

## MAGNETO-V1: UM PROGRAMA PARA O CÁLCULO DE CORREÇÕES DIAMAGNÉTICAS E DE MOMENTOS MAGNÉTICOS EFETIVOS

Geraldo Roberto Friedermann, Giovana Gioppo Nunes e Jaísa Fernandes Soares\*

Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, CP 19081, 81531-990 Curitiba-PR

Recebido em 16/6/04; aceito em 30/8/04; publicado na web em 12/11/04

MAGNETO-V1: A PROGRAM FOR THE CALCULATION OF DIAMAGNETIC CORRECTIONS AND EFFECTIVE MAGNETIC MOMENTS. A new computer program has been developed to help the users of force methods for magnetic moment determination. It provides a user-friendly interface for the calculation of corrected magnetic susceptibilities of paramagnetic materials and enables the user to simulate a number of chemical formulations for the sample under study. The program is written in the Perl scripting language and runs on a Unix platform. A web interface for immediate use is freely available at <http://www.quimica.ufpr.br/cgi-bin/mag/mag.cgi>.

Keywords: magnetic moment calculations; Gouy method; diamagnetic corrections.

### INTRODUÇÃO

Historicamente, a susceptibilidade magnética  $\chi$  foi uma das primeiras propriedades empregadas amplamente na caracterização de compostos de coordenação, atendendo a diversos objetivos. No ensino da Química, por exemplo, a medida da susceptibilidade magnética molar e do momento magnético efetivo permite ilustrar conceitos de estrutura eletrônica de forma simples e acessível experimentalmente<sup>1</sup>. Já na pesquisa científica, ela pode fornecer informação fundamental sobre a existência de ligações químicas, a nuclearidade de compostos de coordenação e a ocorrência de interações de troca entre centros magnéticos<sup>2</sup>. O valor do momento magnético efetivo, por sua vez, mesmo quando determinado apenas à temperatura ambiente, pode indicar o número de elétrons desemparelhados na espécie paramagnética, evidenciar estados de spin e informar sobre a dimensão do desdobramento de campo ligante em complexos<sup>3</sup>. O conhecimento das propriedades magnéticas de materiais, tais como anisotropia, permeabilidade, magnetização, remanência e histerese<sup>4</sup>, e de fenômenos magnéticos, como ferromagnetismo, superparamagnetismo, fotomagnetismo e nanomagnetismo<sup>5,6</sup>, entre outros, tem contribuído para o desenvolvimento científico e tecnológico em áreas tão diversas quanto biociências, catálise, química de coordenação e de materiais magnéticos<sup>4,7</sup>. Há ainda uma ligação forte entre o estudo do magnetismo molecular, a química sintética e a química teórica, uma vez que o “design” de compostos com um determinado comportamento magnético depende do entendimento dos mecanismos teóricos dos fenômenos magnéticos<sup>8,9</sup>.

Desde o tempo de Faraday, sabe-se que todas as substâncias são afetadas, em maior ou menor grau, por campos magnéticos externos. Um material diamagnético colocado num campo magnético não-homogêneo tende a ser repellido da região de campo mais forte, enquanto um material paramagnético, nas mesmas condições, tende a ser atraído. Nos métodos de Gouy e de Faraday para a determinação de susceptibilidades magnéticas, esta atração manifesta-se no aumento aparente de massa da amostra paramagnética na presença do campo<sup>10</sup>. No entanto, uma vez que todo material, mesmo paramagnético, possui um diamagnetismo intrínseco cujo efeito opõe-se ao efeito paramagnético, os valores das susceptibilidades determinadas experi-

mentalmente devem receber correções que contrabalançam a contribuição diamagnética inerente à natureza do material analisado.

Esta nota técnica apresenta um programa desenvolvido para o cálculo: (i) da contribuição diamagnética para a susceptibilidade de amostras de composição elementar conhecida, (ii) dos valores corrigidos da susceptibilidade magnética molar, considerando os seus componentes paramagnético e diamagnético e (iii) do momento magnético efetivo das substâncias de interesse. O programa emprega os conceitos de aditividade e de “transferability” (possibilidade de transferência) das contribuições atômicas ou de grupos no cálculo da susceptibilidade magnética total da amostra<sup>11</sup>. Ele foi concebido, nesta primeira versão, para usuários do método de Gouy<sup>10</sup>.

