

Informe final publicable de proyecto

Materiales magnéticos moleculares basados en compuestos heterotrimetálicos Re-3d-4f

Código de proyecto ANII: FCE_1_2021_1_167507

Fecha de cierre de proyecto: 01/12/2025

ROJAS DOTTI, Carlos Alberto (Responsable Técnico - Científico)

GONZÁLEZ HARTJE, Ricardo (Co-Responsable Técnico-Científico)

LLORET PASTOR, Francisco (Investigador)

LOACES ELISSALDE, Aparicio (Investigador)

VALIERO RODRIGUEZ, Santiago (Investigador)

UNIVERSIDAD DE LA REPÚBLICA. FACULTAD DE QUÍMICA (Institución Proponente) \\ UNIVERSIDAD DE VALENCIA, INSTITUTO DE CIENCIA MOLECULAR (ICMOL) \\ FACULTAD DE QUÍMICA. FUNDACIÓN PARA EL PROGRESO DE LA QUÍMICA

Resumen del proyecto

La relajación lenta de la magnetización observada en compuestos de coordinación discretos (moléculas imán, SMMs), que muestran histéresis magnética de origen molecular y efecto túnel de la magnetización, ha generado un intenso interés en la comunidad científica. Las potenciales aplicaciones en computación cuántica o espintrónica, han guiado la investigación en el Magnetismo Molecular. Los estudios realizados hasta el momento comprenden compuestos basados en iones de metales 3d y lantánidos (Ln), tanto mononucleares como polinucleares homo y heterometálicos. Pese a las características que los hacen excelentes candidatos para el desarrollo de nuevos sistemas de interés, son comparativamente escasos los estudios magnéticos sobre compuestos de los iones 4d y 5d. En este contexto, desde hace varios años nos hemos dedicado al estudio de compuestos heterodimetálicos de renio(IV) e iones-3d. Del mismo modo, recientemente sintetizamos y estudiamos los primeros compuestos heterometálicos Re(IV)-Ln(III) a partir del uso de precursores carboxilados de renio. Tomando en cuenta los resultados ya obtenidos, en este proyecto nos proponemos avanzar hacia el estudio de compuestos heterotrimetálicos Re-3d-Ln. Esto generará la posibilidad de estudiar una gran variedad de nuevas topologías de espín, buscando estados de espín elevados y alta anisotropía que puedan contribuir al desarrollo de nuevos SMMs. Asimismo, la síntesis de moléculas conteniendo tres diferentes iones paramagnéticos, junto con la caracterización magnetoestructural de estas especies, representan un desafío muy interesante a nivel experimental y teórico, con posibles repercusiones positivas para el área de los materiales multifuncionales.

Ciencias Naturales y Exactas / Ciencias Químicas / Química Inorgánica y Nuclear / Química de coordinación

Palabras clave: Magnetismo molecular / Imanes Moleculares / Química de Coordinación /

Antecedentes, problema de investigación, objetivos y justificación.

La investigación en magnetismo molecular ha ganado gran impulso a partir del descubrimiento de los llamados Single-Molecule Magnets (SMMs), compuestos de coordinación discretos que muestran relajación lenta de la magnetización, histéresis magnética de origen molecular y fenómenos de efecto túnel cuántico [1–12]. Estas propiedades abren la puerta a futuras aplicaciones en tecnologías como la computación cuántica y la espintrónica, y han motivado una intensa exploración científica durante las últimas décadas.

Los SMMs pueden ser mono o polinucleares. Frente a las nanopartículas obtenidas por métodos tradicionales de síntesis descendente (top-down), los SMMs presentan ventajas como la uniformidad estructural, solubilidad, posibilidad de cristalización y funcionalización, y la integración de múltiples propiedades en una sola molécula [13–14]. Uno de los casos paradigmáticos es el complejo Mn²⁺, el primer SMM reportado [1], que despertó el interés en sistemas de espín alto y alta anisotropía, atributos esenciales para lograr este comportamiento.

Gran parte de la investigación se ha centrado en compuestos con metales 3d y lantánidos 4f. Dentro de los compuestos polinucleares se ha logrado incorporar hasta 84 centros metálicos [16–43], alcanzando valores extremos de momento magnético (por ejemplo, $S = 91$ en [Ni²⁺Gd³⁺]) [45b]. También se ha avanzado en el estudio de sistemas mononucleares de lantánidos, debido a su fuerte anisotropía, aunque muchos resultan inestables [46].

