



Reactividad del 3,5,6-tris-(2-piridil)-1,2,4-triazina con $[\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{CH}_3\text{CN})_2]$: estructuras cristalinas de $[\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_6)]$ y $[\{\text{Re}(\text{CO})_4\}\{\text{Re}(\text{CO})_3\text{OH}\}\{\text{Re}(\text{CO})_3\}(\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{N}_6\text{OH})]$

Yokoy León¹, María C. Goite^{1*}, Alejandro J. Arce¹, Rubén A. Machado¹,
Ysaura De Sanctis¹, Teresa Gonzalez², Alexander Briceño²

¹Laboratorio de Química de Metales de Transición, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), Centro de Química, Apartado 21827, Caracas 1020-A, Venezuela

²Laboratorio de Caracterización de Nuevos Materiales, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), Centro de Química, Apartado 21827, Caracas 1020-A, Venezuela

(*) mgoite@ivic.gob.ve

Recibido: 04/08/2015

Revisado: 09/08/2015

Aceptado: 30/08/2015

Resumen

La reacción del complejo $[\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ con el ligando 2,5,6-tris(2-piridil)-1,2,4-triazina **2TPT** en THF conduce a dos nuevos compuestos $[\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_6)]$ **1** y $[\{\text{Re}(\text{CO})_4\}\{\text{Re}(\text{CO})_3\text{OH}\}\{\text{Re}(\text{CO})_3\}(\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{ON}_6)]$ **2**. En el complejo **1**, **2TPT** está coordinado en un arreglo quelato mediante el fragmento 2-piridil-1,2,4-triazina. El complejo **2** presenta tres átomos de renio enlazados al nuevo ligando 5,6-tris(2-piridil)-5-hidro-1,2,4-triazina mediante los anillos de piridina. Adicionalmente, el ligando se coordina vía activación C-H de un anillo de piridina. **2** es considerado un zwitterión, con una carga negativa en el anillo de triazina y una carga positiva sobre un átomo de renio. Ambos compuestos presentaron bajos rendimientos cuánticos de fluorescencia.

Palabras claves: As-triazinas; ataque nucleofílico; complejos de renio; estructuras cristalinas; zwitterion

Abstract

The reaction of the complex $[\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ with the ligand 2,5,6-tris(2-pyridyl)-1,2,4-triazine **2TPT** in THF affords two new compounds $[\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_6)]$ **1** and $[\{\text{Re}(\text{CO})_4\}\{\text{Re}(\text{CO})_3\text{OH}\}\{\text{Re}(\text{CO})_3\}(\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{ON}_6)]$ **2**. In the complex **1**, **2TPT** is coordinated in chelate fashion through 2-pyridyl-1,2,4-triazine fragment. The complex **2** shows three rhenium atoms bonded to the new ligand 2,5,6-tris(2-pyridyl)-5-hydro-1,2,4-triazine through the pyridyl rings. In addition, the ligand is also coordinated via a C-H activation of the pyridine ring. The complex **2** is a zwitterion, with a negative charge on the triazine ring and a positive charge on a rhenium atom. Both compounds shows low quantum yield of fluorescence.

Keywords: As-triazines; Nucleophilic Attack; Rhenium Complexes; X-ray Crystal Structures; Zwitterion

Introducción

Los compuestos polipiridínicos son probablemente la familia de anillos N-heterocíclicos más estudiada, y es posible encontrarlos presentes en áreas muy diversas desde el mundo industrial (catálisis, petroquímica y química fina) hasta el mundo biológico, en donde han demostrado tener actividad debido su habilidad de interactuar con el ADN¹. Además, estos compuestos suelen ser ligandos muy versátiles en el campo de los complejos organometálicos, como es el caso de las triazinas sustituidas con piridinas, las cuales se encuentran en el foco de las investigaciones en las últimas décadas. En particular, el derivado de *s*-triazina 2,4,6-tris(2-piridil)-1,3,5-triazina (TPT) ha sido ampliamente usado como reactivo analítico para varios iones metálicos, debido a su estabilidad

térmica frente a ácidos fuertes^{2,3}. Adicionalmente, también se ha estudiado su reactividad en reacciones de solvolisis del ligando en complejos metálicos^{4,5} de Cu^{2+} o en complejos bimetálicos de Re, Ru y Os⁶⁻⁸. En estos casos se ha determinado que la cuaternización de la triazina permite el ataque nucleofílico de los carbonos del anillo.

Este tipo de ligandos polipiridínicos también han sido empleados en complejos o agregados metálicos, dado su capacidad de enlazar dos o más centros metálicos y permitir la comunicación electrónica entre ellos. Estas propiedades tienen novedosas aplicaciones en el campo de la optoelectrónica y la nanotecnología⁹⁻¹¹. Sin embargo, los derivados polipiridínicos de *as*-triazina (1,2,4-triazina) ha sido menos estudiados que sus análogos de la familia *s*-triazina.

Este tipo de compuestos además de ser capaces de actuar como ligandos bidentados y tridentados¹²⁻¹⁴, presentan propiedades fotofísicas y fotoquímicas deseables para las aplicaciones ópticas debido a su estructura asimétrica.

En general, los compuestos empleados en aplicaciones ópticas deben poseer estados excitados tripletes de vida media larga y es allí donde el uso de compuestos organometálicos ha tenido un gran impacto. La combinación de cromóforos orgánicos como las *as*-triazinas con complejos de metales de transición permite mejorar el rendimiento cuántico del cruce entre sistemas y la fosforescencia¹⁵. Por ejemplo, complejos carbonílicos de Re(I) con 5,6-difenil-3-(2-piridil)-1,2,4-triazina como ligando han sido utilizados como catalizadores en reacciones fotoquímicas de reducción de CO₂, en sistemas de captación de luz y más recientemente en óptica no lineal¹⁶.

