Prémio Gulbenkian 1998

Sistemas Fotocrómicos em Memórias Ópticas.

Um olhar sobre a Química como Fonte de Informação

FERNANDO PINA *

Neste trabalho são exploradas as relações entre a Química e a Informação. Descrevem-se ciclos para escrever-ler-apagar baseados na fotoquímica dos sais sintéticos de Flavílio. Discute-se o uso de tais ciclos como modelos na construção de memórias ópticas, sejam estas permanentes ou temporárias. Mostra-se como se podem conceber redes que permitem passar de uma forma a outra do sal sintético de flavílio através de caminhos diferenciados. Com base em impulsos de pH ou de luz utiliza-se o conceito de portas lógicas e definem-se diversas funções. Introduce-se a noção de *perceptron* e de redes neuronais baseadas em processos fotoquímicos.

... one may let one's imagination be carried by the magic of the word and pulled by the evocative and stimulating power of the concept.

Jean-Marie Lehn

FOTÃO "QUANTUM" DE ENERGIA E "BIT" DE INFORMAÇÃO

Um fóton é um *quantum* de energia sendo essa sua propriedade explorada pela natureza no processo de Fotossíntese, e pelo Homem em todos os sistemas cujo objectivo é a conversão de energia solar. No entanto um fóton é também um *bit* de informação, usado pela natureza nos processos de visão, Esquema 1. Estudar a utilização da luz nesta área é um dos objectivos últimos deste estudo.

De um modo geral, este trabalho lida com a geração, transferência, processamento, conversão e detecção de sinais. Todos estes temas se integram num novo ramo da Química

Esquema 1

que por proposta de J. M-Lehn, Prémio Nobel da Química em 1987, se pode designar *Semioquímica*. [1]

A abordagem da química tem seguido uma metodologia que consiste em descer do complexo para o simples, aquilo a que se tem designado por aproximação "top down". A bioquímica é um exemplo flagrante desta estratégia. No entanto é possível conceber uma abordagem diferente onde se sobe do simples para o complexo, a denominada aproximação "bottom up". Nesta estratégia elementos simples e bem caracterizados são adicionados (de preferência auto-ordenados) de modo a dar origem a estruturas cada vez mais complexas, muitas vezes exibindo novas propriedades.

Os componentes dos computadores actuais são construídos por processos litográficos, isto é com base na aproximação "top down". No entanto esta aproximação está a chegar aos seus limites intrínsecos. Uma condição necessária para uma futura miniaturização de modo a aumentar a potência do processamento da informação seria a construção de componentes ao nível molecular usando a aproximação "bottom up", Esquema 2. [1-3]

Curiosamente a possibilidade do computador do futuro vir a operar em solução em vez de no estado sólido, deve também ser posta em consideração. [4] Neste enquadramento o planeamento e construção de sistemas ao nível molecular capazes de

Esquema 2

existir em diferentes formas que podem ser interconvertíveis por estímulos externos é um tema de grande interesse não só do ponto de vista da ciência fundamental como das aplicações inovadoras. [1-8]

Na perspectiva da utilização da Fotoquímica como ferramenta de informação, uma ideia muito simples seria utilizar uma molécula que tenha dois estados diferentes interconvertíveis pela acção da luz, tal como se ilustra no esquema 3. Uma molécula possuindo tais propriedades poderia funcionar como as memórias dos computadores, mas ocupando um espaço muito menor, com as óbvias vantagens.

Impulso (hv)	Estado
Não	0
Sim	1

Esquema 3

Em princípio qualquer reacção fotoquímica é uma memória potencial porque na ausência de luz não reage, estado 0 do sistema, e sob a acção da luz dá origem a um produto, estado 1 do sistema. Trata-se para todos os efeitos de uma *escrita* digital feita na base dois. Uma isomerização *trans* para *cis* é um exemplo desse tipo de reacções fotoquímicas e podia em princípio ser utilizada para escrever por intermédio da luz. A questão é no entanto complexa porque em geral uma reacção fotocromica reverte espontaneamente para o estado inicial conferindo instabilidade ao sinal, alínea a), esquema 4. No caso presente o *cis* formado fotoquimicamente reverteria para o *trans*. Em

certos compostos existem barreiras cinéticas e o sistema não reverte termicamente. No entanto para ser lido é necessário que o produto fotoquímico absorva luz. No exemplo anterior por irradiação do *cis* seria formado o foto-produto *trans*, alínea b). É este o fenómeno que se pode observar nos conhecidos azobenzenos e noutros compostos análogos. Neste caso o sistema apagaria enquanto era lido.