Frente a esta abundancia de estudios con iones 3d y 4f, se destaca la escasez de investigaciones sobre compuestos con metales 4d y 5d, como el renio (Re). A pesar de que los iones 5d presentan características electrónicas interesantes (alta anisotropía, fuerte interacción espín-órbita), su inclusión en SMMs es poco común. En este marco, el grupo de investigación ha sido pionero en el uso de Re(IV), reportando desde 1999 los primeros compuestos heterodimetálicos Re(IV)-3d, mediante el uso de ligandos puente como oxalato, piridincarboxilatos y polialcoholaminas.

Más recientemente, el grupo sintetizó los primeros compuestos Re(IV)-Ln(III), utilizando precursores carboxilados del renio, como [ReBr²(nicH)]⁺, [ReBr²(inich)]⁺ y [ReBr²(3,4pydcH)]⁺. Estos dieron lugar a estructuras discretas y extendidas, incluyendo especies monodimensionales y clusters hexanucleares. La variedad estructural observada sugiere que los carboxilatos de renio son excelentes bloques de construcción para acceder a nuevas topologías magnéticas.

Este conjunto de resultados positivos justifica avanzar hacia la síntesis de compuestos heterotrimetálicos Re-3d-4f, cuyo estudio podría revelar nuevos mecanismos de acoplamiento magnético y estructuras de espín con anisotropía optimizada.

Problema de investigación

A pesar de los avances recientes en el diseño de SMMs y la exploración de compuestos polinucleares de metales 3d y 4f, la utilización de iones 5d sigue siendo muy limitada. Específicamente, los compuestos trimetálicos con Re(IV) como componente estructural y magnético permanecen casi inexplorados. Esta ausencia representa tanto una limitación conceptual como una oportunidad experimental.

Se plantea entonces el problema central de esta investigación: ¿es posible desarrollar compuestos heterotrimetálicos Re-3d-4f con estructura y propiedades magnéticas novedosas mediante el uso de precursores carboxilados de renio como ligandos periféricos?

A partir de esta pregunta se articulan las siguientes hipótesis:

El uso de Re(IV) carboxilado permitirá acceder a estructuras desconocidas y potenciará la anisotropía magnética al incorporar un portador de espín $S = 3/2$ con fuerte acoplamiento espín-órbita.

La estrategia de síntesis “one pot”, combinando en una sola etapa los iones metálicos 3d y 4f con los precursores de Re(IV), posibilitará obtener tanto especies discretas como extendidas, con diversidad de nuclearidades y topologías.

Las interacciones magnéticas resultantes entre Re–3d, Re–4f y 3d–4f darán lugar a nuevos mecanismos de relajación lenta de la magnetización, potencialmente observables mediante técnicas de susceptibilidad AC.

Objetivos

Objetivo general

Obtener, caracterizar estructuralmente y estudiar las propiedades magnéticas de compuestos heterotrimetálicos que incluyan Re(IV), metales 3d y lantánidos 4f.

Objetivos específicos

Síntesis de compuestos Re–BS(3d–4f) a partir de precursores como $[\text{ReBr}(\text{nicH})]?$, $[\text{ReBr}(\text{inich})]?$ y $[\text{ReBr}(3,4\text{pydcH})]?$, desarrollando condiciones que permitan obtener productos en cantidades superiores a 15 mg con pureza y cristalización adecuada para análisis por DRX.

Obtención de clusters oxoheterometálicos con diferentes topologías y nuclearidades, explorando el uso de bases de Schiff y polialcoholaminas como ligandos puente.

Caracterización estructural y magnética mediante técnicas como difracción de rayos X, espectroscopía IR, análisis elemental y magnetometría SQUID en DC y AC.

Establecimiento de correlaciones magnetoestructurales, evaluando los parámetros magnéticos derivados de las medidas experimentales para entender el origen de las propiedades observadas.

Justificación

Relevancia científica

El proyecto aborda un área de frontera dentro del magnetismo molecular, al introducir sistemáticamente al ion Re(IV) como componente estructural y magnético en sistemas polimetálicos. Hasta ahora, los compuestos heterotrimetálicos Re–3d–4f son prácticamente inexistentes en la literatura. Esta ausencia se debe, en parte, a la complejidad sintética, pero también a la falta de protocolos robustos para modular su topología y nuclearidad.

La propuesta explora una estrategia sintética innovadora (síntesis “one pot”) para formar directamente el núcleo 3d–4f, con el ligando de Re(IV) como componente periférico. Esta aproximación se aparta de los métodos tradicionales por etapas, comunes en la química de coordinación y de polioxometalatos, y podría facilitar la obtención de familias completas de compuestos magnéticos con propiedades regulables.