### TEORIA E DEFINIÇÕES

As propriedades magnéticas de complexos de metais do bloco *d* são freqüentemente expressas pelo momento magnético efetivo ( $\mu_{ef}$ ) da amostra, uma vez que esta grandeza tem magnitudes mais convenientes que as da susceptibilidade magnética. Em sistemas “spin-only”, ou seja, em que a contribuição orbital para a susceptibilidade é minimizada ou eliminada pelo efeito do campo ligante, o valor de  $\mu_{ef}$  indica o número de elétrons desemparelhados, a força do campo ligante e a existência de interações antiferromagnéticas e ferromagnéticas entre centros metálicos. Para este cálculo, o programa Magneto-V1 utiliza a equação  $\mu_{ef} = 2,828\sqrt{\chi_M T}$ , onde  $\chi_M$  é a susceptibilidade magnética molar do complexo e *T* é a temperatura absoluta<sup>12</sup>.

As unidades empregadas pelo programa são do sistema cgs-emu, onde emu é uma abreviação de “electromagnetic units”. Na realidade, embora o Sistema Internacional de Unidades (SI) seja hoje o mais utilizado na linguagem científica em geral, ele é pouco apropriado para as dimensões do magnetismo molecular<sup>8</sup>. A maioria dos pesquisadores deste campo utiliza o sistema cgs-emu e, no caso do programa Magneto-V1, a escolha deste sistema visou atender o maior número possível de usuários.

A susceptibilidade magnética  $\chi$  é definida como:

$$\chi = M/H \quad (1)$$

onde **M** é a magnetização (ou momento magnético total) da amostra e **H**, a força do campo magnético aplicado. Se a amostra é magnéti-

\*e-mail: [jaisa@quimica.ufpr.br](mailto:jaisa@quimica.ufpr.br)

amente isotrópica,  $\chi$  torna-se um escalar. A susceptibilidade magnética no volume total da amostra ( $\chi_v$ ) é uma grandeza adimensional, mas é tradicionalmente expressa em emu-cm<sup>-3</sup>. Portanto, emu tem dimensão de cm<sup>3</sup>. A susceptibilidade magnética por unidade de massa ( $\chi_g$ ), expressa em emu-g<sup>-1</sup>, é calculada pela relação entre  $\chi_v$  e a densidade da amostra. Finalmente, a susceptibilidade magnética molar ( $\chi_M$ ), expressa em emu-mol<sup>-1</sup>, é obtida pela multiplicação de  $\chi_g$  pela massa molar do composto em análise<sup>10</sup>.

O programa Magneto-V1 permite a realização de cálculos com dados de amostras sólidas, líquidas ou em solução. Nas medidas em solução, determina-se  $\chi_{v(s)}$  (susceptibilidade magnética no volume total da solução) que deve ser transformado em  $\chi_s$  ( $\chi_s$  é o  $\chi_g$  da solução). A partir de  $\chi_s$  calcula-se o  $\chi_g$  do soluto (Equação 2) e daí o seu  $\chi_M$ <sup>13</sup>.

$$\chi_s = \left( \frac{m_1}{m_1 + m_0} \right) \chi_g + \left( \frac{m_0}{m_1 + m_0} \right) \chi_0 \quad (2)$$

Nesta equação,  $m_1$  corresponde à massa do soluto e  $m_0$  à massa do solvente.  $\chi_0$  é a susceptibilidade magnética por unidade de massa do solvente ( $\chi_g$  do solvente); seu valor está disponível em tabelas<sup>14</sup> ou pode ser determinado experimentalmente<sup>15</sup>. O programa contém esses dados para os solventes de uso mais comum. Para amostras sólidas o cálculo é mais simples, pois o equipamento fornece  $\chi_v$  para o sólido, que é então convertido, pelo programa, em  $\chi_g$  e  $\chi_M$ <sup>13</sup>.

## CORREÇÕES DIAMAGNÉTICAS

O diamagnetismo tem sua origem na interação de elétrons pareados com o campo magnético e é uma propriedade de toda a matéria, pois mesmo materiais paramagnéticos possuem níveis eletrônicos internos preenchidos. A teoria do diamagnetismo vem sendo desenvolvida há várias décadas e, para algumas moléculas pequenas, cálculos *ab initio* da susceptibilidade diamagnética molar têm gerado resultados razoáveis<sup>8</sup>.