A solução encontrada para que o sistema escreva e não apague, desvia o produto fotoquímico do equilíbrio *trans-cis*. Tal pode ser feito utilizando, por exemplo, uma reacção de transferência de protões ou electrões, a que designamos trancar, alínea c). Nesse caso forma-se um produto Z que deve ser estável térmica e fotoquimicamente. Uma vez lido Z, a fase seguinte consiste em apagar. Para tal basta que se proceda à reacção inversa do processo de trancar, destrancar, obter de novo o produto fotoquímico (*cis* no exemplo) e apagá-lo usando as alínea a) ou b) do Esquema 4.

Sistemas deste tipo podem ser observados nos sais sintéticos de flávilio. Estas moléculas possuem a mesma unidade química básica das antocianinas, que são as moléculas responsáveis pela maioria dos azuis e vermelhos das flores e frutos. Porém, nem todos os sais sintéticos de flávilio são apropriados para aplicar a metodologia referida na alínea c) do esquema 4. Para esse efeito é pelo menos necessário a existência de uma barreira cinética que dificulte a passagem térmica do *cis* ao *trans*. Até ao momento só encontramos a referida barreira nos derivados substituídos na posição 4' (X = OCH₃, OH e CH₃).

Flávilio sintético substituído na posição 4'

Esquema 4

SAIS SINTÉTICOS DE FLÁVILIO E ANTOCIANINAS

As antocianinas e os flávios sintéticos dão origem a 5 espécies maioritárias cujas fracções molares dependem do pH e do facto do sistema estar ou não no seu equilíbrio termodinâmico.

A espécie termodinamicamente favorável a valores de pH muito ácidos é o catião flávilio que nas antocianinas é vermelho e cuja cor nos sais sintéticos de flávilio depende dos grupos substituintes. [9]

À medida que o pH aumenta o catião flávilio desaparece e em sua

Esquema 5

substituição formam-se os restantes compostos em quantidades relativas que dependem dos substituintes. No entanto o equilíbrio final não é imediatamente atingido, porque as velocidades dos diversos processos são muito diferentes entre si. Analisemos este comportamento no Esquema 5 que corresponde a uma das antocianinas mais comuns, a Malvina (Malvidina-3,5-diglucósido). Uma solução a pH 1 é de cor vermelha devido ao facto da forma estável a este valor de pH ser o catião Flavílio. Se adicionarmos base à solução vermelha de modo a atingir um valor de pH menos ácido, 4 por exemplo, a primeira observação é a verificação da formação imediata de uma cor azul intensa, devido à conversão do catião flavílio na base quinoidal. Esta reacção é muito rápida (micro segundos) porque se trata de uma simples transferência de protão. No entanto a cor azul não se mantém e vai desaparecendo ao longo do tempo. Se analisarmos cuidadosamente esse processo verificamos que ocorre em duas etapas distintas: i) uma primeira fase, que dura alguns minutos, ii) uma segunda fase que se completa em algumas horas. O desaparecimento do cor azul na primeira fase é muito mais acentuado do que na segunda. O processo i) foi interpretado considerando um mecanismo de desaparecimento da cor azul (base quinoidal) através do catião flavílio para dar hemiacetal em equilíbrio com *cis*-chalcona. Por outras palavras i) corresponde à formação de um pseudo-equilíbrio entre as formas A, AH⁺, B e C_{cis}. Finalmente o equilíbrio final corresponde à formação de uma pequena quantidade de *trans*-chalcona. Tal comportamento resulta do facto da isomerização *cis-trans* ser de todos os processos o mais lento. Nesta fase as cinco espécies referidas no Esquema 4 entram no seu equilíbrio termodinâmico. De notar que a pH 4 o hemiacetal é a espécie mais estável. Na Figura 1 (esquerda) mostramos a distribuição das fracções molares da Malvina, logo após o salto de pH, isto é quando somente AH⁺ e A estão em pseudo-equilíbrio