Por otro lado, los agregados o clúster carbonílicos cerivalentes son capaces de actuar como aceptores/donantes electrónicos ambivalentes dependiendo de las propiedades electrodonadoras del ligando coordinado, un comportamiento que no es observado en complejos carbonílicos monometálicos¹⁷. En base a los antecedentes reportados en la literatura se podría esperar que la interacción de *as*-triazinas con agregados metálicos carbonílicos conduzcan a complejos con propiedades fotofísicas interesantes. Con este objetivo, recientemente hemos reportado la síntesis de tres nuevos agregados isoméricos de fórmula [HO₃(CO)₁₀(C₁₈H₁₁N₆)] a partir de la reacción del compuesto lábil [Os₃(CO)₁₀(CH₃CN)₂] con los ligandos 3-(3-piridil)-5,6-bis(2-piridil)-1,2,4-triazina (3TPT) y 3-(4-piridil)-5,6-bis(2-piridil)-1,2,4-triazina (4TPT)¹⁸. En estos complejos, el ligando es coordinado al agregado carbonílico de osmio mediante la ortometalación del sustituyente piridínico. Dichos resultados nos motivan a continuar los estudios de los derivados de *as*-triazina como ligandos para clúster en bajo estado de oxidación. En este trabajo, nos enfocamos en la interacción del 3,5,6-tris(2-piridil)-1,2,4-triazina (**2TPT**) con [Re₂(CO)₈(CH₃CN)₂] y contribuir en el estudio sistemático para mejorar el entendimiento sobre el comportamiento de agregados de renio y *as*-triazina.

Parte experimental

Todas las reacciones se llevaron a cabo bajo corriente de nitrógeno y argón; los solventes se purificaron según los procedimientos estándares y se destilaron antes de ser usados¹⁹. El ligando **2TPT** y el agregado lábil [Re₂(CO)₈(CH₃CN)₂] se sintetizaron según los procedimientos descritos en las referencias 18 y 20, respectivamente. La separación de los compuestos se realizó por cromatografía de placa preparativa empleando SiO₂ marca Merck 60 HF₂₅₄ como fase estacionaria. Todas las reacciones se monitorearon mediante espectroscopia infrarroja FT-IR en el rango de los grupos carbonilos entre 2200–1750 cm⁻¹, en un espectro-fotómetro Perkin Elmer Spectrum 100/100 N usando celdas para

líquidos con ventanas de fluoruro de calcio. Los espectros de RMN ¹H se obtuvieron en el espectrómetro Bruker Advance AM300 de 300 MHz. Los cristales óptimos para los análisis de difracción de rayos-X se obtuvieron por evaporación lenta de una solución saturada del compuesto en diclorometano:ciclohexano 1:3. Los espectros de UV-Vis se tomaron en un espectrofotómetro Perkin Elmer, modelo Lambda 2 en celdas con paso óptico de 1 cm a 298 K. Las medidas de fluorescencia se registraron en un espectro-fluorómetro Shimadzu modelo RF-101. Los valores de rendimiento cuántico se calcularon mediante curvas de calibración del estándar Rodamina B en etanol a 298 K.

Reacción del *as*-triazina **2TPT** con Re₂(CO)₈(CH₃CN)₂

Síntesis de los complejos 1–2: una solución del ligando **2TPT** (46 mg; 0,147 mmol) y del agregado lábil [Re₂(CO)₈(CH₃CN)₂] (100 mg; 0,147 mmol) en tetra-hidrofurano (THF) se calentó a temperatura de reflujo durante 2 horas, tiempo en el cual se observó la desaparición del clúster de partida mediante TLC. Posteriormente, el solvente se removió a presión reducida y el residuo se separó por cromatografía de placa preparativa usando diclorometano como eluyente. De esta manera se obtuvieron dos productos mayoritarios: el agregado [Re₂(CO)₈(C₁₈H₁₂N₆)] **1** (12 mg; 9 %) de color azul y el complejo [{Re(CO)₄}{Re(CO)₃OH}{Re(CO)₃}(C₁₈H₁₁ON₆)] **2** (10 mg; 8 %) de color rojo. Los espectros de UV-Vis y la determinación de rendimiento cuántico de fluorescencia se realizaron en soluciones del complejo en etanol con concentraciones de 5x10⁻⁵ y 5x10⁻⁶ M para **1** y **2**, respectivamente.

Determinación de la estructura cristalina por difracción de rayos-X para los complejos **1-2**

Los cristales únicos de los compuestos se montaron en fibras de vidrio y toda la data geométrica y de intensidad se recolectó a temperatura ambiente en un difractor Rigaku AFC-7S equipado con un detector CCD de mercurio, usando radiación monocromática Mo(Kα) (λ = 0,71070 Å)²¹. Todos los datos cristalográficos y de refinamiento de la estructura se muestran en la tabla 1. Se realizó una corrección empírica de la absorción (multiscan) mediante el paquete CrystalClear²². Las estructuras se resolvieron por métodos directos y refinadas por el método de mínimos cuadrados en toda la matriz sobre F² usando el paquete SHELXTL-PLUS^{23,24}. Los átomos de hidrógeno sobre los carbonos se ubicaron usando la instrucción HFIX. Todos los átomos de hidrógeno se refinaron con parámetros de desplazamiento isotrópicos que se mantuvieron a 1.2 x U_{eq} del átomo correspondiente. En la estructura cristalina de **2**, existen dos mitades cristalográficamente independientes de moléculas de ciclohexano, las cuales están ubicadas sobre los centros de inversión generando desorden. Con respecto a estas moléculas, se realizaron diferentes intentos para modelar el desorden o desdoblamiento. Sin embargo, los intentos no fueron exitosos. La rutina PLATON/SQUEZZE fue utilizada para corregir la data

debido a la presencia del desorden. Se encontró un volumen potencial del solvente de 484 Å³. La estequiometría del solvente se calculó en 1 molécula de ciclohexano por unidad de fórmula, resultando en un total de 197 electrones por unidad de celda. Esta molécula se empleó para calcular el peso molecular esperado, Dx_{calc} y $F(000)$.