Susceptibilidades diamagnéticas são independentes da força do campo e da temperatura e geram uma contribuição negativa (tipicamente de  $-1 \times 10^{-7}$  a  $-1 \times 10^{-6}$  emu-g<sup>-1</sup>) para a susceptibilidade magnética total do material em estudo<sup>10</sup>. Para compostos paramagnéticos de massa molecular baixa ou complexos metálicos polinucleares com ligantes leves, a contribuição diamagnética é geralmente pequena em relação ao componente paramagnético da susceptibilidade, podendo inclusive tornar-se desprezível em temperaturas baixas. No entanto, em sistemas de massa molecular elevada com poucos centros paramagnéticos, como os constituídos por metaloproteínas ou materiais híbridos orgânico-inorgânicos, ou em estudos em solução (especialmente soluções de interesse biológico), a determinação precisa da correção diamagnética é crucial. Nesses casos, a contribuição paramagnética (dependente da temperatura) pode ser apenas uma parte muito pequena do sinal total registrado, e o emprego de magnetômetros de alta sensibilidade pode tornar-se absolutamente necessário<sup>8,16,17</sup>. Para metaloproteínas, esta determinação pode envolver o estudo independente da susceptibilidade diamagnética da *apoproteína*, ou seja, do agregado de cadeias polipeptídicas desprovidas dos íons metálicos paramagnéticos, ou mesmo de derivados da proteína em que esses íons tenham sido substituídos por íons diamagnéticos<sup>17</sup>. Outra alternativa, empregada tanto para macromoléculas quanto para sistemas de menor massa molecular, consiste em extrair matematicamente a contribuição diamagnética, independente da temperatura, de um sinal dependente da temperatura<sup>8,18</sup>.

Em estudos do comportamento magnético de complexos metálicos mono- ou oligonucleares, como por exemplo compostos macrocíclicos ou metalocenos, a susceptibilidade diamagnética molar ( ${}^D\chi_M$ ) também pode ser determinada experimentalmente pela me-

da de  $\chi_M$  para um análogo diamagnético, ou mesmo desmetalado, do composto. Quando isso não é possível, ou quando apenas uma estimativa de  ${}^D\chi_M$  é suficiente, pode-se explorar o princípio da aditividade das susceptibilidades diamagnéticas dos átomos dos ligantes, dos contra-íons e dos próprios metais nos compostos de interesse, através da utilização das constantes de Pascal<sup>8,11,12,19</sup>. Modelos teóricos recentes têm tido sucesso em justificar esta aditividade, demonstrada inicialmente por Henrichsen em 1888 e conhecida posteriormente como *Regra de Pascal*<sup>19</sup>, e em verificar a sua aplicabilidade<sup>11,20</sup>. No entanto, deve-se enfatizar que o método, embora muito utilizado, pode levar a erros consideráveis em alguns sistemas<sup>21</sup>, especialmente quando radicais orgânicos estão envolvidos<sup>18</sup> ou em moléculas orgânicas em que átomos de hidrogênio ligados a um único centro de carbono são seqüencialmente substituídos por átomos de flúor<sup>22</sup>.

A partir de uma extensa tabulação empírica, Pascal observou que as susceptibilidades diamagnéticas molares ( ${}^D\chi_M$ ) podem ser calculadas pela equação

$${}^D\chi_M = (\sum n_A \chi_A) + (\sum \lambda) \quad (3)$$

onde  $n_A$  corresponde ao número de átomos de cada elemento nos diferentes ambientes químicos da molécula,  $\chi_A$  é a susceptibilidade diamagnética molar de cada um desses átomos, e  $\lambda$  é uma correção constitutiva, que depende da natureza das ligações químicas na molécula<sup>10</sup>. O valor de  ${}^D\chi_M$ , calculado a partir da Equação (3) e dos valores de  $\chi_A$  e de  $\lambda$  tabulados por Pascal, é usado para corrigir a susceptibilidade determinada experimentalmente ( ${}^{EXP}\chi_M$ ), gerando o  $\chi_M$  da amostra paramagnética:

$$\chi_M (\text{corrigido}) = ({}^{EXP}\chi_M) - ({}^D\chi_M) \quad (4)$$

Como o valor da contribuição diamagnética ( ${}^D\chi_M$ ) é negativo, o cálculo expresso pela Equação (4) é, na realidade, uma adição.

No programa magneto-V1, o usuário indica o número de átomos e/ou grupamentos cujas contribuições diamagnéticas devem ser consideradas para cada amostra. O cálculo do valor corrigido do  $\chi_M$  da amostra é feito automaticamente.

