

Vanderlei Gageiro Machado, Clodoaldo Machado, Maria da Graça Nascimento e Marcos Caroli Rezende
Departamento de Química - Universidade Federal de Santa Catarina - 88040-970 - Florianópolis - SC

Recebido em 11/12/95; aceito em 14/3/95

HALOCHROMIC COMPOUNDS AND CHROMOIONOPHORES. The halochromic properties of pyridinium N-phenoxide betaine dyes and other solvatochromic compounds are revised. A general overview on the chemistry of chromoionophores is also presented.

Keywords: halochromism; chromoionophores; pyridinium N-phenoxide betaine dyes.

INTRODUÇÃO

A adição de sais em um meio reacional pode alterar a velocidade e até mesmo o curso de muitos processos químicos. Estes efeitos salinos são explicados em geral como resultantes de mudanças da polaridade do meio pela adição de espécies iônicas.

Entretanto, o conceito de polaridade, embora seja facilmente compreendido de forma qualitativa (basta aqui lembrar uma regra bastante conhecida: "semelhante dissolve semelhante"), não pode ser definido quantitativamente com precisão por propriedades físicas como a constante dielétrica (ϵ) e o momento dipolar (μ). Tal constatação decorre do fato de que embora parâmetros como ϵ e μ definam o solvente como um todo, não levam em conta as interações específicas das moléculas do soluto com o solvente^{1,2}. Estas interações intermoleculares incluem as coulômbicas entre íons, as direcionais entre dipolos, as indutivas de dispersão e as ligações de hidrogênio, além das interações por transferência de carga e solvofóbicas.

A complexidade das interações soluto-solvente é ainda maior quando um determinado sal é adicionado em um sistema composto pelo meio e um soluto.

Um dos métodos mais extensivamente utilizados na química do estudo de soluções consiste na utilização de compostos solvatocrômicos para o estudo do efeito do solvente em nível microscópico-molecular. Estes compostos apresentam mudanças pronunciadas na posição (e algumas vezes na intensidade) de uma banda de absorção UV/Vis quando a polaridade do meio é alterada (solvatocromismo)^{3,4}. Muitos compostos exibem este tipo de comportamento. Compostos solvatocrômicos podem sofrer mudanças nos seus espectros de absorção quando sais são adicionados às suas soluções. Este fenômeno é chamado de halocromismo.

A utilização de compostos halocrômicos com o intuito de se investigar a polaridade de soluções salinas começou a ser feita na década de 60. Gordon verificou em um estudo envolvendo diversas soluções aquosas de merocianinas na ausência e presença de sais de Na^+ , Mg^{2+} e de tetraalquilamônio, que aqueles compostos são halocrômicos⁵. Kosower pôde demonstrar que a polaridade do solvente puro aumenta quando a ele é adicionado um determinado sal⁶. Provou isto adicionando ao meio uma sonda solvatocrômica, o iodeto de 1-etil-4-carbometoxipiridínio, que tem a sua banda solvatocrômica mudada quando a polaridade do meio muda. Davidson e Jencks estudaram as mudanças espectrais que ocorrem em soluções aquosas de uma merocianina na presença de diversos sais⁷.

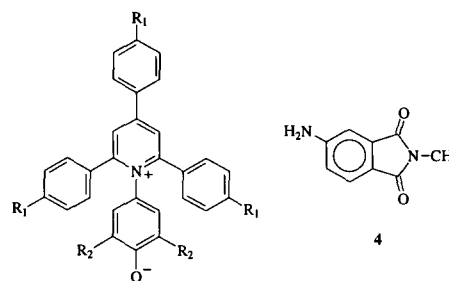
Entretanto, os estudos envolvendo halocromismo ganharam grande impulso somente nos anos oitentas, com a utilização principalmente dos piridiniofenolatos como sondas solvatocrômicas⁸⁻¹⁰.

O objetivo desta revisão será abordar trabalhos que tratam

do fenômeno do halocromismo. Será dado um enfoque especial sobre o halocromismo dos piridiniofenolatos. Mostrar-se-á ainda como os compostos halocrômicos aqui descritos podem ser empregados como unidades cromóforas na síntese de compostos cromoionóforos, que constituem uma classe de compostos muito importante dentro da química supramolecular.

EMPREGO DE COMPOSTOS SOLVATOCRÔMICOS NA INVESTIGAÇÃO DE SOLUÇÕES SALINAS

Dentre os exemplos mais conhecidos de compostos solvatocrômicos, pode-se citar a classe dos piridiniofenolatos (*e.g.*, compostos 1-3). Estes corantes começaram a ser investigados por Dimroth e col.¹¹ há três décadas. Eles apresentam uma grande sensibilidade para pequenas mudanças no meio e para a adição de sais em um solvente determinado³. De acordo com a feliz analogia criada por Reichardt², a sensibilidade destes compostos pode ser comparada à da princesa do conto de Andersen¹² "A Princesa e o grão de ervilha", que era capaz de perceber um grão de ervilha debaixo de vinte colchões e vinte acolchoados.



