определения положения центрального сигнала дополнительно записывали спектры при скорости вращения 10000 об/с. Использовали 90° импульсы длительностью 17 мкс, задержка между импульсами составляла 60 с. Ширина развертки 163 кГц. Для кривой спада свободной индукции (FID) записывали 32000 точек. За 18 ч регистрировали 1100 накоплений спектра. При обработке спектра применяли экспоненциальное умножение с параметром уширения 100 Гц. В качестве внешнего эталона использовали 1.2 моль/л раствор $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$ в D_2O . Обработку данных ЯМР ВМУ проводили при помощи программного обеспечения dmfit.

Рентгеноструктурный анализ. Экспериментальные данные для расшифровки кристаллической структуры получены на автоматическом трехкрупном дифрактометре Bruker APEX-II, оснащенном двухкоординатным CCD-детектором, с использованием графитового монохроматора и MoK_α -излучения. Структура расшифрована прямым методом и уточнена в анизотропно-изотропно (для H) приближении. Все расчеты выполнены в комплексе программ SHELX-97 [13]. Поглощение учтено эмпирически при помощи программы SADABS [14]. Анализ поверхности Хиршфельда соединения **2** был выполнен с применением программного обеспечения CrystalExplorer 3.1 [15].

Кристаллографические характеристики соединений **1**, **2** и параметры дифракционных экспериментов представлены ниже.

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_6\text{O}_{12}\text{Pt}$ (1): $M = 623.33 \text{ г/моль}$; орторомбическая сингония; $a = 8.4144(5)$, $b = 13.1344(9)$, $c = 15.922(1) \text{ \AA}$; $V = 1759.7(2) \text{ \AA}^3$; пр. гр. $P2_12_12_1$; $Z = 4$; $\rho = 2.353 \text{ г/см}^3$; $F(000) = 1184$; коэффициент поглощения 8.058 мм^{-1} . Диапазон индексов h, k, l : $-11 < h < 12$, $-18 < k < 18$, $-22 < l < 22$. Число измеренных рефлексов 36541, независимых – 5421; $R_{\text{int}} = 0.0512$. R -фактор (все данные): $R_1 = 0.0226$, $wR_2 = 0.0395$; R -фактор [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.0204$, $wR_2 = 0.0392$.

$\text{C}_{48}\text{H}_{36}\text{N}_{16}\text{O}_{24}\text{Pt}$ (2): $M = 1416.01 \text{ г/моль}$; триклинная сингония; $a = 8.6981(8)$, $b = 10.205(1)$, $c = 16.086(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 102.856(4)^\circ$, $\beta = 100.331(4)^\circ$, $\gamma =$

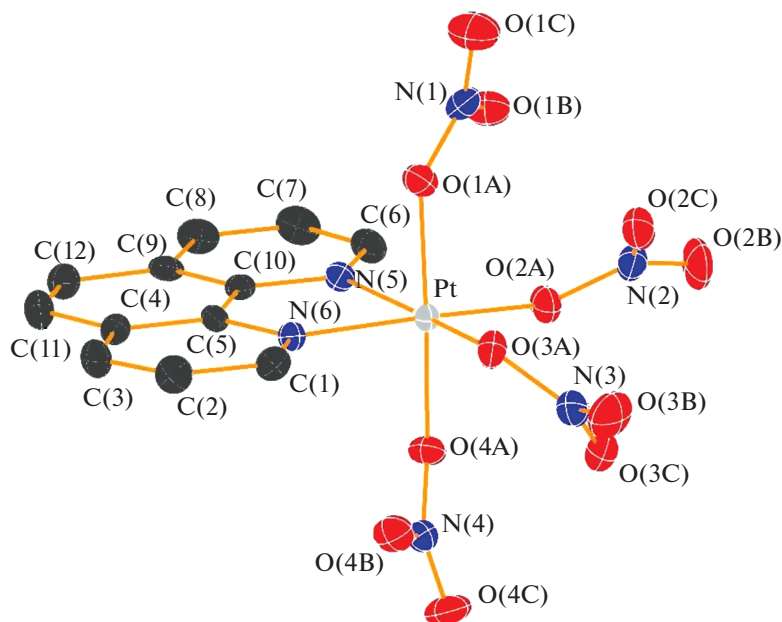


Рис. 1. Структура комплексной частицы $[\text{Pt}(\text{phen})(\text{NO}_3)_4]$ в соединении **1**. Атомы представлены в виде термоэллипсоидов с уровнем вероятности 50%, атомы водорода не показаны.