Como mencionado anteriormente, o método das constantes de Pascal tem precisão apenas moderada, uma vez que as contribuições atômicas ( $\chi_A$ ) podem mudar de um composto para outro, dependendo do ambiente químico do átomo ou grupo de átomos considerado. De fato, para certos elementos, como o flúor, parece impossível propor um valor de contribuição diamagnética que realmente independa do restante do arcabouço molecular<sup>22</sup>. No entanto, discrepâncias deste tipo não invalidam os métodos aditivos<sup>8</sup>, embora a sua ocorrência não possa ser negligenciada. Em muitos casos, especialmente os que envolvem compostos paramagnéticos de massa molecular baixa e nas aplicações em que o cálculo do diamagnetismo não constitui a essência do experimento, as constantes de Pascal têm sido freqüentemente utilizadas, com resultados aceitáveis, na estimativa das contribuições diamagnéticas para a susceptibilidade magnética das substâncias em estudo.

## PARTE EXPERIMENTAL

O programa Magneto-V1 foi desenvolvido na linguagem Perl 5.0 ("Practical Extraction and Report Language")<sup>23,24</sup> com módulo CGI.pm 3.05 ("Common Gateway Interface")<sup>25</sup> e está hospedado no servidor Unix do Departamento de Química da UFPR. O serviço está disponível para utilização "on-line" através do endereço eletrônico "http://www.quimica.ufpr.br/cgi-bin/mag/mag.cgi". O acesso pode ser feito pela maioria dos navegadores de internet ("browsers"),

tais como o "Internet Explorer", "Netscape", "Mozilla", "Opera", "Konqueror", entre outros, que suportem a versão 4.0 da linguagem HTML ("HyperText Markup Language")<sup>26</sup>. Cópias do programa podem ser fornecidas gratuitamente aos interessados que as solicitarem aos autores.

As análises magnetoquímicas mencionadas nesta nota foram realizadas numa balança Johnson-Matthey MK II, disponível no Laboratório de Química Bioinorgânica da UFPR. Neste equipamento, as medidas são realizadas por uma modificação do método de Gouy<sup>13</sup>. A técnica modificada permite o emprego de quantidades pequenas de amostra, seja no estado sólido, em líquidos puros, ou em soluções.

## APRESENTAÇÃO DO PROGRAMA

O programa é apresentado ao usuário na forma de quatro telas: duas possuem campos que devem ser preenchidos de acordo com a especificidade da amostra e duas apresentam os resultados.

Na tela inicial do programa são introduzidos os dados gerais da amostra e da análise (Figura 1), que são então usados para formatar as telas seguintes. Deve-se informar inicialmente se a análise foi realizada no sólido pulverizado ou em solução, pois o cálculo é diferenciado para os dois tipos de amostra. Além disso, deve-se selecionar a fase gasosa e a temperatura da realização do experimento. Dados de até 30 medidas podem ser inseridos e são utilizados para o cálculo dos valores médios das grandezas magnetoquímicas. Caso o usuário não disponha de dados experimentais no formato de entrada do programa e queira apenas calcular a correção diamagnética molar para a susceptibilidade de um determinado composto, deve informar "zero" no campo "número de medidas" e prosseguir com o cálculo. A informação sobre a fórmula molecular ou mínima solicitada na tela inicial (Figura 1) é utilizada apenas para identificar a análise, ou seja, não é empregada nos cálculos. Já a massa molar proposta para a substância paramagnética, que por sua vez é essencial aos cálculos, deve ser informada em tela posterior. A temperatura do experimento deve ser expressa em Kelvin.

**Medidas Magnetoquímicas pelo Método de Gouy**  
Cálculo do Momento Magnético Efetivo

**Dados Gerais da Análise**

Nome da amostra:

Código da amostra:  Data:  /  /

Observações sobre a análise:

Fase gasosa:  Ar  Nitrogênio  Outra

Tipo de amostra:  Sólido  Solução

Fórmula molecular/mínima:

Temperatura do experimento (K):

Número de medidas realizadas:

Em todos os dados numéricos deve-se utilizar o ponto ao invés da vírgula para indicar casas decimais. Ex.: 10.254 e não 10,254.

Figura 1. Tela inicial do programa Magneto-V1

A utilização do programa será exemplificada nas Figuras 1-5 com dados experimentais de uma solução do complexo trinuclear de vanádio(II)  $[V_3Cl_3(OMe)_2(depe)_3](BPh_4)$ , *depe* = bis(difenilfosfina)etano, na concentração de  $1,41 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> em tetraidrofurano (Figura 2)<sup>27</sup>. Este composto, descrito pela primeira vez por um dos autores desta nota, foi escolhido por conter átomos de sete elementos químicos distintos, além de possuir ligantes neutros e carregados e o contra-íon, o que permite a utilização de seções diferentes das tabelas de Pascal. O material apresenta comportamento antiferromagnético no estado sólido e em solução<sup>27</sup>.