Los códigos CCDC 943041 y CCDC 943040 contienen los datos cristalográficos suplementarios para los complejos **1** y **2**, respectivamente. Dichos datos pueden ser obtenidos sin cargos en The Cambridge Crystallographic Data Centre (www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Tabla 1 Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento para los complejos **1** y **2**

	Complejo 1	Complejo 2
Fórmula	C ₂₆ H ₁₂ N ₆ O ₈ Re ₂	C ₃₄ H ₂₅ N ₆ O ₁₃ Re ₃
M _r	908,82	1284,20
Temp. /K	293 ± 2	293 ± 2
Sistema cristalino	Triclinico	Triclinico
Grupo espacial	P-1	P-1
a (Å)	10,998(5)	12,9643(11)
b (Å)	11,536(5)	13,114(3)
c (Å)	12,951(6)	13,749(3)
α(°)	116,030(9)	85,57(4)
β(°)	100,360(2)	62,44(2)
γ(°)	101,098(7)	74,39(3)
V (Å ³)	1382,2(11)	1992,7(6)
Z	2	2
D _x , g cm ⁻³	2,184	2,140
F(000)	848,0	1200,0
Rango 2θ (°)	1,8–28,0	1,6–28,1
μ (mm ⁻¹)	8,810	9,158
Reflexiones medidas	15652	21410
Reflexiones independ.	5220	7405
Datos/restricción/param.	5220/0/ 380	5137/0/453
GOF en F2	1,10	1,02
Índice final R [F2>2σ]	R1 = 0,050 (4105) wR(F ₂) = 0,118	R1 = 0,050 (5137) wR(F ₂) = 0,134
Rangos índices (h,k,l)	-13/13;-13/10;-17/16	-30/30;-30/30;-32/32

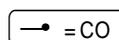
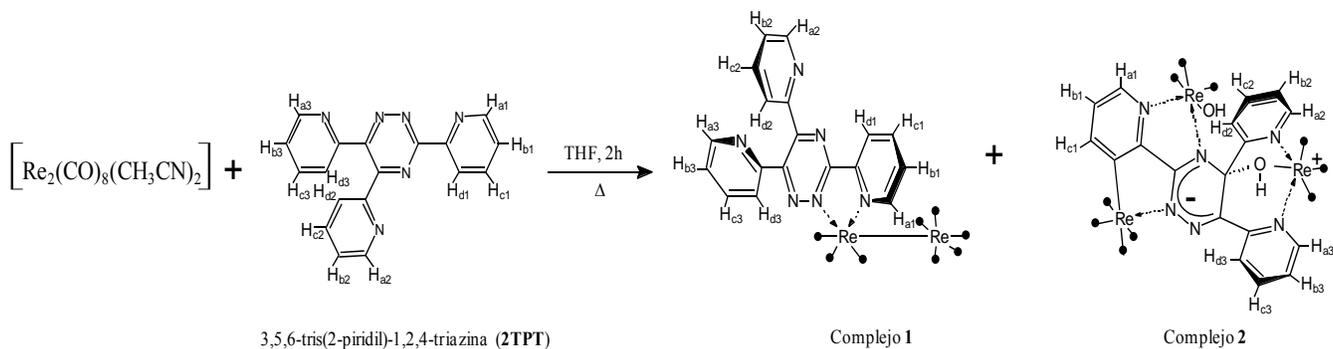
Resultados y discusión

La ruta sintética general para la obtención de los derivados de renio **1** y **2** se muestra en el esquema 1. La reacción de [Re₂(CO)₂(CH₃CN)₂] con 3,5,6-tris(2-piridil)-1,2,4-triazina **2TPT** en THF a temperatura de reflujo conduce a los compuestos [Re₂(CO)₈(C₁₈H₁₂N₆)] **1** y [Re(CO)₄]{Re(CO)₃OH}{Re(CO)₃}(C₁₈H₁₁ON₆)] **2**. La escogencia del THF como solvente se debió al interés de tratar de coordinar el ligando orgánico a más de una molécula de agregado metálico. Sin embargo, este objetivo se cumplió de forma parcial, dado que probablemente la formación del compuesto **2** se favoreció por las trazas de agua presentes en el solvente.

Complejo [Re₂(CO)₈(C₁₈H₁₂N₆)] **1**

El espectro de infrarrojo IR-FT de **1** (tabla 2) en la región de los grupos carbonílicos muestra un patrón que ha sido identificado en agregados octacarbonílicos de direnio que contienen un ligando coordinado en un arreglo quelato similar al encontrado para [Re₂(CO)₈(C₁₄H₁₀N₄)], el cual fue caracterizado por estudios de difracción de rayos-X²⁵. El espectro de RMN ¹H revela nueve grupos de señales en la región aromática, las cuales son asignadas para doce protones piridínicos. La coordinación del anillo de piridina sobre el átomo metálico produce un desplazamiento a campos bajos de las señales de los protones si se le compara con el espectro del ligando libre, como se muestra en la tabla 2.

La estructura cristalina de **1** se determinó por análisis de difracción de rayos-X (figura 1) y las distancias y ángulos de enlace seleccionados se encuentran en la tabla 3. En el complejo **1**, el ligando orgánico está coordinado al átomo de renio Re1 por el nitrógeno N1 de uno de los anillos de piridina y por el nitrógeno triazínico N2. Este modo de coordinación es parecido al reportado para el agregado [Re₂(CO)₈(C₁₄H₁₀N₄)]²⁵ y los complejos mononucleares [(η⁶-C₆H₆)RuCl(C₂₀H₁₄N₄)]⁺ y [Re(CO)₃(C₂₀H₁₄N₄)Cl]^{1,9}. En el entorno octaédrico de Re1, el átomo de nitrógeno N2 está coordinado de forma axial mientras que la posición ecuatorial es ocupada por el nitrógeno piridínico N1.