$= 108.556(4)^\circ$; $V = 1270.3(2) \text{ \AA}^3$; пр. гр. $P\bar{1}$; $Z = 1$; $\rho = 1.851 \text{ г/см}^3$; $F(000) = 706$; коэффициент поглощения 2.871 мм^{-1} . Диапазон индексов h, k, l : $-12 < h < 12$, $-15 < k < 14$, $-23 < l < 23$. Число измеренных рефлексов 20425, независимых – 6528; $R_{\text{int}} = 0.0424$. R -фактор (все данные): $R_1 = 0.0248$, $wR_2 = 0.0486$; R -фактор [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.0247$, $wR_2 = 0.0486$.

Дополнительные кристаллографические данные доступны в Кембриджском центре кристаллографических данных (№ 1987459 (**1**), 1990562 (**2**)), <http://www.ccdc.cam.ac.uk>.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Общий подход, использованный нами ранее для извлечения индивидуальных нитратокомплексов из раствора “нитрата платины”, заключается в добавлении макроциклических кавитандов или нитратных солей органических катионов с последующим медленным испарением таких растворов до кристаллизации искомого соединения. Однако в случае растворов, содержащих избыток 1,10-фенантролина, испарение приводит к образованию смолообразной массы без формирования твердых фаз. При продолжительном выдерживании этой массы на воздухе в ней было обнаружено небольшое количество кристаллов соединения $[\text{Pt}(\text{phen})(\text{NO}_3)_4]$ (**1**), пригодных для рентгеноструктурного анализа. Примечательно, что данное соединение является первым структурно охарактеризованным комплексом платины

типа $\{\text{Pt}(\widehat{\text{N}}\text{N})\text{O}_4\}$ с 1,10-фенантролином в качестве N,N-донорного лиганда.

Молекулярный комплекс **1** кристаллизуется в орторомбической (пр. гр. $P2_12_12_1$) ячейке ($Z = 4$). Полиэдр $\{\text{PtN}_2\text{O}_4\}$ в комплексных частицах $[\text{Pt}(\text{phen})(\text{NO}_3)_4]$ имеет искаженное октаэдрическое строение (рис. 1). Однако по сравнению с аналогичными галогенидными комплексами $[\text{Pt}(\text{phen})\text{Cl}_4]$ (№ 721968) и $[\text{Pt}(\text{phen})\text{I}_4]$ (№ 1180587) в данном случае геометрия первой координационной сферы платины значительно ближе к антипризматической, характерной для аниона $[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ [8, 11, 16, 17]. Отклонения углов в октаэдре $\{\text{PtN}_2\text{O}_4\}$ от 90° достигают 12° для $\text{O}4\text{APtO}2\text{A}$ и $\text{O}2\text{APtO}1\text{A}$ (78.3° и 102.1° соответственно). Угол $\text{N}5\text{PtN}6$ составляет 82.1° . Интересно отметить, что длины связей $\text{Pt}-\text{O}$ и $\text{Pt}-\text{N}$ в $[\text{Pt}(\text{phen})(\text{NO}_3)_4]$ практически идентичны и находятся в диапазоне $2.01\text{--}2.02 \text{ \AA}$.

В структуре комплекса **1** можно выделить цепочки молекул $[\text{Pt}(\text{phen})(\text{NO}_3)_4]$, расположенные вдоль оси a (рис. S1). Расстояние между атомами платины соседних молекул в таких цепочках составляет 8.4 \AA . Между цепочками наблюдается обширная сеть контактов $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ в диапазоне от 2.5 до 2.7 \AA , в то время как внутри цепочек подобные контакты практически не наблюдаются.