Potencial innovador

El uso de Re(IV) introduce un centro paramagnético con características únicas: fuerte anisotropía, gran momento magnético y posibilidad de múltiples estados redox. Además, el acoplamiento con lantánidos y metales 3d permitiría estudiar una vasta gama de interacciones magnéticas: Re–3d, Re–4f y 3d–4f, así como su influencia en la relajación de la magnetización.

Estos estudios podrían sentar las bases para una nueva generación de SMMs con desempeño mejorado, y eventualmente para aplicaciones en materiales moleculares funcionales, sensores magnéticos, o plataformas experimentales para computación cuántica.

Impacto académico y formativo

El proyecto se inscribe en una línea de trabajo consolidada en la Facultad de Química (UDELAR), liderada por R. González desde 1997. Esta línea ha contribuido significativamente al estudio del magnetismo molecular en compuestos de coordinación. El presente proyecto permitirá fortalecer esta línea mediante:

La incorporación de un becario de posgrado y un estudiante avanzado, asegurando la formación de recursos humanos en química inorgánica y magnetoquímica.

La participación activa de Carlos Rojas, responsable del proyecto, quien retornó al país tras completar un doctorado en nanociencia en el

ICMol (Valencia), bajo la supervisión del Prof. Lloret.

La vinculación internacional con grupos de referencia, asegurando el acceso a técnicas especializadas y promoviendo la circulación de conocimiento.

Relevancia para el sistema científico nacional

Además de la contribución académica, el proyecto impulsa la repatriación de científicos altamente capacitados, promoviendo su inserción definitiva en el sistema nacional. Esta dimensión estratégica refuerza el carácter estructurante de la propuesta, en sintonía con las políticas de fortalecimiento del sistema científico uruguayo.

Metodología/Diseño del estudio

El proyecto propuso un abordaje sintético innovador para la obtención de compuestos heterotrimetálicos que integraran un precursor de renio(IV) (Re), un metal de transición 3d, y un lantánido (Ln). La estrategia principal consistió en utilizar complejos carboxilados de Re(IV) como metaloligandos periféricos, capaces de modular la estructura y las propiedades magnéticas de compuestos polinucleares con núcleo oxometálico. Para ello se emplearon dos enfoques sintéticos: la síntesis en etapas y la síntesis "one pot", ambas orientadas a producir compuestos cristalinos con alta pureza estructural.

Hipótesis experimental

La hipótesis de base sostuvo que la integración de complejos de Re(IV) funcionalizados con ligandos carboxilato permitiría obtener nuevos compuestos heterotrimetálicos con topologías novedosas, estructuras oxometálicas y propiedades magnéticas mejoradas. Se consideró que la participación del Re(IV) como centro paramagnético con espín $S = 3/2$ y alta anisotropía induciría efectos sinérgicos en la relajación lenta de la magnetización, especialmente por su interacción con centros 3d y 4f.

Estrategia sintética

A) Síntesis de precursores $[\text{ReBr}(\text{HnL})]$?

La preparación de los complejos de renio se realizó mediante reacción de sustitución sobre $[\text{ReX}]^{2+}$ en medio isopropanol-acetona. Esta metodología, ya validada por el equipo, se había utilizado con éxito en la síntesis de complejos de Re(IV) con diazinas y piridincarboxilatos sustituidos.

B) Síntesis por etapas

Se procedió primero a la preparación del compuesto bimetálico 3d–4f (denominado BS(3d–4f)), para luego hacerlo reaccionar con el precursor $[\text{ReBr}(\text{HnL})]$?. Esta estrategia había demostrado ser efectiva para compuestos similares obtenidos previamente a partir de $[\text{ReBr}(3,5\text{pydcH})]$?

C) Síntesis "one pot"

Este enfoque alternativo e innovador implicó la mezcla simultánea de los tres componentes metálicos en una sola etapa: sales simples de los iones 3d y Ln junto con el precursor de Re(IV), en presencia de una base y un ligando puente (como una polialcoholamina). Se esperaba que el núcleo oxometálico se formara entre los iones 3d y Ln, mientras que el Re(IV) se localizara en la periferia de la estructura, coordinado a través de los carboxilatos. Esta vía sintética era poco común en la literatura, y no se habían reportado sistemas con esa topología utilizando Re(IV) como ligando periférico.

Condiciones experimentales

Se priorizó la obtención de productos cristalinos en cantidades mayores a 15 mg, para permitir su caracterización completa.

La pureza fue verificada mediante difracción de rayos X (DRX) de polvo, y las estructuras se resolvieron mediante DRX de monocristal.

Se utilizaron distintas combinaciones de ligandos auxiliares, como polialcoholaminas, para modular la dimensionalidad y nuclearidad de los sistemas.

Las síntesis se realizaron en el Laboratorio de Química Inorgánica de la Facultad de Química (UDELAR), que disponía de los insumos, reactivos y equipamiento necesarios.