Esquema 1: Ruta sintética para la obtención de **1** y **2**

Tabla 2: Datos espectroscópicos para 2TPT, complejos 1 y 2

Compuesto	$\nu(\text{CO})^a$ (cm^{-1})	RMN ^1H (δ , ppm) ^a	J (Hz)	
3,5,6-tris(2-piridil)-1,2,4-triazina (2TPT)		8,66 (ddd, H _{a1})	a1-b1 = 4,9	c2-d2 = 7,8
		8,38 (ddd, H _{a2})	a1-c1 = 1,7	a3-b3 = 4,6
		8,30 (ddd, H _{a3})	b1-c1 = 7,6	a3-c3 = 1,5
		8,22 (m, H _{d1} , H _{d2})	b1-d1 = 1,1	b3-c3 = 7,6
		7,97 (ddd, H _{d3})	c1-d1 = 7,8	b3-d3 = 1,0
		7,94 (ddd, H _{c1})	a2-c2 = 1,8	c3-d3 = 7,8
		7,90 (ddd, H _{c2})	b2-c2 = 7,8	
		7,82 (ddd, H _{c3})		
		7,56 (ddd, H _{b1})		
		7,33 (ddd, H _{b2})		
		7,15 (ddd, H _{b3})		
Complejo [Re ₂ (CO) ₈ (C ₁₈ H ₁₂ N ₆)] 1	2077 (f)	9,33 (ddd; H _{a1})	a1-b1= 5,7	a3-b3= 4,3
	1995 (mf)	9,12 (ddd; H _{d1})	a1-c1= 1,1	a3-c3= 1,3
	1974 (f)	8,40 (ddd; H _{d2})	a1-d1= 0,8	a3-d3= 1,0
	1963 (h)	8,33 - 8,35 (m; H _{a2} /H _{a3})	b1-c1= 7,3	b3-c3= 7,7
	1905 (m)	8,30 (ddd; H _{c1})	b1-d1= 1,5	b3-d3= 1,4
	1897 (h)	8,18 (ddd; H _{d3})	c1-d1= 8,3	c3-d3= 7,7
		8,03 - 8,08 (ddd; H _{b2} /H _{b3})	a2-b2= 4,3	
		7,85 (ddd; H _{b1})	a2-c2= 1,3	
		7,44 - 7,48 (ddd; H _{c2} /H _{c3})	a2-d2= 1,0	
			b2-c2= 7,7	
			b2-d2= 1,3	
		c2-d2= 7,7		
Complejo [{Re(CO) ₄ } {Re(CO) ₃ OH} {Re(CO) ₃ } (C ₁₈ H ₁₁ ON ₆)] 2	2091 (d)	9,09 (ddd; H _{a2})	a1-b1= 5,3	a3-b3= 5,5
	2025 (mf)	9,01 (ddd; H _{a3})	a1-c1= 1,5	a3-c3= 1,5
	2020 (h)	8,64 (ddd; H _{a1})	b1-c1= 7,4	a3-d3= 0,8
	1984 (f)	8,47 (ddd; H _{c1})	a2-b2= 5,8	b3-c3= 7,7
	1926 (f)	8,26 (ddd; H _{d2})	a2-c2= 1,4	b3-d3= 1,3
	1907 (f)	8,20 (ddd; H _{c3})	a2-d2= 0,8	c3-d3= 7,8
	1886 (h)	8,11 (ddd; H _{c2})	b2-c2= 7,2	
		7,95 (ddd; H _{d3})	b2-d2= 1,3	
		7,65 (ddd; H _{b3})	c2-d2= 8,4	
		7,54 (ddd; H _{b2})		
		7,42 (ddd; H _{b1})		
	7,16 (s; 2 OH)			

^aEn C₆H₁₂; ^ben CDCl₃, 300 MHz, 298 K

Las distancias Re1-N1 = 2,156(8) Å y Re1-N2 = 2,137(7) Å son similares a las de los compuestos mencionados anteriormente. El átomo Re1 está enlazado a tres grupos CO terminales con un ángulo de enlace promedio de 89,09°, el cual es más pequeño si se compara con el ángulo de enlace promedio para Re2 (91,99°). Esto puede ser producto del impedimento estérico del ligando. Todos los enlaces metal-metal y metal-CO se encuentran en el rango de los valores reportados²⁵.

Los dos anillos 2-piridil restantes permanecen sin coordinar y presentan ángulos de torsión N4-C2-C14-C15 y N3-C3-C9-C10 de 32,79° y 50,60°, respectivamente. Ambos anillos no son coplanares con respecto al anillo de triazina central y probablemente han girado para disminuir la repulsión electrónica entre ellos, lo que favorece la formación de contactos cortos C-H...CO dentro del arreglo cristalino.

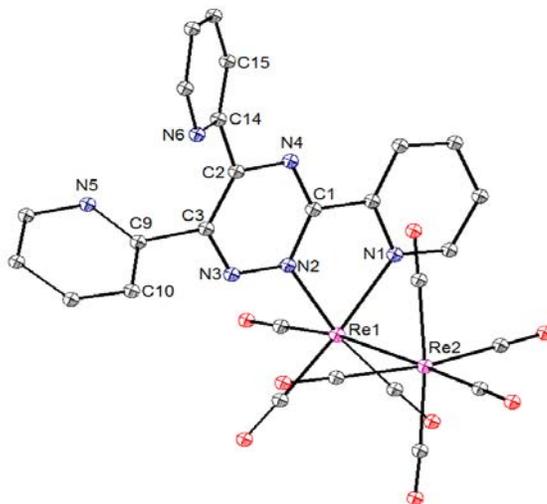


Fig. 1: Representación ORTEP (elipsoides probabilidad 50 %) para el complejo [Re₂(CO)₈(C₁₈H₁₂N₆)] 1.

El espectro de UV-Vis para **1** presenta tres bandas, la primera en 293,53 nm que corresponde a la transición $\sigma_{M-M} \rightarrow \sigma_{M-M}^*$ mientras que en 590,72 nm se observa una transición MLTC. La tercera banda cercana a 200 nm es asignada a una transición intra-ligando. El rendimiento cuántico de **1** es bajo ($\Phi_f = 0,632 \times 10^{-4}$) y puede ser atribuido a que la relajación ocurre a través de un proceso fotofísico diferente a la fluorescencia. En el caso de los metales más pesados de las series de transición, el fuerte acoplamiento spin-orbita promueve el cruce entre sistemas (del singlete a triplete), lo que favorece la transición radiativa desde el estado excitado triplete al estado fundamental y mejora los procesos de fosforescencia en los complejos, tal y como se ha reportado en la literatura²⁶. Basado en esto se postula que probablemente el camino de relajación favorecido en el complejo **1** sea la fosforescencia, siendo el primer ejemplo reportado para agregados metálicos.