- 1: $\text{R}_1 = \text{H}$; $\text{R}_2 = \text{H}$
 2: $\text{R}_1 = \text{H}$; $\text{R}_2 = \text{Ph}$
 3: $\text{R}_1 = \text{SO}_2\text{Me}$; $\text{R}_2 = \text{Ph}$

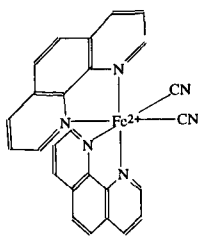
O piridiniofenolato mais conhecido é o composto 2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenilpiridínio)-1-fenolato (composto 2), que foi popularizado pelo seu emprego na confecção da escala de polaridade $E_T(30)$ ^{13,14} e que é comercialmente disponível atualmente¹⁵.

A idéia de se medir a polaridade de soluções salinas utilizando-se piridiniofenolatos solvatocrômicos como sondas foi testada para uma variedade de solventes e eletrólitos, empregando-se como corante a betaína 1¹⁶. Inspirando-se no tratamento originalmente proposto por Langhals¹⁷ para expressar a polaridade de misturas líquidas binárias em função da concentração do componente mais polar, trataram-se as soluções salinas como misturas binárias onde o sal solvatado

fosse o cossolvente mais polar. Desta maneira foi possível obter uma equação simples, ajustável a uma variedade de processos químicos na literatura que exibiam efeitos salinos¹⁸. Este tratamento foi estendido a soluções salinas contendo um corante solvatocromico¹⁶, resultando em um estudo sistemático sobre a polaridade de soluções alcoólicas de eletrólitos, utilizando-se o piridíniofenolato **2** como sonda¹⁹. A equação resultante relacionava a polaridade da solução salina, dada pelo correspondente valor de $E_T(30)$, com a concentração molar do sal presente, para vinte combinações sal/solvente.

Posteriormente, a mesma equação foi testada com sucesso por Langhals²⁰ para soluções de LiClO_4 em ácido acético, sistema este que havia sido utilizado anteriormente por Winstein e col. em estudos de formação de pares iônicos²¹. Langhals empregou como corante solvatocromico a imida **4**, base da escala empírica *S* de Zelinskii²².

Ficava claro assim que outras sondas solvatocromicas eram capazes de registrar variações de polaridade em soluções salinas, a exemplo do que havia sido feito com as betaínas de Reichardt. Uma destas sondas, o corante dicianobis (1,10-fenantrolina) ferro (II) (composto **5**), de fácil obtenção²³, exibiu um comportamento solvatocromico que se correlacionava bem com a escala $E_T(30)$ ²⁴.



5

Além disso, o corante **5** exibiu um comportamento redox reversível, o que o fazia especialmente interessante como sonda em estudos por voltametria cíclica de soluções salinas. Gráficos da variação do potencial de **5** em função da concentração de sal adicionado forneceram curvas que tenderam para um patamar²⁵. A aplicação de um modelo teórico²⁶ derivado de outros processos eletroquímicos envolvendo associações com cátions²⁷ resultaram em um tratamento que corroborava a equação empírica anteriormente obtida¹⁹.

HALOCROMISMO DE PIRIDINIOFENOLATOS

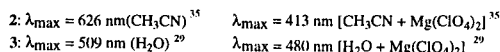
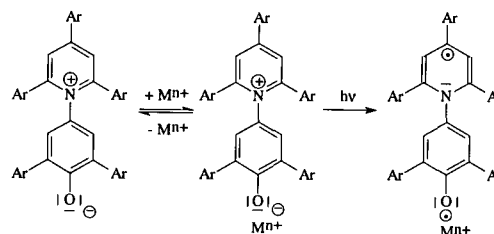
A análise sistemática dos resultados das medidas de polaridade de soluções salinas através de sondas solvatocromicas colocou em evidência a falácia deste propósito. O que se mede não é uma propriedade macroscópica da solução salina, mas simplesmente a interação da sonda com o eletrólito. No caso de piridíniofenolatos, esta interação se dá entre o cátion presente e o fragmento fenolato doador do corante²⁸⁻³³. Observa-se por exemplo que a adição de KI , NaI , LiI , BaI_2 , $\text{Ca}(\text{SCN})_2$ e $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ em soluções do composto **2** em acetonitrila causa deslocamentos hipsocromicos variados na sua banda de transferência de carga (TC) intramolecular²⁸. Este deslocamento cresce com o aumento da carga efetiva do cátion (carga do íon/raio do íon), ou seja, $\text{Cs}^+ < \text{Rb}^+ < \text{K}^+ < \text{Na}^+ < \text{Li}^+ < \text{Ba}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+}$ ^{19,32,34,35}. Um gráfico do deslocamento hipsocromico induzido pelo sal ($E_T(30)$) em função das cargas efetivas dos cátions dos sais adicionados em acetonitrila mostra uma correlação linear bastante boa ($r = 0,989$)^{34,35}. Os ânions têm pouca influência no halocromismo destes compostos¹⁹.