Fig 1 - Distribuição das fracções molares dos compostos Malvina (esquerda) e 4'-Hidroxiavilíio (direita) em função do pH. A cheio a distribuição molar do equilíbrio termodinâmico; a tracejado o pseudo-equilíbrio entre $AH^+ \rightleftharpoons A \rightleftharpoons B \rightleftharpoons C_{cis}$, (ignorado na Malvina); a pontilhado o pseudo-equilíbrio obtido imediatamente após o salto de pH.

e no estado final quando todas as espécies atingiram o equilíbrio termodinâmico.

SAIS SINTÉTICOS DE FLÁVILIO COMO MODELOS DE MEMÓRIAS ÓPTICAS

Tal como se mostra na Figura 1, e ao contrário das antocianinas, soluções estabilizadas no escuro de muitos dos sais sintéticos de flavílio que temos estudado apresentam um equilíbrio entre o catião flavílio, dominante em meio ácido, e a *trans*-chalcona, maioritária em meio neutro ou moderadamente ácido. Esta última espécie é reactiva fotoquimicamente dando origem a uma isomerização *trans-cis* bastante eficiente. Além disso a *cis*-chalcona está em equilíbrio com o hemiacetal que por sua vez equilibra com o catião flavílio através de uma reacção que depende do pH. Estão assim criadas as condições enunciadas no Esquema 4 alínea c).

No esquema 6 mostramos como pode o composto 4'-metoxiflavílio ser usado como memória óptica

O ciclo tem início na espécie *trans*-chalcona que por absorção de luz produz o isómero *cis*-chalcona. Devido à existência da barreira cinética o sistema não reverte para o estado inicial. No entanto não pode ser

lido nesta fase porque nesse caso a absorção de luz pela chalcona *cis* daria como produto fotoquímico a chalcona *trans*, e cair-se-ia numa situação de apagar enquanto se lê. Nesta fase é necessário introduzir o passo trancar acidificando a solução de modo a produzir a espécie catião flavílio que é muito estável seja térmica seja fotoquimicamente. Com a introdução deste passo pode ler-se o sistema sem o apagar. Para apagar vai ser necessário levar a efeito o passo de destrancar, no exemplo do esquema 6 adicionando uma base, afim de obter de novo a *cis*-chalcona que permite reverter para a forma *trans* seja por irradiação seja por aquecimento a 60 °C.

Um aspecto importante é a possibilidade deste sistema se auto-tran-

Esquema 6

car. No caso anterior é possível obter a forma *trans*-chalcona, por exemplo a pH 3, escrever com a luz obtendo a *cis*-chalcona que a este pH se transforma espontaneamente em catião flavílio AH^+ que pode ser lido sem apagar. Para apagar basta aquecer a solução a 60 °C.

A LÓGICA MATEMÁTICA E A QUÍMICA

Um dos aspectos mais fascinantes deste olhar sobre a Química é a possibilidade de associar esta à lógica matemática. Portas lógicas são comutadores cujo sinal de saída (0,1) depende do sinal de entrada (0,1). É um facto aceite que a computação ao nível molecular só pode ser possível quando as portas lógicas estiverem acessíveis. [10]

Afim de obter portas lógicas considera-se, seja um salto de pH, seja um relâmpago de luz, ou mesmo a coordenação de um metal. Estes impulsos dão origem a transformações químicas, isto é, produzem novas espécies, que por seu lado possuem propriedades diferentes daquelas de partida. A situação pode ser resumida deste modo: as entradas (input) são os impulsos e a saída (output) uma propriedade da espécie química formada, que pode ser uma absorção ou uma emissão de luz, por exemplo. Este tipo de lógica foi por

nós descrito no composto 4'-metoxiflavílio, Esquema 7. [11,12]