Complejo $[\{Re(CO)_4\}\{Re(CO)_3OH\}\{Re(CO)_3\}(C_{18}H_{11}ON_6)]$

El espectro de infrarrojo IR-FT del compuesto **2** es extremadamente complejo y fue imposible asignarlo de forma inambigua a un único patrón para complejos carbonílicos. Probablemente, el espectro es producto de la superposición de patrones debido a los diferentes modos de coordinación presentes en **2**. El espectro de RMN ¹H posee once grupos de señales en la región aromática entre 9,09 y 7,42 ppm

(tabla 2) correspondientes a los protones piridínicos. Todas las señales muestran un desplazamiento a campos bajos, lo cual es indicativo que la coordinación sobre los átomos de renio ha ocurrido mediante los tres anillos piridínicos. Este desplazamiento es ocasionado por la coordinación, y también fue observado en el complejo **1**. Además, el espectro revela cambios en el patrón de acoplamiento para uno de los anillos piridínicos debido a la pérdida del protón H_{d1} (Esquema 1). Sin embargo, no se observan señales en la zona de los hidruros como resultado de la activación C-H del anillo. Adicionalmente, una nueva señal es observada en 7,16 ppm que integra para dos protones y no pudo ser relacionada con la estructura conocida para el **2TPT**.

El modo de coordinación del ligando se determinó por estudios de difracción de rayos-X. Las distancias y ángulos de enlace seleccionados se reportan en la tabla 3. La estructura molecular (figura 2) revela la existencia de un nuevo ligando orgánico 3,5,6-tris-(2-piridil)-5-hidro-1,2,4-triazina, el cual se encuentra coordinado a tres átomos de renio diferentes mediante todos los anillos piridínicos, tal y como fue evidenciado en el espectro de RMN ¹H. Una característica interesante del nuevo ligando es el cambio en la hibridación para C2 que pasa de sp² a sp³ por la formación del enlace C2-O1. El átomo C2 presenta un ángulo de enlace promedio de 108,2°, el cual se aproxima a los ángulos de enlace sp³

Tabla 3: Distancias y ángulos de enlace seleccionados para **1** y **2**.

Compuesto	Distancias de enlace (Å)		Ángulos de enlace o de torsión (°)	
Complejo $[Re_2(CO)_8(C_{18}H_{12}N_6)]$ 1	Re1-Re2	3,067(2)	N4-C2-C14-	32,79
	Re1-N1	2,156(8)	C15	50,60
	Re1-N2	2,137(7)	N3-C3-C9-	
	N4-C2	1,35(1)	C10	
	C2-C3	1,39(1)		
	N3-C3	1,31(1)		
	N2-N3	1,34(1)		
	N2-C1	1,35(1)		
Complejo $[\{Re(CO)_4\}\{Re(CO)_3OH\}\{Re(CO)_3\}(C_{18}H_{11}ON_6)]$ 2	O1-C2	1,44(1)	O1-C2-N1	107,3(9)
	C1-C2	1,51 (1)	O1-C2-C1	106,0(8)
	C2-C4	1,51(2)	O1-C2-C4	110,6(8)
	N1-C2	1,48(1)	N1-C2-C1	110,7(9)
	N3-C1	1,30(1)	N1-C2-C4	108,9(9)
	N2-N3	1,37(1)	C1-C2-C4	113,2(10)
	N2-C3	1,36(1)	O1-Re2-N4	76,3(3)
	N1-C3	1,30(1)	O1-Re2-N6	84,1(3)
	C3-C9	1,47(1)	N4-Re2-N6	79,0(3)
	Re1-O2	2,236(9)		
	Re1-N1	2,177(8)	N3-N2-C3-N1	0,6 (17)
	Re1-N5	2,17(1)	C3-N2-N3-C1	-6,7(15)
	Re2-O1	2,118(7)		
	Re2-N4	2,19(1)		
	Re2-N6	2,285(8)		
	Re3-N2	2,17(1)		
	Re3-C10	2,19(1)		

reportados en la literatura²⁷. Las distancias C2-O1 = 1,44(1) Å, C2-C1 = 1,51(1) Å, C2-C4 = 1,51(2) Å y C2-N1=1,48(1) Å son similares a los valores encontrados para los enlaces simples²⁷.

El cambio en la hibridación de C2 conduce a una pérdida de la aromaticidad en el anillo de triazina y la formación de una carga negativa, la cual es localizada en el sistema pentadienílico N1-C3-N2-N3-C1 como se muestra en la figura 2. Las distancias de enlace C-N y N-N (Tabla 3) están distorsionadas si se compara con otros ligandos similares¹⁸. Sin embargo, dichos valores se encuentran en el rango de los enlaces dobles reportados para los complejos $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}(\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{ON}_6)]^8$, $[\text{Hg}_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_4(\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_6)]^{28}$ y $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_6 \cdot \text{HBr})]^{2+29}$. El fragmento N1-C3-N2-N3-C1 es casi planar con una desviación media de $\pm 0,027$ Å, lo cual es también indicativo de la presencia del sistema pentadienílico.

La carga negativa es compensada por una carga positiva localizada en átomo de Re2, de tal manera que el complejo **2** puede ser considerado como un zwitterion. Re2 está enlazado a dos anillos piridínicos y a un grupo OH. Las distancias Re2-N6 = 2,285(8) Å y Re2-N4 = 2,19(1) Å son más largas si se comparan con el compuesto análogo $[\text{PdCl}_2(\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2)]$ (Pd-N1 = 2,013(8) Å; Pd-N2 = 2,020(7) Å)³⁰ a la vez que la distancia Re2-O1= 2,118(7) Å es más corta. Adicionalmente, los ángulos de enlace N4-Re2-N6 = 79,0(3)°; O1-Re2-N4 = 76,3(3)° y O1-Re2-N6 = 84,1(3)° son menores a 90° mientras que el resto son mayores de 100°. Basado en ello, se establece que el átomo de Re2 tiene un entorno octaédrico distorsionado. Como se muestra en la figura 2, el modo de coordinación sobre Re2 genera un biciclo de cinco y seis miembros con el átomo metálico en la esquina y el átomo de oxígeno del grupo OH como cabeza de puente.