Reichardt sugeriu inicialmente para este tipo de efeito salino a utilização do termo halocromismo negativo (positivo) para o deslocamento hipsocromico (batocromico) da banda de absorção

UV/Vis de um composto dissolvido com o aumento da concentração do sal²⁸. Esta definição foi criada por analogia com a definição de solvatocromismo¹ e recebeu bastante aceitação³⁶. De acordo com Reichardt, o halocromismo das betaínas **1-3** constitui o que foi chamado por ele de "halocromismo genuíno ou verdadeiro"^{8,9}, o qual é diferente do halocromismo primeiramente descrito por Baeyer e Villiger³⁷ no início do século. O termo introduzido por estes pesquisadores diz respeito à mudança de coloração de um composto dissolvido pela adição de ácido ou base. Neste caso, uma reação química transforma o composto incolor em um colorido. No halocromismo dos piridíniofenolatos, este deslocamento não é causado por alterações químicas do cromóforo. Reichardt e col. sugeriram então o termo "halocromismo negativo (positivo) verdadeiro"³⁸ a fim de que seja feita a diferenciação do halocromismo introduzido por Baeyer e Villiger³⁷, do qual inúmeros exemplos^{39,40} são conhecidos.

A banda de absorção na região visível do espectro das betaínas **1-3** resulta de uma transferência de carga intramolecular da parte doadora (fenolato) para o anel piridínio elétron-aceptor da molécula não-planar⁴¹. A posição desta banda TC depende da energia de ionização da parte elétron-doadora e da afinidade eletrônica da porção aceptora da molécula⁴². Pela adição de um sal a uma solução do piridíniofenolato, o cátion, ao interagir eletrostaticamente com a parte elétron-doadora da molécula, aumenta a energia de ionização do grupo fenolato enquanto a afinidade eletrônica da parte aceptora do corante permanece inalterada^{9,35}. Esta é a explicação para o deslocamento hipsocromico da banda TC que é observado em soluções salinas destes compostos.

Estudos envolvendo a solvatação preferencial de piridíniofenolatos em misturas binárias de solventes mostraram que o espectro do corante deve refletir as mudanças em seu microambiente, que apresenta propriedades diferentes das do meio como um todo⁴³. Assim, o halocromismo negativo de **1-3** pode ser ilustrado pela formação de um par iônico entre o grupo fenolato elétron-doador carregado negativamente e o cátion do sal adicionado⁴⁴, conforme o diagrama abaixo³⁵.

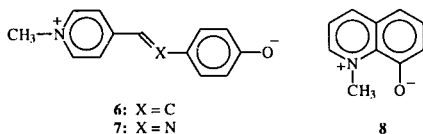


O halocromismo de piridíniofenolatos como o composto **2** se deve portanto à especial sensibilidade do grupo fenolato a espécies ou grupos eletrofílicos em solução. Sabe-se, por exemplo, que estes compostos são indicadores da capacidade doadora por pontes de hidrogênio do meio^{45,46}. Em soluções de piridíniofenolatos nas quais são adicionados fenóis observa-se uma supressão incompleta da banda de transferência de carga, a qual é explicada pela transferência de próton incompleta do fenol para o grupo fenolato⁴⁵. Observou-se também que os valores de $E_T(30)$ aumentam bruscamente quando pequenas quantidades de nitrato de etilamônio são dissolvidas em soluções do corante **2** com diversos solventes⁴⁷. Um outro trabalho recente⁴⁸ relata medidas espectrofotométricas de ligações de hidrogênio entre o composto **2** e água, álcoois ou fenóis empregando-se acetonitrila como solvente. Diversas constantes de associação para os complexos 1:1 formados por ligação de hidrogênio foram obtidas⁴⁸. Esta banda também pode