Na segunda tela do programa (Figuras 3 e 4) devem ser informados dados referentes à amostra e às medidas, como as massas do soluto e do solvente, o nome do solvente utilizado, o número de

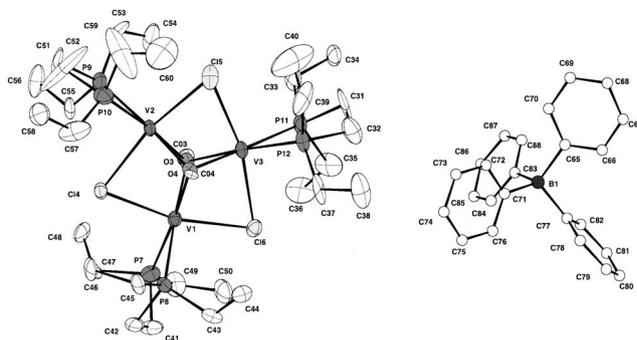


Figura 2. Diagrama ORTEP-3 para  $[V_3Cl_3(OMe)_2(depe)_3](BPh_4)$

centros paramagnéticos e a massa molar proposta para o composto. As duas colunas seguintes devem ser preenchidas com os valores medidos da susceptibilidade magnética do tubo vazio e do tubo com a solução-amostra. O número de medidas nessas duas colunas não precisa ser coincidente.

Na seção "Uso das Constantes de Pascal", o programa calcula as correções referentes aos tipos de ligação e de grupamentos presentes na molécula (constitutivas) e ao somatório das susceptibilidades diamagnéticas atômicas e iônicas. Para tanto, o usuário deve informar o número de ocorrências em cada campo, onde aplicável (Figura 4).

**Medidas Magnetoquímicas pelo Método de Gouy**  
Cálculo do Momento Magnético Efetivo

**Medidas de Amostras em Solução**

Massa molar da amostra (g mol<sup>-1</sup>):

Número de centros paramagnéticos:

Massa do soluto (g):

Solvente usado:

Massa do solvente (g):

**Medidas de Susceptibilidade Magnética (ChiV)**

Medida	ChiV (tubo vazio) (emu.cm <sup>-3</sup> )	ChiV (tubo com solução) (emu.cm <sup>-3</sup> )
1 :	-0.3376e-6	-8.8279e-7
2 :	-0.3376e-6	-8.8280e-7

Exemplos de como informar as medidas: a) -0.338e-6; b) 4.338E-07.

Figura 3. Tela na qual são introduzidos os dados específicos da análise

**Uso das Constantes de Pascal:**

**Correções Constitutivas de Grupos Funcionais**

Quantidade	Nome do Grupo	Funcionalidade	Susceptibilidade (emu.mol <sup>-1</sup> )
<input type="text"/>	Ligação dupla entre carbonos	R2C=CR2	5.50E-06
<input type="text" value="24"/>	Carbono em anel aromático (Exemplo: benzeno)		2.40E-07
<input type="text"/>	Carbono compartilhado por dois anéis aromáticos fundidos (Exemplo: naftaleno)		3.10E-06

**Susceptibilidades Diamagnéticas Iônicas**

Quantidade	Ion	Susceptibilidade (emu.mol <sup>-1</sup> )	Quantidade	Ion	Susceptibilidade (emu.mol <sup>-1</sup> )
<input type="text"/>	U <sup>5+</sup>	-2.60E-05	<input type="text"/>	U <sup>6+</sup>	-1.90E-05
<input type="text" value="3"/>	V <sup>2+</sup>	-1.50E-05	<input type="text"/>	V <sup>3+</sup>	-1.00E-05
<input type="text"/>	V <sup>4+</sup>	-7.00E-06	<input type="text"/>	V <sup>5+</sup>	-4.00E-06

**Susceptibilidade Diamagnética Atômica**

Quantidade	Átomo	Susceptibilidade (emu.mol <sup>-1</sup> )
<input type="text" value="98"/>	H	2.90E-06
<input type="text" value="56"/>	C	-6.00E-06
<input type="text" value="2"/>	O (em ligação simples)	-4.60E-06
<input type="text" value="6"/>	P	2.63E-05
<input type="text" value="3"/>	Cl	-2.01E-05
<input type="text" value="1"/>	Boro	-6.00E-6

Figura 4. Tela com informações sobre as correções diamagnéticas a serem calculadas a partir das constantes de Pascal

Em todas as subseções foram deixados campos em branco que permitem a introdução de dados novos. A Figura 4 mostra, por exemplo, a inserção do átomo de boro, com um  $\chi_A$  de  $-6,00 \times 10^{-6}$  emu·mol<sup>-1</sup>. Na ausência completa de informação sobre um elemento químico, pode-se utilizar, como aproximação, o valor de  $\chi_A$  disponível para outro elemento, desde que este possua um número similar de elétrons.