Caracterización analítica y estructural

Se aplicó un conjunto completo de técnicas para confirmar estructura y composición:

Espectroscopía IR y UV-vis, para verificar la presencia de los ligandos esperados.

Análisis elemental y EDX, para cuantificar composición y verificar pureza.

Difracción de rayos-X de polvo, como control de fase y evaluación de pureza cristalina.

Difracción de rayos-X de monocristal, para determinar la estructura tridimensional de los compuestos obtenidos.

Para las tareas de caracterización estructural se contó con colaboración internacional, particularmente con los grupos del Prof. Lloret (ICMol, Valencia), Prof. Speziali (UFMG, Brasil) y Prof. Armentano (Università della Calabria, Italia).

Estudio de propiedades magnéticas

Las propiedades magnéticas fueron estudiadas mediante magnetometría con los siguientes equipos:

Magnetómetro SQUID, para medidas en campo constante (DC).

Sistema PPMS, para medidas en campo alterno (AC) y análisis dependientes de la frecuencia y temperatura.

Estas medidas permitieron:

Determinar los parámetros magnéticos fundamentales: momento efectivo, temperaturas características y campos críticos.

Detectar fenómenos de relajación lenta de la magnetización, indicativos del comportamiento tipo SMM.

Estimar las interacciones magnéticas Re–3d, Re–4f y 3d–4f.

Las experiencias se realizaron parcialmente en el Instituto de Ciencia Molecular (ICMol) bajo la supervisión del Prof. Lloret. También se contempló una estancia breve del responsable del proyecto (Carlos Rojas) para acompañar directamente las tareas experimentales.

Análisis magnetoestructural

Una vez obtenidos los datos magnéticos y estructurales, se procedió al análisis comparativo magnetoestructural:

Se graficaron curvas de magnetización y susceptibilidad en función de temperatura, campo y frecuencia.

Se ajustaron modelos teóricos para correlacionar geometría de coordinación, distancias intermetálicas y orientación de anisotropías con los comportamientos magnéticos observados.

Se utilizaron programas de simulación como PHI para realizar ajustes de los datos experimentales y determinar parámetros como el acoplamiento magnético y el desdoblamiento axial.

Este análisis permitió validar o refutar las hipótesis planteadas respecto a las interacciones sinérgicas entre los tres tipos de centros metálicos, con el objetivo de identificar moléculas con potencial como SMMs optimizados.

Resultados, análisis y discusión

Las actividades realizadas se centraron principalmente en la síntesis y caracterización de compuestos mononucleares de renio, su uso como metaloligandos en la obtención de compuestos heterodimetálicos (Re–3d, Re–4f) y la posterior incorporación del tercer ion metálico para alcanzar sistemas heterotrimetálicos Re–3d–4f. También se abordó el desarrollo de compuestos oxoheterometálicos multinucleares, tanto mediante protocolos tradicionales como a través de estrategias sintéticas innovadoras. A continuación, se detallan los principales resultados y hallazgos obtenidos.

1. Optimización sintética de precursores mononucleares de renio

Uno de los primeros logros del proyecto fue la mejora en la síntesis de compuestos mononucleares de renio del tipo [ReBr₅(HL)]-, donde HL representa distintos ligandos carboxilatos o heteroaromáticos. Aunque estos compuestos habían sido previamente reportados por el grupo, no se contaba con condiciones de síntesis que garantizaran rendimientos reproducibles y adecuados.

En este contexto, la becaria de posgrado, Lic. Maite Martirena, logró optimizar los procedimientos para obtener de forma consistente los compuestos:

(NBu₄)[ReBr₅(Hinic)]-

(NBu₄)[ReBr₅(Hnic)]-

Estos complejos fueron aislados como sales de tetrabutilamonio o tetrafenilfosfonio, y se llevó a cabo su caracterización estructural por difracción de rayos X de monocristal, además de técnicas como espectroscopía infrarroja y análisis elemental. La caracterización magnética, realizada por magnetometría SQUID, confirmó el comportamiento esperado para especies mononucleares de renio(IV), magnéticamente aisladas tanto a alta como a baja temperatura.

2. Desarrollo de compuestos heterodimetálicos Re–3d y Re–4f

A partir de los compuestos mononucleares optimizados, se avanzó hacia la síntesis de complejos heterodimetálicos en dos líneas paralelas: Re–3d (metales de transición) y Re–4f (lantánidos). La estrategia fue de síntesis por etapas: en una primera fase se ensayaron diversas condiciones de reacción para formar complejos dinucleares, antes de incorporar el tercer metal.