Поскольку испарение азотнокислого раствора платины с добавлением избытка 1,10-фенантролина не привело к образованию каких-либо твердых фаз, за исключением незначительного количества кристаллов соединения **1**, мы предпринима-

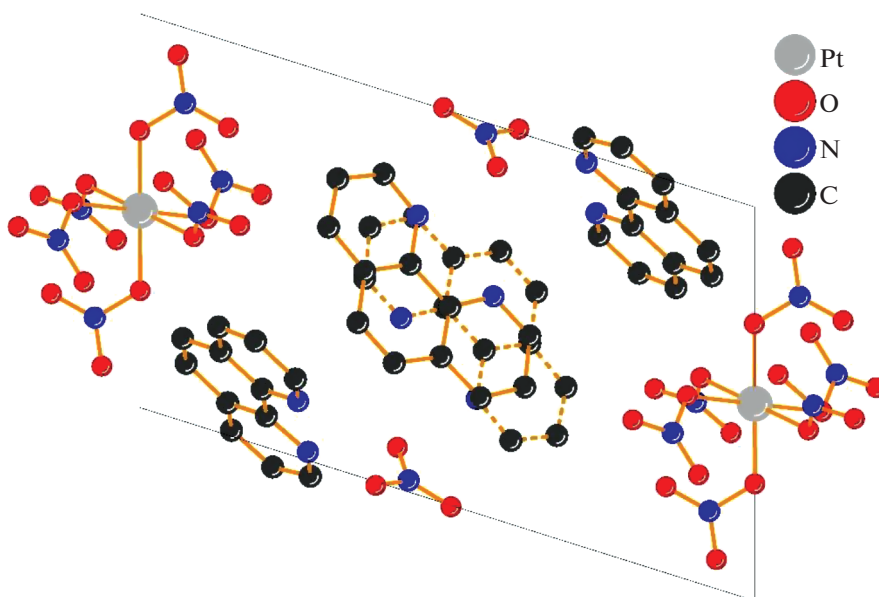


Рис. 2. Упаковка молекул в структуре **2**, вид вдоль оси *b*. Пунктиром показаны связи в катионе фенантролиния, расположенном в дальней части ячейки. Атомы водорода не показаны для ясности.

ли попытку получения соли, содержащей анион $[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$ и катион 1,10-фенантролиния, путем замены катиона в ранее полученной соли $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$.

При добавлении к раствору соли $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$ в ацетонитриле избытка динитрата фенантролиния достаточно быстро образуется желтый кристаллический осадок соединения, согласующегося, по данным CHN-анализа, с брутто-формулой $(\text{phenH})_4(\text{NO}_3)_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$.

Соль **2** практически нерастворима в диметилэфирах, этилацетате и тетрагидрофуране, плохо растворима в ацетонитриле и ацетоне, что обуславливает высокий выход данного соединения, однако хорошо растворяется в концентрированной азотной кислоте. По всей видимости, именно высокая растворимость препятствует получению солей фенантролиния с анионными нитратокомплексами платины(IV) непосредственно из азотнокислых растворов. Кроме того, соединение **2** хорошо растворяется в диметилформамиде и диметилсульфоксиде.

Соединение **2** кристаллизуется в триклинной (пр. гр. $P\bar{1}$) ячейке с одной формульной единицей. Данные РФА порошка соли **2** хорошо согласуются с теоретической дифракционной картиной, рассчитанной из монокристалльных данных (рис. S2), что подтверждает однофазность поликристаллического материала.

В элементарной ячейке четыре комплексных аниона $[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ расположены по центру ребер, направленных вдоль оси *b*, при этом основной объем ячейки занят четырьмя катионами фе-

нантролиния и двумя нитрат-ионами (рис. 2). Можно также отметить, что между парой катионов фенантролиния и NO_3 -ионом имеют место водородные связи $\text{N}-\text{H}\dots\text{O}$ длиной ~ 2.7 Å.