Na tela de resultados (Figura 5) são apresentados os valores calculados das susceptibilidades  $\chi_g$  e  $\chi_M$  (este último já incorporando as correções diamagnéticas) e do momento magnético efetivo total. Se a amostra possuir nuclearidade maior que um, será informado o momento magnético por centro metálico. Caso o usuário queira ter acesso a um relatório mais detalhado, deve selecionar a opção “Detalhe dos Cálculos”, que o levará a uma tela com todos os dados informados pelo usuário, a lista completa das correções aplicadas, os valores das susceptibilidades corrigidas e do momento magnético efetivo. Para o mesmo conjunto de dados experimentais, várias formulações alternativas podem ser testadas rapidamente para a amostra, através do botão “Página Anterior”.

Medidas Magnetoquímicas pelo Método de Gouy	
Cálculo do Momento Magnético Efetivo	
Resultados	
Amostra:	Trinuclear com fosfina-3 - JB5
Tipo de amostra:	Solução
Fórmula molecular ou mínima:	C58H88BCl3O2P6V3
ChiG do soluto (emu g <sup>-1</sup> )	4.318E-06
ChiM corrigido total (emu mol <sup>-1</sup> )	6.343E-03
ChiM corrigido por centro paramagnético (emu mol <sup>-1</sup> )	2.114E-03
$\mu_{\text{efetivo}}$ Total (MB)	3.868
$\mu_{\text{efetivo}}$ por centro paramagnético (MB)	2.233

Página Anterior . Detalhe dos Cálculos . Limpar os Campos

Figura 5. Tela de resultados do programa Magneto-V1

A interação dos usuários com os autores é bem-vinda, pois poderá contribuir para o desenvolvimento de novas versões do programa, mais adequadas às necessidades dos usuários. Os autores agradecem qualquer contribuição nesse sentido, especialmente aquelas que venham a completar as tabelas de dados e ampliar a aplicabilidade do programa.

## CONCLUSÃO

O programa Magneto-V1 permite que os resultados de medidas magnetoquímicas sejam confrontados rapidamente com diversas formulações propostas para uma substância de interesse. Trata-se de uma ferramenta útil na caracterização estrutural e eletrônica de novos complexos paramagnéticos.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos professores E. L. de Sá e C. Carvalho pela hospedagem do Programa Magneto-V1 no servidor do Departamento de Química da UFPR; ao Dr. P. B. Hitchcock (Department of Chemistry, University of Sussex, UK) pela representação ORTEP da Figura 2; à Universidade Federal do Paraná, ao PRONEX (contrato nº 41.96.0884.00), à FINEP (Financiadora de Estudos e Projetos), ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) e à Fundação Araucária, pelo apoio financeiro. G. G. Nunes e G. R. Friedermann agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão de bolsas de doutorado.