Para la síntesis de compuestos Re–3d se utilizó el ligando N,N-bis[(2-hydroxy-3-methoxyphenyl)methylidene]hydrazine (BS), y como alternativa el ligando tipo salen, bien conocidos por su capacidad para coordinar metales de transición. Se probaron diversas variables sintéticas: proporciones estequiométricas, orden de adición de los reactivos, preformación de complejos BS–M, y mezclas de solventes.

Se obtuvieron varios compuestos Re–BS(3d) con Mn(II), Fe(II), Ni(II) y Cu(II), los cuales fueron caracterizados por IR, análisis elemental y EDX acoplado a microscopía electrónica de barrido. De esta serie, se logró determinar la estructura cristalina de al menos dos compuestos relevantes: (NBu₄)₂{Mn₄[ReBr₄(inic)]₂(BS)₃(MeOH)₆} y {Ni₃[ReBr₄(inic)](BS)₃(MeOH)₄}

Estos resultados constituyeron una validación experimental clave para la viabilidad de construir sistemas trimetálicos a partir de metaloligandos de renio.

Cabe destacar que se evidenció un comportamiento no homogéneo entre distintos precursores de renio, aun cuando sus estructuras y funcionalización eran similares. Por ejemplo, (NBu⁺)[ReBr⁻(H₂Nic)] y (NBu⁺)[ReBr⁻(H₂Nic)] mostraron resultados divergentes bajo condiciones idénticas, revelando que pequeñas diferencias estructurales influyen drásticamente en la formación de especies supramoleculares.

3. Obtención de compuestos Re–4f y primeras estructuras heteropolimetálicas

Simultáneamente, se trabajó en la síntesis de complejos Re–4f, a partir de los mismos precursores y utilizando diversos iones lantánidos. Se lograron aislar 14 compuestos distintos, los cuales fueron caracterizados analíticamente por IR, EDX y análisis elemental. Actualmente, estas muestras están siendo analizadas estructuralmente mediante DRX de monocristal, y se prevé la posterior realización de estudios magnéticos.

El análisis cristalográfico reveló una arquitectura con dos centros de lantánido y cuatro unidades de renio periféricas en toda una familia de compuestos, lo que representa un avance importante hacia el diseño de familias estructurales homólogas. Según los datos analíticos, se espera que varios de los restantes compuestos Re–4f presenten estructuras análogas.

Si esto se confirma mediante caracterización estructural, se podría establecer toda una familia de compuestos hexanucleares del tipo Re₄Ln₂ con posible interés en propiedades magnéticas cooperativas.

4. Desarrollo de compuestos oxoheterometálicos multinucleares

Paralelamente, se exploró la obtención de compuestos con núcleos oxometálicos utilizando los mismos precursores mononucleares de renio, los cationes 3d Fe(II) y Cr(III) y los iones lantánidos Dy(III), Tb(III), Gd(III), Ho(III) y La(III). Las estrategias de síntesis implementadas han permitido la obtención de un compuesto nonanuclear conteniendo tres iones Fe(III) dispuestos de manera triangular via un puente oxo μ_3 y seis iones Re(IV) periféricos. Este compuesto ha sido caracterizado analíticamente y estructuralmente mediante DRX de monocristal y se encuentra a la espera de su caracterización magnética. Por su parte utilizando Cr(III) se han obtenido complejos heterodimetálicos y heterotrimetálicos conteniendo Re(IV), Cr(III) y Tb(III). Estos compuestos han podido ser caracterizados analíticamente mediante espectroscopía infrarroja y microanálisis de EDS. Se encuentran a la espera de su caracterización estructural y magnética.

Es de absoluta relevancia destacar que la obtención de estos últimos compuestos conteniendo Re(IV) junto a Cr(III) e iones lantánidos constituyen el cumplimiento último de los grandes desafíos sintéticos planteados en este proyecto. Es sólo debido a los contratiempos de disponibilidad de equipos y a que no han sido obtenidos hasta hace muy poco que no se cuenta aún con la caracterización estructural completa de estos compuestos. No obstante, continuaremos trabajando en ello y esperamos que estos estudios puedan ser llevados a cabo a la brevedad.

Conclusiones y recomendaciones

Durante el período de ejecución reportado, se obtuvieron avances sustanciales en todas las líneas de trabajo previstas, cumpliendo gran parte de los objetivos científicos planteados y consolidando la estrategia de diseño y síntesis de compuestos heterometálicos basada en precursores de renio(IV). Se destaca la variedad de sistemas sintetizados y el grado de caracterización alcanzado desde el punto de vista analítico, siendo aún necesario completar la caracterización estructural y magnética.