ser suprimida em um solvente bastante apolar pela presença de cátions (e.g., Li^+)^{49,50}. A adição de pequenas quantidades de LiClO_4 em uma solução etérea do composto **2** causou um decréscimo da banda em 826 nm, ao qual seguiu-se o aparecimento de uma banda em 555 nm, devido à formação de um complexo corante-cátion⁵⁰. Foi também observado que a adição de sais de amônio quaternários (Bu_4NClO_4 e Bu_4NBr) em uma solução do composto **2** em benzeno leva à formação de complexos fortemente associados entre a betaína e os cátions tetraalquil-amônio³¹. Os complexos são evidenciados pelo decréscimo gradual da intensidade da banda de absorção em $\lambda_{\text{max}} \approx 820$ nm até a sua ausência total, simultaneamente ao aparecimento de uma nova banda de absorção ($\lambda_{\text{max}} = 650\text{-}660$ nm). Esta banda deve corresponder ao aparecimento do complexo cátion-corante³¹. O efeito halocrômico dos piridínio-fenolatos assemelha-se aos deslocamentos análogos observados quando se adiciona um solvente mais polar às soluções dos corantes em solventes orgânicos puros⁵¹. Em ambos os casos dá-se o deslocamento hipsocrômico da banda de transferência de carga do corante sem grandes mudanças na sua forma. As curvas dos deslocamentos hipsocrômicos induzidos pelos diferentes sais em um dado solvente, após um aumento inicial do valor do deslocamento com a adição do sal, tendem ou chegam a um patamar para concentrações salinas mais altas^{25, 44, 52}.

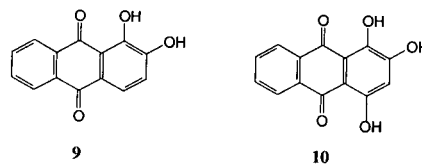
De todas estas observações conclui-se que o halocromismo dos compostos piridíniofenolatos deve refletir perturbações induzidas pelo sal em nível microscópico, ou seja, na porção doadora fenólica da betaína⁴⁴. Pôde-se então estabelecer um modelo de halocromismo para as soluções salinas dos piridínio-fenolatos. Este modelo leva em consideração o fato de que é estabelecida uma competição entre o solvente e o corante (na sua metade fenólica) pelo cátion após um sal ser adicionado a uma solução do piridíniofenolato. A competição depende da interação das três espécies presentes⁴⁴. Três casos extremos podem ser considerados: a) uma interação forte do solvente com o grupo fenolato (aplica-se quando o solvente é prótico polar, como a água ou o metanol); b) uma interação forte do solvente com o cátion (pode ser aplicado quando o solvente é prótico e solvata muito bem cátions); e c) interações fracas do solvente com o grupo fenolato e do solvente com o cátion (aplica-se para um solvente como a acetona)⁴⁴.

Vale ressaltar aqui que este modelo considera essencialmente interações em nível microscópico, mas efeitos halocrômicos não-específicos resultantes de mudanças induzidas pelo sal adicionado na estrutura do solvente não podem ser inteiramente excluídos^{30, 53}. Pode-se afirmar ainda que é difícil estabelecer uma fronteira nítida entre estas duas abordagens mencionadas⁵⁴. Parece, entretanto, seguro afirmar que o fenômeno do halocromismo de piridíniofenolatos reflete praticamente efeitos específicos de associação corante-cátion. O trabalho recente de Kreevoy e Binder⁵⁵ tenta quantificar esta associação entre Li^+ e a betaína **2** em acetonitrila, mediante uma análise matemática dos espectros do corante em presença de quantidades crescentes de sal em solução. Outros corantes solvatocrômicos que incorporam o grupo doador fenolato também exibem um comportamento halocrômico, como é o caso de merocianinas como os compostos **6**⁵⁶ e **7**⁵⁷, além da betaína **8**⁵⁸, proposta por Ueda e Schelly como uma sonda pequena para o estudo de sistemas micelares⁵⁹.



Corantes halocrômicos que poderiam ser incluídos nesta família são a alizarina **9** e a purpurina **10**, de especial interesse

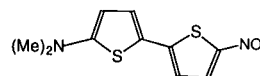
histórico pela sua utilização, desde a antiguidade, como bases de inúmeros pigmentos.



Bergerhoff e Wunderlich⁶⁰ isolaram em forma cristalina uma série de complexos metálicos dos correspondentes fenolatos, determinando suas estruturas por difração de raios-X. A variedade de cores obtidas para estes cristais, associada ao conhecimento inequívoco de suas estruturas, ilustram sobejamente a importância do fenômeno do halocromismo, registrado já por Vitruvius e Plínio na Roma antiga.