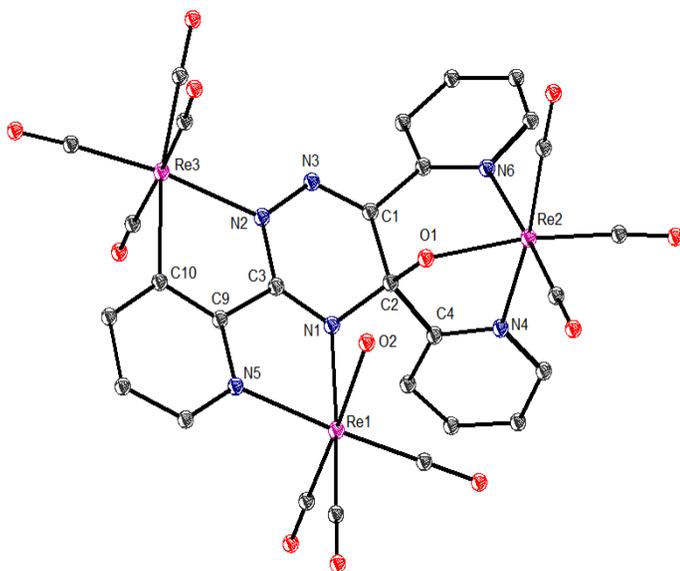
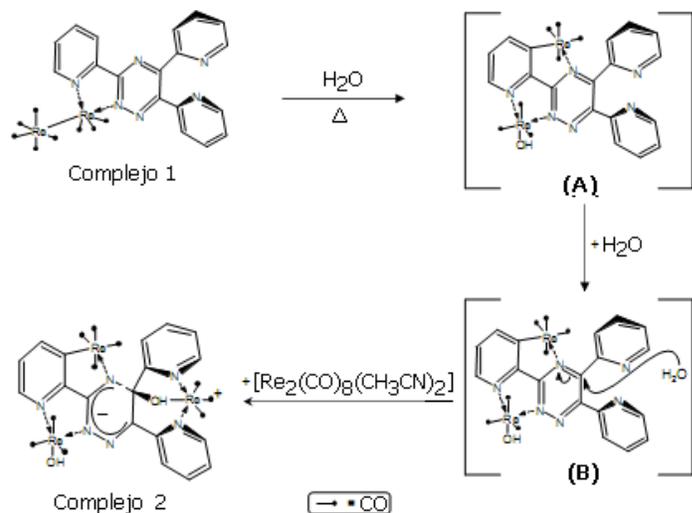


Fig. 2: Representación ORTEP (elipsoides probabilidad 50 %) para el complejo $[\{\text{Re}(\text{CO})_4\} \{\text{Re}(\text{CO})_3\text{OH}\} \{\text{Re}(\text{CO})_3\}(\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{ON}_6)]_2$

Con respecto a Re1, éste presenta enlazado a los nitrógenos piridínico y triazínico (N5 y N1, respectivamente) en las posiciones ecuatoriales mientras que el grupo OH está coordinado axialmente. Probablemente, la existencia del grupo OH se deba al agua presente en el medio de reacción. Re1 completa su esfera de coordinación con tres grupos CO terminales. Por su parte, el átomo de Re3 exhibe un enlace metal-carbono, debido a la activación C-H del anillo de piridina. En este caso, los enlaces Re3-C10 y Re3-N2 están ubicados en la posición ecuatorial. La coordinación del ligando sobre Re1 y Re3 forma dos metalociclos de cinco miembros fusionados por el enlace C3-C9. Ambos metalociclos son casi coplanares con un ángulo de 4,49° entre ellos.

La estructura de rayos-X confirma la presencia de dos grupos OH localizados en Re1 y Re2, los cuales fueron observados inicialmente en el espectro de RMN ¹H. La ubicación de dicha señal en campos bajos (7,16 ppm) puede ser originada por la orientación de los grupos OH dentro del cono desapantallante generado por la carga negativa en el anillo de triazina.

En el esquema 2 se muestra la reacción más plausible para la formación del zwitterion **2**, con presencia de agua en el medio de reacción. Cuando la reacción entre el agregado lábil $[\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ y el **2TPT** es llevada a cabo en diclorometano a temperatura ambiente por 24 h, el único producto obtenido es el complejo **1** $[\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_6)]$ en un 37 % de rendimiento. Esto es indicativo de que el primer paso que ocurre es la coordinación del ligando en forma quelato sobre el agregado. Al incrementar la temperatura de reacción se favorece el clivaje del enlace Re-Re así como la activación C-H del anillo de piridina y la coordinación de la triazina sobre la unidad $\text{Re}(\text{CO})_x$ (**A**). La coordinación del ligando a dos centros metálicos en bajo estado de oxidación conduce a la desestabilización del anillo de triazina, como consecuencia de un aumento de su deficiencia electrónica, tal



Esquema 2: Posible esquema de formación del complejo **2**

y como ha sido reportado por Chen y colaboradores⁸. De esta forma, el anillo de triazina es susceptible a un ataque nucleofílico por parte del H₂O (**B**). La coordinación del tercer átomo de renio ocurre por la presencia de otra molécula de agregado lábil [Re₂(CO)₈(CH₃CN)₂]. El cambio de hibridación de C2 permite que los grupos 2-piridil y OH puedan enlazarse a Re2, generando un biciclo fusionado como se muestra en la estructura cristalina (figura 2). En la literatura se pueden encontrar ejemplos donde los ligandos experimentan reacciones de metoxilación, hidroxilación y otros ataques nucleofílicos en solución, promovidos por la coordinación sobre centros metálicos³¹.