Комплексный анион $[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$, как и в случае ранее описанных структур с гексанитратоплатинат-анионом [8, 10, 11, 16], имеет геометрию треугольной антипризмы, в которой нитратолиганды размещаются вокруг атома платины, образуя структуру, подобную пропеллеру (рис. 3). В структуре комплекса **2** длина связей $\text{Pt}-\text{O}1\text{A}$, направленных вдоль оси *b*, несколько короче, чем $\text{Pt}-\text{O}2\text{A}$ и $\text{Pt}-\text{O}3\text{A}$ (2.001 и 2.007 Å соответственно). При этом углы OPtO' в треугольных пирамидах $\text{O}1\text{AO}2\text{AO}3\text{APt}$ находятся в диапазоне $78.5^\circ-79.0^\circ$.

Следует отметить, что достаточно крупные катионы фенантролиния в заметной степени изолируют анионы $[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ друг от друга. По данным анализа поверхности Хиршфельда (табл. 1), доля контактов комплексного аниона $[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ и катиона фенантролиния достигает 87% от всех контактов аниона (сумма по контактам $\text{O}-\text{H}$, $\text{N}-\text{H}$, $\text{O}-\text{C}$ и $\text{N}-\text{C}$). Вследствие такой изоляции антипризматическая геометрия полиэдра $\{\text{PtO}_6\}$ анионов $[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ в структуре **2** практически не искажена. Подобный эффект наблюдался также в структуре соли $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$, где тетрабутиламмонийные катионы за счет своего размера полностью изолируют комплексные анионы друг от друга.

Указанная особенность структуры **2** находит отражение в данных твердотельной спектроско-

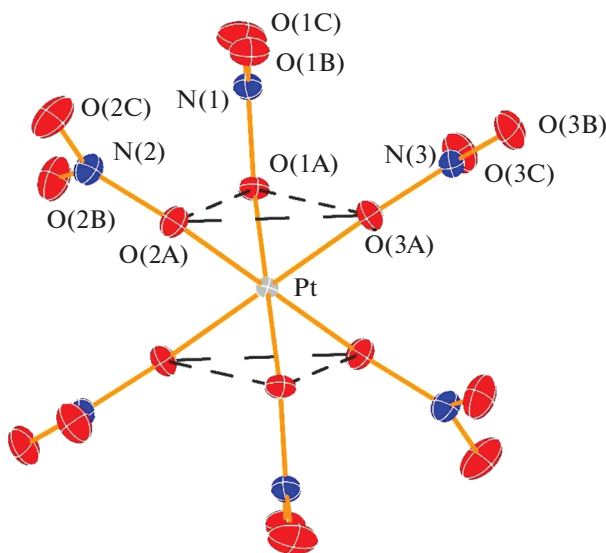


Рис. 3. Структура комплексного аниона $[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ в составе соединения **2**. Атомы представлены в виде термоэллипсоидов с уровнем вероятности 50%.

пии ЯМР на ядрах ^{195}Pt . Спектр ЯМР ВМУ соединения **2** и его симуляция в программе dmfit представлены на рис. 4. Анализ профиля спектра (форма и интенсивность спутников вращения) позволил определить главные значения тензора химического сдвига (δ_{11} , δ_{22} , δ_{33}) и рассчитать параметры анизотропии ($\delta_{\text{aniso}} = \delta_{33} - \delta_{\text{iso}}$, где $\delta_{\text{iso}} = 1/3(\delta_{11} + \delta_{22} + \delta_{33})$) и асимметрии магнитного экранирования ($\eta = (\delta_{22} - \delta_{11}) / \delta_{\text{aniso}}$): $\delta_{\text{iso}} = 3931$, $\delta_{11} = 3764$, $\delta_{22} = 3764$, $\delta_{33} = 4266$, $\delta_{\text{aniso}} = 335$ м.д., $\eta = 0.00$. Аксиально-симметричная форма тензора химического сдвига ($\eta = 0$) свидетельствует о неискаженной антипризматической геометрии (D_{3d}) полиэдров $\{\text{PtO}_6\}$ в анионах $[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$. Положение изотропной линии (δ_{iso}) и величина параметра анизотропии для платиновых центров в структуре **2** близки к соответствующим данным, полученным ранее для соли $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$ ($\delta_{\text{iso}} = 3968$, $\delta_{\text{aniso}} = 374$ м.д.).