Neste esquema o impulso de luz é efectuado com um relâmpago que excita a forma *trans*-chalcona a pH=4.0; o impulso de pH é obtido pela adição de ácido através de uma seringa de modo a obter um pH final de 1. A saída corresponde à observação da formação do catião flavílio seguindo a sua absorção ou a sua emissão de fluorescência. Quando se efectua um salto de pH 4 para pH 1 (entrada 1,0) não se obtém nenhuma formação de catião flavílio devido à existência de uma elevada barreira cinética. O mesmo se passa quando se irradia a *trans*-chalcona a pH 4 (entrada 0,1) porque o sistema para no

ções, pode ser introduzida utilizando o composto 4'-hidroxiflavílio em vez do 4'-metoxiflavílio. [13,14] No primeiro existe a possibilidade de formação de espécies ionizadas permitindo estender o estudo ao meio básico. A pH=12 a reacção de formação da *trans*-chalcona ionizada a partir da *cis*-chalcona ionizada é lenta, mas pode ser acelerada pela acção da luz, que todavia não tem nenhum efeito na reacção inversa da *trans* para a *cis*. Com base nestas propriedades foi possível definir um ciclo em que se podem conceber memórias permanentes e memórias temporárias, Esquema 8. A analogia com o nosso cérebro é por demais evidente pese embora a simplicidade e ingenuidade do modelo.

Esquema 8

equilíbrio *cis*-chalcona/hemiacetal. Na ausência dos dois impulsos (entrada 0,0) também não se forma catião flavílio (saída 0). Somente quando os dois impulsos estão presentes se verifica formação deste catião. Como se pode concluir da tabela do Esquema 7 trata-se de uma porta lógica que corresponde à função AND.

MEMÓRIAS PERMANENTES E TEMPORÁRIAS

Uma componente de complexidade, e por consequência uma maior possibilidade de exploração de fun-

MODELOS NEURONAIS

No exemplo seguinte desenvolve-se a ideia de partir de uma das formas dos sais sintéticos de flavílio e obter uma outra. Esse percurso pode ser efectuado de diversos modos, combinando saltos de pH com impulsos de luz. De certo modo existe uma vaga analogia com o nosso cérebro, apesar da simplicidade e primitivismo do conceito, Esquema 9.

Tal como na actividade neuronal, são muitas as vias possíveis de ser seguidas, e a morte de uns tantos neurónios não impede que a informação circule.

AND

pH jump	(hv)	State
1	1	1
1	0	0
0	1	0
0	0	0

Esquema 7 - Representação de uma porta lógica AND [11,12]

Esquema 9

O CONCEITO DE PERCETRON

Nos últimos meses temos vindo a fantasiar em sistemas que sejam capazes de apresentar um comportamento do tipo neurónio, mesmo que minimal. Se bem que a bioquímica dos neurónios seja muito complexa, as operações lógicas que ele produz são por contraste bastante simples. [15] O neurónio tem múltiplas ligações de entrada, e de um certo modo soma todos os sinais que chegam através dessas entradas. Se a soma dos sinais de entrada está abaixo de um valor limiar, o neurónio fica desligado e não dá sinal. Se pelo contrário a soma dos sinais de entrada ultrapassa a energia limiar então o neurónio liga e emite um sinal. O neurónio volta ao estado de repouso após um determinado tempo.

Um neurónio artificial com estas características designa-se *perceptron* elementar. Os sucessivos impulsos que chegam à forma Ct são somados (de uma forma que depende do pH) e podem dar origem ao sinal final. Podemos desligar o nosso sistema usando um pH menos ácido e ligá-lo tornando o pH mais ácido.

No exemplo seguinte apresentamos um sistema (foto)químico que se comporta como um dispositivo com valor limiar e que é capaz de efectuar uma porta lógica do tipo XOR (OR exclusivo), além de

permitir integrar o efeito de dois sinais de entrada num só sinal de saída.

A ideia é muito simples. Na mesma solução que contém o sal 4'-metoxiflavílio junta-se o composto de coordenação hexacianocobalto (III), $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$. A luz passa a ser partilhada entre a sal de flavílio e o composto de coordenação, ver Figura 2. A absorção de luz por este último composto dá origem à substituição de uma molécula de cianeto por água com o consequente aumento do pH da solução, ver eq.(1).