El espectro de UV-Vis de **2** exhibe 3 bandas, en donde la de menor energía (456,95 nm) es asociada con la transición $d_{\pi} \rightarrow \pi_L^*$ mientras que la banda en 280,0 nm corresponde a la transición $\pi_L \rightarrow \pi_L^*$. La presencia de una banda en 350,0 nm confirma la existencia de la carga negativa, la cual es característica de especies reducidas en procesos de un electrón (*one-electron process*). El rendimiento cuántico de fluorescencia es bajo ($\Phi_f = 3,549 \times 10^{-4}$) y dado que el compuesto posee un ligando diferente, no puede ser comparado con el complejo **1** pues no están estructuralmente relacionados. Sin embargo, debido a la presencia de los átomos de renio en el complejo, podría postularse que el camino de relajación favorecido sería la fosforescencia como ha sido reportado con anterioridad²⁶.

Conclusiones

Hasta donde tenemos conocimiento, este trabajo es el primer reporte en la literatura sobre la reactividad de 2,5,6-tris(2-piridil)-1,2,4-triazina **2TPT** con agregados octacarbonílicos de direnio. En todos los complejos obtenidos, la coordinación ocurre mediante los anillos piridínicos y triazínico, con el consecuente desplazamiento a campos bajos de las señales correspondientes. En el complejo **1**, el ligando presenta un modo de coordinación quelato mediante el fragmento 2-piridil-1,2,4-triazina. Para el complejo **2**, se obtiene un nuevo ligando en donde el anillo de triazina ha perdido la aromaticidad, ubicando una carga negativa que es compensada por un átomo de Re⁺, por lo que se puede considerar este compuesto como un zwitterión. Probablemente, la formación del enlace C-O en el anillo de triazina es producto del ataque nucleofílico del agua presente, promovido por la coordinación del ligando **2TPT** sobre más de un centro metálico en bajo estado de oxidación. El complejo **2** es el primer ejemplo encontrado en donde el modo de coordinación permite la formación de un biciclo de cinco y seis miembros con un átomo metálico en una esquina y un oxígeno como cabeza de puente. Los bajos valores de fluorescencia indican que los complejos **1** y **2** no son buenos candidatos para nuevas pruebas fotofísicas sobre transferencia electrónica o de energía. Sin embargo, actualmente estamos adelantando

ensayos para caracterizar la posible relajación por la ruta fosforescente y su potencial aplicación en la optoelectrónica.

Agradecimientos

Los autores queremos agradecer al Laboratorio de Fotoquímica del IVIC y al Laboratorio Nacional de Difracción de Rayos-X, proyecto LAB-97000821, a FONACIT (Venezuela) por los proyectos S1-2001000665 y LAB-97000665, y al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico (UCV) por el proyecto CDCH PG03-12-4866-2001.

Referencias

1. B Therrien, C Saïd-Mohamed, G Süß-Fink. Mononuclear arene ruthenium complexes containing 5,6-diphenyl-3-(pyridine-2-yl)-1,2,4-triazine as chelating ligand: Synthesis and molecular structure. *Inorg. Chim. Acta*, **361(9-10)**, 2601-2608 (2008).
2. MJ Janmohamed, GH Ayres GH. Spectrophotometric determination of cobalt with 2,4,6-tris(2'-pyridyl)-s-triazine. *Anal. Chem.*, **44(14)**, 2263-2268 (1972).
3. RS Vagg, RN Warren, EC Watton. Bivalent cobalt complexes of 2,4,6-Tri(2'-pyridyl)-1,3,5-triazine. *Austral. J. Chem.*, **22(1)**, 141-152 (1969).
4. EI Lerner, SJ Lippard. 2,4,6-Tris(2-pyrimidyl)- and 2,4,6-tris(2-pyridyl)-1,3,5-triazines hydrolyze in the presence of copper(II) to form a novel bis(aryl)carboximidato chelate complex. *J. Am. Chem. Soc.*, **98(17)**, 5397-5398 (1976).
5. EI Lerner, SJ Lippard. Hydrolysis reactions of 2,4,6-tris(2-pyrimidyl)- and 2,4,6-tris(2-pyridyl)-1,3,5-triazines with divalent copper. Structure of a bis(2-pyrimidylcarbonyl)amino copper(II) complex. *Inorg. Chem.*, **16(6)**, 1546-1551 (1977).
6. NC Thomas, BL Foley, AL Rheingold. Ruthenium carbonyl complexes of 2,4,6-tris(2-pyridyl)-1,3,5-triazine. Crystal structure of methoxide-substituted [μ -2,4,6-tris(2-pyridyl)-1,3,5-triazine]bis[dicarbonyldichlororuthenium(II)]. *Inorg. Chem.*, **27(19)**, 3426-3429 (1988).
7. P Paul P, B Tyagi, AK Bilakhiya, P Dastidar, E Suresh. Metal-Assisted Unusual Hydroxylation at the Carbon Atom of the Triazine Ring in Dinuclear Ruthenium(II) and Osmium(II) Complexes Bridged by 2,4,6-Tris(2-pyridyl)-1,3,5-triazine: \square Synthesis, Structural Characterization, Stereochemistry, and Electrochemical Studies. *Inorg. Chem.*, **39(1)**, 14-22 (2000).
8. X Chen, FJ Femia, JW Babich, JA Zubieta. Rhenium(I) Carbonyl Complexes of 2,4,6-Tris(2-pyridyl)-1,3,5-triazine (TPT). Rhenium(I)-Promoted Methoxylation of the Triazine Ring Carbon Atom in Dinuclear Rhenium Complexes. *Inorg. Chem.*, **40(12)**, 2769-2777 (2001).
9. SM Zendaoui, B Zouchoune. Molecular properties and electronic structure of phenazine ligand in binuclear molybdenum and manganese metal complexes: A density functional theory study. *Polyhedron*, **51**, 123-131 (2013).
10. CN Carlson, JM Veauthier, KD John, DE Morris. Electronic and Magnetic Properties of Bimetallic Ytterbocene Complexes: The Impact of Bridging Ligand Geometry. *Chem. Eur. J.*, **14(2)**, 422-431 (2008).