Cabe finalmente a pergunta quanto a generalidade do comportamento halocrômico. Corantes solvatocrômicos que não possuem um grupo fenolato capaz de complexação com um cátion podem ainda exibir um comportamento halocrômico? A resposta é afirmativa. Complexos inorgânicos como **5** têm seus espectros alterados pela adição de cátions ao meio. O complexo quadrado planar bis(tetrametil-etilenodiamino)bis(acetilacetato) cobre (II) registra deslocamentos em sua banda solvatocrômica na região visível em presença de sais. Neste caso, entretanto, é a complexação com o ânion a responsável por estas alterações espectroscópicas, o que nos leva a uma distinção entre dois tipos de halocromismo, catiônico como em **2** e **5**, e aniônico⁵⁶.

Finalmente, mesmo quando uma complexação com um sal não parece óbvia, a adição de um eletrólito a uma solução de um corante solvatocrômico pode eventualmente provocar alterações espectrais importantes. Isto pode ser demonstrado para o corante **11**, introduzido recentemente por Effenberger⁶¹ como indicador para medidas de dipolaridade-polarizabilidade π^* de solventes.

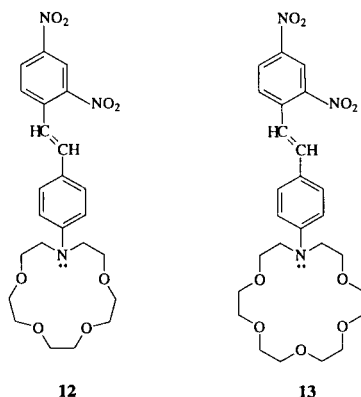


A adição de iodeto de sódio a soluções de **11** em n-butanol desloca batocromicamente a banda de transferência de carga, o que pode ser justificado pela estabilização crescente do estado excitado mais polar do corante pela presença do eletrólito⁶².

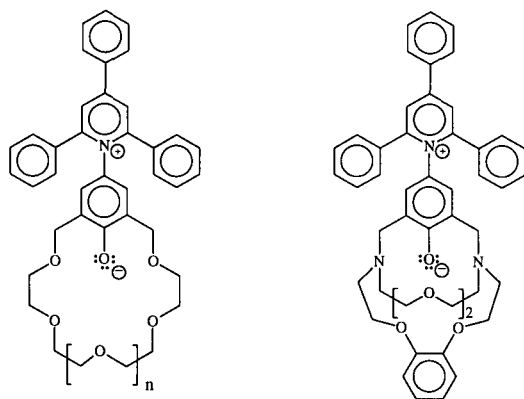
COMPOSTOS CROMOIONÓFOROS

A descoberta, por Pedersen, dos éteres coroa e os estudos relacionados com a sua habilidade em formar complexos⁶³ levaram ao florescimento da química supramolecular⁶⁴. Os éteres coroa fazem a complexação seletiva de cátions e podem ainda realizar a complexação enantiosseletiva de substratos opticamente ativos⁶⁵. A idéia de se adicionar uma unidade cromofórica à estrutura dos éteres coroa levou ao surgimento de uma nova classe de corantes conhecidos como cromoionóforos⁶⁶. Com estes corantes, a complexação seletiva de cátions pode ser acompanhada visualmente por uma mudança de cor na mesma molécula. Diferentes íons alcalinos e alcalino-terrosos causam mudanças de cor diferentes, sendo normalmente observados efeitos significativos com cátions que se ajustam seletivamente dentro das unidades éteres coroa⁶⁷. Assim, por exemplo, o cromoionóforo **12** em acetonitrila sofre deslocamento hipsocrômico e abaixamento da absorvidade

molar de sua banda solvatocrômica na presença de íons alcalinos e alcalino-terrosos⁶⁸. Entre os íons metálicos alcalinos, o Na⁺ provoca um deslocamento maior ($\Delta\lambda_{\text{max}} = 30,5 \text{ nm}$)⁶⁸. Com o cromoiônóforo **13** em acetonitrila, observa-se que o deslocamento hipsocrômico mais pronunciado entre os íons alcalinos acontece com o íon K⁺ ($\Delta\lambda_{\text{max}} = 95 \text{ nm}$)⁶⁸. Os íons alcalino-terrosos sempre conduzem a deslocamentos mais pronunciados que os íons alcalinos. Conclui-se que o ajuste do cátion à cavidade do éter coroa, e a interação do íon com o cromóforo, são juntamente importantes na determinação da magnitude dos deslocamentos espectrais que ele induz^{67,69}.



Reichardt e col. recentemente separaram o halocromismo apresentado pelos piridíniofenolatos em dois tipos: halocromismo geral, mostrado pelos compostos **1-3** e o halocromismo cátion-seletivo^{38,70}. A síntese da série de betaínas **14a-c** demonstrou que cada um dos compostos da série complexa preferencialmente com um cátion, ou seja, a complexação depende do raio iônico do cátion que melhor se ajusta ao éter coroa³⁸. Assim, por exemplo, a solução violeta da betaína **14b** em acetonitrila toma uma coloração vermelha carmim se a ela é adicionado iodeto de potássio, ou seja, ocorre um deslocamento hipsocrômico de 59 nm⁷⁰. Como as mudanças de cor induzidas pelos cátions podem ser facilmente verificadas pelo olho humano, os autores sugeriram o uso destes cromoiônóforos como indicadores de cátions.