Se logró optimizar con éxito la síntesis de compuestos mononucleares de renio(IV) del tipo [ReBr₄(HL)]⁻, utilizando ligandos piridin-carboxilato estableciendo protocolos reproducibles y de buen rendimiento. Los compuestos fueron obtenidos como sales cristalinas y caracterizadas estructuralmente por difracción de rayos X de monocristal. Además, fueron caracterizadas espectroscópicamente (IR), mediante análisis elemental y medidas de magnetometría SQUID, confirmando el comportamiento magnético esperado para especies mononucleares aisladas.

En la línea de compuestos heterodimetálicos Re–3d, se sintetizaron y caracterizaron complejos formados con metales de transición Mn(II), Fe(II), Ni(II) y Cu(II). Estas especies, obtenidas mediante procedimientos con ligandos BS y salen, fueron caracterizadas por IR, análisis elemental y EDX. Se determinó la estructura cristalina de al menos dos complejos representativos, validando así la viabilidad de construir sistemas multinucleares a partir de estos metaloligandos. Se evidenció, además, un comportamiento diferencial entre precursores estructuralmente similares, lo que subraya la sensibilidad del ensamblaje supramolecular a pequeñas variaciones en los ligandos del renio.

Se logró aislar 14 compuestos distintos del tipo Re–4f, en los que se incorporaron iones lantánidos como Tb(III), Dy(III), Gd(III), Ho(III) y La(III). Todos estos compuestos fueron caracterizados mediante técnicas analíticas (IR, EDX, análisis elemental), y se encuentran en proceso de análisis estructural por DRX de monocristal. Los primeros resultados obtenidos revelaron estructuras hexanucleares tipo Re₄Ln₂, con geometrías comunes entre distintos miembros de la serie. La confirmación de esta arquitectura a través de la caracterización estructural completa permitiría definir una familia estructural homóloga con potencial interés en magnetismo cooperativo.

En paralelo, se desarrollaron compuestos oxoheterometálicos multinucleares, alcanzando sistemas de notable complejidad estructural. Particularmente destacable es la obtención de un compuesto nonanuclear del tipo Re₆Fe₃, que presenta un núcleo triangular de Fe(III) enlazado mediante puentes μ_3 -oxo, rodeado por seis unidades de Re(IV). Este compuesto fue caracterizado estructuralmente mediante DRX

de monocristal y se encuentra a la espera de su estudio magnético. Su arquitectura lo posiciona como uno de los resultados más relevantes del proyecto.

Asimismo, se sintetizaron compuestos heterodimetálicos y heterotrimetálicos que combinan Re(IV), Cr(III) e iones lantánidos, una de las metas sintéticas más desafiantes del proyecto. Estos sistemas fueron caracterizados analíticamente mediante IR y microanálisis EDS, y su caracterización estructural y magnética está en curso. La obtención misma de estos compuestos representa un hito, ya que la inclusión simultánea de tres iones paramagnéticos —incluyendo uno 5d como el renio— en una arquitectura coordinativa estable era uno de los principales desafíos conceptuales y sintéticos propuestos.

En total, se reporta la síntesis de más de 20 compuestos, incluyendo:

Al menos 2 especies mononucleares de renio plenamente caracterizadas estructural y magnéticamente bajo la formas de sales de tetrabutilamonio y tetrafenilfosfonio.

8 compuestos heterodimetálicos Re–3d, todos con caracterización analítica completa y varios con resolución estructural.

14 compuestos Re–4f, actualmente en análisis estructural, de los cuales varios presentan estructuras tipo Re?Ln?.

Al menos 2 compuestos multinucleares Re–Fe, Re–Cr y Re–Cr–Ln, que representan avances clave y se encuentran en proceso de caracterización magnética.

A pesar de los retrasos asociados a la disponibilidad de equipamiento de difracción de monocristal en Uruguay, la colaboración con grupos internacionales ha permitido continuar con la caracterización estructural y magnética. Se espera que, en los próximos meses, se complete este trabajo pendiente, lo que permitirá el cierre formal del proyecto con la publicación de al menos tres artículos científicos evaluados por pares.

Finalmente, el trabajo realizado ha confirmado la hipótesis de que los complejos carboxilados de Re(IV) son excelentes bloques constructivos para el diseño de arquitecturas heterometálicas altamente definidas, y que su integración con metales 3d y 4f puede dar lugar a nuevas propiedades magnéticas emergentes. El enfoque modular, apoyado en síntesis por etapas y el uso racional de ligandos puente, ha demostrado ser efectivo y reproducible, con potencial para extenderse a otras combinaciones metálicas.