Quando uma solução ácida a pH=3.6 contendo a forma *trans*-chalcona (Ct) e $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ é irradiada a 365 nm, a maioria da luz incidente é absorvida pela Ct dando origem ao

Fig. 2 - Espectros de absorção dos componentes do sistema XOR

produto Cc. De início o pH da solução é suficientemente ácido para permitir que Cc se transforme em AH^+ , obtendo-se o sinal. Com a continuação da irradiação a quantidade de luz que a forma Ct vai absorvendo tende a diminuir (Ct vai sendo consumido) e cada vez mais luz passa a ser absorvida pelo composto de cobalto, com o consequente aumento de pH. Este aumento de pH faz com que o flavílio inicialmente formado se vá transformando em Cc (em equilíbrio com B) e dependendo do tempo e das condições experimentais acabar mesmo por reverter para Ct.

Na Figura 3 está representada a variação da absorvância devida à formação da espécie AH^+ . De acordo com esta figura a formação de AH^+ passa por um máximo e acaba por quase desaparecer. No canto superior direito da Figura 3 está igualmente representado o resultado da acção de dois impulsos de luz (flash) de igual intensidade. Enquanto que com um impulso se consegue um sinal, com dois impulsos o sinal diminui drasticamente (Esquema 10)

Fig. 3 - Variação da absorvância da espécie AH^+ com o tempo de irradiação.

PERSPECTIVAS FUTURAS

Ainda não é claro se estes sistemas irão ter aplicação prática num futuro imediato. Até lá muitos problemas restam por resolver, como sejam; i) a velocidade das reacções, ii) a necessidade de uma enorme estabilidade dos compostos que ainda só parcialmente foi atingida, iii) a

output
mudanças na absorvância
ou na intensidade de emissão

input 1	input 2	output
0	0	0
1	0	1
0	1	1
1	1	0

Esquema 10

passagem dos sistemas em solução para matrizes sólidas ou meios organizados. No entanto este tipo de estudos é importante porque estimula o engenho dos Químicos e introduz novos conceitos e novas ideias. Aqui gostaríamos de voltar a referir a frase de Jean-Marie Lehn com que iniciámos este trabalho. ...one may let one's imagination be carried by the magic of the word and pulled by the evocative and stimulating power of the concept.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho resulta de uma longa colaboração entre os Prof. V. Balzani e M. Maestri da Universidade de Bologna, Itália e o meu grupo de investigação na UNL. Gostaria de agradecer em particular à Prof. Maria João Melo, à Dr. Ana Roque e ao Prof. Jorge Parola, os pilares que tantas vezes na sombra tornaram possível que vos apresente este trabalho à luz do dia (ou não estivéssemos no domínio da fotoquímica). Uma última palavra de agradecimento para a Fundação para a Ciência e a Tecnologia que nos tem vindo a financiar e para a Fundação Gulbenkian pelo estímulo que nos concedeu.

* Departamento de Química, Centro de Química Fina e Biotecnologia, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Quinta da Torre, 2825-114 Monte de Caparica, Portugal – e-mail: fjp@dq.fct.unl.pt

REFERÊNCIAS

1. J.-M. Lehn "Supramolecular Photochemistry. Concepts and Perspectives" 1995, VCH, Darmstadt, Alemanha.
2. *Molecular Electronic Devices*, ed. F.L. Carter, R.E. Siatkowsky, H. Woltjen, Elsevier, Amsterdam, 1988.
3. D. Rouvray, *Chem. Brit.* 1998, **34**(2), 26.
4. P. Ball, L. Garvin, *Nature*, 1992, **355**, 761; D. Bradley, *Science*, 1993, **259**, 890.
5. V. Balzani, F. Scandola, *Supramolecular Photochemistry*, Ellis Horwood, Chichester, 1991.
6. L.B.-, Feringa, W.F. Jager, B. de Lange, *Tetrahedron* 1993, **49**, 8267.
7. A.P. de Silva, C.P. McCoy, *Chem. Ind.* 1994, 992.
8. L. Fabbrizzi, A. Poggi, *Chem. Soc. Rev.* 1995, **24**, 197.
9. M.J. Melo, A. Roque, F. Pina, *Boletim da SPQ*, 1999 **74**, 41.
10. A. Credi, V. Balzani, S. J. Langford, J.F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* 1997, **119**, 2679.
11. F. Pina, M. J. Melo, M. Maestri, R. Ballardini, V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, **119**, 5556.
12. F. Pina, M. Maestri, V. Balzani, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1999**, 107.
13. F. Pina, A. Roque, M. J. Melo, M. Maestri, L. Beladelli, V. Balzani *Chem. Eur. J.* **1998**, **4**, 1184-1191.
14. F. Pina, M. J. Melo, A.J. Parola, M. Maestri, V. Balzani, *Chem. Eur. J.* **1998**, **4**, 2001-2007.
15. H. M. Cartwright "Applications of Artificial Intelligence in Chemistry" Oxford Science Publications, 1993.