14a (n = 0): [15]-coroa-4-betaína
14b (n = 1): [18]-coroa-5-betaína
14c (n = 2): [21]-coroa-6-betaína

Dolman e Sutherland prepararam um piridíniofenolato contendo uma unidade criptante fenólica⁷¹, o composto **15**, que mostrou alta seletividade para o Na⁺. Kubo e col. recentemente desenvolveram um novo tipo de cromoiônóforo, com a substituição do éter coroa por um calix-4-areno funcionalizado com

funções éster⁷². O corante mostrou uma alta seletividade para o Na⁺. Kirschke e col.⁷³ sintetizaram recentemente compostos cromoiônóforicos do tipo arilazobutenato que são seletivos para o Li⁺.

Muitos cromoiônóforos estão sendo sintetizados com o objetivo de serem testados como sensores de íons metálicos alcalinos em fibras ópticas^{74,75}. Estes compostos devem, entre outros requisitos, apresentar alta seletividade para o cátion a ser detectado, comparativamente com outros cátions comumente presentes em amostras a serem analisadas⁷⁵.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A década passada assistiu a um crescente interesse pelo fenômeno do halocromismo de corantes, o qual é aparentado com o comportamento mais bem estudado do solvatocromismo destes compostos. Paralelamente a uma melhor compreensão daquele fenômeno, aplicações interessantes começaram a ser descritas, relacionadas com o tema mais amplo da química de sais em solução. A possibilidade de acompanhamento visual de processos químicos envolvendo espécies iônicas através de sua interação com corantes oferece um amplo leque de aplicações. Assim, desde a simples detecção específica de íons metálicos⁶⁹⁻⁷⁵, passando pela síntese de novos condutores orgânicos⁷⁶, ou pelo desenvolvimento de corantes que proporcionem a distinção visual de íons amônio opticamente ativos⁷⁷, ou de espécies quirais associadas a íons alcalinos⁷⁸, toda uma gama de pesquisas excitantes vem se desenvolvendo, relacionando com os comportamentos descritos nesta revisão. No campo biológico ou mecanístico, o desenvolvimento de modelos que reproduzam o papel dos cátions alcalinos ou alcalino-terrosos, pela sua capacidade de induzir transformações químicas⁷⁹, encontra paralelo no desenvolvimento, na pesquisa de novos materiais, de corantes ionóforos cujo fotocromismo pode ser controlado por cátions em solução⁸⁰. A descoberta de novos sistemas halocromicos e sua utilização em uma variedade de processos constitui assim uma área de pesquisa com amplas ramificações e aplicações futuras.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, FINEP, PADCT-II e CAPES pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. Reichardt, C.; *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*; VCH Verlagsgesellschaft: Weinheim, 1988; pp 339-405.
2. Reichardt, C.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 98.
3. Reichardt, C.; *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*; VCH Verlagsgesellschaft: Weinheim, 1988; pp 285-338.
4. Fabian, J.; Zahradník, R.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 677.
5. Gordon, J. E.; *J. Phys. Chem.* **1966**, *70*, 2413.
6. Mohammad, M.; Kosower, E. M.; *J. Phys. Chem.* **1970**, *74*, 1153.
7. Davidson, S. J.; Jencks, W. P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 225.
8. Reichardt, C.; *Chem. Soc. Rev.* **1992**, 147.
9. Reichardt, C.; *Chimia* **1991**, 322.
10. Reichardt, C.; Asharin-Fard, S.; Blum, A.; Eschner, M.; Mehranpour, A. M.; Milart, P.; Niem, T.; Schäfer, G.; Wilk, M.; *Pure & Appl. Chem.* **1993**, *65*, 2593.
11. Dimroth, K.; Reichardt, C.; Siepmann, T.; Bohlmann, F.; *J. Liebigs Ann. Chem.* **1963**, *661*, 1.
12. Andersen, H. C.; *Contos de Andersen*; trad. por Guttorm Hanssen; Paz e Terra: São Paulo, 1988.