Productos derivados del proyecto

Tipo de producto	Título	Autores	Identificadores	URI en repositorio de Silo	Estado
Artículo científico	Self-assembly of lanthanide-based single-ion magnets (SIMs) into 1D networks via Re(IV)-based metalloligands	Carolina Ferrari-Argachá, Santiago Valiero, Carlos Rojas-Dotti, Aparicio Loaces, Raúl Chiozzzone, Nicolás Moliner, Leopoldo Suescun, Joan Cano, Francesc Lloret, José Martínez-Lillo and Ricardo González	doi.org/10.1039/D5DT01890K	https://hdl.handle.net/20.500.12008/53331	Finalizado
Tesis de maestría	Materiales magnéticos moleculares basados en compuestos heterometálicos de Re(IV), iones 3d y 4f.	Maite Martirena	Beca ANII		En proceso
Póster	Synthesis and characterization of a new Fe3-Re6 oxo-bridged polyheteronuclear complex	Santiago Valiero, Carlos Rojas, Nicolas Moliner, Joan Cano, Ricardo González	https://bmic2024.qui.ufmg.br/	Https://hdl.handle.net/20.500.12381/5414	Finalizado
Póster	Structural and magnetic properties of two	Maite Martirena, A. Grenni,	https://bmic2024.qui.ufmg.br/	Https://hdl.handle.net/20.500.12381/5416	Finalizado

Tipo de producto	Título	Autores	Identificadores	URI en repositorio de Silo	Estado
	complexes based on Re(IV) and 3d metal ions	N. Moliner, J. Cano, L. Suescun, C. Rojas, R. González			
Póster	Estudio experimental y teórico de propiedades magnéticas de compuestos de re-nio(IV) y lantánidos	Santiago Valiero, Nicolás Moliner, José Martínez-Lillo, Joan Cano, Carlos Rojas-Dotti, Ricardo González.	https://www.enaqui9.pedeciba.edu.uy/sobre-el-enaqui	https://hdl.handle.net/20.500.12381/5415	Finalizado
Póster	Caracterización estructural de compuestos de coordinación de Re-Ln obtenidos por modificación estructural de ligando (Ln = lantánido)	M. Martirena Otero, N. Moliner, J. Cano, L. Suescun, C. Rojas, R. González	https://www.enaqui9.pedeciba.edu.uy/sobre-el-enaqui	https://hdl.handle.net/20.500.12381/5417	Finalizado

Referencias bibliográficas

- [1] Sessoli et al, J. Am. Chem. Soc. 115 (1993) 1804
- [2] Sessoli et al, Nature 365 (1993) 141.
- [3] Lis, Acta Cryst., Sect. B36 (1980) 2042
- [4] D. Gatteschi et al, Molecular nanomagnets, Oxford University Press, Usa (2006)
- [5] S.K. Ritter, Chem. & Eng. News: Science & Technology 82 (2004) 29.
- [6] http://www.seagate.com/docs/pdf/whitepaper/TP-549_PerpRecording_Feb-06.pdf (acceso junio 2010)
- [7] J. Mallinson, The foundations of magnetic recording, Academic Press, San Diego, 2012
- [8] R. Sessoli et al, Angew. Chem., Int. Ed. 42 (2003) 268.
- [9] W. Wernsdorfer; R. Sessoli, Science, 284 (1999) 133.
- [10] a) Hendrickson, Long et al, Nano. Lett., 6 (2006) 2014; b) Cornia et al, Phys. Rev. Lett, 96 (2006) 206801.
- [11] a) Ardavan et al, Phys. Rev. Lett. 98 (2007) 057201; b) Leuenberger, Loss, Nature, 410 (2001) 789; c) Troiani et al, Phys. Rev. Lett, 94 (2005) 207208.
- [12] W. Wernsdorfer, Nature Materials, 7 (2008) 179
- [13] A. Cornia, Struct. Bond. 122 (2006) 133;
- [14] Mallah et al. Chem. Comm. (2005) 2020; c) Drillon, et al. Adv. Mater., 17 (2005) 1612.
- [15] Aromí, Brechin, Structure and Bonding, 122 (2006) 1.
- [16] Christou et al, Angew. Chemie, 43 (2004) 2117