Instituto Português da Qualidade

Ministério da Indústria e Energia

PORTUGUESE INSTITUTE FOR QUALITY

Rua C a Avenida dos Três Vântos
2825 MONTE DE CAPARICA
Portugal

Tel. (01) 294 81 00
Fax (01) 294 81 01

CERTIFICADO DE CONFORMIDADE

NUMERO

96/CEP.410

O INSTITUTO PORTUGUÊS DA QUALIDADE certifica que o Sistema da Qualidade da

SOQUÍMICA - SOCIEDADE DE REPRESENTAÇÕES DE QUÍMICA, LDA.

Rua Coronel Santos Pedroso, 15
1500 LISBOA
PORTUGAL

implantado na comercialização, manutenção e calibração de equipamentos de laboratório, cumpre os requisitos da Norma Portuguesa NP EN ISO 9002 - "Sistemas da Qualidade. Modelo de garantia da qualidade na produção, instalação e assistência após venda".

O presente certificado é emitido ao abrigo do Decreto-Lei n.º 234/93 de 2 de Julho, e de acordo com a Directiva CNQ 22 - "Certificação de sistemas da qualidade de empresas. Metodologias e regras gerais".

A presente certificação é válida por um período de três anos, renovável.

Monte de Caparica, 18 de Junho de 1996

Cândido dos Santos

Cândido dos Santos
Presidente

SOQUÍMICA

Sociedade de Representações e Química, Lda.

Rua Coronel Santos Pedroso, 15 • 1500 LISBOA • Tel.: 716 51 60 • Fax: 716 51 69

Sede Social: Av. da Liberdade, 220-2º • 129 LISBOA CODEX

Rua 5 de Outubro, 269 • 4100 PORTO • Tels.: 609 30 69 • Fax: 600 08 34

Email: soquimica@mail.telepac.pt; Internet: www.soquimica.pt

European Journal of Organic Chemistry

Benefit from:

- ➔ Full-text available online for subscribers (www.interscience.wiley.com)
- ➔ strong international coverage
- ➔ faster publication times: articles available online weeks before print edition
- ➔ cutting-edge research and information
- ➔ low personal subscription rate for members of supporting societies

**doubled publication frequency:
24 issues from 2000**

supported and owned by Chemical Societies from

B • D • E • F • GR • I • NL • P

To order please contact your society
or EJIC-EJOC@wiley-vch.de

WILEY-VCH

European Journal of Inorganic Chemistry

Benefit from:

- Full-text available online for subscribers (www.interscience.wiley.com)
- strong international coverage
- faster publication times: articles available online weeks before print edition
- cutting-edge research and information
- low personal subscription rate for members of supporting societies

**12 % more pages
planned for 2000**

supported and owned by Chemical Societies from

B • D • E • F • GR • I • NL • P

To order please contact your society
or EJIC-EJOC@wiley-vch.de

WILEY-VCH

Chemistry – A European Journal

Benefit from:

- Full-text available online for subscribers (www.interscience.wiley.com)
- international authors
- faster publication times: articles available online weeks before print edition
- high-quality full papers
- low personal subscription rate for members of supporting societies

**doubled publication frequency:
24 issues from 2000**

latest
Impact Factor: 5.153

supported and owned by Chemical Societies from

AU • B • CZ • D • E • F • GR • H • I • NL • P • PL • S

To order please contact your society
or CHEMISTRY@wiley-vch.de

WILEY-VCH