## REFERÊNCIAS

- Carneiro, A. A. O.; Touso, A. T.; Baffa, O.; *Quim. Nova* **2003**, *26*, 952; Spencer, B.; Itami, Y.; Sone, K.; *J. Chem. Educ.* **2002**, *79*, 1002; de Berg, K. C.; Chapman, K. J.; *J. Chem. Educ.* **2001**, *78*, 670; Matsuyama, Y.; Yasuoka, T.; Mitsuzawa, S.; Sasaki, T.; *J. Chem. Educ.* **1997**, *74*, 943; Piguet, C.; *J. Chem. Educ.* **1997**, *74*, 815; Shimada, H.; Yasuoka, T.; Mitsuzawa, S.; *J. Chem. Educ.* **1990**, *67*, 63; Zare, R. N.; *J. Chem. Educ.* **1988**, *65*, 277; Quickenden, T. I.; Marshall, R. C. G.; *J. Chem. Educ.* **1972**, *49*, 114.
- Cornia, A.; Gatteschi, D.; Sessoli, R.; *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *219*, 573; Carlin, R. L.; *Coord. Chem. Rev.* **1987**, *79*, 215; Cairns, C. J.; Busch, D. H.; *Coord. Chem. Rev.* **1986**, *69*, 1; Carlin, R. L.; *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 67; Reis, D. M.; Nunes, G. G.; Sá, E. L.; Friedermann, G. R.; Mangrich, A. S.; Evans, D. J.; Hitchcock, P. B.; Leigh, G. J.; Soares, J. F.; *New J. Chem.* **2004**, *28*, 1168; Vaz, M. G. F.; Knobel, M.; Speziali, N. L.; Moreira, A. M.; Alcantara, A. F. C.; Stumpf, H. O.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2002**, *13*, 183; Neves, A.; Rossi, L. M.; Bortolozzi, A. J.; Mangrich, A. S.; Haase, W.; Werner, R.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2001**, *12*, 747; de Lima, R. L.; Teixeira, L. R. D.; Carneiro, T. M. G.; Beraldo, H.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1999**, *10*, 184.
- Verdaguer, M.; *Polyhedron* **2001**, *20*, 1115; Filippou, A. C.; Schneider, S.; Schnakenburg, G.; *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6974; Gobel, A.; Leibel, G.; Rudolph, M.; Imhof, W.; *Organometallics* **2003**, *22*, 759; Nunes, G. G.; Reis, D. M.; Camargo, P. H. C.; Hitchcock, P. B.; Horner, M.; Matos, R. M.; Mangrich, A. S.; Sá, E. L.; Leigh, G. J.; Soares, J. F.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2003**, *14*, 922; Canada-Vilalta, C.; Rumberger, E.; Brechin, E. K.; Wernsdorfer, W.; Foltling, K.; Davidson, E. R.; Hendrickson, D. N.; Christou, G.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 4005; Nunes, G. G.; Reis, D. M.; Amorim, P. T.; Sá, E. L.; Mangrich, A. S.; Evans, D. J.; Hitchcock, P. B.; Leigh, G. J.; Nunes, F. S.; Soares, J. F.; *New J. Chem.* **2002**, *26*, 519.
- Jiles, D. C.; *Acta Mater.* **2003**, *51*, 5907; Kahn, O.; *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 647.
- Marvaud, V.; Herrera, J. M.; Barilero, T.; Tuyeras, F.; Garde, R.; Sculler, A.; Decroix, C.; Cantuel, M.; Desplanches, C.; *Monatsh. Chem.* **2003**, *134*, 149; Letard, J. F.; Chastanet, G.; Nguyen, O.; Marcen, S.; Marchivie, M.; Guionneau, P.; Chasseau, D.; Gutlich, P.; *Monatsh. Chem.* **2003**, *134*, 165; Goujon, A.; Varret, F.; Escax, V.; Bleuzen, A.; Verdaguer, M.; *Polyhedron* **2001**, *20*, 1339; Gutlich, P.; Garcia, Y.; Woike, T. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *219*, 839.
- Pereira, C. L. M.; Pedroso, E. F.; Stumpf, H. O.; Novak, M. A.; Ricard, L.; Ruiz-Garcia, R.; Riviere, E.; Journaux, Y.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 955; Mikhaylova, M.; Kim, D. K.; Bobrysheva, N.; Osmolowsky, M.; Semenov, V.; Tsakalakos, T.; Mohammed, O.; Marcen, S.; Marchivie, M.; Skumryev, V.; Stoyanov, S.; Zhang, Y.; Hadjipanayis, G.; Givord, D.; Noguez, J.; *Nature* **2003**, *423*, 850; Marchetti, S. G.; Mercader, R. C.; *Hyperfine Interact.* **2003**, *148*, 275; Cowburn, R. P.; *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 9310; Gibbs, M. R. J.; *Curr. Opin. Solid St. M.* **2003**, *7*, 83; Carreno, N. L. V.; Leite, E. R.; Santos, L. P. S.; Lisboa, P. N.; Longo, E.; Araújo, G. C. L.; Barison, A.; Ferreira, A. G.; Valentini, A.; Probst, L. F. D.; *Quim. Nova* **2002**, *25*, 935; Binns, C.; *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2001**, *1*, 243; Wiesendanger, R.; *Curr. Opin. Solid St. M.* **1999**, *4*, 435.
- Rosen, A. D.; *Cell Biochem. Biophys.* **2003**, *39*, 163; Mapps, D. J.; *Sens. Actuators, A* **2003**, *106*, 321; Coey, J. M. D.; Kobayashi, K.; Uchikawa, Y.; *IEEE Trans. Magn.* **2003**, *39*, 3378; *J. Magn. Magn. Mater.* **2001**, *226*, 2107; Kahn, O.; Martinez, C.J.; *Science* **1998**, *279*, 44; Donaire, A.; Salgado, J.; Moratal, J. M.; *Biochem.* **1998**, *37*, 8659; Mulay, L. N.; Mulay I. L.; *Anal. Chem.* **1980**, *52*, 199R.
- Kahn, O.; *Molecular Magnetism*, VCH: New York, 1993.
- Bencini, A.; Carbonera, C.; Totti, F.; *Chem.-Eur. J.* **2004**, *10*, 1472; Bencini, A.; Dei, A.; Sangregorio, C.; Totti, F.; Vaz, M. G. F.; *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8065; Autschbach, J.; Ziegler, T.; *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *238*, 83.
- O'Connor, C. J.; *ACS Symp.* **1996**, *644*, 44; Drago, R. S.; *Physical Methods for chemists*, 2<sup>o</sup> ed., Saunders College: Philadelphia, 1992; O'Connor, C. J.; *Prog. Inorg. Chem.* **1982**, *29*, 203.
- Bader, R. F. W.; Keith, T. A.; *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 3683; Cortés-Guzmán, F.; Bader, R. F. W.; *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *379*, 183.
- Carlin, R. L.; *Magnetochemistry*, Springer-Verlag: Berlin, 1986.
- Woolcock, J.; Zafar, A.; *J. Chem. Educ.* **1982**, *69*, A177; Teweldemedhin, Z. S.; Fuller, R. L.; Greenblatt, M.; *J. Chem. Educ.* **1996**, *73*, 906.
- Becker, E. D.; *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance*, 2<sup>o</sup> ed., Academic Press: New York, 1980.
- Mizuno, K.; Ochi, T.; Shimada, S.; Nishimura, Y.; Maeda, S.; Koga, Y.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 133; Sandifer, M. E.; Zhao, M.; Kim, S. H.; Scherson, D. A.; *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 2093; Bothnerby, A. A.; Gayathri, C.; Vanzijl, P. C. M.; MacLean, C.; *J. Magn. Reson.* **1984**, *56*, 456; Sueoka, K.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 916.