- [17] Wieghardt et al, *Angew. Chem.* 96 (1984) 63
- [18] Stamatatos et al *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 9484
- [19] Aubin, Hendrickson et al, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 4991;
- [20] Milios et al, *Angew. Chem., Int. Ed.* 43 (2004) 210
- [21] C.J. Milios et al, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 6215.
- [22] Tasiopoulos et al, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 15274. [23] Brechin et al, *Polyhedron* 22 (2003) 177
- [24] Barra et al, *J. Solid. State. Chem.*, 145 (1999) 484
- [25] Manoli et al, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 6968.
- [26] Brechin et al, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 9710
- [27] Soler et al, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 2156.
- [28] Tasiopoulos et al, *Angew. Chem., Int. Ed.* 43 (2004) 2117.
- [29] Barra et al, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 5302
- [30] Boudalis et al, *Angew. Chem., Int. Ed.* 43 (2004) 2266.
- [31] Benelli et al, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 188.
- [32] Yang et al, *Polyhedron* 22 (2003) 1727
- [33] Bell et al, *Chem. Commun.* (2005) 2808.
- [34] Aromí et al, *Chem. Commun.* (2005) 5038.
- [35] Zhong et al, *Phys. Rev. B* 62 (2000) R9256.
- [36] E.-C. Yang, G. Christou, et al, *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 7382
- [37] M. Murrie, H.U. Gudel, et al, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42 (2003) 4653
- [38] A. Ferguson, M. Murrie, et al, *Chem. Commun.* (2007) 3473.
- [39] Langley et al, *Chem. Commun.* (2005)
- [40] Castro et al, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 2365; b) Powell et al, *Coordination Chemistry Reviews*, 253, 2009, 2328
- [41] Goldberg et al, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 5789.
- [42] Shah et al, *Inorg. Chem.* 47 (2008) 6245 .
- [43] Murugesu et al, *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 4766
- [44] Powell, et al, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 4926.
- [45] a) C. Papatriantafyllopoulou, E. E. Moushi, G. Christou, A. J. Tasiopoulos, *Chem. Soc. Rev.*, 45 (2016), 1597 b) Baniodeh, et al, *npj Quantum Materials* (2018) 10; c) Winpenny et al *Nature Communications* 9, (2018) 2107.
- [46] Mills et al *Nature*, 2017, 548, 439.
- [47] Dunbar et al *Chem. Soc. Rev.*, 40 (2011) 3213.
- [48] a) You et al, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 3708; b) Mironov et al *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 9750.
- [49] J. Martínez-Lillo, J. Faus, et al, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 14218.
- [50] Freedman, Long et al, *Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 2884.
- [51] Dunbar et al, *J. Am. Chem. Soc.*, 129 (2007) 8139.
- [52] Martínez-Lillo et al, *J. Am. Chem. Soc.*, 135 (2013) 13737.
- [53] a) Pedersen et al, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 53 (2014) 1351; b) Rojas-Dotti et al, *Magnetochemistry*, 6 (2020) 20.
- [54] Harris et al, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 3980.
- [55] a) R. Chiozzzone, R. González, et al *Inorg. Chem.* 38 (1999) 4745; b) R. Chiozzzone, R. González, et al, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 4242; c) R. Chiozzzone, R. González, et al, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 1064; d) A. Cuevas, R. Chiozzzone, et al, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 7823; e) A. Cuevas, et al *Dalton Trans.*, (2007) 342; f) González, Chiozzzone, et al, *Inorg. Chem.*, 2012, 51, 5737; g) Martínez-Lillo, et al *Coord. Chem. Rev.* 289–290 (2015) 215; h) González, Chiozzzone, Lloret et al, *Inorganic Chemistry*, v. 42 8 , p. 2512–2518, 2003, i) R. Busch, A. B. Carter, K. F. Konidaris, I. A. Kehne, R. González, C. E. Anson, A. K. Powell, *Chem. Eur. J.*, 26 (2020) 11835.
- [56] R. Chiozzzone, R. González, et al, *Dalton Trans.* (2008) 4585.
- [57] Martínez-Lillo et al, *Chem. Commun.*, 48 (2012) 9242.
- [58] Pejo, Chiozzzone, Lloret, F., González et al, *Chem. Eur. J.*, 21 (2015) 8696.
- [59] M. Andruh, *Chem. Comm* 54 (2018) 3559.
- [60] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, 1993, VCH Publishers, Inc.; Weinheim, Germany.
- [61] A. Sanchis-Perucho, C. Rojas-Dotti, et al, *Dalton Trans.*, 48, (2019) 370
- [62] a) C. Rojas-Dotti, J. Martínez-Lillo, *RSC Adv.*, 7, (2017) 48841; b) P. Tyagi, C. Riso et al, *RSC Adv.* 10, (2020), 13006
- [63] R. González, R. Chiozzzone, F. Lloret, et al, *Polyhedron* 27 (2008) 552.
- [64] R. González, Lloret, Chiozzzone et al, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2016) 1835.
- [65] a) Nesterov et al, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2000) 5469; b) Nesterov et al, *CrystEngComm*, 13 (2011) 5348.
- [66] Chilton, et al, *J. Comput. Chem.* 34 (2013) 1164.