11. O Johansson, L Eriksson L, R Lomoth. Pd-catalyzed diarylation of aniline: a way to a non-linear bis(terpyridyl) ligand providing increased electronic communication. **J. Chem. Soc., Dalton Transactions**, **28**, 3649-3651 (2008).
12. B Machura, R Kruszynski, J Kusz. X-ray structure, spectroscopic characterisation and DFT calculations of the $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dppt})\text{Cl}]$ complex. **Polyhedron**, **26(8)**, 1590-1596 (2007)
13. B Machura B, R Kruszynski, J Kusz, J Kłak, J Mroziński. Novel rhenium(III) complexes with 5,6-diphenyl-3-(2-pyridyl)-1,2,4-triazine: X-ray structures and DFT calculations for $[\text{ReCl}_3(\text{OPPh}_3)(\text{dppt})]$ and $[\text{ReCl}_3(\text{PPh}_3)(\text{dppt})]$ complexes. **Polyhedron**, **26(15)**, 4427-4435 (2007).
14. S Das. Synthesis and characterization of new imidorhenium(V) and imidorhenium(VI) complexes of pyridyltriazines and pyrazinyltriazine with halide coligands including rare iodide. **Inorg. Chim. Acta**, **361(9-10)**, 2815-2820 (2008).
15. KY Kim, RT Farley, KS Schanze. An Iridium(III) Complex that Exhibits Dual Mechanism Nonlinear Absorption. **J. Phys. Chem. B**, **110(35)**, 17302-17304 (2006).
16. S Roy, T Blane, A Lilio, CP Kubiak. Non-innocent ligand reservoirs for reducing or oxidizing equivalents in carbonyl-rhenium(I) complexes: 1,1' Bis(diphenylphosphino) ferrocene (dpfp) and bis-triazinyl-pyridine (BTP). **Inorg. Chim. Acta**, **374(1)**, 134-139 (2011).
17. E Cariati, M Pizzotti, D Roberto, F Tessore, R Ugo. Coordination and organometallic compounds and inorganic-organic hybrid crystalline materials for second-order non-linear optics. **Coordination Chemistry Reviews**, **250(11-12)**, 1210-1233 (2006).
18. MC Goite, RA Machado, AJ Arce, Y De Sanctis, Y Otero, T Gonzalez. Isomeric clusters $[\text{HOs}_3(\text{CO})_{10}(\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{N}_6)]$ obtained from the reaction of $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ with new trispyridyl-1,2,4-triazines. **Inorg. Chim. Acta**, **383**, 125-131 (2012).
19. DD Perrin, WLF Armarego. Purification of Laboratory Chemicals. Tercera edición, Pergamon Press: Oxford, Reino Unido (1988)
20. S Top, M Gunn. Synthetic, structural, and reactivity studies of dirhenium carbonyl complexes of 17α -ethynylestradiol and phenylacetylene: variable-temperature ^{13}C NMR spectra and x-ray crystal structure of $(\mu\text{-H})(\mu\text{-C}\equiv\text{C-R})\text{Re}_2(\text{CO})_7(\text{MeCN})$. **Organometallics**, **11(3)**, 1201-1209 (1992).
21. SMART and SAINT Software for CCD Diffractometers, Version 6.1, Bruker AXS, Madison, WI (2000).
22. Rigaku/MS, Inc., CRYSTALCLEAR, Software Users Guide, version 1.3.6, The Woodlands, TX, USA (2000).
23. Bruker. SHELXTL-NT. Version 5.1 Bruker AXS Inc., Madison, Wiscosin, USA (1998).
24. AL Spek. Single-crystal structure validation with the program PLATON. **J. App. Crystal.**, **36**, 7-13 (2003).
25. RA Machado, MC Goite, D Rivillo, Y De Sanctis, AJ Arce, AJ Deeming, L D'Ornelas, A Sierralta, R Atencio, T González, EJ Galarza. Reactivity of 2,3-bis(2 pyridyl) pyrazine with $[\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{CH}_3\text{CN})_2]$: Molecular structures of $[\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_4)]$ and $[\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_4)\text{Re}_2(\text{CO})_8]$. **J. Organomet. Chem.**, **692**, 894-902 (2007).
26. YE Li, YM Cheng, CC Hsu, PT Chou, GH Lee. Neutral RuII-Based Emitting Materials: A Prototypical Study on Factors Governing Radiationless Transition in Phosphorescent Metal Complexes. **Inorg. Chem.**, **45(20)**, 8041-8051 (2006).
27. FH Allen, O Kennard, DG Watson, L Brammner. Tables of bond lengths determined by X-ray and neutron diffraction. Part 1. Bond lengths in organic compounds. **J. Chem. Soc., Perkin Transactions**, **2(12)**, S1-S19 (1987).
28. J Halfpenny, RWH Small. Structure of μ -[2,4,6-tri(2-pyridyl)-1,3,5-triazine]-bis[bis(trifluoroacetato)mercury(II)]. **Acta Crystal. B**, **B38**, 939-942 (1982).
29. AG Barclay, RS Vagg, EC Watton. The crystal and molecular structure of triaqua[2,6-bis(2'-pyridyl)-4-(2'-pyridinio)-1,3,5-triazine]nickel(II) bromide monohydrate. **Acta Crystal. B**, **B33**, 3487-3491 (1977).
30. OS Jung, SH Park, YJ Kim, YA Lee, HG Jang, U Lee. Synthesis, structure, and thermal behavior of discrete Co(II), Ag(I), and Pd(II) complexes with 2,3-bis(2-pyridyl)quinoxaline. Insight into coordination modes. **Inorg. Chim. Acta**, **312(1-2)**, 93-99 (2001).
31. A Cantarero, JM Amigó, J Fauls, M Julve, TJ Debaerdemaeker. Copper(II)-assisted hydrolysis of 2,4,6-tris(2-pyridyl)-1,3,5-triazine. Part 1. Crystal structures of [bis(2-pyridylcarbonyl)amido](2-pyridylformamide)-copper(II) perchlorate monohydrate and [bis(2-pyridylcarbonyl)amido]-copper(II) perchlorate. **J. Chem. Soc., Dalton Trans.**, **8**, 2033-2039 (1988).