13. A energia de transição $E_T(30)$ é definida como: $E_T(30)/\text{kcal.mol}^{-1} = hc\nu_{\lambda} = 28591/\lambda_{\text{max}} (\text{nm})$, cf. referências 1 e 11.
14. Rezende, M. C.; Radetski, C. M.; *Quím. Nova* **1988**, *11*, 353; Kessler, M. A.; Wolfbeis, O. S.; *Synthesis* **1988**, 635.
15. Aldrich Chemical Company; Milwaukee/EUA; *Aldrichimica Acta* **1987**, *20*, 59 (Catálogo da Aldrich 1990/1991, nº de ordem 27, 244-2).
16. Rezende, M. C.; Dal Sasso, L. I.; *Rev. Roum. Chim.* **1986**, *31*, 323.
17. Langhals, H.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 724.
18. Rezende, M. C.; Zanette, D.; Zucco, C.; *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 3423; Rezende, M. C.; Zucco, C.; Zanette, D.; *Tetrahedron* **1985**, *41*, 87.
19. Rezende, M. C.; *Tetrahedron* **1988**, *44*, 3513.
20. Langhals, H.; *Tetrahedron* **1987**, *43*, 1771.
21. Winstein, S.; Klinedinst, P. E.; Robinson, C. G.; *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *83*, 885.
22. Zhmyreva, I. A.; Zelinskii, V. V.; Kolobkov, V. P.; Krasnitskaya, N. D.; *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.* **1959**, *129*, 1089 [C.A. **1961**, *55*, 26658e].
23. Soukup, R. W.; Schmid, R.; *J. Chem. Educ.* **1985**, *62*, 459.
24. Burgess, J.; *Spectrochim. Acta* **1970**, *26A*, 1369.
25. Rodrigues, C. A.; Stadler, E.; Rezende, M. C.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1991**, *87*, 701.
26. Peover, M. E.; Davies, J. D.; *J. Electroanal. Chem.* **1963**, *6*, 46.
27. Krygowski, T. M.; Fawcett, W. R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2143; Ryan, M. D.; Evans, D. H.; *J. Electroanal. Chem.* **1976**, *67*, 333; Lesniewska-Lada, E.; Kalinowski, M. K.; *Electrochim. Acta* **1983**, *28*, 1415; Krygowski, T. M.; *J. Electroanal. Chem.* **1972**, *35*, 436; Desbene-Monvernay, A.; Lacage, P. C.; Dubois, S. E.; Cherigui, A.; *J. Electroanal. Chem.* **1987**, *216*, 203.
28. Reichardt, C.; Harbusch-Görnert, E.; Schäfer, G.; *Liebigs Ann. Chem.* **1988**, 839.
29. Reichardt, C.; Milart, P.; Schäfer, G.; *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1990**, *55*, 97.
30. Koppel, I. A.; Koppel, J. B.; *Org. React. (USSR)* **1984**, *21*, 98 [C.A., **1985**, *103*, 37044p].
31. Koppel, I. A.; Koppel, J. B.; Pihl, V. O.; *Org. React. (USSR)* **1984**, *21*, 144 [C.A., **1985**, *103*, 12232k].
32. Hollmann, G.; Vögtle, F.; *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1355.
33. Pocker, Y.; Ciula, J. C.; *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4728.
34. Bock, H.; Herrmann, H. F.; *Helv. Chim. Acta* **1989**, *72*, 1171.
35. Reichardt, C.; Asharin-Fard, S.; Schäfer, G.; *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 143.
36. Muller, P.; *Pure & Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1077.
37. Baeyer, A.; Villiger, V.; *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1902**, *35*, 1189.
38. Reichardt, C.; Asharin-Fard, S.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 558.
39. Rupe, H.; Hagenbach, H.; Collin, A.; *Helv. Chim. Acta* **1935**, *18*, 1395; Brooker, L. G. S.; Sprague, R. H.; *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 3203; Stefanye, D.; *J. Org. Chem.* **1960**, *25*, 1261; Imafuku, K.; Matsumura, H.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, *46*, 199.
40. Hellrung, B.; Balli, H.; *Helv. Chim. Acta* **1980**, *63*, 1284; Hallas, G.; Marsden, R.; Hepworth, J. D.; Mason, D.; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1984**, 149; Gunzenhauser, S.; Balli, H.; *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 56; Mori, A.; Li, Z. H.; Takeshita, H.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 3029; Gunzenhauser, S.; Balli, H.; *Helv. Chim. Acta* **1990**, *73*, 359.
41. Allmann, R.; *Z. Kristallogr.* **1969**, *128*, 115.
42. Foster, R.; *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 2135.
43. Dawber, J. G.; Ward, J.; Williams, R. A.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **1988**, *84*, 713; Beckett, M. A.; Dawber, J. G.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **1989**, *85*, 727; Dawber, J. G.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1990**, *86*, 287.
44. Machado, V. G.; Aillon, M.; Rezende, M. C.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1992**, *88*, 201.
45. Spange, S.; Lauterbach, M.; Gyra, A. K.; Reichardt, C.; *Liebigs Ann. Chem.* **1991**, 323.
46. Marcus, Y.; Migron, Y.; *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 400.
47. Herfort, I. M.; Schneider, H.; *Liebigs Ann. Chem.* **1991**, 27.
48. Coleman, C. A.; Murray, C. J.; *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3578.
49. Braun, R.; Sauer, J.; *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1269.
50. Pocker, Y.; Ciula, J. C.; *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4728.
51. Hollmann, G.; Vögtle, F.; *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1355.
52. Oliveira, C. C. L.; Rezende, M. C.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1991**, *2*, 21.
53. Harrod, W. B.; Pienta, J.; *J. Phys. Org. Chem.* **1990**, *3*, 534.
54. Zaslavsky, B. Y.; Miheeva, L. M.; Masimov, E. A.; Djafarov, S. F.; Reichardt, C.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1990**, *86*, 519.
55. Binder, D. A.; Kreevoy, M. M.; *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 10008.
56. Zanotto, S. P.; Scremin, M.; Machado, C.; Rezende, M. C.; *J. Phys. Org. Chem.* **1993**, *6*, 637.
57. Machado, C.; Nascimento, M. G.; Rezende, M. C.; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1994**, 2539.
58. Machado, V. G.; Nascimento, M. G.; Rezende, M. C.; *Livro de Resumos da 18ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química* 1995, FQ-074.
59. Ueda, M.; Schelly, Z. A.; *Langmuir* **1989**, *5*, 1005.
60. Wunderlich, C.-H.; Bergerhoff, G.; *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1185.
61. Effenberger, F.; Wuerthner, F.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 719; Effenberger, F.; Wuerthner, F.; *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2082.
62. Ramirez, C. B.; Carrasco, N.; Rezende, M. C.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1995**, *91*, 3839.
63. Pedersen, C. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2495; Pedersen, C. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7017.
64. Lehn, J. M.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 89.
65. Vögtle, F.; Knops, P.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 958.
66. Dix, J. P.; Vögtle, F.; *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 893.
67. Para consultar artigos de revisão sobre cromoiônóforos, ver: Weber, E.; *Kontakte (Darmstadt)* **1984**, *1*, 26; Takagi, M.; Ueno, K.; *Top. Curr. Chem.* **1984**, *121*, 39; Löhr, H. G.; Vögtle, F.; *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 65; Kaneda, T.; *Yuki Gosei Kagaku Kyokaiishi* **1988**, *46*, 96 [C.A., **1988**, *108*, 160414q].
68. Dix, J. P.; Vögtle, F.; *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 457.
69. Jonker, S. A.; Ariese, F.; Verhoeven, J. W.; *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1989**, *108*, 109.
70. Reichardt, C.; Asharin-Fard, S.; Schäfer, G.; *Liebigs Ann. Chem.* **1993**, 23.
71. Dolman, M.; Sutherland, I. O.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1793.
72. Kubo, Y.; Hamaguchi, S.; Kotani, K.; Yoshida, K.; *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 7419.
73. Kirschke, K.; Baumann, H.; Costisella, B.; Ramm, M.; *Liebigs Ann. Chem.* **1994**, 265.
74. Scholl, A. F.; Sutherland, I. O.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1716.
75. Sandanayake, K. R. A. S.; Sutherland, I. O.; *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 3165.