16. Donaire, A.; Jimenez, B.; Moratal, J. M.; Hall, J. F.; Hasnain, S. S.; *Biochemistry* **2001**, *40*, 837; Bertini, I.; Rosato, A.; Turano, P.; *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 1717.
17. Morgenstern-Badarau, I.; Cocco, D.; Desideri, A.; Rotilio, G.; Jordanov, J. Dupre, N.; *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 300.
18. Sugano, T.; *Polyhedron* **2001**, *20*, 1285.
19. Henrichsen, G.; *Wied. Ann.* **1888**, *34*, 186; Pascal, P.; *Anal. Chem. Phys.* **1910**, *19*, 5.
20. Astrand, P. O.; Mikkelsen, K. V.; *Mag. Reson. Chem.* **1998**, *36*, 92; Ruud, K.; Skaane, H.; Helgaker, T.; Bak, K. L.; Jorgensen, P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10135.
21. Vaz, M. G. F.; Pinheiro, L. M. M.; Stumpf, H. O.; Alcantara, A. F. C.; Golhen, S.; Ouahab, L.; Cador, O.; Mathoniere, C.; Kahn, O.; *Chem.- Eur. J.* **1999**, *5*, 1486.
22. Ruud, K.; Astrand, P. O.; Taylor, P. R.; *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 9926.
23. Wall, L.; Christiansen, T.; Orwant, J.; *Programming Perl*, 3<sup>a</sup> ed., Oreilly: Cambridge MA, 2000; <http://www.perl.org/>, acessada em Junho 2004.
24. Brown, M. C.; *Active Perl – Guia do Programador*, Ciência Moderna: Rio de Janeiro, 2001.
25. Stein, L. D.; *CGI.pm 3.05: Simple Common Gateway Interface Class*, Cold Spring Harbor Laboratory, Cold Spring Harbor: New York, 2004; <http://stein.cshl.org/>, acessada em Junho 2004; <http://search.cpan.org/~lds/CGI.pm-3.05/>, acessada em Junho 2004; <http://search.cpan.org/search?query=cgi&mode=all>, acessada em Junho 2004.
26. Raggett, D.; Le Hors, A.; Jacobs, I.; *HTML 4.01: HyperText Markup Language*, Rutherford Appleton Laboratory, Oxfordshire, UK, 1999; <http://www.w3.org/TR/html401/>, acessada em Junho 2004.
27. Hitchcock P. B.; Hughes, D. L.; Larkworthy, L. F.; Leigh, G. J.; Marmion, C. J.; Sanders, J. R.; Smith, G. W.; de Souza, J. S.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 1127.
28. Farrugia, L. J.; *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 837; Farrugia, L. J.; *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 565.