В ИК-спектре соединения **2** в диапазоне 4000–400 cm^{-1} присутствуют как характеристичные сигналы гетероциклического катиона, так и сигналы, обусловленные нитратокомплексом платины(IV) [18]. Полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям NO_3 -групп в комплексном анионе $[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$, расположены

Таблица 1. Вклад контактов разного типа на поверхности Хиршфельда для комплексного аниона $[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ в структуре **2**, %

O...H	N...H	O...C	N...C	O...N	O...O	N...O
69.2	3.0	14.1	0.2	2.6	10.7	0.2

при 1545, 1250 и 910 cm^{-1} . В спектре можно выделить широкую полосу поглощения с максимумом около 3500 cm^{-1} , относящуюся к валентным колебаниям связей N–H в катионе фенантролина. Хорошо выраженные сигналы при 1598 и 1572 cm^{-1} соответствуют валентным колебаниям связей C=C и C=N в гетероциклическом катионе. Сигналы, относящиеся к колебаниям связей C–H, выражены в спектре значительно слабее, однако можно отметить набор малоинтенсивных полос в области 3100–3050 cm^{-1} , соответствующих валентным колебаниям C–H в ароматическом кольце.

Термический анализ соединения **2** в атмосфере Ar/O_2 (рис. S3) показал, что разложение соединения начинается при 200°C, при этом процесс полностью завершается при ~520°C. Конечная масса продукта составляет 13.83% от начальной навески, что соответствует полному разложению вещества до металлической платины (теоретическое содержание металла в соединении **2** – 13.81%).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследования установлено, что непосредственное взаимодействие 1,10-фенантролина и азотнокислого раствора гидроксида платины не приводит к образованию твердых фаз солей катиона фенантролина с анионными нитратокомплексами платины(IV). Причиной этого, по-видимому, является высокая растворимость таких солей в азотной кислоте. Однако при взаимодействии нитрата фенантролина и соли $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$ в ацетонитриле с высоким выходом получена соль $(\text{phenH})_4(\text{NO}_3)_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$.

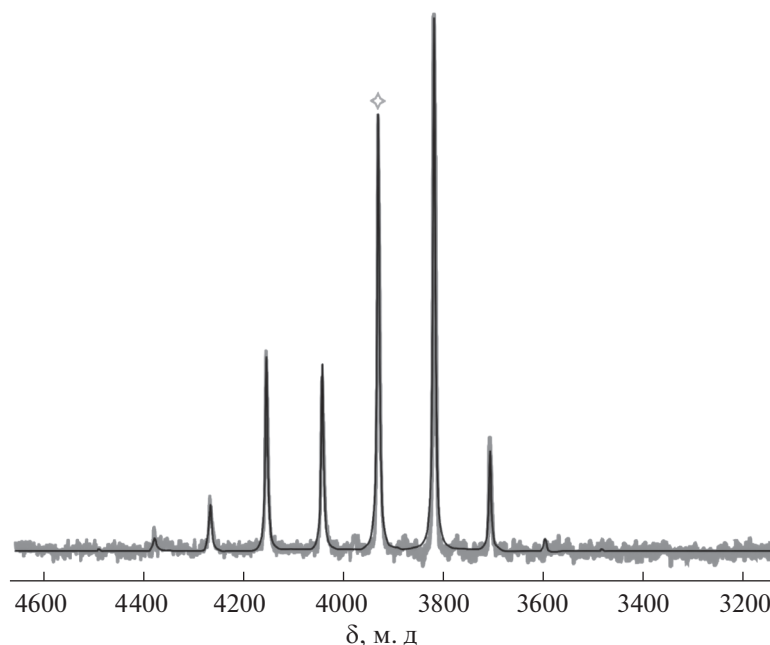


Рис. 4. Спектр ЯМР ВМУ соли $(\text{phenH})_4(\text{NO}_3)_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$ на ядре ^{195}Pt (серая линия) и соответствующий теоретический спектр, сгенерированный в программе dmfit (черная линия). Знаком \diamond отмечено положение изотропной линии.