76. Kimura, K.; Yamashita, T.; Yokoyama, M.; *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 5614.
77. Kaneda, T.; Ishizaki, Y.; Misumi, S.; Kai, Y.; Hirao, G.; Kasai, N.; *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2970; Kaneda, T.; Hirose, K.; Misumi, S.; *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 742; Misumi, S.; *Pure & Appl. Chem.* **1990**, *62*, 493; Nishi, T.; Ikeda, A.; Matsuda, T.; Shinkai, S.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 339; Misumi, S.; *Top. Curr. Chem.* **1993**, *165*, 165.
78. Shinkai, S.; Nishi, T.; Matsuda, T.; *Chem. Lett.* **1991**, 437.
79. Inouye, M.; Ueno, M.; Kitao, T.; Tsuchiya, K.; *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8977; Kimura, K.; Yamashita, T.; Yokoyama, M.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 147; Kimura, K.; Yamashita, T.; Yokoyama, M.; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1992**, 613; Inouye, M.; Ueno, M.; Kitao, T.; *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1639; Inouye, M.; Ueno, M.; Tsuchiya, K.; Nakayama, N.; Konishi, T.; Kitao, T.; *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 5377; Inouye, M.; Noguchi, Y.; Isagawa, K.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1163.
80. Kimura, K.; Kaneshige, M.; Yamashita, T.; Yokoyama, M.; *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 1251