Метод замены катиона был использован ранее для синтеза соли $(\text{Pr}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$ ($\text{Pr} = n\text{-C}_3\text{H}_7$) [10] и, таким образом, является удобным способом получения солей гомолептического аниона $[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ с различными органическими катионами. Описанная в настоящей работе структура молекулярного комплекса $[\text{Pt}(\text{phen})(\text{NO}_3)_4]$ позволяет надеяться, что в подходящих условиях нитратокомплексы платины(IV) могут выступать в качестве удобных стартовых реагентов для приготовления разнолигандных комплексов платины.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность научному сотруднику А.П. Зубаревой за выполнение элементного анализа, старшему научному сотруднику Е.Ю. Филатову за данные порошковой дифракции и старшему научному сотруднику П.Е. Плюснину за проведение термического анализа.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-73-00054).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Рис. S1. Упаковка молекул в структуре **1**. Вид вдоль оси *a*. Атомы водорода не показаны для ясности.

Рис. S2. Дифрактограмма нитратокомплекса **2**. Пунктирной линией показана теоретическая дифрактограмма, полученная с монокристалла соединения **2**.

Рис. S3. Кривая потери массы при разложении нитратокомплекса платины **2** в атмосфере Ar/O_2 . Конечная потеря массы 86.17%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Karhu H., Kalantar A., Väyrynen I.J. et al. // Appl. Catal. A. Gen. 2003. V. 247. № 2. P. 283. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00098-X](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00098-X)
2. Arzumanov S.S., Stepanov A.G. // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. № 6. P. 2888. <https://doi.org/10.1021/jp311345r>
3. Ahmadi M., Macias E.E., Jasinski J.B. et al. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2014. V. 386. P. 14. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.02.004>
4. Gatla S., Aubert D., Agostini G. et al. // ACS Catal. 2016. V. 6. № 9. P. 6151. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b00677>
5. Beck I.E., Kriventsov V.V., Fedotov M.A. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A. 2009. V. 603. № 1–2. P. 182. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2009.03.005>
6. Oran U., Uner D. // Appl. Catal., B. 2004. V. 54. № 3. P. 183. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.06.011>

7. *Dou D., Liu D.J., Williamson W.B. et al.* // Appl. Catal., B. 2001. V. 30. № 1–2. P. 11.
[https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(00\)00223-X](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(00)00223-X)
8. *Vasilchenko D., Tkachev S., Baidina I. et al.* // Inorg. Chem. 2013. V. 52. № 18. P. 10532.
<https://doi.org/10.1021/ic401499j>
9. *Vasilchenko D., Berdugin S., Tkachev S. et al.* // Inorg. Chem. 2015. V. 54. № 10. P. 4644.
<https://doi.org/10.1021/ic502896s>
10. *Vasilchenko D., Topchiyan P., Berdyugin S. et al.* // Inorg. Chem. 2019. V. 58. P. 6075.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b00370>
11. *Vasilchenko D., Topchiyan P., Tkachev S. et al.* // J. Struct. Chem. 2019. V. 60. № 8. P. 1379.
<https://doi.org/10.1134/S0022476619080122>
12. *Vasilchenko D., Asanova T., Kolesov B. et al.* // Chem. Cat. Chem. V. 12. № 5. P. 1413.
<https://doi.org/10.1002/cctc.201902146>
13. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr. 2008. V. 64. № 1. P. 112.
<https://doi.org/10.1107/S0108767307043930>
14. Bruker AXS Inc. Bruker. SADABS. Madison, Wisconsin, USA, 2001.
15. *Spackman M.A., Jayatilaka D.* // Cryst. Eng. Comm. 2009. V. 11. № 1. P. 19.
<https://doi.org/10.1039/b818330a>
16. *Vasilchenko D., Tkachev S., Baidina I. et al.* // J. Mol. Struct. 2017. V. 1130. № 3. P. 855.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.10.088>
17. *Wickleder M.S., Gerlach F., Gagelmann S. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2012. V. 51. № 9. P. 2199.
<https://doi.org/10.1002/anie.201106107>
18. *Nakamoto K.* Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part B. John Wiley & Sons, Inc, 2009. 408 p.